

PA 21539

UA : 39277583

U
P5
P0910
0

UNIVERZITET U BEOGRADU
HEMIJSKI FAKULTET

**Aktivnost i selektivnost poli(4-vinilpiridin-*ko*-divinilbenzen)-
Co²⁺ kompleksa kao katalizatora u parcijalnoj oksidaciji
cikloheksana kiseonikom iz vazduha**

DOKTORSKA DISERTACIJA

BEOGRAD, 2010 god.

Davor Lončarević

Komisija:

Dr Dragan Manojlović, vanredni profesor, mentor,
Hemijski fakultet u Beogradu

Dr Goran Roglić, vanredni profesor,
Hemijski fakultet u Beogradu

Dr Dušan Jovanović, naučni savetnik,
NU Institut za hemiju tehnologiju i metalurgiju,
Centar za katalizu i hemijsko inženjerstvo

Dr Željko Čupić, naučni savetnik,
NU Institut za hemiju tehnologiju i metalurgiju,
Centar za katalizu i hemijsko inženjerstvo

Zahvalnica

Ova doktorska disertacija urađena je u Naučnoj ustanovi Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Centar za katalizu i hemijsko inženjerstvo.

Mentoru doktorske disertacije, Prof. dr Dragan Manojloviću se zahvaljujem na svestranoj pomoći, efikasnosti, korisnim savetima i predlozima.

Temu za izradu ovog rada predložio je dr Željko Čupić, koji je neposredno rukovodio izradom, na čemu mu se posebno zahvaljujem.

Zahvaljujem se Prof. dr Goranu Rogliču na pregledu rukopisa i pomoći kao članu Komisije za pregled, ocenu i odbranu doktorske disertacije.

Direktoru centra, dr Dušanu Jovanoviću, zahvaljujem se na korisnim savetima i sugestijama, volji i spremnosti za saradnju tokom dužeg niza godina.

Zahvaljujem se koleginicama: mr Jasmini Dostanić na detaljnom pregledu doktorske disertacije, korisnim diskusijama i podršci, kao i dr Ani Ivanović na spremnosti za saradnju i praktičnim savetima.

Takođe, zahvaljujem se mr Jugoslavu Krstiću na nesebičnoj pomoći pri radu, korisnim savetima i diskusijama tokom dužeg niza godina.

Na kraju, zahvaljujem se svima koji su mi na bilo koji način pomogli tokom izrade doktorske disertacije.

Posebno se zahvaljujem svojoj porodici na razumevanju tokom izrade doktorske disertacije.

Izvod

Savremeni katalitički procesi postepeno uključuju nove materijale, u koje spadaju i polimeri, kao nosači katalizatora. Sinteza katalizatora na bazi polimera i mogućnost modifikacije aktivnih centara jonima metala, kao i modifikacija njihove neposredne okoline predstavlja napredak u odnosu na konvencionalne neorganske katalizatore.

Cilj ovog rada je testiranje aktivnosti i selektivnosti katalizatora, prvenstveno polimera poli(4-vinilpiridin-*ko*-divinilbenzena) modifikovanog jonima metala: kobalta, hroma, gvožđa i mangana, u reakciji parcijalne oksidacije cikloheksana kiseonikom iz vazduha. Većina eksperimenata urađena je sa kobaltnim katalizatorom pošto se ovaj katalizator pokazao najaktivnijim. Nakon sinteze, katalizatori su okarakterisani u smislu definisanja morfoloških i teksturalnih svojstava, i na molekulskom nivou, u smislu određivanja strukture aktivnog centra i njegove neposredne okoline.

Katalizator je testiran preko parametara aktivnosti i selektivnosti, a ispitani su i uticaj nosača, uticaj temperature, koncentracije kobalta na nosaču, mase katalizatora, efekti različitih jona metala i uticaj dodatka glavnih proizvoda reakcije. Uočeno je da sam nosač poseduje inhibitorske osobine koje imaju uticaj prvenstveno na početak reakcije. Testovi na različitim temperaturama imali su za cilj određivanje osnovnih kinetičkih parametara reakcije. Utvrđeno je da katalizator sa jonima kobalta skraćuje indukcion period i da gotovo potpuno razlaže cikloheksilhidroperoksid.

Posebno je testirana dekompozicija cikloheksilhidroperoksida pod blagim uslovima na nosaču poli(4-vinilpiridin-*ko*-divinilbenzen) modifikovanim jonima metala kobalta i hroma. Uočeno je da se korišćenjem kobaltnog katalizatora cikloheksilhidroperoksid raspada na cikloheksanon i cikloheksanol u odnosu približno 1:1, dok korišćenjem hromnog katalizatora nastaje samo cikloheksanon.

Ključne reči: cikloheksan, polimer, oksidacija, cikloheksilhidroperoksid, kobalt, katalizator

Abstract

Catalytic processes gradually include new materials as heterogenous catalysts, e.g. polymers. The synthesis of polymer supported catalysts and possibility for modification of active sites by metal ions and for modification of their coordinative sphere represents progress comparing to conventional inorganic catalysts.

The aim of this work was to test activity and selectivity of catalysts in aerobic liquid phase partial oxidation of cyclohexane. Primarily used catalyst was polymer poly(4-vinylpyridine-*co*-divinylbenzene) modified with ions of cobalt, chrome, iron and manganese. Since cobalt catalysts showed the highest activity, the great majority of experiments were done using this catalyst. After synthesis, the catalysts were characterized in order to define their morphological and textural properties. The molecular level characterization resulted in determination of the active site and its coordinative sphere structure.

The catalysts activity and selectivity were tested and the influence of reaction time, temperature, main products addition, catalyst and support mass, cobalt content and different metals loading were investigated. It was observed that support had inhibition effects on reaction, mostly on its initiation period. In order to determine basic kinetics parameters, tests on different temperatures were performed. By using cobalt catalyst, the initiation period was reduced and cyclohexyl hydroperoxide was completely decomposed.

In addition, catalysts were used for decomposition of cyclohexyl hydroperoxide in mild conditions. Nearly the same selectivity towards cyclohexanone and cyclohexanol is achieved using the cobalt containing catalyst, while a higher selectivity towards cyclohexanone is achieved using the chromium containing catalysts.

Keywords: cyclohexane, polymer, oxidation, cyclohexylhydroperoxide, cobalt, catalyst

Sadržaj:

1. UVOD

2. OPŠTI DEO

2.1. Osnovi principi heterogene katalize

2.1.1. Homogena i heterogena kataliza	3
2.1.2. Aktivnost i selektivnost katalizatora	4
2.1.3. Izbor i sinteza katalizatora	
2.1.3.1. Karakteristike i izbor katalizatora	5
2.1.3.2. Sinteza heterogenih katalizatora	5
2.1.3.3. Uticaj prenosa mase i toplote na brzinu katalitičke reakcije ..	7
2.1.3.4. Heterogenost i stabilnost katalizatora	8
2.1.4. Fizičko-hemijska karakterizacija heterogenih katalizatora	
2.1.4.1. Određivanje površine i poroznosti	9
2.1.4.1.1. Teksturalne osobine	9
2.1.4.1.2. Analiza makro i mezo pora (živina porozimetrija) ..	9
2.1.4.1.3. Analiza mikropora i mezopora	10
2.1.4.2. Ispitivanje aktivne površine	13
2.1.4.3. Elektronska mikroskopija	13
2.1.4.4. Infracrvena spektroskopija	14
2.1.5. Laboratorijske tehnike u ispitivanju aktivnosti katalizatora	17

2.2. Teorijski osnovi parcijalne oksidacije cikloheksana

2.2.1. Oksidacija	18
2.2.2. Slobodnoradikalni mehanizam i oksidacija cikloheksana	19
2.2.3. Kinetika oksidacije	21
2.2.4. Razlike između oksidacija u tečnoj i gasnoj fazi	22
2.2.5. Parcijalna oksidacija cikloheksana	22
2.2.6. Alternativni putevi dobijanja adipinske kiseline	24
2.2.7. Oksidansi i aktivacija C-H veze	25
2.2.8. Kiseonik kao oksidans	27
2.2.9. Uticaj jona metala na oksidaciju cikloheksana	29
2.2.10. Kinetički modeli oksidacije cikloheksana	30
2.2.11. Heterogeni katalizatori za parcijalnu oksidaciju cikloheksana	31
2.2.12. Analitičke metode u ispitivanju parcijalne oksidacije cikloheksana	33

2.3. Predmet i cilj istraživanja

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1. Sintaza katalizatora	36
3.2. Karakterizacija katalizatora	38
3.3. Uslovi ispitivanja aktivnosti katalizatora i opis aparature	39
3.4. Određivanje sastava i sadržaja proizvoda parcijalne oksidacije cikloheksana	41

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. Određivanje proizvoda parcijalne oksidacije cikloheksana	
4.1.1. Analiza glavnih proizvoda oksidacije gasnom hromatografijom na pakovanoj koloni.....	44
4.1.2. Analiza glavnih proizvoda oksidacije cikloheksana gasnom hromatografijom na kapilarnoj koloni.....	45
4.1.3. Kvalitativna analiza proizvoda oksidacije GC-MS tehnikom.....	46
4.1.4. Određivanje ostalih proizvoda parcijalne oksidacije cikloheksana.....	49
4.2. Karakterizacija katalizatora	
4.2.1. Sinteza katalizatora i određivanje količine jona kobalta vezanog za polimer PVP.....	50
4.2.2. Određivanje specifične površine i raspodele pora katalizatora.....	51
4.2.3. Ispitivanje površine SEM-EDS metodom.....	55
4.2.4. Infracrvena spektroskopija.....	56
4.2.5. DR UV/VIS spektroskopija.....	59
4.3. Ispitivanje aktivnosti i selektivnosti katalizatora	
4.3.1. Autooksidacija cikloheksana.....	62
4.3.2. Efekat nosača PVP u reakciji oksidacije cikloheksana.....	65
4.3.3. Uticaj reakcionog vremena i temperature na aktivnost i selektivnost.....	68
4.3.4. Uticaj sadržaja kobalta i mase katalizatora na aktivnost i selektivnost.....	71
4.3.5. Određivanje osnovnih kinetičkih parametara za reakciju oksidacije cikloheksana.....	74
4.3.6. Ispitivanje uticaja dodatka glavnih proizvoda Chhp, Chn, Chl.....	78
4.3.7. Raspadanje cikloheksilhidroperoksida.....	80
4.3.8. Kombinovanje katalizatora i uticaj na selektivnost.....	82
4.3.9. Uticaj jona drugih metala na aktivnost katalizatora.....	85
4.3.10. Ispitivanje aktivnosti katalizatora sa različitim nosačima.....	86
4.3.11. Različiti polimeri kao nosači za katalizatore.....	86
4.3.12. Promena kiselosti aktivnog centra.....	88
4.3.13. Gline i silikatni nosači.....	89
4.3.14. Montmorijonit kao nosač katalizatora.....	92
4.3.15. Ispitivanje heterogenosti i stabilnosti katalizatora.....	93
5. Zaključak.....	96
6. Literatura.....	99

1. UVOD

Kao odgovor na zahteve savremene industrije, prvenstveno o ekonomskoj dostupnosti i ekološkoj prihvatljivosti, novija istraživanja iz oblasti katalize i višefaznih sistema daju prednost heterogenim nad homogenim katalizatorima. Sve je veće interesovanje za katalitičke procese koji obezbeđuju povećanje konverzije, prinosa i selektivnosti. Ovome ide u prilog i činjenica da desetak međunarodnih časopisa se bave isključivo problematikom katalize i katalizatora. Osnovne prednosti heterogenih katalizatora nad homogenim katalizatorima su: jednostavnije odvajanje i izolacija proizvoda, jednostavnija regeneracija katalizatora i činjenica da su ekološki prihvatljiviji. U tom smislu je u ovom radu ispitan organski polimer kao nov i perspektivan nosač za reakciju parcijalne oksidacije cikloheksana kiseonikom iz vazduha u reaktoru pod povišenim pritiskom. Osnovna prednost pomenutog, kao i ostalih polimera koji se koriste kao nosači je postojanje i mogućnost uvođenja drugih organskih funkcionalnih grupa, odnosno liganada, koji mogu bitmogu biti od suštinske važnosti za aktivni centar i njegova katalitička svojstva.

Parcijalna oksidacija cikloheksana kiseonikom iz vazduha prvi je korak u procesu dobijanja adipinske kiseline. Drugi korak je oksidacija smese cikloheksanola i cikloheksanona azotnom kiselinom u adipinsku kiselinu. Gledano po obimu proizvodnje na ovaj način se dobija glavina adipinske kiseline i kaprolaktona iz kojih se dalje dobijaju najlon-6,6 i najlon-6. Proces oksidacije cikloheksana vodi se u protočnim reaktorima pod pritiskom vazduha kao oksidansa, a reakcija se odvija u tečnoj fazi sa upotrebom homogenih katalizatora bez prisustva rastvarača.

U ovom radu urađena je sinteza i karakterizacija katalizatora na bazi umreženog polivinilpiridina i divinilbenzena sa vezanim jonima kobalta, hroma, gvožđa i mangana kao aktivnim komponentama. Ispitana je aktivnost i selektivnost sintetisanih katalizatora u reakciji parcijalne oksidacije cikloheksana kiseonikom iz vazduha pod pritiskom. Obuhvaćena je i problematika određivanja sastava i sadržaja glavnih proizvoda koja još uvek nema opšte prihvaćenu metodologiju zbog kompleksnosti sastava i prisustva reaktivnih intermedijera.

Opšti deo ovog rada podeljen je na dve oblasti: osnove heterogene katalize i teorijske osnove parcijalne oksidacije cikloheksana. U poglavlju o osnovama heterogene



katalize opisana je priroda i značaj katalitičkih procesa, aktivnost i selektivnost katalizatora, heterogena i homogena kataliza. Modelovanje procesa predstavljeno je sa nekoliko osnovnih modela odnosno pristupa u opisivanju katalitičkih sistema. Predstavljani su i različiti uticaji na katalitičku reakciju kao što su uticaji prenosa mase i toplote, hemisorpcija i fizisorpcija, karakteristike i načini sinteze katalizatora. U poglavlju analitičke metode za karakterizaciju katalizatora obrađena je tematika ispitivanja teksture i morfologije katalizatora metodama živine porozimetrije i analizom adsorpcionih izoterma azota, osnovne mikroskopske i spektroskopske metode. Od spektroskopskih metoda istaknuta je infracrvena spektroskopija kojom je karakterisan poli(4-vinilpiridin-*ko*-divinilbenzen) koji je korišćen kao nosač i kompleks poli(4-vinilpiridin-*ko*-divinilbenzen) sa Co^{2+} , Cr^{6+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} kao aktivnim centrima. Neke laboratorijske tehnike za ispitivanje aktivnosti katalizatora date su na kraju ovog poglavlja.

Poglavlje teorijske osnove parcijalne oksidacije cikloheksana obuhvata slobodnoradikalni mehanizam, kinetiku i uticaj različitih jona metala na parcijalnu oksidaciju cikloheksana, a u posebnom poglavlju dat je pregled heterogenih katalizatora za ovu reakciju.

Predstavljene su analitičke metode i postupci koji omogućavaju kvalitativno i kvantitativno određivanje. Poznavanje koncentracija reaktanata, intermedijera i proizvoda od suštinske je važnosti za proučavanje aktivnosti i selektivnosti katalizatora i predstavljaju značajne informacije o mehanizmu i kinetici reakcije.

U poglavlju karakterizacija katalizatora diskutovani su rezultati analize: sastava, specifične površine, raspodele pora i morfologije katalizatora. Karakterizacija katalizatora na molekulskom nivou, pomoću ATR-FTIR i difuziono refleksione UVVIS spektroskopije, omogućava predviđanje strukture aktivnog centra. Stoga su i predložene strukture kompleksa koji nastaju interakcijom jona metala kobalta i hroma sa piridinskim prstenom iz molekula organskog polimera, poli(4-vinilpiridin-*ko*-divinilbenzen).

Ispitivanje aktivnosti i selektivnosti katalizatora obuhvata uticaj samog nosača kao i uticaj jona kobalta, hroma, gvožđa i mangana na aktivnost katalizatora. Svi ovi uticaji razmatrani su kao zajednički efekat katalizatora na reakciju parcijalne oksidacije cikloheksana koja se osim katalitički odigrava i slobodnoradikalnom autooksidacijom u tečnoj fazi.

2. OPŠTI DEO

2.1. Osnovi principi heterogene katalize

2.1.1. Homogena i heterogena kataliza

Kataliza omogućava izvođenje veoma sporih pa i beskonačno sporih reakcija. U složenijim reakcijama postoje termodinamički uslovi za istovremeno odigravanje većeg broja reakcija, a uvođenje selektivnih katalizatora omogućava usmeravanje reakcija prema željenom proizvodu (npr. selektivne oksidacije [1], kreking i reforming nafte). Pобољшanje kvaliteta proizvoda, izvođenje procesa pod povoljnijim uslovima, unapređenje ekologije, pojednostavljenja tehnologije, ostvarivanje novih izvora energije itd. su samo neki od elemenata uloge i značaja katalize u svakodnevnom životu [2].

Kataliza se može klasifikovati na više načina. Jedna uobičajena podela katalize prema fazama jeste podela na homogenu i heterogenu katalizu. U homogenoj katalizi i katalizator i reaktanti su u istoj fazi. Homogeni katalizator je hemijsko jedinjenje ili kompleks molekularno dispergovan u reakcionom medijumu zajedno sa reaktantima. Efekti difuzije toplotnog i masenog transfera ne predstavljaju ograničenje u slučaju homogene katalize. Homogena kataliza je inicirana nastajanjem bilo reaktivnog intermedijernog kompleksa ili jedinjenja između jednog od reaktanata i katalizatora. U velikom broju homogenih reakcija katalizator je koordinaciono jedinjenje prelaznog metala, a intermedijer je koordinacioni kompleks. Reakcioni proizvod nastaje daljom reakcijom intermedijernog kompleksa sa drugim reaktantom koji može biti koordinaciono vezan u kompleksu.

U heterogenoj katalizi katalizator i reaktanti su u različitim fazama. Katalizator je obično čvrst dok su reaktanti tečni ili gasoviti. Katalitička reakcija se odigrava na površini katalizatora i u idealnom slučaju njena brzina je proporcionalna specifičnoj površini katalizatora. Jedan od načina da se reakcija ubrza jeste da se poveća specifična površina katalizatora korišćenjem poroznih materijala. Međutim, usled odigravanja reakcije na unutrašnjoj i spoljašnjoj površini katalizatora na reakciju mogu uticati transferi mase i toplote kroz granični sloj i difuzija kroz pore katalizatora.

Heterogena kataliza se odvija u nekoliko osnovnih sukcesivnih stupnjeva [3]:

- 1) Difuzija reaktanata do aktivnog mesta kroz granični sloj i zapreminu pora,
- 2) Adsorpcija najmanje jednog reaktanta na površini katalizatora,
- 3) Reakcija na površini katalizatora,
- 4) Desorpcija proizvoda reakcije,
- 5) Difuzija proizvoda sa aktivnog mesta kroz granični sloj i zapreminu pora.

Često jednostavni modeli zadovoljavajuće opisuju samo jednostavne sisteme dok se kod složenih sistema, posebno ako se osim hemijskih reakcija dešavaju i drugi fenomeni, postupa nešto drugačije. Generalni principi modeliranja složenih procesa podrazumevaju poznavanje izraza za brzine pojedinačnih reakcija i procesa koji se dešavaju tokom vremena. Postavljanjem sistema diferencijalnih jednačina dolazimo do osnove za numeričko izračunavanje-simulaciju dinamike realnog sistema. Na kraju, postavljeni model je neophodno uporediti sa eksperimentom. Gotovo uvek je neophodno prilagoditi model konkretnom odabranom fizičkom sistemu, što se obično postiže prilagođavanjem vrednosti kinetičkih parametara. Najčešće se za finalne vrednosti kinetičkih parametara uzimaju one koje daju najmanje srednje kvadratno odstupanje numeričke simulacije u odnosu na eksperimentalno izmerene vrednosti.[4,5]

2.1.2. Aktivnost i selektivnost katalizatora

Upotrebna vrednost katalizatora prvenstveno zavisi od njegove aktivnosti, selektivnosti i stabilnosti. IUPAC preporuke o korišćenju ovih termina mogu se naći u referencama.[6,7]

Aktivnost je mera brzine katalitičke konverzije polaznog materijala. Za čvrste heterogene katalizatore aktivnost se obično izražava kao brzina ili konstanta brzine reakcije po jedinici mase, zapremine ili površine katalizatora, dok se u poslednje vreme sve više izražava i po broju aktivnih centara (TOF). Za homogene katalizatore poznatog sastava aktivnost se definiše kao konstanta brzine po molu katalizatora.

Selektivnost se izražava kao relativna brzina formiranja svakog proizvoda u odnosu na ukupnu konverziju i obično je izražena u procentima. Često se za izračunavanje koristi

odnos broja molova nastalog jedinjenja i broja molova utrošenog polaznog reaktanta. Može se izraziti u odnosu na ukupne korisne proizvode ili pojedinačno za svaki proizvod.

Stabilnost katalizatora prema hemijskoj, termičkoj i mehaničkoj degradaciji uslovljava životni vek katalizatora. Pritom se smatra da je katalizator istrošen kada njegova aktivnost ili selektivnost opadne ispod određene granice.

2.1.3. Izbor i sinteza katalizatora

2.1.3.1. Karakteristike i izbor katalizatora

Najvažnija karakteristika katalizatora odnosi se na homogenost i heterogenost katalizatora. Homogeni katalizatori su u većini slučajeva aktivniji jer su kod njih svi molekuli dostupni za reakciju (broj aktivnih centara jednak broju molekula katalizatora).

Kod heterogenih katalizatora broj aktivnih centara je proporcionalan specifičnoj površini. Takođe veličina čestica katalizatora kroz fenomene prenosa mase i toplote utiče na brzinu katalitičke reakcije.

Selektivnosti prema veličini ili geometriji molekula može se postići dobrim izborom prečnika i oblika pora.[8]

S druge strane kiselost katalizatora odnosno aktivnih centara ponekad ima odlučujuću ulogu u katalitičkoj reakciji bez obzira da li su u pitanju Brønsted-ovi ili Lewis-ovi kiseli-bazni centri. Odnos oksido-redukcionih centara i kiselo-baznih centara na katalizatoru često uslovljava nivo selektivnosti u reakcijama parcijalnih oksidacija, kroz favorizovanje desorpcije određenih proizvoda kao i kroz modifikovanje aktivnih centara. [1,9] Polarnost molekula ima sličan efekat kao i kiselost, a koristi se kod višefaznih sistema pogotovo ako se proizvodi reakcije i reaktanti razlikuju u polarnosti. Kod polimernih katalizatora polarnost rastvarača može bitno da utiče na dostupnost centara u unutrašnjosti polimera, kroz proces bubrenja.

2.1.3.2. Sintaza heterogenih katalizatora

Homogeni katalizatori su jedinjenja ili kompleksi jasno definisane strukture tako da njihova katalitička aktivnost najčešće ne zavisi od postupka pripreme. Za razliku od njih

katalitička aktivnost heterogenih katalizatora veoma zavisi od svakog koraka u pripremi katalizatora, a često je potrebno kontrolisati kvalitet i čistoću polaznih supstanci.

Osim katalizatora kod kojih je glavna komponenta ujedno i aktivna komponenta katalizatora, često se koriste i katalizatori sa nosačima, gde je aktivna komponenta dispergovana na nosaču. Tako je moguće odvojeno optimizovati poroznost i strukturu aktivnih centara katalizatora.

Prvobitni nosači za katalizatore dobijani su iz prirodnih materijala različitih površina kao što su: gline, diatomejske zemlje, itd. Najčešće korišćeni nosači katalizatora su: aluminijumoksidni [10], silicijumoksidni [11], cirkonijumski [12], aktivni ugljevi, zeoliti [13], silicijumkarbidi, titanijumoksidni [14], magnezijumoksidni i različiti silikatni nosači.

Poslednjih godina veliki značaj se daje mezostrukturnim materijalima kao potencijalnim nosačima u visoko uređenim nanostrukturnim materijalima (katalizatorima) zadovoljavajuće uniformnosti i katalitičke aktivnosti. U tu grupu materijala spadaju: ZSM (Zeolite Socony Mobil), SAPO-40 (silico alumino-phosphate-forty), VPI-5 (Virgina Polytechnic Institute-5), MeAlPO (metal-alumino-phosphate) [15].

Najčešći postupci koji se primenjuju za sintezu katalizatora su precipitacija, koprecipitacija (u slučaju višekomponentnog sistema), impregnacija poroznog materijala, topljenje, sol-gel postupak. Iako uobičajeni, ovi postupci primenjeni u sintezi katalizatora imaju niz specifičnih uslova koji menjaju fizičko-hemijske osobine i tako utiču na katalitičku reakciju. Tako na primer, da bi se postigla željena poroznost katalizatora dobijenih precipitacijom, potrebno je pažljivo odabrati uslove sušenja i kalcinacije. Priprema metalnih katalizatora uključuje i postupak redukcije prekursora katalizatora (oksida ili soli metala), tako da se dobija katalizator sa redukovanim metalom kao aktivnom komponentom. Uslovi pod kojima se odigrava redukcija mogu bitno da odrede ne samo raspodelu redukovanog metala nego i samu poroznost.

Pored klasičnih postupaka sinteze mogu da se primene mehano-hemijska sinteza, sprej piroliza, elektro-hemijska depozicija, sinteza membranskih katalizatora, hiralne sinteze kombinacijom neorganskih i organskih matriksa, model katalizatori [16], depozicija metala naparavanjem [17] ili uz pomoć plazme [18] itd.

2.1.3.3. Uticaj prenosa mase i toplote na brzinu katalitičke reakcije

Brzina hemijske reakcije zavisi od koncentracije reaktanata i temperature, a katalitičke reakcije se odvijaju na aktivnim centrima površine katalizatora u čijoj se okolini koncentracija reaktanata i temperatura mogu značajno razlikovati u odnosu na ostali deo tečne ili gasne faze. S druge strane, kao što difuzija reaktanata do površine i aktivnih centara katalizatora, i u unutrašnjost pora katalizatora predstavlja složen proces, tako i odvođenja produkata reakcije i provođenje toplote reakcije predstavljaju složene procese koji se odigravaju istovremeno sa reakcijom. Mogućnosti opisivanja ovako složenih procesa, u kombinaciji sa složenom hemijskom reakcijom su ograničene. U slučaju kada prenos mase i toplote predstavlja bitno ograničenje za brzinu ukupnog procesa u heterogenoj katalizi koriste se aproksimacije laminarnog kretanja fluida, pravilnih cilindričnih i sfernih pora, a reakcije se u tom slučaju obično tretiraju kao nepovratne i sa kinetikom prvog reda.

Procesi prenosa mase u heterogenoj katalizi opisuju se kao procesi spoljašnje i unutrašnje difuzije. Difuzija kroz granični sloj koji okružuje česticu katalizatora naziva se spoljašnja difuzija dok se difuzija kroz zapreminu pora katalizatora (sa spoljašnje površine do aktivnih centara unutar pora katalizatora) naziva unutrašnja difuzija. Ukoliko je difuzioni proces značajno sporiji od hemijskog koraka (adsorpcija reaktanata, reakcija na površini i desorpcija proizvoda) tada nastaje značajan koncentracioni gradijent kroz granični sloj i kroz zapreminu pora, i u tom slučaju je proces difuziono kontrolisan. Da bi se odredile prave vrednosti parametara hemijske kinetike i optimizovali uslovi, potrebno je minimizirati ili, ukoliko je moguće, eliminisati procese difuzije i prenosa toplote tokom eksperimentalnog rada.

Efekti prenosa mase, odnosno provera kinetičkog režima, mogu se eksperimentalno ispitivati na više načina. Promena brzine reakcije pri različitim linearnim brzinama proticanja fluida može da posluži kao indikacija da li se reakcija odigrava u režimu spoljašnje difuzije ili reakcija odgovara kinetičkom režimu pri čemu je važno da vreme kontakta ostane nepromenjeno.

Ukoliko se radi o procesu koji je kontrolisan unutrašnjom difuzijom kao npr. kod čestica većeg prečnika, tada dolazi do smanjenja brzine reakcije što se može utvrditi poređenjem brzina reakcije pri promeni veličine čestica. Drugi način za ispitivanje prelaza iz kinetičke oblasti u režim kontrolisan difuzijom je mešanje katalizatora sa inertnim materijalom i poređenjem odnosa brzina reakcija sa odnosom količine katalizatora u



uzorcima. Ukoliko su ovi odnosi jednaki možemo smatrati da se radi o kinetičkom režimu reakcije. Uticaj unutrašnje difuzije na aktivnost katalizatora karakteriše se pomoću faktora efektivnosti- η , definisan kao odnos brzine reakcije na koju utiču difuzije, i brzine reakcije koja bi se odigrala u slučaju da su koncentracije hemijskih vrsta i temperatura na površini i u unutrašnjosti jednake.

Drugi značajan faktor za brzinu hemijske reakcije pored koncentracije reaktanata je i temperatura. Kod heterogenih katalitičkih sistema u kojima se reakcija odvija na aktivnim mestima dolazi do promena temperature u okolini aktivnih mesta na spoljašnjoj površini i unutrašnjosti pora katalizatora. Promene temperature zavise od prenosa toplote između fluida i katalizatora, provođenja toplote kroz granulu katalizatora, kao i toplote reakcije koja se odigrava na katalizatoru.

2.1.3.4. Heterogenost i stabilnost katalizatora

Da bi heterogeni katalizator bio upotrebljiv za reakcije u tečnoj fazi neophodno je dokazati da aktivnost potiče od aktivnih centara na čvrstom nosaču. Ukoliko metal ili jon metala ostaju na čvrstom nosaču tokom reakcije katalizator je heterogen. Ukoliko se metal delimično ispira sa površine i odlazi u tečnu fazu katalizator je tada heterogen samo u slučaju ako isprani jon metala nije aktivan, odnosno ako sva aktivnost potiče od metala sa čvrstog nosača. Naravno, ukoliko aktivnost potiče od metala ispranog sa čvrstog katalizatora smatra se da reakcija nije heterogeno katalizovana. Test koji potvrđuje da nema ispiranja aktivne komponente i da aktivnost potiče sa čvrstog katalizatora je sledeći: katalizator se izdvaja npr. filtriranjem na reakcionoj temperaturi i u toku reakcije tako da filtrat može dalje da reaguje. Ukoliko se reakcija zaustavi možemo da tvrdimo da je katalizator heterogen.[19] Alternativni način za utvrđivanje heterogenosti i stabilnosti čvrstih katalizatora je ponavljanje testova sa istim katalizatorom. Međutim, ovaj način je dovoljan samo u slučaju velikog broja ponavljanja ili kod kontinualnih procesa.[20,21]

2.1.4. Fizičko-hemijska karakterizacija heterogenih katalizatora

Fizičko-hemijska karakterizacija katalizatora je značajna za razumevanje, predviđanje, planiranje i modifikovanje katalizatora i obuhvata primenu različitih metoda.

Kombinovanjem rezultata karakterizacije moguće je razviti model katalitičkog sistema. Pri opisivanju katalizatora potrebno je poznavati: hemijski sastav i fazni sastav katalizatora, valentna stanja, raspored sastojaka u zapremini i na površini katalizatora, prirodu i raspored aktivnih centara, strukturu i morfologiju površine, kao i teksturu katalizatora.

2.1.4.1. Određivanje površine i poroznosti

2.1.4.1.1. *Teksturalne osobine*

Tekstura predstavlja detaljnu geometriju praznog prostora u čestici katalizatora, dok se termin poroznost vezuje za teksturu i odnosi se na zapreminu pora u materijalu. Izračunava se iz odnosa ($V_{\text{pora}}/V_{\text{materijala}}$), a izražava u procentima [22].

Tekstura katalizatora uključuje sledeće parametre: specifična površina, specifična poroznost, oblik pora, raspodela pora po veličini (prečniku), raspodela čestica katalizatora po veličini, oblik i veličina aglomerata čestica. Specifična površina definiše se kao ukupna površina (spoljašnja i unutrašnja) po jedinici mase poroznog materijala i obično se izražava u jedinicama [m^2/g]. Specifična poroznost odnosi se na ukupnu zapreminu unutrašnjeg praznog prostora po jedinici mase katalizatora [m^3/g].

Pore su klasifikovane po veličini (prečniku) u tri grupe:

- 1) makro pore, čiji je prečnik veći od 50 nm,
- 2) mezopore, čiji je prečnik od 2 do 50 nm,
- 3) mikropore, čiji je prečnik manji od 2 nm.

Najširu primenu u ispitivanju teksture katalizatora imaju metode zasnovane na živinoj porozimetriji i izotermama fizičke adsorpcije, uz elektronsku mikroskopiju (vizuelan uvid u raspodelu pora na površini katalizatora) i rendgensku difrakciju.

2.1.4.1.2. *Analiza makro i mezo pora (živina porozimetrija)*

Ponašanje čvrstih materijala u tečnosti koja ih ne kvasi opisao je Washburn.[23] Na osnovu njegovih istraživanja razvijena je metoda živine porozimetrije koja se koristi za ispitivanje poroznosti i veličine pora makroporoznih i mezoporoznih materijala, na

principu utiskivanja žive u pore pod dejstvom pritiska. Živa je izabrana za ovu metodu jer predstavlja tečnost čiji je ugao kvašenja sa čvrstim materijalom najveći. Ugao kvašenja (θ) je za živu nezavisan od vrste materijala i za proračun u porozimetriji uzima se konstantna vrednost od 140° . Proračun poroznosti i veličine pora izvodimo na osnovu zavisnosti od pritiska, prema kojoj je pritisak obrnuto proporcionalan minimalnom radijusu pora u koji se živa utiskuje, što je prikazano jednačinom:

$$D = \frac{-4\gamma \cos\theta}{P}$$

Gde su:

γ -površinski napon Hg,

θ - ugao kvašenja Hg,

P- primenjeni pritisak,

D-prečnik pora.

Ovom metodom možemo određivati makro i mezopore prečnika $7,5 < d < 15000$ nm komercijalnim instrumentom sa opsegom pritisaka od 0,1-200 MPa.

2.1.4.1.3 Analiza mikropora i mezopora

Na poroznom materijalu koji sadrži pore različitih dimenzija, adsorpcija gasa se odvija putem dva mehanizma: adsorpcijom gasa u polimolekularnom sloju i putem kapilarne kondenzacije.

Način punjenja pora zavisi od:

1. veličine pora
2. veličine molekula adsorbata
3. interakcije gas-čvrsto
4. radne temperature

Kapilarna kondenzacija se dešava u mezoporama ($D > 2\text{nm}$) kao sekundarni proces, kome obavezno prethodi adsorpcija na zidovima pora u polimolekularnom sloju.

Za ispitivanje teksturalnih osobina katalizatora uglavnom se koristi metod baziran na fizičkoj adsorpciji gasa (azot, argon, kripton) na čvrstoj površini i temperaturi bliskoj

temperaturi kondenzacije adsorbovanog gasa. Metoda se zasniva na intervalskom doziranju adsorbata na poznatu masu adsorbensa i merenju ravnotežnog pritiska. Isti postupak se primenjuje i u pravcu desorpcije. Uzorak je potrebno predhodno pripremiti degaziranjem i vakumiranjem na pogodnoj temperaturi. Zatim se crta adsorpciona izoterma koja predstavlja ravnotežnu količinu adsorbovanog gasa u funkciji pritiska. Oblik adsorpciono-desorpcione izoterme zavisi od porozne strukture čvrstog materijala (veličina i oblika pora, jačine interakcija adsorbens-adsorbat). Ovako dobijene adsorpcione izoterme mogu da se svrstaju u neku od grupa adsorpciono-desorpcionih izotermi tipičnog oblika. Prema IUPAC-ovoj klasifikaciji postoji šest tipova adsorpcionih izotermi, koje odgovaraju nekim zajedničkim osobinama materijala.[24] Izoterme nam omogućavaju da odredimo teksturalne karakteristike (specifičnu površinu, zapreminu pora, raspodelu zapremina pora po prečnicima). Na osnovu adsorpciono-desorpcione izoterme koja ima oblik histerezisne petlje može se doći do informacija o obliku pora (cilindrične, pukotine, konične, sferoidne, itd.). Na Slici 1. prikazana je tipična izoterma tipa II sa karakterističnim oblastima formiranja monosloja na nižim parcijalnim pritiscima kao i višeslojne adsorpcije i pojave histerezisa tokom adsorpciono-desorpcionog koraka na višim parcijalnim pritiscima. Jednačina koja se najčešće koristi za izračunavanje specifične površine je BET jednačina (Brunauer, Emmett, Teller) [25] koja predstavlja proširenje Langmuir-ove jednačine na višeslojnu adsorpciju.[26]:

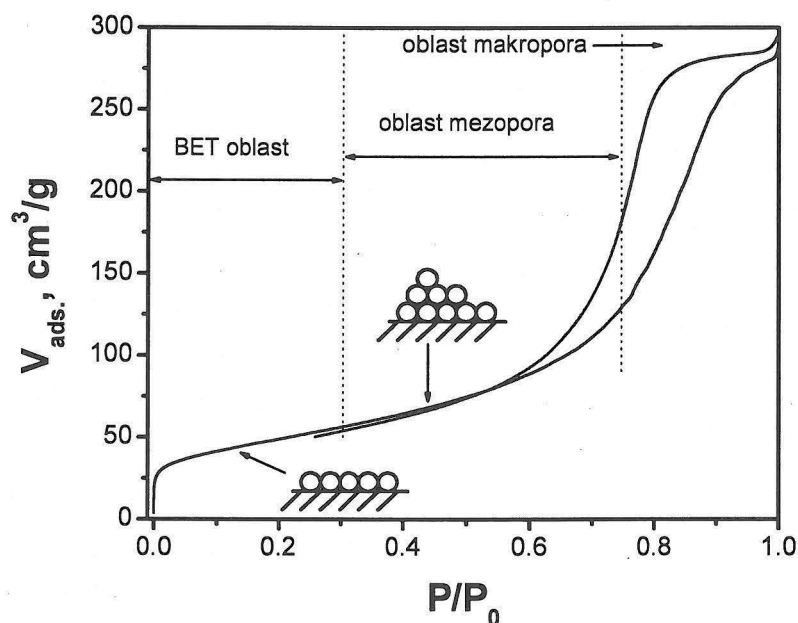
$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)p}{C V_m p_0},$$

V- zapremina adsorbovanog gasa po jedinici mase adsorbensa na mernoj temperaturi i pritisku (p) preračunata na standardne uslove (STP),

V_m- zapremina adsorbovanog gasa po jedinici mase adsorbensa na mernoj temperaturi i pritisku preračunata na standardne uslove (STP) za površinu prekrivenu monoslojem adsorbata,



p_0 - pritisak zasićenja na mernoj temperaturi,
C- konstanta vezana za slobodnu energiju adsorpcije.



