

Primjena plemenitih i rijetkih metala u katalizatorima

Sokačić, Zvonimir

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:136093>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-23**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Zvonimir Sokačić

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, lipanj 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Zvonimir Sokačić

PRIMJENA RIJETKIH I PLEMENTIHI METALA U KATALIZATORIMA

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: Izv. prof. dr. sc. Vladimir Dananić

Članovi ispitnog povjerenstva:

doc. dr. sc. Iva Movre Šapić

prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić

Zagreb, Lipanj 2023.

SAŽETAK

U ovom radu istraživano je koji su rijetki i plemeniti metali, koja su njihova fizikalna i kemijska svojstva, te njihova primjena u katalizatorima. Navedena je i opisana je svrha rada katalizatora. Navedeni su i opisani neki postojeći katalizatori koji sadrže rijetke i plemenite metale te njihova učinkovitost u svrhu očuvanju okoliša.

Ključne riječi: katalizator, plemeniti metali, rijetki metali

ABSTRACT

In this work is researched what noble and precious metals are, what their physical and chemical properties are, and their application in catalysts. The purpose of catalyst's work are stated and described. Some existing catalysts containing precious and noble metals and their effectiveness for the purpose of the environmental protection are listed and described.

Key words: catalyst, noble metals, precious metals

SADRŽAJ

1. UVOD	4
2. TEORIJSKI DIO	4
2.1 OPIS I SVOJSTVA PLEMENITIH I RIJETKIH METALA	4
2.1.1 ZLATO	4
2.1.2 PLATINA	6
2.1.3 IRIDIJ	7
2.1.4 OSMIJ	8
2.1.5 SREBRO	9
2.1.6 PALADIJ	10
2.1.7 RODIJ	11
2.1.8 RUTENIJ	12
2.2 SVRHA I RAD KATALIZATORA	13
2.2.1 RAD I PODJELA KATALIZATORA	13
2.2.2 SVRHA I VAŽNOST KATALIZATORA	16
3. PREGLEDNI DIO	17
3.1 UČINKOVITOST POSTOJEĆIH KATALIZATORA KOJI SADRŽE PLEMENITE I RIJETKE METALE U OČUVANJU OKOLIŠA	17
3.1.1 KATALIZATOR ISPUŠNIH PLINOVA MOTORNIH VOZILA	17
3.1.2 DJELOVANJE KATALIZATORA KOJI SADRŽE PLEMENITE I RIJETKE METALE U SVRHU UKLANJANJA NITRATA U VODAMA	21
3.1.3 SMANJENJE EMISIJE ŠTETNIH TVARI SPALJIVANJEM DRVA ZA OGRIJEV UPORABOM KATALIZATORA	22
3.1.4 KATALIZATOR NA BAZI NANOČESTICA ZLATA ZA PROIZVODNJU VINIL Klorid MONOMERA	23
4. ZAKLJUČAK	24
5. LITERATURA	24

1. UVOD

Današnji svijet nemoguće je zamisliti bez upotrebe katalizatora. Katalizatori se primjenjuju u svim granama industrije, a u njima se često primjenjuju rijetki i plemeniti metali. Katalizatori ubrzavaju kemijsku reakciju mijenjajući njen mehanizam, a nakon reakcije ostaju neizmijenjeni.

Plemenitim metalom smatraju se metali sredine d bloka periodnog sustava elemenata koji nisu podložni koroziji, ni oksidaciji na zraku, ne razvijaju vodik u reakcijama sa kiselinama i koje je moguće naći u prirodi u elementarnom obliku. Podjela nije stroga pa tako među plemenite metale rutenij, rodij, paladij, zlato, osmij, iridij i platinu još možemo svrstati i druge metale kao što su bakar, srebro i živa koji u prirodi najčešće nisu u elementarnom stanju. U kemijskoj struci naziv plemeniti metal koristi se za bilo koji metal koji sa slabim kiselinama neće reagirati i pritom stvarati vodik kao nusprodukt reakcije. Rijetki metali nisu stručan pojam nego su naziv za metale velike ekonomske vrijednosti kojih se proizvodi relativno malo. Drugi naziv za rijetke metale su dragocjeni metali i u njih se najčešće ubrajaju zlato, platina i srebro, a drugi platinski metali navode se kao manje dragocjeni.

Svrha ovog rada je objasniti primjenu plemenitih i rijetkih metala u katalizatorima, njihova svojstva i ulogu u očuvanju okoliša.

2. TEORIJSKI DIO

2.1 OPIS I SVOJSTVA PLEMENITIH I RIJETKIH METALA

2.1.1 ZLATO

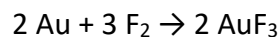
Glavno je svojstvo plemenitih i rijetkih metala njihova mala reaktivnost i otpornost na koroziju koje je posljedica njihovog visokog standardnog redukcijskog potencijala. Zbog svoje inertnosti plemeniti metali imaju dobra svojstva kao katalizatori te se često koriste u te svrhe. Plemeniti metali nemaju tendenciju stvaranja oksida u krutom stanju niti u kontaktu s vodom što je bilo važno svojstvo u povijesnom smislu radi izrade novca.



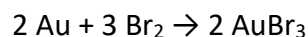
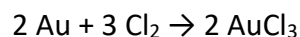
Slika 2.1. prikaz zlata u elementarnom stanju [17]

Zlato se u prirodi najčešće nalazi u elementarnom stanju u zlatnim žilama, u obliku grumenja, u nanosima rijeka ili u krutoj otopini s drugim metalima, najčešće srebrom.

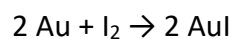
Zlato je u elementarnom obliku metal sjajne žute boje, velike gustoće, dobre električne i toplinske provodnosti, mekano je i kovko te vrlo otporno na koroziju. Zbog svoje inertnosti zlato neće sudjelovati u metaboličkim procesima stoga nije toksično za ljude, pa se koristi i u prehrani kao dodatak zbog svoje lijepe boje. Zlato je topljivo u zlatotopki, smjesi nitratne i klorovodične kiseline u omjeru jedan naprema tri, zbog toga što u reakciji s klorovodičnom kiselinom zlato tvori kompleks sa kloridnim ionima koji se otapa u nitratnoj kiselinu, dok je u čistoj nitratnoj kiselini netopivo kao i u većini ostalih kiselina. U lužnatom mediju zlato je moguće otopiti u otopinama cijanida što se koristi pri elektroplaciranju ili pri dobivanju zlata otapanjem iz zemlje bogate sitnim česticama zlata. Zlato može služiti kao otapalo za dobivanje amalgama sa živom pri čemu ne dolazi do kemijske reakcije dok pri višim temperaturama tvori legure i s drugim metalima. Zlato tvori mnoge spojeve, iako je slabo reaktivno, s rasponom oksidacijskih stanja od -1 do +5 od kojih se najučestalije pojavljuju oksidacijska stanja +1 i +3. Svi halogeni elementi mogu reagirati sa elementarnim zlatom te tako tvoriti halogenide.



