

KATALITYCZNE ODWODORNIENIE HEKSANU

CWICZENIE 12

Kataliza – wiadomości wstępne

Kataliza jest to zjawisko polegające na zwiększeniu szybkości reakcji chemicznej i/lub skierowaniu reakcji na jedną z kilku możliwych termodynamicznie dróg prowadzących do różnych produktów, w obecności niewielkich ilości substancji zwanych **katalizatorami**. Substancje te tworząc nietrwałe połączenia przejściowe, nie są jednakże zużywane w reakcji i nie występują w jej równaniu stechiometrycznym. Katalizator nie zmienia przy tym położenia równowagi chemicznej, wpływa jedynie na szybkość dochodzenia układu do tego stanu.

Termin "kataliza" od greckiego słowa $\kappa\alpha\tau\alpha\lambda\upsilon\sigma\iota\zeta$ - rozłożenie wprowadził Berzelius dla określenia zjawisk obserwowanych przez uczonych np. Kirchof, 1811-1814, zaobserwował przemianę skrobi w glukozę w obecności rozcieńczonych kwasów. Wprowadzając termin "kataliza", Berzelius miał na myśli zniszczenie normalnych sił hamujących reakcje cząsteczek.

Dziś **katalizą** nazywa się zjawisko zmiany szybkości reakcji chemicznych w wyniku oddziaływania na reagenty substancji zwanych katalizatorami.

Katalizator definiuje się więc jako substancję, która zwiększa szybkość z jaką reakcja chemiczna osiąga stan równowagi, sama się jednak nie zużywa i której symbol nie występuje w równaniu stechiometrycznym.

Wyjątkiem jest zjawisko przyspieszania reakcji przez produkty zwane autokatalizą.

Dzięki obecności katalizatora reakcja może przebiegać nową drogą prowadzącą przez kilka etapów, w których powstają produkty przejściowe katalizatora z substratami.

W wielu przypadkach przejściowe oddziaływanie reagujących substancji z katalizatorem może polegać na wytworzeniu jedynie kompleksu aktywnego :



X, Y – substraty; K – katalizator; Z – produkt

Powstanie wiązań między atomami katalizatora i atomami substratów oraz związana z tym deformacja wiązań istniejących w wyjściowych substratach prowadzi do zmniejszenia energii tworzenia kompleksu aktywnego z udziałem katalizatora w porównaniu z kompleksem aktywnym powstającym w reakcji nie katalizowanej, a zatem do zmniejszenia energii aktywacji reakcji.

Należy zaznaczyć, że położenie równowagi osiągnięte w obecności katalizatora jest identyczne z położeniem, do którego ostatecznie dochodzi układ bez katalizatora oraz, że katalizator może jedynie zwiększyć szybkość reakcji, która jest termodynamicznie możliwa, nie może natomiast zapoczątkować reakcji, która jest termodynamicznie niemożliwa.

Aktywność katalizatora

Im szybciej katalizator doprowadza daną reakcję do stanu równowagi tym jest aktywniejszy. Aktywność katalizatora A_k określa się jako różnicę między szybkościami reakcji chemicznej zachodzącej w obecności katalizatora, v_k , i bez niego, v_h :

$$A_k = v_k - v_h \quad (2)$$

Szybkość reakcji bez katalizatora jest znikomo mała w porównaniu z reakcją katalizowaną stąd miarą aktywności katalizatora jest wprost szybkość reakcji v_k . Aktywność katalizatora ma sens tylko w odniesieniu do danego typu reakcji np: aktywność katalizatora tlenku wanadu w reakcji utlenienia węglowodorów aromatycznych lub w reakcji utlenienia SO_2 do SO_3 .

Szybkość reakcji katalitycznej można odnieść do jednostki masy, objętości, powierzchni katalizatora lub liczby miejsc aktywnych. W zależności od odniesienia wyraża się jako:

V_f : - TOF – turnover frequency „częstość obrotów” (częstotliwość cykli katalitycznych) – określamy jako liczbę moli substratu reagujących w jednostce czasu w przeliczeniu na mol katalizatora [$mol \cdot s^{-1} \cdot mol^{-1}$];

TON – turnover number „liczba obrotów” (ilość cykli katalitycznych) – liczba moli substratu ulegającego reakcji w przeliczeniu na mol katalizatora [$mol \cdot mol^{-1}$];

V_{wl} – szybkość właściwą, która może być odniesiona
do powierzchni właściwej katalizatora [$mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$]
do jednostki masy katalizatora [$mol \cdot g^{-1} \cdot s^{-1}$]
do objętości katalizatora [$mol \cdot cm^{-3} \cdot s^{-1}$].

Selektywność katalizatora

Katalizator im bardziej przyspiesza określoną reakcję danego substratu tym jest bardziej selektywny. Selektywny katalizator przyspieszając przebieg reakcji tylko w jednym kierunku pozwala otrzymać produkt o dużej czystości, przy małym jednostkowym zużyciu surowców.

