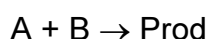


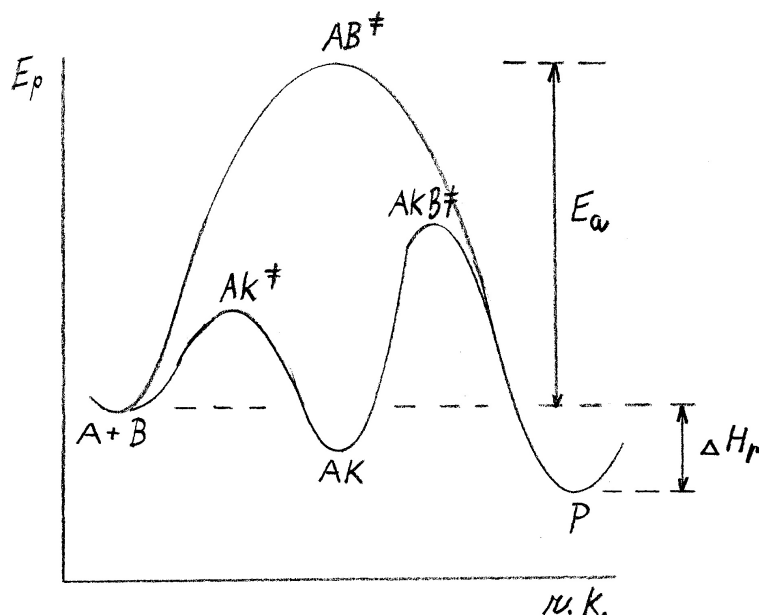
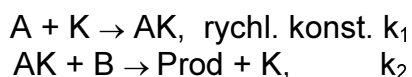
## 2 Katalýza

Katalýza je proces, kdy reakci dvou (či více) látek urychlíme přidavkem menšího množství jiné látky, jejíž obsah je na konci procesu nezměněn. Katalyzátor reaguje s jednou ze složek a produkt této reakce reaguje se složkou druhou za vzniku žádaného produktu a zpětné tvorby katalyzátoru (tzv. **katalytický cyklus**), který pak na konci procesu od produktu oddělíme fyzikální separací. Katalýza nezmění rovnovážné koncentrace u rovnovážných reakcí, protože urychlí o stejnou míru obě reakce (do prava i do leva).

Nekatalyzovaná reakce, má vysokou aktivační energii:



Katalyzovaná reakce, obě následující reakce mají nízkou aktivační energii:



Platí, že:  $d[\text{Prod}]/dt = k_2 [B][AK]$ , dále  $d[AK]/dt = k_1 [A][K] - k_2 [B][AK] = 0$ ,

takže v tomto jednoduchém případě  $d[\text{Prod}]/dt = k_1 [A][K]$ .

Rychlostní konstanta závisí na teplotě podle známého Arrheniova vztahu:

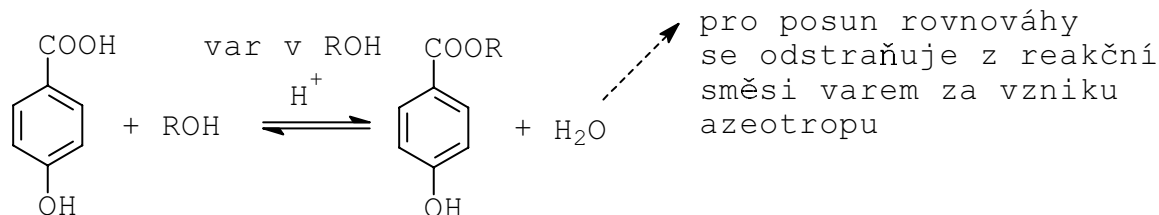
$k = A \exp(-E_a/RT)$ , kde  $E_a$  značí aktivační energii.

Naprosto obecně lze katalýzu rozdělit na katalýzu homogenní a heterogenní.

## 2.1 Homogenní katalýza

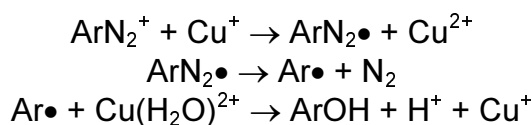
Homogenní katalýza znamená, že všechny složky včetně katalyzátoru jsou ve stejné fázi (kapalné). Podle typu katalytické reakce rozdělujeme katalyzátory na acido-bázické, oxidačně-redukční (zkráceně redox) a kovokomplexní.

Příkladem homogenní *acido-bázické katalýzy* je např. *esterifikace* 4-hydroxybenzoové kyseliny alkoholy (methanol až butanol) za kyselé katalýzy kyselinou sírovou (cca. 5%) na tzv. parabenů (obrázek 2.1), což jsou ochranné prostředky používané v kosmetice.



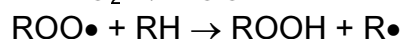
**Obrázek 2.1** Příprava „parabenů“

Příkladem *redox katalýzy* je syntetická metoda náhrady diazoniové skupiny skupinou hydroxylovou – termální dediazotace ve vodně kyselém prostředí za účasti měďné sole jako katalyzátoru (obrázek 2.2).



**Obrázek 2.2** Cohenova metoda hydroxy-dediazotace

Mnohé oxidace v kapalné fázi vzdušným kyslíkem (či čistým O<sub>2</sub>) používají jako katalyzátor rozpustné sole Co<sup>2+</sup>. Mechanismus jejich působení spočívá v tom, že kontrolovaně rozkládají hydroperoxydy na radikály a prodlužují tak propagační cyklus (obrázek 2.3).



**Obrázek 2.3** Oxidace uhlovodíků za účasti Co<sup>2+</sup> solí (např. naftenát kobaltnatý)

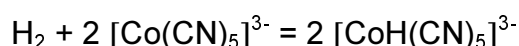
Kobaltnatou sloučeninu lze poměrně snadno převádět na kobaltitou pouhou oxidací vzduchem ( $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$ ). Protože žádané reakce potřebují kyslík, často se tyto oxidace provádí za tlaku, aby se zvýšila koncentrace rozpuštěného kyslíku.

Homogenní reakce za účasti *koordinační sloučeniny* jako katalyzátoru zahrnuje tři různé mechanismy, které si ukážeme na příkladu hydrogenací vodíkem (přesněji řečeno hydridovým aniontem).

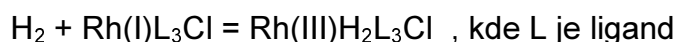
1. Heterolytické štěpení H-H vazby



2. Homolytické štěpení H-H vazby

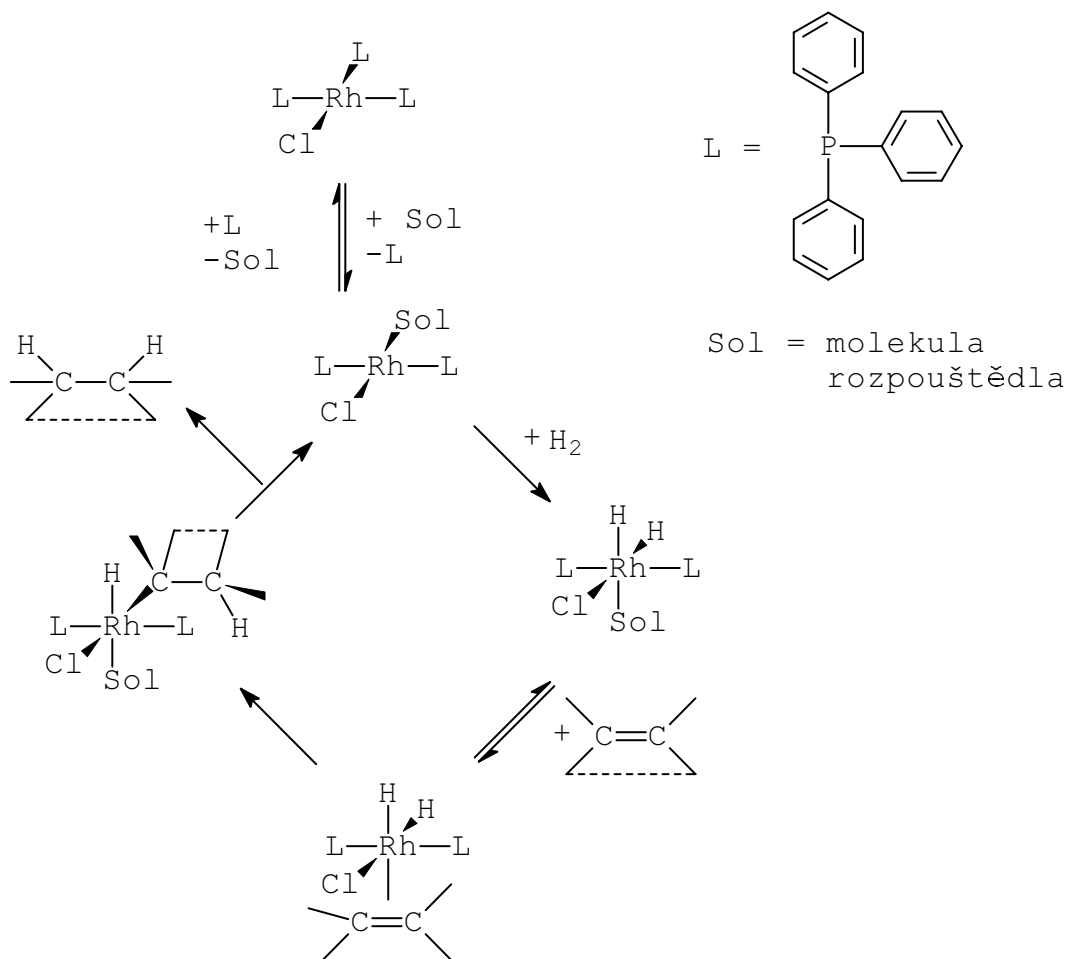


3. Inserce



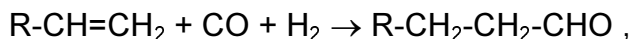
Ve všech těchto případech je vodík v těchto komplexech jako  $\text{H}^-$ .