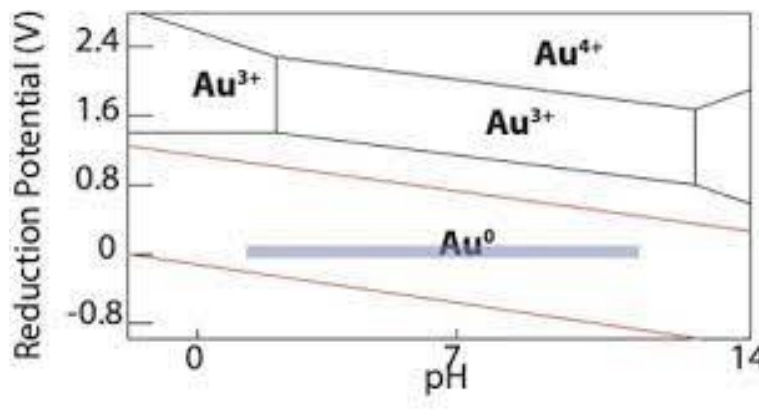
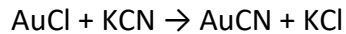
Pri povišenim temperaturama reagira s bromom i klorom.



Do reakcije s jodom dolazi sporo.



Zlato je netopljivo u većini lužina osim u kombinaciji sa cijanidima.



Slika 2.2. prikaz Pourbaixovog dijagrama zlata [18]

Glavno svojstvo plemenitih metala pa tako i zlata najbolje se može vidjeti na Pourbaixovom dijagramu. Iz dijagrama se može vidjeti da je zlato stabilno u širokom rasponu pH vrijednosti te da ne dolazi do razvijanja vodika pri oksidaciji zlata na nijednoj vrijednosti pH. Iz dijagrama se može iščitati da će zlato oksidirati samo pod utjecajem jakih oksidacijskih sredstava pri visokim redukcijskim potencijalima, višima od otprilike 1,5 volti u kiselom području. Iz dijagrama se također može zaključiti da zlato lakše oksidira pri visokim pH vrijednostima odnosno u lužnatom mediju pri redukcijskim potencijalima od otprilike 0,7 volti.

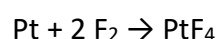
2.1.2 PLATINA

Platina je srebrnkasto bijeli metal, velike gustoće, dobre električne vodljivosti, male reaktivnosti i dobre kovnosti. Najveća primjena platine je u katalizatorima u autima i u drugim vozilima.



Slika 2.3. prikaz platine u elementarnom stanju [19]

Zbog svoje velike otpornosti na koroziju i male reaktivnosti čak i na povišenim temperaturama, platina ostaje u elementarnom stanju i kao takvu je se vadi najčešće iz aluvijalnih naslaga raznih rijeka no može se pronaći i u rudama bakra i nikla gdje se javlja u obliku arsenida, sulfida, telurida i antimonida. Kao i zlato, platina u elementarnom stanju nema dokazanih štetnih utjecaja na ljudsko zdravlje zbog svoje male reaktivnosti, no spojevi platine mogu biti štetni za ljudsko zdravlje kao i drugi spojevi teških metala. Neki spojevi platine kao naprimjer cisplatin koriste se za liječenje nekih vrsta raka. Platina u elementarnom stanju neće reagirati sa zrakom čak ni pri povišenim temperaturama, ali tvori površinski sloj oksida koji se može ukloniti zagrijavanjem. Platina (IV) oksid je prah crne boje poznat pod nazivom Adamsov katalizator. Oksidacijska stanja koja su najčešća za platinu su +2 i +4 dok su +1 i +3 dosta rjeđa. Platina reagira sa halogenim elementima te tvori halogenide, a posebno burno reagira s fluorom pri čemu nastaje platina (IV) fluorid.



Platina je otporna na većinu kiselina no otapa se u zlatotopki te tvori klorplatinsku kiselinu koja je najvažniji spoj platine jer se iz nje mogu dobiti drugi spojevi platine, a koristi se i kao katalizator. Zagrijavanjem se raspada na platina (II) klorid i platina (IV) klorid. Pt^{2+} ioni se ponašaju kao slaba kiseline pa lako tvore komplekse sa sumporom i sulfidima prema kojima imaju velik afinitet.

2.1.3 IRIDIJ

Iridij je metal bijele boje s metalnim sjajem, ima visoko talište, veliku tvrdoću te je krt pa je stoga težak za oblikovanje.



Slika 2.4. prikaz elementarnog iridija [20]

Iridij je vrlo otporan na koroziju te nije topljiv u koncentriranim kiselinama, čak ni u zlatotopki. Reagira sa solima cijanida u prisustvu kisika i sa halogenim elementima pri povišenim temperaturama dok sa sumporom reagira i pri atmosferskom tlaku. Iridij može postojati u širokom rasponu oksidacijski stanja koji varira od -3 do +9 no najučestalija su +4, +3 i +1. Iridij tvori okside IrO_2 i Ir_2O_3 , dok hidridi nisu poznati. Poznati su još i spojevi iridija sa selenijem i telurijem. Reagira sa svim halogenim elementima i s njima tvori spojeve u kojima je u oksidacijskom stanju +3 dok sa fluorom može tvoriti spojeve u kojima je i u višim oksidacijskim stanjima. Iridijevi spojevi koriste se u katalizatorske svrhe za sintezu octene kiseline.

2.1.4 OSMIJ

Osmij je najgušći poznati stabilni metal, nereaktivan je, tvrd, ima plavkasto sivkastu boju, veliku krtoš te vrlo visoko talište. Zbog velike krtoš i visokog tališta težak je za obradu. Zbog svoje dobre električne provodnosti koriste se njegove legure s drugim plemenitim metalima u izradi električnih kontakata koji su vrlo otporni i tvrdi.