Selektywność katalizatora S_i definiuje się jako stosunek ilości c_{pi} jednego z kilku możliwych produktów (P_i) reakcji do całkowitej ilości produktów Σc_{pi} :



$$S_i = \frac{\text{liczba moli X przekształconych do } P_i}{\text{całkowita liczba moli X przereagowanych}} = \frac{n_{pi}}{\sum n_{pi}} \quad (4)$$

W praktyce przemysłowej selektywność = 70-90%, enzymy 100%,

Czas życia katalizatora

Ważną cechą katalizatora jest też „czas życia”. Jest to okres czasu, w którym katalizator wykazuje niezmienną aktywność i selektywność. Może być on rzędu kilku sekund jak np. w przypadku katalizatora krakingu lub kilka lat dla katalizatora stosowanego w syntezie amoniaku.

Ze względów praktycznych reakcje katalityczne dzieli się na dwie odrębne kategorie jako kryterium podziału przyjmując stan skupienia. Gdy katalizator znajduje się w tej samej fazie co substraty i nie występuje granica faz, mówimy o **katalizie homogenicznej**, czyli jednofazowej. Gdy katalizator stanowi odrębną fazę mówimy o **katalizie heterogenicznej**:

Trzecią grupą katalizatorów, nie mieszczącą się w podanej klasyfikacji są **enzymy**. Są to duże złożone cząstki organiczne, zwykle zawierające białko, tworzące koloidy liofilowe, które nie są układem homogenicznym ani heterogenicznym lecz czymś pośrednim (są stosowane w syntezach antybiotyków, insuliny itp.)

Kataliza homogeniczna.

Klasyczną katalizą homogeniczną jest kataliza kwasowo-zasadowa w roztworach, zaś klasycznym katalizatorem tej reakcji jest proton (H^+). Kataliza ta jest szeroko opisana w książkach chemii organicznej. Także wiele reakcji katalizowane jest w układzie homogenicznym za pomocą wolnych rodników, choć w przeważających przypadkach mamy do czynienia z inicjowaniem a nie katalizowaniem reakcji. Wiele takich przykładów można znaleźć w procesach polimeryzacji. Dużą grupę katalizatorów homogenicznych stanowią katalizatory koordynacyjne, którymi są kompleksy metali przejściowych. Aktywność katalityczna metali przejściowych jest związana z obecnością częściowo zapełnionych orbitali d. Dostępność wolnych orbitali d umożliwia koordynację wokół atomu centralnego następujących ligandów z niewiążącą parą elektronów lub elektronami π : CO, H_2 , N_2 , olefin, dienów, fosfin. Struktura kompleksu katalitycznego, czyli ilość i rodzaj ligandów otaczających atom centralny decyduje o przebiegu katalizowanej reakcji. Zmieniając ligandy o różnej donorowości zmienia się otoczenie elektronowe jonu metalu, jego kwasowość, co ma wpływ na kierunek reakcji. Także czynniki steryczne czyli objętość ligandów w kompleksie zmieniają przebieg reakcji.

Reakcje katalityczne w homofazie mają **szereg zalet**. Można je prowadzić w niskich temperaturach i przy niskich ciśnieniach, tak aktywne są kompleksowe katalizatory. Charakteryzują się też bardzo dużą selektywnością. Zasadniczą **wadą** katalizy homogenicznej jest trudność wyodrębnienia katalizatora z mieszaniny poreakcyjnej, wskutek czego część katalizatora traci się bezużytecznie a produkt pozostaje nim zanieczyszczony. Pomimo tych niedogodności kompleksy metali przejściowych są coraz szerzej stosowane w przemyśle ze względu na dużą selektywność i wydajność reakcji katalizowanych przez te katalizatory. Zastosowanie tych katalizatorów jest limitowane przez termiczną trwałość kompleksów oraz temperaturę wrzenia stosowanych rozpuszczalników.

Kataliza enzymatyczna.

Enzymy są stereospecyficznymi, biologicznymi katalizatorami podlegającymi tym samym kinetycznym i termodynamicznym ograniczeniom jak katalizatory chemiczne. Cechy enzymów:

1. Są one bardzo efektywne, szybkość reakcji katalizowanych przez enzymy jest 10^8 - 10^{11} razy szybsza niż reakcji katalizowanych przez układy nieenzymatyczne (10^6 cząsteczek substratu przereagowuje w ciągu minuty). Reakcje enzymatyczne przebiegają w łagodnych warunkach

temperatury, pH, ciśnienia i że zachodzą w najtańszym, najbezpieczniejszym i najłatwiej dostępnym rozpuszczalniku - wodzie.

2. Zakres reakcji katalizowanych przez enzymy jest o wiele szerszy niż reakcji katalizowanych nieenzymatyczne.
3. Enzymy są zwykle bardzo specyficzne - dany enzym katalizuje tylko jeden typ reakcji. Enzymy katalizują reakcje substratów o określonej strukturze i powodują powstawanie produktu o określonej strukturze. Dzięki temu może on wybiórczo przekształcać jeden składnik mieszaniny w jeden produkt o 100% czystości.