Příkladem homogenní katalýzy za účasti kovokomplexního katalyzátoru je *hydrogenace* Wilkinsonovým katalyzátorem, komplexu  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ , kde se využívá schopnosti  $\text{Rh}^+$  vytvářet s vodíkem hydridové komplexy a také koordinovat alkeny prostřednictvím jejich  $\pi$ -vazby. Katalytický cyklus je ukázán na obrázku 2.4. Konfigurace valenční sféry  $\text{Rh}^+$  je  $4d^8$  a komplex  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  má planární strukturu (podobně jako komplexy  $\text{Ni}^{2+}$ ) s hybridizací  $sp^2d$ . Jeden p-orbital je vakantní a umožňuje tak přístup další částice  $\text{H}^-$  (a dále opět  $\text{H}^-$  a molekuly rozpouštědla) za vzniku oktaedrického komplexu (hydridový komplex, kde  $\text{Rh}^+$  přešlo na  $\text{Rh}^{3+}$  s koordinačním číslem 6). Díky tomu, že koordinační vazba na rozpouštědlo není příliš pevná, je rozpouštědlo v rovnováze substituováno dvojnou vazbou cykloalkenu. Posléze probíhají přesmyky v rámci koordinační sféry a oba hydridové atomy se váží na alken.



**Obrázek 2.4.** Katalytický cyklus hydrogenace cykloalkenu

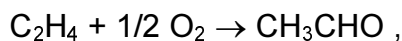
Podobný komplex  $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  se používá při *hydroformylacích*:



kde katalytický cyklus je obdobný jako u hydrogenačního procesu.

Analogickým komplexem je také Vaskův komplex  $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ , který katalyzuje naopak oxidační procesy.

Příkladem homogenní katalýzy je *oxidace alkenů* (výroba acetaldehydu z ethylenu, dnes proces již příliš nepoužívaný), tzv. Wackerův proces:

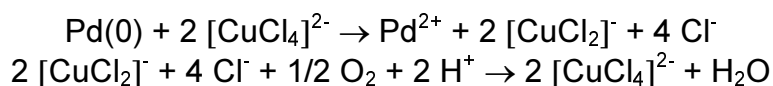


kde jednu část katalytického cyklu můžeme popsat rovnicí:

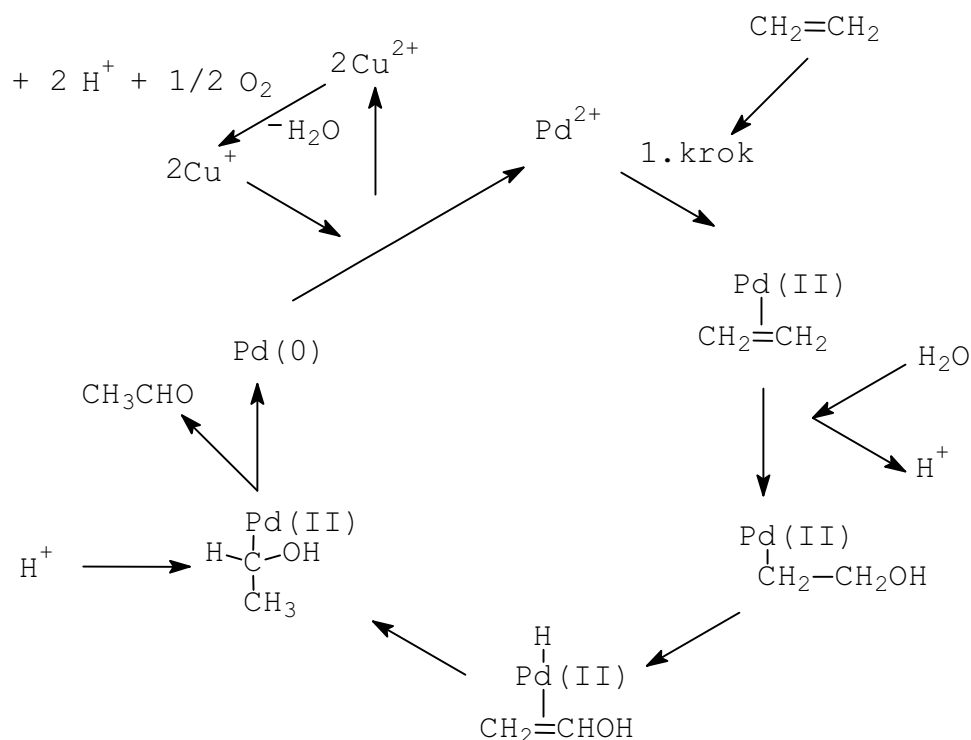


přičemž  $\text{Pd}(0)$  je neznámá komplexní sloučenina, ve které má paladium oxidační číslo 0. Zpětná oxidace na  $\text{Pd}^{2+}$  je zajištěna kyslíkem za katalýzy  $\text{CuCl}_2$  (redox katalyzátor), který v nadbytku chloridů tvoří komplex  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ . Regenerace katalyzátorů lze tak popsat rovnicemi:





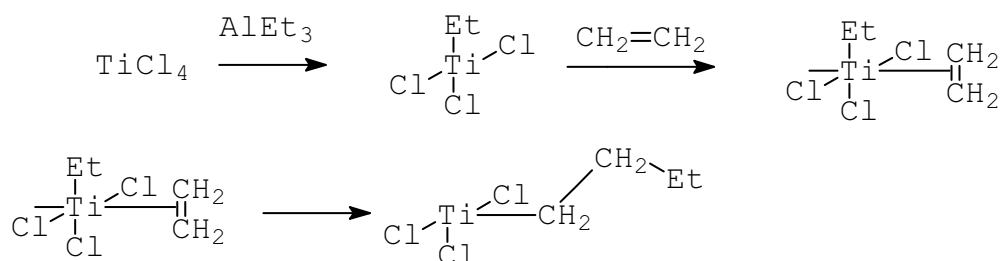
Katalytický cyklus je na obrázku 2.5.



**Obrázek 2.5.** Katalytický cyklus oxidace ethylenu (Wackerův proces)

Vidíme, že k hydrogenaci dochází přes hydrido komplex. Vzniklý acetaldehyd se uvolňuje kyselinou a komplex Pd(0) se zpětně oxiduje výše popsaným způsobem.

Dalším důležitým příkladem homogenní katalýzy je *polymerace alkenů* za přítomnosti Ziegler-Nattova katalyzátoru (směs TiCl<sub>4</sub> a AlEt<sub>3</sub>), která probíhá již za normálních podmínek. Modifikací katalyzátorů lze získat stereoregulované polymery téměř od všech alkenů typu CH<sub>2</sub>=CH-R (obrázek 2.6).



**Obrázek 2.6.** Mechanismus polymerace ethylenu za Ziegler-Nattovy katalýzy

Reakcí TiCl<sub>4</sub> s AlEt<sub>3</sub> vzniká nerozpustný TiCl<sub>3</sub>Et (z tohoto pohledu se nejedná o homogenní katalýzu), na který se koordinuje prostřednictvím π-vazby ethylen. Potom dochází k přesmyku a inserci alkenu mezi atom titanu a již vázaný alkyl. Uvedený děj se stále opakuje.

## 2.2 Heterogenní katalýza

Průmyslově stejně důležitá je heterogenní katalýza (znamená to, že katalyzátor je ve fázi tuhé, zatímco reakční složky jsou ve fázi kapalné či plynné).

Příkladem heterogenní katalýzy je *hydrogenace olefinů* vodíkem na povrchu niklu. V prvním kroku dochází k adsorpci ethylenu a vodíku na povrchu kovu. Vazba H-H je relativně slabá a sorpce této molekuly je spojena s její disociací na atomy. Vzhledem k tomu, že aktivační energie pohybu atomů H i ethylenu po povrchu je velmi nízká, dochází k jejich migraci a reakci za tvorby ethanu, jehož sorpční síly jsou menší než u ethylenu, takže dochází k desorpci produktu do reakčního prostředí.

V současnosti lze konstatovat, že asi 70% všech vyráběných chemikálií je připravováno za účasti katalyzátoru. Následující tabulka 2.1 nám ukazuje spotřebu katalyzátorů v technicky důležitých procesech v roce 1972.

**Tabulka 2.1.** Spotřeba některých katalyzátorů v roce 1972

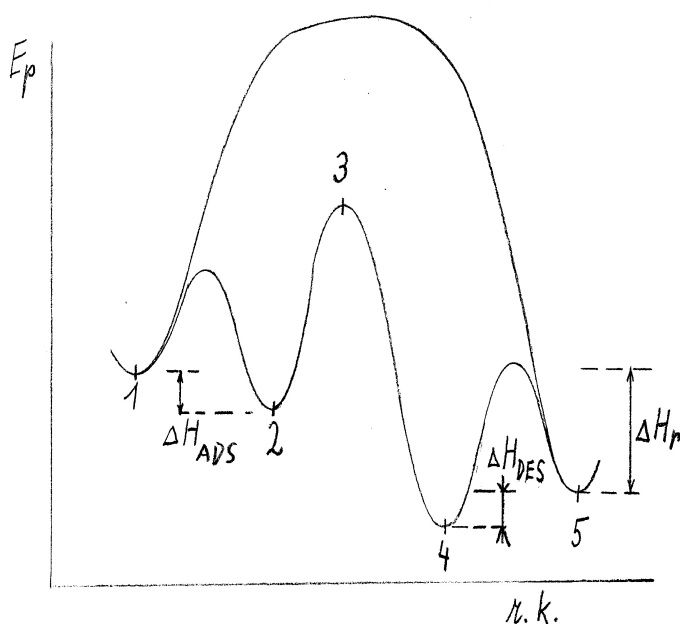
Výroba	Proces	Katalyzátor	Roční spotřeba Mil USD
Chemický průmysl			
Vodík a amoniak	Parní reformování Methanisace, apod.	Ni, Fe, apod. + promotory	10,4
Hydrogenace	Hydrogenace potr. tuků	25% Ni v oleji	6,7
	Hydrogenace min. olejů	25% Ni v oleji	2
	Různé selektivní hydrogenace olefinů	Raney Ni Ni-Cr, Pd na Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4 0,25
Dehydrogenace	Butadien z butanu	Cr-Al-oxid	1,5-2
	Styren z ethylbenzenu	Fe-oxid+promotory	1,5
Oxidace	Ethylenoxid	Ag na nosiči	6,3
	Ftalanhydrid	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + promotory na nosiči	1,5-2
	Maleinanhydrid	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + promotory na nosiči	0,5-0,6
Amonoxidace	Akrylonitril z propylenu	U-Sb-oxidy	2,65
Oxychlorace	Vinylchlorid	CuCl <sub>2</sub> + promotory na nosiči	2
Org. syntéza	Friedl-Crafts, apod.	AlCl <sub>3</sub>	8,7
Polymerace	Stereo polymery	Ti, slouč.V, Al-alkyl Na basi Cr	18-20 2,3
	Urethanové pěny	Terc. aminy	9-10
	Kumen, tetramery	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> na křemelině	1

Kat. krakování	Zeolity, amorfní alumosilikáty	69
Kat. reformování	Bi-katalyzátory Vzácné kovy	21 9,6
Hydrogenace vodíkem-odstranění aromátů	Co-Mo, Ni-Mo, Ni-W	10,6
Hydrogenační krakování	Vzácné kovy na amorfních nosičích, kovy na na molekulárních sítích	13
Alkylace	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> HF	39 6,7

V roce 1978 byla v USA spotřeba  $1,67 \cdot 10^6$  t rozličných katalyzátorů, v roce 1985 se v USA spotřebovalo katalyzátorů za  $1,3 \cdot 10^9$  USD a roční růst spotřeby je odhadován na 2%.