Slika 1. Tipična adsorpciono-desorpciona izoterma za N_2 na poroznom materijalu.

BET jednačina se primenjuje za izračunavanje površine u oblasti relativnih pritisaka najčešće $0,05 < P/P_0 < 0,3$ konstrukcijom krive po BET jednačini pri čemu se levi deo jednačine crta u funkciji od P/P_0 i iz izračunatog odsečka na ordinati i nagiba prave odredi V_m . Površina se izračunava iz jednačine $S_{BET} = 4,37 \cdot 10^6 V_m$, i izražena je u $[m^3/kg]$ katalizatora pri STP za N_2 .

Uz poznavanje veličine površine čvrstog adsorbensa iz adsorpcione izoterme moguće je doći do podataka o obliku pora i njihovoj distribuciji (raspodeli po prečniku) pri čemu se za izračunavanje primenjuju numeričke integracione metode kao što je BJH [27] metoda, koja služi za izračunavanje površine i raspodele zapremine pora po prečniku. Pore manje od 50 nm određuju se iz adsorpcione izoterme dok se pore većeg dijametra od 50 nm određuju metodom živine porozimetrije [28].

2.1.4.2. Ispitivanje aktivne površine

Aktivna površina je deo specifične površine na kojoj se odigrava katalitička reakcija. Površina metala kao aktivne katalitičke vrste u multikomponentnom sistemu određuje se tehnikama selektivne hemisorpcije. Princip metode se sastoji u merenju hemisorbovane količine gasa gravimetrijski, volumetrijski ili BET metodom. Kao adsorbati koriste se najčešće vodonik, kiseonik, ugljen-monoksid, ugljen-dioksid, azot-monoksid i azot-suboksid. Pogodnim izborom uslova prvenstveno temperature, gasa i pritiska moguće je odrediti količinu adsorbovanog i količinu hemisorbovanog gasa. Pored ovih tehnika za određivanje količine hemisorbovanog gasa koriste se i dinamičke pulsne ili protočne metode izvedene iz gasne hromatografije. Temperaturski programirana desorpcija (TPD) [29] i redukcija (TPR) [30] predstavljaju značajne metode za karakterizaciju hemisorpcionih osobina katalizatora. U ovim eksperimentima, inertan gas u slučaju TPD i redukujući gas u slučaju TPR provode se kroz sloj katalizatora tokom porasta temperature. Registrujući promene sastava gasa dobijaju se TPD i TPR krive, pri čemu je temperatura desorpcije indikacija jačine vezivanja adsorbata za površinu, a TPR profil indicira temperaturu na kojoj počinje redukcija. Tokom ovih postupaka može da se prati utrošak reducensa ili nastajanje gasnih proizvoda u kombinaciji sa TCD (termoprovodni detektor) ili MS (maseni spektrometar) tako da se dobijaju kvalitativni i kvantitativni podaci o procesima koji se dešavaju, površini i broju aktivnih centara, jačini redukcionih agenasa, itd.

2.1.4.3. Elektronska mikroskopija

Metodama elektronske mikroskopije dobijaju se podaci o veličini, morfologiji i teksturi čestice katalizatora, i rasporedu metala na površini katalizatora. Osnovne metode elektronske spektroskopije su: transmisiona elektronska mikroskopija (TEM), skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM), skenirajuća transmisiona elektronska mikroskopija (STEM), uz kombinaciju sa elektronskom mikroanalizom (EMA) i spektroskopija zasnovana na gubitku energije elektrona pri prolasku kroz uzorak (EELS).

TEM omogućuje snimanje dvodimenzionalne slike metalnih čestica pri čemu je rezolucija oko 0,2 nm, ali se podaci o topografiji površine i veličini čestica dobijaju za čestice veće od 1 nm. SEM daje podatke o reljefu površine za čestice veće od 100 nm sa rezolucijom oko 2 nm u posebnim slučajevima. Kombinacijom prethodne dve metode

(STEM) moguće je ispitivati čestice manje od 1,5 nm. EMA i EELS su metode koje u kombinaciji sa elektronskom mikroskopijom daju podatke o elementarnom sastavu na osnovu emisije specifičnog X-zračenja karakterističnih mesta na površini uočenih pomoću elektronskog mikroskopa.[31] SEM-EDS je jedna od varijanti metoda elektronske mikroskopije kombinovanih sa mikroanalizom pomoću koje se dobijaju informacije o raspodeli elemenata na površini od minimalnih 1 μm do 10 μm . Ovim postupkom moguće je dobiti mapu elemenata po površini, veličinu delova površine različitog sastava i ukoliko su čestice sferne može da se odredi raspodela elemenata sa promenom prečnika. Metoda omogućava i određivanje sadržaja lakših elemenata kao što su ugljenik, azot i kiseonik pa je pogodna za analizu polimera.

2.1.4.4. Infracrvena spektroskopija

Za karakterizaciju površine katalizatora na molekulskom nivou, odnosno za ispitivanje prirode veza u hemisorpciji, ispitivanje kiselih i baznih centara Lewis-ovog i Brønsted-ovog tipa i za identifikovanje intermedijernih vrsta na površini koristi se nekoliko metoda: FTIR, Raman-ova spektroskopija, refleksiona UV/VIS. Ove metode su zasnovane na praćenju prelaza između elektronskih, vibracionih i rotacionih nivoa u molekulu.

Primena pomenutih metoda u katalizi obuhvata skoro sve aspekte ispitivanja katalizatora i katalitičkih reakcija [32]: *in situ* ispitivanja, kiselost i baznost površine i aktivnih centara, adsorbat-adsorbens interakcije, ispitivanje strukture, identifikacija adsorbovanih vrsta, kvantitativna merenja, itd.

Identifikacija kiselih i baznih centara IR spektroskopijom zasniva se na posmatranju promena u spektrima nastalim nakon adsorpcije pogodne supstance (ugljovodonici, amonijak, piridin, ugljen monoksid, ugljen dioksid, itd.). Selektivnom adsorpcijom moguće je razlikovati tip i jačinu kiselih i baznih centara na površini katalizatora.[33] Adsorpcija piridina se koristi za posmatranje promena nastalih tokom jonske izmene i aktivacije katalizatora. Adsorpcione trake na 1445 cm^{-1} pripisuju se koordinativno vezanom piridinu (Lewis-ovi centri), traka na 1545 cm^{-1} pripisana je protonovanom piridinu (Brønsted-ovi centri), dok traka na 1492 cm^{-1} odgovara adsorpciji piridina na oba aktivna mesta. [34,35]

Komplekse koji nastaju vezivanjem jona metala za piridin iz polimera možemo posmatrati kao odgovarajuće monomerne komplekse jona metala sa piridinom. Ispitivanje strukture polimera koji sadrže piridin, odnosno ispitivanje interakcija jon metala-piridin zasniva se na analizi spektara u oblasti valencionih vibracija piridinskog prstena i analizi dela spektra u kojoj bi mogle da se nađu vibracije veze jon metala - piridin. Često se ove vibracije nalaze u oblasti ispod 400 cm^{-1} , u dalekoj IR oblast, pa zahtevaju posebne uslove snimanja i adekvatnu aparaturu.

Apsorpcioni maksimumi valencionih vibracija piridinskog prstena nalaze se u oblasti od $1600\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$, dok su deformacione vibracije van ravni u oblasti od $850\text{--}700\text{ cm}^{-1}$. Najznačajnije promene u spektrima bitne za utvrđivanje strukture i načina vezivanja jona metala pripisuju se trakama u oblasti $1650\text{ do }1400\text{ cm}^{-1}$ koje su za dati materijal karakteristične trake piridinskog prstena. Povećavanjem sadržaja jona metala na polimernom nosaču koji sadrži piridinski prsten uočavamo pojavu trake u oblasti $1600\text{ do }1650\text{ cm}^{-1}$. Karakteristične trake piridinskog prstena u ovoj oblasti imaju talasne brojeve ν_{CN} ; 1596 cm^{-1} , ν_{CC} : $1554, 1493, 1449\text{ i }1415\text{ cm}^{-1}$. Prilikom vezivanja jona metala za piridinski prsten dolazi do pomeranja ovih traka ka višim vrednostima talasnih brojeva (plavi pomak), a ponekad dolazi i do smanjenja intenziteta.

Pardey je u svojim radovima okarakterisao koordinacione komplekse poli(4-vinilpiridina) sa dihlorobakrom(II) [36], $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ [37], $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{amin})_2](\text{PF}_6)$ [38]. Belfiore karakteriše koordinacione komplekse jona prelaznih metala i poli(4-vinilpiridina) i kopolimere koji sadrže ove monomerne jedinice. Joni metala vezani na poli(4-vinilpiridin-*ko*-divinilbenzenu) različitog stepena umreženja su: nikal, kobalt, rutenijum [39], paladijum [40], zatim gvožđe [41] i bakar [42]. Pojavljivanje nove trake na talasnom broju oko 1620 cm^{-1} i plavi pomak na 1600 cm^{-1} pripisuje se koordinacionom vezivanju jona metala za piridinski prsten, pri kojem dolazi do jačanja CN veze piridinskog prstena. U pomenutim radovima uočeno je nastajanje nove trake u oblasti od $1650\text{ do }1600\text{ cm}^{-1}$, a ponegde i plavi pomak traka piridinskog prstena koji je iznosio od $2\text{--}5\text{ cm}^{-1}$. Ponekad je povećanje sadržaja jona metala praćeno povećanjem pomeranja ovih traka.

Različiti joni metala u kompleksima sa piridinom imaju uticaj na strukturu kompleksa i izgled spektra. Formiranje koordinacionog kompleksa piridina iz poli(4-vinilpiridina) i jona metala, omogućilo je određivanje koordinacione sfere Ru^{2+} nanetog na polimerni nosač, primenom IR spektroskopije i hemisorpcije CO. [43] Hloridni kompleksi kobalta i poli(4-vinilpiridina) mogu da grade plave i ružičaste kompozite zavisno od načina pripreme, a izgled spektara zavisi od načina vezivanja hloridnih jona. [44]

Monomerni kompleksi piridina i jona metala ispitivani su IR spektroskopijom dugi niz godina. Posebno interesantan deo spektra bila je daleka IR oblast u kojoj se nalaze trake vibracija veza između jona metala i azota iz piridinskog prstena. Karakteristične vrednosti talasnih brojeva za kompleks $\text{Co(py)}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mogu se naći u radu Franka i Rogersa [45], $\text{Co(py)}_3(\text{NO}_3)_2$ [46,47], a takođe su poznati i kompleksi $\text{Co(py)}_4(\text{NO}_3)_2$ i $\text{Co(py)}_6(\text{NO}_3)_2$ [48].

Kada se sinteza, kao u našem slučaju, vrši iz soli kobalt(II)-nitrata heksahidrata, mogući ligandi, osim piridina, su i molekuli vode kao i nitratnog jona. Nitratni jon može da se vezuje koordinaciono ili jonski (slobodan jon) za kobaltni jon. Koordinaciono vezivanje nitrata kao liganda može biti monodentatno ili helatno bidentatno, a takođe nitrat može da bude most između dva centralna atoma. Jake apsorpcione trake u oblasti $1530\text{-}1480\text{ cm}^{-1}$ i $1290\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$ u jedinjenjima koja sadrže nitratni i jon metala indikacija su njihovog koordinacionog vezivanja.[49,50] Vibracionom spektroskopijom moguće je razlikovati monodentatni od bidentatnog načina vezivanja nitratnog jona, dok se ostali načini strukturnog rasporeda nitratnog jona kao liganda veoma teško prepoznaju. Razlikovanje monodentatnog od bidentatnog vezivanja može se odrediti iz razlike frekvencija dve trake na oko 1450 cm^{-1} i 1300 cm^{-1} . Ukoliko je razlika oko 100 cm^{-1} onda je nitrat vezan kao monodentatni, a ukoliko je ova razlika oko 190 cm^{-1} onda je nitrat vezan kao bidentatni ligand.[51] Predlaže se još jedan način razlikovanja monodentatnog od bidentatnog prema frekvencijama u oblasti $1800\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$. Ukoliko dolazi do cepanja traka oko $70\text{-}20\text{ cm}^{-1}$ nitrat je bidentatni ligand, ukoliko je ova razlika manja od $25\text{-}5\text{ cm}^{-1}$ onda je nitratni jon monodentatno vezan.[52]

U slučaju da je nitratni jon slobodan jon, onda u spektrima postoji traka na 1380 cm^{-1} . Uz ovu traku mogu se naći i traka oko 1020 cm^{-1} , koja se pripisuje istežućoj N-O vibraciji. Ova traka može da ima različit talasni broj koji se nalazi između dve ekstremne vrednosti u zavisnosti od jačine veze. U slučajevima da je nitratni jon van koordinacione sfere i u slučaju da se radi se o jonskom nitratu, ova vibracija ima frekvenciju 1050 cm^{-1} , a ukoliko se radi o kovalentno vezanoj nitratnoj grupi ova frekvencija je 850 cm^{-1} . [49,50]

Sama priprema uzorka ponekad može da utiče na izgled spektra. Presovanjem uzorka u KBr disk dolazi do postepene promene boje iz ružičaste u plavu što ukazuje da je došlo do jonske izmene nitratnog jona bromidnim, koji se vezuje za jone kobalta. Plava boja je karakteristična za tetraedarske monomerne komplekse kobalta i halidnih jona, dok su polimerni (vezani mostom halidnog jona) oktaedarski kompleksi ružičasti do ljubičasti. [53,54] Zbog toga bi uzorke trebalo snimiti i u rastvaračima (nujol, fluorolube) ili kao

polietilenski disk. Međutim, ukoliko želimo izbeći efekte matriksa treba koristiti tehnike snimanja infracrvenih spektara čvrstih uzoraka kao što su ATR ili difuziono refleksiona (DR).

2.1.5. Laboratorijske tehnike u ispitivanju aktivnosti katalizatora

Upotreba podataka dobijenih ispitivanjem kinetike reakcija zavisi od uslova i metoda pod kojima su rađeni eksperimenti. Karakteristiku katalizatora predstavlja njegova aktivnost određena u uslovima kada brzina reakcije zavisi isključivo od katalitičkog akta i na nju ne deluju drugi faktori kao što su prenos mase i toplote u sloju i u čestici katalizatora. Stoga posebnu pažnju zaslužuje izbor laboratorijskog reaktora za testiranje katalizatora.

Laboratorijski reaktori mogu se klasifikovati po nekoliko osnova:

1. Po broju prisutnih faza: homogeni i heterogeni,
2. Po vremenskoj promenljivosti sistema: stacionarni i nestacionarni,
3. Po načinu izvođenja procesa: šaržni, poluprotočni i protočni,
4. Po temperaturnom režimu rada: izotermni i adijabatski,
5. Po promeni koncentracije reaktanata: diferencijalni i integralni.

Idealan reaktor za ispitivanje katalitičke aktivnosti ne postoji, međutim, zavisno od postavljenog cilja i osobina katalitičkog sistema moguće je načiniti optimalan izbor. U kinetičkim ispitivanjima najčešće se koriste diferencijalni i integralni reaktori koji omogućavaju pouzdano definisanje, određivanje koncentracija. Kod vrlo malih vrednosti konverzija nameće se problem tačnog određivanja promena koncentracija reaktanata i produkata, zbog čega se često koriste integralni reaktori koji omogućavaju rad pod uslovima visokih konverzija. Glavni nedostaci integralnih reaktora su: teškoće u obezbeđivanju izotermnih uslova posebno za brze i egzotermne reakcije, pojava gradijenta koncentracija i temperature, kao i moguće greške pri obradi eksperimentalnih podataka. U fundamentalnim istraživanjima češće se koriste diferencijalni reaktori kod kojih je uticaj prenosa mase i toplote eliminisan putem malih konverzija i kod kojih su obezbeđeni uslovi uniformne raspodele reaktanata i produkata.

Noviji pristupi u eksperimentalnim metodama i kinetičkim ispitivanjima uključuju temperaturno programirane reaktore pomoću kojih se mogu pratiti reakcije u nestacionarnim uslovima, redukovati broj eksperimenata, pratiti uticaji različitih reakcija i eventualne izmene mehanizma reakcije tokom eksperimenta kao i efekti višefunkcionalnih katalizatora.[55]

2.2. Teorijski osnovi parcijalne oksidacije cikloheksana

2.2.1 Oksidacija

Oksidacija ugljovodonika je egzotermni proces u kome se lako aktivira niz lančanih reakcija koje uključuju formiranje veoma reaktivnih slobodnoradikalnih intermedijera. Za potpuno razumevanje katalize (a posebno lančanih reakcija, u koje spadaju i oksidacije) neophodno je objasniti razliku između inicijatora i katalizatora. Inicijator reakcije je supstanca koja započinje lančanu reakciju, ali se troši tokom reakcije za razliku od katalizatora koji se ne troši. Za oksidaciju cikloheksana najčešće korišćeni oksidansi su H_2O_2 , t-butilhidroperoksid i kiseonik. Zbog svoje ekonomske i ekološke prihvatljivosti, [56], kao i mogućnosti da se oksidacija izvodi bez rastvarača, kiseonik za sad predstavlja najprihvatljiviji izbor u slučaju industrijske proizvodnje. Upotreba vodonik-peroksida je ekološki prihvatljiv izbor, ali pošto je njegova efikasnost manja, ekonomski aspekti postaju značajni, pogotovo u slučaju jeftinijih oksidacionih proizvoda. Sinteza *in-situ* vodonik-peroksida iz vodonika i kiseonika je efikasan način oksidacije, ali eksplozivnost smese predstavlja ograničavajući faktor za komercijalnu upotrebu ovog postupka [57].

Noviji pristupi u eksperimentalnim metodama i kinetičkim ispitivanjima uključuju temperaturno programirane reaktore pomoću kojih se mogu pratiti reakcije u nestacionarnim uslovima, redukovati broj eksperimenata, pratiti uticaji različitih reakcija i eventualne izmene mehanizma reakcije tokom eksperimenta kao i efekti višefunkcionalnih katalizatora.[55]

2.2. Teorijski osnovi parcijalne oksidacije cikloheksana

2.2.1 Oksidacija

Oksidacija ugljovodonika je egzotermni proces u kome se lako aktivira niz lančanih reakcija koje uključuju formiranje veoma reaktivnih slobodnoradikalnih intermedijera. Za potpuno razumevanje katalize (a posebno lančanih reakcija, u koje spadaju i oksidacije) neophodno je objasniti razliku između inicijatora i katalizatora. Inicijator reakcije je supstanca koja započinje lančanu reakciju, ali se troši tokom reakcije za razliku od katalizatora koji se ne troši. Za oksidaciju cikloheksana najčešće korišćeni oksidansi su H_2O_2 , t-butilhidroperoksid i kiseonik. Zbog svoje ekonomske i ekološke prihvatljivosti, [56], kao i mogućnosti da se oksidacija izvodi bez rastvarača, kiseonik za sad predstavlja najprihvatljiviji izbor u slučaju industrijske proizvodnje. Upotreba vodonik-peroksida je ekološki prihvatljiv izbor, ali pošto je njegova efikasnost manja, ekonomski aspekti postaju značajni, pogotovo u slučaju jeftinijih oksidacionih proizvoda. Sinteza *in-situ* vodonik-peroksida iz vodonika i kiseonika je efikasan način oksidacije, ali eksplozivnost smese predstavlja ograničavajući faktor za komercijalnu upotrebu ovog postupka [57].

2.2.2. Slobodnoradikalni mehanizam i oksidacija cikloheksana

Još uvek ne postoji detaljno objašnjenje i opis svih reakcija koje se dešavaju u procesu oksidacije cikloheksana, pogotovo ne za početnu fazu, inicijaciju reakcije. Detaljnija objašnjenja svode se na predlog seta od nekoliko reakcija i eventualno termodinamičkih izračunavanja po kojima su neke od predloženih reakcija brže, a samim tim verovatnije od drugih ili upotrebom metoda koje su uglavnom indirektno i fokusirane na neki od intermedijera.

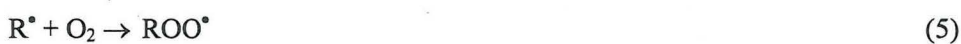
Za inicijaciju se navodi da slobodni radikali nastali delovanjem toplote, zračenja, alkilhidroperoksida ili katalizatora, veoma brzo reaguju sa kiseonikom (gotovo bez energije aktivacije) gradeći pri tome peroksi-radikale. Peroksi-radikali zatim reaguju sa ugljovodonikom, uzimaju atom vodonika i započinju lančanu reakciju gradeći pri tome alkil-radikal i hidroperoksid. Hidroperoksidi mogu da grade radikalske inicijatore i značajni su za proces autooksidacije. Radikalske reakcije mogu biti inhibirane sa antioksidansima, smanjenjem sadržaja slobodnih radikala ili uklanjanjem peroksida koji su inicijatori autooksidacije. Ovo je pojednostavljen reakcioni mehanizam, precizniji reakcioni mehanizmi bi trebali da sadrže paralelne i sporedne reakcije, kao i mehanizam nastajanja glavnih i sporednih proizvoda zavisno od stepena oksidacije.

Sledeće objašnjenje koje uključuje veći broj reakcija naravno podrazumeva da se oksidacija odvija slobodnoradikalnim lančanim mehanizmom već opisanim u literaturi [58,59,60]. Primarna sekvenca propagacije je apstrakcija vodonika iz molekula cikloheksana pomoću cikloheksilperoksi-radikala pri čemu nastaje cikloheksilhidroperoksid i cikloheksil-radikal koji veže kiseonik i regeneriše cikloheksilperoksi-radikal (reakcije 5 i 6). Homolitička disocijacija cikloheksilhidroperoksida u cikloheksiloksi- i hidroksi-radikale uzima se kao glavna reakcija inicijacije (reakcija 4) i najčešće je katalizovana jonima kobalta, mangana i hroma. Hidroksi-radikal veže vodonikov atom iz cikloheksana (reakcija 8) dok cikloheksiloksi-radikal može da gradi formil-radikal i uz otvaranje prstena vodi ka sporednim proizvodima (reakcija 16). Cikloheksilperoksi-radikal ima dva puta samorazgradnje: prvi spada u glavne reakcije terminacije (reakcija 17), dok je drugi predložen od strane Tolman-a (reakcija 18) [61]. Ova reakcija je poznata u atmosferskoj hemiji [62]. Radikalno lančani mehanizam završava se obično ovde, pripisujući formiranje glavnih reakcionih proizvoda Chl i Chn koraku terminacije. Međutim, dugačak radikalski lanac reda 100 [60], jasno ukazuje da glavni proizvodi nastaju iz propagacionih reakcija.

Inicijacija:



Propagacija:

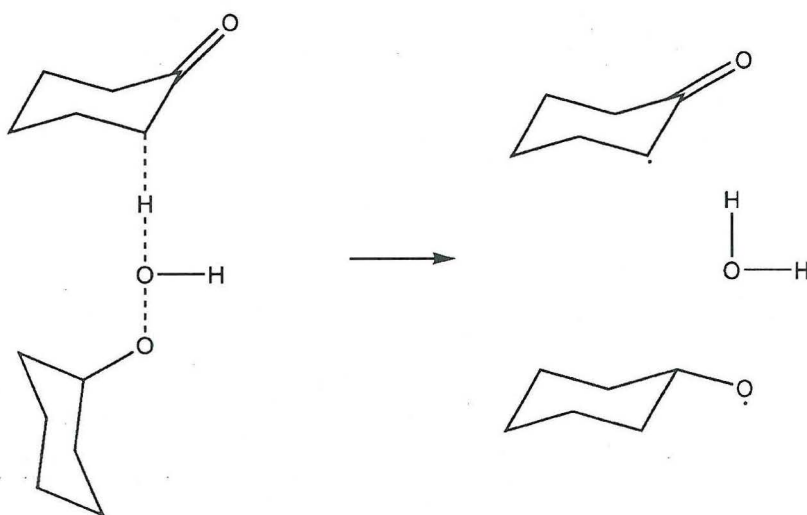


Terminacija:



Najnoviji radovi koji proučavaju mehanizam oksidacije cikloheksana pripadaju grupi autora predvođenim Hermans-om. Deo ovih radova baziran je na kvantno hemijskim izračunavanjima površina potencijalne energije i poređenju dobijenih vrednosti konstantni brzina reakcija sa eksperimentalnim rezultatima. Prema ovim izračunavanjima brzina

otkidanja α H atoma iz cikloheksanona pomoću ChOO^\bullet samo je oko pet puta brža od otkidanja α H atoma iz molekula cikloheksana, što nije dovoljno da objasni količinu sporednih proizvoda. Autori predviđaju da je brzina otkidanja α H atoma iz Chl i Chhp pomoću ChOO^\bullet oko 10 do 40 puta brža od reakcije $\text{ChOO}^\bullet + \text{Ch}$. Veoma brza reakcija između $\text{ChOO}^\bullet + \text{ChOOH}$ odvija se preko nestabilnog α -cikloheksilhidroperoksi-radikala koji se spontano raspada u Chn i $^\bullet\text{OH}$ i daje većinu Chl kroz drugi takozvani “aktivirani kavez” reakcijom analognoj prethodnoj. Pokazano je da veoma reaktivni intermedijer Chhp predstavlja glavni izvor prinosa za Chn i Chl, uz određenu količinu sporednih proizvoda. Dok α -hidroksicikloheksilperoksi-radikal nastao tokom brze oksidacije Chl raspada se na $\text{HO}_2^\bullet + \text{Chn}$, ova reakcija je manji izvor Chn [63]. Na Slici 2. prikazana je dekompozicija Chhp uz pomoć Chn:



Slika 2. Raspadanje cikloheksilhidroperoksida u prisustvu cikloheksanona.

2.2.3. Kinetika oksidacije

Oksidacija može da se vodi u smislu potpune ili parcijalne oksidacije kako u tečnoj tako i u gasnoj fazi. Mehanizam reakcije oksidacije uključuje veći broj reakcija, a tek njihovom analizom moguće je redukovati specifični reakcioni mehanizam.

Proučavanje kinetike zahteva poznavanje elementarnih reakcija i koncentracija reaktanata, intermedijera i proizvoda. Elementarne reakcije su povezane sa velikim brojem paralelnih i sporednih reakcija, koje zavise od količine i vrste reaktivnih intermedijera. Praćenje kinetike i mehanizma reakcija moguće je ostvariti preko: praćenja promena temperature u neizotermalnim reaktorima, praćenja promene pritiska tokom oksidacije (potrošnja kiseonika), ispitivanjem raspadanja peroksida u ugljovodonicima, simultanom oksidacijom različitih jedinjenja (intermedijera i proizvoda) i oksidacijom u prisustvu hidroperoksida uz korišćenje specifičnih analitičkih metoda.

2.2.4. Razlike između oksidacija u tečnoj i gasnoj fazi

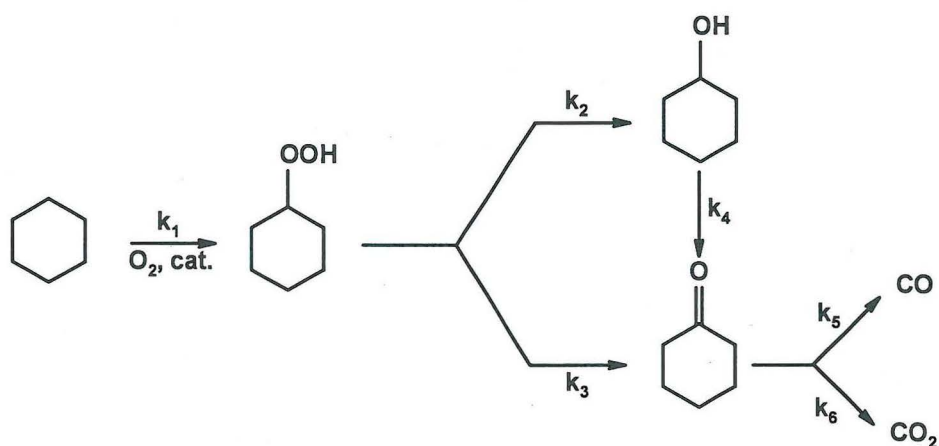
Autooksidacija u tečnoj i gasnoj fazi odvija se slobodnoradikalnim mehanizmom. Da bi se dobile približne reakcione brzine oksidacija u gasnoj fazi, oksidacija treba da se izvodi na temperaturi koja je (100-200) °C viša od temperature oksidacije tečne faze. U gasnoj fazi ne dolazi do stabilizacije peroksi radikala i formiranja hidroperoksida kao relativno stabilnog intermedijera nego se peroksi-radikal odmah raspada i gradi alkoksi-radikale, aldehide, itd. U tečnoj fazi često se reakcije dominantno odvijaju po mehanizmu tromolekularnih interakcija [64].

Efeki prenosa mase i toplote su od posebnog značaja za homolitičke oksidacije u gasnoj i u tečnoj fazi. U tečnoj fazi prenos toplote je dobar, a brzina oksidacije je često ograničena transportom kiseonika iz gasne faze posebno u industrijskim uslovima. Brzina oksidacije u gasnoj fazi nije ograničena procesima transporta mase, a prenos toplote je veoma spor, pa može doći i do termalne eksplozije usled nedovoljnog odvođenja toplote.

2.2.5 Parcijalna oksidacija cikloheksana

Oksidacija cikloheksana je industrijski proces dobijanja smese cikloheksanola i cikloheksanona koji se najvećim delom koriste za proizvodnju najlona (Nylon-6, Nylon-66). Približno nekoliko miliona tona cikloheksanola i cikloheksanona (poznato kao KA ulje) proizvodi se širom sveta i koristi se za proizvodnju adipinske kiseline i kaprolaktama koji se uglavnom prerađuju u najlon-6,6 i najlon-6. Ovaj postupak je otkriven 1934, komercijalizovan 1940 i kao takav se primenjuje do danas. Oksidacija cikloheksana

kiseonikom iz vazduha je jedan od najneefikasnijih komercijalnih procesa velikih industrijskih postrojenja. Industrijsko postrojenje se sastoji od kontinualnih reaktora ili kolona (kaskade) gde se konverzija održava u granicama (4-6) %, zbog visoke reaktivnosti intermedijera Chn i Chl, uz selektivnost od (80-85) %, uz odvajanje proizvoda i katalizatora i recikliranje cikloheksana. Kao što je već pomenuto, reakcioni mehanizam nije potpuno poznat, pa stoga ni efekat slobodnoradikalskog mehanizma na selektivnost nije objašnjen. Proces oksidacije može da se vodi u nekoliko osnovnih stupnjeva (Slika 3), zavisno od stepena oksidacije cikloheksana. Prvi stupanj je dobijanje cikloheksilhidroperoksida koji se u drugom stupnju raspada na cikloheksanol i cikloheksanon. Daljom oksidacijom dobijene smese sa azotnom kiselinom dobija se adipinska kiselina. Svi ovi stupnjevi mogu da se vode nezavisno jedan od drugog ili da se proces vodi u samo jednom koraku do adipinske kiseline. Industrijski najzastupljeniji proces za dobijanje cikloheksanola i cikloheksanona je oksidacija cikloheksana vazduhom na temperaturi od 160 °C i pritisku od 1,5 MPa. Konverzija cikloheksana je oko 4%, a selektivnost prema cikloheksanolu i cikloheksanonu je oko 85%. Mehanizam reakcije je slobodno radikalski u prisustvu kobalt(II)- ili hrom(III)-, naftenata ili oktoata kao inicijatora autooksidacije.

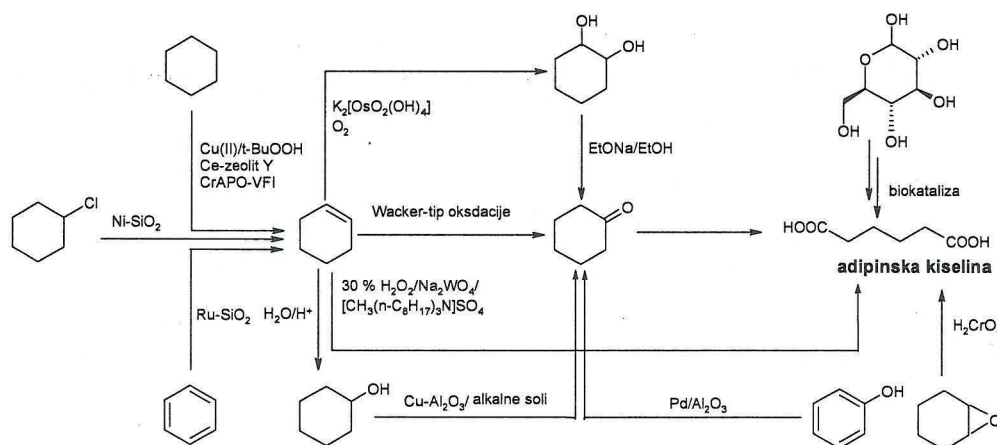


Slika 3. Osnovni stupnjevi oksidacije cikloheksana.

2.2.6. Alternativni putevi dobijanja adipinske kiseline

Dobijanje visokih prinosa adipinske kiseline ekološki prihvatljivim procesima, po što nižim cenama, je izazov i alternativa konvencionalnom procesu oksidacije cikloheksana. Neki od alternativnih puteva prikazani su na Slici 4. Glavni intermedijer je cikloheksen koji vodi do adipinske kiseline, zaobilazeći tako sve nedostatke procesa oksidacije cikloheksana. Cikloheksen se dobija dehidrogenacijom cikloheksana, parcijalnom hidrogenacijom benzena ili deridrohalogenovanjem cikloheksilhalida, a zatim prevodi u cikloheksanol, cikloheksanon ili direktno u adipinsku kiselinu. Jedan deo procesa vodi preko cikloheksanona kao intermedijera koji ne uključuje oksidaciju cikloheksana.

Najčešći proces dobijanja cikloheksena je parcijalna hidrogenacija benzena prikazana u preglednom radu [65]. Industrijski proces je dizajniran od strane Asahi-ja i ostalih [66], sa prinosa od oko 60%.

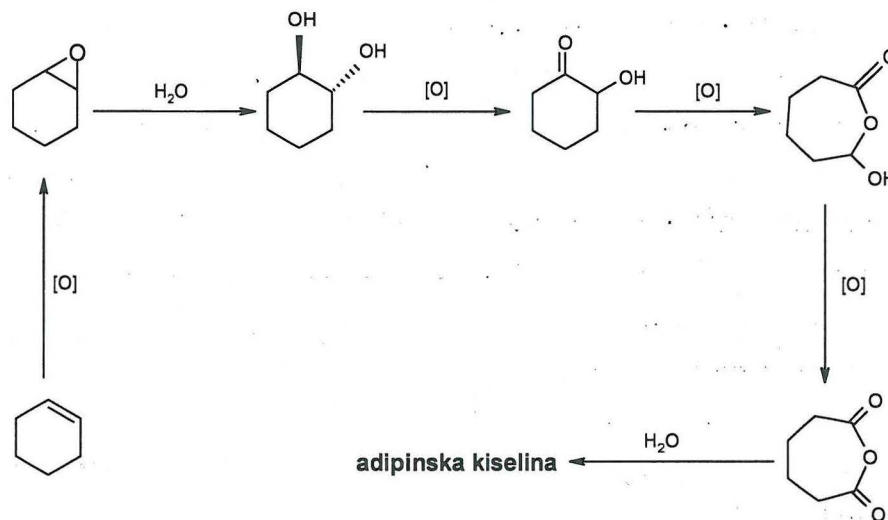


Slika 4. Neki od alternativnih puteva dobijanja adipinske kiseline.

Jedan deo problema proizvodnje adipinske kiseline iz cikloheksena može biti zaobiđen cikloheksanonom kao intermedijerom, a u industrijskom procesu proizvodnje cikloheksanola primenjena je reakcija parcijalne oksidacije fenola na katalizatoru Pd/Al₂O₃ modifikovanom alkalnim i zemnoalkalnim metalima [67,68].

Direktna oksidacija cikloheksena u adipinsku kiselinu u ekološki prihvatljivom procesu predstavljena je od strane Noyori-ja [69] i prikazana na Slici 5. U ovoj reakciji, pri

kojoj nastaje samo voda kao sporedni proizvod, koristi se vodonik-peroksid kao oksidans. Proces započinje epoksidacijom dvostruke veze i hidrolitičkim otvaranjem epoksidnog prstena dajući alkohol, koji Baeyer-Villiger-ovom oksidacijom daje hidroksi lakton, a daljom oksidacijom dobija se anhidrid adipinske kiseline.



Slika 5. Direktna oksidacija cikloheksena u adipinsku kiselinu.

