

Definition of catalyst

- The decomposition of Hydrogen peroxide is facilitated by iodide ions. The reaction is:



- By experiment rate law is found to be $\text{rate} = k[\text{H}_2\text{O}_2][\text{I}^-]$

- Thus the reaction is first order with respect to both H_2O_2 and I^-

- Step 1: $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{I}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{IO}^-$ (rate determining step)

- Step 2: $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{IO}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + \text{I}^-$

- IO^- is an intermediate as it does not appear in the overall balanced equation, The function of I^- is to speed up the reaction and behaves as a catalyst.

- **A catalyst is a substance that generally increases the rate of a reaction by lowering the activation energy. It does so by providing an alternative reaction pathway. The catalyst may react to form an intermediate with the reactant, but is regenerated in a subsequent step and is not consumed in the reaction.**

Chemistry(Tenth Edition) by Raymond Chang

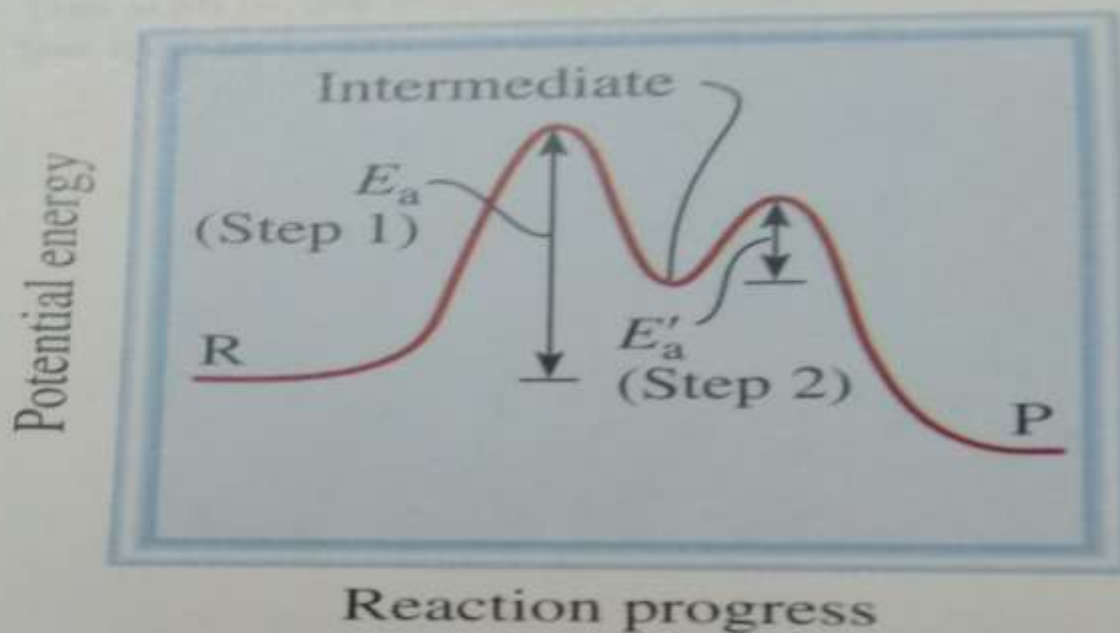


Figure 13.22 Potential energy profile for a two-step reaction in which the first step is rate-determining. *R* and *P* represent reactants and products, respectively.

Potential energy

Activated complex

E_a (uncat)

E_a (cat)

Uncatalyzed reaction

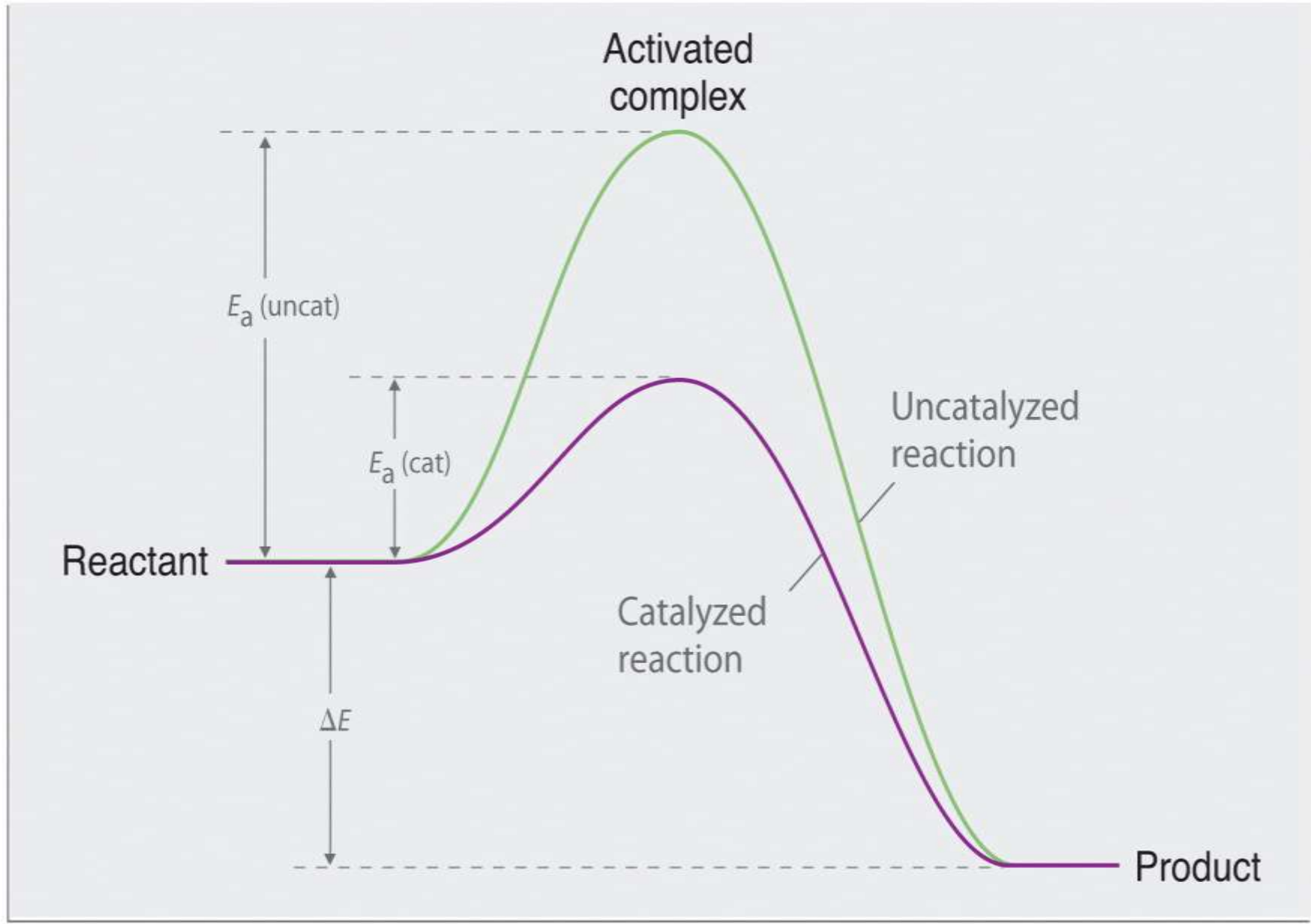
Reactant

Catalyzed reaction

ΔE

Product

Reaction coordinate



$A + B \rightarrow C + D$
In the presence of a catalyst, however, the rate constant is k_c (called the *catalytic rate constant*):



By the definition of a catalyst,

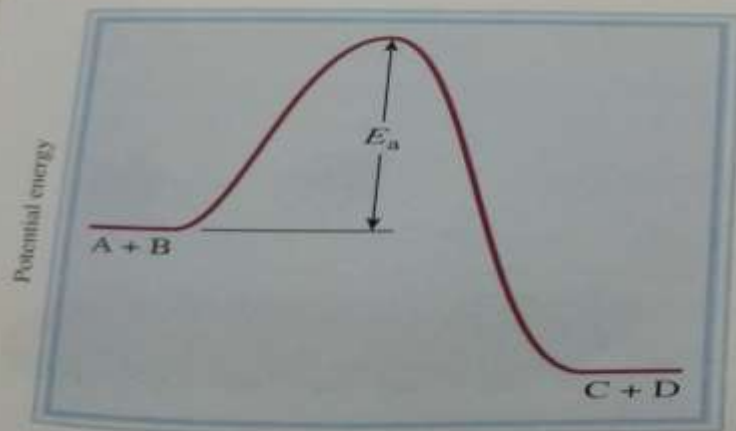
$$\text{rate}_{\text{catalyzed}} > \text{rate}_{\text{uncatalyzed}}$$

Figure 13.23 shows the potential energy profiles for both reactions. Note that the total energies of the reactants (A and B) and those of the products (C and D) are unaffected by the catalyst; the only difference between the two is a lowering of the activation energy from E_a to E'_a . Because the activation energy for the reverse reaction is also lowered, a catalyst enhances the rates of the reverse and forward reactions equally.

There are three general types of catalysis, depending on the nature of the rate-increasing substance: heterogeneous catalysis, homogeneous catalysis, and enzyme catalysis.

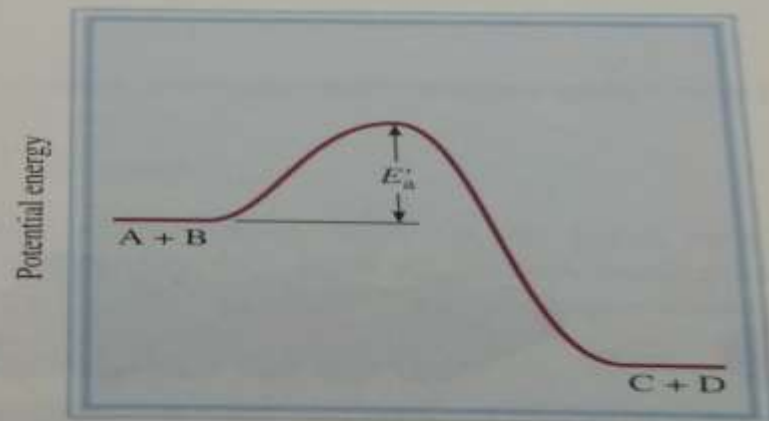
Heterogeneous Catalysis

In *heterogeneous catalysis*, the reactants and the catalyst are in different phases. Usually the catalyst is a solid and the reactants are either gases or liquids. Heterogeneous catalysis is by far the most important type of catalysis in industrial chemistry, especially



Reaction progress

(a)