### 2.2.1 Teoretické základy heterogenní katalýzy

Celý proces se skládá z adsorpce alespoň jedné z komponent na povrchu katalyzátoru, reakce adsorbantu (substrátu) s katalyzátorem za vzniku reakčního intermediáru, reakce intermediátu s druhou složkou za vzniku produktu a desorpce vzniklých produktů. Platí, že reakcí jedné z komponent s katalyzátorem se sníží aktivační energie celého procesu.



- 1... výchozí látky (reaktanty), 2... adsorbované reaktanty,  
 3... adsorbovaný aktivovaný komplex, 4... adsorbované produkty,  
 5... produkty

Působení heterogenního katalyzátoru je dáno chemií a fyzikou pevné fáze. Byla vyvinuta celá řada teorií vysvětlujících heterogenní katalýzu (teorie metastabilních meziproductů, teorie chyby krystalové mřížky, teorie aktivních center, elektrické vlastnosti kovů, polovodičů, a spojení různých teorií dohromady).

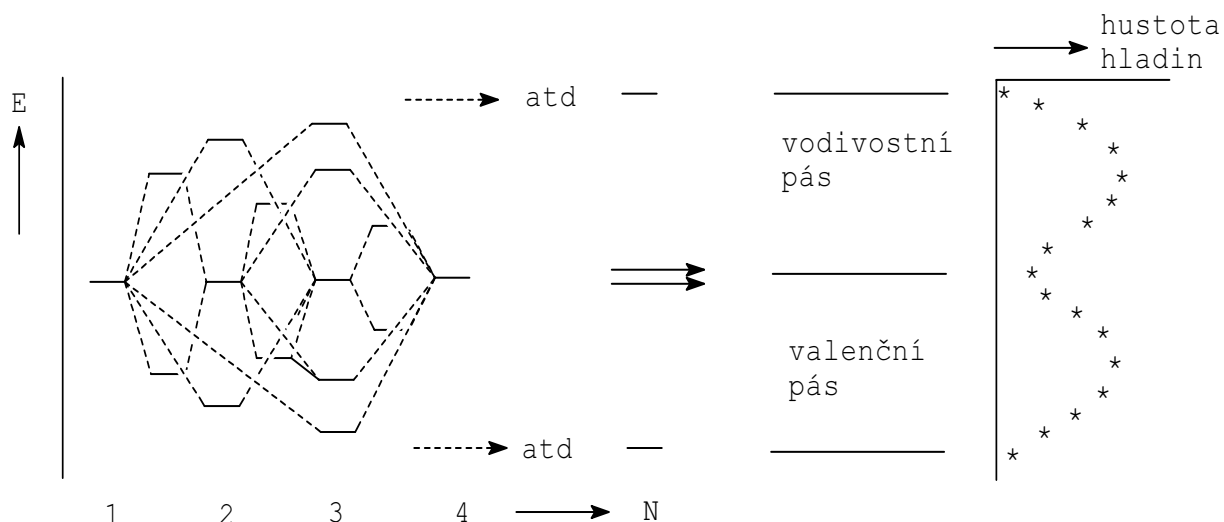
Chemisorpce, IČ a mechanistické studie ukazují, že převážná část heterogenně katalyzovaných reakcí zahrnuje tvorbu intermediátu vytvořeného mezi katalyzátorem a nejméně jednou z reakčních složek. Tento intermediát může být vytvořen disociativní chemisorpcí, přenosem protonu  $H^+$  či elektronu  $e^-$ , nebo přeskupením vazeb. Protože se reakce odehrává na povrchu katalyzátoru, je rychlost reakce ovlivněna přenosem hmoty a tepla k povrchu katalyzátoru, difuzními procesy v pórech katalyzátoru (pokud existují). Na rozdíl od homogenní katalýzy můžou být tyto transportní procesy rychlost určujícím krokem celé reakce.

**Geometrické poměry** (korelace) v heterogenní katalýze ukazují, že katalytická aktivita úzce souvisí s uspořádáním atomů na povrchu krystalu (částice) katalyzátoru. Už v roce 1925 se zrodila teorie tzv. aktivních center, což jsou v podstatě „chyby“ v krystalové mřížce, hrany, trhliny, nečistoty-cizorodé atomy, apod.. Samozřejmě se ukazuje, že různé krystalové modifikace katalyzátoru mají různé katalytické aktivity. Geometrické efekty jsou spojeny s rozdílem mezi tzv. strukturně-citlivými a strukturně-necitlivými reakcemi. U prvního typu reakcí aktivita katalyzátoru závisí na jeho disperzitě nebo velikosti krystalů. Např. hydrogenace ethylenu či benzenu na Pt patří mezi strukturně-necitlivé reakce, zatímco hydrogenolýza ethanu je strukturně citlivá. Vysvětlení tohoto jevu (rozdílu) spočívá v tom, že strukturně-citlivé reakce vyžadují součinnost min. čtyř kovových center vyššího koordinačního čísla, zatímco strukturně-necitlivé reakce vyžadují účast pouze jednoho, max. dvou center.

**Elektronické faktory**, jejich koncept je založen na myšlence, že katalytická aktivita kovů, slitin a polovodičů je dána jejich elektronickými vlastnostmi. Elektronová interakce mezi adsorbovanou molekulou (adsorbátem) a kovovým či polovodičovým katalyzátorem vede k tvorbě reaktivních radikálů či iontů v adsorpční vrstvě.

Pásový model elektronové struktury pevných látek vychází ze stejných principů jako při objasňování vazby v molekulách za využití teorie molekulových orbitalů (MO). Platí, že překryvem dvou atomových orbitalů vzniká jeden MO vazebný a jeden antivazebný. V tuhých látkách (např. kovech) překryv velkého počtu orbitalů atomů vede ke vzniku systému MO s blízkou energií, které tvoří prakticky kontinuální pás, který pokrývá určitou oblast energie (obrázek 2.7)





**Obrázek 2.7.** Energie MO orbitalů vzniklých překryvem lineárně uspořádaných atomů (1,2,...N)

Obsazování dovolených energetických pásů v pevných látkách se řídí stejnými principy jako u molekul, to je, že elektrony zaplňují nejdříve hladiny s nejnižší energií, každá hladina max. 2 elektrony. Nejvyšší plně obsazenou hladinu dovoleného pásu nazýváme Fermiho hladinou ( $E_F$ ), jejíž energie závisí také na teplotě látky. Z její hodnoty při  $T = 0$  K lze odvozovat základní závěry o některých fyzikálních

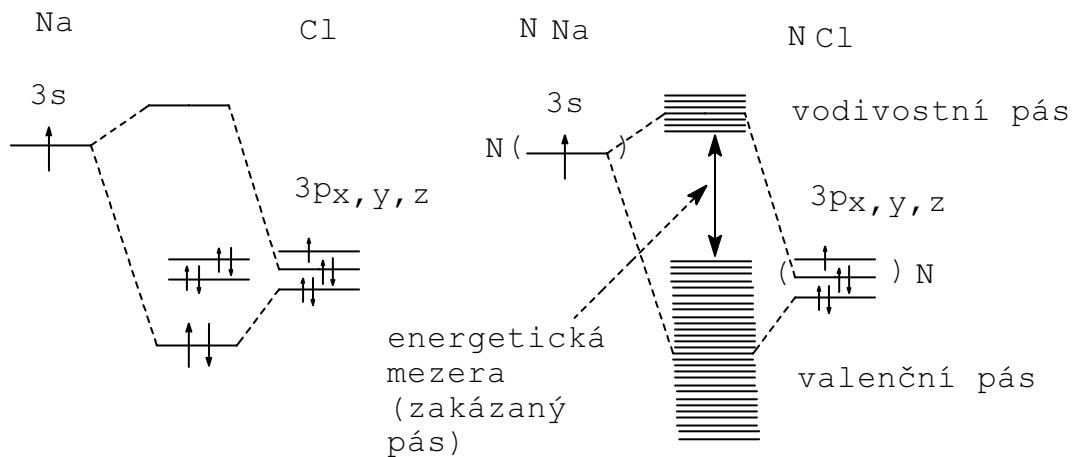
$$p(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right) + 1}$$

vlastnostech daných látek.

Při teplotách nad absolutní nulou je důležité zaplnění vyšších hladin, které jsou při 0 K prázdné. Celkové rozdělení elektronů v dovoleném pásu je popsáno Fermiho-Diracovým zákonem, který zvažuje vliv rostoucí teploty na obsazení hladin elektrony při zachování Pauliho principu. Matematické vyjádření této rozdělovací funkce má tvar:

Všimněme si, že je-li  $p(E) = 1/2$  je  $E = E_F$ . Tento rozdělovací zákon nám říká, že při  $T > 0$  K se některé elektrony přesunou do vyšších energetických hladin, zaplní vodivostní pás a způsobí elektrickou vodivost kovů.

Zatímco u kovu vazebné hladiny ( $MO^V$ ) obsazené elektrony a antivazebné ( $MO^A$ ) vytvoří dva na sebe „nalepené“ pásy, u izolantů a polovodičů mezi valenčním pásem a vodivostním pásem je energetická mezera – tzv. zakázaný pás (obr. 2.8).



**Obrázek 2.8.** Diagram MO molekuly NaCl a pásový diagram krystalu NaCl

U izolantů, kde energetická mezera  $\Delta E > 5$  eV, zvýšená teplota nestačí k tomu, aby elektron z valenčního pásu byl excitován do vodivostního pásu a způsobil tak elektrickou vodivost.

Naopak u polovodičů ( $\Delta E < 3$  eV) při excitaci elektromagnetickým zářením či vyšší teplotou lze převést elektron do vodivostního pásu a způsobit tak elektrickou vodivost.