Slika 2.5. prikaz elementarnog osmija [21]

Osmij nije topljiv u kiselinama, čak ni u zlatotopki. Oksidacijska stanja osmija imaju raspon između -2 i +8 dok su najstabilnija, a zbog toga i najučestalija oksidacijska stanja +4, +3 i +2. Osmij u prisustvu zraka reagira sa kisikom te tvori osmijev tetraoksid koji je veoma toksičan za ljude. Osmijev tetraoksid je prah blago žućkaste boje koji je vrlo reaktivan, jako je oksidacijsko sredstvo, topljiv je u vodi te ima dobru električnu provodnost. Koristi se u elektronskim mikroskopima i kao oksidacijsko sredstvo u reakcijama oksidacije za prirodnu sintezu alkena. Drugi oksid koji osmij tvori je osmijev dioksid koji je puno manje toksičan za ljude od osmijevog tetraoksida zbog manje reaktivnosti. Sa halogenim elementima osmij tvori halogenide OsI , OsI_2 , OsBr_3 , OsCl_4 , OsF_5 i još neke druge.

2.1.5 SREBRO

Srebro ima veliku električnu i toplinsku vodljivost, mekano je, bijele boje te vrlo kovno. U prirodi se pronalazi u elementarnom stanju, u legurama s drugim metalima ili u mineralima dok ga se najviše proizvodi kao nusprodukt pri dobivanju drugih metala kao naprimjer zlata, bakra, cinka i olova.



Slika 2.6. prikaz elementarnog srebra [22]

Srebro ima relativno nisku prvu energiju ionizacije dok su druga i treća energija ionizacije dosta veće, stoga srebro najčešće tvori spojeve s oksidacijskim stanjem +1 no poznata su još i oksidacijska stanja +2 i +3. Zbog niske prve energije ionizacije i malog radijusa atoma spojevi srebra imaju vezu djelomično kovalentnog karaktera. Srebro ni na visokim temperaturama ne

reagira sa zrakom pa ga se stoga smatra plemenitim metalom. Srebro reagira sa svim halogenim elementima tvoreći halogenide dok sa sumporom tvori sulfid crne boje. Srebro se otapa u oksidirajućim kiselinama kao što su nitratna i sumporna kiselina dok u ne oksidirajućim kiselinama nije topljivo. Srebro je lako topljivo u otopinama cijanida u prisustvu vodikovog peroksida ili zraka. Srebro nema veliki afinitet prema kisiku stoga njegovi spojevi s kisikom nisu jako stabilni. Srebrov (I) oksid može nastati raspadom srebrovog hidroksida koji se raspada izvan vodene otopine. Srebrov (I) oksid je najstabilniji od oksida srebra, a može se lako prevesti u elementarno srebro jer se pri 160 °C raspada. Drugi oksidi srebra se mogu dobiti primjenom jakih oksidacijskih sredstava. Srebrovi halogenidi se mogu dobiti direktnom reakcijom halogenih elemenata i srebra. Srebrov fluorid je jedini topljivi srebrov halogenid, dok se ostali zbog svoje netopljivosti koriste u gravimetrijskim analizama. Zbog svoje fotoosjetljivosti koriste se i u fotografiji. Vrlo bitan spoj srebra je srebrov nitrat koji služi za dobivanje raznih spojeva srebra, koristi se u organskoj sintezi i u gravimetrijskim metodama.

2.1.6 PALADIJ

Paladij je metal srebrno bijele boje, ne reaktivan je, ima dobru električnu provodnost i najniže talište u grupi platinskih metala. Više od pola svjetske potrošnje paladija otpada na izradu katalizatora.



Slika 2.7. prikaz elementarnog paladija [23]

Paladij je topljiv u klorovodičnoj kiselini ukoliko je dovoljno usitnjen dok se u zlatotopki i dušičnoj kiselini otapa pri sobnoj temperaturi, a u koncentriranoj sumpornoj kiselini samo ako je zagrijana. Paladij reagira sa kisikom tek pri temperaturi višoj od 800°C stvarajući smečkasti sloj oksida na površini. Najčešća oksidacijska stanja paladija su 0 i +2 dok u rijetkim spojevima postoji i u oksidacijskim stanjima +3 i +4. U oksidacijskom stanju 0 tvori mnoge komplekse koji najčešće služe kao katalizatori. Najvažniji spoj paladija sa oksidacijskim stanjem +2 je paladijev

(II) klorid. Dobiva se izravnom sintezom iz klora te služi kao polazni spoj za dobivanje spojeva paladija koji su heterogeni katalizator.

2.1.7 RODIJ

Rodij je metal otporan na koroziju, srebrnkasto bijele boje, velike tvrdoće i visokog tališta. Zbog svoje slabe reaktivnosti u prirodi se najčešće nalazi u elementarnom obliku.



shutterstock.com · 2202775587

Slika 2.8. prikaz elementarnog rodija [24]

Rodij ne reagira s kisikom ni pri zagrijavanju, topljiv je samo u zlatotopki dok u većini drugih kiselina nije topljiv. Rodij postoji u oksidacijskim stanjima od +7 do 0 no najčešće mu je oksidacijsko stanje +3. Sa kisikom tvori okside u raznim oksidacijskim stanjima, a pozanti su i spojevi sa halogenim elementima u više oksidacijskih stanja. U reakcijama sa dušikovim oksidima ponaša se kao katalizator te ubrzava njihov raspada što je bitno svojstvo za uporabu u pročišćavanju ispušnih plinova vozila.

2.1.8 RUTENIJ

Rutenij je inertan metal , srebrnkasto bijele boje, velike tvrdoće i visokog tališta.

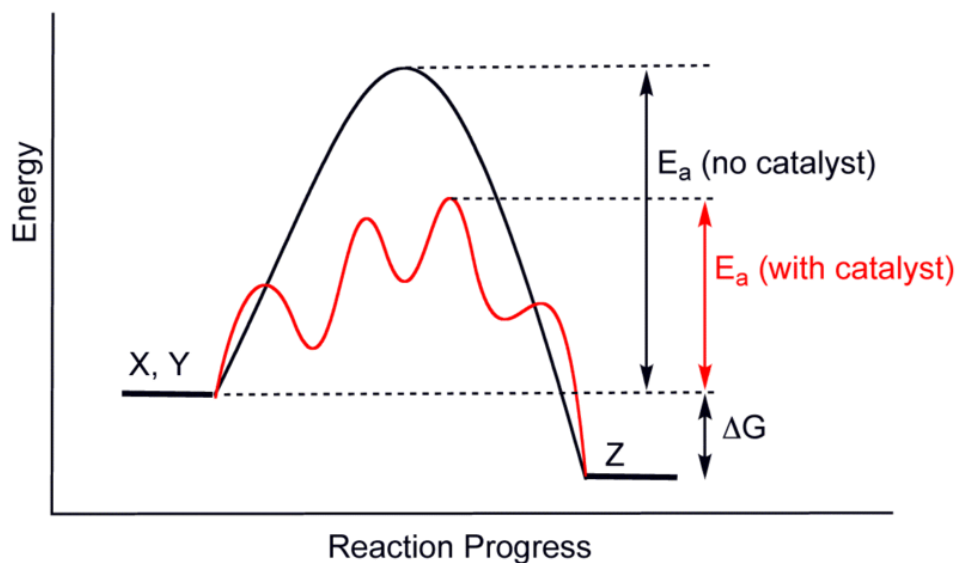


Slika 2.9. prikaz elementarnog rutenija [25]

