

# KATALITYCZNE ODWADNIANIE ALKOHOLU

## CWICZENIE 26

### 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 [ $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ];

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

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

## 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  $\Sigma c_{pi}$ :



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

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  $\pi$ : 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.

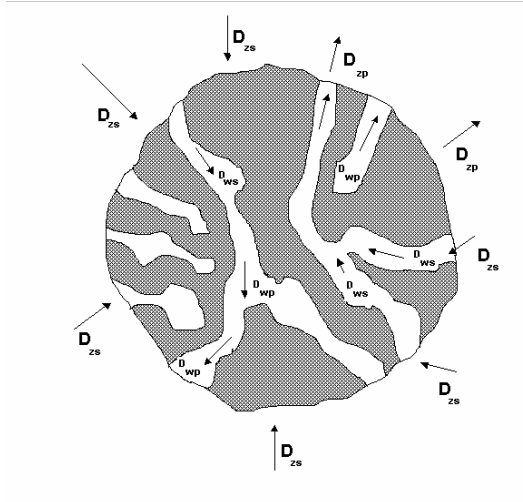
**Centrum aktywne** jest to atom lub grupa atomów powierzchni, która tworzy z substratami wiązanie chemiczne prowadzące do powstania kompleksu przejściowego a następnie produktu

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  $z$ .

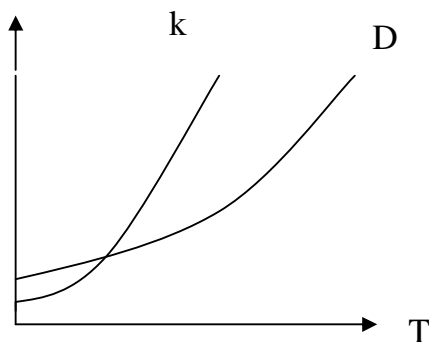
Gdy odwrotności odpowiednich stałych szybkości uzna się za miarę oporów poszczególnych etapów, to równanie (1) wskazuje, że opór procesu heterogenicznego równy jest sumie oporów: kinetycznego  $1/k$  i dyfuzyjnego  $1/(D/z)$ .

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

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 rekrystalizacji 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 <sup>2</sup> /g	Zastosowanie
$\alpha$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5-10	Selektywne utlenianie, odwodnienie
$\gamma$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	160-300	Kraking,
Glinokrzemiany	200-500	Kraking, izomeryzacja Ni (uwodornienie)
Silikażel SiO <sub>2</sub>	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.

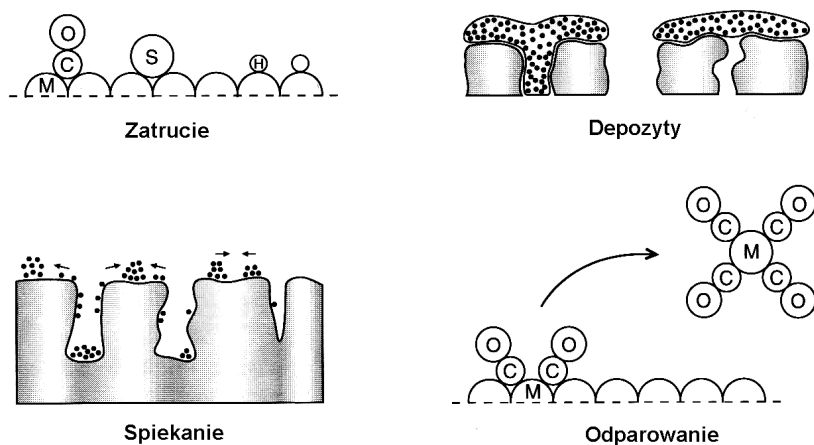
## Zmiany aktywności katalizatora

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:

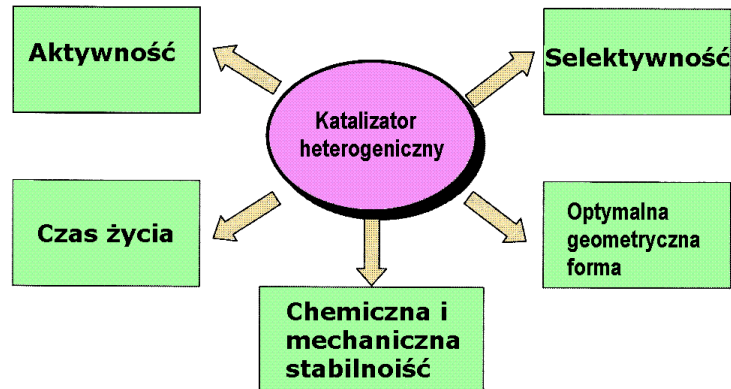
- 1) Działania niewielkich ilości substancji zwanych truciznami kontaktu. Truciznami katalizatorów są: **siarkowodór, siarczki organiczne i nieorganiczne, związki arsenu, związki fosforu, ołowiu, rtęci** – nieodwracalne.
- 3) Zmniejszenia powierzchni aktywnej w warunkach podwyższonej temperatury, w wyniku 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 nasypowa 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. 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 metalów	tlenki oksosole roztwory stałe	tlenki glinokrzemiany zeolity
Centra aktywne na powierzchni	zbiór atomów M (M <sub>n</sub> )	poledry -M-O-	centra Brønsteda (H <sup>+</sup> , OH <sup>-</sup> ) i Lewisa (Al <sup>3+</sup> , O <sup>2-</sup> )
Podstawowe formy chemisorpcyjne substratów	H <sup>*</sup> , R <sup>*</sup> (rodniki węglowodorowe)	R <sup>*</sup> , R <sup>+</sup> , O <sub>2</sub> <sup>-</sup> , O <sup>-</sup> , O <sup>2-</sup>	karbokationy, karboaniony
Nośnik	S <sup>*</sup> >50m <sup>2</sup> /g	S<10m <sup>2</sup> /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 utleniają 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, odwodnienie).
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 tłuszczy- 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**

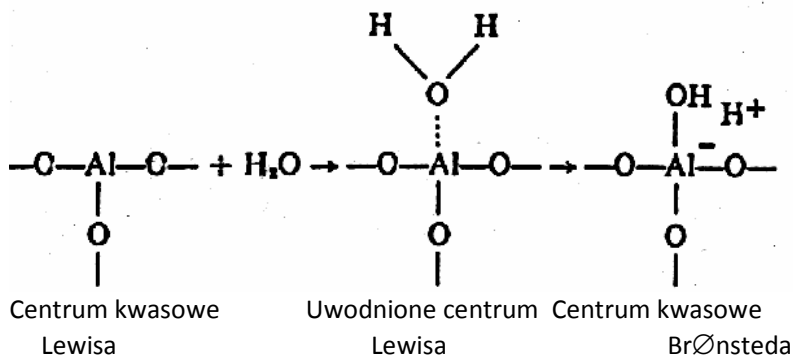
Do grupy reakcji, zwanych katalizą kwasowo-zasadową lub jonową należą reakcje izomeryzacji, krakingu, alkilowania, polimeryzacji przebiegające wobec glinokrzemianów ( $Al_2O_3-SiO_2$ ) jako katalizatorów oraz odwodnienie na katalizatorach, którymi są tlenki izolatory takie jak  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $MgO$ .

Najlepsze własności katalityczne wykazują krystaliczne glinokrzemiany naturalne i sztuczne zwane zeolitami o wzorze ogólnym:  $M_2/nO \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$  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  $\text{AlO}_4^{5-}$ . 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.



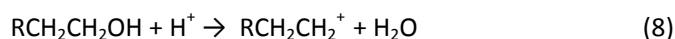
Rys.4. Powstawanie centrów kwasowych i Lewisa na powierzchni glinokrzemianów.