Kataliza enzymatyczna jeszcze dzisiaj jest bardzo kosztowna, ale ze względu na przedstawione korzyści znajduje ona zastosowanie w przemyśle spożywczym i farmaceutycznym i stanowi 10% udziału stosowania katalizatorów na świecie. Opanowanie syntez i stosowania katalizatorów enzymatycznych będzie miało wielkie znaczenie dla problemów ekologicznych, żywnościowych i energetycznych świata np: enzymatyczna fotoliza wody, enzymatyczna produkcja skrobi, białka itp.

Kataliza heterogeniczna.

Zdecydowana większość najważniejszych procesów przemysłu chemicznego prowadzona jest w obecności katalizatorów stałych tzw. **kontaktów**, głównie ze względu na łatwość oddzielenia katalizatora od mieszaniny reakcyjnej.

Podczas katalizy heterogenicznej reakcja przyspieszana jest poprzez tworzenie na powierzchni katalizatora **przejściowego kompleksu aktywnego** z reagentami. Jedynie pewne fragmenty powierzchni wykazują aktywność katalityczną. Są to wzniesienia, naroża, krawędzie mikrokryształów lub inne defekty mikrostrukturalne powierzchni. Na tych fragmentach powierzchni, zwanych centrami aktywnymi następuje adsorpcja, a potem chemisorpcja substratów. Centra aktywne można rozpatrywać jako grupy atomów najściślej związane z powierzchnią i znajdujące się w najkorzystniejszych warunkach do tworzenia wiązań i wymiany elektronów lub protonów wskutek występowania nienasyconych wiązań walencyjnych w tych atomach.

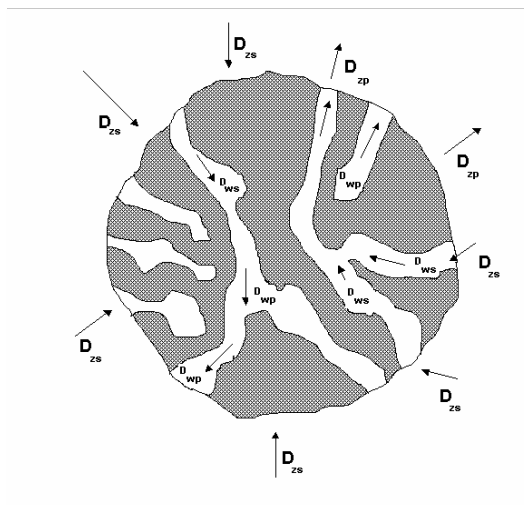
Centrum aktywne jest to atom lub grupa atomów powierzchni, która tworzy z substratami wiązanie chemiczne prowadzące do powstania kompleksu przejściowego a następnie produktu

Ze względu na charakter chemiczny centra aktywne na powierzchni można podzielić:

- centra kwasowe i zasadowe
 - typu Bronsteda
 - typu Lewisa
- centra redoksowe:
 - jony o zmiennej wartościowości – ulegają redukcji lub utlenieniu w obecności reagentów
 - centra zdolne do utworzenia kompleksów z przeniesieniem ładunku z reagentami o charakterze akceptorów lub donorów elektronów

Etapy heterogenicznej reakcji katalitycznej

Najczęściej w procesach przemysłowych stosowane substraty i produkty są w fazie gazowej a katalizator jest ciałem stałym. Reakcja katalityczna zachodzi wtedy na powierzchni ciała stałego. Rys.1.



Rys.1. Schemat procesu dyfuzji w ziarnie katalizatora D_{zs} –dyfuzja substratów do powierzchni katalizatora; D_{zp} - dyfuzja produktów od powierzchni katalizatora; D_{ws} i D_{wp} – odpowiednio dyfuzja substratów i produktów w porach katalizatora.

Proces katalizy na stałych katalizatorach porowatych składa się z następujących etapów [2]:

- Transport substratów z wnętrza fazy gazowej do zewnętrznej powierzchni katalizatora;
- dyfuzja substratów w porach katalizatora do jego powierzchni wewnętrznej (w przypadku katalizatorów porowatych);
- chemisorpcja przynajmniej jednego z substratów na powierzchni katalizatora;
- reakcja chemiczna na powierzchni katalizatora, w której następuje przekształcenie zaadsorbowanych substratów i powstanie produktów reakcji;
- desorpcja produktów reakcji z powierzchni katalizatora;
- dyfuzja produktów od powierzchni wewnętrznej katalizatora;
- dyfuzja produktów reakcji od powierzchni zewnętrznej katalizatora do strumienia gazu.

Szybkość ogólna heterogenicznego procesu katalitycznego określana jest względnymi szybkościami poszczególnych stadiów i jest ograniczona poprzez stadium najwolniejsze.

Stałą szybkości procesu heterogenicznego (k^*) opisuje następujące wyrażenie (5):

$$k^* = \frac{1}{\frac{1}{k} + \frac{z}{D}} \quad (5)$$

k - stała szybkości etapu reakcji chemicznej,

D - współczynnik dyfuzji przez warstwę laminarną o grubości z .