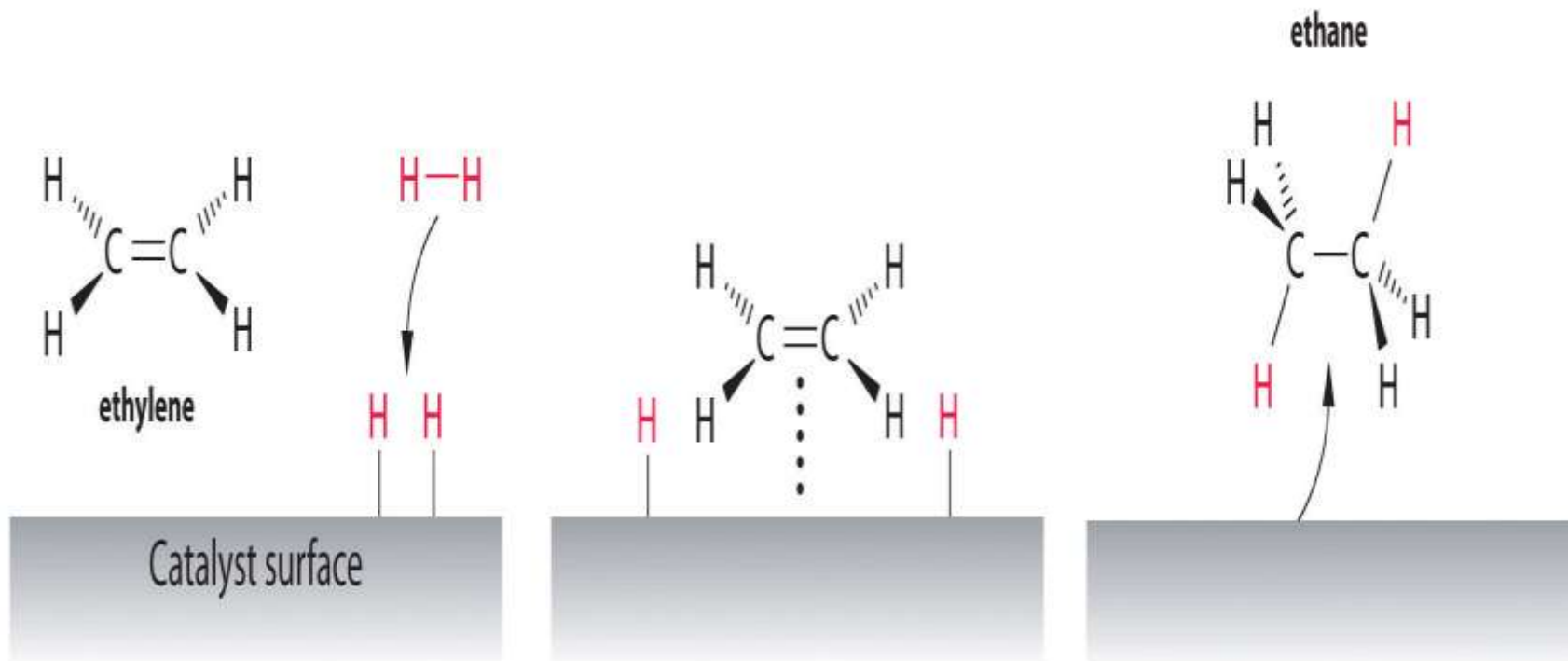
Reaction progress

(b)

Commercially important reactions that employ Heterogenous catalysts

Commercial Process	Catalyst	Initial Reaction	Final Product
• contact process	V_2O_5 or Pt	$2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$	H_2SO_4
• Haber process	Fe, K_2O , Al_2O_3	$N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$	NH_3
• Ostwald process	Pt and Rh	$4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O$	HNO_3
• water–gas shift reaction	Fe, Cr_2O_3 , or Cu	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ H_2 for NH_3 , CH_3OH , and other fuels	
• steam reforming	Ni	$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$	H_2
• methanol synthesis	ZnO and Cr_2O_3	$CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH$	CH_3OH

Hydrogenation of Ethylene on Heterogenous catalyst

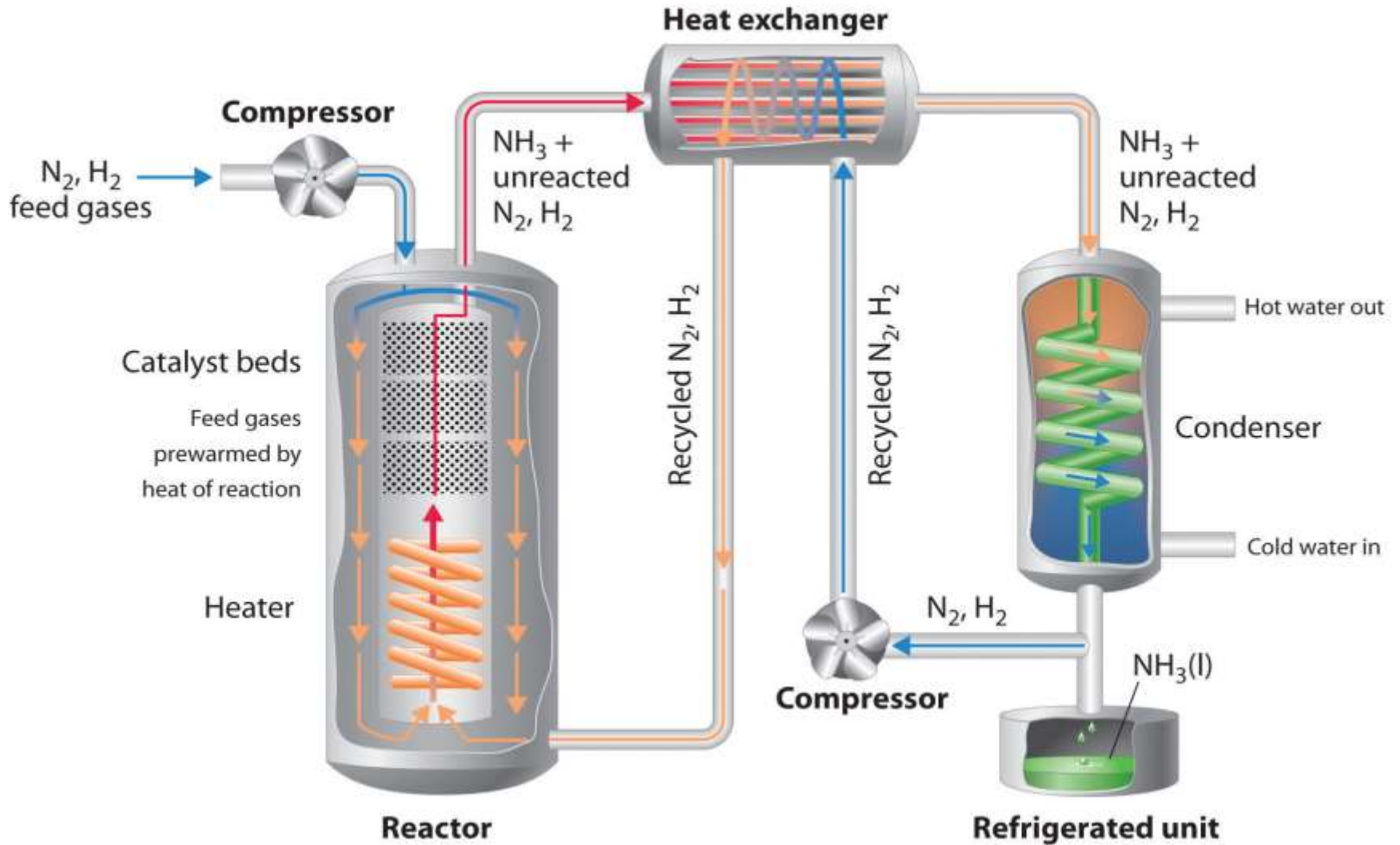


(a) Hydrogen (H_2) adsorbs to the catalyst surface (M) to form adsorbed H atoms.

(b) Ethylene (C_2H_4) adsorbs to the catalyst surface.

(c) Ethylene reacts with adsorbed H atoms to give the product ethane (C_2H_6).

Synthesis of Ammonia by Haber Process



Commercially important reactions that employ Homogeneous catalysts

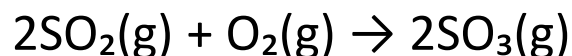
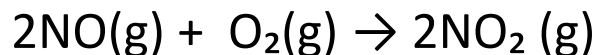
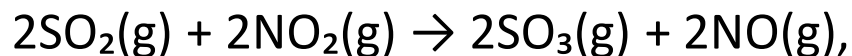
Commercial Process	Catalyst	Reactants	Final Product
• Union Carbide	$[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$	$\text{CO} + \text{CH}_3\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$
• hydroperoxide process	Mo(VI) complexes	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{R-O-O-H}$	$\text{PO} + \text{ROH}$
• hydroformylation	$\text{Rh/PR}_3 \text{ complexes}$	$\text{RCH}=\text{CH}_2 + \text{CO} + \text{H}_2$	$\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$
• adiponitrile process	$\text{Ni/PR}_3 \text{ complexes}$	$2\text{HCN} + \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ used to synthesize nylon
• olefin polymerization	$(\text{RC}_5\text{H}_5)_2 \text{ZrCl}_2$	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$-(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n$: <i>high-density polyethylene</i>

Homogeneous Catalysis

- In homogeneous catalysis the reactants and catalyst are dispersed in a single phase, usually liquid. Acid-base catalysis are the most important types of homogeneous catalysis in liquid solution. The reaction of ethyl acetate with water to form acetic acid and ethanol normally occurs too slowly to be measured.
- $\text{CH}_3\text{-COO-C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{-COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
- In absence of a catalyst, rate law is given by: $\text{rate} = k[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]$
- However the reaction rate is **catalysed by an acid**. In the presence of hydrochloric acid, the rate is faster and rate law is given as:
- $\text{rate} = kc[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] [\text{H}^+]$ and $K_c > K$
- *Homogeneous catalysis can also take place in the gaseous phase. A well known example is the lead chamber process of manufacturing sulphuric acid.*



In reality sulphur dioxide is not directly converted to sulphur trioxide but the oxidation is carried out efficiently in presence of the **catalyst nitrogen dioxide**.