### Vlastní (vnitřní) polovodiče

Ve vlastních polovodičích je zakázaný pás tak úzký ( $\Delta E < 3$  eV), že se tyto látky chovají jako izolanty pouze při teplotách blízkých 0 K. Fermiho-Diracovo rozdělení elektronů připouští, že i při teplotách mírně vyšších než absolutní nula je část elektronů umístěna nad Fermiho hladinou ve vodivostním pásu. Látka tak začíná být vodivou ze dvou důvodů. Ve vodivostním pásu se objevují mobilní elektrony, ale současně valenční pás odchodem excitovaných elektronů získává charakter pásu valenčně-vodivostního. Za nositele proudu lze zde považovat prázdná místa zbylá po elektronech, tzv. **díry**. Pohyb děr je umožněn posouváním velkého množství elektronů a není příliš rychlý. Proud je tedy veden převážně prostřednictvím elektronů vnesených tepelným pohybem do vodivostního pásu. Výrazný růst vodivosti  $\sigma$  s teplotou lze popsat vztahem blízkým Arrheniově rovnici, ve kterém je aktivační energie rovna poloviční energii zakázaného pásu ( $E_a \approx 1/2 \Delta E$ )

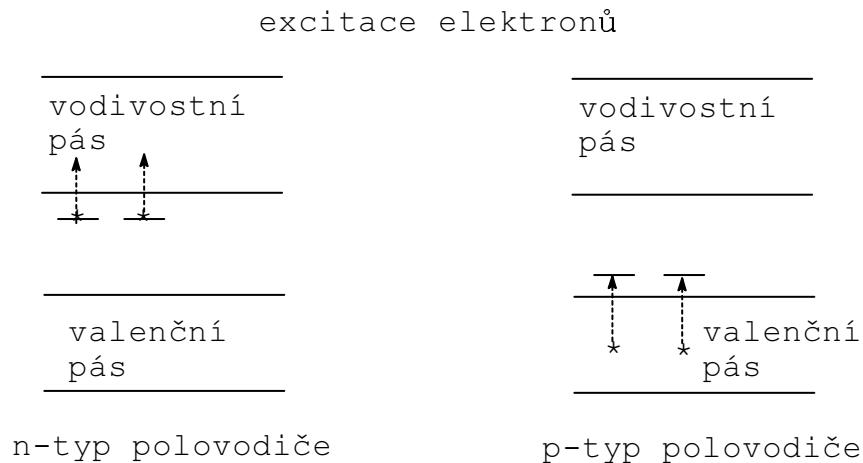
$$\sigma = \sigma_0 e^{-\Delta E/2kT}$$

Uvedený vztah lze využít při určování energie zakázaného pásu z teplotní závislosti elektrické vodivosti.

### Nevlastní (příměsová) polovodiče

Počet elektronových nosičů může být v látkách typu vlastních polovodičů nebo izolantů zvýšen tím, že nahradíme velmi malou část původních prvků atomy s vyšším nebo nižším počtem valenčních elektronů. Koncentrace **dopujících** prvků je velmi nízká (1 atom na  $10^9$  hostitelských atomů), proto velmi záleží na čistotě dopované látky.

Jako příklad lze uvést krystal křemíku, v němž je malá část hostitelských atomů nahrazena atomy arsenu, které mají o jeden elektron více. Po vytvoření čtyř vazeb s okolními atomy křemíku zůstane na atomu arsenu jeden nadbytečný elektron. To se projeví v pásovém diagramu tak, že se v oblasti zakázaných energií objeví v blízkosti vodivostního pásu lokalizované hladiny obsazené těmito elektrony (obrázek 2.9). Již poměrně malý tepelný pohyb stačí na převedení elektronů z těchto **donorových hladin** (DH) do pásu vodivostního. Nositeli proudu jsou v polovodičích tohoto typu elektrony a látky jsou **polovodiči typu n** (negativní).



**Obrázek 2.9.** Pásový model křemíku jako nevlastního polovodiče

Jiná situace nastane, když je část atomů křemíku nahrazena v krystalu atomy boru s menším počtem valenčních elektronů. Ve čtveřici vazeb boru s atomy křemíku tak bude vždy jeden elektron chybět. Neobsazené MO, vzniklé v místech poruch, mají poněkud vyšší energii než horní okraj valenčního pásu krystalu křemíku. Tyto hladiny se již při nízkých teplotách mohou stát akceptory elektronů a nazývají se proto **hladiny akceptorové**. Vedení elektrického proudu pak umožňují díry vzniklé ve valenčním pásu v důsledku převedení elektronů na akceptorové hladiny. Taková látka je **polovodičem typu p** (pozitivní).

Vyvolat nebo ovlivnit vodivost lze i jinými cestami, například vytvořením vakancí. Například vytvořením malého deficitu atomů kyslíku lze z některých oxidů přechodných kovů ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) vytvořit polovodiče typu n. Polovodiče typu p lze zase získat z obdobných oxidů ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{FeS}$ ) tím, že malou část kovů převedeme do vyššího oxidačního čísla.

## 2.2.2 Typy katalyzátorů

V heterogenní katalýze používané tuhé částice jako katalyzátory, fáze (s), mají v technologických procesech čtyři základní vlastnosti.

1. Aktivita
2. Selektivita
3. Doba života
4. Mechanická odolnost

Z hlediska povrchu se může jednat o hladké částice (krystaly) a nebo porézní materiál.

### Aktivita a selektivita katalyzátoru

Celková aktivita katalyzátoru je v podstatě pozorovaná rychlostní konstanta vztažená na jednotkový objem reaktoru a je ovlivněna několika faktory:

$$k_V^{\text{celk}} = (1-\varepsilon) \cdot k_s \cdot O_V \cdot a \cdot \varphi$$

kde  $\varepsilon$  je relativní mezičásticový objem;

$k_s$  je specifická aktivita (rychlostní konstanta) vztažená na jednotku aktivního povrchu katalyzátoru;

$O_V$  je celkový specifický povrch vztažený na jednotku objemu katalyzátoru;

$a$  je relativní podíl aktivního povrchu z celkového povrchu katalyzátoru (hlavně pro katalyzátor nanesený na nosiči);

$\varphi$  je stupeň využitelnosti.

Specifická aktivita ( $k_s$ ) je určena chemickými vlastnostmi katalyzátoru a jeho topografií povrchu (v podstatě určena počtem aktivních center).

Ke katalyzátoru se přidávají další látky.

1. **Modifikátory** – jsou substance, které se přidávají ve velkém množství a slouží ke stabilizaci aktivní fáze (ve smyslu tuhé fáze) a nebo ke vzniku nové fáze či mřížkové struktury.
2. **Aktivátory (promotory) a inhibitory** jsou látky, které se přidávají do katalyzátoru v malém množství (obvykle okolo 0,1%) a které ovlivňují elektronické či acido-bázické vlastnosti katalyzátoru. Aktivátory zvyšují (např.  $K_2O$  v  $Fe-Al_2O_3$  bázickou) aktivitu. Inhibitory naopak snižují aktivitu a možnost vedlejších reakcí a zvyšují tak selektivitu procesu. Nežádoucími inhibitory jsou samozřejmě **katalytické jedy**, které snižují aktivitu katalyzátoru i jeho selektivitu.

Stupeň využitelnosti  $\varphi$  ( $\varphi < 1$ ) zohledňuje vlivy transportní (hmoty/tepla) k povrchu katalyzátoru (k aktivnímu centru). Je tím větší, čím větší je poměr rychlosti transportu hmoty vůči rychlostní konstantě. Je hlavně ovlivněn teplotou, tlakem, přidavkem inertů (plynů do plynné reakční směsi). Závisí také na struktuře vlastního katalyzátoru, zda-li se jedná o kuličky, tablety, kroužky, apod., na porozitě

$$v = R \sqrt{\frac{k_s O_v a}{D_{ef}}}$$

$$R = \frac{V_k}{O_a} = \frac{\text{objem částic}}{\text{vnější povrch částic}}$$

katalyzátoru, velikosti pórů a jejich rozdělení co do velikostí. Například obecně pro nevratnou monomolekulární izotermní reakci katalyzovanou katalyzátorem ve formě

$$\varphi = \frac{\text{tgh } v}{v}$$

tablet platí:

příčemž efektivní difuzní koeficient  $D_{ef} \approx P^2 \cdot D$ , kde  $P$  je porozita. Pro vysvětlení, tgh je hyperbolický tangens.

Specifický povrch  $O_v$  je určen u porézních látek (katalyzátorů) velikostí povrchu pórů. Pro porézní systém s paralelním cylindrickým uspořádáním pórů je:

$$O_v = 4 \cdot \text{relativní objem pórů} / \text{průměr pórů}$$

Rozlišujeme ultrapóry ( $\leq 0,5$  nm), mikropóry ( $\leq 2$  nm), mesopóry (20-50 nm) a makropóry ( $> 50$  nm).

U čistě krystalických katalyzátorů je pak  $O_v$  dán geometrickým povrchem. U kubické mřížky krystalů a kuličkovém tvaru je  $O_v = 6 / \text{průměr krystalů}$ .

**Stabilita katalyzátoru** nebo jinak jeho doba života může být narušena z mnoha příčin.

1. Při výrobě se nesmí přestoupit určitá daná teplota, protože jinak by mohlo dojít k tzv. **sintrování** (při vyšší teplotě až tavení), což je rekrystalizace na větší krystaly, spékání krystalů dohromady, u porézních materiálů likvidace pórů. Výsledkem je, že dojde k drastickému snížení specifického povrchu a v podstatě k zastavení katalytického procesu.
2. **Zanášení katalyzátoru** – jedná se především o reakce za účasti uhlovodíků, kdy za vyšších teplot se usazují na povrchu tzv. těžké uhlíkové depozity (úsadky), které deaktivují katalyzátor. Tyto depozity lze někdy odstranit opatrným a ne velkým zvýšením reakční teploty. Obvykle se katalyzátor regeneruje spálením těchto nánosů, kdy se za určité teploty přivede proud kyslíku ve směsi s inertním plynem.
3. **Otrávení katalyzátoru** – obvykle se jedná o adsorpci stop S, As, Se, Te, Pb, Sb na aktivní centra a tím likvidaci jejich aktivity.
4. **Chemické efekty** – obvykle dojde k oxidaci či redukci katalyzátoru stopami nečistot.

Co se týče **mechanické odolnosti** katalyzátoru, ta je především vyžadována u reakcí v systémech pracujících s pohyblivým ložem (fluidní reaktory). Pokud je katalyzátor citlivý na otěr a jiné mechanické vlivy, pracujeme s ložem pevným. Mechanickou pevnost katalyzátoru lze zlepšit nanesením na nosič.