Pri zagrijavanju reagira s kisikom na povišenoj temperaturi te tvori rutenijev dioksid dok se rutenijev tetra oksid sintetizira reakcijom rutenijeva klorida ili rutenijeva dioksida sa perjodatima . Rutenij nije topljiv niti u jednoj kiselini, čak niti u zlatotopki, ali reagira s halogenim elementima pri povišenim temperaturama i tako tvori halogenide. U spojevima s halogenidima je u oksidacijskom stanju +3 , ali sa fluorom može tvoriti spojeve i s višim oksidacijskim stanjima. Može postojati u oksidacijskim stanjima i do +8 no najvažnija su oksidacijska stanja +2 i +3.

2.2 SVRHA I RAD KATALIZATORA

2.2.1 RAD I PODJELA KATALIZATORA



Slika 2.10. prikaz načina djelovanja katalizatora na kemijske reakcije [26]

Katalizatori su tvari koje ubrzavaju reakcije te nakon reakcije ostaju neizmijenjeni. Glavni princip rada katalizatora je promjena puta kojim se odvija kemijska reakcija. Katalizatori smanjuju energiju aktivacije reakcije na koju djeluju. Primjenom katalizatora reakcija je brža, a utrošak energije je manji. Katalizator nema utjecaja na entalpiju reakcije i nema utjecaja na energiju početnih i konačnih stanja reakcije nego samo mijenja njenu brzinu. Zbog toga katalizator ne može djelovati na kemijske reakcije koje termodinamički nisu moguće i isto tako ne može promijeniti ravnotežno stanje reakcije.

Pojam kataliza odnosi se na bilo kakvu promjenu brzine reakcije ili usmjeravanje reakcija djelovanjem katalizatora. Katalizu možemo podijeliti na pozitivnu katalizu, odnosi se na ubrzavanje reakcije, negativnu katalizu, odnosi se na usporavanje reakcije tvarima koje se nazivaju inhibitori, inicijaciju, tvari koje omogućuju početak reakcije, autokatalizu, reakcije u kojima neki od produkata reakcije djeluju kao katalizator na tu reakciju te selektivnu katalizu koja se radi selektivnim katalizatorima. Katalizatori se dijele s obzirom na agregatno stanje na homogene katalizatore, biokatalizatore i heterogene katalizatore. Najvažnije značajke koje katalizatori moraju imati da bi bili primjenjivi u industrijske svrhe su selektivnost, stabilnost i aktivnost. Selektivnost je svojstvo katalizatora da ubrza samo jednu moguću reakciju.

Selektivnost je najbitnije svojstvo jer sporedne reakcije na katalizatorima nisu poželjne te smanjuju efikasnost procesa. Stabilnost katalizatora je njegova otpornost na fizičke i kemijske promjene. To svojstvo je vrlo bitno jer su katalizatori izloženi raznim kemijskim i fizičkim promjenama tijekom njihove uporabe, a ako dođe do promjene na katalizatoru on postaje manje efikasan. Aktivnost je svojstvo katalizatora koje opisuje koliko se brzo reakcija na njemu odvija, to svojstvo je bitno radi predviđanja trajanja procesa, a većinom je poželjno da katalizatori imaju što veću aktivnost kako bi reakcija bila što brža. Druga bitna svojstva koja katalizator mora imati su otpornost na trovanje i prljanje, odgovarajuće toplinske i mehaničke značajke, određene značajke za protok fluida, reproducibilnost, niska cijena te mogućnost reaktivacije i regeneracije. U homogenoj katalizi reaktanti i katalizator su u istoj fazi. U industrijskim procesima najvažnije homogene reakcije su u kapljevitom stanju, a u njima se kao katalizatori najčešće koriste koordinacijski kompleksi prijelaznih metala te baze i kiseline. Brzina reakcije pri homogenoj katalizi ne razlikuje se od iste ne katalizirane reakcije jer na obje djeluju isti čimbenici kao što su temperatura, tlak i koncentracija reaktanata. Brzina katalitičke reakcije kiselina i baza ovisi o pH otopine. Kompleksi prijelaznih metala djeluju na reakciju slično kao kiseline i baze jer mogu otpuštati i primati elektrone pa su prema definiciji Lewisove baze i kiseline. Zbog visoke cijene, ograničene primjene, lakog gubitka aktivnosti i trovanja homogenih katalizatora češće se primjenjuju heterogeni katalizatori. Heterogeni katalizatori su u različitoj fazi od smjese reaktanata. Na heterogenim katalizatorima reakcija se odvija pomoću adsorpcije reaktanata na katalizator. Mehanizam je takav da reaktant prvo mora međufaznom difuzijom doći do površine katalizatora i tamo se adsorbirati na aktivno mjesto na njegovoj površini. Zbog međudjelovanja katalizatora i reaktanta, reaktant postaje aktivniji i zatim reagira sa drugim reaktantom koji isto tako može biti adsorbiran na katalizator, a može biti i u otopini ili plinu te se sudariti sa adsorbiranim reaktantom, te se na kraju dobiveni produkt mora desorbirati. Nakon desorpcije katalizator se vraća u početno stanje. Ako je katalizator porozan dolazi i do procesa unutarfazne difuzije kojim reaktant sa površine katalizatora ulazi u njegove pore i tamo dolazi do kemijske reakcije. Brzine takve katalizirane reakcije može ovisiti o brzini ovih procesa, brzini kemijske reakcije i o brzini unutarfazne i međufazne difuzije. Ako je neki od tih procesa značajno sporiji od drugih, može se reći da ukupna brzina reakcije ovisi samo o tom procesu. Općenito

broj molekula reaktanata pretvorenih u produkte u nekom vremenu, odnosno brzina reakcije, ovisi o broju aktivnih mjesta. Povećanjem broja aktivnih mjesta reakcija će se odvijati brže stoga je poželjno imati što više aktivnih mjesta ,a to se može postići povećanjem površine nosača katalizatora što omogućuje nanošenje veće količine aktivne tvari na njegovu površinu. Veliku specifičnu površinu imaju porozni materijali, stoga se kao nosači često koriste aluminijev trioksid, silicijev dioksid i titanijev dioksid. Razne izvedbe oblika nosača također imaju utjecaj na specifičnu površinu nosača pa tako postoje nosači u obliku saća, peleta, štapića, kuglica, valjaka, cjevčica te mnogi drugi oblici. Sa smanjenjem veličine čestica značajno raste njihova specifična površina stoga se u novije vrijeme kao katalizatori sve više koriste i nanokatalizatori.