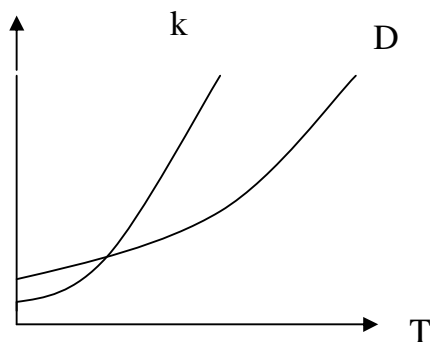
Gdy odwrotności odpowiednich stałych szybkości uzna się za miarę oporów poszczególnych etapów, to równanie (1) wskazuje, że opór procesu heterogenicznego równy jest sumie oporów: kinetycznego $1/k$ i dyfuzyjnego $1/(D/z)$.

$$\frac{1}{k^*} = \frac{1}{k} + \frac{1}{D/z} \quad (6)$$

Jeśli wartość stałej szybkości reakcji chemicznej k znacznie przewyższa wartość współczynnika wnikania masy D/z ($k \gg D/z$) to opór dyfuzji określa szybkość przemiany i proces przebiega w **obszarze dyfuzyjnym**. Natomiast, gdy współczynnik wnikania masy D/z jest bardzo duży w porównaniu ze stałą szybkości reakcji chemicznej ($D/z \gg k$) szybkość przemiany uwarunkowana jest oporem reakcji chemicznej. Jest to tzw. **obszar kinetyczny** przebiegu reakcji.

Aby zwiększyć szybkość ogólną procesu heterogenicznego należy zwiększyć szybkość najwolniejszego etapu.

Reakcja chemiczna (etap d) jest przyspieszana przede wszystkim przez podwyższenie temperatury. Wraz ze wzrostem temperatury stała szybkości reakcji chemicznej rośnie znacznie szybciej niż współczynnik dyfuzji (Rys. 2).



Rys 2. Zmiany stałej szybkości reakcji i współczynnika dyfuzji wraz ze wzrostem temperatury

Ze wzrostem temperatury w układzie obserwuje się przejście od obszaru kinetycznego do obszaru dyfuzyjnego procesu (pod warunkiem, że pozostałe parametry wpływające na szybkość przemiany nie ulegają zmianie). Jeżeli stadium najwolniejszym ograniczającym szybkość procesu jest dyfuzja (etap a, g) to najskuteczniejszym sposobem jego przyspieszenia jest zwiększenie ruchu burzliwego strumienia gazu (cieczy) w nieruchomym złożu katalizatora lub mieszanie mieszaniny reakcyjnej z katalizatorem.

Proces zachodzi w obszarze dyfuzji wewnętrznej, gdy najwolniejsze są stadia b i f. Najskuteczniejszym sposobem intensyfikacji w tym przypadku jest zmniejszenie średnicy ziaren katalizatora i zwiększenie rozmiaru porów.

Wzrost stężenia reagentów lub ciśnienia przyspiesza zarówno dyfuzyjne jak i kinetyczne stadia katalizy. Dla procesów przebiegających w obszarze kinetycznym zwiększenie temperatury zawsze przybliży proces do stanu równowagi, lecz wydajność równowagowa ze wzrostem temperatury zwiększa się w przypadku procesów endotermicznych i maleje dla procesów egzotermicznych. Zastosowanie ciśnienia jest jednym ze sposobów zwiększenia wydajności odwracalnych reakcji katalitycznych na skalę przemysłową, przebiegających ze zmniejszeniem objętości produktów gazowych.

Proces katalizy heterogenicznej jest przyspieszany przez zwiększenie powierzchni międzyfazowej, czyli powierzchni katalizatora. Można to osiągnąć przez rozdrobnienie katalizatora lub specjalną preparatykę ziaren katalizatora.

Składniki katalizatora i ich funkcje

Katalizatory heterogeniczne stanowią jedno- lub wielofazowe układy ciał stałych o zróżnicowanym składzie chemicznym. Formowane są w postaci ziaren o nieregularnych lub określonych kształtach i ze względu na możliwość zapewnienia jak największego kontaktu z reagentami przygotowuje się je tak by miały jak największą powierzchnię właściwą. Otrzymuje się to poprzez wytworzenie porowatej struktury ziarna. Jako, że powierzchnia ścian porów jest nawet kilka set razy większa od powierzchni zewnętrznej ziaren, reakcja będzie przede wszystkim wewnątrz ziaren katalizatora.

Większość katalizatorów zawiera trzy typy składników:

1. substancja aktywna (0,1 – 100%)
2. nośnik
3. promotory

Rola składników aktywnych – aktywność katalityczna, wytwarza centra aktywne dla przebiegu reakcji katalizowanej – metale, tlenki metali.

Rola nośnika:

- a) rozwinięcie powierzchni właściwej substancji aktywnej a co za tym idzie zmniejszenie ilości potrzebnej substancji aktywnej,
- b) podniesienie odporności mechanicznej,
- c) zwiększa stabilność,
- d) zapobiega rekryształizacji substancji aktywnej,
- e) odprowadzenie ciepła wytwarzanego w czasie reakcji.