#### Dehydratacja alkoholi na katalizatorze stałym ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

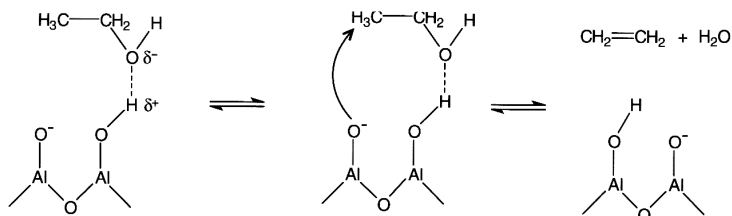
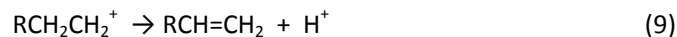
Dehydratacja etanolu do etylenu jest historycznie pierwszym przykładem przeprowadzenia reakcji katalitycznej na kontakcie stałym. W roku 1787 dokonał tego Priestley, przepuszczając pary etanolu przez rozgrzaną rurkę kaolinową, ale nie wyjaśnił tego zjawiska. Dopiero późniejsze badania dowiodły, że czynnikiem odwadniającym był tlenek glinu zawarty w kaolinie. Stwierdzono, że reakcja przebiega w temp. 300-400°C i obok olefin powstają etery i aldehydy jako produkty uboczne.

Odwodnienie alkoholi do olefin jest metodą prostą, ale kosztowną i stosowaną w skali przemysłowej tylko w krajach, w których inne źródła aklenów są niedostępne czy też niewystarczające. Proces dehydratacji przeprowadza się w fazie gazowej w temperaturze 350-400°C, pod ciśnieniem atmosferycznym wobec katalizatorów takich jak tlenki glinu, toru, chromu oraz boksyt).

$\text{Al}_2\text{O}_3$  dla celów katalizy preparowany jest w postaci uwodnionej, którą poddaje się kalcynacji w temperaturze powyżej 200°C. W niższych temperaturach powierzchnia tlenku glinu całkowicie pokryta jest grupami hydroksylowymi. W czasie ogrzewania następuje dehydroksylacja z wydzieleniem wody i tworzeniem jonów tlenkowych  $\text{O}^{2-}$ . Bez defektów przestrzennych może zostać usunięte około 68% powierzchniowych grup OH. Dalsza dehydroksylacja prowadzi do powstawania defektów powierzchniowych generujących centra kwasowe Lewisa (nienasycone koordynacyjnie jony  $\text{Al}^{3+}$ ) oraz centra zasadowe Lewisa (jony  $\text{O}^{2-}$ ). Woda dezaktywuje centra Lewisa, z których powstają silnie kwasowe centra aktywne typu Brönsteda. Reakcja dehydratacji alkoholi zachodzi na centrach aktywnych typu Brönsteda, którymi są grupy OH zdolne odłączyć proton. Częsteczka alkoholu zaadsorbowana na powierzchni tlenku glinu reaguje z protonem powierzchniowym tworząc karbokation i częsteczkę wody (Schemat 1, reakcja 8, 9).

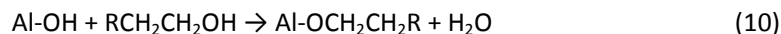


Jon karboniowy na powierzchni katalizatora rozpada się z wytworzeniem olefiny, a proton przechodzi do katalizatora

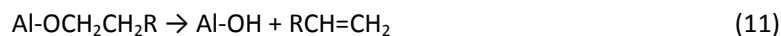


Schemat.1. Mechanizm reakcji odwodnienia alkoholu.

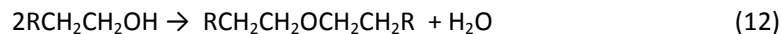
Proponowany jest także następujący mechanizm reakcji przez tworzenie wiązania z powierzchniowymi atomami glinu - reakcja (10).



Powierzchniowy alkohol glinu w temperaturze reakcji, eliminuje olefinę i odtwarza się powierzchniowa grupa Al-OH.



W niższych temperaturach obok reakcji odwodnienia alkoholu zachodzi reakcja prowadząca do eterów wg równania (12):



Reakcja zachodzi według mechanizmu podstawienia- równanie (13) i (14):