2.2.7. Oksidansi i aktivacija C-H veze

Postoji nekoliko pristupa aktivacije C-H veze za oksidaciju ugljovodonika u tečnoj fazi. [70] Prvi pristup je takozvana Fenton reakcija u kojoj metalni joni nižeg valentnog stanja, u reakciji sa H_2O_2 ili nekim organskim peroksidom, daju hidroksi- odnosno alkoksi-radikale. Daljim uvođenjem smese rastvarača sirćetna kiselina/piridin, Zn prah, i naknadnim modifikacijama, uvođenjem različitih kompleksa i rastvarača, dobija se efikasnija sredina za oksidaciju, pod blažim uslovima, takozvana Gif-hemija, započeta radovima Barton-a.[71] Uočeno je da piridin kao rastvarač ima značajnu ulogu, ali pokušaji da se on izbegne heterogenizacijom, (upotrebom poli-(4-vinilpiridina)) nisu bili uspešni. [72]

Upotreba H_2O_2 u oksidaciji cikloheksana uz korišćenje katalizatora u biomimetik sistema kao što su binuklearni kompleksi gvožđa(III)- i kompleksi rutenijuma

predstavljena je u radovima [73,74]. Shul'pin koriste binuklearne komplekse mangana(IV) kao katalizatora u rastvoru sirćetne kiseline i H_2O_2 kao oksidans [75]. Bakar(II)-ftalocijanin i kobalt(II)-perfluoroftalocijanin na čvrstom nosaču, kao što je MCM-41, daju samo cikloheksanon i cikloheksanol kao proizvode, ali sa veoma malom efikasnošću u odnosu na H_2O_2 [76]. Krillova i Shul'pin u svojim istraživanjima uspešno koriste vanadjumske komplekse u polarnim sredinama na nižim temperaturama sa visokom katalitičkom selektivnošću [77]. H_2O_2 je ekonomski i ekološki veoma prihvatljiv oksidans međutim, njegov glavni nedostatak je nestabilnost u prisustvu jona metala u kompleksima ili oksidima metala. Raspadanje H_2O_2 u prisustvu jona metala čini proces neefikasnim samim tim i ekonomski diskutabilnim s obzirom na nisku cenu adipinske kiseline koja je samo tri puta veća od cene H_2O_2 .

t-BuOOH je vrlo efikasan reagens za oksidaciju, ali se zbog visoke cene u oksidaciji cikloheksana koristi češće kao inicijator u kombinaciji sa kiseonikom kao oksidansom. Prema istraživanjima Klein-a, mikroporozni amorfni mešani oksidi titanijuma ili vanadjuma u silikatnim strukturama katalizuju oksidaciju cikloheksana sa t-BuOOH [78]. Međutim i u ovom slučaju cepanje veze C-H je kinetički ograničavajući korak [79]. Parton [80] i Vankelecom [81], ispitivali su oksidaciju cikloheksana na sobnoj temperaturi koristeći t-BuOOH i gvožđe-ftalocijanine nanešene na zeolit Y kao katalizator. Dobijene su visoke konverzije (preko 25%) sa selektivnošću za cikloheksanon od 95%. Raskidanje C-H veze ostvaruje se preko viševalentnih metal-okso kompleksa kao kinetički ograničavajući korak praćeno rekombinacijom metal-hidroksi i alkil-radikala sprečavajući na taj način formiranje slobodnih radikala. Raja i Ratnasamy [82] ispitivali su oksidaciju cikloheksana katalizovanu hloro- i nitro-supstituisanih ftalocijanina bakra, kobalta i gvožđa nanešenih na zeolit X i Y u ambijentalnim uslovima koristeći t-BuOOH i kiseonik kao oksidans. Katalitička aktivnost je bila veća kod nanešenih kompleksa nego kod nenanešenih kompleksa. Polioksometalati sa sendvič strukturama npr. dinuklearni rutenijum polioksometalat $[(WZn-Ru(III)_2)(ZnW_9O_{34})_2]^{11-}$ ili paladijum polioksometalat $[(WZnPd(II)_2)(ZnW_9O_{34})_2]^{12-}$ pokazuju visoku aktivnost i selektivnost u oksidaciji alkana sa t-BuOOH čak i do deset puta višu u odnosu na Keggin komplekse supstituisane prelaznim metalima [83].

Prednosti t-BuOOH nad H_2O_2 su veća efikasnost i bolja rastvorljivost. Treba pomenuti da prisustvo H_2O_2 ili t-BuOOH pogotovo u prisustvu polarnih rastvarača povećavaju spiranje jona metala sa heterogenih katalizatora. Međutim t-BuOOH ima

visoku cenu u odnosu na proizvode reakcije, tako da je njegova upotreba svedena samo na eventualno korišćenje kao kokatalizatora ili inicijatora.

2.2.8. Kiseonik kao oksidans

Zbog svoje ekonomske i ekološke opravdanosti kiseonik je najčešće primenjivan oksidans. Glavni nedostaci upotrebe kiseonika su njegova rastvorljivost i rizik od zapaljenja ili eksplozije supstanci s kojima je u kontaktu. Ugradnja kiseonika u molekul ugljovodonika energetski je veoma nepovoljna zbog stabilnosti samog molekula, odnosno visoke energetske barijere, pa su stoga i pristupi u njegovom korišćenju različiti. Ukoliko koristimo ekstremne uslove, kao što je oksidacija u gasnoj fazi, sam proces je moguć, ali je teško kontrolisati selektivnost, bez obzira da li se radi o katalitičkoj ili nekatalitičkoj parcijalnoj oksidaciji. Zbog toga se favorizuju reakcije ugljovodonika u tečnoj fazi, koje se mogu odvijati i u blažim uslovima [84]. Parcijalna oksidacija cikloheksana u tečnoj fazi izvodi se već na 150 °C u prisustvu homogenog kobaltnog katalizatora u ovim uslovima dolazi do raskidanja C-H veze, formiranja Chhp i njegovog raspadanja na Chn i Chl.

Aktivacija kiseonika je jedan od načina kojima je moguće uspešno uvesti kiseonik u molekul ugljovodonika. Ovaj pristup se primenjuje na enzimskim oksidativnim sistemima. Posebno su interesantni radovi u kojima su simulirani biološki aktivni kompleksi metaloporfirina. Oksidacija cikloheksana pod relativno blagim uslovima u prisustvu katalizatora μ -oxo-bis(tetrafenilporfirinatogvožđa(III)) predstavlja uspešan pokušaj uvođenja kiseonika u cikloheksan [85]. U poslednje vreme radi se i na imobilizaciji porfirinskih kompleksa na nosače [86,87]. Veoma značajan pristup daje Que, uvođenjem sintetičkih surogata monooksigenaze koji nisu bazirani na porfirinskom prstenu [88].

U poslednjoj deceniji razvijeno je mnogo katalizatora za pomenutu reakciju. Ovi katalizatori se koriste u blagim reakcionim uslovima i uz kiseonik kao oksidans, što doprinosi većoj selektivnosti procesa. Tri su velike prednosti ovakvih procesa: lakoća odvajanja katalizatora nakon završetka reakcije, manja potrošnja energije (ekonomičnost) i veća stabilnost katalizatora, pošto je njegova deaktivacija uzrokovana povratnom reakcijom oksidovanih proizvoda [89]. Da bi se ubrzao početni stupanj autooksidacije koristeći kiseonik kao oksidans, većina katalitičkih sistema koristi H₂O₂ ili TBHP kao ko-katalizatore. Ipak, molekulski kiseonik se može koristiti direktno u prisustvu prelaznih

metala, kao što su gvožđe [90], cink ili natrijum i kalijum [91]. Aktivacija O₂ eksternim agensima takođe je ispitivana koristeći enzimski oksidativni sistem, npr. citohrom P-450 ili monooksigenazu. Ovaj biomimetik metalo porfirinski katalizator, na bazi kompleksa gvožđa koji je prisutan u citohromu P-450 pokazuje povoljne rezultate u selektivnoj oksidaciji, ali zbog samodestrukcije aktivnih vrsta njihova aktivnost brzo opada [92].

Barton et al. [93] i Schuchardt et al. [94] su ispitivali sisteme bez prisustva rastvarača, koji sadrže rastvorne Fe (III) i Cu (II) katalizatore. Ovi kompleksi su zanimljivi jer mogu da aktiviraju molekularni kiseonik, a njihova aktivnost zavisi od pritiska O₂. Sistemi koji sadrže Fe su selektivniji prema oksidativnim produktima, dok katalizatori na bazi bakra favorizuju stvaranje cikloheksena.

Uzimajući u obzir kinetički prečnik supstrata, najbolje strukture za oksidaciju cikloheksana su MAPO-18, MAPO-36 i MAPO-VFI [95]. Koristeći MAPO-VFI u prisustvu TBHP i bez prisustva rastvarača, moguće je oksidovati cikloheksan sa molekularnim kiseonikom, dobijajući kao proizvode cikloheksanol i cikloheksanon [96]. Sposobnost aktivacije molekularnog kiseonika u odsustvu hidroperoksida kao ko-katalizatora je takođe ispitivana. Thomas [97] pripremili su aluminofosfatna molekularna sita koji sadrže jone metala (Mn(III), Fe(III) and Co(III)). Ovi katalizatori su korišćeni u oksidaciji cikloheksana sa vazduhom kao oksidansom. Mn-AlPO-36 je najaktivniji sistem: posle 24 h na temperaturi od 403 K i vazдушnom pritisku od 1,5 MPa, dobijena je konverzija od 13 % i TON od 233, sa sledećom raspodelom proizvoda reakcija: 15 % cikloheksanol, 47 % cikloheksanon i 33 % adipinska kiselina. Korišćenjem molekularnih sita manjih zapremina pora, moguće je povećati selektivnost prema adipinskoj kiselini. Korišćenjem FeAPO-5 (zapremina pora-0,73 nm), dobija se 14 % adipinske kiseline posle 24 h (370 K, 1,5 MPa pritisak vazduha), dok se korišćenjem FeAPO-31 (zapremina pora-0,54 nm) selektivnost prema adipinskoj kiselini povećava na 65%. Pošto je difuzija cikloheksana i reakcionih intermedijera unutar kanala limitirana, dalja oksidacija cikličnih intermedijera do linearnih proizvoda kao što je adipinska kiselina je olakšana. Ipak, velike količine karboksilnih kiselina nisu poželjne, jer one mogu da izazovu izrazito spiranje metala sa katalizatora. TBHP se može koristiti kao inicijator u takvim katalitičkim sistemima, smanjujući početni inicijalni period, povećavajući brzinu reakcije i povećavajući aktivnost [98].

Nastajanje radikala u autoksidaciji može se postići i fotohemijском indukcijom. U prisustvu fotoosetljivih vrsta i svetlosti odgovarajuće talasne dužine, ova jedinjenja mogu da prenesu elektron do O₂, stvarajući na taj način redukovane vrste koje mogu da vežu

vodonik iz ugljovodonika, započinjući na taj način radikalsku reakciju. Oksidi kao što je anatas ili kompleksne soli kao npr. $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]\text{C}[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]\text{F}^-$ pokazuju ovakvo ponašanje. Koristeći anatas u prisusvu TS-a, uspešno je konvertovan cikloheksan u cikloheksanol, cikloheksanon i CO_2 [99]. Slično ponašanje pokazuje i sistem $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^-/\text{Fe(III)}$ porfirinski kompleks, gde je $\text{W}_{10}\text{O}_{32}$ fotoosetljiva vrsta, a Fe(III) kompleks selektivno degradira hidroperoksid [100]. Nažalost, nije moguće porediti efikasnost ovakvih sistema, a konverzija ovakvih sistema je manja od one dobijene hemijskom aktivacijom. Titan-dioksid sa nanometarskom veličinom čestica, Solaronix, koji se koristi u solarnim ćelijama pokazuje dobre katalitičke osobine u fotokatalitičkoj parcijalnoj oksidaciji cikloheksana [101]. Silanizacija površine TiO_2 doprinosi smanjenju neželjenih efekata kao što su desorpcija proizvoda sa površine [102].

Drugi tip fotokatalitičkog sistema se zasniva na fotohomolizi halogenih jedinjenja, gde dolazi do stvaranja aktivne radikalske vrste koja veže vodonik iz supstrata [103]. Malo podataka iz literature se odnosi na oksidaciju cikloheksana u gasnoj fazi [104]. U poređenju sa temperaturama kod reakcija u tečnoj fazi, za reakcije u gasnoj fazi su neophodne više temperature za nastajanje katalitički aktivnih vrsta.

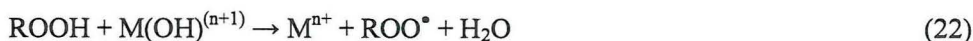
2.2.9. Uticaj jona metala na oksidaciju cikloheksana

Joni metala uglavnom su inicijatori autooksidacije i kao takvi dovoljni su u veoma malim količinama (nekoliko ppm) da bi inicirali reakciju. Izbor jona metala za oksidaciju u tečnoj fazi ograničen je na one jone koji postoje u dva valentna stanja i koji imaju približno istu stabilnost u oksidacionom mediju, npr. jonski parovi $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ i $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ i $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ i $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ koji se ređe koriste. Kobalt je veoma važan katalizator za homolitičke oksidacije zato što Co^{3+} ima dovoljan oksidacioni potencijal da oksiduje ugljovodonike prema reakcijama:



U nepolarnim rastvaračima kao što su ugljovodonici gornji proces se ne odigrava prenosom liganda ili jona nego transferom elektrona. Transfer elektrona je značajno sporiji od prenosa liganda, ali brži od termalne dekompozicije. [105]

U slobodnoradikaliskim autooksidacijama kataliza uključuje delovanje jona metala u dekompoziciji ROOH u radikale po Haber-Weiss mehanizmu [106]:



Kao što se vidi iz prikazanih reakcija, raspadanjem hidroperoksida nastaju reaktivni slobodni radikali koji se uključuju u proces propagacije slobodnoradikaliskih reakcija. Kataliza u ovakvim slučajevima dovodi do ubrzanja reakcije dok je uticaj na selektivnost mnogo manji.

U nepolarnom medijumu joni metala mogu da deluju i kao inhibitori, jer tada dolazi do kompleksiranja jona metala sa hidroperoksidima. Takođe u reakcijama u kojima joni metala reaguju sa slobodnim radikalima, dajući proizvode doći će do usporavanja reakcije. doći će do inhibiranja reakcije. [107,108]

2.2.10. Kinetički modeli oksidacije cikloheksana

U radu Khar'kova [4] primenjen je model od devetnaest reakcija za parcijalnu oksidaciju cikloheksana u tečnoj fazi. Model se odnosi na početnu fazu procesa u kojoj konverzija ne prelazi vrednost od 8%. U kasnijim fazama procesa, pri većim konverzijama, dolazi do izmene slobodnih radikala i pojave većeg broja sporednih reakcija. Model koji uključuje reakcionu kinetiku i transfer mase u katalitičkoj oksidaciji cikloheksana sa kobalt- i hrom-naftenatom u laboratorijskom i industrijskom reaktoru predstavljen je od strane Pohoreckog. [5] Model i simulacija industrijskog 'Cyclopol' procesa predstavljeni su od strane istih autora. [109] Mikro dinamika s osvrtnom na transfer mase (gas-tečnost) na granici faza i njegov uticaj na prinos i selektivnost za dva teorijska oblika mehurića predstavljeni su od strane Khinast-a. [110] Ukoliko poredimo čvrsti katalizator sa klasičnim homogenim katalizatorom, razlike u reakcionoj kinetici mogu biti indicacija različitih reakcionih mehanizama. Razlike su istovremeno povezane sa efektima adsorpcije-desorpcije i difuzije na makroporoznim nosačima. [111] Protočni višesektorski reaktori i njihova korelacija sa dobro dizajniranim laboratorijskim reaktorima su od suštinske važnosti za povećanje efikasnosti i optimizaciju procesa, koja uključuje modelovanje reakcione kinetike postojećeg mehanizma i efikasnosti transfera mase. [112]

2.2.11. Heterogeni katalizatori za parcijalnu oksidaciju cikloheksana

Heterogeni katalizatori za parcijalnu oksidaciju cikloheksana predstavljaju okside metala ili katjone metala i komplekse vezane u neorganske matrikse, kao što su npr. aluminofosfati, zeoliti, aktivni ugalj, silika, alumina itd. Organski matriksi za koje su metalni joni vezani koordinativno ili jonski se mnogo ređe koriste kao heterogeni katalizatori.

Aluminofosfatna molekulska sita (AlPO) su interesantna u ispitivanju strukturnih efekata katalizatora i supstrata. AlPO-36 (veličine pora 0,65x0,75 nm) sa aktivnom komponentom Co(III) ili Mn(III) predstavlja efikasan katalizator za oksidaciju cikloheksana, dok je AlPO-18 (0,38 nm) nedostupan za molekule cikloheksana [113], ali zato veoma efikasan u oksidaciji linearnih alkana [114]. Veliki broj molekulskih sita sa različitim metalima u svojoj strukturi testirani su u reakciji parcijalne oksidacije cikloheksana, pri čemu su se kisela molekulska sita pokazala manje aktivna u reakciji oksidacije. [115] Ponekad je značajno optimizovati veličinu i oblik pora, s obzirom na reaktante i proizvode, da bi reakcija bila efikasna i sa visokom selektivnošću. [116] Pomenuti katalizatori pokazuju uspešnu primenu kao aktivni heterogeni katalizatori za autooksidaciju i mogu se porediti sa klasičnim homogenim kobalt-naftnatnim katalizatorom.

Koristeći CoAPO-5, Vanoppen i Jacobs [111] su ispitivali oksidaciju cikloheksana pod pritiskom kiseonika na temperaturi od 418 K i istraživali raspodelu proizvoda oksidacije. U ovim eksperimentima, konverzija je održavana na 3,5 %. Zapaženo je da se povećanjem sadržaja kobalta na katalizatoru, povećava se brzina razgradnje cikloheksilhidroperoksida sve do krajnjih proizvoda oksidacije. Efikasnost oksidacije zavisi od odnosa Co(II)/Co(III). Ukoliko su prisutni Co(II) joni i slabo vezani protoni, katalizator će pokazivati visoku efikasnost u kiseljoj katalizi. S druge strane, ukoliko Co(III) joni preovlađuju, katalizator će pokazivati dobre rezultate u oksidaciji različitih supstrata u prisustvu molekuskog kiseonika. Reakcija se može izvoditi u sirćetnoj kiselini ili u odsustvu rastvarača (u ovom slučaju je potreban veći pritisak kiseonika). Veoma selektivni sistem za dobijanje cikloheksanona i cikloheksanola, koristeći CoAPO-36, sa kiseonikom na pritisku od 1,5 MPa i temperaturi od 423 K za prvih 8 h reakcije primenio je Sankar [95]. Nakon 16 h, konverzija je dostigla vrednost od 9,6 % sa TON od 166.

Sistem je zadržao aktivnost posle ovog perioda, ukazujući da. kiseline nisu sposobne da blokiraju aktivne centre na katalizatoru.

Molekulska sita kao što su zeoliti ili MCM-41, najpovoljnija su za razvoj tzv. „*brod u boci*“ katalizatora. Zbog svoje visoke katalitičke aktivnosti i selektivnosti ftalocijanini i porfirinski kompleksi se najčešće upotrebljavaju kao aktivni centri. Ftalocijaninski ligandi sa elektron akceptorskim grupama, kao što su -Cl ili -NO₂ pokazuju veću stabilnost u reakcijama oksidacije. Kompleksi bakra, gvožđa i kobalta pokazuju visoku efikasnost u autooksidaciji cikloheksana sa ili bez TBHP. S druge strane, zeolit Y izmenjen aktivnim jonima metala pokazuje visoku selektivnost i aktivnost u oksidaciji cikloheksana [117,118].

Zeoliti sa visokim sadržajem silicijuma i materijali na bazi SiO₂ koji imaju hidrofobni karakter favorizuju adsorpciju ugljovodonika, npr. cikloheksana. Zbog svoje hidrofobnosti, nosači nemaju afinitet prema oksidativnim produktima, koji se ubrzo posle stvaranja desorbuju sa katalitičkih centara. Na taj način je smanjena over-oksidacija produkata i zadržana visoka selektivnost. Primer ovakvih sistema su (Ti, Al) zeoliti, koji imaju istu hidrofobnost kao kristalni TS-1. Ovi sistemi mogu da oksiduju cikloheksan i veće supstrate sa O₂ u prisustvu TBHP. Ipak, efikasnost ovakvih sistema je obično mala [119]. Kristalni nosači koji se mogu koristiti su metalni alumofosfati (MAPO, Mn, Cr, Co, Fe, Cu i V). Oni se mogu dobiti direktno dodavanjem izvora metala u gel tokom pripreme. Zeolit koji sadrži elementarno zlato Au/ZSM-5 pominje se kao efikasan katalizator za oksidaciju cikloheksana kiseonikom bez prisustva rastvarača. [120] Isti autori porede ovaj katalizator sa MCM-41 modifikovani zlatom [121,122] i bizmutom [123] i pokazuju da katalizator Au/ZSM-5 pokazuje najvišu vrednost konverzije. Cirkonijumski kompleks na modifikovanom silika gelu pokazuje visoku selektivnost prema cikloheksanolu kao glavnom proizvodu. [124] Međutim, poseban kritički osvrt na katalizatore sa zlatom daju Hereijgers i Weckhuysen [125] navodeći da nisu toliko aktivni posebno kada se porede sa homogenim Co²⁺ katalizatorom, odnosno inicijatorom u količini od 1,5 ppm.

Poseban doprinos parcijalnoj oksidaciji cikloheksana kiseonikom iz vazduha pod blagim uslovima u sistemima bez rastvarača, kokatalizatora i inicijatora imaju radovi Guo-a i ostalih. U ovim radovima kao katalizatori korišćeni su metaloporfirini kobalta, mangana i gvožđa. [126,127]

Organski nosači su retko korišćeni, ali su perspektivni u smislu lakše funkcionalizacije i modifikacije samog nosača. [128] Homogeni i umreženi polimeri sa koordinaciono vezanim jonima metala ili metalima su od posebnog interesa. [129] Kobalt

vezan u kompleks sa Schiff-ovom bazom na makroporoznom umreženom kopolimeru stiren-divinilbenzenu pokazuje zadovoljavajuću aktivnost. Kod ovog katalizatora aktivni metal ne prelazi u tečnu fazu i ne dolazi do stvaranja kiselina kao proizvoda reakcije. [130] Co(II) i Pd(II) vezani u kompleks sa Schiff-ovom bazom na modifikovanom aminopolisaharidu kao nosaču pokazuju visoku selektivnost i TON. [131] Deo preglednog rada posvećen je problematici oksidacije cikloheksana Schiff-ovim bazama i njihovim kompleksima vezanim za polimere kao nosače [132].

Oksidacija cikloheksena na polistiren-bipiridin (oksim, fenantrolin)-Ni(II), pokazuje različitu selektivnost za različite ligande. [133] Karbamatzivani modifikovani silika gel sa vezanim kompleksom $[VO(ma)_2]$ testiran je na različitim temperaturama, pritiscima i ispitan je uticaj reakcionog vremena na parcijalnu oksidaciju cikloheksana. [134]

2.2.12. Analitičke metode u ispitivanju parcijalne oksidacije cikloheksana

Parcijalnom oksidacijom cikloheksana atmosferskim kiseonikom kao glavni proizvodi nastaju cikloheksanon (Chn), cikloheksanol (Chl) i cikloheksilhidroperoksid (Chhp). Od sporednih proizvoda u značajnijim količinama nastaju CO_2 i CO koji izlaze iz reaktora kao gasna faza zajedno sa neutrošenim kiseonikom i azotom. Ostali sporedni proizvodi koje je važno pomenuti su: monokarbonske kiseline sa dužinom lanca od jednog do šest C-atoma i dikarbonske kiseline sa dužinom lanca do šest C-atoma, cikloheksil estri pomenutih kiselina, hidroksi kiseline, laktoni, aldehidi, alkoholi itd.

Najčešće korišćene analitičke metode u ispitivanju parcijalne oksidacije cikloheksana su: gasna hromatografija (za stabilna isparljiva jedinjenja), tečna hromatografija (za hidroperokside i neisparljiva jedinjenja), ESR, hemiluminescencija i UV apsorpcija za slobodne radikale. Kvantitativno određivanje svih komponenti u reakcionoj smesi predstavlja kompleksan zadatak. Intermedijeri koji nastaju tokom reakcije ponekad nastavljaju da reaguju i nakon uzimanja uzorka. Takođe ponekad je potrebno i precizno odrediti veoma male količine proizvoda, jer iz razlike u sadržaju reaktanata, koji su često jedina komponenta početne reakcione smese, nije moguće dobiti precizne vrednosti konverzije.

Sadržaji Chl i Chn uglavnom se određuju gasnrohromatografskim (GC) tehnikama, ali viši sadržaji Chhp komplikuju ovu analizu, jer se tokom GC analize Chhp raspada na Chl i Chn i tako daje nerealne vrednosti njihovih koncentracija.

Na pakovanim kolonama Chhp se raspada približno u odnosu (Chn:Chl) 1:1, međutim ukoliko odnos nije poznat neophodno ga je odrediti preliminarnom gasnrohromatografskom analizom čistog Chhp ili odrediti sadržaj Chhp jodometrijskom titracijom pri čemu je nepoželjno prisustvo ometajućih supstanci koje bi vezivale ili izdvajale jod.

Cikloheksilhidroperoksid je glavni stabilan intermedijer (na sobnoj temperaturi) koji nastaje slobodnoradikalskom oksidacijom cikloheksana. Potvrda nastajanja cikloheksilhidroperoksida urađena je na primeru oksidacije cikloheksana u Gif sistemu iz ^{13}C NMR spektra. [135] Određivanje peroksida i hidroperoksida HPLC metodama uglavnom se zasniva na derivatizaciji ili reakciji na izlasku iz hromatografske kolone, jer postojeći detektori nisu pogodni za detekciju ovih jedinjenja. Tako je moguće kvantitativno odrediti različite organske perokside. [136] Kvalitativan uvid o broju i vrsti (hidroperoksidi, peroksidi, H_2O_2 , perkiseline itd.) može da se dobije papirnom hromatografijom ili hromatografijom na silika gelu. [137] Polarografsko određivanje peroksida omogućava nezavisnu kvantifikaciju H_2O_2 i organskih peroksida. Međutim organski peroksidi imaju veoma bliske polutalase potencijale tako da je njihova detekcija i pojedinačno određivanje nije moguće. [138,139] Spektrofotometrijske metode omogućavaju određivanje ukupnih peroksida korišćenjem različitih reagenasa. [140] Najzastupljenija metoda za određivanje cikloheksilhidroperoksida tokom oksidacije cikloheksana je gasnrohromatografska metoda koja se zasniva na redukciji cikloheksilhidroperoksida u cikloheksanol koristeći trifenilfosfin, ili neki drugim pogodnim reagensom. [141,142] Ovaj postupak omogućava kvantitativno određivanje organskih peroksida koji se raspadaju tokom gasnrohromatografske analize. Redukcijom LiAlH_4 , redukuju se peroksidi, ketoni i kiseline, a dobijaju se odgovarajući alkoholi pogodni za GC-MS analizu. Derivatizacija N-metil-N-(trimetilsilil)-trifluoroacetamidom (MSTFA) je jedna od metoda koje se primenjuju u cilju određivanja što više komponenata koristeći gasnu hromatografiju. Koncentraciju cikloheksilhidroperoksida tokom reakcije moguće je pratiti kalorimetrijski, hemiluminescencijom [143] i infracrvenom spektroskopijom [144].

2.3. Predmet i cilj istraživanja

Oksidacija cikloheksana je industrijski proces dobijanja smese cikloheksanola i cikloheksanona. Proizvodi se najvećim delom koriste za proizvodnju adipinske kiseline i kaprolaktama koji se uglavnom prerađuju u najlon-6,6 i najlon-6. Zbog niske konverzije ovaj proces predstavlja jedan od najneefikasnijih komercijalnih procesa. Da bi se zadržala selektivnost prema cikloheksanonu (Chn), cikloheksanolu (Chl) i cikloheksilhidroperoksidu (Chhp) od 80-85%, konverzija se održava u granicama (4-6) %, Kao katalizatori, odnosno inicijatori koriste se homogeni rastvori kobalt- ili hrom-naftenata ili oktoata. Kao odgovor na zahteve savremene industrije prvenstveno o ekonomskoj dostupnosti i ekološkoj prihvatljivosti novija istraživanja iz oblasti katalize i višefaznih sistema daju prednost heterogenim nad homogenim katalizatorima.

Osnovni naučni cilj doktorske disertacije je testiranje aktivnosti i selektivnosti heterogenih katalizatora, prvenstveno polimera poli(4-vinilpiridin-*ko*-divinilbenzena) modifikovanog jonima metala kobalta, hroma, gvožđa i mangana, u reakciji parcijalne oksidacije cikloheksana kiseonikom iz vazduha.

Ovaj proces se odvija autokatalitički i bez prisustva katalizatora, ali sa manjim prinosima. Upravo kompleksnost procesa u prisustvu katalizatora diktira zadatke istraživanja. Istraživanja obuhvataju ispitivanje uticaja nosača, sadržaja i vrste jona na aktivnost i selektivnost, kao ispitivanje uloge katalizatora u pomenutom procesu. Praćenjem kinetike reakcije, selektivnosti, uticaja strukture površine i neposrednog okruženja aktivnog jona metala na katalizatoru, dobija se potpunija slika o ulozi katalizatora u ovom procesu.

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1. Sinteza katalizatora

Početne komponente za pripremu katalizatora su polimer kao nosač i kobalt(II)-nitrat kao izvor jona kobalta (aktivna komponenta). Katalizatori su pripremljeni od polimera, poli(4-vinilpiridin-*ko*-divinilbenzena), kao nosača i etanolnog rastvora kobalt(II)-nitrata heksahidrata.

U cilju određivanja kapaciteta polimera prema jonima kobalta pripremljeni su etanolni rastvori koncentracije od 0,0005 mol/L do 0,1 mol/L, zapremine 10 mL, a zatim je masa od 0,100 g polimera dodata u svaki od rastvora. Koncentracije kobalta su merene nakon 2h, 4h, 6h, na UV/VIS spektrofotometru Anathelie Advanced 5 firme Secomam na talasnoj dužini od $\lambda = 514,5$ nm [145]. Na osnovu ovih merenja određeni su uslovi sinteze katalizatora.

Kao polimerni nosač korišćen je Reillex-425, polimer 4-vinilpiridina, kopolimerizovanog sa 25% (divinilbenzen/4-etilstiren u odnosu 4:1). Teorijska vrednost piridina na polimeru je 7,14 mmol/g dok kapacitet prema hidronijum jonu iznosi 5,6 mmol/g. [146]

Kobalt je nanet iz etanolnih rastvora kobalt(II)-nitrata različitih koncentracija dobijenih odmeravanjem poznatih zapremina (3,50; 17,00; 45,00; 100,00; 200,00 mL) rastvora kobalt(II)-nitrata koncentracije 0,0525 mol/L (radni rastvor) i razblaživanjem do 100 mL za prva tri rastvora. Koncentracija kobalta u radnom rastvoru određena je kompleksometrijski [147]. Pored toga, urađena je i voltametrijska provera koncentracije kobalta u rastvoru i filtratu [148]. Rezultati ovih određivanja su u potpunoj saglasnosti. Masa kobalta u rastvorima bila je 11, 52, 139, 309, 618 mg. U tako pripremljene rastvore dodato je 10,00 g čvrstog polimera. Nakon mešanja, koje je trajalo 4 h, rastvor sa polimerom je proceden, a polimer je ispran tri puta sa po 20 mL etanola i sušen na 140 °C preko noći. Sadržaj kobalta na polimeru izračunat je iz razlike mase kobalta u početnom rastvoru i mase kobalta u filtratu, što je provereno gore navedenim metodama. Kod prva četiri rastvora vezivanje kobalta bilo je kvantitativno. Ovako dobijeni polimerni katalizatori označeni su CoPVP i brojevima od 0 (katalizator sa najmanjim sadržajem kobalta) do 4 (katalizator sa najvišim sadržajem kobalta)

Pored ovih katalizatora, sintetisani su i katalizatori koji sadrže jone metala gvožđa, hroma i mangana. MnPVP je sintetisan iz alkoholnog rastvora mangan(II)-nitrata, dok su katalizatori CrPVP i FePVP sintetisani iz vodenih rastvora hrom(VI)-oksida odnosno gvožđe(III)-nitrata. Sadržaj jona metala na polimeru je prikazan u Tabeli 1.

Pored pomenutog komercijalnog polimera sintetisan je polimer sa 20% divinilbenzena kao umreživača i 80% 4-vinilpiridina: Na ovaj polimer je nanešen kobalt iz alkoholnog rastvora kobalt(II)-nitrata i dobijeni katalizator označen je sa CoPVP30.

Pripremljen je i katalizator sa nosačem Amberlite 200 koji je nakon sušenja sadržavao 4,66 % kobalta, označen je kao CoAM4.

Sastavi katalizatora sa gvožđem, hromom i manganom, određeni su indirektno na već pomenut način, pomoću atomske apsorpcione spektrofotometrije, i prikazani u Tabeli 1. Voltametrijska merenja, vršena su na polarografu Metrohm model 757 VA Computrace firme Metrohm, sa svrhom određivanja kobalta u filtratu zaostalom nakon ispiranja i nanošenja jona metala na polimer. U cilju ispitivanja gubitka aktivne komponente, odnosno jona kobalta, sa katalizatora i njegovog prelaska u tečnu fazu tokom reakcije oksidacije korišćena je ICP-OS tehnika na aparatu iCPA 6500 Spectrometer duo Thermo Scientific. Za ovu svrhu uzimali smo uzorak (oko 10 g reakcione smese) u 80 min i 120 min reakcije na temperaturi od 150 °C.

Tabela 1 Sadržaj jona metala na katalizatoru

kat. \metal	M, [mas.%]	M/Py, [mol.%]
CoPVP0	0,11	0,32
CoPVP1	0,52	1,59
CoPVP2	1,39	4,21
CoPVP3	3,08	3,92
CoPVP4	5,72	17,30
CrPVP	5,03	17,12
FePVP	3,70	11,75
MnPVP	2,39	7,75
CoPVP30	2,24	6,77
CoAM4	4,66	-

M/Py-Metal/piridin odnos izračunat iz teorijske vrednosti količine piridina.

3.2. Karakterizacija katalizatora

Infracrveni spektri polimera, kao i katalizatora sa različitim sadržajima kobalta, snimljeni su na Nicolet Avatar 320 FTIR spektrometru sa rezolucijom od 2 cm^{-1} u oblasti od 4000 do 250 cm^{-1} , kao KBr disk u oblasti 2000 do 400 cm^{-1} i kao nujol pasta između dva KBr prozora. Uzorci su pripremljeni u razblaženju 1% za KBr disk (2 mg u 150 mg KBr) i 4% suspenzija u nujolu. ATR FTIR spektri snimljeni su u oblasti $(4000-400)\text{ cm}^{-1}$ sa Thermo Nicolet 6700 FTIR spektrometrom rezolucije 2 cm^{-1} , pomoću Smart Orbit diamond (Attenuated Total Reflectance-ATR) dodatka. Ova snimanja su urađena u cilju proučavanja strukture aktivnog centra na osnovu interakcija jona metala sa polimernim nosačem. Dodatna snimanja u različitom medijumu rađena su zbog „pokrivanja“ cele oblasti i radi eventualne eliminacije matriks efekta koji bi mogao da utiče na izgled spektra, a prema tome i na interpretaciju strukture kompleksa.

Specifične površine i raspodele pora do 50 nm određivane su na sorptomatu Sorptomatic 1990 Thermo Finningen na $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ (u tečnom azotu) nakon vakumiranja uzoraka na $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ tokom 10 h . Da bi dobili podatke o porama iz cele oblasti (mikro, mezo i makro oblast), koristili smo i živinu porozimetriju, koja pokriva oblast mezo i makro pora. Određivanje raspodele pora većih od $7,5\text{ nm}$ vršeno je na živinom porozimetru Porosimeter 2000 Carlo Erba sa makropornom jedinicom Macropores unit 120 Carlo Erba.

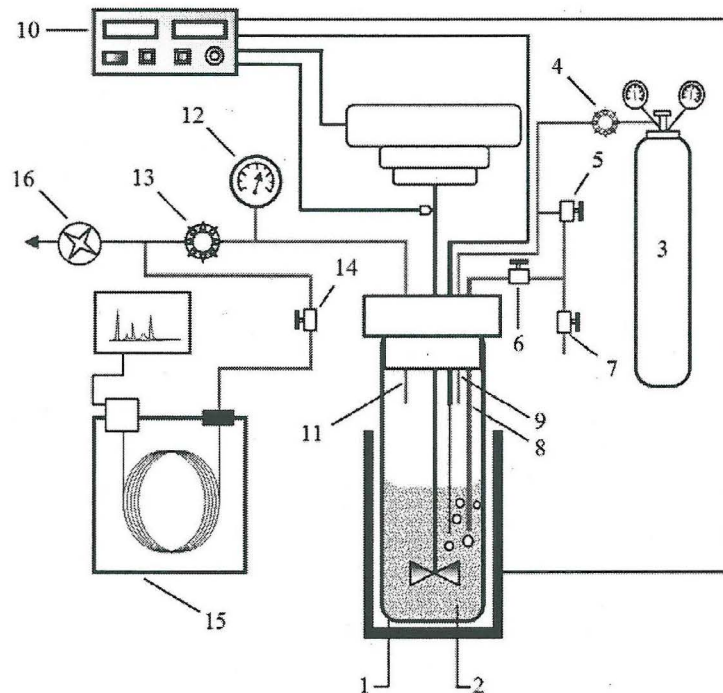
TG-DTA analiza urađena je na instrumentu Lineseis System 2000 u atmosferi vazduha sa brzinom zagrevanja od $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ u cilju ispitivanja termičke stabilnosti polimera u oksidacionim uslovima.

SEM-EDS analiza urađena je na instrumentu JSM-6460LV JEOL kontrolisanim programom za prikupljanje i obradu podataka na uvećanjima od 50X do 100000X posle naparavanja uzorka zlatom, a mikroanaliza je rađena na površini od $1\text{ }\mu\text{m}$ sa ubrzavajućim potencijalom X-zračenja od 25 eV . Analizirana je spoljašnjost i unutrašnjost čestice (na lomljenim zrnima) katalizatora, a određivani su C, O, N i Co.