Najważniejszą rolą nośnika jest zapewnienie właściwej dyspersji składnika aktywnego na rozwiniętej powierzchni nośnika. Powierzchnia nośnika powinna być stabilna i nie powinna ulegać zmianie w czasie reakcji jak i wraz z temperaturą. Powinien zapewniać stabilne zdyspergowanie substancji aktywnej na powierzchni i uniemożliwiać łączenie krystalitów. Nośnik nie powinien też wykazywać aktywności katalitycznej w kierunku niepożądanych produktów. Najczęściej stosowane nośniki przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Podstawowe nośniki w katalizie heterogenicznej i ich zastosowanie

| Nośnik | Powierzchnia właściwa m ² /g | Zastosowanie |
|-----------------------------------|---|---|
| α- Al ₂ O ₃ | 5-10 | Selektywne utlenianie, odwodnienie |
| γ- Al ₂ O ₃ | 160-300 | Kraking, |
| Glinokrzemiany | 200-500 | Kraking, izomeryzacja Ni (uwodornienie) |
| Silikaziel SiO ₂ | 200-1000 | Ni (uwodornienie), |
| Węgiel aktywny | 600-1200 | Rh, Pt, Pd - Selektywne uwodornienie |
| Zeolity | 300-600 | Procesy rafineryjne, synteza organiczna |

Promotory

Do katalizatora w trakcie wytwarzania dodaje się różne substancje zwane promotorami, które mogą zmieniać aktywność, selektywność, stabilność katalizatora.

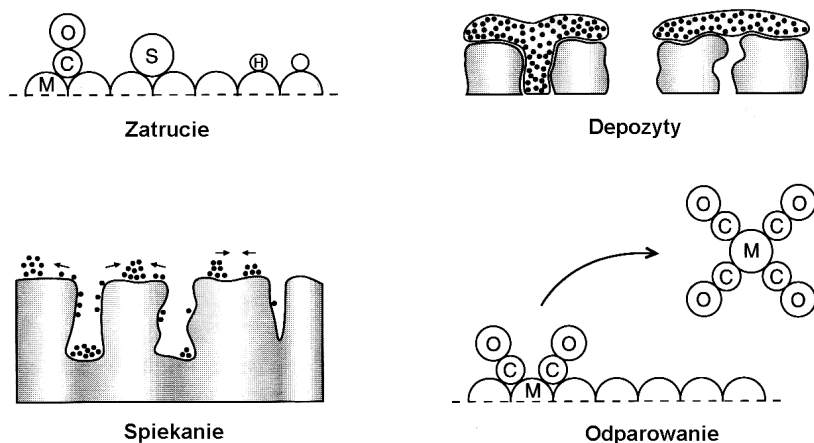
Zmiany aktywności katalizatora

Aktywność katalizatora ściśle zależy od chemisorpcji substratu na powierzchni. Jeśli substrat jest bardzo silnie chemisorbowany to nie opuści centrum aktywnego katalizatora. Efekt ten nazywamy zatruciem. W przypadku bardzo słabej adsorpcji oddziaływanie katalizatora na reagenty jest zbyt słabe i substraty szybciej desorbują niż reagują do produktów.

Jednym z ważniejszych problemów katalizy heterogenicznej jest zatrucie katalizatora, które polega na częściowej lub całkowitej utracie aktywności wskutek działania niewielkich ilości substancji zwanych truciznami kontaktu. Trucizny zwykle są wprowadzane wraz z surowcami wejściowymi jako ich naturalne zanieczyszczenie. Zatrucie następuje wskutek trwałej adsorpcji lub reakcji trucizny z katalizatorem i powstania związku katalitycznie nieaktywnego. Zatrucie może być odwracalne i nieodwracalne. Szczególnie wrażliwe są na zatrucia katalizatory metaliczne.

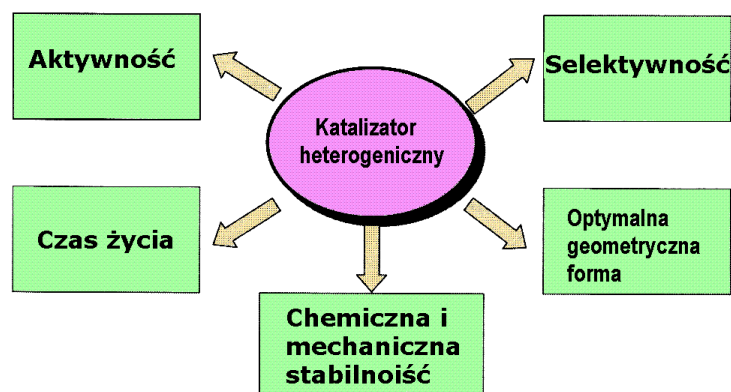
Dezaktywacja katalizatora, polega na częściowej lub całkowitej utracie aktywności wskutek:

- 1) Działania niewielkich ilości substancji zwanych truciznami kontaktu. Truciznami katalizatorów są: **siarkowodór, siarczki organiczne i nieorganiczne, związki arsenu, związki fosforu, ołowiu, rtęci** – nieodwracalne.
- 3) Zmniejszenia powierzchni aktywnej w warunkach podwyższonej temperatury, w wyniku rekrytalizacji lub spiekania - nieodwracalne
- 4) Utrata aktywnych komponentów z powierzchni katalizatora do fazy gazowej w wysokich temperaturach - nieodwracalne.
- 5) Mechaniczne pokrywanie powierzchni katalizatora zanieczyszczeniami np: pyłem lub substancjami stałymi powstającymi podczas katalizy. Takim przykładem blokowania powierzchni jest gromadzenie się związków węgla na powierzchni glinokrzemianów podczas krakingu katalitycznego. Zregenerowanie katalizatora następuje przez wypalenie powstałego koksu.