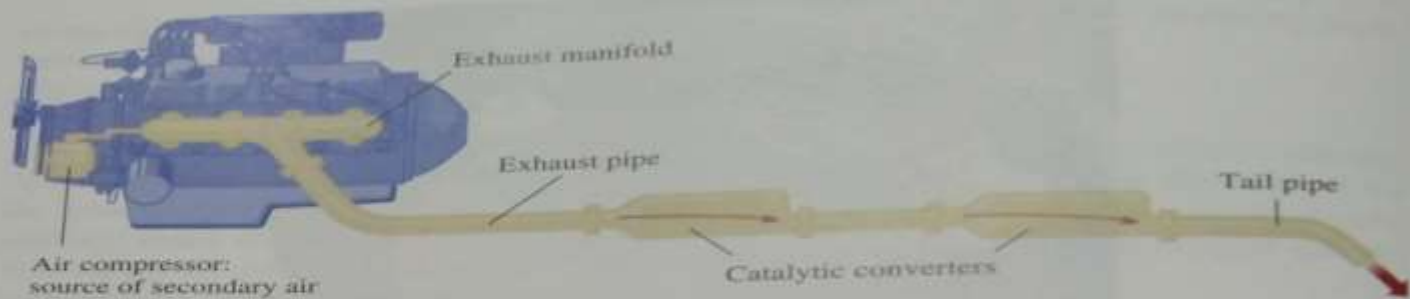
Transition metal compounds as homogeneous catalysts

- Transition metal compounds are soluble in various organic solvents and therefore can catalyze reactions in the same phase as the dissolved reactants. Many of the processes they catalyze are organic. For example a red-violet compound of rhodium, $[(C_6H_5)_3P]_3RhCl$, catalyzes the conversion of carbon-carbon double bond to a carbon-carbon single bond



Catalytic converter

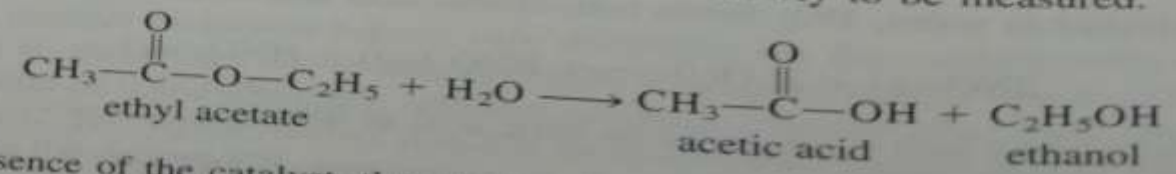
Kinetics



Most new cars are equipped with catalytic converters (Figure 13.26). An efficient catalytic converter serves two purposes: It oxidizes CO and unburned hydrocarbons to CO₂ and H₂O, and it reduces NO and NO₂ to N₂ and O₂. Hot exhaust gases into which air has been injected are passed through the first chamber of one converter to accelerate the complete burning of hydrocarbons and to decrease CO emission. (A cross section of the catalytic converter is shown in Figure 13.27.) However, because high temperatures increase NO production, a second chamber containing a different catalyst (a transition metal or a transition metal oxide such as CuO or Cr₂O₃) and operating at a lower temperature are required to dissociate NO into N₂ and O₂ before the exhaust is discharged through the tailpipe.

Homogeneous Catalysis

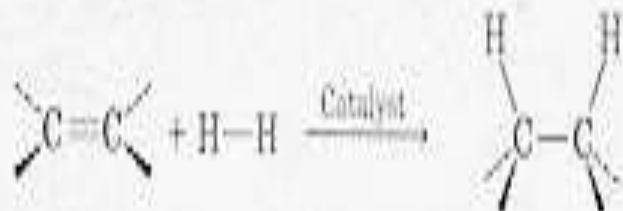
In *homogeneous catalysis* the reactants and catalyst are dispersed in a single phase, usually liquid. Acid and base catalyses are the most important types of homogeneous catalysis in liquid solution. For example, the reaction of ethyl acetate with water to form acetic acid and ethanol normally occurs too slowly to be measured.



the absence of the catalyst, the rate law is given by

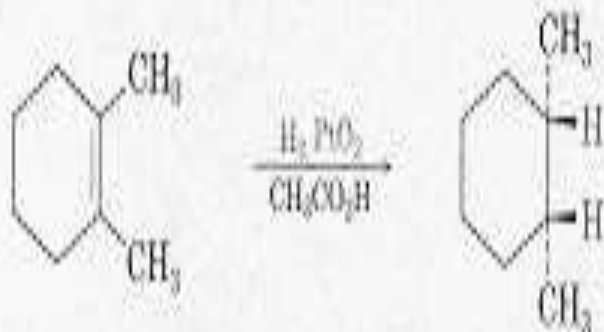
Catalytic Hydrogenation of an alkene

Syn-addition of H₂ to C=C bond



An alkene

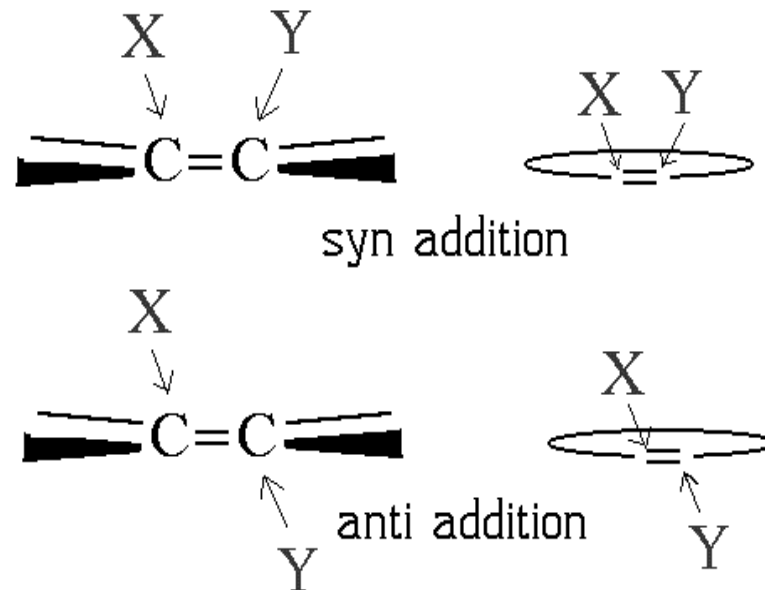
An alkane

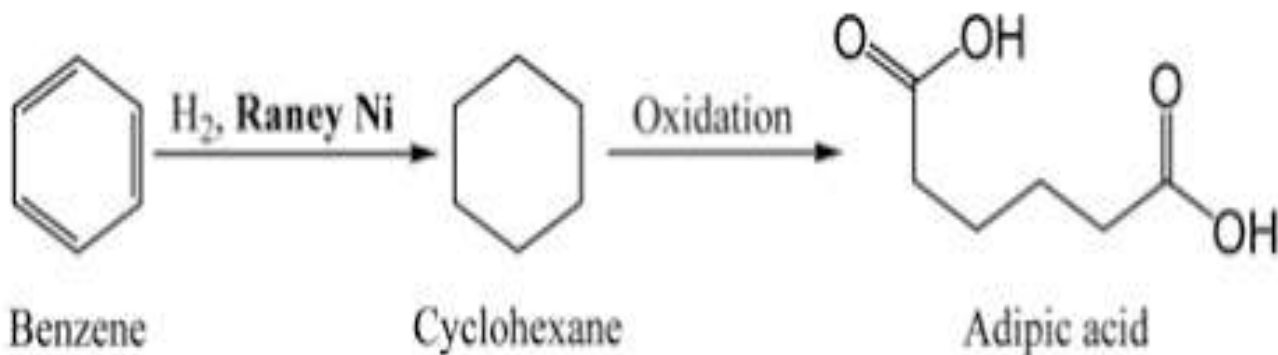
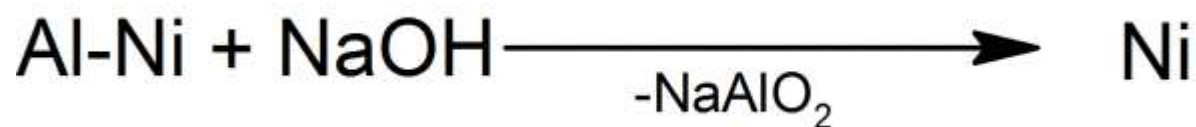
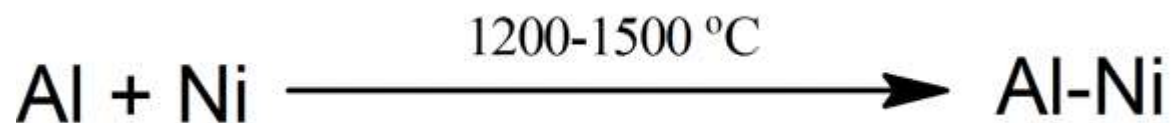


1,2-Dimethylcyclohexene

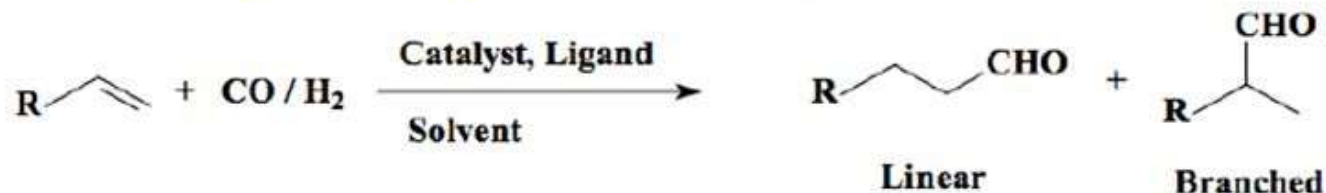
cis-1,2-Dimethylcyclohexane
(82%)

In syn- addition, both adding atoms enter from the same side of C=C plane, while in anti addition from opposite sides