### 2.2.2.1 Kovy, slitiny a intermetalické sloučeniny

Podle vazebné teorie jsou u kovu v pevném stavu „core“ (jádra plus uzavřená elektronová slupka) uspořádána do krystalové mřížky a valenční elektrony jsou více či méně „volné“, rozprostřené po celém krystalu. Katalyticky aktivní přechodné kovy

mají postupně zaplňované valenční d-orbitaly, přičemž kovalentní vazba mezi atomy kovu v mřížce je vytvářena hybridními dsp-orbitaly (Paulingova teorie). Tyto hybridní orbitály lze charakterizovat tzv. %-d-charakterem (míra účasti d elektronů v orbitalech), přičemž platí, že čím větší je tento %-d-charakter, tím pevnější je vazba kov-kov a naopak klesá efektivní poloměr atomu kovu v dané periodě periodické tabulky ( $Ti^{2+}$  má valenční slupku  $d^2$  a poloměr 90 pm,  $Cu^{2+}$  má  $d^9$  a poloměr 82 pm). Nezaplňené d-pásy („d-díry“) znamenají mnoho nezaplňených kvantových stavů d-pásů. Takže hydrogenační aktivita kovů VIII skupiny může být vykládána jako snaha zaplnit tyto d-hladiny delokalizovanými elektrony adsorbátu. V soulase s pásovým modelem, charakter „d-díry“ může být změněn tvorbou **slitin** (či směsných krystalů). Např. hydrogenační aktivita Ni, Pd nebo Pt se značně zvýší přidáním malého množství Mn, kde interakcí obou kovů vznikne tzv. společný d-pás, který má mnohem více okupovatelných kvantových stavů (čili neobsazených) než samotný původní kov.

Kovový charakter elementu je charakterizován elektronegativitou, všechny kovy jsou elektropozitivní a reagují rychleji či pomaleji s kyslíkem nebo vodou. Za oxidačních podmínek jenom vzácné kovy jako Pd, Pt, Ir, Au, Ag zůstávají v metalické formě, protože tvoří pouze nestabilní oxidy. Z dalších kovů se v technologické praxi dají použít pouze ty, které za redukčních podmínek tvoří lehce redukovatelné oxidy (tabulka 2.2). Silně elektropozitivní kovy, které tvoří stabilní oxidy jsou pro redox reakce nepoužitelné (např. oxidy alkalických kovů).

**Tabulka 2.2.** Kovy, které jsou lehce redukovatelné a nebo tvoří nestabilní oxidy

Přechodné kovy					Nepřechodné kovy				
		Fe	Co	Ni	Cu	Zn	(Si)	As	Se
Mo		Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	Sn	Sb	Te
W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Pb	Bi	

Katalytická aktivita kovů v redox reakcích je funkcí jejich chemisorpčních vlastností. Všeobecně platí, že aktivita se zvyšuje od leva do prava v periodách 4-6 až po skupinu kovů VIIIA. Posléze klesá (tabulka 2.3).

**Tabulka 2.3.** Relativní katalytické aktivity jednoduchých kovů

Hydrogenace ethylenu	Rh, Ru > Pd > Pt > Ni > Co, Ir > Fe > Cu, Ag, Au na $SiO_2$
Hydrogenolýsa ethanu	Os, Ru > Ni, Rh, Re, Ir, Co > Fe > Pd, Pt > Cu, Ag, Au
Štěpení $C_4$ uhlovodíků v přít. $H_2O$ páry	W, Mo > Rh > Ni > Cr > Fe > Co
Hydrogenace olefinů	Rh > Pd > Pt > Ni > Fe > Ta, Cr, W
Parní reformování methanu	Ru > W > Rh > Ni > Co > Os > Pt > Fe > Mo > Pd > Ag

Přídavkem jiných kovů (slitiny) se sníží či zvýší aktivita. Např. přídavek IB kovů (Cu, Ag, Au) k Ni, Pt a Pd sníží její hydrogenační aktivitu. Slitina dvou d-kovů obvykle vykazuje maximum aktivity při určitém přesném složení.

**Nosiče katalyzátorů** se používají s ekonomických a technologických důvodů. Pomocí nosičů se dá docílit lepšího specifického povrchu, správného geometrického uspořádání.

Co se týče selektivity, dá se ovlivnit třemi způsoby.

1. Parciální inhibicí pomocí katalytického jedu. Tak např. přídavek malého množství dichlorethanu do plynného ethylenu při jeho oxidaci na ethylen oxid na Ag velmi sníží totální oxidaci na CO<sub>2</sub>. Podobně dimethylsulfid působí na Pd-katalyzátory při hydrogenaci směsi alkenů a alkinů tak, že se přednostně hydrogenují alkeny.
2. Tvorbou slitin s aktivními či inaktivními kovy (nebo polovodiči), obzvláště pak nanesených na nosiči (geometrické hledisko). Např. přídavkem Zn k Pd-katalyzátoru se docílí toho, že zbytkový acetylen v ethylenu je selektivně hydrogenován aniž by byl hydrogenován ethylen.
3. Přídavkem oxidů jako aktivátorů či inhibitorů. Např. velmi malý přídavek oxidů alkalických kovů (0,01 atomárních % k Ag katalyzátoru) zlepšuje selektivitu při oxidaci ethylenu.

**Intermetalické sloučeniny** jsou kombinací kovů, např. FeTi, LaNi<sub>5</sub>, CeCo<sub>3</sub>. Kovy vzácných zemin a aktinoidů se speciálně používají pro přípravu takových intermetalických sloučenin, které adsorbují vodík disociativně a mají tak zajímavé redukční vlastnosti při hydrogenaci olefinů, či isomerizaci alkánů.

## 2.2.2.2. Polovodiče

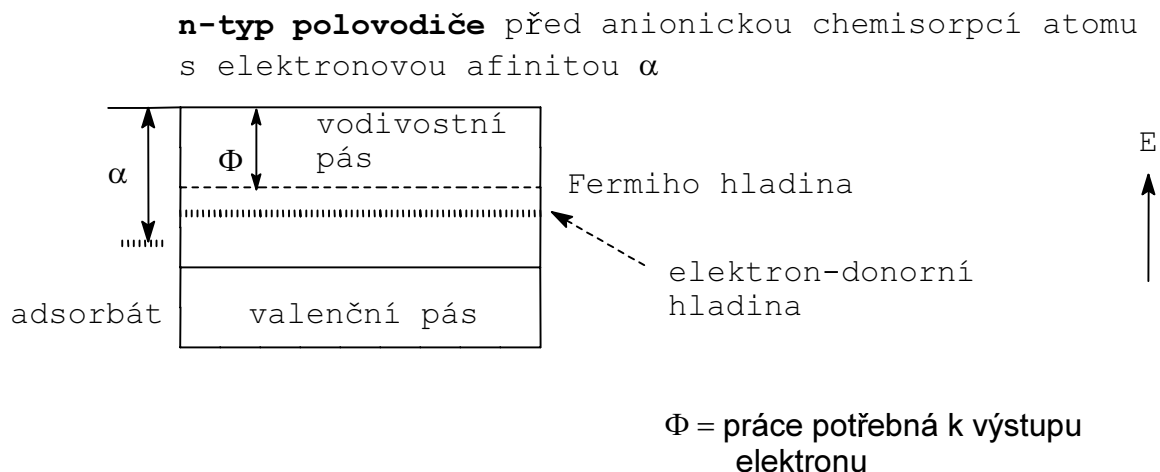
### Oxidy

Oxidy hrají v technologické praxi (heterogenní katalýza) významnou roli. V tabulce 2.4 jsou ukázány nejpoužívanější stabilní oxidy, které slouží jako základ pro katalyzátory a nosiče. Jiné označení je na polovodiče (katalyzátory) a izolátory. Izolátory se používají jako nosiče a nebo acido-bázické katalyzátory.

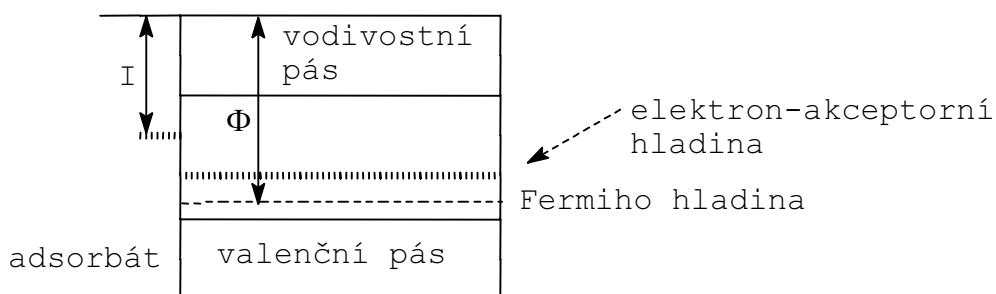
**Tabulka 2.4** Pevné oxidy

Izolátory	Polovodiče			
	Oxidy přechodných prvků			Oxidy nepřechodných prvků
Oxidy nepřechodných prvků	n-tyt	p-tyt	vlastní	
BeO, B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnO <sub>2</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	ZnO, GeO <sub>2</sub> , As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZrO <sub>2</sub> , Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , MoO <sub>3</sub> , Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	FeO, CoO	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	CdO, SnO <sub>2</sub> , Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
CaO, SrO, BaO	HfO <sub>2</sub> , WO <sub>3</sub> , UO <sub>3</sub>	NiO, Cu <sub>2</sub> O	CuO	HgO, PbO <sub>2</sub> , Bi <sub>2</sub> O <sub>5</sub>

Existují dva typy polovodičů: p-typ a n-typ. p-Typ polovodiče (např. nestechiometrický oxid nikelnatý -  $\text{Ni}_{<1}\text{O}$ ) má „volné“ kladné díry, které v krystalu nad valenčním pásem vytváří elektron-akceptorní hladinu (přijímá elektrony). n-Typ polovodiče (např. nestechiometrický oxid zinečnatý -  $\text{Zn}_{>1}\text{O}$ ) má „volné“ elektrony, které vytváří na povrchu krystalu nad valenčním pásem elektron-donorní hladinu (dává elektrony). Oba polovodiče jsou znázorněny na obrázku 2.10.



**p-typ polovodiče** před kationickou chemisorpcí adsorbátu s ionizačním potenciálem  $I$



**Obrázek 2.10** Princip adsorpce na povrchu polovodiče

Polovodiče používané v technologické praxi jsou obvykle oxidy, sulfidy a některé chloridy.

$\text{CuO}$  a další oxidy (polovodiče typu p) vykazují často vysokou oxidační aktivitu, která je ale nižší než u čistých kovů Pt, Pd, Ag. V následující tabulce 2.4 jsou uvedeny katalytické aktivity pro jednoduché oxidační reakce.