Rys. 3. Utrata aktywności katalizatora.

Cechy katalizatora heterogenicznego



Katalizator heterogeniczny powinien charakteryzować się:

- wysoką aktywnością, która pozwoli uzyskać znaczne stopnie przereagowania,
- wysoką selektywnością, która zapewni otrzymanie pożądanego produktu z wysoką wydajnością,
- w ciągu długiego okresu pracy powinien zachować stałą aktywność i selektywność, odporność na działanie trucizn,
- powinien być formowany w kształtki zapewniające wysokie prędkości przepływu reagentów (małe opory przepływu),
- dobrą wytrzymałością mechaniczną na ściskanie i ścieranie

Czas kontaktu reagentów z katalizatorem jest ważną charakterystyką procesu technologicznego, która umożliwia obliczanie objętości reaktorów niezbędnej do wyprodukowania zamierzonej ilości produktu. Czas kontaktu można obliczyć ze wzoru:

$$\tau = \frac{V_k}{V_m} \quad (7)$$

V_k = objętość nasytowa katalizatora (m^3),

V_m = objętość mieszaniny reakcyjnej przepływającej przez katalizator (m^3/s)

Im aktywniejszy katalizator ($A_1 > A_2 > A_3$) tym krótszy jest czas zetknięcia ($\tau_1 < \tau_2 < \tau_3$) potrzebny do uzyskania założonej wydajności produktu.

Klasyfikacja katalizatorów

Zasadniczo rozróżniamy dwa typy katalitycznych reakcji kontaktowych:

1. utleniająco-redukcyjne – związane z przejściem elektronu od katalizatora do substratu np. uwodornianie, utlenianie, odwodornianie. Reakcje takie przebiegają na powierzchni katalizatorów redoks: metalicznych np. Fe, Pt, Ni, lub półprzewodnikowych np. V_2O_5 .
2. kwasowo-zasadowe – związane z przejściem protonu pomiędzy kwasem i zasadą zgodnie z modelem Brønsteda albo zgodnie z definicją Lewisa, związane z tworzeniem lub zrywaniem wiązania koordynacyjnego. Dlatego katalizatorami mogą być związki, które mogą uzyskiwać lub tracić proton lub wolną parę elektronową, katalizatory jonowe, tlenki metali izolatory np. glinokrzemiany lub zeolity. Do tej grupy reakcji należą procesy hydrolizy, izomeryzacji, hydratacji, dehydratacji, polimeryzacji.

Tabela. 1. Katalizatory heterogeniczne - podział i charakterystyka

| Charakterystyka katalizatora | Reakcje redukcji | Reakcje utleniania | Reakcje kwasowo-zasadowe |
|--|---|---|--|
| | metale | tlenki metali półprzewodniki | tlenki metali izolatory |
| Pierwiastki | Pt, Pd, Rh, Ni, Co, | Mo, V, Cr, Fe, Co, Ni, Mn, | Al., Si, Mg, P |
| Reakcje katalizowane | uwodornienie odwodornienie całkowite utlenienie | selektywne utlenianie całkowite utlenianie | izomeryzacja kraking alkilowanie odwodnienie |
| Substancja aktywna | atomy, klastery, ziarna, wodorki metalu | tlenki oksosole roztwory stałe | tlenki glinokrzemiany zeolity |
| Centra aktywne na powierzchni | zbiór atomów M (M_n) | poledry -M-O- | centra Brønsteda (H^+ , OH^-) i Lewisa (Al^{3+} , O^{2-}) |
| Podstawowe formy chemisorpcyjne substratów | H^* , R^* (rodniki węglowodorowe) | R^* , R^+ , O_2^- , O^- , O^{2-} | karbokationy, karboaniony |
| Nośnik | $S^* > 50 m^2/g$ | $S < 10 m^2/g$ | brak |

* - S - powierzchnia

Jak wynika z tablicy metale przejściowe są dobrymi katalizatorami reakcji zachodzących z udziałem wodoru, łatwo się on adsorbuje na powierzchni. Metale bardzo aktywne chemicznie są bezwartościowe jako katalizatory utleniania, ponieważ w temperaturze procesu utlenią się w całej masie. Tylko tzw metale szlachetne (pallad, platyna, srebro), które są odporne na utlenienie w temp. procesu mogą być wykorzystane jako katalizatory reakcji utleniania. Z drugiej strony wiele tlenków jest doskonałymi katalizatorami utleniania, nie nadają się one w większości do uwodornienia, gdyż będą się redukować do metalu.