3.3. Uslovi ispitivanja aktivnosti katalizatora i opis aparature

Aktivnosti katalizatora u reakciji parcijalne oksidacije cikloheksana su ispitivane u metalnom reaktoru SS 316 i u istom reaktoru sa teflonskim umetkom. Reakcioni sistem se sastojao iz cikloheksana i katalizatora bez prisustva dodatnog rastvarača. Korišćena masa cikloheksana u metalnom reaktoru je 59,0 g, a u teflonskom reaktoru 35,0 g, dok je masa katalizatora varirana u rasponu od 0,2 g do 3,3 g. Ukoliko nije drugačije naznačeno, odnos katalizatora i cikloheksana za teflonski reaktor bio je 0,0143, a za metalni 0,025. Kao oksidans je korišćen kiseonik iz boce sa komprimovanim vazduhom, sa protokom od 0,100 L/min.

Aparatura na kojoj je ispitivana parcijalna oksidacija cikloheksana prikazana je na Slici 6. i sastoji se iz: centralnog reaktora "Autoclave Engineers" 100mL EZE-Seal, sa ili bez teflonskog umetka u kom je smešten osnovni reaktant (cikloheksan), cilindra sa vazduhom koji kontinualno snabdeva reaktor sa vazduhom odnosno kiseonikom pomoću slavine za regulaciju protoka gasa, regulatora pritiska u reaktoru koji se nalazi na izlazu i protokomera, Cole Parmer 32908-63, koji meri protok gasa na izlazu iz reaktora. Za kontrolu i regulisanje temperature kao i za kontrolu i regulisanje brzine mešanja, mešalice MagneDrive II, korišćena je kontrolna jedinica MCT-1002121 "Autoclave Engineers". Na liniji izlaza iz reaktora povezan je gasni hromatograf pomoću kojeg je merena koncentracija kiseonika, ugljen-monoksida, ugljen-dioksida i azota.



Slika 6. Prikaz aparature korišćene za parcijalnu oksidaciju cikloheksana. Aparaturu sačinjavaju: (1) reakcioni sud autoklava zapremine 100 ml, (2) katalizator i reakciona tečnost (cikloheksan), (3) boca vazduha pod pritiskom, (4) slavina za regulaciju protoka, (5,6,7) otvaračko zatvaračke slavine za uzimanje tečnog uzorka, (8) cev za uzimanje tečnog uzorka, (9) ulazna cev gasa za oksidaciju, (10) kontrolna jedinica za regulaciju temperature i brzine mešanja, (11) izlazna cev, (12) manometar, (13) regulator pritiska, (14) otvaračko zatvaračka slavina za uzimanje uzoraka gasa, (15) gasni hromatograf, (16) protokomer.

Parcijalna oksidacija cikloheksana je rađena u reaktoru sa kontinualnim mešanjem, zapremine 100 mL, sa ili bez teflonskog umetka uz konstantan protok vazduha kao oksidansa (obično 100 mL/min), na pritisku od 2,8 MPa. Izotermalni eksperimenti rađeni su na temperaturama od 130 °C do 170 °C u vremenu od 120 min sa zagrevanjem od oko 25 min do zadate temperature.

Urađeni su i eksperimenti sa različitim brzinama mešanja: 150, 250, 350 i 450 min⁻¹. Ova ispitivanja su rađena u cilju proučavanja efekata prenosa mase i toplote. Posebna pažnja usmerena je na procese difuzije kiseonika iz gasne faze u tečnu i na efekte spoljašnje difuzije jedinjenja iz tečne faze na površinu katalizatora. Tokom eksperimenata praćeni su sledeći parametri: temperatura, protok, brzina mešanja i pritisak. Iz reakcione

smeše uzimani su uzorci gasne faze približno na svakih 12 min, dok je tečna faza bila uzorkovana 4-5 puta tokom eksperimenta.

Testovi ispitivanja dekompozicije Chhp sa katalizatorima CoPVP4 i CrPVP, zatim ispitivanje uticaja dodatka Chhp i gasnohromatografsko ispitivanje raspadanja Chhp rađeni su sa Chhp dobijenim bez prisustva katalizatora ili uz prisustvo samo nosača PVP. Priprema je bila ista kao procedura za katalitičke testove: 35 g cikloheksana i 0,5 g PVP na temperaturi od 160 °C, s tim što je reakcija prekinuta u 90 min (reakciona smesa je uzorkovana i ohlađena). Tečnost je ekstrahovana vodenim rastvorom natrijum-hidrogenkarbonata da bi se uklonile slobodne kiseline, a zatim je osušena anhidrovanim magnezijum-sulfatom. Sastav ovako dobijene tečnosti je bio: Chhp=1%, Chl=0,3%, Chn=0,7% Ch=98%.

3.4. Određivanje sastava i sadržaja proizvoda parcijalne oksidacije cikloheksana

Tečna faza dobijena oksidacijom cikloheksana analizirana je gasnom hromatografijom, GC-MS i jodometrijskom titracijom; određivani su Chhp, Chn, Chl, kao glavne komponente i kiseline kao sporedni proizvodi. U gasnoj fazi određivani su ugljen-dioksid, ugljen-monoksid i kiseonik.

Za GC analizu osnovnih komponenti tečne faze korišćen je gasni hromatograf GC-8A sa pakovanom kolonom 10 % Carbowax 20M na Chromosorbu WAW, dužine 80 cm i plameno-jonizujući detektor. Temperatura kolone je bila 150 °C, injektora-140 °C, a kao noseći gas korišćen je azot. Za redukciju Chhp do Chl korišćen je trifenilfosfin (0,05 g za 0,5 ml uzorka), a analiza je rađena 30 min nakon dodatka trifenilfosfina.

Gasna hromatografija na kapilarnoj koloni rađena je na gasnom hromatografu Shimadzu-9A sa plameno-jonizujućim detektorom i split-splitless injektorom sa staklenim umetkom na Carbowax 20M kapilarnoj koloni dužine 30m x 0,25mm i debljine filma od 0,25 μ m. Uslovi pod kojima su rađene analize na ovoj koloni bili su: temperaturni program 2 min na temperaturi 60 °C, zagrevanje brzinom od 12 °C/min do 90 °C, na temperaturi od 90 °C 8 min, a zatim istom brzinom zagrevanje do 185 °C i konačnih 8 min na temperaturi od 185 °C. Kao noseći gas koristili smo He pod pritiskom 1,5 bar (protok 1 mL/min).

Kvantitativna gasnohromatografska određivanja rađena su metodom korekcionih faktora i metodom internog standarda uz konstrukciju kalibracione krive. Kao interni

standard koristili smo butanol i amil alkohol. Injektirana zapremina uzorka za analizu je iznosila 0,4 μ L.

Na istoj koloni rađena je i GC-MS analiza na gasnom hromatografu Hewlett Packard 5890 sa masenim detektorom MSD 5970.

Sadržaj proizvoda reakcije u gasnoj fazi i sadržaj kiseonika u izlaznom gasu određivan je gasnohromatografski pomoću dve kolone: Molecular Sieve 5A kolone, dužine 2 m, potrebne da bi se razdvojili kiseonik i azot i Hayesep A kolone dužine 1,4 m, koja je imala svrhu razdvajanja ugljen-dioksida od ostalih gasnih proizvoda, pošto kolone na bazi molekulskih sita adsorbuju CO₂. Ove analize su urađene na GC Perkin-Elmer F-33 opremljenim sa TCD (termoprovodljivi detektor). Kalibracija sadržaja gasova (O₂, CO₂, CO, N₂) rađena je pomoću gasne smese Scotty II, proizvođača Supelco.

Za analizu ovih neorganskih gasova koristili smo već pomenute kolone povezane na sledeći način: na izlaz iz injektora je povezana prva kolona Hayesep A, čiji je drugi kraj vezan za ulaz u prvu ćeliju detektora, dok je druga kolona, Molecular Sieve 5A vezana na izlaz iz ove ćelije detektora, a njen drugi kraj na ulaz u drugu ćeliju ovog detektora (Slika 5). Ovakav postupak omogućava jedno uzorkovanje za jednu analizu svih proizvoda, a zahteva nešto dužu kolonu (Molecular Sieve 5A). [149] Gasnohromatografski uslovi pod kojima je vršena hromatografija na ovom instrumentu bili su: kolona 80 °C, detektor 50 °C, injektor 100 °C, noseći gas H₂ sa protokom 30 mL/min.

Jodometrijska titracija je rađena nakon 30 minuta u kiseloj sredini (3%-tna sirćetna kiselina) uz višak kalijum-jodida i nekoliko kapi 2%-tnog rastvora amonijum-molibdata sa rastvorom natrijum-tiosulfata koncentracije 0,0100 mol/L.

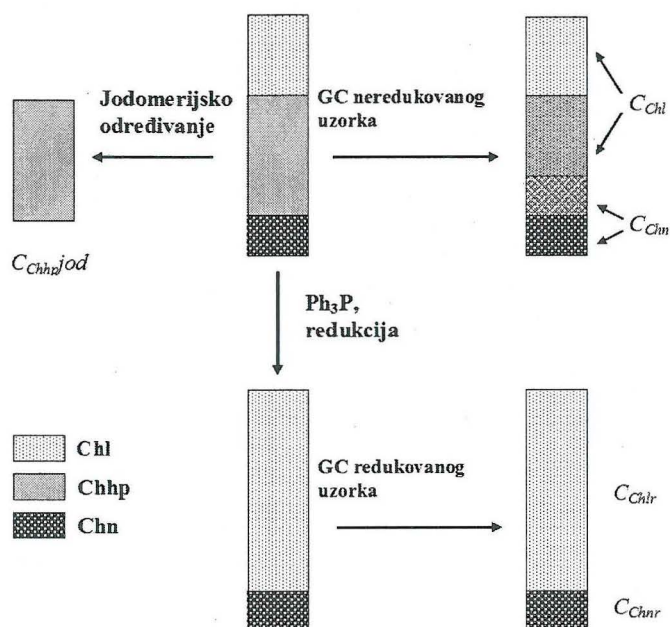
Kiseline su određivane volumetrijskom titracijom standardnim rastvorom NaOH koncentracije 0,1 mol/L i 0,0180 mol/L uz timol-plavo kao indikator. Reakciona smesa uzimana je na kraju reakcije i ekstrahovana vodom, zatim titrovana koncentrovanijim rastvorom natrijum-hidroksida, a uzorci od 0,5 mL uzimani tokom reakcije titrovani su razblaženijim rastvorom.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. Određivanje proizvoda parcijalne oksidacije cikloheksana

Zbog specifičnosti gasnohromatografske analize i značaja dobijenih rezultata za ispitivanje autokatalitičke i katalitičke reakcije, kao i efekata katalizatora na aktivnost i selektivnost potrebno je dodatno opisati ovaj postupak.

Parcijalnom oksidacijom cikloheksana atmosferskim kiseonikom kao glavni proizvodi nastaju cikloheksanon (Chn), cikloheksanol (Chl) i cikloheksilhidroperoksid (Chhp). Sadržaji Chl i Chn uglavnom se određuju gasnohromatografskim (GC) tehnikama, ali viši sadržaji Chhp komplikuju ovu analizu jer se tokom GC analize Chhp raspada na Chl i Chn i tako daje nerealne vrednosti njihovih koncentracija (Slika 7). Koncentracija Chhp je od suštinskog značaja za proučavanje kinetike reakcija pošto je on ključni intermedijer na osnovu koga se može doći do zaključaka o aktivnosti katalizatora.



Slika 7. Šematski prikaz razlaganja Chhp u GC koloni i postupka određivanja Chhp nakon njegove redukcije sa Ph₃P u Chl.

4.1.1. Analiza glavnih proizvoda oksidacije gasnom hromatografijom na pakovanoj koloni

Na pakovanim kolonama Chhp se raspada približno u odnosu (Chn:Chl) 1:1. Ukoliko odnos nije poznat potrebno ga je prethodno odrediti gasnohromatografskom analizom čistog Chhp. Međutim, čist Chhp je veoma teško sintetisati i sačuvati pa se primenjuje nešto drugačiji postupak. Chhp se dobija iz početne faze parcijalne oksidacije kada su prinosi mali, a visoka selektivnost prema Chhp.

Primenjena je sledeća procedura za određivanje sadržaja glavnih komponenti na pakovanoj koloni. Prvo je određen sadržaj Chhp jodometrijskom titracijom, pri čemu treba imati u vidu da je nepoželjno prisustvo supstanci koje bi vezivale ili izdvajale jod. Sledeći korak je gasnohromatografska analiza smeše pre i posle redukcije trifenilfosfinom (Ph₃P). [141,142] Ovaj postupak predstavljen je šematski na (Slici 7), a hromatogrami su prikazani na (Slici 8). Zahvaljujući činjenici da se redukcijom Chhp sa Ph₃P dobija samo Chl, a dobijena koncentracija Chn posle redukcije (C_{Chn}) predstavlja stvarnu koncentraciju Chn u rastvoru (jednačina 24), uz pomoć koje je moguće odrediti srednju vrednost konstante K_K , a zatim i koncentracije Chhp i Chl, (jednačine 25 i 26). Za određivanje odnosa u kom se Chhp raspada tokom GC analize merenja su vršena na uzorcima različitih koncentracija Chn, Chl, Chhp u cikloheksanu. Iz podataka za koncentracije Chhp dobijenih jodometrijskom titracijom i GC analizom neredukovanih i redukovanih uzoraka, dobijena je vrednost koeficijenta K_K (jednačina 23), a iz tih vrednosti izračunata prosečna vrednost koeficijenta, $\langle K_K \rangle$. Ova konstanta predstavlja udeo Chhp koji se pod datim uslovima raspada u Chn. Zatim je koncentracija C_{Chhp} određena iz prosečne vrednosti koeficijenta $\langle K_K \rangle = 0,41$ i GC analizom redukovanih i neredukovanih uzoraka. Jednom određena vrednost $\langle K_K \rangle$ može se koristiti u radu sa sličnim uzorcima i pod eksperimentalnim uslovima pod kojim je određivana K_K .

$$K_K = \frac{C_{Chn} - C_{Chnr}}{C_{Chhp} \cdot jod} \dots\dots\dots(23)$$

$$Chn = C_{Chnr} \dots\dots\dots(24)$$

$$C_{\text{Chhp}} = C_{\text{Chhp}}^{\text{jod}} \approx C_{\text{Chhp}}^{\text{kor}} = \frac{C_{\text{Chn}} - C_{\text{Chnr}}}{\langle K_K \rangle} \dots\dots\dots(25)$$

$$C_{\text{Chl}} = C_{\text{Chlr}} - C_{\text{Chhp}}^{\text{jod}} \approx C_{\text{Chlr}} - C_{\text{Chhp}}^{\text{kor}} \dots\dots\dots(26)$$

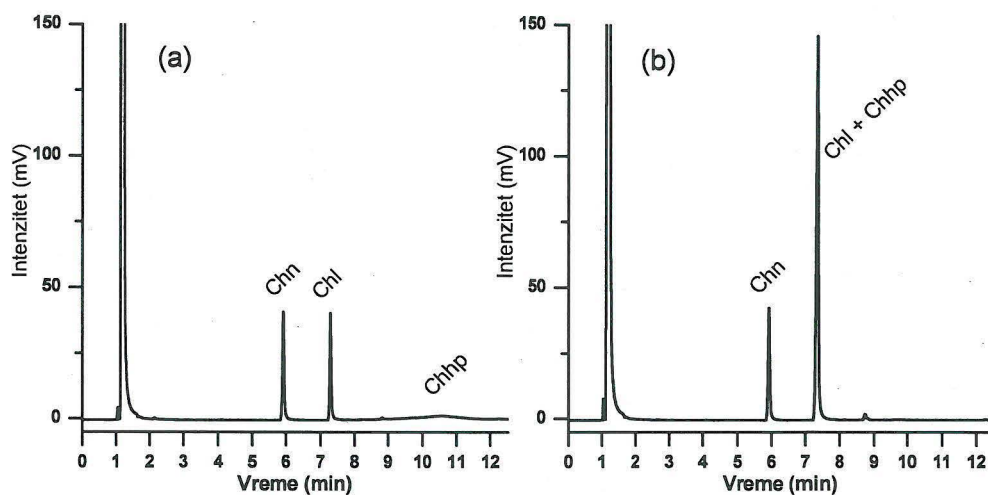
Potrebno je napomenuti da greška određivanja zavisi od razlike koncentracija cikloheksanona pre i posle redukcije, relativne greške određivanja Chn i relativne greške jodometrijskog određivanja Chhp, kao i da greška određivanja raste sa smanjenjem razlike između koncentracija Chn pre i posle redukcije (smanjenje koncentracije Chhp).

4.1.2. Analiza glavnih proizvoda oksidacije cikloheksana gasnom hromatografijom na kapilarnoj koloni

U slučaju kapilarnih kolona Chhp se ne raspada značajno tokom analize, pa je postupak jednostavniji, a samim tim i brži, tačniji i precizniji. Korekcije se vrše samo za vrednosti koncentracija Chl, dok se vrednosti za koncentracije Chn uzimaju nepromenjene iz GC analize. Međutim, direktno kvantitativno određivanje Chhp na kapilarnim kolonama nije moguće, jer Chhp daje široke hromatografske maksimume, pa je određivanje površine neprecizno (Slika 8a za retenciono vreme 10,5 min).

Sa hromatograma dobijenih na kapilarnoj koloni (Slike 8a i b) može se videti da posle redukcije maksimum koji pripada Chl raste, a da široki maksimum koji se javlja iza maksimuma Chl nestaje. Kontrola uspešnosti određivanja može se izvršiti na osnovu koncentracije Chn i na osnovu potpunog nestanka širokog maksimuma koji pripada Chhp, kao i na osnovu poređenja sa rezultatima jodometrijske titracije.

Za određivanje Chhp, Chn i Chl na kapilarnoj koloni dovoljna je samo redukcija sa Ph₃P, a koncentracija Chhp se izračunava iz razlike koncentracija Chl pre i posle redukcije. Vrednosti za koncentracije Chhp dobijene na ovaj način bolje se slažu sa vrednostima dobijenim jodometrijskom titracijom, a disperzija vrednosti je mnogo manja.



Slika 8. Hromatogrami uzorka reakcione smese koja sadrži Chhp, pre (a) i posle redukcije trifenilfosfinom (b).

Potrebno je napomenuti da se Chhp gotovo i ne raspada tokom GC analiza na kapilarnim kolonama dok se na pakovanim kolonama gotovo kvantitativno raspada. Razlog ovakvog ponašanja je u skladu sa činjenicom da je moguće raditi na nižim temperaturama ili temperaturskim programima na kapilarnim kolonama koje sadrže hemijski vezane tečne faze.

Jodometrijska titracija i gasna hromatografija se međusobno nadopunjuju. Pritom se jodometrijska metoda odlikuje većom osetljivošću, a GC metoda većom selektivnošću prema pojedinačnom peroksidu. Selektivnost GC metode u slučaju kapilarnih kolona pruža mogućnost uporednog određivanja većeg broja organskih hidroperoksida i peroksida. U slučaju određivanja sadržaja Chhp gasnohromatografski pomoću pakovanih kolona neophodna je i jodometrijska titracija. Osim toga, ukoliko se oksidacija cikloheksana vrši vodonikperoksidom, opisani postupci omogućavaju određivanje koncentracije Chhp kao i koncentracije vodonikperoksida u slučaju upotrebe kapilarnih kolona.

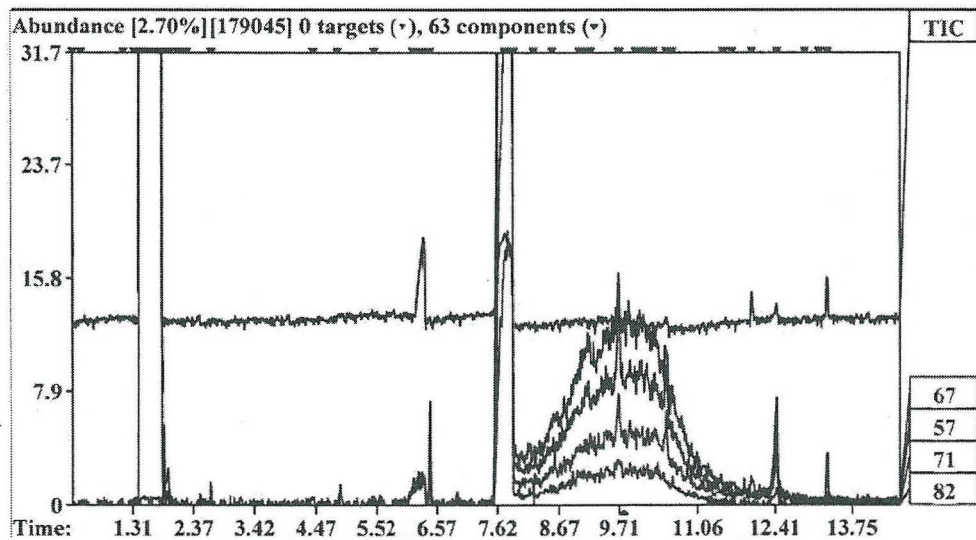
4.1.3. Kvalitativna analiza proizvoda oksidacije GC-MS tehnikom

Gasna hromatografija sa masenom spektrometrijom rađena je u cilju identifikacije proizvoda parcijalne oksidacije cikloheksana. Osim toga ova metoda primenjena je za identifikaciju Chhp i potvrda je rezultata navedenih u prethodna dva poglavlja.

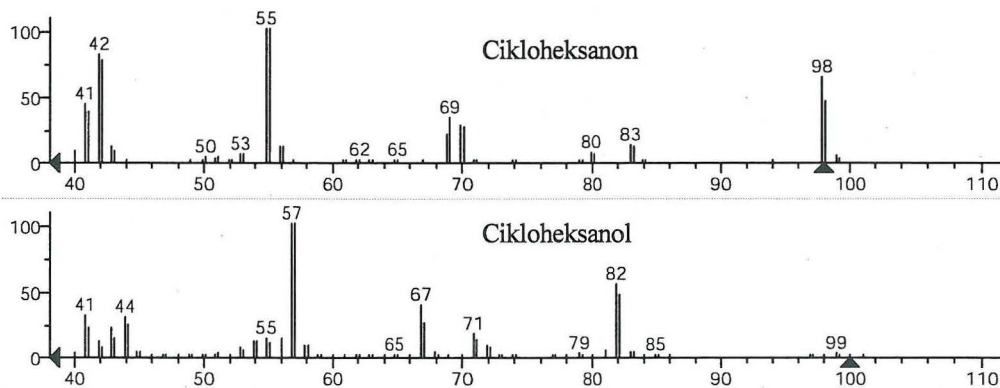
Identifikacija jedinjenja iz masenog spektra zasnovana je na poređenju spektara iz biblioteka sa spektrima dobijenim iz masenog spektrometra ili na osnovu karakterističnih m/z jonskih fragmenata. Za identifikaciju Chhp izdvojili smo karakteristične m/z jone i analizirali hromatograme karakterističnih m/z jona pošto nismo imali na raspolaganju toliko opširnu biblioteku masenih spektara. Dodatni problem je što ne postoji m/z signal koji odgovara vrednosti za molekulska masa Chhp, što je čest slučaj kod hidroperoksida i peroksida. Za identifikaciju nestabilnih hemijskih vrsta kao što su peroksidi, peroksidradikali i slične hemijske vrste potrebni su posebni eksperimentalni uslovi. [150]

Hromatogrami karakterističnih m/z vrednosti prikazani su na Slici 9, pri čemu je pojava većeg broja maksimuma na istom hromatogramu jedne m/z vrednosti posledica fragmentacije iste jonske vrste. To je u ovom slučaju alkoksidna-grupa (cikloheksiloksi) koja odgovara cikloheksanolu, cikloheksilestrima i Chhp. Poređenjem ovih hromatograma sa hromatogramom dobijenim za ukupnu jonsku struju (TIC) uočavamo povećanje intenziteta širokog maksimuma. Ovi maksimumi bi trebalo da odgovaraju m/z fragmentima koji potiču od Chhp ili Chl, a koji gotovo da se i ne uočavaju na hromatogramu ukupne jonske struje.

Poređenjem masenog spektra (m/z vrednosti) ovog maksimuma sa spektrima iz biblioteke (Slika 10) uočavamo da je spektar najbliži spektru cikloheksanola. Stabilniji hidroperoksidi imaju većinu zajedničkih m/z fragmenata i najbliži su masenom spektru odgovarajućeg alkohola.



Slika 9. Hromatogrami ukupne jonske struje (TIC) i hromatogrami karakterističnih jona, m/z vrednosti (57, 67, 71, 82).



Slika 10. Maseni spektri Chn i Chl. Svakom jonu (m/z) odgovaraju dve linije, jedna od jona čiste komponente iz biblioteke masenih spektara (levo) i druga od jona dobijenih u detektoru masa tokom gasnohromatografske analize (desno).

Analiza hromatograma specifičnih m/z fragmenata (Slika 9) odabranih iz masenog spektra cikloheksanola (Slika 10) upućuje na postojanje hidroperoksida. Na Slici 10 predstavljeni su dobijeni maseni spektri cikloheksanola i cikloheksanona. Zajedno sa njima dati su spektri čistih komponenti tako da svakom jonu (m/z) odgovaraju dve linije, jedna od jona čiste komponente preuzeta iz biblioteke masenih spektara (levo) i druga od jona dobijenih u detektoru masa tokom gasnohromatografske analize (desno). Na osnovu ovih

tvrdnji i činjenice da hromatogrami specifičnih jona posle redukcije uzorka sa Ph₃P ne sadrže pomenuti široki maksimum (Slika 8), zaključujemo da se radi o maksimumu Chhp. Oblik maksimuma je posledica specifične interakcije jedinjenja sa kolonom odnosno tečnom fazom. Od ostalih proizvoda određenih GC-MS analizama identifikovali smo jedinjenja na osnovu poređenja masenih spektara sa NIST bazom podataka (National Institute of Standards and Technology), a to su: butanol, pentanol, cikloheksil ester mravlje kiseline, butanska, pentanska i heksanska kiselina, kao i njihove cikloheksil estre, 1,2-cikloheksandiol i cikloheksan karboksilnu kiselinu.

4.1.4. Određivanje ostalih proizvoda parcijalne oksidacije cikloheksana

Od sporednih proizvoda u značajnijim količinama nastaju CO₂ i CO koji izlaze iz reaktora kao gasna faza zajedno sa neutrošenim kiseonikom i azotom. Ostali sporedni proizvodi koje je važno pomenuti a neke smo i identifikovali su: monokarbonske kiseline dužine lanca od jednog do šest C-atoma i dikarbonske kiseline dužine lanca do šest C-atoma, cikloheksil estri pomenutih kiselina, hidroksi kiseline, laktoni, aldehidi, alkoholi itd.

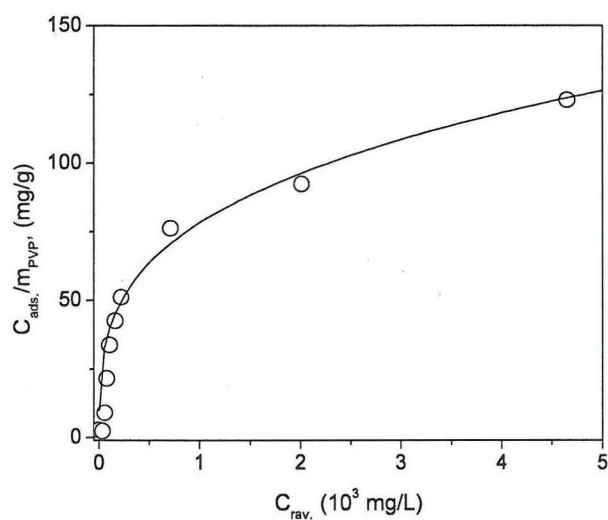
Kvantitativna analiza jedinjenja u tečnoj fazi pokazuje da ukupan sadržaj sporednih proizvoda koji mogu biti određeni direktnom GC analizom (estri, monokarbonske kiseline) ne prelazi 4 mol% od ukupne konverzije cikloheksana. Sadržaj jedinjenja koja nisu pogodna za GC analizu, od kojih su dikarboksilne kiseline prisutne u većoj količini, određivan je volumetrijskom titracijom sa standardnim rastvorom NaOH i računati su kao dikarbonske kiseline pri čemu ova vrednost nije prelazila 2 mol% od ukupne konverzije cikloheksana.

CO i CO₂ nastaju u značajnim količinama tako da ulaze u obračun za konverziju i ukupnu selektivnost, dok su vrednosti koncentracija slobodnih kiselina zanemarene.

4.2. Karakterizacija katalizatora

4.2.1. Sinteza katalizatora i određivanje količine jona kobalta vezanog za polimer PVP

U cilju određivanja adsorpcije jona iz rastvora i kapaciteta vezivanja jona kobalta za polimerni nosač, ispitan je uticaj koncentracije rastvora kobalt(II)-nitrata na masu vezanog kobalta na PVP. Na Slici 11 vidimo da se masa vezanog jona kobalta po gramu polimera povećava sa povećanjem ravnotežne koncentracije. Možemo uočiti postojanje dva nagiba na krivoj vezivanja jona kobalta na polimer, prvi, za niže koncentracije i drugi, za više koncentracije, pri čemu je prevojna tačka na oko 60 mg/g što iznosi približno 6 mas.% kobalta na polimeru.



Slika 11. Adsorpciona izoterma vezivanja jona kobalta za polimer. Masa kobalta izražena u mg po gramu polimera u funkciji od C_{rav} (ravnotežna koncentracija Co^{2+} u rastvoru). Freundlich-ova izoterma je prikazana linijom.

Ovaj način predstavljanja je uobičajen kod ispitivanja adsorpcionih fenomena (adsorpcione izoterme), a korišćen je za dobijanje podataka osnovnih parametra izoterme i za određivanje oblasti u kojima bi se mogla primeniti Langmuir-ova ili Freundlich-ova izoterma.

Kroz eksperimentalno dobijene tačke na Slici 11 provučena je kriva koja odgovara jednačini za Freundlich-ovu izotermu. Parametri za ovu jednačinu su $K=10$ i $1/n=0,3$, a jednačina je napisana u obliku:

$$c_{ads.}/m_{P4VP-DVB} = K \cdot c_{rav.}^{1/n},$$

gde $c_{ads.}/m_{P4VP}$ označava masu vezanog kobalta, [mg] po jedinici mase polimera, [g]. Konstanta K je adsorpcioni koeficijent i predstavlja količinu adsorbovane supstance na adsorbensu za jediničnu ravnotežnu koncentraciju, $c_{rav.}$ [mg/L]. Eksponencijalni faktor $1/n$ predstavlja meru heterogenosti površine i intenziteta adsorpcije. Što je vrednost bliža nuli to je površinska heterogenost veća (kao u našem slučaju); ukoliko je bliska jedinici radi se o normalnoj Langmuir-ovoj izotermi, dok više vrednosti indiciraju kooperativnu adsorpciju. [151]

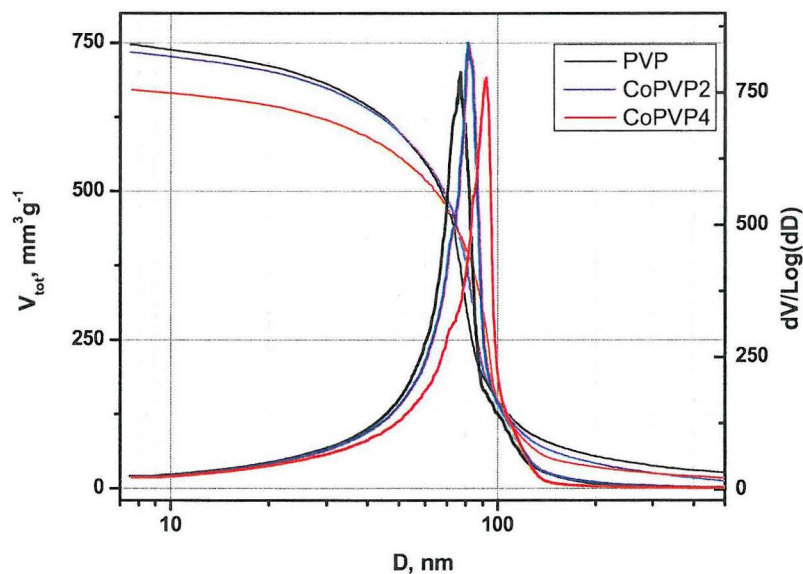
Ravnoteža u ovom sistemu se sporo dostiže pri čemu je ova izoterma snimljena na temperaturi od 20 °C nakon 4h. Mogući razlog za sporo uspostavljanje ravnoteže je taloženje i kristalizacija kobalt(II)-nitrata na polimeru i spora difuzija jona kroz pore i po površini.

Na osnovu svega iznetog, za polazne parametre sinteze katalizatora odabrani su uslovi pod kojima se dobijaju katalizatori sa sadržajem kobalta manjim od 6%.

4.2.2. Određivanje specifične površine i raspodele pora katalizatora

Za određivanje specifičnih površina i raspodele pora koristili smo dve metode: adsorpciono-desorpcione izoterme azota i metodu živine porozimetrije. Iz adsorpcionih izotermi azota izračunavali smo površine BET metodom i raspodelu pora veličine do 50 nm iz desorpcionog dela, a živinom porozimetrijom određivali smo površine i raspodelu pora prečnika preko 7,5 nm. Obe metode su nam bile potrebne da bi dobili podatke u celoj oblasti prečnika pora (mikro, mezo i makro pore).

Bez obzira na metodu određivanja dobijene vrednosti specifičnih površina za uzorke katalizatora iznose približno 50 m²/g (Tabela 2). Možemo reći da nanošenjem kobalt(II)-nitrata na polimer ne dolazi do značajnih promena u specifičnoj površini ovih uzoraka katalizatora.



Slika 12. Raspodela pora po prečniku dobijena metodom živine porozimetrije za polimer PVP i uzorke katalizatora.

Raspodela pora polimera i katalizatora dobijena metodom živine porozimetrije prikazana je na Slici 12. Možemo reći da su ovi katalizatori monoporozni sa širokom raspodelom pora. Prosečna vrednost prečnika pora za sam polimer i za sve uzorke katalizatora iznosi oko 85 nm (Tabela 2). Sa povećanjem sadržaja kobalta na polimeru prečnik pora se povećava.

Međutim, dobijene vrednosti treba uzeti sa rezervom, posebno kada imamo u vidu da vrednostima prečnika pora od 90 nm odgovara pritisak od oko 300 atmosfera koji deluje na čestice uzorka. Povećanje prečnika pora sa povećanjem sadržaja kobalta mogli bi da pripišemo i povećanju mehaničke stabilnosti, kompresibilnosti ili promeni ugla kvašenja žive, a naravno potpuno opravdano i stvarnom povećanju prečnika pora. U Tabeli 2 sumirani su rezultati teksturalnih svojstava nosača i katalizatora dobijeni merenjima fizisorpcije azota i živinom porozimetrijom za nosač i uzorke katalizatora. Površine ovih materijala su (50 - 60) m² g⁻¹. Zapremina mikropora je u oblasti od (22 - 25) mm³ g⁻¹ za sve uzorke. Srednji prečnik pora je oko 85 nm dok su pore u oblasti (70 - 100) nm za ispitivane katalizatore.

Tabela 2. Osnovna teksturalna svojstva nosača i katalizatora

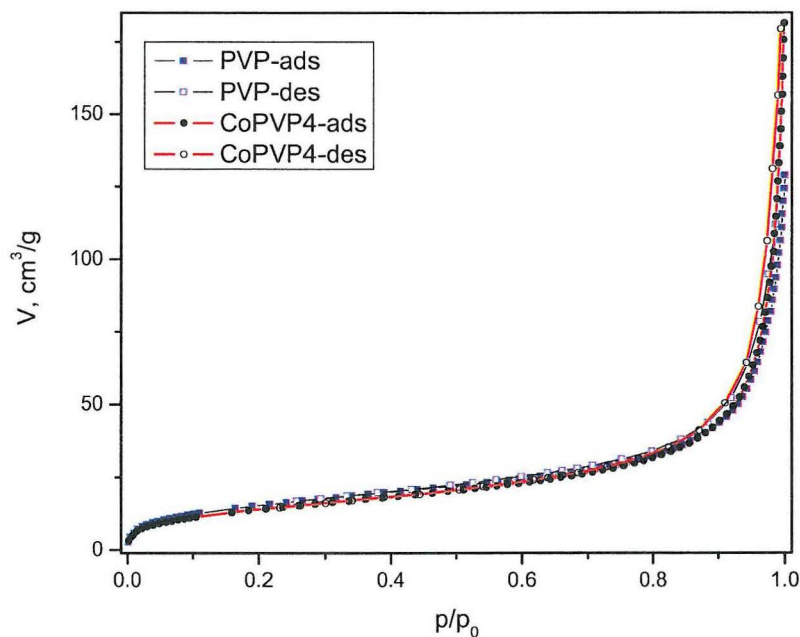
	$S_{\text{BET}}^{\text{a}}$	$V_{\text{micro}}^{\text{b}}$	$V_{\text{meso}}^{\text{c}}$	$V_{\text{cum}}^{\text{d}}$	Srednji prečnik pora	Gustina	Poroz ^e
	(m^2/g)	(mm^3/g)	(mm^3/g)	(mm^3/g)	(nm)	(g/cm^3)	(%)
PVP	52	22	159	748	77	0,66	49
CrPVP	59	24	151	724	85	0,66	47
CoPVP2	59	25	147	734	82	0,64	47
CoPVP4	53	22	129	671	92	0,67	45

^a - vrednosti dobijene BET metodom iz adsorpcionih izoterma azota ($p/p_0=0,05-0,25$), ^b V_{micro} - zapremina mikropora, ^c V_{meso} - zapremina mezopora, ^d V_{cum} - kumulativna zapremina pora, ^e - Poroznost.

Razlike u površinama su gotovo beznačajne, a smanjenje totalne zapremine pora uočeno je nanošenjem kobalta i hroma na polimer kao posledica smanjenja poroznosti i porasta gustine. Međutim porast gustine više je posledica prisustva značajne mase kobalta nanešenog na polimer, tako da je i smanjenje kumulativne zapremine uglavnom samo rezultat predstavljen po jedinici mase katalizatora, a ne čistog polimera. Možemo reći da joni metala na polimeru ne utiču značajno na dimenzije pora i teksturalne osobine.