**Tabulka 2.4.** Katalytické aktivity jednoduchých oxidů kovů v oxidačních reakcích

Reaktant	Oxidy - pořadí
$\text{H}_2$	Co>Cu>Mn>Ni>Fe>Zn>Cr>V>Ti
$\text{NH}_3$	Co>Cr>Cu>Mn>Ni>Fe>V>Zn

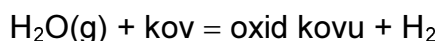


CH <sub>4</sub>	Co>Ni>Mn>Cu>Cr>Fe>Ti>V>Zn
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Cr>Co>Mn>Ni>Fe>Cu>Ti> V>Zn
teoretická	Mn>V>Cu>Co>Fe>Ni>Ti> Sn>Zn

Dá se vysledovat teoretická posloupnost, ze které vyplývá, že existuje inverzní vztah mezi aktivitou a energií potřebnou pro odtržení (disociaci) prvního kyslíkového atomu z mřížky oxidu kovu.

Redukční aktivity mají největší oxidy VI skupiny periodického systému (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MoO<sub>3-x</sub>, WO<sub>3-x</sub>), obzvláště pak jako pevné roztoky v Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Lehce redukovatelné polovodiče typu p (např. NiO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) jsou za hydrogenačních podmínek stále pouze v přítomnosti vodní páry, která umožňuje zpětnou regeneraci oxidu:



Oxidy přechodných kovů katalyzují oxidační reakce, dehydrogenace, dekarboxylace, dekarbonylace, štěpení C-C vazeb (krakování). V následující tabulce 2.5 jsou uvedeny selektivity oxidů v jednotlivých reakcích. Odstupňovaná selektivita se dá vysvětlit buď rozdíly v elektronegativitě, iontovém potenciálu kovových iontů, a nebo v odstupitelnosti kyslíku z mřížky. Dále platí, že další oxidace parciálně naoxidovaných produktů je tím nepravděpodobnější, čím větší je energetický rozdíl mezi odstraněním prvního a druhého (resp. třetího) kyslíku.

Přechodné kovy ve vyšších oxidačních stupních jsou často oxidačně aktivnější, ale méně selektivní než oxidy v nižších oxidačních stupních.

**Tabulka 2.5.** Selektivita jednoduchých oxidů v některých procesech

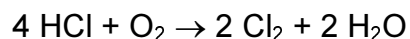
Oxidace propylenu na akrolein	MoO <sub>3</sub> >Sb <sub>2</sub> O <sub>4</sub> >V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> >TiO <sub>2</sub> = Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> > SiO <sub>2</sub> >WO <sub>3</sub> .Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Katalytické krakování C <sub>4</sub> parafinů za přítomnosti vodní páry	UO <sub>2</sub> >MoO <sub>3</sub> >V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> >Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> >WO <sub>3</sub>
Oxidace benzenu na maleinanhydrid	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> >Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> > MoO <sub>3</sub> >Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

### 2.2.2.3 Anorganické sole

Do této skupiny patří hlavně chloridy, sulfidy, sírany a fosfáty.

#### Halogenidy

Halogenidy, zvláště chloridy kationtů s uzavřenou elektronovou slupkou ( $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ) můžeme počítat mezi izolátory. Tyto jako přídavek ke katalyticky aktivním, ale těkavým chloridům přechodných kovů a mědi, mají technický význam. Tak např. se přidává  $\text{KCl}$  do  $\text{CuCl}_2$  za tvorby pseudo-tetraedrických iontů  $\text{CuCl}_4^{2-}$ , přičemž se nejen zamezí „těkavosti“  $\text{CuCl}_2$ , ale také se zvýší při oxychloračních procesech adsorpce  $\text{O}_2$  na povrchu katalyzátoru. Tak například „DEACON“ způsob oxychlorace uhlovodíků je vysoce účinný v tom, že „zpracovává“ i odpadající vedlejší produkt, to je  $\text{HCl}$ , a to oxidací:



Aktivita chloridu kovu při oxidaci  $\text{HCl}$  na  $\text{Cl}_2$  klesá v řadě  $\text{CrCl}_3 > \text{CuCl}_2 > \text{FeCl}_3 > \text{MnCl}_2 > \text{NiCl}_2$ .

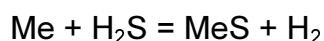
Těkavosti chloridů zamezíme také jejich nanesením na nosič, např.  $\text{CuCl}_2$  na křemelinu či  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1 – 20 % hmotnostních  $\text{CuCl}_2$ ). Mezi  $\text{Cu}^{2+}$  a atomy kyslíku nosiče jsou koordinační vazby.

Chlorid hlinitý je nejpoužívanějším katalyzátorem ze skupiny  $\text{MeCl}_3$ . Co do vodivosti se jedná o izolant. Jako Lewisova kyselina katalyzuje řadu izomerizací, alkylací, přesmyků a polymerizací. Jedná se o výroby ethylbenzenu, adamantanu apod.

#### Sulfidy

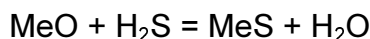
Sulfidy kovů mají polyfunkční katalytické vlastnosti díky tomu, že jsou to polovodiče a zároveň mají kyselé vlastnosti (kyselý katalyzátor). Proto se používají u redoxreakcí a také pro kysele katalyzované reakce jako jsou izomerizace, krakování, dehydratace.

Pozorovatelnou aktivitu vykazují teprve při teplotách 200 – 250°C. Podobně jako chloridy jsou sulfidy při obvyklých reakčních teplotách stabilní pouze v přítomnosti sloučenin obsahujících síru. Ve vodíkové atmosféře v závislosti na reakční teplotě se pro dvojmocný kov utváří rovnováha:



Z toho plyne, že relativně malá koncentrace  $\text{H}_2\text{S}$  (1 % objemových) převádí kovy jako  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{W}$ ,  $\text{Mo}$  na nejnižší sulfidy  $\text{Ni}_3\text{S}_2$ ,  $\text{Co}_9\text{S}_8$ ,  $\text{FeS}$ ,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WS}_2$ .

V přítomnosti páry se ustaví následující rovnováha:



Ve srovnání s ostatními typy katalyzátorů jsou sulfidické katalyzátory málo citlivé na katalytické jevy (s výjimkou arzenových sloučenin) a usazeniny. Sulfidy kovů Ni+Mo, Co+Mo, Ni+Co+No, Ni+W na nosiči Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> se používají jako hydrogenační a hydrokrakovací katalyzátory. Hlavní použití je v odsíření zemního plynu a nafty před dalším zpracováním. Dále například sulfidy vzácných kovů se používají tam, kde jiné katalyzátory nefungují. Jedná se například o hydrogenace nitro skupin ve sloučeninách obsahujících síru, nebo při selektivní hydrogenaci Ar-S-S-Ar na Ar-SH.

### Sírany a fosfáty

Sírany hliníku a mědi fungují jako nenaprotionované kyseliny a způsobují izomerizaci dvojných vazeb.

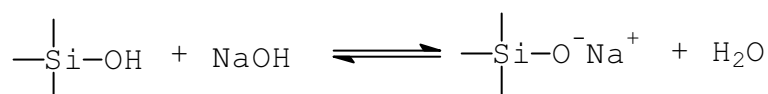
K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se přidává k V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> například při oxidaci naftalenu na anhydrid kyseliny ftalové. Princip funkce je prý v tvorbě roztaveného filmu síranu draslíku a vanadu na povrchu částic.

Al<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> je dobře známý kyselý katalyzátor. V technologické praxi se ale používá jen málo, protože má podobné vlastnosti jako zeolity. To jest, jedná se o mikroporézní krystalický materiál, který má póry a vnitřní kanálky, jejichž velikostí můžeme řídit selektivitu reakcí.

#### 2.2.2.4 Pevné kyseliny a báze (izolátory)

Pevné oxidy 3. periody prvků Na<sub>2</sub>O, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> a P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> jsou izolátory z hlediska vodivosti a představují řadu od bazického (Na<sub>2</sub>O) přes amfoterní až po kyselý (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Oxidy vyšších period se chovají podobně.

Podíváme-li se na mřížku SiO<sub>2</sub>, vidíme, že každý kationt Si<sup>4+</sup> je obklopen tetrahedrálně čtyřmi koordinovanými O<sup>2-</sup> anionty. Na rozích a hranách krystalu se ale vyskytují O<sup>2-</sup> anionty, které utváří síť negativních nábojů, které jsou přístupné protonům H<sup>+</sup>, takže se na povrchu krystalu utvoří soustava -OH skupin. Z toho plyne, že povrch krystalu se chová jako slabá kyselina (obrázek 2.11)



**Obrázek 2.11** Rovnováha na povrchu krystalu SiO<sub>2</sub> ve vodně alkalickém prostředí

Zcela obdobně se chová Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (také slabá pevná kyselina).

Technologická zkušenost ukazuje, že mnohem silnější kyselosti lze dosáhnout kombinací dvou oxidů, kde oba zúčastněné kationty mají buď rozdílné koordinační čísla a nebo jsou v jiném oxidačním stupni. Lze připravit tak odstupňovanou kyselost (tabulka 2.6).

**Tabulka 2.6.** Kyselost směsných oxidů

Komponenty A-B	Komponenta A (hmot. %)	Povrch (m <sup>2</sup> /g)	Hammet. funkce H <sub>0</sub>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –SiO <sub>2</sub>	94	270	-8,2
ZrO <sub>2</sub> –SiO <sub>2</sub>	88	448	-8,2 až -7,2
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –SiO <sub>2</sub>	92,5	90	-8,2 až -7,2
BeO–SiO <sub>2</sub>	85	110	-6,4
MgO–SiO <sub>2</sub>	70	450	-6,4
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –SiO <sub>2</sub>	92,5	118	-5,6
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –SiO <sub>2</sub>	92,5	80	-5,6 až -3,2

Vidíme např., že směsný oxid Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> (94%/6%) má stejnou kyselost jako 90% roztok kyseliny sírové.

Velký technický význam mají přírodní a syntetické aluminosilikáty, obzvláště pak zeolity.

Protože výše uvedené pevné kyseliny nepůsobí na redox reakce (jsou to izolátory), jsou vysoce účinné u reakcí, které probíhají iontovým mechanismem (substituce, adice, krakovací reakce).

**Zeolity** jsou všeobecného vzorce M<sub>2/n</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>O, kde M je buď jednovazebný alkalický kov (n = 1) a nebo dvojevazebný (n = 2) kov alkalických zemin.