Katalizatory heterogeniczne stosowane są w przemyśle ze względu na następujące cechy:

1. Łatwe oddzielenie i odzysk - możliwość usunięcia katalizatora ze środowiska reakcji, jego odzysk i regeneracja w celu ponownego użycia.
2. Wysoka trwałość co pozwala zastosować katalizatory w nieruchomych i fluidalnych złożach.
3. Stabilność termiczna - w szerokim zakresie warunków reakcji, co umożliwia prowadzenie reakcji, które ze względów termodynamicznych muszą być prowadzone w wysokich temperaturach (kraking, odwodornienie).
5. Łatwość manipulowania - relatywnie łatwe manipulowanie w operacjach o dużej skali.

Katalizatory heterogenicznych reakcji utleniania-redukcji.

Katalizatorami tej grupy reakcji są przewodniki prądu elektrycznego - metale oraz półprzewodniki - tlenki i siarczki metali. Największą aktywnością i różnorodnością działania odznaczają się metale długich okresów układu okresowego pierwiastków. Są to w zasadzie metale I, VI, VII, VIII grupy: Cu, Ag, Cr, Mo, W, U, Fe, Co, Ni, Pt, Pd itp. Wszystkie wymienione metale są pierwiastkami przejściowymi o niezapełnionej powłoce d i charakteryzujące się takimi własnościami jak:

- zmienna wartościowość,
- podatność do tworzenia kompleksów,
- stosunkowo niewielką energią potrzebną do wyrwania elektronu.

Szczególnie aktywne są metale posiadające niesparowane elektrony na orbitalach zewnętrznych d. Wolne i zapełnione orbitale d są potrzebne do luźnego związania adsorbowanej cząsteczki z powierzchnią w fazie wstępnej, z której cząsteczka ta przechodzi później w stan trwałego związania z powierzchnią

Kataliza metalami.

Metale grup przejściowych, pojedyncze lub w mieszaninie z innymi składnikami, katalizują wiele reakcji redoksowych z udziałem cząsteczkowego wodoru H_2 , uwodornienie, odwodornienie, hydrogenoliza (rozerwanie wiązania C-C, C-O, C-N i uwodornienie), a także reakcje utleniania z udziałem tlenu.

Ze względu na wysoką cenę metali aktywnych katalitycznie np.:Pt, Pd, w przemyśle stosuje się metale osadzone na nośniki nieorganiczne. Wyjątkiem są katalizatory do syntezy amoniaku-żelazo, uwodornienia tłuszczu- nikiel Ranya. W pierwotnym zamyśle rola nośnika miała polegać na zwiększeniu powierzchni właściwej fazy metalicznej i utrzymaniu jej dużej dyspersji. Rozmiary cząstek metalicznych na nośniku wahają od 0,1 nm do kilkudziesięciu nm. Możliwe jest też występowanie na powierzchni nośnika pojedynczych atomów metalu.

Rozkład fazy metalicznej na nośniku zależy od energii wiązań M-M i M-nośnik. Gdy: $M-M < M-N$ to metal tworzy warstwę o grubości jednego atomu; $M-M > M-N$ to wówczas metal tworzy cząstki trójwymiarowe - ta forma występuje częściej. Stwierdzono wzrost aktywności i selektywności wraz ze wzrostem stopnia rozdrobnienia metalu na nośniku.

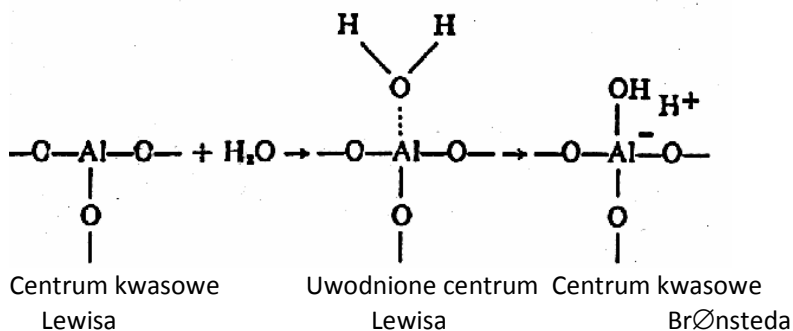
Katalizatory heterogenicznych reakcji kwasowo-zasadowych

Do grupy reakcji, zwanych katalizacją kwasowo-zasadową lub jonową należą reakcje izomeryzacji, krakingu, alkilowania, polimeryzacji przebiegające wobec glinokrzemianów ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) jako katalizatorów oraz odwodnienie na katalizatorach, którymi są tlenki izolatory takie jak Al_2O_3 , SiO_2 , MgO .

Najlepsze własności katalityczne wykazują krystaliczne glinokrzemiany naturalne i sztuczne zwane zeolitami o wzorze ogólnym: $\text{M}_2/n\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ gdzie $x > 2$, $n =$ wartościowość kationu metalu M. Maksymalna wartość x dla naturalnych zeolitów jest równa 10. Mają one bardzo dużą powierzchnię wewnętrzną w postaci kanalików o określonej geometrii.