Slika 2.11. prikaz raznolikih vrsta i oblika katalizatora [5]

2.2.2 SVRHA I VAŽNOST KATALIZATORA

Bez katalizatora ne bi postojalo današnje društvo pa čak ni život na zemlji. Današnje društvo se uvelike oslanja na rad katalizatora u proizvodnji hrane, goriva, kemikalija, tekstila, lijekova i u

drugim industrijama. Katalizatori imaju i vrlo važnu ekonomsku svrhu. Najveće današnje industrije, industrija goriva i kemikalija, godišnje imaju dobit oko 2 bilijuna američkih dolara i zapošljavaju velik broj ljudi. Katalizatori omogućuju život na zemlji ne samo ubrzavajući reakcije u industrijama nego i u samim živim organizmima. U svim vrstama živih organizama događa se kataliza koju obavljaju najčešće enzimi koji omogućuju reakcije potrebne za život organizama kao što su molekule enzima heksokinaze koje omogućuju metabolizam glukoze. Enzimi imaju aktivno mjesto koje omogućuje vezanje samo određenih vrsta molekula i zbog toga su vrlo efikasni. Onečišćenje zraka, voda i tla je postao globalni problem. Najvećim djelom za to su zaslužni ljudi. Emisije štetnih plinova svake godine rastu te uzrokuju onečišćenje zraka koje uzrokuje kisele kiše, te globalno zatopljenje koje utječe na milijarde ljudi dok zbog onečišćenja zraka milijuni ljudi godišnje obolijeva od raka pluća. Bitan dio borbe protiv globalnog zatopljenja i onečišćenja imaju katalizatori koji pročišćavaju otpadne kemikalije te ugljikov monoksid, dušikove okside, te ugljikovodike koji nastaju izgaranjem fosilnih goriva u tvornicama i motornim vozilima. Problem onečišćenja se javlja zbog ekonomske prirode jer je pročišćavanje otpadnih tvari prije otpuštanja u okoliš skupo. Dobro dizajnirani katalizatori pokazuju puno veću efikasnost u svrhu pročišćavanje otpadnih tvari nego druge nekataličke metode te je omjer cijene i efikasnosti najbolji pa se zbog toga i najčešće primjenjuju. Otprilike jedna trećina udjela u ukupnoj vrijednosti katalizatora na tržištu koristi se u svrhu očuvanja okoliša te ta brojka svake godine raste.

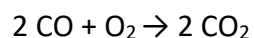
3. PREGLEDNI DIO

3.1 UČINKOVITOST POSTOJEĆIH KATALIZATORA KOJI SADRŽE PLEMENITE I RIJETKE METALE U OČUVANJU OKOLIŠA

3.1.1 KATALIZATOR ISPUŠNIH PLINOVA MOTORNIH VOZILA

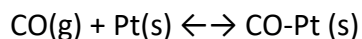
Katalizatori ispušnih plinova motornih vozila prvi puta su uvedeni 1974. godine u Sjedinjenim Američkim Državama, no u Europi su se značajno počeli koristiti tek uvođenjem

standarda za emisiju ispušnih plinova od strane Europske unije 1993. godine. Ljudi su najveći uzrok globalnog zatopljenja i uništavanja okoliša stoga je važno regulirati količine štetnih tvari koje štete okolišu, a time i ljudima. Cilj ovih katalizatora je smanjiti količinu štetnih ispušnih plinova, dušikovih oksida, ugljikovog monoksida i ugljikovodika koji uzrokuju globalno zatopljenje, te štete okolišu i zdravlju ljudi, a da pritom što manje smanjuju efikasnost motora s unutarnjim izgaranjem. Katalizator ispušnih plinova motornih vozila je heterogeni trostupnjeviti katalizator u obliku saća, radi povećanja površine, te je sastavljen od nosača, keramike koja sadrži MgO_2 , SiO_2 i Al_2O_3 , i prevlake aluminijevog oksida koji služi povećanju površine na koju se nanose katalitički aktivne tvari. Kao katalitički aktivne tvari koriste se rodij, paladij i platina. Katalizator je izveden na taj način zbog niske cijene keramike i zbog toga što se na taj način koristi vrlo malo plemenitih metala koji su vrlo skupi. Da bi ovi katalizatori bili što efikasniji i kako bi reakcija bila što brža potrebna je temperatura od $400-800^\circ C$ i pravilan stehiometrijski omjer kisika i ispušnih plinova koji regulira lambda sonda. Pri temperaturama višima od $1000^\circ C$ dolazi do preuranjenog starenja katalizatora koji skraćuje njegov životni vijek. Ispušni plinovi motornih vozila prolaze kroz katalizator gdje dolazi do katalize. Ugljikov monoksid se s kisikom oksidira u ugljikov dioksid u jednostavnoj reakciji:

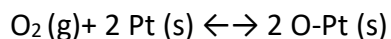


Međutim djelovanjem katalizatora ta reakcija se mijenja i sastavljena je od više jednostavnih reakcija koje nije moguće jednostavnije zapisati.

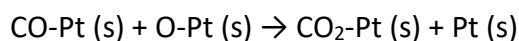
(1) Ugljikov monoksid adsorbira se na platinu:



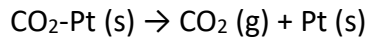
(2) Adsorpcija kisika na platinu:



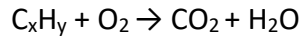
(3) Reakcija adsorbiranog kisika i ugljikovog monoksida na platini i nastajanje ugljikova dioksida:



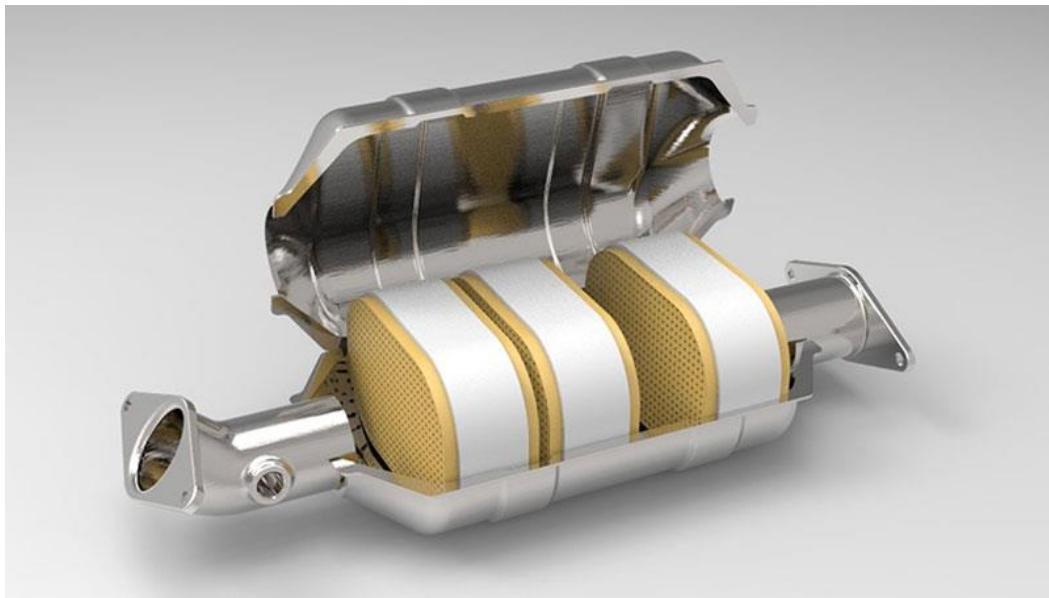
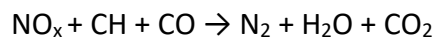
(4) Desorpcija ugljikova dioksida:



Ugljikovodici kemijskog sastava C_xH_y se također oksidiraju kisikom i tvore ugljikov dioksid i vodu,



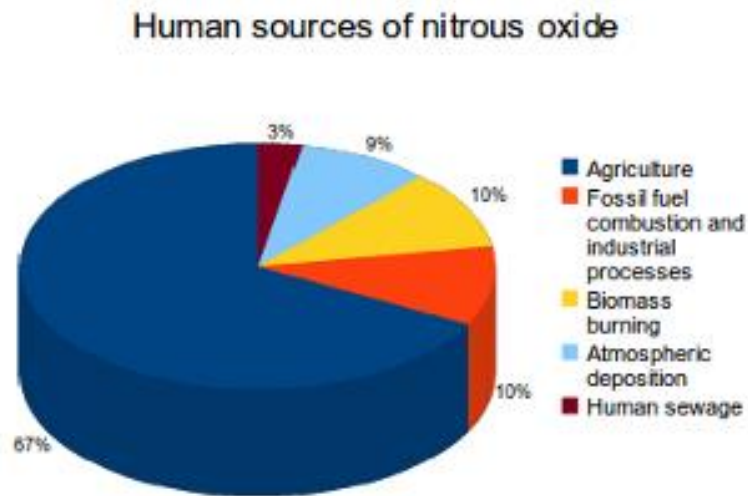
Ili reagiraju s dušikovim oksidima i ugljikovim monoksidom pri čemu dolazi do redukcije dušikovitih oksida, općenite formule NO_x , do dušika i oksidacije ugljikovodika i ugljikovog monoksida u vodu i ugljikov dioksid.



Slika 3.1. prikaz katalizatora ispušnih plinova u motornim vozilima [27]

Katalizatori ispušnih plinova u motornim vozilima smanjuju količine ugljikovodika, dušikovitih oksida i ugljikovog monoksida i do 90%, što znači da su vrlo efikasni, a to je bitno zbog velike štetnosti tih spojeva i utjecaja na ljudsko zdravlje i okoliš. Oko 40 % ukupne količine dušikovitih oksida u atmosferi uzrokovano je ljudskom aktivnošću. 2007. godine sagorijevanje

fosilnih goriva imalo je udio od 10% u ukupnim emisijama dušikovih oksida koje proizvodi čovjek.



Slika 3.2. grafički prikaz podrijetla nastanka dušikovih oksida ljudskom djelatnošću 2007. godine [10]

Emisije dušikovih oksida su porasle za 20 % od početka industrijske revolucije zbog ljudske aktivnosti, a ako se ništa ne promjeni predviđa se da će se te brojke do 2050. godine udvostručiti. Važnu ulogu u smanjenju štetnih dušikovih oksida imaju katalizatori koji ih pretvaraju u ne štetne plinove kisik i dušik. Didušikov oksid, takozvani rajski plin, koji je jedan od dušikovih oksida koji nastaje izgaranjem fosilnih goriva u motornim vozilima, zagrijava atmosferu oko 300 puta više nego jednaka količina ugljikovog dioksida, jer upija sunčevo zračenje i zadržava toplinu u atmosferi tako uzrokujući globalno zatopljenje. U višim slojevima zemljine atmosfere reagira sa ozonom te tako uništava ozonski sloj. Stvaranje ozonskih rupa šteti ljudskom zdravlju jer na tim mjestima do zemljine površine prodire veća količina štetnog ultraljubičastog zračenja koje kod ljudi može uzrokovati rak kože. Vrijeme njegovog zadržavanja u atmosferi je oko 114 godina što znači da ima dugotrajan štetan učinak na zemljinu atmosferu. Didušikov oksid u atmosferi može reagirati sa kisikom pod utjecajem sunčevog zračenja i stvarati druge dušikove okside koji su štetni za okoliš i ljudsko

zdravlje. Dušikovi oksidi u reakciji s vlagom iz zraka stvaraju dušičnu kiselinu i zajedno sa sumpornim oksidima stvaraju kisele kiše koje ulaze u potoke, jezera i močvare, a na kraju i u podzemne vode za ljudsku potrošnju. Kisele kiše uništavaju šume tako što zakiseljavaju tlo i čine ga prekiselim za daljnji rast biljaka, što prouzrokuje dugotrajna oštećenja šuma i šteti životinjama koje u njima žive i hrane se tim biljem. U potocima i rijekama kisele kiše smanjuju pH i tako lakše otapaju aluminij iz tla uzrokujući zagađenje voda koje ubija ribe rakove i druge žive organizme. To ima štetne posljedice na cijeli hranidbeni lanac uključujući životinje koje ne žive u vodi. Istrebljenje samo jedne vrste životinja može imati katastrofalne posljedice na cijeli ekosustav stoga je vrlo bitno paziti na djelovanje ljudske aktivnosti na okoliš.