Zeolity mají krystalovou mřížku kubicko-oktaedrickou, která může tvořit řady struktur. Zeolity obsahují charakteristické kanálky a buňky (kavity) definovaných velikostí a prostorově pravidelně uspořádaných. Tvoří prostorové síto s průměrem otvorů 0,3 – 1 nm. Krystalická mřížka zeolitů má rohy obsazeny SiO<sub>4</sub><sup>-</sup> a AlO<sub>4</sub><sup>-</sup>.

Zeolity (nejpoužívanější) jsou ve dvou formách. Zeolity X, kde SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 2-3 a zeolity Y, kde SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 3-6. Kationty, které vyrovnávají záporné náboje AlO<sub>4</sub><sup>-</sup> skupin mohou být snadno nahrazeny katalyticky aktivními kovovými kationty. Tyto mohou být často redukovány na kov a získá se tak extrémně vysoký stupeň disperze aktivních kovových center.

Skvělou vlastností zeolitů je jejich „tvarová“ selektivita, způsobená velikostí a tvarem kanálků a buněk.

Kovové kationty mohou být odstraněny z mřížky působením NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (tzv. deakationizace) a následném zahřátí. V této formě jsou zeolity pevnými Brønstedtovými a Lewisovými kyselinami.

Následující tabulka 2.7 dává krátký přehled typického použití zeolitů.

**Tabulka 2.7.** Použití zeolitů v petrochemii

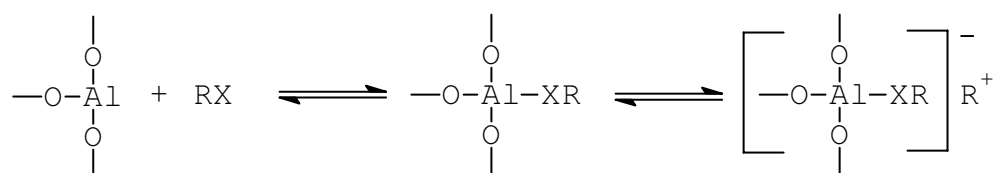
Proces	Příklad	Typ katalyzátoru
Krakování	Štěpení uhlovodíků C <sub>15</sub> na C <sub>5-10</sub>	Zeolit Y
Hydrokrakování	Štěpení středních a těžkých destilátů v přítomnosti vodíku	Ni, Mo, W, Pt, Pd na zeolitu Y
Isomerisace	Přeměna C <sub>4-6</sub> parafinů na jejich isomery	Pd na zeolitu Y
Reformování	Dehydrogenace nasycených cyklických uhlovodíků na aromáty	Ni, Co a zeolit X
Alkylace	Alkylace aromátů	H-zeolit Y
Hydrogenace	Hydrogenace aromátů	Ni, Co, Pt na Ca-zeolitu X

Na obrázku 2.12 je ukázána funkce pevných kyselin. Zcela obecně jako pevné kyseliny slouží:

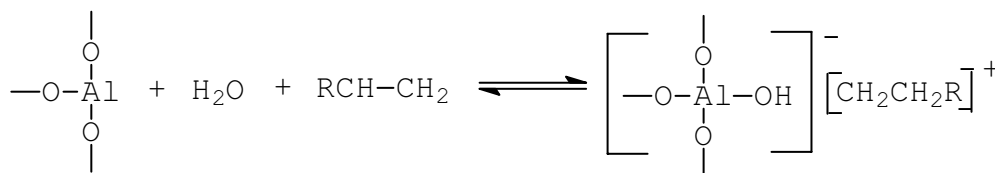
1. Málo těkavé kyseliny (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) na pevném porézním nosiči.
2. Pevné anorganické kyseliny a jejich buď částečně nebo plně dehydratované produkty (aluminosilikáty, aluminotitanáty, oxidy křemíku, hliníku, titanu a wolframu).
3. Syntetické organické iontoměniče (kationt aktivní)
4. Soli kyslíkatých minerálních kyselin, především těžkých kovů (fosfáty, obzvláště primární a sekundární, sulfáty, wolframáty a cínatany).
5. Halogenidy trojmocných kovů na porézním nosiči.
6. Zeolity v dekontaminované formě nebo po výměně kationtů alkalických kovů a kovů alkalických zemin za kationty těžkých kovů.

Pevné bazické katalyzátory jsou:

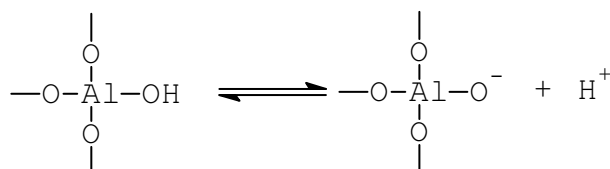
1. Pevné anorganické báze (oxidy a hydroxidy alkalických kovů a kovů alkalických zemin bez nosiče nebo na nosiči, amidy alkalických kovů a kovů alkalických zemin).
2. Iontoměniče (anionické).
3. Karbonáty, karbidy, sulfidy, nitridy, silikáty alkalických kovů a kovů alkalických zemin.



Lewisova kyselina



Lewisova kyselina + Cokatalyzátor



Bronstedtova kyselina

**Obrázek 2.12.** Příklad mechanismu působení pevných kyselin

Báze se příliš nepoužívají. Jejich nejdůležitější oblasti použití jsou:

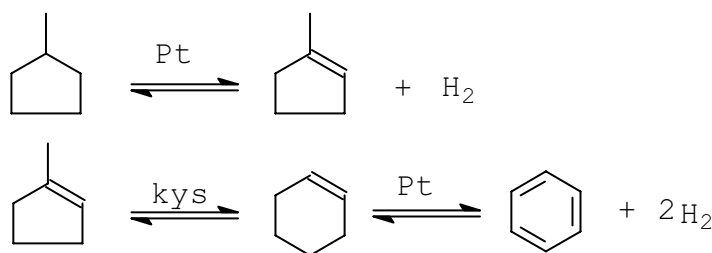
- Kondenzace acetonu na diaceton alkohol katalyzovaný  $Ba(OH)_2$  nebo  $Ca(OH)_2$  na nosiči.
- Přeměna methylcyklopentenu na methylcyklopentadien katalyzovaný Na.
- Dimerizace propenu na 2-methylpenten katalyzovaný alkalickými kovy, nebo jejich hydridy či amidy.
- Polymerizace butadienu, katalyzovaná Na.

#### 2.2.2.5 Bifunkční katalyzátory

Mnoho průmyslových procesů v sobě zahrnuje sekvenci reakčních kroků, při kterých vznikají různé reakční intermediáty. Z toho vyplývá, že je potřeba použít různých katalyzátorů. Nejčastější kombinace bývá redox a acido-bázická katalýza. V takových případech se používají bifunkční (či polyfunkční) katalyzátory, které urychlují všechny reakční kroky.

Příkladem je isomerizace alkánů (např. n-butanu), která probíhá přes karbokationty. Tvorba karbokationtů ale vyžaduje malé množství alkénů. Z toho plyne, že isomerizace vyžaduje dehydrogenační katalyzátor (tvorba alkenů), kyselý katalyzátor (tvorba karbokationtu) a hydrogenační katalyzátor. Dehydrogenace a hydrogenace se provádí na metalickém katalyzátoru.

Katalytické reformování a hydrogenační krakování také zahrnují jako jeden z reakčních kroků tvorbu olefinů. Důležitá reakce v reformování benzínů je konverze alkylcyklopentanu na aromáty, například methylcyklopentanu na benzen:



Ve výše uvedených případech máme v katalyzátoru systém dvou různých aktivních center. Existují ale i katalyzátory typu  $\text{TiO}_2$  nebo  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , které fungují jako kyselý katalyzátor a protože se mohou vyskytovat v různých oxidačních stavech, tak také fungují jako hydrogenačně – dehydrogenační katalyzátory.

Podobným bifunkčním katalyzátorem je  $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3$ , který se používá při amonoxidaci propenu. Prvním krokem je tvorba alylradikálu abstrakcí vodíkového atomu na Bi centru. V amonoxidacích Mo centrum je ve formě diiminu a kombinací s alylradikálem dává dusíkatý komplex.

### 2.2.2.6 Organické iontoměniče

Jedná se o částečně spojené (cross-linked chain polymers) řetězce polymerů (např. od styrenu a divinylbenzenu), které obsahují specifické ionogenní skupiny. Kationické iontoměniče mají sulfoskupiny ( $-\text{SO}_3^-\text{H}^+$ ), které jsou velmi silnými kyselinami. Anionické iontoměniče obsahují kvarterní amoniové skupiny ( $-\text{NR}_4^+\text{OH}^-$ ), které se chovají jako silné báze. Ve formě solí slouží iontoměniče jako nosiče pro katalyticky aktivní kovové ionty nebo kovové komplexy. Vyměnitelné ionty,  $\text{H}^+$  resp.  $\text{OH}^-$ , vyrovnávají náboje ionogenních skupin a nazývají se protiionty. Takže iontoměniče katalyzují reakce podobně jako  $\text{H}^+$  či  $\text{OH}^-$  v homogenní katalýze (acido-bázická katalýza). Katalytická aktivita iontoměniče primárně závisí na síle kyselých či zásadických skupin. Dále pak samozřejmě na porositě katalyzátoru (transportní a difuzní jevy). Vnitřní difuze se skládá z difuze v pórech a difuze ve hmotě polymeru. Difuze ve hmotě závisí na vzdálenosti mezi řetězcí polymeru a na počtu „crosslinkování“. Samozřejmě reakce za účasti velkých molekul a nevodných rozpouštědel vyžadují slabě crosslinkované polymerní iontoměniče. Gelové polymery jsou výhodné pro katalýzu reakcí ve vodném prostředí.

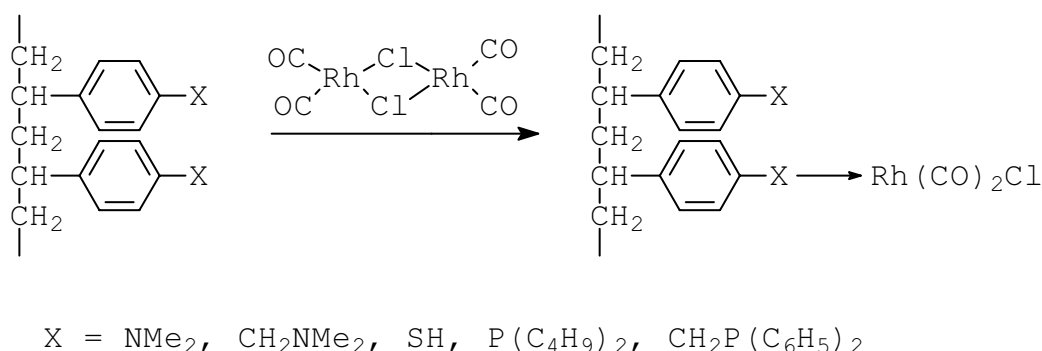
Průmyslové syntézy katalyzované organickými iontoměniči jsou:

epoxidace	polymerizace
hydratace	esterifikace
kondenzace	zmýdelňování
nitrace	dehydratace
oligomerizace	inverze cukrů

Nevýhodou těchto organických iontoměničů je jejich omezená termická stabilita (pro sulfonované pryskyřice pracovní teplota je max. 110°C, pro pryskyřice s kvarterními amoniovými skupinami max. 40°C).