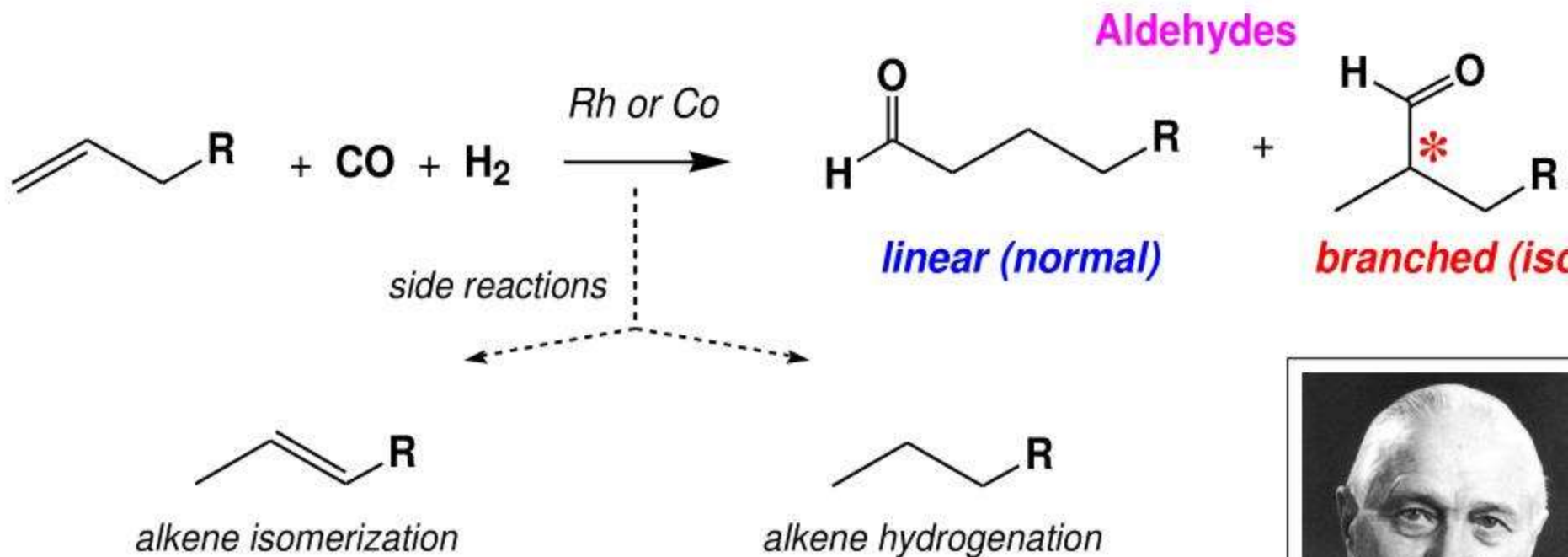
Discovery of Hydroformylation



O. Roelen, Ger. Pat., 949 548, 1938.

- Otto Roelen tries to find out why the Co catalyzed Fischer Tropsch process gives alcohols as side products
- Largest homogeneously catalyzed process in the world (~ 10 billion Kg of aldehydes)
- 1968: Introduction of phosphines to stabilize catalyst
- 1970: Rh (better n/iso ratio, but VERY EXPENSIVE)
- 1980 Use of watersoluble Rh-phosphine complexes
- 2004: 75 % use Rh;
- Major process propene to butanol (C₃ → C₄)

Hydroformylation



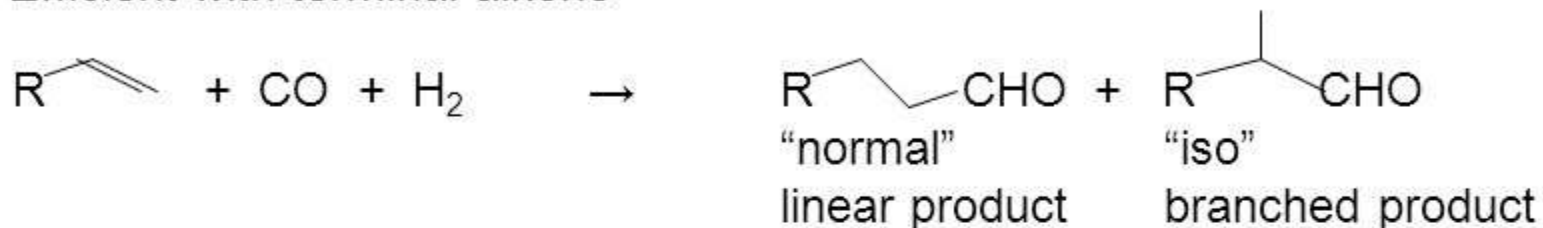
- * Largest homogeneous catalytic process
- * > 15 billion pounds of aldehydes (alcohols) per year
- Commercial catalysts are complexes of **Co** or **Rh**
- Selectivity to **linear (normal)** aldehyde important



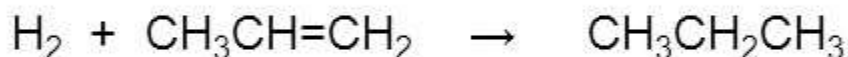
Otto Roelen (1897-1993)

Hydroformylation

- Addition of a H atom and a formyl group to the double bond of an alkene.
- Efficient with terminal alkene



- Thermodynamics: Hydrogenation Vs. Hydroformylation



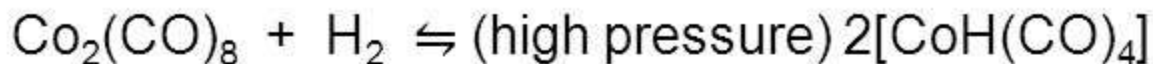
ΔG	63	-25	= -88 kJ mol ⁻¹
ΔH	21	-105	= -126 kJ mol ⁻¹



ΔG	63	-138	-117(1)	= -42 kJ mol ⁻¹
ΔH	21	-109	-238	= -150 kJ mol ⁻¹

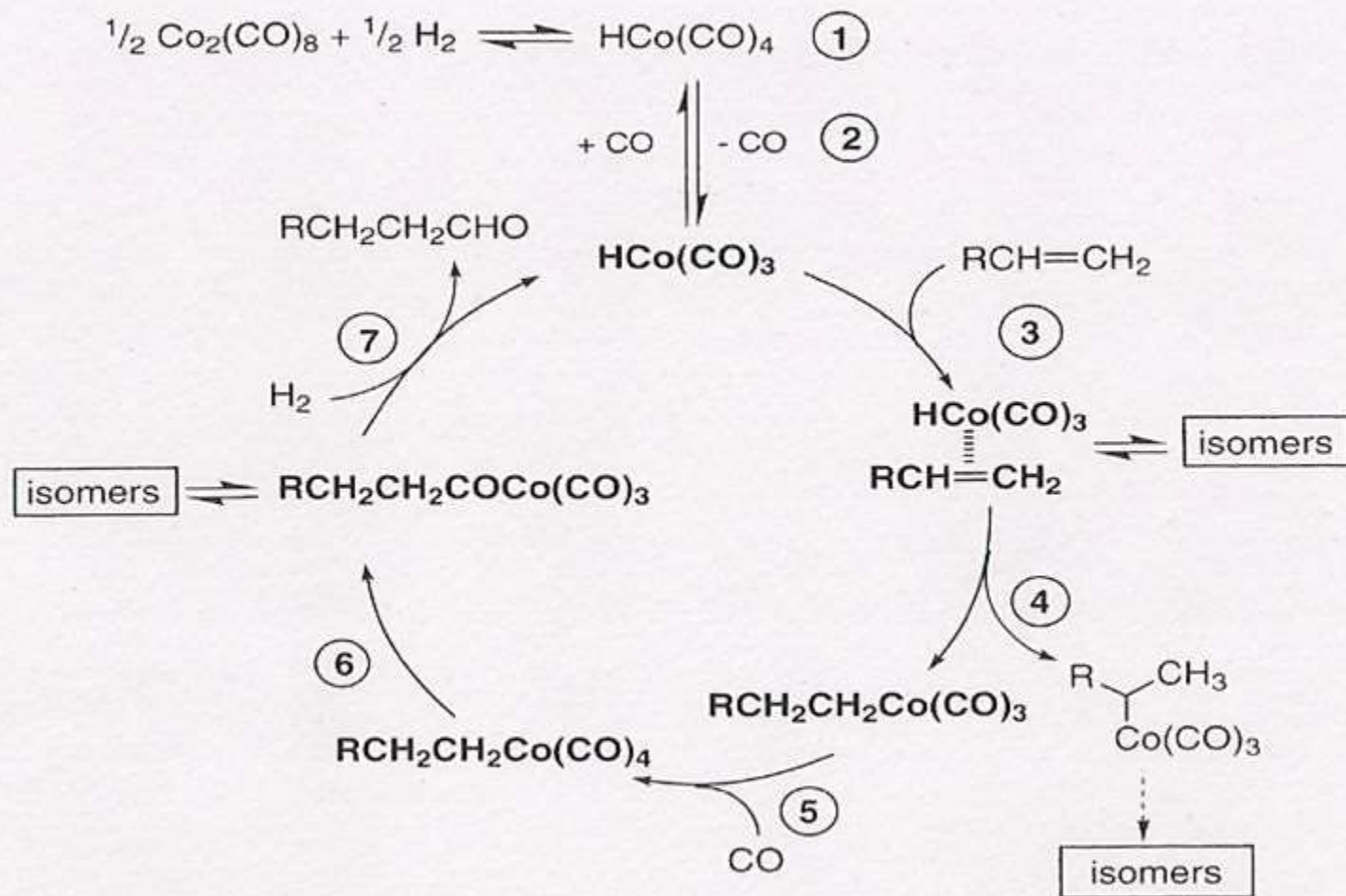
- Though **alkane** is the thermodynamically more favourable, the actual product is the **aldehyde**, because "kinetic" control occurs.
- The reaction is highly exothermic and is conducted at adiabatic conditions.

Cobalt catalyzed hydroformylation- Mechanism



1. The complex loses CO to produce the coordinatively unsaturated complex catalyst.
2. The complex catalyst coordinates to the alkene (Propene).
3. Undergoes insertion reaction \rightarrow n-alkyl complex (may be branched also).
4. Propene coordination followed by olefin insertion into metal-H bond in a **Markovnikov** or **anti-Markovnikov** fashion gives the **branched** or the **linear** metal-alkyl complex, respectively.
5. At high pressures of CO, the complex undergoes migratory insertion of CO to yield the acyl complex (IR spectral evidence).
6. Attack by H_2 , as strongly acidic $\text{HCo}(\text{CO})_4$ will yield the aldehyde and regenerate.
7. The last step is often rate-determining.