Zapremina mezopora (V_{mezo}), dobijena metodom adsorpciono-desorpcionih izoterma azota, a izračunata po BJH metodi, je manja od kumulativne zapremine (V_{kum}) dobijene metodom živine porozimetrije. Srednji prečnik pora je veći od 50 nm, ali pore manje od 50 nm imaju značajan udeo u kumulativnoj zapremini. Ovakav materijal spada u grupu makroporoznih materijala s obzirom na prečnik pora. Makroporozni polimeri su uglavnom materijali široke oblasti prečnika pora i obično ne toliko diskretnim vrednostima veličina pora. Vrednosti specifične površina i zapremine pora (do 50 nm), dobijene ovim metodama dobro se slažu i što potvrđuje da materijal sadrži samo ovu vrstu pora (Tabela 2). Pošto je kumulativna zapremina pora živine porozimetrije veća od zapremine pora određene iz adsorpciono-desorpcionih izoterma azota radi se o materijalu sa porama većim od 50 nm.

Mikropore su analizirane pomoću Dubinin-Radushkevich metoda i imaju vrednosti zapremina u oblasti (22-25) mm^3/g za sve uzorke što ukazuje da nije došlo do zapušavanja ove grupe pora tokom impregnacije, ali njihov značaj za ovaj materijal i njegovu primenu u ispitivanom procesu je veoma mali.



Slika 13. Adsorpciono-desorpciona izoterma azota za uzorke polimera i katalizatora

Merenjem adsorpciono-desorpcionih izotermi (Slika 13) i naknadnom analizom rezultata utvrdili smo da, prema klasifikaciji IUPAC, izoterme pripadaju tipu IV [24]. Ovaj tip izoterme karakterističan je za materijale kod kojih postoji dobro razvijena površina, pre svega u mezo i makroporoznim regionima. Vrednosti totalne zapremine na $P/P_0 = 0,98$ iznose u proseku oko $0,6 \text{ cm}^3/\text{g}$, uz ukupnu vrednost S_{BET} od $60 \text{ m}^2/\text{g}$. Pažljiva analiza upućuje na opreznost oko doprinosa pojedinih regiona kod ovog tipa materijala. Pojava histerezisne petlje za visoke vrednosti P/P_0 navodi na zaključak o značajnoj zastupljenosti pora u makropornom regionu. Potvrda ovog stanovišta leži u činjenici da se oko 67% ukupne zapremine nalazi u ovoj oblasti. Takođe i rezultati živine porozimetrije potvrđuju ovo stanovište. Oblik i položaj histerezisne petlje govori o mogućnosti dodatne kvalifikacije izoterme u pod-tip H1. Klasifikacija histerezisnih petlji po IUPAC-u definiše ovaj tip petlji položajem u odnosu na x odnosno y osu. Tip H1 ima histerezis sačinjen od gotovo paralelnih adsorpciono desorpcionih grana u odnosu na y-osu. S tim u vezi ocena o pripadnosti H1 tipu treba ipak prihvatiti sa određenom rezervom. Konačno, oblik završetka adsorpcione grane, kao i početak desorpcionog dela (visoke vrednosti P/P_0) nedvosmisleno ukazuju na postojanje kapilarne kondenzacije u makropornom regionu.

H1 tip histerezisne petlje je karakterističan za materijale koji su sastavljeni od zrnaca ukrštenih između cilindričnih kanala ili zrnaca koji čine agregate ili aglomerate sfernih čestica. U ovom slučaju pore imaju uniformnu veličinu i oblik. U skladu sa rezultatima SEM mikrografija moguće je da naši materijali odgovaraju aglomerisanim česticama, što u suštini i jeste karakteristika polimernih matriksa, koji strukturno čine grozdove aglomerisanih čestica.

4.2.3. Ispitivanje površine SEM-EDS metodom

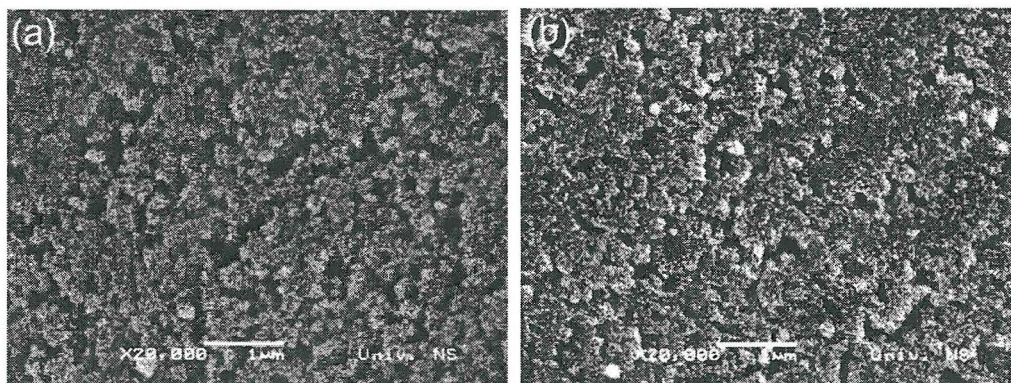
Skenirajuća elektronska spektroskopija korišćena je u cilju utvrđivanja reljefne strukture polimera i katalizatora. Ispitivana je uniformnost spoljašnjosti i unutrašnjosti čestica nosača i katalizatora, a izvršeno je i njihovo poređenje. Metoda EDS korišćena je kao semi-kvantitativna metoda za određivanje sadržaja C, O, N u nosaču i katalizatorima, kao i za utvrđivanje sadržaja kobalta u unutrašnjosti i na spoljašnjosti zrna katalizatora. U cilju povećanja kontrasta SEM mikrografija, pre postavljanja uzoraka u visoko-vakuumsku komoru uređaja, uzorci su neparavani zlatom. Unutrašnja površina katalizatora ispitivana je na mestima svežeg loma čestica.

Za katalizator CoPVP4 rezultati EDS merenja sadržaja kobalta na površini čestice i mestima njenog svežeg loma, pokazuju da sadržaj kobalta tek neznatno varira po čitavoj zapremini čestice i dostiže blagi maksimum na mestima bliže površini čestice. Uniformnost nanošenja kobalta kroz celu dubinu zrna primenjenim postupkom za ispitivani katalizator ovim je potvrđena. Vrednost sadržaja kobalta za ostale uzorke katalizatora dobijene EDS metodom i postupkom opisanim u eksperimentalnom delu međusobno su saglasni. Na žalost, dobijene vrednosti sadržaja ostalih ispitivanih elemenata nije bilo moguće koristiti za razumevanje kompletne hemijske slike površine i unutrašnjosti zrna nosača i katalizatora.

Ukoliko posmatramo površine čestice polimera (Slika 14a) i katalizatora (Slika 14) vidimo da je kod čestice katalizatora CoPVP4 površina nešto izraženijeg reljefa (svetliji deo na slikama). Tamni delovi na mikrografijama sa ovim uvećanjem predstavljaju prostor nultog rasejanja elektrona, dakle prazan prostor u matrici materijala. Ovo su zapravo pore materijala, a njihov dominantni prečnik iznosi oko 0,1 μm što je u skladu sa vrednostima dobijenim metodom živine porozimetrije. Na mikrografijama se uočava relativna neuniformnost tamnih segmenata, što govori o različitom opsegu prečnika pora prisutnih u

katalizatorima, što je u skladu sa rezultatima živine porozimetrije, kojom je pored dominantne klase pora utvrđen i relativno veliki opseg pora različitih dimenzija.

SEM mikrografije polimera i katalizatora pokazuju morfološku uniformnost površine. Oblici na površini su približno sferni i izraženiji kod materijala koji sadrže vezane jone kobalta CoPVP4 (Slika 14b) u odnosu na oblike na površini samog nosača PVP (Slika 14a). Primećeno je da zrna materijala bubre tokom stajanja u etanolu i u procesu impregnacije sa etanolnim rastvorom kobalt(II)-nitrata. Proces bubrenja u samom etanolu je reverzibilan. Međutim, tokom impregnacije joni kobalta se ugrađuju između lanaca polimera i ne dopuštaju relaksaciju polimerne matrice, što ima za rezultat da je površina nešto izraženijeg reljefa u odnosu na u površinu polaznog polimera.

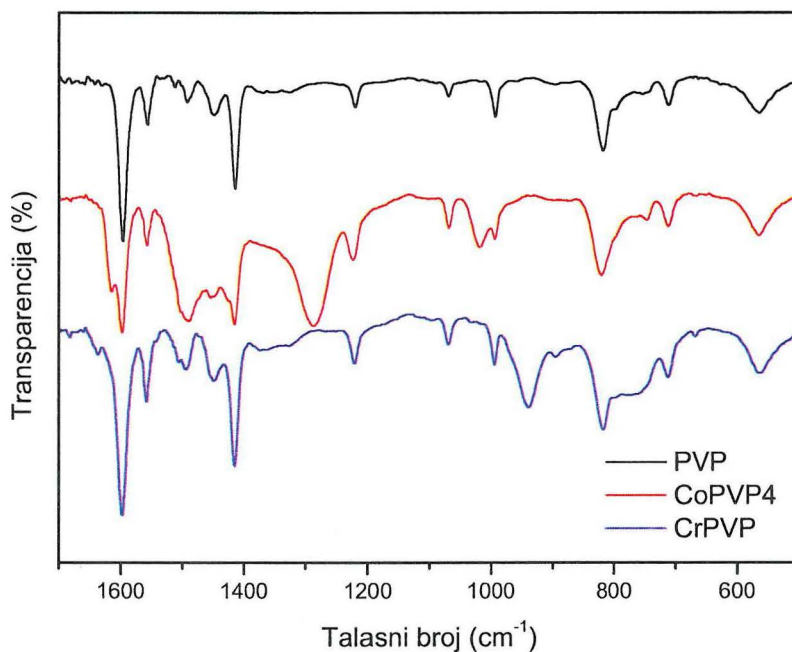


Slika 14. SEM mikrografije nosača PVP (a) i katalizatora CoPVP4 (b)

4.2.4. Infracrvena spektroskopija

Metodom infracrvene spektroskopije praćene su promene u spektrima koje nastaju nanošenjem različitih količina kobalt(II)-nitrata i soli drugih jona metala na polimer PVP. Na Slici 15. prikazani su spektri nosača i dva katalizatora (CoPVP4 i CrPVP). ApSORPCIONI maksimumi najznačajniji za analiziranje infracrvenih spektara potiču od piridinskog prstena [152]. ApSORPCIONI maksimumi valencionih vibracija piridinskog prstena nalaze se u oblasti od $1600-1400\text{ cm}^{-1}$, dok su deformacione vibracije van ravni u oblasti od $850-700\text{ cm}^{-1}$. Poredeći spektre katalizatora CoPVP4 i CrPVP sa spektrom PVP (nosač) mogu se uočiti nove trake. Promene u regionu od $1650-1400\text{ cm}^{-1}$ pripisujemo interakciji jona

metala i piridinskog prstena. Kod spektra CoPVP4 ta promena je na 1613 cm^{-1} dok je kod CrPVP na 1635 cm^{-1} . Međutim moguća je i interakcija protona dihromne kiseline sa azotom iz piridinskog prstena, pošto se traka na toj talasnoj dužini javlja prilikom interakcije piridina i protona neke kiseline. Kod spektra CoPVP4 možemo uočiti još dve intenzivne trake na 1490 cm^{-1} i 1285 cm^{-1} koje potiču od jona nitrata. Joni hroma su vezani za piridinski prsten kao piridinijum-dihromat i kao takvi se nalaze na polimeru kao nosaču. Na ATR FTIR spektru CrPVP mogu se uočiti trake na 940 i 760 cm^{-1} karakteristične za dihromatni jon.



Slika 15. FTIR ATR spektri nosača PVP, katalizatora CoPVP4 i CrPVP.

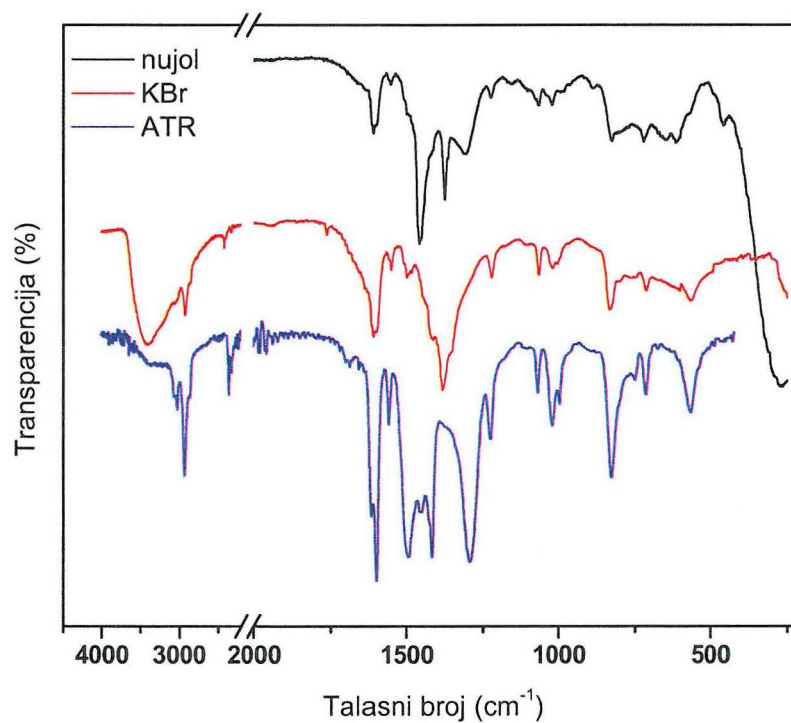
Snimanjem infracrvenih spektara različitim tehnikama bili smo u prilici da uočimo efekte koji bitno utiču na izgled spektara, pa stoga i na objašnjenja strukture kompleksa. Spektri su dobijeni snimanjem uzoraka koji su pripremljeni kao KBr diskovi, kao suspenzije u nujolu i kao prah u slučaju primene ATR tehnike (Slika 16). Priprema uzoraka u oba matriksa bila je neophodna zbog moguće jonske izmene nitratnog jona bromidnim. [53] Presovanjem uzorka u KBr disk dolazi do postepene promene boje iz svetlo crvene u

plavu što nas je navelo na zaključak da se bromidni jon vezao za kobalt. Plava boja je karakteristična za tetraedarske monomerne komplekse kobalta i halidnih jona, dok su polimerni (vezani mostom halidnog jona) oktaedarski kompleksi ružičasti do ljubičasti. [53,54] Ukoliko je nitratni jon vezan koordinaciono za kobalt, a pripremom KBr diska dođe do istiskivanja nitrata, izgled spektra se menja. Međutim, ako nitratni jon nije vezan koordinaciono, nego jonski, onda samo dolazi do istiskivanja molekula vode i u ovom slučaju ne bi trebala da postoji značajna razlika u IR spektrima.

Najznačajnije promene u spektrima bitne za utvrđivanje strukture i načina vezivanja jona kobalta pripisuju se trakama u oblasti od 1650 cm^{-1} do 1400 cm^{-1} koje predstavljaju karakteristične trake piridinskog prstena. Trake koje potiču od nujola, a mogu se naći u ovoj oblasti su: dve trake na 1460 i 1380 cm^{-1} i nekoliko širokih traka manjeg intenziteta u oblasti od $800\text{-}600\text{ cm}^{-1}$.

Povećavanjem sadržaja kobalt(II)-nitrata na polimernom nosaču uočavamo pojavu trake na 1609 cm^{-1} , kako za uzorke snimljene u nujolu, tako i za uzorke snimljene kao KBr disk. Ovu traku smo pripisali valencionoj vibraciji ν_{CN} piridinskog prstena za koji je vezan jon kobalta. [39,153] Druge trake koje se javljaju u spektrima sa povećanjem sadržaja kobalta imaju talasne brojeve zavisno od medijuma u kom su uzorci snimani. Dodatne trake za uzorke snimljene kao KBr disk imaju vrednosti 1496 , 1379 i 1018 cm^{-1} dok su vrednosti talasnih brojeva za iste trake kod uzoraka snimljenih u nujolu 1498 cm^{-1} (nejasna zbog prekrivanja sa trakom nujola), 1306 cm^{-1} i 1022 cm^{-1} . Traku u spektrima uzoraka koji sadrže kobalt sa talasnim brojem 1496 cm^{-1} pripisali smo valencionoj vibraciji ν_{CC} piridinskog prstena za koji je vezan jon kobalta.

Sve dosad navedene promene u spektralnoj oblasti $1650\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ pripisali smo interakcijama Co^{2+} sa atomom azota, odnosno elektronskim parom iz piridinskog prstena. Trake na 1379 cm^{-1} odnosno 1305 cm^{-1} (nujol), 1020 cm^{-1} vibracija pripisali smo slobodnom nitratnom jonu, kao i slabu traku na 1762 cm^{-1} u spektrima sa KBr matriksom koja pripada kombinacionoj traci [51] ν_1 i ν_4 nitratnog jona. Diskusija infracrvenog spektra snimljenog u nujol-u nije potpuno jednoznačna, pošto prisustvo traka samog rastvarača prekriva jednim delom značajne trake ispitivanog molekula, tako da je u našem slučaju ATR tehnika pokazala značajne prednosti.



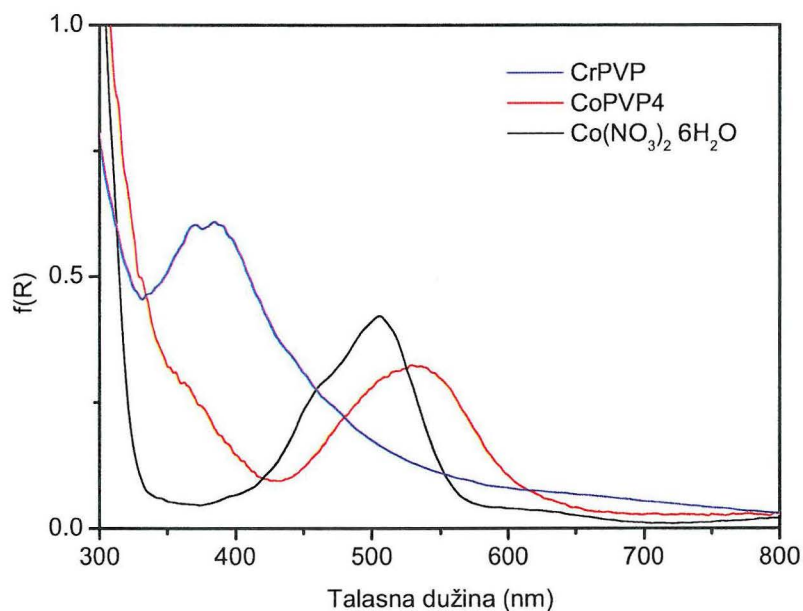
Slika 16. Efekat matriksa na izgled spektara. Infracrveni spektri CoPVP4 snimljeni u nujol-u, kao KBr diskovi i ATR-FTIR tehnikom.

Na molekulskom nivou, ATR FTIR potvrđuje da je kobaltni jon koordinisan sa piridinom. Uočene su i trake nitrarnog jona talasnim brojevima 1490, 1290 i 1019 cm^{-1} , karakteristične za bidentatno vezivanje nitrata [51]. Ovaj način vezivanja nije mogao biti uočen snimanjem spektara kao KBr pločica ili upotrebom nujol-a, zbog već opisane interakcije matriksa sa materijalom. Upravo snimanje ATR FTIR ili DR FTIR spektara omogućava uočavanje promena koje nastaju usled interakcija matriksa sa ispitivanim materijalima.

4.2.5. DR UV/VIS spektroskopija

DR UV/VIS spektar čvrstog kobalt(II)-nitrata heksahidrata Slika 17, pokazuje traku na 506 nm karakterističnu za d-d prelaz. Ova traka se pomera na 538 nm za koordinatni kompleks u CoPVP4. Pozicija i oblik maksimuma je u saglasnosti sa oktaedarskom

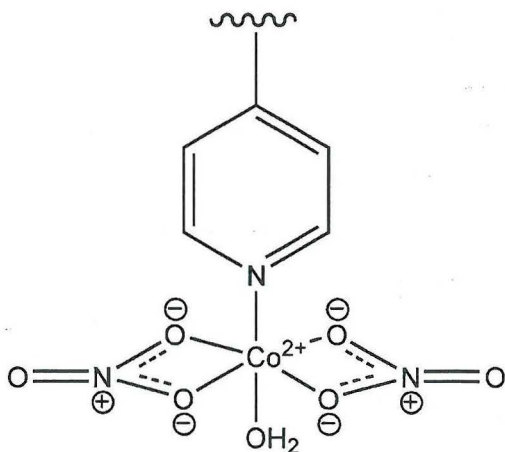
konfiguracijom za komplekse kobalta i piridina [154]. Spektar CrPVP pokazuje apsorpcionu traku na 380 nm karakterističnu za dihromatni jon.



Slika 17. DR UV/VIS spektri katalizatora CrPVP, CoPVP4 i kobalt(II)-nitrata heksahidrata. F(R) Kubelka-Munk pseudo apsorpcija.

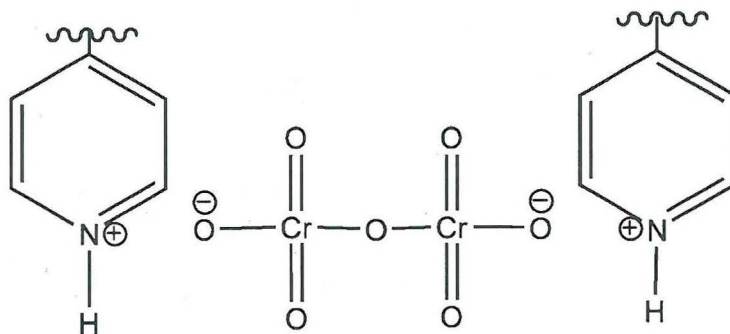
Iz DR UV/VIS i infracrvenih spektara možemo zaključiti da je kobaltni jon oktaedarske konfiguracije koja uključuje jedan ili više liganada piridina iz polimera kao nosača. Atom azota iz piridinskog prstena je koordinaciono vezan za Co^{2+} centar.

Nakon spektroskopske karakterizacije moguće je predložiti strukture aktivnih centara i njihovu neposrednu okolinu za dva najčešće korišćena katalizatora. Na Slici 18 prikazan je deo strukture katalizatora CoPVP sa jonom kobalta kao aktivnim centrom. Ligandi (dva jona nitrata vezana bidentatno, zatim molekul piridina i molekul vode umesto kog je moguće da bude još jedan molekul piridina) su oktaedarski raspoređeni oko jona kobalta.



Slika 18. Predložena struktura kompleksa koji se sastoji od jona kobalta vezanog koordinaciono za piridinske prstenove polimera.

Sledeći kompleks na katalizatoru CrPVP, prikazan na Slici 19, dobijen je iz dihromne kiseline i polimera PVP. U slučaju hroma aktivna vrsta je vezana jonskom vezom preko piridinijum jona polimera i kiseonika dihromatnog jona.



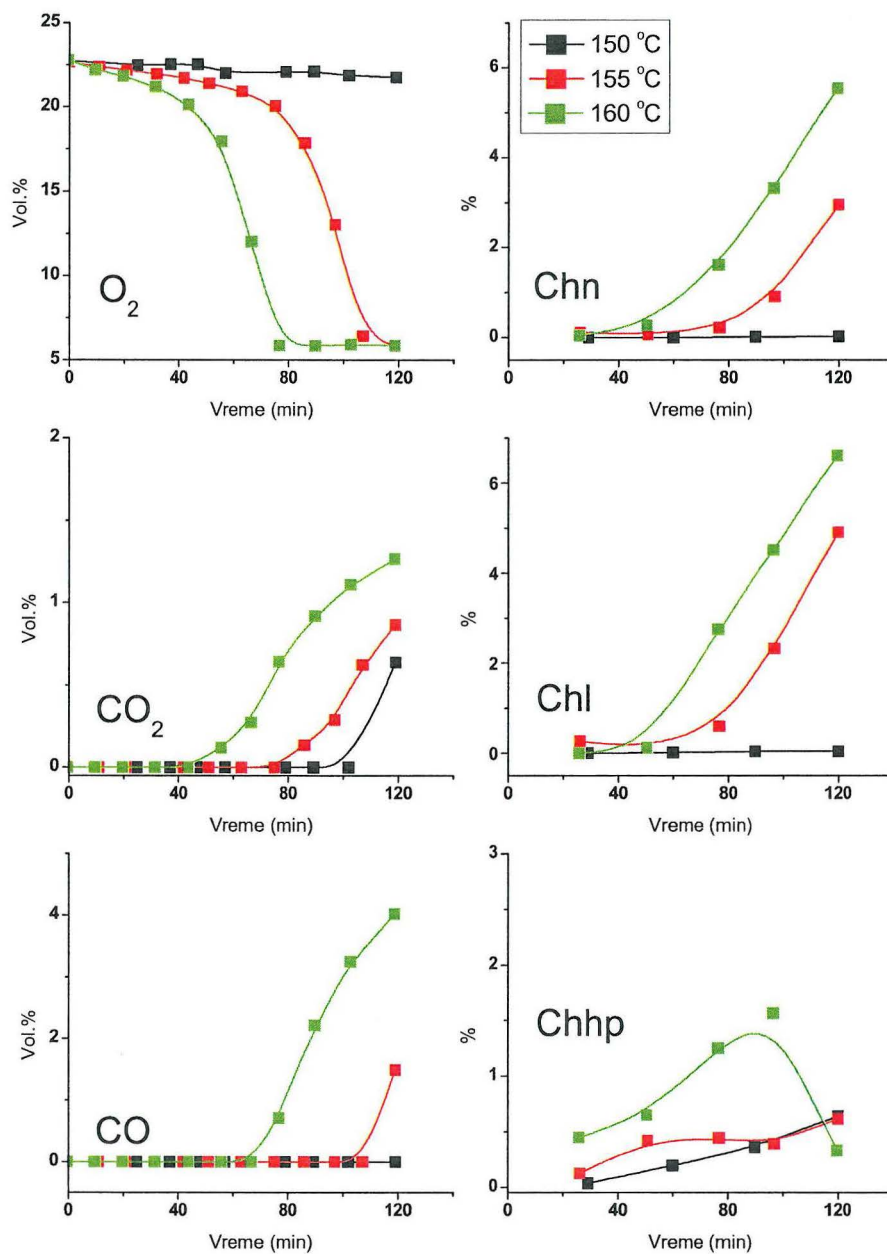
Slika 19. Predložena struktura kompleksa koji se sastoji od dva piridinijum jona polimera PVP i dihromatnog jona.

4.3. Ispitivanje aktivnosti i selektivnosti katalizatora

4.3.1. Autooksidacija cikloheksana

Teorijske osnove autooksidacije opisane su u poglavlju 2.2, a neka novija istraživanja daju detaljnija objašnjenja za pojedine mehanizme reakcije [155,156]. Pre svih katalitičkih testova bilo je potrebno uraditi testove bez prisustva katalizatora, s ciljem utvrđivanja efekta katalizatora na reakcije koje se odigravaju u tečnoj fazi. Rezultati testova na različitim temperaturama bez prisustva katalizatora prikazani su na Slici 20. Prvo što možemo uočiti jeste indukciono vreme koje se smanjuje s povećanjem temperature. Ovaj efekat je najuočljiviji na grafiku promena koncentracija komponenta gasne faze (O_2 , CO_2 , CO), na kome se prva nagla promena ispoljava nekoliko minuta nakon početka eksperimenta. Promena koncentracije gasne faze osetljiviji je parametar od promena koncentracija u tečnoj fazi. Promene koncentracija glavnih produkata (Chn , Chl) u tečnoj fazi nakon indukcionog perioda su linearne, dok koncentracija $Chhp$ prolazi kroz maksimum na temperaturi od $160\text{ }^\circ\text{C}$ ili ga ne dostiže do kraja eksperimenata na nižim temperaturama. Nakon indukcionog perioda koncentracije Chn i Chl linearno rastu bez obzira na koncentraciju $Chhp$.

Na temperaturi $150\text{ }^\circ\text{C}$ dominantna vrsta koja se stvara je $Chhp$, dok Chn i Chl nisu prisutni u značajnim količinama. Za ovo reakciono vreme i koncentraciju $Chhp$ možemo reći da odgovaraju početnom ili inicijalnom delu procesa. Na temperaturi od $155\text{ }^\circ\text{C}$ reakcija je primetno brža odnosno indukciono vreme je kraće. Posle 60 min koncentracija $Chhp$ ne raste naglo i od tog momenta počinje porast koncentracija Chn i Chl . Na temperaturi od $160\text{ }^\circ\text{C}$ koncentracija $Chhp$ raste uporedo sa porastom koncentracija Chn i Chl . Možemo konstatovati da je koncentracija $Chhp$ od oko 0,5 %, dostignuta nakon 25 min, kritična i inicijalno potrebna da bi došlo do iniciranja autokatalitičke reakcije i uspostavljanja stacionarnog stanja. Na osnovu linearnog trenda porasta koncentracija Chn i Chl možemo zaključiti da je pad koncentracije $Chhp$ nakon 100 min više posledica raspadanja u sporedne proizvode i intermedijere nego raspadanja u Chn i Chl .

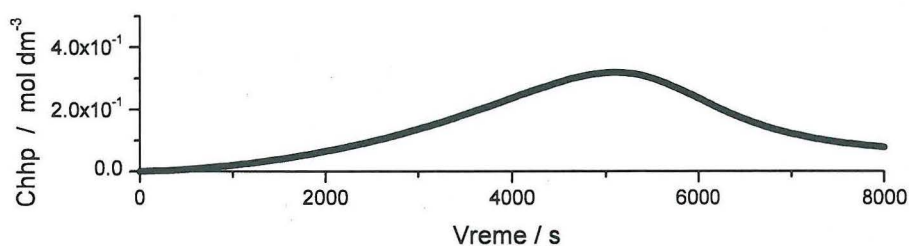


Slika 20. Uticaj temperature na nekatalitičku oksidaciju cikloheksana u teflonskom reaktoru.

Zajedničko za tri ispitivane temperature je činjenica da koncentracija Chhp treba da dostigne vrednost od oko 0,5 % da bi proces počeo da se odvija značajnom brzinom. U slučaju temperature 160 °C ova koncentracije se dostiže za 25 min, za 60 min na temperaturi od 155 °C, a nešto posle 110 min na temperaturi od 150 °C. Upravo ovi testovi

pokazuju da je upotreba inicijatora ključna za efikasno odvijanje procesa, a da je dalji tok reakcije moguć i autokatalitičkim putem. Takođe je pokazano da je razlika u brzinama veoma mala na različitim temperaturama, što je posledica veoma velikih energija aktivacije, ali i malog temperaturskog inkrementa (u našem slučaju 5 °C). Dakle, ukoliko se katalitički testovi izvode na ovim temperaturama, sasvim je jasno da doprinos autokatalitičkog procesa ne može biti zanemaren.

Numeričke simulacije procesa autooksidacije cikloheksana urađene su integracijom sistema običnih diferencijalnih jednačina na bazi poznatog modela Kharkove [4] za nekatalitičku parcijalnu oksidaciju cikloheksana i postupku prikazanom u našem radu [157]. Rezultati ove simulacije prikazani su na Slici 21 i u Tabeli 3. Analiza urađene numeričke simulacije je pokazala da se pod datim uslovima mogu identifikovati tri faze: prva faza koja traje manje od 10 min, okarakterisana intenzivnim promenama koncentracija radikalskih vrsta, bez znatnijeg nagomilavanja Chhp; druga faza koja traje oko sat vremena i tokom koje se Chhp nagomilava gotovo konstantnom brzinom; i na kraju treća faza tokom koje je koncentracija Chhp kvazi-stacionarna, a sumarna reakcija odgovara formiranju Chn i Chl.



Slika 21. Koncentracija Chhp dobijena numeričkom simulacijom autooksidacije cikloheksana prema modelu Kharkove [4].

Tabela 3. Dinamičke epizode u numeričkoj simulaciji autooksidacije cikloheksana, dobijene analizom u odnosu na Chhp

Interval [s]	Dinamika Chhp - sumarna reakcija
0 - 8,737	Nema znatnog nastajanja Chhp
8,737 - 5062	$Ch + O_2 \rightarrow Chhp$
5062 -	$4Ch + 3O_2 \xrightarrow{Chhp_{eq}} 2Chn + 2Chl + 2H_2O$

Dodatno, ako procesi na niskim temperaturama ne počinju značajnim brzinama ili ako su konverzije veoma male još uvek ne možemo da tvrdimo da se autokatalitička reakcija ne odvija ili da je njen doprinos veoma mali u prisustvu katalizatora. U daljim analizama biće razmatrana uloga katalizatora, uzimajući u obzir činjenicu da je autokatalitički proces manje ili više uvek prisutan, dok njegov doprinos ukupnoj konverziji neće biti diskretna aditivna veličina. Objašnjenje razlika među katalitičkim sistemima treba tražiti u reakcionom mehanizmu koji je generalno isti, ali kod kojih koncentracije aktivnih vrsta u njima mogu biti različite, a samim tim i reakcioni putevi mogu biti manje ili više favorizovani, pa tako i doprinos pojedine reakcije ukupnoj konverziji.

4.3.2. Efekat nosača PVP u reakciji oksidacije cikloheksana

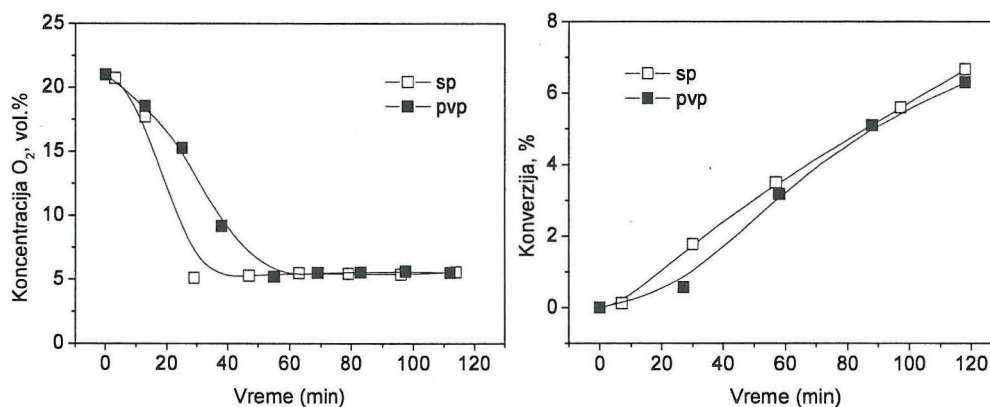
Posle testova bez katalizatora bilo je potrebno uraditi i testove uticaja nosača na konverziju i selektivnost. Ovakvi testovi su u skladu sa već pomenutim postojanjem autokatalitičkog mehanizma i sa činjenicom da i sami zidovi reakcionog suda mogu da utiču na kinetiku reakcije. S obzirom da je nosač sastavljen od organskih jedinjenja i ima daleko veću površinu nego što je površina reakcionog suda sasvim je opravdana pretpostavka da bi nosač mogao da utiče na kinetiku reakcije. Tokom testiranja katalizatora sa polimerom kao nosačem i testiranja nekih neorganskih materijala uočili smo da različiti nosači imaju uticaja na konverziju, indukcionu period, kao i na sastav glavnih proizvoda (Chn, Chl, Chhp).

Međutim, kao što katalitički proces nije nezavisan od autokatalitičkog tako ni uticaj nosača nije nezavisan od količine aktivne vrste nanosene na njega kao ni od mase samog katalizatora ili mase nosača. Pomenuti efekti ne mogu se posmatrati kao nezavisni i biti pripisani nekom od uticaja, ali je veoma komplikovano posmatrati ih sve zajedno bez detaljnog mehanizma reakcije i poznavanja svih parametara koji bi se mogli naći u takvom sistemu. Stoga su za analizu uticaja nosača u ovom delu rada izabrani posebni eksperimenti i sa nosačem i sa katalizatorom.

Osim testiranja samog nosača za ove testove kao uticaj nosača razmatrana je promena mase nosača-katalizatora za fiksnu količinu kobalta, upotrebom dva katalizatora na kojima je različit sadržaj jona kobalta (prve tri kolone Tabele 4). Eksperimentalno

urađeno kao smesa katalizatora i nosača u različitom odnosu uz fiksnu količinu aktivnog jona metala koristeći katalizatore različitog sadržaja kobalta.

Na slici 22 prikazani su rezultati testova bez katalizatora i nosača, i testa sa dodatkom nosača (polimer PVP). Na osnovu promena koncentracije kiseonika u testu sa nosačem PVP, uočavamo da je početni deo reakcije pomeren za gotovo 20 min, što znači da polimer poseduje inhibitorske osobine, pogotovo na inicijalni deo reakcije. Konverzija je približno jednaka konverziji dobijenoj bez prisustva nosača, što upućuje da su brzine, a i mehanizam reakcije približno isti. Jedina razlika je već pomenuti inicijalni period gde reakcija još nije ni započela. Osim testova u metalnom reaktoru treba pomenuti da su slični rezultati dobijeni i sa teflonskim reaktorom na temperaturi od 150 °C; konverzije dobijene za test bez katalizatora i test sa nosačem bile su približno iste. Naime, za 120 min dobijena konverzija je iznosila 0,6 %, uglavnom kao prinos Chhp.



Slika 22. Efekat polimera (PVP) na potrošnju kiseonika i konverziju cikloheksana, sp-nekatalitička reakcija (blenk). Eksperimenti rađeni na temperaturi 170 °C i 2,8 MPa u metalnom reaktoru.