Drugi štetni plin kojeg katalizator ispušnih plinova motornih vozila uspješno uklanja je ugljikov monoksid. Nastaje nepotpunim izgaranjem ugljikovodika i nema dokazanih direktnih štetnih posljedica po okoliš, ali ima indirektnih jer u atmosferi sudjeluje u kemijskim reakcijama kojima može nastati ozon. Najveća opasnost ugljikovog monoksida je njegova toksičnost za ljudski i životinjski organizam. Zbog manjka boje i mirisa ne može se lako otkriti u zraku. Udisanjem ugljikov monoksid veže se na crvena krvna zrnca i onemogućuje kisiku da se veže te tako uzrokuje vrtoglavicu, zbunjenost i umor, a pri većim količinama uzrokuje i smrt. Najveći problem je nakupljanje ugljikovog monoksida u garažama, u kojima se može nakupljati zbog neispravnog rada ili nepostojanja katalizatorima u vozilima ili u drugim slabo prozračnim prostorijama.

Ugljikovodici su molekule sastavljene od ugljika i vodika. U zrak većinom dolaze zbog nepotpunog izgaranja fosilnih goriva i sastavni su dio smoga koji je veliki problem u većim gradovima sa puno vozila. Veće koncentracije smoga kod ljudi mogu uzrokovati rak i oslabiti imunitet. Velike količine smoga zaustavljaju prodiranje svjetlosti do površine planeta i tako hlade planet, a biljkama smanjuju mogućnost fotosinteze.

3.1.2 DJELOVANJE KATALIZATORA KOJI SADRŽE PLEMENITE I RIJETKE METALE U SVRHU UKLANJANJA NITRATA U VODAMA

Industrijske otpadne vode često sadrže velike količine nitrata što je veliki problem jer nitrati mogu dospjeti u podzemne vode, dospjeti u vodu za ljudsku potrošnju i zagaditi okoliš. Velike količine nitrata u jezerima mogu izazvati eutrofikaciju koja uzrokuje pomor riba. Dopusštene količine nitrata u vodi za piće po preporuci WHO-a je do 50 mg/L. Prekomjerna količina nitrata kod ljudi uzrokuje rak i methemoglobinemiju. Zbog toga je važno pročištitu vodu od nitrata a to je najlakše postići katalizom, jer se mogu dobiti ciljani produkti reakcije, može se provoditi pri niskim tlakovima i temperaturama, ne zahtjeva mnogo energije i moguće ju je primjenjivati lokalno. Najboljim katalizatorom za pročišćavanje voda od nitrata pokazao se katalizator napravljen od aktivnog ugljika impregniranog bimetalom (Cu-Pd, Pd-Ag). Paladij ima visoku selektivnost i aktivnost za redukciju nitratnih iona te djeluje kao aktivno mjesto za vezanje nitrata. Srebro zbog svojih optičkih svojstva ubrzava reakciju. Aktivni ugljik je vrlo pogodan kao nosač zbog relativno niske cijene te zbog velike specifične površinu koju je lako oblikovati i upravljati njenom veličinom. Rezultati pokazuju da se pod utjecajem ovog katalizatora oko 85% nitratnih iona raspada unutar 35 sati djelovanja sunčevog zračenja.

3.1.3 SMANJENJE EMISIJE ŠTETNIH TVARI SPALJIVANJEM DRVA ZA OGRJEV UPORABOM KATALIZATORA

Spaljivanje drva za ogrjev je najveći izvor čađe i sitnih čestica u zraku u gradovima širom svijeta što štetno djeluje na čistoću okoliša te na zdravlje ljudi i životinja jer se pri udisanju čađa taloži u plućima te može uzrokovati rak zbog svoje kancerogenosti. Kako bi drvo kroz duže vrijeme izgaralo i bilo što bolje primjenjivo za grijanje, peći se proizvode tako da pristup zraka bude što je moguće manji. Zbog manjka kisika dolazi do nepotpunog izgaranja ogrjevnog drva te nastaju, ugljikov monoksid, dušikovi oksidi, sumporni oksidi, nepotpuno izgorjeli ugljikovodici, druge sitne čestice i veoma fine čestice pepela prosječnog promjera oko jedan mikrometar. Tako sitne čestice uzrokuju respiratorne probleme kod ljudi i zapaljenje dimnjaka, uzrokujući mnogo požara koji štete ljudima i okolišu. Izgaranjem zaostalih tvari, ugljikovog monoksida, ugljikovodika i zaostalih sitnih čestica povećala bi se

efikasnost peći, smanjile bi se emisije štetnih plinova te bi uređaji bili sigurniji. Kako bi se to postiglo osmišljeni su katalizatori za pročišćavanje ispušnih plinova iz peći. Ti katalizatori su sastavljeni od keramike, koja djeluje kao nosač, presvučene slojem aktivnih tvari, paladija i platine. Katalizatori djeluju tako da se produkti gorenja prvo pomiješaju sa kisikom iz zraka te prolaze kroz katalizator gdje se adsorbiraju i tako lakše dolazi do kemijske reakcije oksidacije sa kisikom. Katalizatori poboljšavaju efikasnost grijanja za oko 15 posto smanjujući tako potrebu za količinom drva što spašava šume i povoljno djeluje na cijeli ekosustav jer su šume stanište za mnoge životinje i istodobno sprječavaju ispiranje tla i filtriraju ugljikov dioksid iz zraka koji je štetan staklenički plin. Smanjenje potrebne energije za grijanje isto povoljno djeluje na globalno zagrijavanje jer se oslobađa manje topline. Količina ugljikovog monoksida primjenom katalizatora smanjuje se za oko 90 posto, a broj mikro čestica se značajno smanjuje, što ima velike benefite za ljudsko zdravlje jer ugljikov monoksid godišnje ubije velik broj ljudi. Ugljikov monoksid vrlo je opasan plin jer nema boje ni mirisa pa ga ljudi ne mogu na vrijeme izbjeći. Smanjenje broja mikročestica i ugljikovog monoksida doprinose kvaliteti zraka. Mikro čestice mogu uzrokovati respiratorne probleme i rak kod ljudi i životinja koji ih udišu.

3.1.4 KATALIZATOR NA BAZI NANOČESTICA ZLATA ZA PROIZVODNJU VINIL KLORID MONOMERA

Zlato zbog svoje inertnosti nije pogodan materijal za uporabu u katalizatorske svrhe, no razvojem nanotehnologije i otkrivanjem svojstava nanočestica utvrđeno je kako su nanočestice zlata izvrsni katalizatori. Nanomaterijali imaju znatno različita svojstva od makromaterijala istog sastava zbog svoje velike specifične površine, i više energije što ih čini reaktivnijima što je pogodno za proizvodnju katalizatora. U proizvodnji vinil klorid monomera za proizvodnju polivinil klorida koristio se živin (II) klorid na nosaču od aktivnog ugljena, no otkriven je novi katalizator sa nanočesticama zlata na nosaču od aktivnog ugljena koji sve više zamjenjuje živin katalizator.