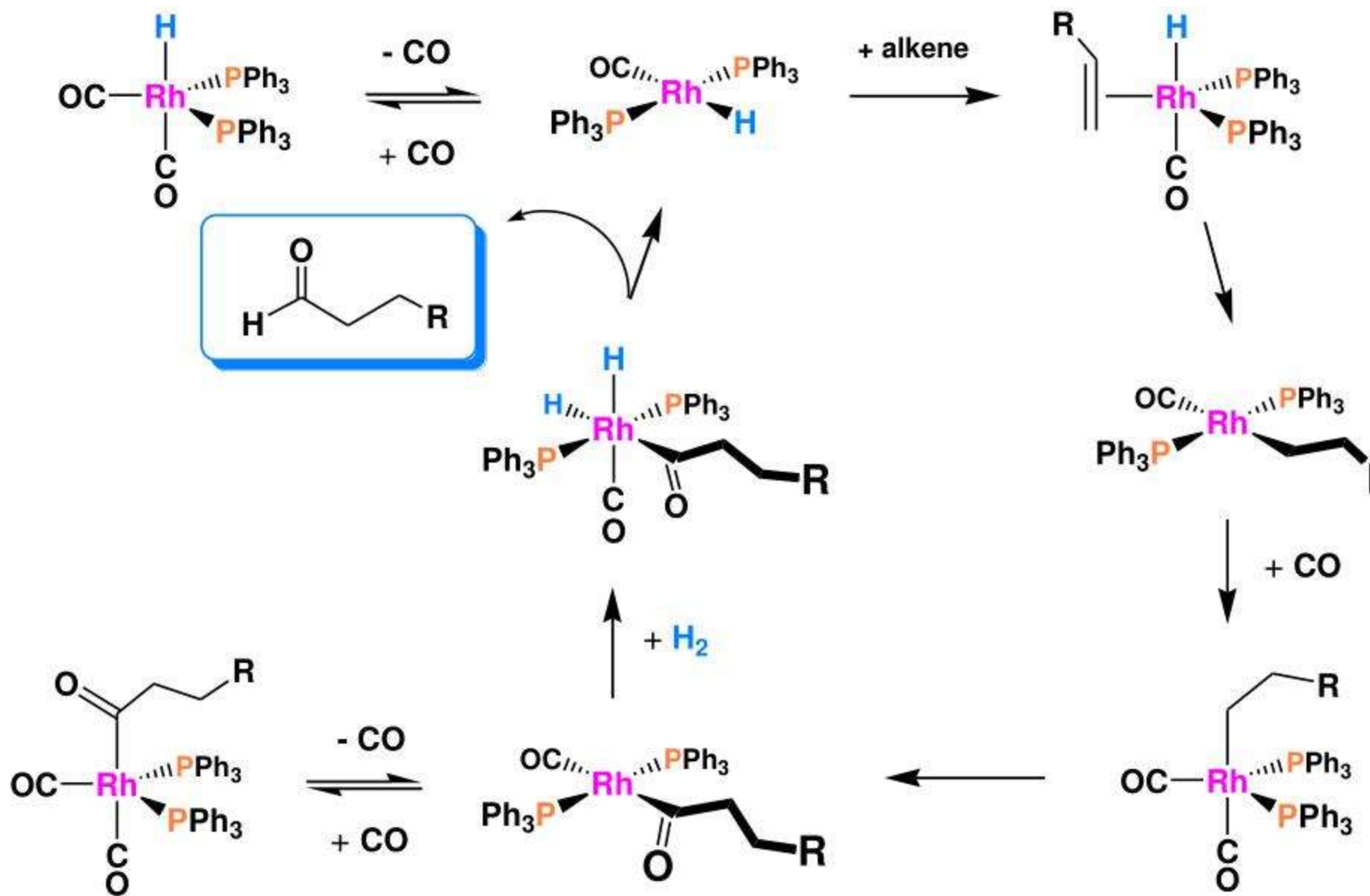
Reaction cycle for hydroformylation on Co



Scheme 3. Catalytic cycle of hydroformylation with unmodified cobalt catalysts.

Mechanism with long chain olefins, > C₃

HRh(CO)(PR₃)₂ Catalyst System



Hydroformylation- General features

- There are two ligands, CO and L = PPh₃.
- Hydroformylation with Rh can also be effected in the absence of phosphine. In such a situation, CO acts as the main Ligand.
- The intermediate complexes in the catalytic cycle switch from 18e- to 16 e- complexes
- The catalyst precursor undergoes ligand dissociation to generate coordinatively unsaturated species.
- There are two insertion steps (alkene and CO)
- The selectivity to n-butyraldehyde is determined in the first insertion step.
- This is then followed by oxidative addition step (of H₂), which is the rate-determining step.
- Reductive elimination gives the aldehyde and generates the catalyst

General catalyst composition- H_x M_y (CO)_n L_n

Hydroformylation activity pattern with unmodified ligand (n=0)

Rh >> Co > Ir, Ru > Os > Pt > Pd > Fe > Ni

Rh & Co most commonly used; Pt asymmetric hydroformylation

Ziegler Natta Catalyst

Ziegler-Natta Catalysts

- Combination of a transition metal compound of an element from groups IV to VIII, and an organometallic compound of a metal from groups I to III.
- Catalyst – Transition metal
- Co-catalyst – Organometallic Compound, mainly alkyl or alkylhalides of aluminium and boron, or methylaluminumoxane.



Periodic Table of Elements

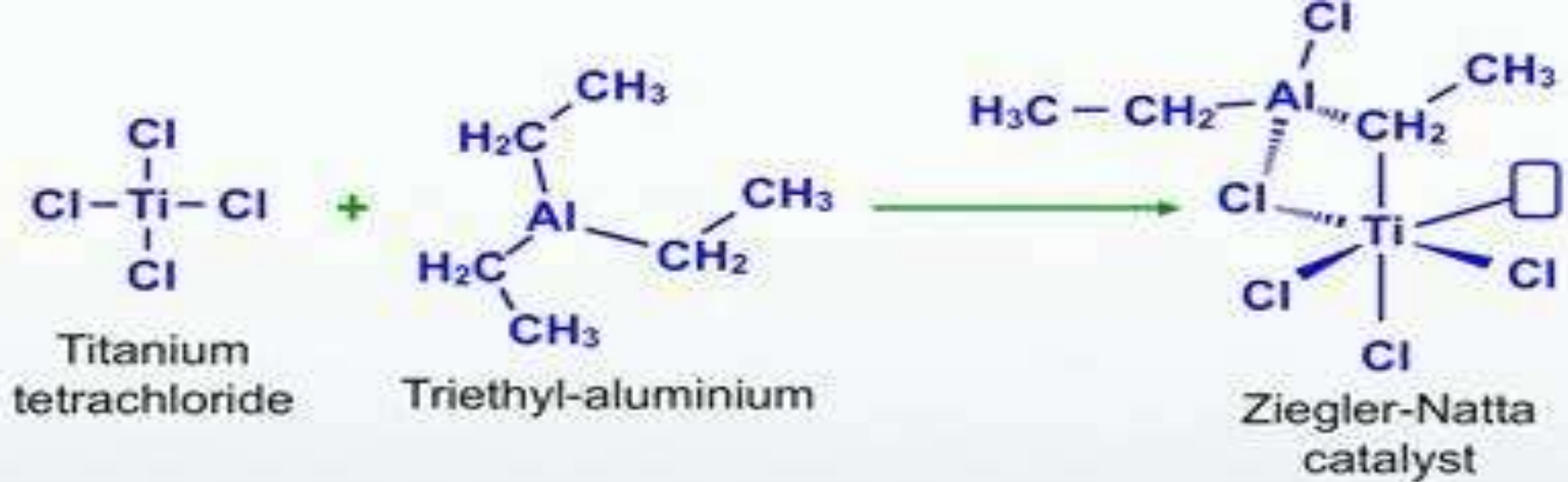
Relative atomic masses are shown to 4 significant figures, where stable isotopes exist. These values are consistent with IUPAC publications, as at time of printing.

State Key:
 g = gas
 l = liquid
 s = solid
 n = not naturally occurring

Legend:
 Hydrogen (white)
 Alkali metals (light blue)
 Alkaline earth metals (light green)
 Transition metals (orange)
 Inner transition metals (yellow)
 Metalloids (light purple)
 Post-transition metals (light blue)
 Other nonmetals (pink)
 Halogens (red)
 Noble gases (grey)

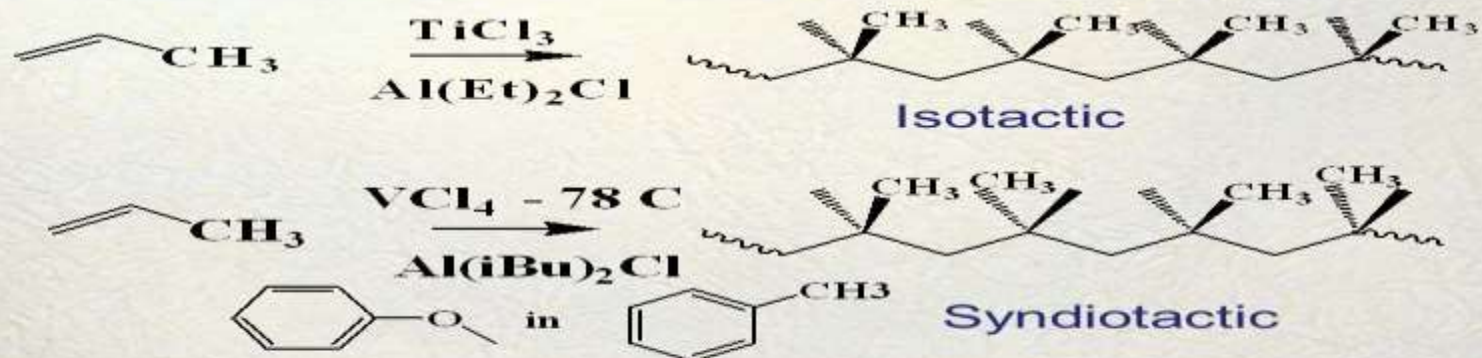
																		13	14	15	16	17			
																		IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA			
1	2																	13	14	15	16	17			
IA	IIA																	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA			
Hydrogen	Helium																	Boron	Carbon	Nitrogen	Oxygen	Fluorine	Neon		
1.008	4.0026																	10.81	12.01	14.01	16.00	19.00	20.18		
3	4																	5	6	7	8	9			
Lithium	Beryllium																	Boron	Carbon	Nitrogen	Oxygen	Fluorine	Neon		
6.941	9.0122																	10.81	12.01	14.01	16.00	19.00	20.18		
11	12	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18								
Sodium	Magnesium	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIA	VIIIB	VIIIB	VIIIB	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIII								
22.99	24.31											Aluminum	Silicon	Phosphorus	Sulfur	Chlorine	Argon								
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36								
Potassium	Calcium	Scandium	Titanium	Vanadium	Chromium	Manganese	Iron	Cobalt	Nickel	Copper	Zinc	Gallium	Germanium	Arsenic	Selenium	Bromine	Krypton								
39.10	40.08	44.96	47.87	50.94	52.00	54.94	55.85	58.93	58.69	63.55	65.38	68.72	72.63	74.92	78.96	79.90	83.80								
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54								
Rubidium	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe								
85.47	87.62	88.91	91.22	92.91	95.96	[98]	101.1	102.9	106.4	107.9	112.4	114.8	118.7	121.8	127.6	126.9	131.3								
55	56	57-71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86								
Cesium	Barium	Lanthanoids	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn								
132.9	137.3		178.5	180.9	183.8	186.2	190.2	192.2	195.1	197.0	200.6	204.4	207.2	209.0	[209]	[210]	[222]								
87	88	89-103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118								
Francium	Radium	Actinoids	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og								
[223]	[226]		[261]	[268]	[271]	[270]	[277]	[276]	[281]	[280]	[285]	[286]	[289]	[289]	[293]	[294]	[294]								

57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Lanthanum	Cerium	Praseodymium	Nd	Pm	Samarium	Europium	Gadolinium	Terbium	Dysprosium	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
138.9	140.1	140.9	144.2	[145]	150.4	152.0	157.3	158.9	162.5	164.9	167.3	168.9	173.0	175.0
89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Actinium	Thorium	Protactinium	Uranium	Np	Plutonium	Americium	Curium	Berkelium	Californium	Einsteinium	Fermium	Mendelevium	Nobelium	Lr
[227]	232.0	231.0	238.0	[237]	[244]	[243]	[247]	[247]	[251]	[252]	[257]	[258]	[259]	[262]