Generalno možemo reći da je polimer kao nosač katalizatora relativno inertan, te da je uočeni efekat inhibitorski u odnosu na početni deo reakcije. Ovakav efekat možemo objasniti inhibitorskim delovanjem polimera, prvenstveno aromatičnih jezgara piridina na slobodne radikale koji nastaju slobodnoradikalskom reakcijom oksidacije. [158] Ponekad povećanje površine, odnosno heterogenosti sistema, može da doprinese smanjenju koncentracije slobodnih radikala. [159] Bez obzira na mehanizam dejstva, zahvaljujući uočenom efektu na kinetiku procesa, polimer PVP je pogodan za dobijanje viših sadržaja

Chhp i za povećanje selektivnosti prema Chhp, što ponekad doprinosi povećanju ukupne selektivnosti samog procesa. [160]

Tabela 4 Maseni sastav uzoraka, odgovarajuća količina kobalta i konverzija (eksperimenti rađeni na temperaturi do 170 °C, metalni reaktor, vrednosti za 140 min)

PVP, [g]	Kat. ^a -CoPVP2, [g]	Kat. ^a -CoPVP3, [g]	PVP +Kat. ^b [g]	Sadržaj kobalta [mg]	Konverzija [%]
-	3,3	-	3,3	46	5,6
1,8	-	1,5	3,3	46	6,7
-	1,5	-	1,5	21	7,1
0,82	-	0,68	1,5	21	7,8
-	-	1,5	1,5	46	7,9
-	-	0,68	0,68	21	8,1

a -masa odgovarajućeg katalizatora (CoPVP2 ili CoPVP3) korišćenog u testiranju,

b -zbir masa u kolonama 1, 2 i 3.

Sledeći deo ispitivanja uticaja nosača odnosi se na testove sa katalizatorom, pa stoga deo ovih testova pripada i uticaju količine kobalta na nosaču i uticaju mase katalizatora na aktivnost i selektivnost. Uticaj polimernog nosača je ovde ispitivan kroz efekat ukupne mase materijala unetog u reaktor. Pošto na kinetiku reakcije utiču i polimer i joni kobalta da bi se odredio doprinos svakog pojedinačno, urađena su ispitivanja variranjem mase katalizatora i polimera. Takođe treba imati u vidu i doprinos nekatalitičke autooksidacije u tačnoj fazi. Mase katalizatora i polimera birali smo tako da u reakcionu smesu uvek unosimo iste količine jona kobalta (21 ili 46 mg). Maseni sastav uzoraka, količina kobalta na katalizatorima i vrednosti konverzije su prikazani u Tabeli 4.

Rezultati pokazuju da je konverzija obrnuto proporcionalna masi materijala (katalizator + polimer), pošto uzorci sa najvećim masama unetog materijala pokazuju najmanju aktivnost bez obzira na sadržaj kobalta na katalizatorima

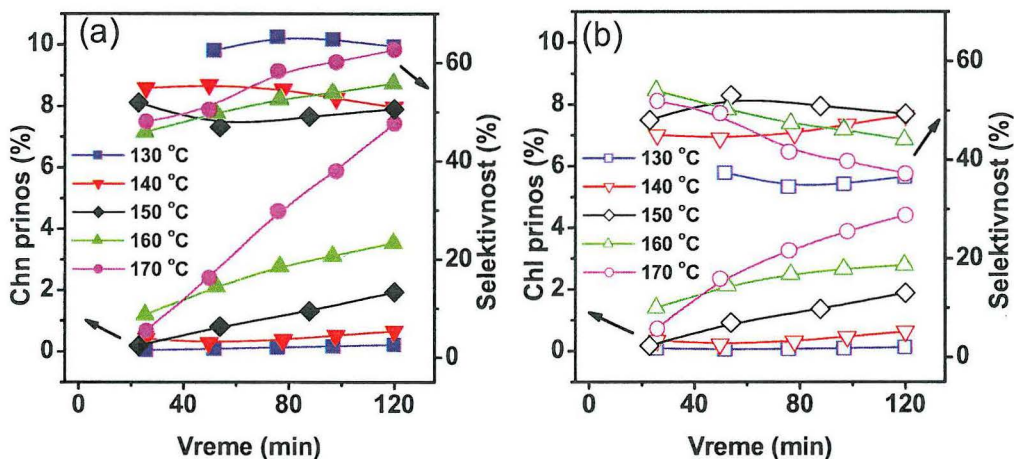
Rezultati ispitivanja uticaja mase nosača, odnosno katalizatora su pokazali da je najveći porast konverzije pri prelazu sa katalitičkih smesa baziranih na katalizatoru CoPVP2 na katalitičke smese bazirane na katalizatoru CoPVP3. Tako, ukoliko se radi o istim masama unete katalitičke smese; više vrednosti konverzije uvek pokazuje katalizator CoPVP3. Upravo najmanja masa katalizatora CoPVP3 daje najveću konverziju, veoma blisku vrednostima konverzija smese (PVP + CoPVP3) i konverzija za katalizator sa duplo većom masom. Kod katalitičke smese koja koristi katalizator CoPVP3, dobijene vrednosti konverzija su posledica skraćenog indukcionog perioda, što se uočava iz potrošnje

kiseonika, a u saglasnosti je sa činjenicom da je jedna od uloga ovog katalizatora inicijatorska. Iz ovih eksperimenata možemo zaključiti da je za inicijaciju reakcije važniji sadržaj (površinska koncentracija) kobalta na samom katalizatoru od ukupne količine aktivnog metala u sistemu. Za ispitivanu oblast koncentracija kobalta i ispitivane mase katalizatora u sistemu, dominantniji je efekat mase polimernog nosača, a zatim efekat sadržaja kobalta na katalizatoru. Možemo reći da je u eksperimentima gde su korišćene veće mase, tokom celog perioda trajanja reakcije dominantan inhibicioni efekat i sad ga možemo pripisati efektima nosača; jednostavnije rečeno brzina reakcije je manja.

4.3.3. Uticaj reakcionog vremena i temperature na aktivnost i selektivnost

Aktivnost i selektivnost katalizatora CoPVP4 testirana je na različitim temperaturama (130-170) °C. Bitno je napomenuti da je kod katalizatora koji je ovde korišćen, CoPVP4, i za primenjene reakcione uslove, selektivnost prema Chhp uvek bila manja od 1 %. U tipičnom katalitičkom testu oksidacije cikloheksana, možemo uočiti tri reakcione faze: kratki inicijalni period, praćen periodom naglog porasta koncentracije proizvoda sa približno konstantnom brzinom reakcije i na kraju period kada dolazi do opadanja reakcione brzine. Prinos i selektivnost glavnih proizvoda, Chn i Chl, na različitim temperaturama prikazani su na Slici 23. Sa porastom temperature i reakcionog vremena konverzija raste, dok između selektivnosti i vremena ne postoji očigledna korelacija. Efekat reakcionog vremena i temperature na prinos i selektivnost proizvoda se najčešće predstavlja kao na Slici 23., ali kada se radi o složenim procesima kao što su radikalske reakcije neophodno je prikazati efekat prinosa na selektivnost.

Selektivnost prema Chn i Chl u funkciji prinosa prikazana je na Slici 24. Eksperimentalne tačke za pojedinačni proizvod grupisane su oko zajedničke krive pri čemu se vrednosti dobijene za različite temperature naizmenično preklapaju u pojedinim delovima, potvrđujući da je selektivnost upotrebljenog katalizatora u korelaciji sa prinosom za bilo koju temperaturu i reakciono vreme.

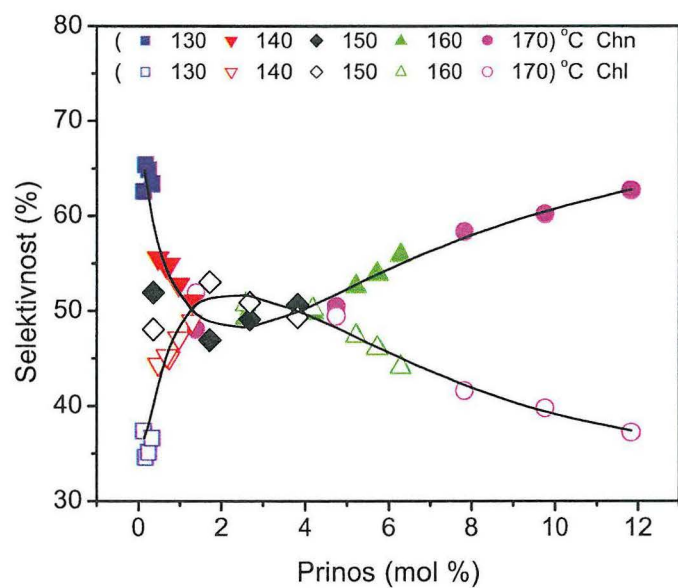


Slika 23. Prinosi i selektivnosti za katalizator CoPVP4 u slučaju (a) Chn, (b) Chl.

Uopšteno, selektivnosti prema Chn i Chl imaju vrednosti od oko 50 % što je posledica reakcionog mehanizma po kojem oni nastaju u jednakoj količini prema sumarnoj reakciji (27).



Mali uticaj temperature na selektivnost prema Chn i Chl je verovatno posledica visokih i približno jednakih energija aktivacija njihovog nastajanja. Arrhenius-ove krive i konstante brzina potrošnje kiseonika i cikloheksana, i nastajanja Chn i Chl prikazane su i diskutovane u referenci [161] i poglavlju 4.3.5. Male promene selektivnosti prema pojedinačnim produktima su u intervalu od oko 50 % (Slika 24) i dele prikazane krive na tri segmenta u saglasnosti sa tri reakcione faze. Prvi segment krive koji odgovara najnižem prinosu (do 1 %) dobijen je u reakcijama na temperaturama od 130 °C i 140 °C i iz početne faze reakcije na temperaturi od 150 °C. Središnji segment (1-5 % prinosa) koji karakteriše konstantna selektivnost, dobijen je iz reakcije rađene na 160 °C gde je približno konstantna brzina reakcije. Treći segment sa prinosom većim od 5 % dobijen je u reakcijama na 160 °C i 170 °C.



Slika 24. Efekat prinosa na selektivnost na različitim temperaturama za katalizator CoPVP4 u teflonskom reaktoru.

Segmenti krive selektivnosti u funkciji prinosa mogu biti dovedeni u vezu sa različitim fazama reakcije i različitim procesima koji u ovim fazama dominiraju. Prvi segment, sa prinosima do 1 %, predstavlja kratak inicijalni period u kome se reakcione vrste i tragovi glavnih proizvoda akumuliraju. Drugi segment, od 1 % do 5 % prinosa, sa gotovo konstantnom selektivnošću i reakcionom brzinom odgovara kvazi stacionarnom stanju i propagaciji kao procesu koji određuje brzinu reakcije (reakcije 28 i 29)



Konačno, treći segment, sa prinosima većim od 5 %, odgovara smanjenju dužine lanca lančane reakcije, oksidaciji glavnih proizvoda, nastajanju estara i drugih proizvoda duboke oksidacije.

Prema Berezin-u [58] brzina nastajanja proizvoda uglavnom je određena koncentracijom cikloheksilperoksi-radikala. Postoje tri stupnja u reakcionom mehanizmu.

Početni stupanj, sa porastom brzine reakcije, odgovara grananju lanca i vodi do porasta koncentracije slobodnih radikala. Središnji stupanj reakcije sa konstantnom brzinom nastajanja proizvoda odgovara stacionarnom stanju gde je grananje lanca izjednačeno sa terminacijom, a propagacija dominira reakcionom kinetikom. U poslednjoj fazi, zahvaljujući smanjenju kritične koncentracije slobodnih radikala reakciona brzina opada. Iz dobijenih rezultata možemo zaključiti da su promene u reakcionoj brzini sa vremenom i temperaturom ustvari samo sekundarni efekti na selektivnost i posledica su promena u reakcionom mehanizmu. Primarni efekat na selektivnost imaju prinos i katalizator, tako da selektivnost za određeni katalizator treba prikazati u funkciji prinosa. Zato, ako želimo da uporedimo selektivnosti različitih katalizatora ili različite eksperimentalne uslove, selektivnost treba da se uporedi za iste vrednosti konverzija ili predstavi u funkciji prinosa. Na osnovu rezultata prikazanih na Slici 24 možemo reći da za ispitivani sistem reakciona temperatura ima direktan uticaj na prinos glavnih proizvoda, a samo posredan na selektivnost testiranog katalizatora. Naime, selektivnost je u direktnoj korelaciji sa prinosom za sve ispitivane temperature, što je posledica zajedničkog mehanizma i jedinstvenog reakcionog puta.

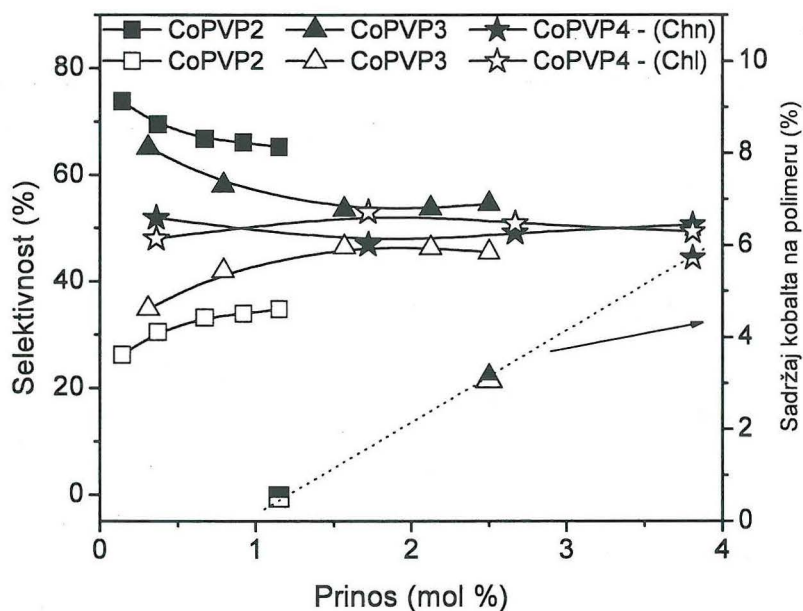
4.3.4. Uticaj sadržaja kobalta i mase katalizatora na aktivnost i selektivnost

U ovom poglavlju ispitivana je aktivnost i selektivnost katalizatora različitih sadržaja kobalta i različite mase katalizatora u teflonskom reaktoru na temperaturi od 150°C.

Bez obzira na sadržaj kobalta, ispitivani katalizatori generalno doprinose potpunoj oksidaciji, što se ogleda u visokom sadržaju CO₂, kao i višoj selektivnosti prema Chn. Ovi, kao i ranije pomenuti efekti nisu nezavisni i potrebno ih je skupa posmatrati, s obzirom na slobodnoradikalni reakcioni mehanizam koji uključuje veći broj reakcionih puteva i hetero-homogeni sistem koji uključuje reakcije u tečnoj fazi i na površini čvrste faze katalizatora.

Rezultati testova dobijeni korišćenjem katalizatora sa različitim sadržajem kobalta prikazani su na Slici 25 i u Tabeli 5 (pod rednim brojem 3, 4, 6). Može se uočiti da konverzija raste linearno sa porastom koncentracije kobalta od 0,52 % do 5,72 % na katalizatoru (vrednosti konverzije od 1 % do 4 %). Viša selektivnost prema Chn dobijena

je za niže koncentracije kobalta na katalizatoru. Kriva promene selektivnosti od početka do kraja reakcije je oblika kao i na Slici 24, a selektivnost zavisi od koncentracije kobalta.



Slika 25. Krive selektivnosti u funkciji prinosa za katalizatore sa različitim sadržajem kobalta i uticaj sadržaja kobalta na prinos.

U skladu sa prikazanim rezultatima porast sadržaja kobalta rezultira porastom konverzije i padom selektivnosti prema Chn. Opseg koncentracija kobalta na katalizatoru je ograničen sa dve strane: kapacitetom polimera od oko 6 % sa jedne strane i koncentracijom Chhp sa druge strane. Ukoliko je koncentracija kobalta na polimeru manja od 0,5 %, koncentracija Chhp u reakcionoj smesi se povećava, što doprinosi intenziviranju autokatalitičkog procesa i smanjenju selektivnosti.

Značajne količine Chhp su određene u testovima bez katalizatora i sa nosačem (Tabela 5 pod rednim brojem 1 i 2). U katalitičkim testovima koncentracija Chhp ne prelazi 1 % od vrednosti konverzije. Efekat mase je prikazan u Tabeli 5 (pod rednim brojem 5, 6, 7). Možemo videti da konverzija opada sa povećanjem mase katalizatora. Porast mase katalizatora dovodi do povećanja količine kobalta, ali i do povećanja mase polimera. Ovi parametri mogu da dovedu do inhibicije ili usporavanja procesa oksidacije cikloheksana

[108,160]. Poznato je da prisustvo različitih nosača, pogotovo ako su prisutni u velikim količinama, rezultira inhibicijom slobodnoradikalnih reakcija, a konsekvntno i smanjenjem konverzije. U skladu sa rezultatima prikazanim na Slikama 23 i 24 selektivnost je u direktnoj korelaciji sa prinosom, tako da prisustvo nosača posredno utiče i na selektivnost.

Koncentracija Chhp se može smatrati kritičnim parametrom po kojem možemo optimizovati proces menjajući sadržaj kobalta na katalizatoru i masu katalizatora. Optimizaciju u kojoj bi se dobila maksimalna selektivnost i odgovarajuća aktivnost treba planirati sledećim redosledom: (i) pripremiti katalizator sa maksimalnim sadržajem kobalta i (ii) postepeno smanjivati masu katalizatora u sistemu dok se ne dobije povećanje koncentracije Chhp. Maksimalan sadržaj kobalta na katalizatoru omogućava korišćenje manje mase katalizatora, odnosno nosača, što ima za posledicu veću aktivnost, ukoliko se radi o nosačima koji svojim prisustvom pokazuju inhibitorske efekte. Takođe, treba imati u vidu da veći sadržaj metala na nosaču može da rezultuje njihovim spiranjem u reakcionu smesu, stoga je vrlo bitno da se ne prekorači kapacitet nosača. Kontrolisanje koncentracije Chhp je važno zbog optimizacije selektivnosti jer njegovo prisustvo intenzivira autokatalitički proces koji je aktivniji, ali manje selektivan od katalitičkog.

Tabela 5. Oksidacija cikloheksana^a sa različitim masama katalizatora

Br.	Katalizator	Sadržaj jona metala (%)	Masa katalizatora (g)	Prinos (mol%)	Selektivnost		
					Chn (mol%)	Chl (mol%)	Chhp (mol%)
1	Bez katalizatora	-	-	0,52	3,3	18,3	78
2	PVP	-	0,50	0,62	15,4	16,7	68
3	CoPVP2	0,52	0,50	1,15	65,2	34,8	<1
4	CoPVP3	3,08	0,50	2,50	54,5	45,5	<1
5	CoPVP4	5,72	0,27	4,64	51,0	48,9	<1
6	CoPVP4	5,72	0,50	3,65	50,4	49,2	<1
7	CoPVP4	5,72	0,89	3,77	54,1	45,9	<1

^a Uslovi reakcije: 150 °C, 120 min, pritisak 2,8 MPa, 35 g cikloheksana.

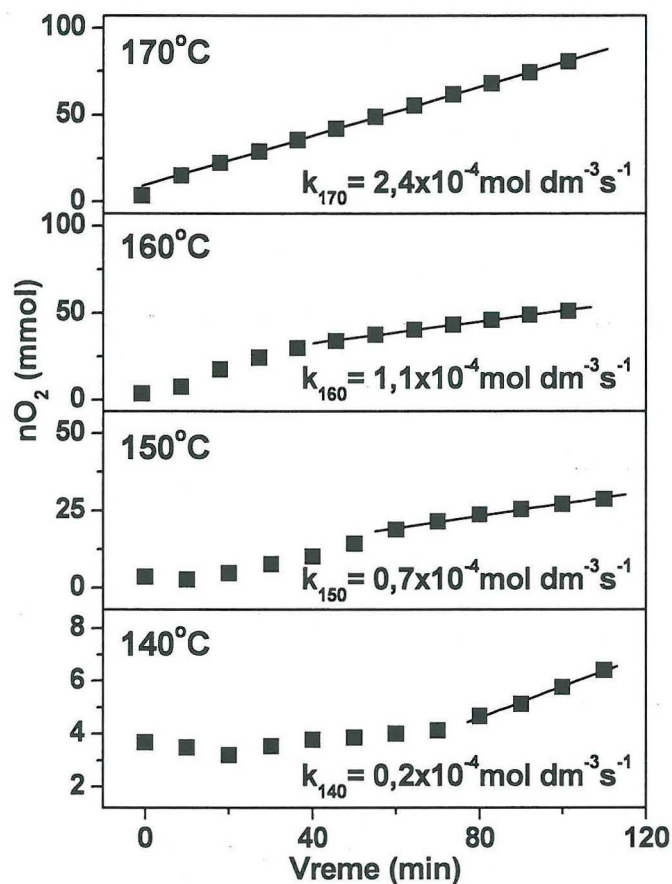
Iz navedenog možemo izdvojiti dva osnovna efekta uticaja sadržaja kobalta na oksidaciju cikloheksana u tečnoj fazi. Prvi efekat se primećuje već kod malih sadržaja kobalta na polimeru i ogleda se u smanjivanju koncentracije Chhp usled njegovog razlaganja prvenstveno u Chn [162]. Mehanizam ove reakcije bi mogao da uključi vezivanje peroksi radikala za kobaltne jone i formiranje kompleksa tokom reakcije [163].

Vezivanje Chhp u kompleks sa Co^{2+} i njegovo raspadanje u Chn mogu biti uzrok smanjenja katalitičke aktivnosti, odnosno konverzije za male sadržaje kobalta. Međutim, nastajanje ovih peroksi- kompleksa dokazano je na nižim temperaturama, ali nije dokazano u *in-situ* ili višim temperaturama na kojima se reakcija odvija, tako da ova tumačenja treba uzeti sa rezervom. Efekat koji se javlja u nepolarnoj sredini, kada koncentracija Co^{2+} postane veća od koncentracije Chhp, naziva se katalizator-inhibitor efekat [60,108]. Ovakav efekat nismo uočili u testovima sa kobaltom na polimeru kao nosaču. Sadržaji kobalta od 0,5 % i više dovoljni su za snižavanje koncentracije Chhp na minimum (oko 2 mmol/L).

Drugi efekat sadržaja kobalta je snižavanje temperature početka reakcije, što ujedno znači skraćivanje indukcionog perioda. Ovaj efekat ujedno doprinosi povećanju konverzije sa porastom sadržaja kobalta.

4.3.5. Određivanje osnovnih kinetičkih parametara za reakciju oksidacije cikloheksana

Preliminarni testovi sa različitom brzinom mešanja potvrđuju da kinetički režim nastupa posle 350 rpm, što je u saglasnosti i sa literaturnim podacima [164]. Zbog toga je pod uslovima korišćenim u našim eksperimentima moguće odrediti osnovne kinetičke parametre. Uobičajena procedura određivanja energije aktivacije primenjena je u oblasti temperatura od 130 °C do 170 °C sa intervalom od 10 °C i pod pritiskom od 2,8 MPa. Test rađen na temperaturi od 130 °C nije uziman u obračun zbog značajne greške u određivanju vrednosti malih konverzija, koje su posledica činjenice da tokom ovog eksperimenta nije dostignuto stacionarno stanje. Nakon inicialnog perioda, koji je duži na nižim temperaturama, potrošnja kiseonika kao i brzina reakcije postaje konstantna (kvazi-stacionarno stanje). Kinetiku oksidacije cikloheksana u našim eksperimentima najbolje opisuje reakcija nultog reda. Zato je na osnovu naših rezultata kao i literature [64], za izračunavanja energije aktivacije korišćen izraz za brzinu reakcije pseudo nultog reda u odnosu na kiseonik (jednačina 30) (Slika 26). Energija aktivacije izračunata iz potrošnje kiseonika iznosila je 116 kJ/mol, što je približno vrednosti saopštenoj od Berezina za metalni reaktor [58].



Slika 26. Konstante brzine reakcije potrošnje kiseonika izračunate iz segmenata krivih koje odgovaraju kvazi stacionarnom stanju.

$$-\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k_2 \quad (30)$$

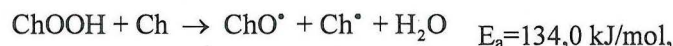
Nastajanje cikloheksil-radikala u nekatalitičkom procesu autooksidacije cikloheksana je najsporiji i endoterman korak u nizu reakcija u kojima nastaju Chl i Chn i sa najvećom energijom aktivacije od 176 kJ/mol [4]. Iz potrošnje cikloheksana i izraza za brzinu prvog reda (jednačina 31) izračunata je energija aktivacije od 128 kJ/mol. Arrhenius-ove krive za ove brzine reakcija prikazane su na Slici 27. Ovako dobijena, već pomenuta energija aktivacije, ukazuje da katalizator ubrzava inicijaciju radikalne reakcije.

$$-\frac{d[\text{Ch}]}{dt} = k_1 \cdot [\text{Ch}] \quad (31)$$

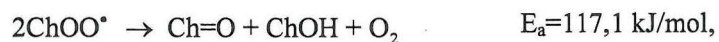
Energije aktivacija za nastajanje Chn i Chl za uslove stacionarnog stanja su dobijene iz jednačine 32.. Brzine nastajanja oba proizvoda proporcionalne su koncentraciji cikloheksilperoksi-radikala [ChOO^{*}] i koncentraciji Ch [58]:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_i' \cdot [Ch] \cdot [ChOO^*] = k_i, \quad k_i = k_3 \text{ ili } k_4, \quad (32)$$

gde oznaka P označava bilo koji od proizvoda (Chn ili Chl), a konstante k_3 i k_4 odgovaraju svakom od proizvoda. Isti izraz za brzinu reakcije oba proizvoda je posledica paralelnog reakcionog mehanizma, pošto Chn i Chl nastaju iz zajedničkog prekursora Chhp. Nakon kraćeg inicijalnog vremena, koncentracije oba proizvoda rastu približno linearno u ispitivanom vremenskom i temperaturnom intervalu. Konstantna brzina nastajanja Chn i Chl je posledica konstantne koncentracije slobodnih radikala u stacionarnom stanju, pre nego promene koncentracije Ch za male prinose. Zbog toga je bilo moguće izračunati aktivacione energije nastajanja Chn i Chl za stacionarno stanje. Arrhenius-ove krive za brzine reakcija nastajanja Chn i Chl izražene u mol dm⁻³ s⁻¹ prikazane su na Slici 27. Dobijena energija aktivacije za nastajanje Chl iznosi 103 kJ/mol, što je nešto manja vrednost nego energija aktivacije za Chn koja iznosi 137 kJ/mol. Dobijene vrednosti energija aktivacija mogu da se porede sa vrednostima dobijenim za aktivacione energije prikazane u radu Khar'kova [4] za nekatalitički proces. Većina slobodnoradikalnih reakcija u tom modelu ima isuviše malu aktivacionu energiju da bi bile kinetički važne za ispitivani reakcioni put. Saopštene energije aktivacije reakcija dobijene za nekatalitički sistem su bliske vrednostima dobijenim u našem katalitičkom sistemu:



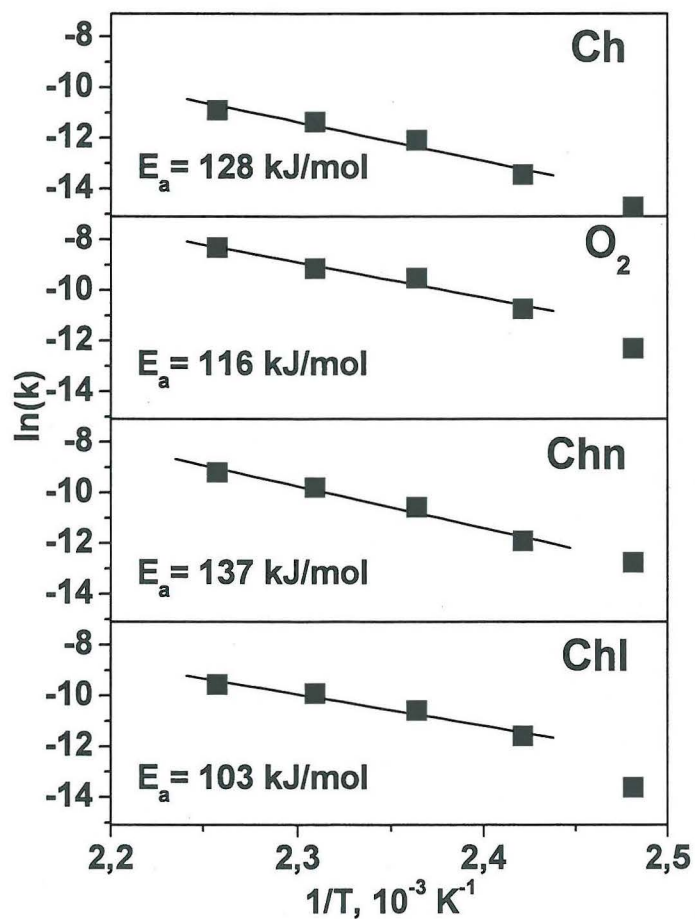
Pošto Chn može da nastane direktno rekombinacijom-dehidratacijom između proizvoda ove dve reakcije, ispravno je pretpostaviti da Chn, bilo u prisustvu katalizatora ili bez njega, nastaje istim reakcionim mehanizmom. U radu je data aktivaciona energija za ovu reakciju i ona je viša od vrednosti energije aktivacije nastajanja Chl (103 kJ/mol):



Za inicijaciju reakcije najznačajniji efekat katalizatora je najverovatnije vezivanje vodonika iz molekula cikloheksana. Predloženi reakcioni mehanizam uključuje jon kobalta vezan u koordinacioni kompleks, što je opisano u poglavlju 4.2.5. Aktiviranje kiseonika u nastalom kompleksu omogućava lakše prihvatanje vodonika uz formiranje superokso vrste. Inicijacija slobodnoradikalske reakcije verovatno zavisi od sledećih reakcija:



gde Ch^{\bullet} predstavlja cikloheksil radikal, a $[(\text{P})-\text{Py}-\text{Co}-\text{O}-\text{O}^{\bullet}]$ predstavlja deo polimera koji čini kompleks sa aksijalno raspoređenim piridinom u odnosu na aktivirani molekul kiseonika [12].

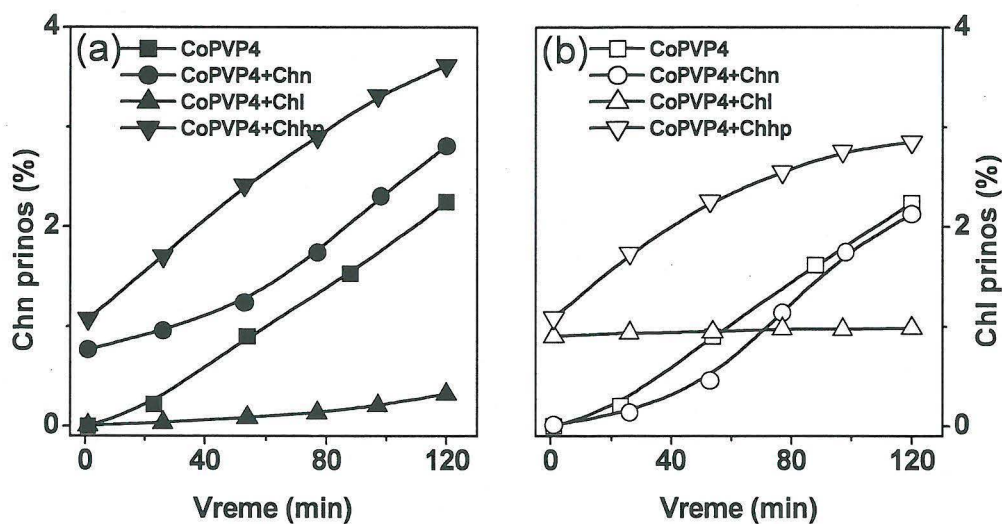


Slika 27. Arrhenius-ove krive za cikloheksan, kiseonik, cikloheksanon, cikloheksanol sa pripadajućim energijama aktivacije.

4.3.6. Ispitivanje uticaja dodatka glavnih proizvoda Chhp, Chn, Chl

Da bismo ispitali uticaj glavnih proizvoda na kinetiku reakcije svaki od proizvoda u reakcionu smesu je dodavan pre početka reakcije, tako da je početna koncentracija svakog proizvoda iznosila oko 1 %. Na Slici 28 prikazane su kinetičke krive testova sa dodatim jednim od glavnih proizvoda. Na istoj slici prikazane su krive za

referentnu reakciju (katalizator CoPVP4, 150 °C). Ispitivani opseg prinosa je 0,5 % - 2,5 % prema pojedinačnom proizvodu. Uticaj dodatka Chhp, Chn i Chl su predstavljeni na Slici 28a za Chn, a na Slici 28b za Chl.



Slika 28. Prinos Chn (a) i Chl (b) u katalitičkoj reakciji uz dodatak Chn, Chl, Chhp. Uslovi reakcije: 150 °C, 2,8 MPa, protok vazduha 100 mL/min, 0,5g katalizatora CoPVP3, 35g cikloheksana.

Kada je prisutan na početku reakcije, Chhp se raspada veoma brzo na Chn i Chl (u prvih 5 min). Posle tog perioda brzine nastajanja Chn i Chl dostižu vrednosti kao i u referentnoj katalitičkoj reakciji, linearno rastući do koncentracija od 2,5 %. Posle tog perioda brzina reakcije opada usled njihove konverzije u druge proizvode, kao što su kiseline ili estri. Stoga možemo tvrditi da prisustvo Chhp ubrzava inicijalni korak, bez daljeg uticaja na reakcionu kinetiku i ne menjajući odnos brzina reakcija u kojem nastaju Chn i Chl. Takav zaključak je u saglasnosti sa slobodnoradikalnim reakcionim mehanizmom u kojem Chhp inicira slobodnoradikalni proces. Uočeni efekat dodatka Chhp na kinetiku oksidacije Ch potvrđuje relaciju između segmenata kinetičke krive sa jedne strane i reakcionih faza sa formiranjem odgovarajućih proizvoda sa druge strane. Naime, kao i drugi hidroperoksidi, Chhp je inicijator i neophodan je za grananje lanca slobodnoradikalnih reakcija. Raspadanje Chhp u prisustvu jona metala po Haber-Weiss-

ovom mehanizmu (reakcije 21 i 22) je brže od njegovog termičkog raspadanja (reakcija 33):



Ispitivanje dodataka Chn na kinetiku reakcije pokazalo je da prisustvo Chn na početku reakcije produžava inicijalni period. Posle 40 min reakcija se odvija istom kinetikom kao i referentna reakcija. Kao i u slučaju Chhp, dodatak Chn ne menja selektivnost procesa. Očigledno Chn delimično deaktivira CoPVP4 u inicijaciji reakcije. U početnoj fazi reakcije, do oko 1 % konverzije, prisustvo Chn i Chl produžava inicijalni period, vezujući slobodne radikale alfa vodonikovim atomima, koji su reaktivniji od vodonikovih atoma cikloheksana. Nastali radikali dalje reaguju, dajući kao proizvode kiseline i druge neradikalske vrste, pri čemu ne nastaje peroksi-radikal ili Chhp, koji su neophodni za produžavanje lanca reakcija. Kao što je slučaj i kod Chhp dodatak Chn ne menja selektivnost procesa.

Ispitivanje dodatka Chn na kinetiku reakcije je pokazalo da prisustvo Chl produžava inicijalni period u poređenju sa referentnom reakcijom i usporava formiranje oba proizvoda Chn i Chl. Prema literaturi [63], Chl reaguje sa cikloheksilperoksi-radikalom dajući kao proizvod α -hidroksicikloheksilperoksi-radikal. Hidroksiperoksi-radikal dalje reaguje sa drugim cikloheksilperoksi-radikalom smanjujući tako brzinu celokupnog procesa.

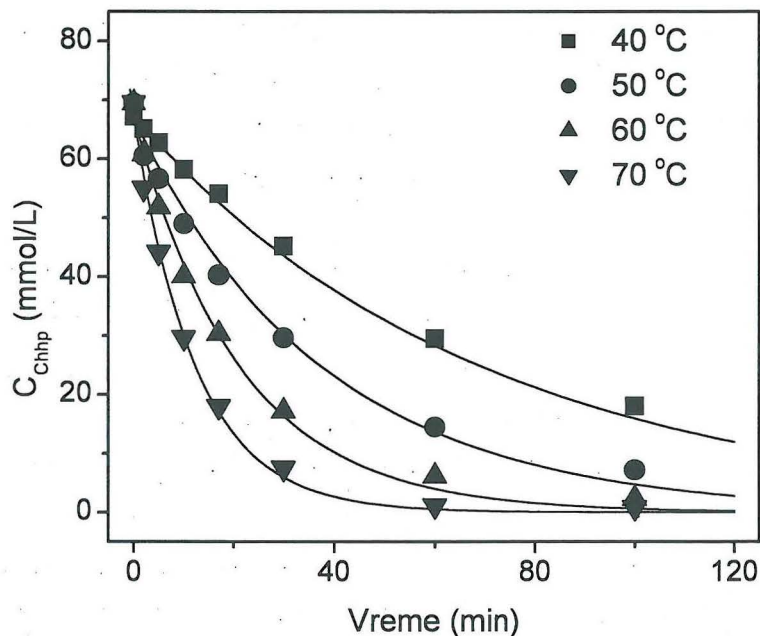
Dobijeni rezultati pokazuju da dodatak Chhp, Chn i Chl dovodi do različitih promena inicijalnih brzina reakcije. Dodatak Chn i Chl smanjuje inicijalnu brzinu reakcije vezujući radikale u početnoj fazi reakcije. Samo Chhp može inicirati reakciju brže od samog katalizatora dajući više radikala potrebnih za inicijaciju. Nakon inicijalnog perioda uspostavlja se stacionarno stanje, a posle toga reakciona brzina i selektivnost su nezavisni od dodatka bilo kog proizvoda.