Cechą charakterystyczną katalizatorów glinokrzemianowych (naturalnych i syntetycznych) są ich własności kwasowe. Wynikają one z zakłóceń sieci krystalicznej krzemionki spowodowanych wprowadzeniem atomów glinu w miejsce atomów krzemu. Podstawiając krzem glinem otrzymuje się jon AlO_4^{5-} . Z każdym więc wprowadzonym atomem glinu powstaje nadmiar ładunku ujemnego, który musi być zrównoważony; jeśli ładunkiem równoważącym jest proton powstaje silnie kwasowe centrum aktywne typu Brönsteda. Na powierzchni glinokrzemianów obok centrów kwasowych typu Brönsteda występują centra kwasowe typu Lewisa.

Na powierzchni tlenku glinu występują zarówno centra kwasowe typu Lewisa jak i Brönsteda. Wraz ze wzrostem stopnia uwodnienia ilość centrów kwasowych Brönsteda rośnie a w wyniku kalcynacji tlenku glinu oraz glinokrzemianów zmniejsza się, natomiast zwiększa się ilość centrów kwasowych Lewisa. (Rys.4). Jedne i drugie centra katalizują reakcje węglowodorów, których mechanizm polega na tworzeniu karbokationu.



Rys.4. Powstawanie centrów kwasowych i Lewisa na powierzchni glinokrzemianów.

Reakcje odwodornienia.

Reakcje odwodornienia prowadzone są wobec katalizatorów metalicznych. W przeciwieństwie do reakcji uwodornienia, reakcje odwodornienia są endotermiczne i korzystne są wysokie temperatury reakcji $400^\circ\text{C} - 600^\circ\text{C}$. Jednym z produktów reakcji jest wodór więc korzystne jest utrzymywanie niskiego cząstkowego ciśnienia wodoru. W reakcji odwodornienia liczba moli produktów jest zawsze większa od liczby moli substratów więc utrzymywanie niskiego ciśnienia w trakcie reakcji przesuną równowagę w kierunku odwodornionych produktów.

Główne zastosowania przemysłowe katalitycznych procesów odwodornienia w przemyśle petrochemicznym to:

1. Odwodornienie butanów i pentanów do odpowiednich dialkenów (butadienu, izoprenu),



2. Odwodornienie alkanów o długości łańcuch $C_6 - C_{18}$ do odpowiednich mono α -alkenów,



3. Odwodornienie heksanu i wyższych alkanów do węglowodorów aromatycznych,



4. Odwodornienie etylobenzenu do styrenu,

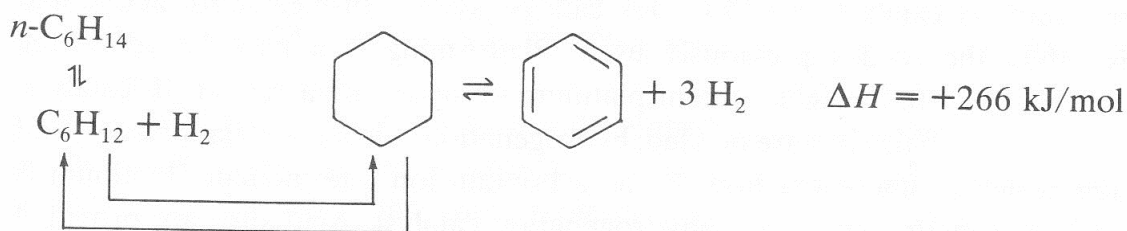


5. Odwodornienie alkoholi do aldehydów



W 1949 roku po raz pierwszy zastosowano w reakcjach przemysłowego odwodornienia alkanów do alkenów i aromatów (pkt.1-3, równanie 8-11) jako katalizator platynę naniesioną na tlenek glinu. Wykazywał on znacznie wyższą aktywność niż stosowane do tej pory katalizatory tlenkowe jak CrO_3 i MoO_3 . Stosowano 0,3-0,7% platyny naniesionej na tlenek glinu. Dodatek renu do katalizatora platynowego zwiększył jego aktywność i selektywność.

Reakcja aromatyzacji w której powstają węglowodory aromatyczne z węglowodorów alifatycznych nasyconych (równanie 10,11) jest reakcją wieloetapową. W pierwszym etapie następuje odwodornienie alkanów do alkenów a w drugim etapie przebiega reakcja dehydrocyklizacji powstałych alkenów. Pierwszy etap jest szybki i równowaga ustala się w krótkim czasie. Reakcja odwodornienia cykloheksanu jest też reakcją bardzo szybką. Najwolniejszym etapem jest reakcja cyklizacji heksenu do cykloheksanu i ten etap limituje szybkość całego procesu. Przebieg tej reakcji na przykładzie n-heksanu przedstawiono na schemacie 1.



Schemat 1. Reakcja odwodornienia n-heksanu do benzenu. Temp. 500-530°C, katalizator Pt/Al₂O₃.

Reakcje odwodornienia etylobenzenu do styrenu (reakcja 12) prowadzona jest w wyższych temperaturach niż reakcje z pkt. 1-3. Stosuje się jako katalizator tlenek żelaza.

Reakcje odwodornienia alkoholi do odpowiednich aldehydów (reakcja 13) przebiegają w łagodniejszych warunkach, zdecydowanie niższych temperaturach. W zależności od rodzaju alkoholu użytego w reakcji stosuje się różne katalizatory np. srebro na nośniku, nikiel Raney'a lub katalizator bimetaliczny miedź/cynk.