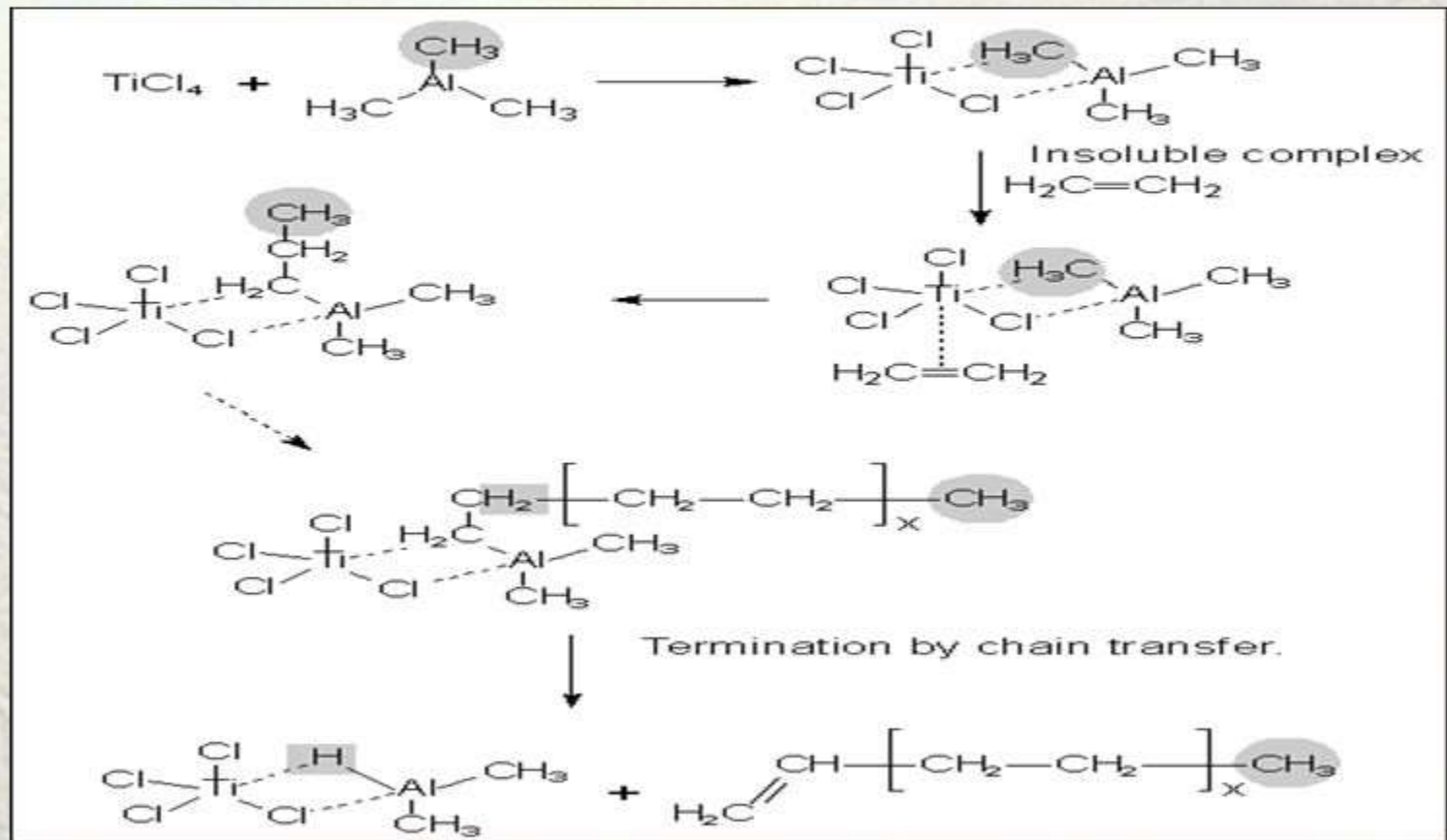
Natta's Discovery

- 1954 Giulio Natta, P. Pino, P. Corradini, and F. Danusso
- J. Am. Chem. Soc. 77, 1708 (1955) Crystallographic Data on PP
- J. Polym. Sci. 16, 143 (1955) Polymerization described in French



Ziegler and Natta won Nobel Prize in 1963

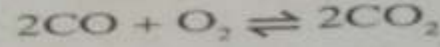
Termination



সামান্যতম স্থির তাপমাত্রায় তাতে কিছু অগ্রসর নাহি হোলে গ্যাস প্রবেশ করানো হয়, তাহলে তাপমাত্রা প্রভাবিত হবে। আবার যদি আয়তন নির্দিষ্ট রেখে বিক্রিয়াজাত পদার্থগুলির অংশ-চাপ হ্রাস পায়। ফলে সাম্য প্রভাবিত হবে। আবার যদি আয়তন নির্দিষ্ট রেখে কিছুটা নাহি হোলে গ্যাস প্রবেশ করানো হয় তবে মোট চাপ বৃদ্ধি পাবে, কিন্তু উপাদানগুলির অংশ চাপের পরিবর্তন হবে না। সুতরাং K_p অপরিবর্তিত থাকবে।

(ঙ) আয়তন পরিবর্তনের ফল :

যদি আবদ্ধ বিক্রিয়া পাত্রের আয়তন বৃদ্ধি করা হয় অর্থাৎ তাপমাত্রা অপরিবর্তিত রেখে আরও বড় পাত্রে বিক্রিয়া ঘটানো যায় তবে আয়তন বৃদ্ধির সঙ্গে সঙ্গে চাপ হ্রাস পাবে। সুতরাং লা স্যাটেলিয়ারের নীতি অনুযায়ী বিক্রিয়াজাত বিক্রিয়া (বা অনুরূপ বিক্রিয়া) বিপরীত দিকে অগ্রসর হবে অর্থাৎ CO_2 -এর উৎপাদন হ্রাস পাবে।



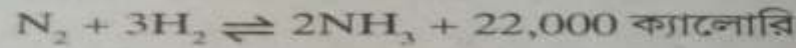
(চ) অনুঘটকের উপস্থিতির প্রভাব :

অনুঘটক উভমুখী বিক্রিয়ার সাম্যাবস্থার কোন পরিবর্তন ঘটাতে পারে না। অনুঘটক সম্মুখ ও বিপরীত বিক্রিয়ার গতিবেগ সমভাবে প্রভাবিত করে। ফলে সাম্যাবস্থায় বিক্রিয়ক ও বিক্রিয়াজাত পদার্থগুলির সক্রিয় ভরের কোন পরিবর্তন হয় না। অনুঘটক সম্মুখ ও বিপরীত উভয় বিক্রিয়ার গতি সমভাবে বাড়িয়ে অপেক্ষাকৃত কম সময়ে সাম্যাবস্থায় পৌঁছাতে সাহায্য করে অর্থাৎ অনুঘটক বিক্রিয়ার সাম্যাবস্থা প্রতিষ্ঠা ত্বরান্বিত করে মাত্র।

শিল্পোৎপাদন পদ্ধতিতে লা স্যাটেলিয়ার নীতির প্রয়োগ :

(1) অ্যামোনিয়ার শিল্প প্রস্তুতি :

হেবারের সাংশ্লেষিক পদ্ধতিতে অ্যামোনিয়ার শিল্প প্রস্তুতির বিক্রিয়া নিম্নরূপ :



এটি একটি তাপ-উৎপাদক উভমুখী বিক্রিয়া। অতএব লা স্যাটেলিয়ারের নীতি অনুসারে অধিক তাপমাত্রায় অ্যামোনিয়ার উৎপাদন হ্রাস এবং কম তাপমাত্রায় অ্যামোনিয়ার উৎপাদন বৃদ্ধি পাবে। কিন্তু কম তাপমাত্রায় বিক্রিয়ার গতি এত মন্থর থাকে যে উৎপাদন বৃদ্ধি সত্ত্বেও শিল্প প্রস্তুতিতে এটি সার্থক হতে পারে না। সেজন্য এমন এক উচ্চ তাপমাত্রা নির্বাচিত করা হয় যাতে বিক্রিয়ার গতি বাড়ে এবং উৎপাদন মোটামুটি ভাল হয়। এই নির্বাচিত তাপমাত্রাকে বলা হয় সর্বোত্তম তাপমাত্রা (Optimum temperature)। আবার আমরা জানি উপযুক্ত প্রভাবক বিক্রিয়ার গতিকে বিশেষভাবে প্রভাবিত করে। কিন্তু তা উভমুখী বিক্রিয়ার সম্মুখ ও বিপরীত দুটি ক্রিয়াকেই সমভাবে প্রভাবিত করায় রাসায়নিক সাম্যাবস্থার পরিবর্তন ঘটায় না। দেখা গেছে এই বিক্রিয়ায় প্রভাবক আয়রন চূর্ণ ও উদ্দীপক মলিবডেনাম বা Al_2O_3 এবং K_2O ব্যবহার করলে সর্বোত্তম তাপমাত্রা $550^\circ C$ হয়।

সমীকরণ থেকে দেখা যায়, এই বিক্রিয়ায় অণুর সংখ্যা কমে যায়, অর্থাৎ আয়তনের সঙ্কোচন হয়। সুতরাং লা স্যাটেলিয়ারের নীতি অনুসারে উচ্চচাপে অ্যামোনিয়ার উৎপাদন বৃদ্ধি পায়। প্রকৃতপক্ষে হেবার পদ্ধতিতে

(গ) অনুঘটকের প্রভাব : চাপ ও তাপমাত্রার নিয়ন্ত্রণই এই বিক্রিয়ার শেষ কথা নয়। বিক্রিয়ার হার বাড়িয়ে যথাশীঘ্র সম্ভব বিক্রিয়া সাম্য আনার জন্য সুনির্বাচিত অনুঘটকের প্রয়োজন। এই বিক্রিয়ায় আয়রন চূর্ণকে অনুঘটকরূপে ব্যবহার করা হয়। বর্তমানে Fe_2O_3 -এর সাথে উদ্দীপক হিসেবে সামান্য Al_2O_3 ও K_2O মিশ্রিত করে মিশ্রণকে অনুঘটকরূপে ব্যবহার করা হয়।