Heterogeni katalizator na bazi zlata priprema se depozicijom zlata na aktivni ugljen. Ima svojstva visoke selektivnosti i aktivnosti i lako zamjenjuje stare katalizatore na bazi žive jer ga se može staviti na mjesto u reaktoru gdje su bili živini katalizatori te radi pod istim procesnim uvjetima. Katalizator na bazi zlata je bolji jer ima veće iskorištenje i dulji vijek trajanja nego katalizator na bazi žive, a tek je neznatno skuplji ako se gleda cjelokupna cijena proizvodnje polivinil klorida. Najvažnije svojstvo katalizatora na bazi zlata je što nema štetan utjecaj na okoliš kao živin katalizator.

Problem katalizatora sa živom je što je živa otrovna i mnogo nje odlazi u okoliš nakon prestanka uporabe katalizatora što je velik ekološki problem. Uvođenjem katalizatora na bazi zlata smanjila se potrošnja žive u kineskoj industriji proizvodnje vinil klorid polimera što ima jako velik utjecaj na zaštitu okoliša jer je Kina zaslužna za 50 % svjetskog zagađenja živom ,a industrija proizvodnje vinil klorid monomera zaslužna je za 60% tih emisija.

4. ZAKLJUČAK

Današnji svijet nemoguće je zamisliti bez uporabe katalizatora jer se primjenjuju u svim granama industrije i vrlo su bitni za očuvanje okoliša. Plemeniti i rijetki materijali vrlo su podobni za korištenje u katalizatorske svrhe zbog svojih fizikalnih i kemijskih svojstava. Katalizatori s plemenitim i rijetkim metalima direktno i indirektno doprinose zaštiti okoliša i zdravlju ljudi. Direktno, smanjivanjem emisija razgradnjom štetnih plinova i kemikalija koje odlaze u okoliš, koje nastaju kao otpad u tvornicama, u kućanstvima ili prijevoznim sredstvima. Isto tako katalizatori omogućuju veće iskorištenje reakcija i manju potrošnju energije što dovodi do smanjene potrebe za energijom i resursima što povoljno utječe na očuvanje planeta. Katalizatori indirektno doprinose zdravlju ljudi i očuvanju okoliša tako što njihovim otkrivanjem i pronalaženjem mjesta za njihovu upotrebu nastaju novi načini proizvodnje i sinteze spojeva koji su prije zahtijevali upotrebu štetnih spojeva koji su se nakon upotrebe ispuštali u okoliš.

5. LITERATURA

(1) URL: <https://www.investopedia.com/terms/p/preciousmetal.asp>

(pristup 23. veljače 2023)

(2) Mohindar Singh Seehra, Alan D. Bristow, Noble and precious metals, properties, nanoscale effects and applications

(3) F.E. Beamish, , Analitical chemistry of the noble metals, (1966)

(4) S.A. Cotton, Chemistry of precious metals (1997)

(5) Izv. prof. Vanja Kosar

URL: https://moodle.srce.hr/2022-2023/pluginfile.php/7717854/mod_resource/content/1/RiK1212.pdf

URL: https://moodle.srce.hr/2022-2023/pluginfile.php/7647825/mod_resource/content/1/RiK1411.pdf

URL: https://moodle.srce.hr/2022-2023/pluginfile.php/7595968/mod_resource/content/1/RiK3110.pdf

(pristup 24. veljače 2023)

(6) Dirk Bosteels, Robert A. Searles, Exhaust Emission Catalyst Technology, New challenges and opporunities in Europe

(7) URL: <https://www.induceramic.com/home/ceramic-honeycomb/automobile-exhaust-gas-purifying-honeycomb-ceramics> (pristup 24. veljače 2023.)

(8) URL: [https://ipa-news.com/index/pgm-applications/automotive/catalytic-converters/by-how-much-do-they-reduce-pollution.html?PHPSESSID=1eab3fd396c7cad1bbfe08bca4fae038#:~:text=By%20most%20estimates%2C%20catalytic%20converters,\)%2C%20nitrogen%20and%20water%20vapour](https://ipa-news.com/index/pgm-applications/automotive/catalytic-converters/by-how-much-do-they-reduce-pollution.html?PHPSESSID=1eab3fd396c7cad1bbfe08bca4fae038#:~:text=By%20most%20estimates%2C%20catalytic%20converters,)%2C%20nitrogen%20and%20water%20vapour).

(pristup 24. veljače 2023.)

(9) URL: <https://insideclimatenews.org/news/11092019/nitrous-oxide-climate-pollutant-explainer-greenhouse-gas-agriculture-livestock/> (pristup 24. veljače 2023.)

(10) IPCC Fourth Assessment Report: Climate Change 2007, Intergovernmental Panel on Climate Change.

(11) URL: <https://ww2.arb.ca.gov/resources/carbon-monoxide-and-health> (pristup 25. veljače 2023.)

(12) Lu Jie, Environmental effects of vehicle exhausts, Global and local effects- A comparison between gasoline and diesel, 2011

(13) Journal of photochemistry and photobiology, A: chemistry, Photocatalytic removal of nitrate from water using activated carbon-loaded with bimetallic Pd-Ag nanoparticles under natural solar radiation, A. M. Soliman, D. Alshamsi, A. A. Murad, A. Aldahan, I. M. Ali, A. I. Ayesh, I. A. Elhaty

(14) Fundamentals of industrial catalytic processes, C. H. Bartholomew, R. J. Farrauto

(15) URL: <https://www.nationalgeographic.com/environment/article/acid-rain>

(16) Industrial Applications of Gold Catalysis, Rosaria Ciriminna, Ermelinda Falletta, Cristina Della Pina, Joaquim Henrique Teles, and Mario Pagliaro

(17) URL: <https://www.thoughtco.com/gold-facts-606539>

(18) URL: <http://koski.ucdavis.edu/Intercalation/Gold>

(19) URL: <https://www.thoughtco.com/list-of-platinum-group-metals-608462>

(20) URL: <https://haitiliberte.com/haiti-has-the-worlds-second-largest-iridium-deposits/>

(21) URL: <https://www.ccdc.cam.ac.uk/elements/osmium/>

(22) URL: <https://www.medianauka.pl/srebro>

(23) URL: <https://www.bellevuerarecoins.com/what-is-palladium/>

(24) URL: <https://www.shutterstock.com/fi/search/rodium>

(25) URL:

<https://www.tti.com/content/ttiinc/en/resources/marketeye/categories/passives/me-zogbi-20210406.html>

(26) URL: <https://en.wikipedia.org/wiki/Catalysis>

(27) URL: <https://grabcad.com/library/car-catalyst-inside-view-1>