4.3.7. Raspadanje cikloheksilhidroperoksida

Poslednjih godina povećano je interesovanje za katalizatore efikasne u reakciji raspadanja Chhp pod blagim reakcionim uslovima. Raspadanje Chhp je industrijski proces, nazvan deperoksidacija, koji predstavlja drugi korak u kontinualnom procesu dobijanja

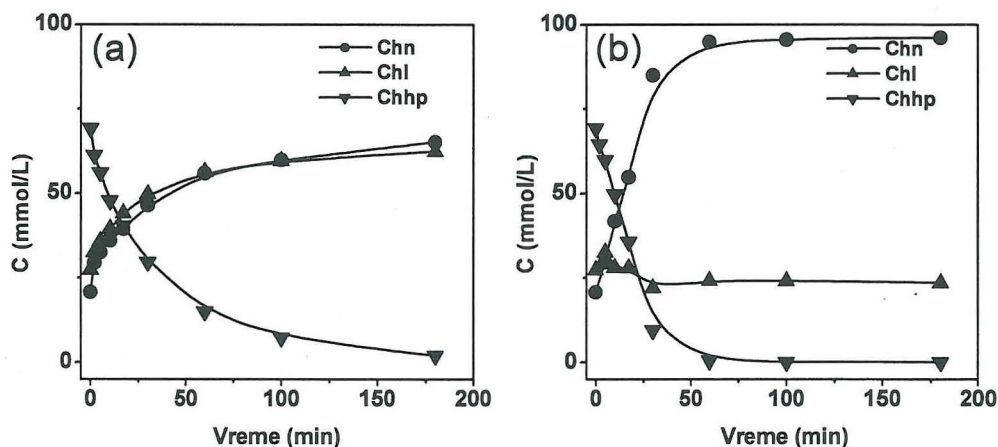
smese Chn i Chl. Dekompoziciju Chhp testirali smo na katalizatorima koji sadrže jone hroma i kobalta kao aktivnu komponentu. Dekompozicija Chhp testirana je na temperaturama od 40 °C do 70 °C za kobaltni katalizator-CoPVP4, dok je hromni katalizator-CrPVP testiran samo na temperaturi od 50 °C u cilju poređenja aktivnosti i selektivnosti ova dva jona metala. Testovi su izvedeni na navedenim temperaturama i bez prisustva katalizatora i nije uočena promena koncentracije Chhp, što upućuje da ove temperature i reakcioni uslovi nisu dovoljni za njegovo raspadanje.

Jednačina za reakciju prvog reda korišćena je za određivanje osnovnih kinetičkih parametara i na osnovu nje je izračunata konstanta prvog reda u slučaju katalizatora CoPVP4. Energija aktivacije i odgovarajuće vrednosti faktora frekvencije dobijeni iz Arrhenius-ove krive iznose 50 kJ/mol i $8,7 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$. Kinetičke krive dobijene iz ove dve vrednosti i korišćenjem vrednosti za testiranu temperaturu prikazane su na Slici 29. zajedno sa eksperimentalnim podacima.



Slika 29. Dekompozicija cikloheksilhidroperoksida na različitim temperaturama, krive dobijene izračunavanjem iz energije aktivacije i predeksponencijalnog faktora.

Kinetičke krive dekompozicije Chhp i nastajanja glavnih proizvoda korišćenjem kobalnog i hromnog katalizatora prikazani su na Slici 30. Možemo videti da katalizator koji sadrži hrom pokazuje nešto višu aktivnost u dekompoziciji Chhp od kobalnog katalizatora. CrPVP pokazuje gotovo potpunu selektivnost prema Chn što je u saglasnosti sa literaturnim podacima [50,51,165], dok je selektivnost CoPVP4 približno jednaka za Chn i Chl. Jednostavnije rečeno, Co^{2+} pokazuje homolitičku dok Cr^{6+} pokazuje heterolitičku dekompoziciju Chhp. Treba napomenuti da CrPVP ne oksiduje Chl pod korišćenim eksperimentalnim uslovima što bi se inače moglo očekivati na osnovu oksidacionih mogućnosti rastvornog piridinijumdihromata.



Slika 30. Dekompozicija cikloheksilhidroperoksida i nastajanje cikloheksanona i cikloheksanola na različitim katalizatorima, (a) CoPVP4, (b) CrPVP.

4.3.8. Kombinovanje katalizatora i uticaj na selektivnost

Katalizatori CoPVP4 i CrPVP pokazuju različitu selektivnost pri dekompoziciji Chhp, koji je osnovni međuproizvod u parcijalnoj oksidaciji cikloheksana. Katalizatori su stoga testirani zajedno u reakciji dekompozicije Chhp sa ciljem poboljšanja aktivnosti selektivnog CrPVP katalizatora i poboljšanja selektivnosti aktivnog CoPVP4 katalizatora. Prinos i selektivnost prema Chn i Chl posle 120 min reakcije dati su u Tabeli 6. Katalizator CrPVP pokazuje višu selektivnost, ali znatno manju aktivnost od CoPVP4. Rezultati

nekatalitičkih testova pokazuju višu selektivnost prema Chhp, ali manju aktivnost u odnosu na testove sa CoPVP4. Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da CrPVP povećava selektivnost prema Chn, dok CoPVP4 pokazuje najvišu aktivnost. Zbog toga bi se moglo očekivati da kombinacijom ova dva katalizatora dobijemo visoku selektivnost prema Chn koja bi poticala od jona hroma i visoku aktivnost usled inicijatorskih osobina jona kobalta. Testovi su rađeni sa različitim odnosom masa ova dva katalizatora, a konstantnom ukupnom masom polimera. Rezultat testa br. 7 (Tabela 6) upućuje na to da CrPVP na neki način smanjuje aktivnost koja bi trebala da je viša u skladu sa rezultatom testa br. 4 i 5, ne menjajući pri tom selektivnost. Dakle u skladu sa testovima br. 4 i 5 aktivnost bi trebala da iznosi barem 3,65%, odnosno da ima vrednost mnogo višu od vrednosti za katalizator u testu br. 3, s obzirom na već diskutovani uticaj nosača (poglavlje 4.3.7.). Dobijeni rezultati upućuju da katalizator sa hromom ima inhibirajuće dejstvo, čak više nego što bi se očekivalo za sam nosač, što znači da i joni hroma doprinose smanjenju aktivnosti i zasigurno umanjuju efekat kobalta. Ovo se dešava verovatno zbog oksidacione sposobnosti hroma tako da nastala jedinjenja i radikali koji bi učestvovali u redukciji Co^{3+} u Co^{2+} pre reaguju sa Cr^{6+} i time umanjuju efekte Co^{2+} . Pošto nije dobijena očekivana selektivnost znači da je koncentracija kobalta visoka i da je dekompozicija Chhp veoma brza, bilo katalitički na kobaltu ili nekatalitički. Smanjivanjem količine kobalta (test br. 8), dobijeni su rezultati koji ukazuju da prisustvo kobalta ne povećava aktivnost katalizatora sa hromom i pri tom ne menja selektivnost koja potiče od hroma (test br. 6).

Table 6. Oksidacija cikloheksana^a na kombinovanim katalizatorima

Br.	Katalizator	Sadržaj jona metala (%)	Masa katalizatora (g)	Prinos (mol%)	Selektivnost		
					Chn (mol%)	Chl (mol%)	Chhp (mol%)
1	Bez katalizatora	-	-	0,52	3,3	18,3	78
2	PVP	-	0,50	0,62	15,4	16,7	68
3	CoPVP3	3,08	0,50	2,50	54,5	45,5	<1
4	CoPVP4	5,72	0,27	4,64	51,0	48,9	<1
5	CoPVP4	5,72	0,50	3,65	50,4	49,2	<1
6	CrPVP	5,03	0,50	0,52	74,4	23,9	2
7	CoPVP4+CrPVP		0,27+0,23	2,69	52,0	46,2	2
8	CoPVP4+CrPVP		0,02+0,48	0,49	73,1	24,5	2

^a Uslovi reakcije: 150 °C, 120 min, pritisak 2,8 MPa, 35 g cikloheksana.

U skladu sa prikazanim rezultatima iz poglavlja 4.3.7. i Tabele 6, bilo bi očekivano da katalizator sa hromom utiče mnogo više na selektivnost prema Chn, čak i u prisustvu kobalnog katalizatora. Međutim, dobijeni rezultati upućuju da je dekompozicija Chhp brža u prisustvu kobalnog katalizatora od katalizatora sa hromom ili da se Chhp uopšte i ne formira, tako da viša selektivnost prema Chn nije ni dobijena. Tvrdnja da se Chhp uopšte i ne formira kao međuproizvod bi značila da Chn i Chl nastaju direktno iz slobodnih radikala u prisustvu određene količine kobalta. Formirani Chhp koji nastaje u autokatalitičkom procesu raspada se na katalizatoru sa hromom i zato se dobijaju više vrednosti selektivnosti prema Chn u testovima br. 6 i 8. Tako, s jedne strane količina kobalnog katalizatora nije dovoljna da bi se poboljšala aktivnost, ali se zato dobija željena selektivnost, dok s druge strane (test br. 7) koristeći veće sadržajima kobalta dobija se viša aktivnost, ali se gubi selektivnost prema Chn. Na osnovu dobijenih rezultata možemo tvrditi da kobalt pokazuje inicijatorske osobine, dok je hrom aktivan samo u dekompoziciji Chhp i ne pokazuje inicijatorske osobine. Razlozi koji bi mogli da objasne ovakve rezultate uglavnom su posledica mehanizama po kojima hrom daje Chn kao molekularni proizvod dehidratacijom Chhp, dok kobalt učestvuje po Haber-Weiss-ovom mehanizmu u dekompoziciji Chhp, pri čemu nastaju i slobodni radikali, koji daju doprinos autokatalitičkom procesu, tako da i aktivnost raste.

Rezultati kombinovanja katalizatora sa kobaltom i hromom, rezultati pojedinačnih testova ovih katalizatora, kao i rezultati dekompozicije Chhp kombinovanjem dva katalizatora upućuju na sledeće: ukoliko bi reakcioni put uključivao formiranje Chhp, katalizator sa hromom bi značajnije doprinosio selektivnosti prema Chn. Možemo zaključiti da se proizvodi formiraju iz slobodnoradikalnih intermedijera, a ne iz Chhp. Moguće je i da kobaltni katalizator reaguje sa cikloheksilperokso-radikalom dajući konačne proizvode Chn i Chl u približno istom prinosu. Koncentracija formiranog Chhp mora biti niska da bi se objasnila dobijena selektivnost u testu br. 7, a to znači da je konstanta brzina dekompozicije Chhp u proizvode znatno veća od konstante brzine njegovog nastajanja na datoj temperaturi. Nizak nivo Chhp u ovom eksperimentu uzrokuje sniženu koncentraciju slobodnih radikala i tako onemogućuje propagaciju lančane reakcije, izazivajući smanjenje prinosa.

4.3.9. Uticaj jona drugih metala na aktivnost katalizatora

Pored već opisanih katalizatora sa kobaltom i hromom sintetisani su i ispitani katalizatori s manganom i gvožđem kao potencijalno aktivni joni metala u parcijalnim oksidacijama. Zbog karakteristika upotrebljenih jona metala i njihovih soli, koje se prvenstveno ogledaju u nekvantitativnom vezivanju za nosač, nisu mogli biti sintetisani katalizatori sa identičnim sadržajima metala, pa su zbog katalizatori sa manganom i gvožđem poređeni sa dva kobaltna katalizator koji sadrže različite sadržaje kobalta-CoPVP3 i CoPVP4. Sadržaj kobalta je na jednom katalizatoru veći, a na drugom manji od sadržaja mangana i gvožđa na ispitivanim katalizatorima. Prinosi i selektivnosti za Chn, Chl i Chhp za različite katalizatore nakon 120 min reakcije prikazani su u Tabeli 7.

Tabela 7. Oksidacija cikloheksana^a na različitim katalizatorima

Br.	Katalizator	Sadržaj jona metala (%)	Masa katalizatora (g)	Prinos (mol%)	Selektivnost		
					Chn (mol%)	Chl (mol%)	Chhp (mol%)
1	Bez katalizatora	-	-	0,52	3,3	18,3	78
2	PVP	-	0,50	0,62	15,4	16,7	68
3	CoPVP3	3,08	0,50	2,50	54,5	45,5	<1
5	CoPVP4	5,72	0,50	3,65	50,4	49,2	<1
6	MnPVP	2,39	0,50	1,87	45,4	53,6	<1
7	FePVP	3,70	0,50	1,95	18,8	28,1	53
8	CrPVP	5,03	0,50	0,52	74,4	23,9	2

^a Uslovi reakcije: 150 °C, 120 min, pritisak 2,8 MPa, 35 g cikloheksana.

Kobaltni katalizator, CoPVP4, se ističe po nešto većem prinosu odnosno aktivnosti u odnosu na ostale katalizatore. Čak i katalizator CoPVP3 sa manjom količinom kobalta pokazuje veću aktivnost od katalizatora sa drugim metalnim jonima, što potvrđuje da je kobalt najpogodniji za sintezu visoko aktivnih katalizatora za oksidaciju cikloheksana. CrPVP pokazuje najveću selektivnost prema Chn, ali najmanju aktivnost što je već diskutovano, mada selektivnost treba porediti na odgovarajućoj konverziji kao što je utvrđeno u prethodnom poglavlju. Ovakvo poređenje pokazuje da je ispravna tvrdnja o višoj selektivnosti CrPVP katalizatora prema Chn. FePVP katalizator pokazuje najveću selektivnost prema Chhp, odnosno ne utiče značajno na dekompoziciju Chhp, ali značajno

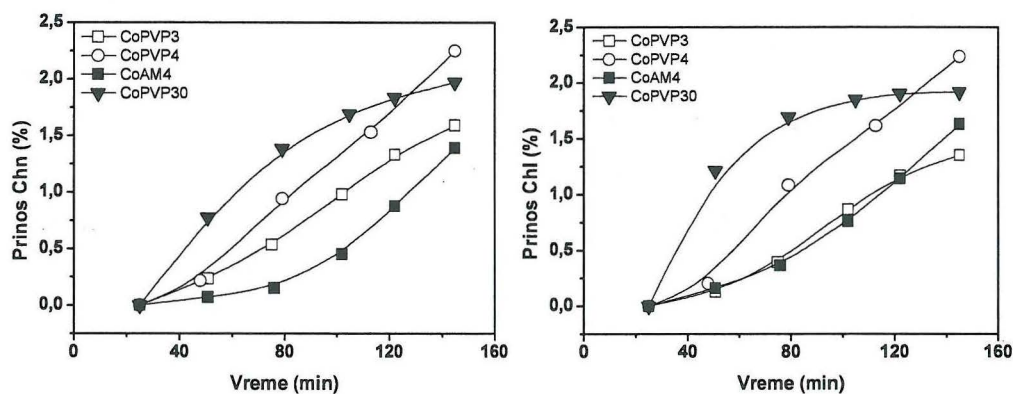
doprinosi povećanju aktivnosti. Kod drugih katalizatora selektivnost prema Chhp nije uočena. Katalizator MnPVP pokazuje relativno visoku aktivnost s obzirom na sadržaj mangana, ali viši sadržaji mangana nisu mogli biti dobijeni ovim postupkom pripreme katalizatora. Naravno, najmanji prinosi su kod testova bez katalizatora i karakteristika ovih testova su visoke selektivnosti prema Chhp.

4.3.10. Ispitivanje aktivnosti katalizatora sa različitim nosačima

Istraživanja u ovoj tezi fokusirana su na katalizator sa polimerom kao nosačem. U daljoj diskusiji o upotrebi drugih nosača, neće biti predstavljena celokupna sinteza i karakterizacija ovih katalizatora, nego samo relevantni rezultati karakterizacije, koji bi mogli objasniti dobijene aktivnosti za ispitivani katalizator. Kao aktivna vrsta upotrebljen je jon kobalta, kao najčešće ispitivani jon metala, za oksidaciju cikloheksana. Potrebno je još jednom napomenuti da je testiranje drugih katalizatora sa kobaltom imalo za cilj njihovo poređenje sa katalizatorom CoPVP u smislu efekata nosača i kobalta na inicijaciju, inhibiciju, aktivnost i selektivnost, spiranje aktivne komponente i participaciju katalizatora u autokatalitičkoj reakciji.

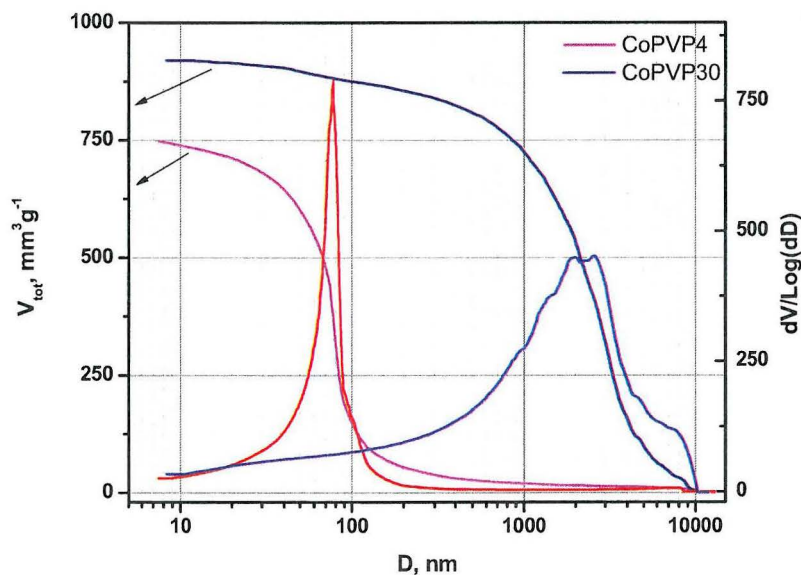
4.3.11. Različiti polimeri kao nosači za katalizatore

Prvi od testova upotrebe drugih nosača bio je test sa polimerom PVP30 sa 2,24% kobalta (CoPVP30), koji se razlikovao od polimera PVP po umreženosti odnosno sadržaju umreživača, dok su strukturni gradivni elementi isti. Drugi polimer korišćen kao nosač je Amberlite 200, kopolimer sulfonovanog stirena i divinilbenzena, mezoporožan sa veličinom zrna od 0,6 do 0,8 mm. Sadržaj kobalta na pripremljenom katalizatoru bio je 4,66% (AM4). Na Slici 31 prikazane su vrednosti dobijene iz katalitičkog testa i vrednosti referentnih katalizatora CoPVP3 (3,09% kobalta) i CoPVP4 (5,76% kobalta).



Slika 31. Na slikama su prikazani katalitički testovi katalizatora sa polimerima CoPVP30 i CoAM4, dok su kao referentni katalizatori korišćeni CoPVP3 (3,09% kobalta) i CoPVP4 (5,76% kobalta), (a) Chn, (b) Chl.

Razlika između komercijalnog PVP polimera i sintetisanog PVP30 polimera je u količini umreživača (25% za PVP i 20% za PVP30), što ima za posledicu različitu teksturu materijala. Specifična površina polimera PVP30 je mnogo manja od površine komercijalnog polimera. Pore polimera PVP30 su u opsegu prečnika od 1 do 10 μm , dok kod komercijalnog polimera PVP prečnik pora iznosi oko 90 nm (Slika 32.). U skladu sa manjom specifičnom površinom i maksimalna količina jona kobalta koji mogu da se vežu za površinu je manja. Početna aktivnost je veća kod katalizatora CoPVP30 što dovodimo u vezu sa porama većeg prečnika, većom površinskom koncentracijom jona kobalta i eventualno većim spiranjem aktivne komponente u rastvor. Kod katalizatora CoAM4 nešto je duži indukcioni period, što bi se moglo objasniti prirodom i jačinom interakcije jona kobalta i nosača. Nakon 120 min reakcije aktivnost katalizatora sa ispitivanim nosačima je u granicama vrednosti aktivnosti dobijenih za katalizatore sa PVP nosačem.



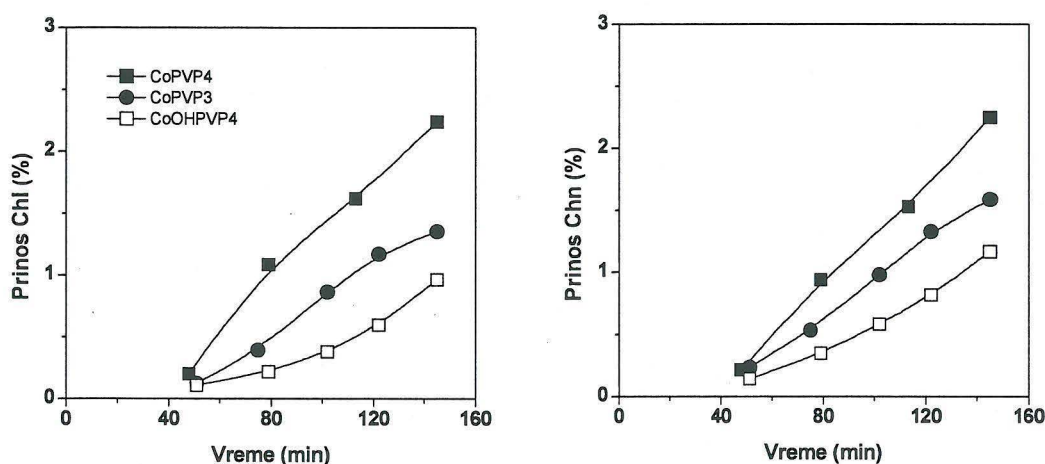
Slika 32. Raspodela i zapremina pora po prečniku za katalizatore CoPVP4 i CoPVP30.

Ispitivanja uticaja mase katalizatora i ispitivanja uticaja sadržaja kobalta na katalizatoru su pokazala da je sadržaj kobalta na katalizatoru osetljiviji parametar. Možemo reći da je gustina jona i čvrstoća njihovog vezivanja za površinu odlučujući faktor za inicijalnu fazu, pa početna aktivnost i inicijacija dominantno zavise od ovog faktora. Na osnovu ovih činjenica možemo reći da je usled velike koncentracije kobalta na površini i većih pora početna aktivnost katalizatora CoPVP30 veća od aktivnosti katalizatora CoPVP4. Međutim aktivnost katalizatora CoPVP30 veoma brzo opada dok je kod katalizatora CoPVP4 gotovo konstantna. Razlog opadanja aktivnosti možemo tražiti u slabijoj umreženosti polimera PVP30, a samim tim i manjoj strukturnoj stabilnosti. Katalizator CoAM4 je dovoljno strukturno stabilan, pa čak i aktivan, ali početna aktivnost nije zadovoljavajuća, što znači da je aktivnost uglavnom posledica autokatalitičkog procesa.

4.3.12. Promena kiselosti aktivnog centra

Na aktivnost i selektivnost katalizatora utiče redoks potencijal kobalta i njegovo oksidaciono stanje, a promenom kiselosti moguće je menjati ove parametre. Pošto je u

slučaju oksidacije cikloheksana sredina nepolarna pa nije bilo moguće menjati pH jednostavnim dodavanjem kiseline ili baze, hidroksidne jone smo uveli preko aktivnog centra (joni kobalta), tako što smo jednu nitro grupu na postojećem CoPVP4 katalizatoru zamenili hidroksidnom i dobili katalizator označen CoOHPVP4, jonskom izmenom iz etanolnog rastvora. Pretpostavka je da se dobijeni Co^{2+} iz $\text{Co}(\text{OH})\text{NO}_3$ lakše oksiduje do Co^{3+} . Potenciometrijski smo odredili pK kompleksa CoPVP koji je iznosio 8,6. Neki autori [64] smatraju da se molski odnos $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ menja na početku reakcije, što se najviše odražava na inicijaciju i stvaranje Chhp. Prema ovim autorima prvo se početni Co^{2+} oksiduje u Co^{3+} koji se u kasnijim fazama reakcije redukuje.



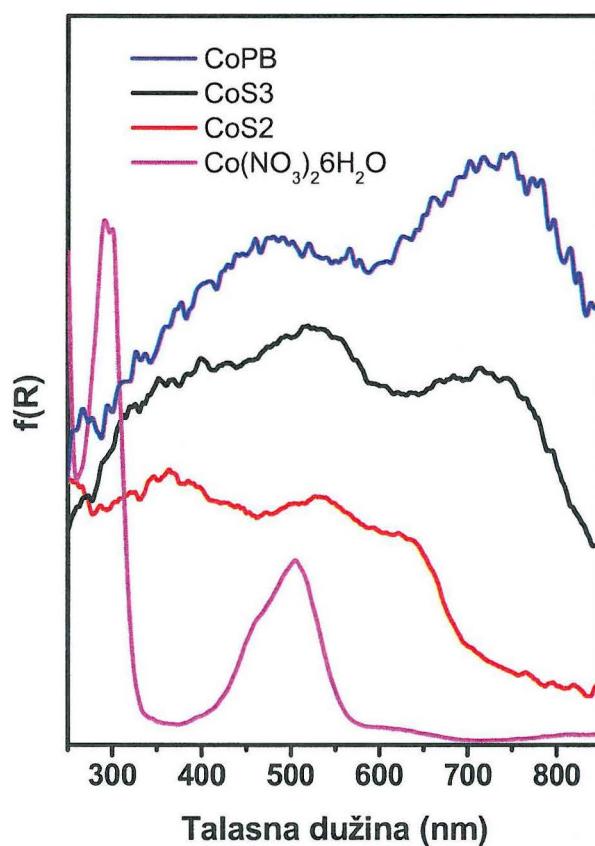
Slika 33. Uticaj promene kiselosti aktivnog centra na prinos (a) Chl, (b) Chn.

Rezultati dobijeni u katalitičkim testovima prikazani su na Slici 33. Može se zaključiti da je ovim modifikacijama katalizator izgubio značajan deo aktivnosti. Ovakvi rezultati upućuju da je Co^{3+} ili CoOH^+ manje aktivan, preciznije rečeno slabiji inicijator.

4.3.13. Gline i silikatni nosači

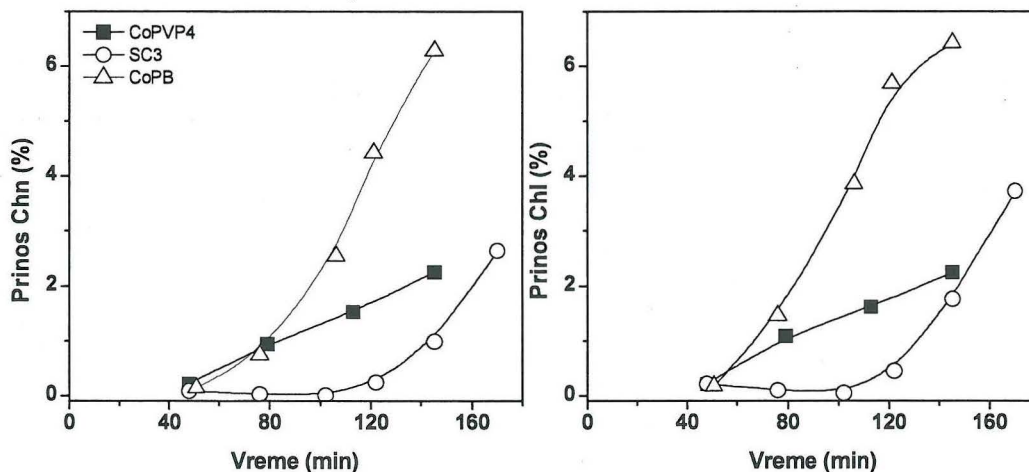
Neorganski katalizatori su najčešće korišćena vrsta katalizatora u ispitivanoj reakciji oksidacije cikloheksana. Njihovo testiranje imalo je za cilj poređenje dobijenih

rezultata sa rezultatima dobijenim za katalizatore CoPVP. Silikatni katalizatori (CoS2 i CoS3) sintetisani su po proceduri opisanoj u referenci [166]. CoS2 i CoS3 razlikuju se po termičkom tretmanu, pri čemu je CoS2 samo osušen, dok je CoS3 tretiran na višoj temperaturi. Na Slici 34. prikazani su DR UV/VIS spektri dva silikatna katalizatora i pilarenog bentonita (CoPB) kobaltom i čistog kobalt(II)-nitrata heksahidrata. Maksimum na 530 nm odgovara oktaedarskom Co^{2+} , u ovom slučaju silikatu, koji je posledica vezivanja jona kobalta za silikatni matriks uglavnom jonskom izmenom. Pojava maksimuma kod CoS3 na 420 nm i 720 nm odgovara formiranju Co_2O_3 odnosno oktaedarskom Co^{3+} , dok je kod CoS2 još uvek veliki udeo Co^{2+} oktaedarske i delimično tetraedarske koordinacije.



Slika 34. DR UV-VIS spektri silikatnih katalizatora sa kobaltom, pilarenog bentonita, i kobalt(II)-nitrata.

Za sintezu CoPB korišćena je smektitna glina iz ležišta Istočno polje pri Rudniku mrkog uglja „Bogovina“ u Istočnoj Srbiji. Glina i glina pilarena kobaltom CoPB pripremljena je na način opisan u radu [167].



Slika 35. Poređenje prinosa neorganskih kobaltnih katalizatora silikatnog nosača i bentonita sa katalizatorom CoPVP4 za (a) Chn, (b) ChI.

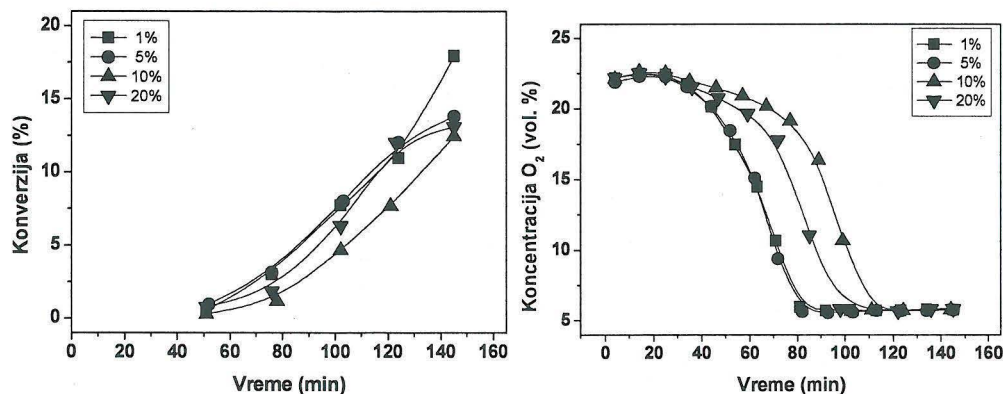
Na Slici 35 prikazani su katalitički testovi dva katalizatora sa neorganskim nosačima (CoS3 i CoPB) koji sadrže kobalt kao aktivnu komponentu i već pomenuti CoPVP4 katalizator. Rezultati ispitivanja katalizatora CoS2 nisu prikazani, s obzirom da ovaj katalizator nije pokazivao aktivnost za ispitivani vremenski period.

Prilikom ispitivanja aktivnosti katalizatora, prvo se uočava period iniciranja reakcije. Ova tri katalizatora odabrani su za zajedničku diskusiju zbog ilustracije osnovnih karakteristika koje može da ima katalizator u ovakvom sistemu. Prvo što smo uočili je period iniciranja reakcije. Najbolji inicijator gledano prema početku potrošnje kiseonika što je ujedno i početak reakcije, a i prema prinosu prizvoda je katalizator CoPVP4, posle koga sledi CoPB, dok CoS3 pokazuje najslabija svojstva. Međutim, ukoliko je neki katalizator bolji inicijator ne znači da je i aktivniji u reakciji. Možemo uočiti da su navedeni neorganski katalizatori (CoS3 i CoPB) približno jednake aktivnosi, ali se razlikuju po dužini indukcionog perioda. Razlika u indukcionom periodu ova dva katalizatora je oko 50 min, dok je najkraći indukciono period kod katalizatora CoPVP4, ali njegova aktivnost je nešto manja. Ovakav nagli skok aktivnosti posledica je velikog udela

autokatalitičkih reakcija koje se odvijaju nezavisno od katalizatora. Stoga je i razumljivo da proces teče približno jednakim brzinama u slučaju (CoS3 i CoPB). Manja aktivnost CoPVP4 katalizatora je posledica već diskutovane visoke efikasnosti u dekompoziciji Chhp, jednim delom direktno prema molekulskim proizvodima smanjujući tako koncentraciju slobodnih radikala. Ukoliko ova dekompozicija nije kompletna, kao što je slučaj kod neorganskih katalizatora, dolazi do nakupljanja Chhp koji je dalje izvor slobodnih radikala. Homolitičkom dekompozicijom stvaraju se peroksi- i hidroksi-radikali povećavajući udeo autokatalitičkog procesa tako da ukupna konverzija cikloheksana raste, što i jeste slučaj kod CoS3 i CoPB katalizatora. Duži indukcioni period može biti posledica specifičnosti silikatnog nosača, što je slučaj kod CoS3. Moguće prisustvo vezane vode imalo bi inhibitorско delovanje, a samim tim i indukcioni period je duži.

4.3.14. Montmorijonit kao nosač katalizatora

Za katalitičke testove korišćen je montmorijonit na koji je nanešena različita količina kobalta. Rezultati su prikazani na Slici 36.



Slika 36. Poređenje konverzije cikloheksana (a) i potrošnje kiseonika (b) za katalizatore različitog sadržaja kobalta.

Uzorci sa 1 % i 5 % kobalta pokazuju gotovo identičnu aktivnost. Katalizator sa 20 % kobalta je manje aktivan od pomenutih uzoraka, ali aktivniji od katalizatora sa 10 %

kobalta. Mogući razlog za ovakav neočekivani redosled aktivnosti treba tražiti u strukturi uzorka. Kod materijala koji sadrže 1 % i 5 % kobalta možemo reći da se joni kobalta ugrađuju u strukturu i da na površini ostaje određen broj jona kobalta slabije vezanih stoga i dostupnijih za reakciju od onih ugrađenih u strukturu. Pored ovoga veoma mala količina jona kobalta je dovoljna da pokrene autokatalitički proces koji se dalje odvija nesmetano i nezavisno od ovako male količine inicijatora, tako da su i aktivnosti katalizatora sa 1 % i 5 % jednake. Daljim dodavanjem jona kobalta dolazi do formiranja nove faze što je i razumljivo s obzirom na visok sadržaj kobalta u uzorku (10 % i 20 %), što je i povezano sa probojem kapaciteta jonske izmene i adsorpcionih sposobnosti montmorijonita. Termički tretman i veliki sadržaj kobalta omogućava formiranje nove faze oksida kobalta. Joni kobalta ove faze su manje aktivni u poređenju sa jonima kobalta ugrađenim u strukturu i dostupnim za reakciju. Formiranje nove faze uzrokuje pojavu tri nova fenomena: a) lakše spiranje aktivne faze u reakciji rastvor, b) blokiranje sistema pora faze montmorijonita novom fazom kobalt oksida, u slučaju materijala sa 10% kobalta i c) rast novonastale faze u slučaju materijala sa 20% kobalta. Smanjivanje specifične površine u direktnoj je vezi sa padom aktivnosti preko pada aktivne površine materiala, što se vidi poređenjem rezultata aktivnosti za materijale sa 5% i 10% kobalta. Dalji porast sadržaja kobalta povećava specifičnu površinu materijala kroz porast sadržaja nove faze, što čini katalizator sa 20% kobalta aktivnijim u odnosu na katalizator sa 10% kobalta. Aktivnosti centara novonastale faze kobalt oksida je manja, u odnosu na aktivnost centara ugrađenih u strukturu, a dostupnih za reakciju kod katalizatora sa nižim sadržajima kobalta.

4.3.15. Ispitivanje heterogenosti i stabilnosti katalizatora

Da bi heterogeni (čvrsti) katalizator bio upotrebljiv za reakcije u tečnoj fazi neophodno je dokazati da aktivnost potiče od aktivnih centara na čvrstom nosaču, odnosno da se ključni korak reakcije dešava na čvrstom katalizatoru. Takav katalizator smatramo heterogenim. Ukoliko se metali ili joni metala isperu sa čvrstog nosača tokom reakcije, oni mogu biti aktivniji čak i u koncentracijama koje su i nekoliko redova veličine niže od njihove ukupne koncentracije u sistemu. Čak i ako rastvoreni joni nisu aktivni oni mogu biti smetnja za dalje procese, npr. polimerizaciju kao što je u slučaju kobalta, ili mogu biti štetni za zdravlje ili životnu sredinu i iz tog ugla heterogeni katalizator takođe ne bi bio pogodan za upotrebu.

Postupci testiranja heterogenosti i stabilnosti katalizatora opisani su u poglavlju 2.1.3.4. Za korišćene katalizatore i primenjene uslove bilo je potrebno ispitati da li se aktivna jonska vrsta spira sa katalizatora tokom reakcije, koja količina aktivnog metala zaostaje u rastvoru i da li katalizator zadržava aktivnost nakon upotrebe.