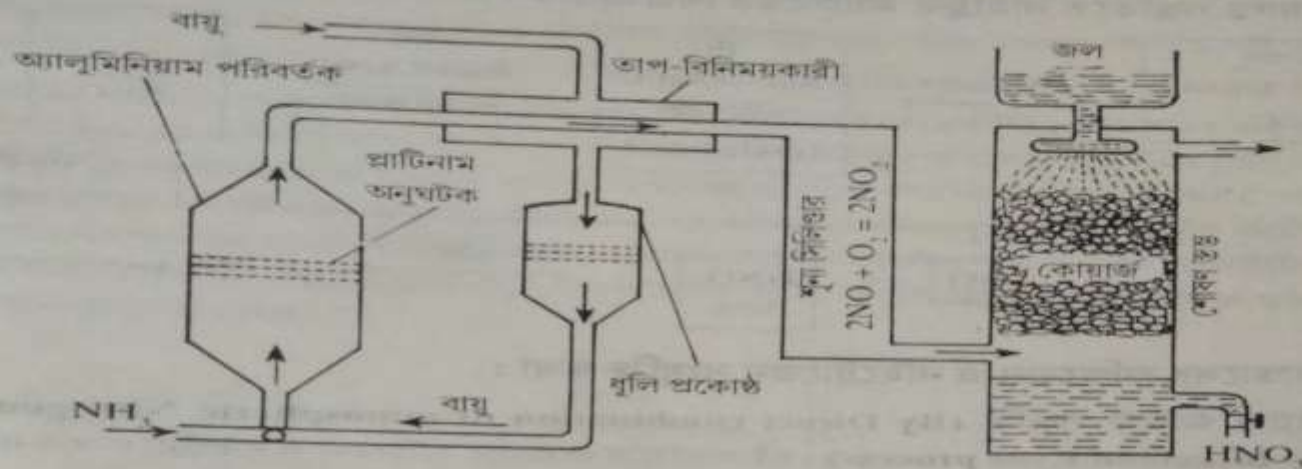
(ঘ) বিক্রিয়াকালে N_2 ও H_2 -কে 1 : 3 আয়তন অনুপাতে নেওয়া প্রয়োজন।

(ঙ) বিক্রিয়াকালে গ্যাস দুটির বিশুদ্ধ হওয়া প্রয়োজন, অর্থাৎ মিশ্রণে ধূলিকণা, ফসফরাস, আর্সেনিক ইত্যাদি থাকা বাঞ্ছনীয় নয়।

(চ) যেহেতু বিক্রিয়াটি উভমুখী, সম্মুখ বিক্রিয়া বাড়াতে হলে উৎপন্ন অ্যামোনিয়াকে সঙ্গে সঙ্গে প্রকোষ্ঠ থেকে সরিয়ে নেওয়ার ব্যবস্থা করার প্রয়োজন।

পদ্ধতির বর্ণনা : বিশুদ্ধ ও শুদ্ধ নাইট্রোজেন ও হাইড্রোজেনকে 1 : 3 আয়তন অনুপাতে মিশ্রিত করে চাপ দেওয়ার যন্ত্র বা পাম্প দ্বারা 200 বায়ুমণ্ডলীয় চাপে সংনমিত (Compressed) করার পর একটি সোডালাইম স্তরের মধ্য দিয়ে প্রবাহিত করে ক্রোমিয়াম-ভ্যানাডিয়াম স্টীল-নির্মিত বিক্রিয়া-কক্ষে প্রবেশ করানো হয়। অনুঘটক কক্ষটি বিক্রিয়া-কক্ষের মধ্যভাগে একটি নলের আকৃতির হয়। এর মধ্যে তাকের উপর আয়রন চূর্ণ (প্রভাবক) এবং মলিবডেনামচূর্ণ (উদ্দীপক) থাকে। (আজকাল Al_2O_3 ও K_2O মিশ্রণও উদ্দীপক হিসেবে ব্যবহৃত হয়।)

প্রথমত বিদ্যুতের সাহায্যে একে $500^\circ C$ তাপমাত্রায় উত্তপ্ত করা হয়। পরে অবশ্য বিক্রিয়া থেকে উদ্ভূত তাপ প্রয়োজনীয় তাপমাত্রা বজায় রাখে। প্রথমে গ্যাসমিশ্রণটি নলাকৃতি অনুঘটক কক্ষের বাইরে চারদিকে আবর্তিত হয়ে পরে অনুঘটক কক্ষে প্রবেশ করে। এর ফলে গ্যাস মিশ্রণ বিক্রিয়াজাত তাপ কিছুটা শোষণ করে উত্তপ্ত হয় এবং অনুঘটকের সর্বোত্তম তাপমাত্রা ($550^\circ C$) বজায় রাখে। উত্তপ্ত প্রভাবকের সংস্পর্শে নাইট্রোজেন ও

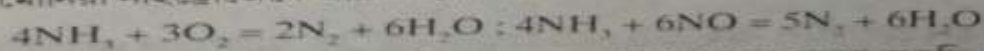


চিত্র 2(124) নাইট্রিক অ্যাসিডের শিল্পোৎপাদন—ওসওয়াল্ড পদ্ধতি

পদ্ধতির বর্ণনা : $500^{\circ}C$ তাপমাত্রায় উত্তপ্ত, বিশুদ্ধ ও ধূলিকণামুক্ত অ্যামোনিয়া ও পূর্বে উত্তপ্ত বায়ুর মিশ্রণকে (1 : 7.5 আয়তন অনুপাতে) অতি দ্রুতভাবে একটি গোলাকার আলুমিনিয়াম-বাক্সে বা পরিবর্তকে (Converter) রক্ষিত উত্তপ্ত প্লাটিনাম তারজালির উপর দিয়ে প্রবাহিত করা হয়। প্রথমে তড়িৎ প্রবাহ দ্বারা তারজালিকে $750^{\circ}C$ তাপমাত্রায় উত্তপ্ত করা হয় ; পরে অবশ্য বিক্রিয়ায় উদ্ভূত তাপই প্রভাবকের তাপমাত্রা বজায় রাখে। এখানে প্রায় 90% অ্যামোনিয়া জারিত হয়ে নাইট্রিক অক্সাইড গঠন করে এবং সঙ্গে স্টীম উৎপন্ন হয়। উক্ত কন্ডাক্টার থেকে নির্গত উষ্ণ নাইট্রিক অক্সাইড, বায়ু এবং স্টীম মিশ্রণ একটি তাপ বিনিময়কারী নলের মধ্য দিয়ে দ্রুত পাঠিয়ে প্রায় $50^{\circ}C$ উষ্ণতায় ঠাণ্ডা করে একটি শূন্য কক্ষে পাঠানো হয়। এখানে ঠাণ্ডা নাইট্রিক অক্সাইড বায়ুর অক্সিজেন দ্বারা নাইট্রোজেন ডাই-অক্সাইডে জারিত হয়।

অতঃপর এই নাইট্রোজেন ডাই-অক্সাইড পাথরের নুড়ি পূর্ণ শোষক স্তরের নিম্নদেশ দিয়ে প্রবেশ করানো হয় এবং স্তরের উপর থেকে জলের ধারা বা পূর্ববর্তী স্তরের লঘু অ্যাসিডের ধারা নীচের দিকে প্রবাহিত করা হয়। নাইট্রোজেন ডাই-অক্সাইড জলের সঙ্গে ক্রিয়া করে নাইট্রিক অ্যাসিডের দ্রবণ দেয় এবং এটি স্তরের নীচে পাথরের পাথ্রে জমা হয় (প্রায় 50%)। একে নলের সাহায্যে পাত্রান্তরে স্থানান্তরিত করা হয়। একাধিক শোষক স্তর ব্যবহার করে লঘু নাইট্রিক অ্যাসিড সংগ্রহ করা হয়। পরে একে গাঢ় করে নেওয়া হয়।

এই পদ্ধতি সম্বন্ধে কয়েকটি জ্ঞাতব্য বিষয় : (1) প্লাটিনাম তারজালির মধ্য দিয়ে অ্যামোনিয়া ও বায়ুর গ্যাস মিশ্রণ অতি দ্রুত (বায়ু, অ্যামোনিয়া এবং তারজালির সংস্পর্শকাল কখনও যেন 0.002 সেকেন্ডের বেশী না হয়) পরিচালনা অবশ্যই দরকার নতুবা উৎপন্ন নাইট্রিক অক্সাইডের বিয়োজিত হয়ে নাইট্রোজেনে পরিণত হওয়ার সম্ভাবনা থাকে, অর্থাৎ অ্যামোনিয়া নাইট্রোজেনে জারিত হয়ে যায়।



(2) গ্যাস মিশ্রণ বিশুদ্ধ ও ধূলিকণামুক্ত হওয়া প্রয়োজন, নতুবা অশুদ্ধি থাকলে প্রভাবক মূল্যবান প্লাটিনাম বিঘাত হয়ে ক্রিয়াহীন হয়।

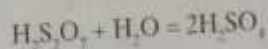
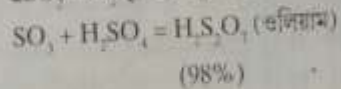
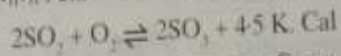
(3) আত্মকাল বিক্রিয়ার সময় সামারণত গ্যাস মিশ্রণকে 7-8 বায়ুমণ্ডলীর চাপে রাখা হয় এবং প্লাটিনাম রোডিয়াম স্তরের ব্যবহার করা হয়ে থাকে। এতে অ্যামোনিয়ার জারণ আরও বেশী হয় এবং প্রায় 63% নাইট্রিক অ্যাসিড পাথরে

সংস্পর্শ পদ্ধতি : (Contact process) :

জৈব রাসায়নিক নীতি : গন্ধ, নিওনা সালফার ডাই-অক্সাইড ও অতিরিক্ত বায়ুর মিশ্রণকে তত্ত্ব কঠিন স্ক্ফু গ্যামিনাম চূর্ণ, গ্যামিনাম কণাবৃত্ত আসবেস্টেসের আঁশ বা ড্যানাডিয়াম পেন্টোক্সাইড (V_2O_5)^{*} প্রভাবকের উপর দিয়ে প্রবাহিত করলে সালফার ডাই-অক্সাইড বায়ুর অক্সিজেন দ্বারা জারিত হয়ে সালফার ট্রাই-অক্সাইড গঠন করে।

সালফার ট্রাই-অক্সাইড সালফিউরিক অ্যাসিডের নিরপেক্ষক। এটি জলের সঙ্গে বিক্রিয়ায় সালফিউরিক অ্যাসিডে পরিণত হওয়ার কথা।

তবে সালফার ট্রাই-অক্সাইডকে সরাসরি জলে দ্রবীভূত না করে গাঢ় সালফিউরিক অ্যাসিডে (98%) শোষিত করা হয়, যার ফলে ধূমায়মান (Fuming) সালফিউরিক অ্যাসিড বা ওলিয়াম (Oleum) উৎপন্ন হয়। ওলিয়ামের রাসায়নিক নাম পাইরো সালফিউরিক অ্যাসিড ($H_2S_2O_7$)। এতে পরিমাণ মত জল ধীরে ধীরে মিশিয়ে শতকরা 98 ভাগের সালফিউরিক অ্যাসিড প্রস্তুত করা হয়।



শিল্পোৎপাদন সার্থক করার ব্যবস্থা : (1) এই পদ্ধতিতে প্রভাবকের মূল্য সর্বাধিক। সুতরাং এর ক্ষমতা বজায় রাখা বিশেষ প্রয়োজন।

(2) সালফার ডাই-অক্সাইডকে অক্সিজেন (বায়ু), ক্লোরিনা, সালফার, আর্সেনাস অক্সাইড, হাইড্রোজেন সালফাইড, জলীয় বাষ্প ইত্যাদি বিকারক থেকে সম্পূর্ণ মুক্ত করা প্রয়োজন; নতুবা এই সব অশুদ্ধি প্রভাবকের কার্যকরী ক্ষমতা নষ্ট করে অর্থাৎ প্রভাবক বিষাক্ত (Poisoned) হয়ে যায়। প্রভাবক কঠিন হওয়ায় এটি যত বেশী বিচূর্ণ হবে ততই এর প্রভাবন ক্ষমতা বৃদ্ধি পাবে। সমীকরণ থেকে দেখা যায় জারণ ফ্রিমাটি উত্তমুখী এবং তাপ উৎপাদক।

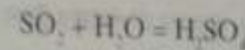
$2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3 + 45.2 \text{ K. Cal}$ এই বিক্রিয়ার সাম্য ধ্রুবক K_c হলে সূত্রানুযায়ী

$$K_c = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2 \times [O_2]}$$

যেহেতু ' K_c '-এর মান নির্দিষ্ট, অতএব অক্সিজেন (বায়ু) বেশী মাত্রায় থাকলে উপরের সাম্য ধ্রুবকের সম্পর্কে 'হরের' (Denominator) মানের বৃদ্ধি ঘটবে; ফলে সাম্য ধ্রুবক, K_c -এর মান বজায় রাখতে 'সংখ্য' (Numerator) বা SO_3 -এর উৎপাদন বৃদ্ধি পাবে, অর্থাৎ অবিকারিত পরিমাণে সালফার ট্রাই-অক্সাইড উৎপন্ন

* অ্যামেনিয়াম গ্যামিনাম ট্রোক্সাইড প্রবলে আসবেস্টেসের আঁশ মিশিয়ে মিশ্রণকে ধীরে ধীরে উত্তপ্ত করে জারিত

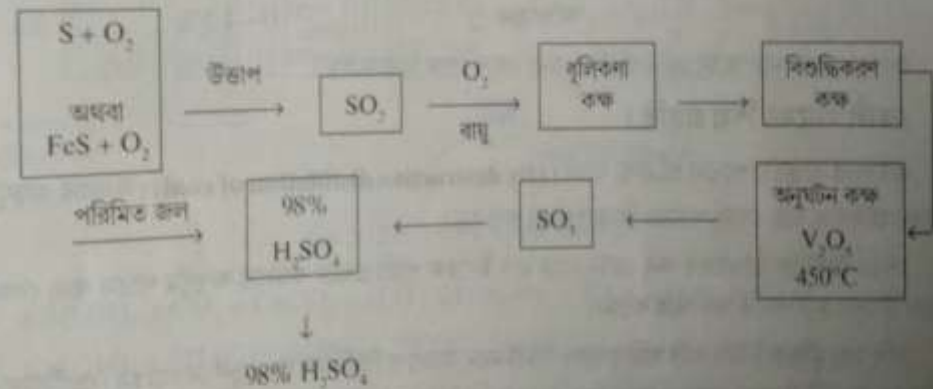
(3) সালফার ট্রাই-অক্সাইড সালফিউরিক অ্যাসিডের নিরপেক্ষক। সুতরাং এর জলের সঙ্গে বিক্রিয়ায় সালফিউরিক অ্যাসিড পাওয়া যায়।



সালফার ট্রাই অক্সাইডকে সরাসরি জলে শোষিত করে অ্যাসিডে রূপান্তরিত করা হয় না। এর কারণ এতে প্রাপ্ত H_2SO_4 -এর পরিমাণ খুবই অল্প হয়। কেননা সালফার ট্রাই-অক্সাইড ও জলের বিক্রিয়া অত্যন্ত তীব্রতার সঙ্গে ঘটে এবং তাতে প্রচুর তাপ উৎপন্ন হয়। ফলে সালফার ট্রাই-অক্সাইডের একাংশ গ্যাসরূপে বিক্রিয়ার আওতা থেকে মুক্ত হয় এবং সালফিউরিক অ্যাসিড ক্ষুদ্র ক্ষুদ্র কণার আকারে ঘন কুয়াশার (Acid fog) সৃষ্টি করে। এই কুয়াশা সহজে ঘনীভূত হয় না।

(4) প্রত্যেক কঠিন অনুঘটক যত বেশী বিচূর্ণ হবে ততই এর অনুঘটন ক্ষমতা বৃদ্ধি পাবে। কারণ তাতে এর সঙ্গে বিক্রিয়ারত গ্যাসগুলি সংস্পর্শ বেশী হওয়ার সম্ভাবনা থাকবে।

সালফিউরিক অ্যাসিডের শিল্প প্রস্তুতির চার্ট :

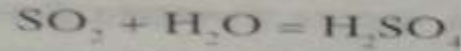


ধূমায়মান সালফিউরিক অ্যাসিড—ওলিয়াম (Fuming sulphuric acid or oleum) :

98% সালফিউরিক অ্যাসিডে অতিরিক্ত সালফার ট্রাই অক্সাইড প্রবেশ করলে একটি ধূমায়মান তেলের মত তরল পাওয়া যায়। এই তেলাক্ত তরলকে (অর্থাৎ গাঢ় সালফিউরিক অ্যাসিডে দ্রবীভূত সালফার ট্রাই-অক্সাইডকে) ধূমায়মান সালফিউরিক অ্যাসিড বা 'ওলিয়াম' বলা হয়।

ধূমায়মান সালফিউরিক অ্যাসিড বা ওলিয়ামে প্রয়োজন মত জল মিশিয়ে ভিন্ন ভিন্ন ঘনত্বের তরল কিংবা 100% সালফিউরিক অ্যাসিড তৈরী করা হয়। 100% ওলিয়ামকে 'সালফাম' বলা হয়।

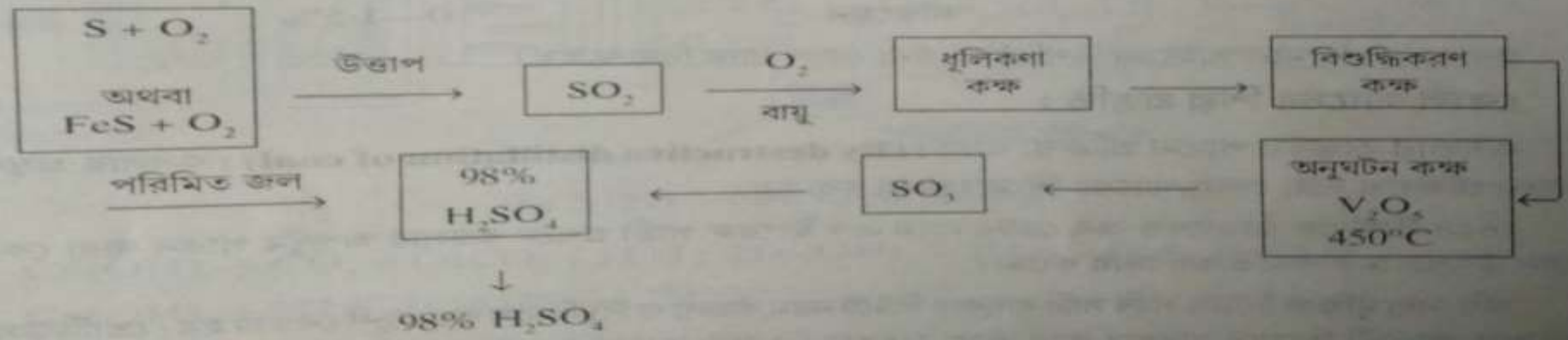
(3) সালফার ট্রাই-অক্সাইড সালফিউরিক অ্যাসিডের নিরুদ্দক। সুতরাং এর জলের সঙ্গে বিক্রিয়ায় সালফিউরিক অ্যাসিড পাওয়া যায়।



সালফার ট্রাই অক্সাইডকে সরাসরি জলে শোষিত করে অ্যাসিডে রূপান্তরিত করা হয় না। এর কারণ এতে প্রাপ্ত H_2SO_4 -এর পরিমাণ খুবই অল্প হয়। কেননা সালফার ট্রাই-অক্সাইড ও জলের বিক্রিয়া অত্যন্ত তীব্রতার সঙ্গে ঘটে এবং তাতে প্রচুর তাপ উৎপন্ন হয়। ফলে সালফার ট্রাই-অক্সাইডের একাংশ গ্যাসরূপে বিক্রিয়ার আওতা থেকে মুক্ত হয় এবং সালফিউরিক অ্যাসিড ক্ষুদ্র ক্ষুদ্র কণার আকারে ঘন কুয়াশার (Acid fog) সৃষ্টি করে। এই কুয়াশা সহজে ঘনীভূত হয় না।

(4) প্রত্যেক কঠিন অনুঘটক যত বেশী বিচূর্ণ হবে ততই এর অনুঘটন ক্ষমতা বৃদ্ধি পাবে। কারণ তাতে এর সঙ্গে বিক্রিয়ারত গ্যাসগুলি সংস্পর্শ বেশী হওয়ার সম্ভাবনা থাকবে।

সালফিউরিক অ্যাসিডের শিল্প প্রস্তুতির চার্ট :



ধূমায়মান সালফিউরিক অ্যাসিড—ওলিয়াম (Fuming sulphuric acid or oleum) :

98% সালফিউরিক অ্যাসিডে অতিরিক্ত সালফার ট্রাই অক্সাইড প্রবেশ করালে একটি ধূমায়মান তেলের মত তরল পাওয়া যায়। এই তৈলাক্ত তরলকে (অর্থাৎ গাঢ় সালফিউরিক অ্যাসিডে দ্রবীভূত সালফার ট্রাই-অক্সাইডকে) ধূমায়মান সালফিউরিক অ্যাসিড বা 'ওলিয়াম' বলা হয়।

ধূমায়মান সালফিউরিক অ্যাসিড বা ওলিয়ামে প্রয়োজন মত জল মিশিয়ে ভিন্ন ভিন্ন ঘনত্বের এমন কি 100% সালফিউরিক অ্যাসিড তৈরী করা হয়। 100% ওলিয়ামকে 'সালফোন' বলা হয়।