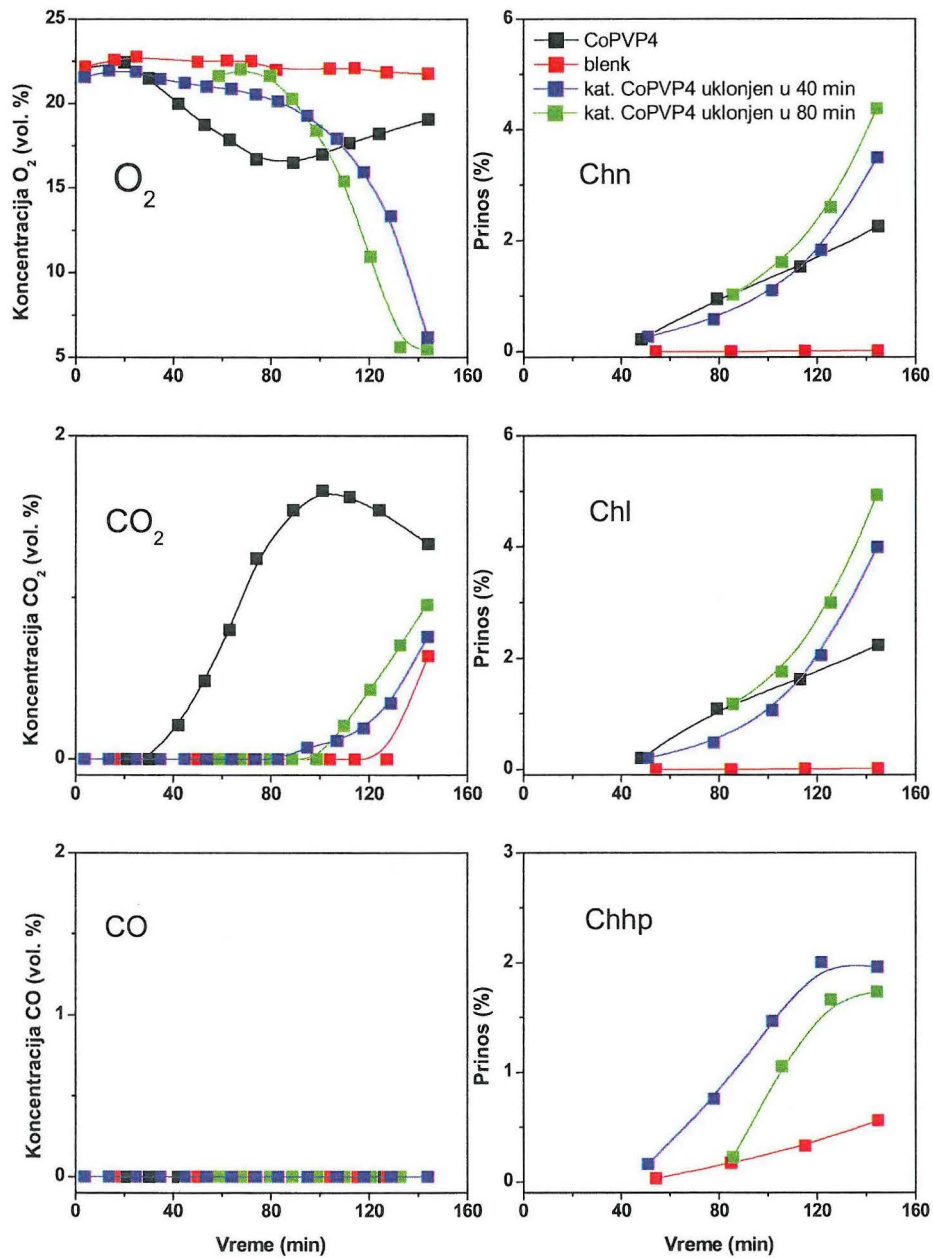
Prvi način pomoću kojeg je testirana heterogenost katalizatora je određivanje koncentracije jona kobalta u reakcionom rastvoru. Rezultati određivanja ICP metodom pokazuju da je gubitak aktivnog jona metala manji 10^4 puta od vrednosti sadržaja na katalizatoru. Za određivanje sadržaj kobalta uzimani su uzorci od po 20 mL tečnosti tokom reakcije 80 min i 120 min, propušteni kroz guč i pripremljeni za mikrotalasnu digestiju. Određeni sadržaj kobalta u ova dva rastvora iznosio je 9 ppb, odnosno 20 ppb.

Drugi način testiranja heterogenosti katalizatora je da se katalizator filtrira na reakcionoj temperaturi i u toku reakcije tako da filtrat može dalje da reaguje. Ukoliko u filtratu nakon toga nema reakcije možemo da tvrdimo da je katalizator heterogen. Nažalost, nismo bili u mogućnosti da na ovaj način testiramo heterogenost katalizatora. Hlađenjem reakcione smese moglo bi da dođe do readsorpcije jona metala, a u našem slučaju i do zaustavljanja slobodnoradikalskih reakcija. Međutim, pošto je postupak hlađenja uobičajen i mi smo testirali aktivnosti na ovaj način sa katalizatorom CoPVP4 i na temperaturi 150 °C. Nakon 40 min i 80 min reakcije tečnost je ispuštena iz reaktora kroz guč. Ova tečnost bez čvrstog katalizatora je vraćena u reaktor i testirana pod istim uslovima (Slika 37.). Početna aktivnost bila je slična aktivnosti nekatalitičke reakcije sa karakterističnim naglim porastom aktivnosti usled formiranja Chhp, a s njim i autokatalitičke oksidacije. Pošto nema formiranja Chhp u testovima sa katalizatorom dobijeni rezultati pokazuju da se raspadanje Chhp odvija na čvrstom katalizatoru i da je katalizator heterogen za ovu reakciju.

Sledeći način za utvrđivanje heterogenosti i stabilnosti čvrstih katalizatora je ponavljanje testova sa istim katalizatorom. Ovaj način ima prednost kod katalitičkih procesa koji se odvijaju kontinualno. Ponavljanjem testova sa korišćenim katalizatorom aktivnost se smanjuje za ~ 5 % u prvom krugu za CoPVP4 katalizator, dok u drugom krugu aktivnost ostaje gotovo nepromenjena u odnosu na prvi krug. Na kraju svakog testa katalizator je izdvojen ispran u acetonu i osušen.

Smanjenje aktivnosti možemo pripisati delimičnom umrežavanju polimera estarskim, etarskim ili karbonilnim grupama koje se mogu uočiti iz infracrvenog spektra na talasnim brojevima 1700 cm^{-1} , 1280 cm^{-1} , 1180 cm^{-1} , a ne spiranju jona metala iz katalizatora. Na osnovu ovog zaključujemo da je katalizator heterogen i da je za stabilnost

katalizatora najznačajnija stabilnost polimera, što je i pokazano u poglavlju 4.3.11. gde su testirani i neki drugi polimeri.



Slika 37. Ispitivanje spiranja aktivne komponente sa katalizatora CoPVP4 na temperaturi od 150°C, i pritisku vazduha 2,8 MPa.

5. ZAKLJUČAK

U radu je opisana sinteza i karakterizacija polimernih katalizatora i određena aktivnost, selektivnost i stabilnost sintetisanih katalizatora za reakciju parcijalne oksidacije cikloheksana u tečnoj fazi kiseonikom iz vazduha. Polimerni katalizatori različitog sadržaja kobalta pripremljeni su polazeći od poli(4-vinilpiridin-*ko*-divinilbenzena) i etanolnog rastvora kobalt(II)-nitrata. Utvrđeno je da sadržaji kobalta do 6 % predstavljaju maksimalnu količinu koju bi trebalo koristiti za dobijanje katalizatora sa kobaltom. Pored ovih katalizatora, koristeći isti polimer, sintetisani su i katalizatori koji sadrže jone metala gvožđa, hroma i mangana, MnPVP je sintetisan iz alkoholnog rastvora mangan(II)-nitrata, dok su katalizatori CrPVP i FePVP sintetisani iz vodenih rastvora hrom(VI)-oksida odnosno gvožđe(III)-nitrata.

Karakterizacijom pripremljenih katalizatora ustanovljeno je da teksturalna i morfološka svojstva polimera ostaju očuvana tokom i nakon pripreme katalizatora, što je potvrđeno metodama fizisorpcije azota, živine porozimetrije i skenirajuće elektronske mikroskopije. Katalizatori pripadaju grupi makroporoznih materijala sa srednjim prečnikom pora koji iznosi oko 90 nm i specifičnom površinom od približno 60 m²/g. Analiza raspodele pora pokazala je da su katalizatori monoporozni sa širokom raspodelom pora.

Na osnovu rezultata dobijenih metodama DR UV/VIS, ATR FTIR, ICP-OES, DASV, potenciometrije i poznavanja interakcije jona metala sa piridinom kao ligandom predložene su strukture kompleksa poli(4-vinilpiridin-*ko*-divinilbenzena), jona metala i njihove koordinacije. Utvrđeno je da su joni kobalta u oktaedarskoj koordinaciji sa jednim ili više piridinskih prstenova polimernog nosača, nitratnog jona i molekula vode. Koordinaciona veza kobalta i piridina iz polimera ostvarena je preko slobodnog elektronskog para azota, dok je u slučaju hroma aktivna vrsta vezana jonskom vezom preko piridinijum jona polimera i kiseonika dihromatnog jona.

Rezultati nekatalitičkih testova na različitim temperaturama ukazuju da se oksidacija odvija i bez katalizatora, sa značajno manjim konverzijama, pri čemu sam nosač ima inhibitorski uticaj na početak reakcije. Pokazano je da snižavanje radne temperature značajno smanjuje uticaj autooksidacije, dok je uticaj temperature na katalitičke reakcije znatno izraženiji.

Promena mase katalizatora u sistemu utiče na aktivnost i selektivnost katalizatora. Sa smanjivanjem mase katalizatora, postaje dominantnija reakcija autooksidacije u tečnoj

fazi, dok sa povećavanjem mase katalizatora do izražaja dolaze i reakcije na heterogenom katalizatoru: inicijacija i razlaganje cikloheksilhidroperoksida, što dovodi do povećanja konverzije. Ipak, velike mase katalizatora inhibiraju reakciju. Aktivnost katalizatora je linearno proporcionalna sadržaju kobalta na katalizatoru, dok se selektivnost prema cikloheksanonu smanjuje za oko 10 % pri dvostrukom povećanju sadržaja kobalta.

Koncentracija Chhp može da se koristi kao kritični parametar za optimizaciju procesa, koji treba planirati na sledeći način radi dobijanja maksimalne selektivnosti i odgovarajuće aktivnosti: (i) pripremiti katalizator sa maksimalnim sadržajem kobalta što je uslovljeno strukturom nosača i (ii) postepeno smanjivati masu katalizatora u sistemu dok se ne dobije povećanje koncentracije Chhp, što predstavlja granicu maksimalne aktivnosti i optimalne selektivnosti.

Rezultati katalitičke oksidacije cikloheksana su pokazali da je selektivnost prema cikloheksanonu i cikloheksanolu određena prinosom i vrstom katalizatora, dok je uticaj temperature mali, kao posledica reakcionog mehanizma. Segmenti funkcija selektivnost-prinos za određeni katalizator se mogu pripisati reakcionim fazama. Prvi segment odgovara prinosima do 1 % i predstavlja kratak inicijalni period u kome se reakcione vrste i tragovi glavnih proizvoda akumuliraju. Drugi segment, od 1 % do 5 % prinosa, sa gotovo konstantnom selektivnošću i reakcionom brzinom odgovara kvazi stacionarnom stanju i propagaciji kao procesu koji određuje brzinu reakcije. Treći segment sa prinosima većim od 5 % odgovara smanjenju dužine lanca lančane reakcije, oksidaciji glavnih proizvoda, nastajanju estara i drugih proizvoda duboke oksidacije. Ovakav način analize aktivnosti i selektivnosti omogućava poređenje selektivnosti različitih katalizatora i njihovih aktivnosti izbegavajući tako efekte reakcionog mehanizma odnosno prinosa na selektivnost.

Dodatak proizvoda reakcije oksidacije cikloheksanola i cikloheksanona na početku katalitičkog testa inhibira inicijaciju reakcije u odnosu na katalitičku reakciju, dok dodatak cikloheksilhidroperoksida na početku reakcije, inicira reakciju brže od katalizatora. Posle inicijalnog perioda, brzina reakcije i selektivnost su nezavisni od dodatka proizvoda.

Poređenje katalizatora sa kobaltom i katalizatora sa hromom je pokazalo da katalizator sa hromom ima veću selektivnost prema cikloheksanonu, dok katalizator sa kobaltom pokazuje veću katalitičku aktivnost. Katalitički testovi sa oba katalizatora u smesi pokazala su da katalizator sa hromom smanjuje aktivnost iniciranu od katalizatora sa kobaltom, uz neznatnu promenu selektivnosti. Takođe je utvrđeno da katalizator sa kobaltom ne povećava aktivnost katalizatora sa hromom i da ne dolazi do promene selektivnosti.

Rezultati ispitivanja katalitičke dekompozicije cikloheksilhidroperoksida pri blagim reakcionim uslovima i različitim temperaturama pokazali su da katalizator sa kobaltom i katalizator sa hromom imaju približno jednake aktivnosti. Selektivnost prema cikloheksanonu je potpuna u slučaju katalizatora sa hromom, a u slučaju katalizatora sa kobaltom odnos cikloheksanon:cikloheksanol je 1:1. Pokazano je da veoma reaktivni intermedijer cikloheksilhidroperoksid predstavlja glavni izvor prinosa cikloheksanona i cikloheksanola, što je u saglasnosti sa činjenicom da u slobodnoradikalnim autooksidacijama kataliza uključuje delovanje jona metala u dekompoziciji cikloheksilhidroperoksida po Haber-Weiss-ovom mehanizmu.

Tokom testiranja katalizatora sa polimerom kao nosačem i testiranja nekih neorganskih materijala uočili smo da različiti nosači imaju uticaj na konverziju, indukcionu period, kao i na sadržaj glavnih proizvoda (Chn, Chl, Chhp). Neki nosači čak mogu biti inhibitori autokatalitičkog procesa, tako da katalizatori sintetisani od tih nosača ne pokazuju nikakvu aktivnost.

Testovi u kojima je katalizator uklonjen u toku reakcije, kao i naknadna ispitivanja filtrata i katalizatora pomoću ICP-OES i voltometrije potvrđuju da je katalizator heterogen, odnosno da se katalitička reakcija odvija na aktivnim centrima na površini katalizatora.

Kompleks poli(4-vinilpiridin-*ko*-divinilbenzen)-Co²⁺ može se koristiti kao inicijator ili heterogeni katalizator koristeći manju, odnosno veću masu, ili samo za dekompoziciju cikloheksilhidroperoksida pod blagim reakcionim uslovima.

6. Literatura:

- [1] G. Centi, F. Cavani, F. Trifirò, *Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, (2001), str. 425.
- [2] P. Putanov, *Uvod u heterogenu katalizu*, SANU, Novi Sad, 1995.
- [3] B.K. Hodnett, *Heterogeneous Catalytic Oxidation*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, (2000).
- [4] T.V. Khar'kova, I.L. Arest-Yakubovich, V.V. Lipes, *Kinetika i Kataliz*, 30 (1989) 954.
- [5] R. Pohorecki, J. Baldyga, W. Moniuk, W. Podgorska, A. Zdrojkowski, P.T. Wierzchowski, *Chem. Eng. Sci.* 56 (2001) 1285.
- [6] K.J. Laidler, *Pure & Appl. Chem.*, Vol. 68, No. 1, (1996) 149.
- [7] R. Dybkaer, *Pure & Appl. Chem.*, Vol. 73, No. 6, (2001) 927.
- [8] D.R. Corbin, N.Herron, *Journal of Molecular Catalysis*, 86 (1994) 343-369.
- [9] M. Ai, *J. Catal.* 54 (1978) 426.
- [10] L.C. Klein, C. Yu, R. Woodman, R. Pavlik, *Catalysis Today*, 14 (1992) 165.
- [11] Murrell et al., *US Patent*, N° 4,169,883, oct. 2 (1979).
- [12] L.M. Eshelman, A.M. de Jong, J.W. Niemantsverdriet, *Catal. Lett.* 10 (1991) 201.
- [13] E.M. Flanigen, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 28 (1986) 105.
- [14] J. Livage, C. Sanchez, M. Hery, S. Doeuff, *Solid State Ionics*, 33 (1989) 633.
- [15] D. Trong On, D. Desplaigner-Giscard, C. Danumah, S. Kaliaguine, *Appl. Catal. A*, 253 (2003) 545.
- [16] P.L.J. Gunter, *Realistic model catalyst and the application of photoelectron spectroscopy to study their morphology*, Universiteitsdrukkerij, Eindhoven University of Technology, Netherlands (1996).
- [17] H. Poppa, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 35 (1993) 359.
- [18] W.I. Milne a, K.B.K. Teo, G.A.J. Amaratunga, R. Lacerda, P. Legagneux, G. Pirio, V. Semet, V. Thien Binh, *Current Applied Physics* 4 (2004) 513.
- [19] R.A. Sheldon, M. Wallau, I. W. C.E. Arends, U. Schuchardt, *Acc. Chem. Res.* 31 (1998) 485.
- [20] H.E.B. Lempers, R.A. Sheldon, *J. Catal.* 175 (1998) 62.
- [21] I.W.C.E. Arends, R.A. Sheldon, *Appl. Catal. A* 212 (2001) 175.
- [22] *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, 2nd Edition (1997), www.iupac.org/publication/compendium.
- [23] E.W. Washburn, *The dynamics of capillary flow*. *Phys.* 7 (1921) 115.
- [24] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, *Pure&Appl. Chem. IUPAC*, 57(4) (1985) 603.
- [25] S. Brauner, P. H. Emmet, E. Teller, *Adsorption of gases in multimolecular layers*. *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309.
- [26] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids*, Academic Press, 24-28 Oval Road, London NW1 7DX, UK, (1999).
- [27] B.C. Lippens, B.G. Linsen, J.H. de Boer, *J. Catalysis* 3 (1964) 32.
- [28] P.A. Webb, C. Orr, *Analytical Methods in Fine Particle Technology*, Micrometrics Instrument Corporation, Norcross, GA 30093 USA, (1997) 155.
- [29] S. Bhatia, J. Beltramini, Do D.D. *Catal. Today* 7 (3)(1990) 309-435.
- [30] Hurst N.W., Gentrz S.J. Jones A. *Catal. Rev. Sci.Eng.* 24 (2) (1982) 233-309.
- [31] J. C. Vickerman, *Surface analysis*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, England, 1997.
- [32] J. Ryczkowski, *Catalysis Today* 68 (2001) 263.
- [33] P.A. Weyrich, W. F. Hölderich, *Applied Catalysis A* 158 (1997) 145.
- [34] J.A. Lercher, C. Grundling, G. Eder-Mirth, *Catalysis Today* 27 (1996) 353.
- [35] L. Jankovič, P. Komadel, *Journal of Catalysis* 218 (2003) 227.
- [36] A.J. Pardey, A.D. Rojas, J.E. Yanez, P. Betancourt, C. Scott, C. Chinea, C. Urbina, D. Moronta, C. Longo, *Polyhedron* 24 (2005) 511.
- [37] A.J. Pardey, M. Fernández, A.B. Rivas, M.C. Ortega, C. Urbina, D. Moronta, C. Longo, M. Mediavilla, P.J. Baricelli, S.A. Moya, *Inorganica Chimica Acta* 329 (2002) 22.
- [38] A.J. Pardey, M.F. Fernández, J. Alvarez, C. Urbina, D. Moronta, V. Leon, C. Longo, P.J. Baricelli, S.A. Moya, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 164 (2000) 225.

-
- [39] L.A. Belfiore, M.P. McCurdie, E. Ueda, *Macromolecules* 26 (1993) 6908.
- [40] A. Drelinkiewicz, M. Hasik, S. Quillard, C. Paluszkiewicz, *Journal of Molecular Structure* 511 (1999) 205.
- [41] V. Cutsanu, C. Luca, V. Neagu, V. Shofransky, C. Turta, *Reactive & Functional Polymers* 40 (1999) 123.
- [42] K.H. Wu, Y.R. Wang, W.H. Hwu, *Polymer Degradation and Stability* 79 (2003) 195.
- [43] M.P. McCurdie, L.A. Belfiore, *Polymer* 40 (1999) 2889.
- [44] J. Ramos, A. Millan, F. Palacio, *Polymer* 41 (2000) 8461.
- [45] C.W. Frank, L.B. Rogers, *Inorganic Chemistry* 5 (1966) 615.
- [46] R.V. Biagetti, H.M. Haendler, *Inorganic Chemistry* 5 (1966) 385.
- [47] M. Choca, J.R. Ferraro, K. Nakamoto, *J. Chem. Soc. Dalton* (1972) 2297.
- [48] R.H. Nuttall, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 3103.
- [49] B. M. Gatehouse, S. E. Livingstone, R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc.* (1957) 4222.
- [50] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, New York, 1978 str.220.
- [51] N.F. Curtis, Y.M. Curtis, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 804.
- [52] A.B.P. Lever, E. Mantovani, B.S. Ramaswamy, *Can. J. Chem.*, 49 (1971) 1957.
- [53] T.X. Neenan, W.L. Driessen, J.G. Haasnoot, J. Reedijk, *Inorg. Chim. Acta*, 247 (1996) 43.
- [54] C. Postmus, J.R. Ferraro, A. Quattrochi, K. Shobatake, K. Nakamoto, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 1851.
- [55] B.W. Wojciechowski, N.M. Rice, *Experimental Methods in Kinetic Studies*, Elsevier Science B. V., Amsterdam, (2003).
- [56] I.P. Skibida, A.M. Sakharov, *Catal. Today*, 27 (1996) 187.
- [57] K.-W. Jun, L. Nakka, S.-B. Kim, K.-W. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.* 18 (1997) 1269.
- [58] I.V. Berezin, E.T. Denisov, N.M. Emanuel, *The Oxidation of Cyclohexane*, Pergamon Press, New York, 1996.
- [59] R.A. Sheldon, J. K. Kochi, in *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic compounds*, Academic Press, Amsterdam, 1981.
- [60] G. Franz, R.A. Sheldon, *Oxidation*, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, 2000.
- [61] C.A. Tolman, J.D. Druliner, M.J. Nappa, N. Herron, in *Activation and Functionalization of Alkanes*, (Ed.: C. L. Hill), John Wiley & Sons, New York, 1989, pp. 303.
- [62] Z. B. Alfassi in *Peroxy Radicals*, John Wiley & Sons, New York, 1997.
- [63] I. Hermans, P.A. Jacobs, J. Peeters, *Chem. Eur. J.* 2006, 12, 4229-4240.
- [64] N.M. Emanuel', E.T. Denisov, E.K. Maizus, *Tsepnue reaktsi okislenija uglevodorodov v zhidkoi faze*, izdatel'stvo Nauka, Moskva, 1965, str. 81.
- [65] S.-C. Hu, Y.-W. Chen, *J. Chin. Inst. Chem. Eng.* 29 (1998) 387.
- [66] US Patent 4 661 639, Asahi Kasei Kogyo, Kabushiki Kaisha (1985).
- [67] N. Mahata, K.V. Raghavan, V. Vishwanathan, *Appl. Catal. A: Gen.* 182 (1999) 183.
- [68] I. Dogson, K. Griffin, G. Barberis, F. Piganataro, G. Tauszik, *Chem. Ind.* 830 (1989).
- [69] K. Sato, M. Aoki, R. Noyori, *Science* 281 (1998) 1646.
- [70] F. Gozzo, *J. Mol. Catal. A* 171 (2001) 1.
- [71] D.H.R. Barton, *Tetrahedron*, 54 (1998) 5805.
- [72] U. Schuchardt, W.A. Carvalho, E.V. Spinace, *Synlett* 10 (1993) 713.
- [73] S. Nishino, H. Hosomi, S. Ohba, H. Matsushima, T. Tokii, Y. Nishida, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1999) 1509.
- [74] A.S. Goldstein, R.H. Beer, R.S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 2424.
- [75] G.B. Shul'pin, G. Süß-Fink, J.R.L. Smith, *Tetrahedron* 55 (1999) 5345.
- [76] E. Armengol, A. Corma, V. Formés, H. García, J. Primo, *Appl. Catal. A Gen.* 181 (1999) 305.
- [77] M.V. Kirillova, M.L. Kuznetsov, V.B. Romakh, L.S. Shul'pina, J.J.R. Fraústo da Silva, A.J.L. Pombeiro, G.B. Shul'pin, *Journal of Catalysis* 267 (2009) 140-157.
- [78] S. Klein, J.A. Martens, R. Parton, K. Verduyck, P.A. Jacobs, W.F. Maier, *Catal. Lett.* 38 (1996) 209.
- [79] A. Corma, P. Esteve, A. Martinez, S. Valencia, *J. Catal.* 152 (1995) 18.
-

-
- [80] R.F. Parton, G.J. Peere, P.E. Neys, R. Claessens, G.V. Baron, P.A. Jacobs, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 113 (1996) 445.
- [81] I.F.J. Vankelecom, R.F. Parton, M.J.A. Casselman, J.B. Uytterhoeven, P.A. Jacobs, *J. Catal.* 163 (1996) 457.
- [82] R. Raja, P. Ratnasamy, *Catal. Lett.* 48 (1997) 1.
- [83] R. Neumann, A.M. Khenkin, *Inorg. Chem.* 34 (1995) 5753.
- [84] Y. Wen, O.E. Potter, T. Sridhar, *Chem. Eng. Sci.* 52 (1997) 4593.
- [85] C.C. Guo, X.Q. Liu, Y. Liu, Q. Liu, M.F. Chu, X.B. Zhang, *J. Mol. Catal. A* 192 (2003) 289.
- [86] G. Huang, S.-Y. Liu, Y.-A. Guo, A.-P. Wang, J. Luo, C.-C. Cai, *Applied Catalysis A: General* 358 (2009) 173–179.
- [87] J. Xie, Y. Wang, Y. Wei, *Catalysis Communications* 11 (2009) 110-113
- [88] R.A. Leising, J. Kim, M.A. Perez, L. Que Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 9524.
- [89] A.E. Shilov, G.B. Shul'pin, *Chem. Rev.* 97 (1997) 2879.
- [90] D.H.R. Barton, M.J. Gastinger, W.B. Motherwell, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1983) 41.
- [91] L. Vaska, *Acc. Chem. Res.* 9 (1976) 175.
- [92] P.A. Frey, *Chem. Rev.* 90 (1990) 1343.
- [93] D.H.R. Barton, S.D. Bévière, D.R. Hill, *Tetrahedron* 50 (1994) 2665.
- [94] U. Schuchardt, R. Pereira, M. Rufo, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 135 (1998) 257.
- [95] G. Sankar, R. Raja, J.M. Thomas, *Catal. Lett.* 55 (1998) 15.
- [96] F.J. Luna, S.E. Ukawa, M. Wallau, U. Schuchardt, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 117 (1997) 405.
- [97] J.M. Thomas, R. Raja, G. Sankar, R.G. Bell, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 130 (2000) 887.
- [98] J.M. Thomas, R. Raja, G. Sankar, R.G. Bell, *Nature* 398 (1999) 227.
- [99] G. Lu, H. Gao, J. Suo, S. Li, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1994) 2423.
- [100] A. Maldotti, A. Molinari, P. Bergamini, R. Amadelli, P. Battioni, D. Mansuy, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 113 (1996) 147.
- [101] J.T. Carneiro, J.A. Moulijn, G. Mul, *Journal of Catalysis* 273 (2010) 199-210
- [102] A.R. Almeida, J.T. Carneiro, J.A. Moulijn, G. Mul, *Journal of Catalysis* 273 (2010) 116-124.
- [103] G.B. Shul'pin, G.V. Nizova, Y.N. Kozlov, *New J. Chem.* 20 (1996) 1243.
- [104] P.L. Mills, R.V. Chaudhari, *Catal. Today* 48 (1999) 17.
- [105] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth edition, 2002 Electronic Release, Wiley-VCH, Germany.
- [106] F. Haber, J. Weiss, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 147 (1934) 332.
- [107] A.K. Suresh, M.M. Sharma, T. Sridhar, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000) 3958.
- [108] J.F. Black, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 527.
- [109] R. Pohorecki, J. Baldyga, W. Moniuk, A. Krzysztoforski, Y. Wojcik, *Chem. Eng. Sci.* 47 (1992) 2559.
- [110] J.G. Khinast, A.A. Koynov, T.M. Leib, *Chem. Eng. Sci.* 58 (2003) 3961.
- [111] D.L. Vanoppen, P.A. Jacobs, *Catal. Today* 49 (1999) 177.
- [112] A. Bhattacharya, *Chem. Eng. Process.*, 44 (2005) 565.
- [113] R. Raja, G. Sankar, J.M. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 11926.
- [114] R. Raja, J.M. Thomas, G. Sankar, R.G. Bell, *Nature* 398 (1999) 227.
- [115] P. Tian, Z. Liu, Z. Wu, Y. He, *Catalysis Today* 93 (2004) 735.
- [116] J.M. Thomas, R. Raja, G. Sankar, R.G. Bell, *Acc. Chem. Res.* 34 (2001) 191.
- [117] E.L. Pires, M. Wallau, U. Schuchardt, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 110 (1997) 1025.
- [118] E.L. Pires, M. Wallau, U. Schuchardt, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 136 (1998) 69.
- [119] M.L. Correia, M. Wallau, U. Schuchardt, *Quim. Nova* 19 (1996) 43.
- [120] R. Zhao, D. Ji, G. Lv, G. Qian, L. Yan, X. Wang, J. Suo, *Chem. Comm.* 7 (2004) 904.
- [121] L. Gaomeng, Z. Rui, Q. Guang, Q. Yanxing, W. Xiaolai, S. Jishuan, *Catal. Lett* 97 (2004) 115.
- [122] G. Lu, D. Ji, G. Qian, Y. Qi, X. Wang, J. Suo, *Applied Catalysis A* 280 (2005) 175.
- [123] G. Qian, D. Ji, G. Lu, R. Zhao, Y. Qi, J. Suo, *J. Catal.* 232 (2005) 378.
- [124] K.S. Anisia, A. Kumar, *Appl. Catal. A* 273 (2004) 193.
- [125] B.P.C. Hereijgers, B.M. Weckhuysen, *Journal of Catalysis* 270 (2010) 16-25.
- [126] C.-C. Guo, M.-F. Chu, Q. Liu, Y. Liu, D.-C. Guo, X.-Q. Liu, *Appl. Catal. A* 246 (2003) 303.
-

- [127] C-C. Guo, G. Huang, X-B Zhang, D-C. Guo, *Appl. Catal. A* 247 (2003) 261.
- [128] H.A.C. Baur, U.F. Kragten, *US Patent* 5,004,837 (1991).
- [129] T. Kaliyappan, P. Kannan, *Prog. Polym. Sci.* 25 (2000) 343.
- [130] S. Kulkarni, M. Alurkar, A. Kumar, *Appl. Chem. A* 142 (1996) 243.
- [131] J. Tong, Z. Lei, C. Xia, *J. Mol. Catal. A* 231 (2005) 197.
- [132] K.C. Gupta, A. K. Sutara, C.-C. Lin, *Coordination Chemistry Reviews* 253 (2009) 1926.
- [133] X. Han, Z. Lei, *J.M.S.-Pure Appl. Chem. A36(9)* (1999) 1337.
- [134] G.S. Mishra, A.J.L. Pombeiro, *J. Mol. Catal. A* 239 (2005) 96.
- [135] D.H.R. Barton, E. Csuhai, D. Doller, G. Balavoine, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1990) 1787.
- [136] K. Wang, W.H. Glaze, *J. Chromatogr. A* 822 (1998) 207.
- [137] J. Carlidge, C.H.F. Tipper, *Anal. Chim. Acta.* 22 (1960) 106.
- [138] W.M. MacNevin, P.F. Urone, *Anal. Chem.* 25 (1953) 1760.
- [139] S. Molnar, F. Peter, *J. Electroanal. Chem.* 22 (1969) 63.
- [140] J.E. Frew, P. Jones, G. Scholes, *ACA.* 155 (1983) 139.
- [141] G.B. Shul'pin, M.C. Guerreiro, U. Schuchardt, *Tetrahedron*, 52 (1996) 13062.
- [142] G.B. Shul'pin, *J. Mol. Catal. A* 189 (2002) 39.
- [143] J.D. Druliner, S.D. Ittel, P.J. Krusic, C.A. Tolman, *US Patent* 4,326,084 (1982).
- [144] H. Sun, F. Blatter, H. Frei, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 6873.
- [145] M. Todorović, P. Đurđević, V. Antonijević, *Optičke metode instrumentalne analize*, Hemijski fakultet, Beograd, 1992, str. 176.
- [146] A. Terlecki-Baričević, Ž. Čupić, S. Anić, Lj. Kolar-Anić, S. Mitrovski, S. Ivanović, *J. Serb. Chem. Soc.* 60 (1995) 969.
- [147] W.F. Harris, T.R. Sweet, *Anal. Chem.* 26 (1954) 1648, 1649.
- [148] Metrohm application bulletin, Determination of Nickel and Cobalt according to DIN 38406/16.
- [149] R.L. Grob, *Modern Practice of Gas Chromatography*, John Wiley & Sons, New York, (1977), str. 123, 305.
- [150] D. Hanson, J. Orlando, B. Noziere, E. Kosciuch, *International Journal of Mass Spectrometry* 239 (2004) 147.
- [151] M. Alkan, S. Celikcapa, O. Demirbas, M. Dogan, *Dyes and Pigments*, 65 (2005) 251.
- [152] S. Bayari, S. Ide, S. Yurdakul, *J. Mol. Structure*, 560 (2001) 95.
- [153] D. Lončarević, Ž. Čupić, *Materials Science Forum*, 494 (2005) 363.
- [154] R. V. Biagetti, H.M. Haendler, *Inorg. Chem.* 5 (1966) 393.
- [155] I. Hermans, J. Peeters, P.A. Jacobs, *Top. Catal.* 50 (2008) 124.
- [156] I. Hermans, P.A. Jacobs, J. Peeters, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 251 (2006) 221-228.
- [157] Ž. Čupić, D. Lončarević, A. Ivanović, P. Banković, S. Petrović, *Computers and Chemical Engineering* 32 (2008) 1301.
- [158] D.H.R. Barton, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 117 (1997) 3.
- [159] I. L. Arest-Yakubovich, F. A. Geberger, T. V. Khar'kova, L. Z. Mitauzr, G.Z. Lipkina, *Kinetika i Kataliz*, 30 (1989) 959.
- [160] D. Lončarević, Ž. Čupić, M. Odović, *J. Serb. Chem. Soc.* 70 2 (2005) 209.
- [161] D. Lončarević, J. Krstić, P. Banković, S. Anić., Ž. Čupić, *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2007, Vol. 81, No. 9, pp. 1398-1401.
- [162] J.D. Chen, R.A. Sheldon, *J. Catal.* 153 (1995) 1.
- [163] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, VerlagChemie, Weinheim, (1975), p.680.
- [164] R. Jevtic, P.A. Ramachandran, M.P. Dudukovic, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48 (17) (2009) 7986.
- [165] W. Buijs, R. Raja, J.M. Thomas, H. Wolters, *Catal. Lett.* 91 (2003) 253.
- [166] M. Gabrovska, J. Krstić, R. Edreva-Kardjieva, M. Stanković, D. Jovanović, *Applied Catalysis A: General* 299 (2006) 73.
- [167] Z. Mojović, P. Banković, A. Milutinović-Nikolić, B. Nedić, D. Jovanović, *Applied Clay Science* 48 (2010) 179.



Biografija

Davor Lončarević rođen je 27.06.1971. godine u Sisku. Diplomirao je 2000. godine na Hemijskom fakultetu u Beogradu, smer Analitička hemija. Poslediplomske studije na Katedri za analitičku hemiju upisao je školske 2001/2002. godine. Zaposlen je kao istraživač-saradnik u NU Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Centar za katalizu i hemijsko inženjerstvo od 2002. godine. Poslediplomske studije završio je na Hemijskom fakultetu Univerziteta u Beogradu gde je 2005. godine odbranio magistarsku tezu. U dosadašnjem naučno-istraživačkom radu Kandidat je objavio jedanaest radova štampanih u međunarodnim naučnim časopisima (pet kategorije M21, jedan kategorije M22 i pet kategorije M23) i više naučnih saopštenja štampanih u celini i izvodu.

Rezultati istraživanja proistekli iz ove doktorske disertacije objavljeni su u okviru tri rada štampana u međunarodnim naučnim časopisima (dva kategorije M21 i jedan kategorije M23) i tri naučna saopštenja, od koga je jedno štampano u celini, a dva u izvodu na skupovima međunarodnog značaja.

Objavljeni i saopšteni radovi koji čine deo disertacije:

Naučni radovi

1. Radovi u vrhunskom međunarodnom časopisu (M21)

1. **D. Lončarević**, J. Krstić, J. Dostanić, D. Manojlović, Ž. Čupić, D.M. Jovanović, "Cyclohexane oxidation and cyclohexyl hydroperoxide decomposition by poly(4-vinylpyridine-co-divinylbenzene) supported cobalt and chromium complexes", Chemical Engineering Journal, 157 (2010) 181-188.
2. Ž. Čupić, **D. Lončarević**, A. Ivanović, P. Banković, S. Petrović "Experimentally observable transitions between dynamical states in complex reaction systems" Computers and Chemical Engineering, 32 (2008) 1301-1312.

2. Radovi u međunarodnom časopisu (M23):

1. **D. Lončarević**, J. Krstić, P. Banković, S. Anić, and Ž. Čupić, "Temperature Dependence of Catalytic Cyclohexane Partial Oxidation in a Polytetrafluoroethylene Reactor" Russian Journal of Physical Chemistry A, Vol. 81 9 (2007) 1398-1401.

Saopštenja

1. Radovi saopšteni na skupovima međunarodnog značaja štampani u celini (M33):

1. **D. Lončarević**, J. Krstić, P. Banković, V. Drobniak, Ž. Čupić, “*Temperature Dependence of Cyclohexane Partial Oxidation in PTFE reactor*”, 8th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry PHYSICAL CHEMISTRY 2006, Belgrade, 2006, Proceedings, Vol. 1, 162-164.

2. **D. Lončarević**, Ž. Čupić, D. Manojlović, “*The Morphology of the Polymer Supported Catalyst for the Cyclohexane Partial Oxidation*”, Proceedings 1st International Workshop on Nanoscience & Nanotechnology, IWON, Belgrade, 2005, str.176-179.

2. Radovi saopšteni na skupovima od međunarodnog značaja štampani u izvodu (M34):

1. S. Sređić, Ž. Čupić, M. Davidović, V. Malbašić, D. Jovanović, U.B. Mioč, **D. Lončarević**, “*Modification of pillared clays with cobalt functionality. Their catalytic properties*”, 9th Yugoslav Materials Research Society Conference, YUCOMAT 2007, 10-14 September, 2007, Herceg Novi, Montenegro, Book of Abstracts pp. 119.

2. **D. Lončarević**, A. Milutinović-Nikolić, Z. Mojović, Ž. Čupić, D. Jovanović, “*Partial oxidation of cyclohexane on modified clay supported cobalt catalyst*”, ICOSECS 5, September 10-14, 2006, Ohrid, Macedonia, Book of Abstracts pp. 224.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани Лончаревић, Давор

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Активност и селективност поли(4-винилпиридин-ко-дивинилбензен)- Co^{2+} комплекса као катализатора у парцијалној оксидацији циклохексана кисеоником из ваздуха

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис

У Београду, __03.03.2014 год.__



Прилог 2.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Активност и селективност поли(4-винилпиридин-ко-дивинилбензен)- Co^{2+} комплекса као катализатора у парцијалној оксидацији циклохексана кисеоником из ваздуха

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (*Creative Commons*) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис

У Београду, ____03.03.2014 год.____