### 2.2.2.7 Kovokomplexní sloučeniny

Podobně jako v homogenní katalýze, i v heterogenní katalýze se používají kovokomplexní sloučeniny a katalyzují řadu reakcí – hydrogenace, oligomerizace, polymerace, hydroformylace, oxidace a adice. Jejich výhodou je vysoká selektivita, protože lze jemně „naladit“ jejich vlastnosti vhodnou volbou centrálních kationtů a ligandů. V heterogenní katalýze je komplex buď nanesen na nosiči (adsorbován) nebo svázán s nosičem koordinační vazbou (v tomto případě musí mít nosič elektrondonorní skupinu schopnou koordinace, čili být ligandem, terciální aminy, terciální fosfíny, thiole) (obrázek 2.13)



**Obrázek 2.13.** Tvorba heterogenního kovokomplexu na polymerním nosiči

Heterogenní katalýza obvykle začíná tím, že v komplexu je jedna pozice vakantní a v prvním kroku jedna z reakčních komponent poslouží jako ligand. Další kroky jsou velmi podobné jako u katalýzy homogenní.

Výhoda těchto heterogenních kovokomplexů je v tom, že jsou levnější (oproti homogenní katalýze), protože používají menší množství vzácných kovů. Odpadá oproti homogenní katalýze problematické oddělení katalyzátoru z reakčních produktů (z reakční směsi na konci reakce). Také selektivita reakcí může být vyšší díky možnosti ovlivnit sterické poměry na nosiči. Nevýhodou je opět omezená tepelná stabilita, protože polymery mají nižší body tání.

### 2.2.2.8 Enzymy

Jedná se o biologické katalyzátory s vysokou selektivitou pro katalýzu reakcí v živých systémech. Jedná se o proteiny složené z **více než 1000 aminokyselin spojené do charakteristické sekvence**. Aktivita a specifický účinek závisí pak na geometrické konformaci, kde se utváří vodíkové vazby mezi různými segmenty makromolekuly. V určité konformaci pak skupiny enzymu jsou schopny navázat molekulu substrátu a aktivovat substrát pro danou reakci. Enzymatické reakce jsou široce používány v potravinářském průmyslu. V chemickém průmyslu se rozšířila po roce 1960, kdy se podařilo provést tzv. **imobilizaci enzymů**. Jedná se o navázání enzymu (obvykle kovalentní vazbou) na pevný nosič. Z toho plyne opět výhoda



snadné separace enzymatického katalyzátoru od reakčních produktů. Častá technika je také **mikrokapsulace enzymu** do semipermeabilní membrány, která propustí reakční složky dovnitř (a produkty ven), ale nepropustí „velký enzym“.

Významné průmyslové aplikace jsou konverze škrobu přes dextriny a glukosu na fruktosu s použitím enzymu  $\alpha$ -amylasa, glukooamylasa a glukooisomerasa.

### 2.2.3 Výroba katalyzátorů

Vlastnosti heterogenního katalyzátoru silně závisí na způsobu jeho přípravy.

Z hlediska přípravy je rozhodující, zda-li katalyzátor je na nosiči či nikoliv. Je-li na nosiči, potom minoritní množství aktivní látky je uloženo na více či méně porézním materiálu interního charakteru. Nosič slouží k dispergaci aktivní složky na velkou plochu, umožní správné geometrické poměry, a správné mechanické vlastnosti.

Přírodními nosiči jsou křemelina, azbest, kaolin, bauxit. Syntetické nosiče mají tu výhodu, že lze definovaně připravovat s definovanými vlastnostmi – silikagel, aktivovaný C, zeolity, různé silikáty apod.

Z hlediska přípravy rozeznáváme následující druhy katalyzátorů a procesů:

- srážené katalyzátory (srážecí reakce),
- zeolity,
- impregnované katalyzátory (impregnace),
- tavené katalyzátory,
- skeletální katalyzátory (loužení),
- kalcinované katalyzátory,
- redukované katalyzátory,
- sušené katalyzátory.

#### Srážené katalyzátory

Ve výrobě srážených katalyzátorů je první krok tvorba amorfni či krystalické sraženiny (nebo gelu), která je poté opatrně promývána, aby došlo k odstranění cizích iontů. Mokrý sraženina je pak zpracována na finální katalyzátor sušením, formováním, kalcinováním a aktivací.

Krystalinita, velikost částic, porozita a složení sraženiny se „nastavuje“ podmínkami výroby. Jako pravidlo platí, že se používají takové roztoky iontů (vých. látek), které jsou pak snadno odstranitelné vymýváním nebo termickou dekompozicí. Termicky rozložitelné anionty jsou karbonáty, karboxyláty, nitráty. Z kationtů to jsou amoniové kationty. Rychlost srážení, nastavení výchozí koncentrace roztoků pak ovlivní homogenitu velikostí částic sraženiny. Např. molybdenát železnatý se jako katalyzátor používá při oxidaci methanolu:



#### Impregnované katalyzátory

Jednoduchá metoda, kdy se porézní nosič impregnuje (napouští) roztokem aktivní sloučeniny. Po impregnaci se přebytečný roztok odstraní filtrací, dekantací či centrifugací. Vzduch z pórů se pak odstraní vakuováním, nebo je nahrazen párou ( $\text{H}_2\text{O}$ ) nebo rozpustným plynem ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ). Při přípravě vícesložkového katalyzátoru na nosiči musíme dát pozor na to, že adsorpční síly jsou pro různé látky různé, takže musíme nastavit správně výchozí koncentrace složek v impregnačním roztoku. Složku, která se adsorbuje hůře dáváme ve vyšší koncentraci.

## Skeletální katalyzátory

Sem patří všeobecně známý a používaný Ra-Ni. Skeletální katalyzátor vznikne ze slitiny dvou kovů, z nichž jeden méně vzácný je odstraněn (rozpuštěn) loužením v kyselinách či bázích. Skeletální kovy jsou všeobecně ze skupiny IB a VIII B periodické tabulky (Fe, Co, Ni, Cu, Ag) zatímco Al, Zn, Si, Mg jsou nejpoužívanější kovy do tvorby slitin (ty co se pak odstraňují). Např. tavením se připraví slitina  $\text{Ni}_2\text{Al}_5$  a  $\text{NiAl}_5$ . Slitina se pak louží 20 – 30 % vodným roztokem NaOH a dostaneme vysoce aktivní Ni obsahující 90 – 97% Ni, 4 – 8% Al, 0,3 – 0,5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a 1 – 2% vodíku rozpuštěného ve skeletu.

### Sušení

Důležitou operací, na které závisí porozita sráženého katalyzátoru je sušení. Proto se musí přísně kontrolovat teplota a rychlost sušení. Pro impregované katalyzátory všeobecně platí, že čím nižší teplota sušení tím lépe. Nejlepší by bylo samovolné sušení za laboratorní teploty, kdy dostaneme uniformní materiál. Bohužel ale platí, že kapalina se odpařuje lépe z velkých pórů. Kapalina odpařená z malých pórů se doplňuje kapilární elevací z velkých pórů a když je sušení pomalé, aktivní materiál (který jsme nanесли impregnací) se koncentruje v pórech malých, které nemusí být tak snadno dostupné reaktantům. Proto impregujeme pokud možno nasyceným roztokem aktivní komponenty a sušíme tak rychle, jak je to jen možné. Sušení se obvykle provádí v rotační sušárně. Pro sušení granulovaných katalyzátorů používáme (protože jsou citlivé na otěr) lískové sušárny. Fluidní katalyzátory, které mají velmi malé částice, navíc jsou mechanicky odolné, se připravují na rozprašovacích sušárnách.

### Kalcinace

Kalcinace je tepelné zpracování prováděné v oxidační atmosféře při teplotě lehce nad teplotou operační (ta co bude v reaktoru). Cílem kalcinace je stabilizace fyzikálních, chemických a katalytických vlastností katalyzátoru.

Během kalcinace probíhá řada procesů:

- 1) Termicky nestabilní sloučeniny jsou odstraněny (karbonáty, nitráty apod.) rozkladem na plyny – obvykle oxidy.
- 2) Dekompoziční produkty mohou tvořit nové sloučeniny reakcemi v tuhé fázi.
- 3) Amorfni oblasti katalyzátoru přejdou na krystalické.
- 4) Teplotou se ustaví „správná“ krystalová modifikace.
- 5) Může se změnit velikost pórů a jejich mechanická odolnost se obvykle zvýší.

### Redukce

Metalické katalyzátory se často připravují redukcí tzv. prekurzorů, které obsahují aktivní komponenty jako jsou oxidy či chloridy. Redukcí vodíkem či jinými redukčními

plyny za zvýšené teploty se utváří jádra kovů (indukční perioda). Jakmile je dostatečná koncentrace jader, začne samovolně za vzniku tepla probíhat další rychlá redukce. Abychom nepřekročili sintrovací teplotu, ředí se vodík dusíkem. Vytvořená voda se odstraní důkladným sušením. Během redukce se parciální tlak vodních par udržuje na co nejnížší úrovni, abychom zvýšili redukční potenciál (aby byl co nejvyšší parciální tlak vodíku) a zároveň minimalizovali hydrotermální růst krystalinických oblastí prekurzoru.

Pozor, často takto připravený kovový katalyzátor je na vzduchu pyroforický. V takovém případě se částečně pasivuje povrchovou oxidací proudem plynu obsahujícího trochu  $O_2$ , uloží se do reaktoru a plně aktivuje za redukčních podmínek.

## 2.2.4 Klasifikace heterogenně katalyzovaných reakcí

Následující tabulka 2.8 ukazuje základní rozdělení heterogenně katalyzovaných reakcí podle mechanismu působení. Toto dělení je obdobné jako je tomu u homogenní katalýzy.

**Tabulka 2.8.** Klasifikace heterogenně katalyzovaných reakcí

Redox reakce	hydrogenace, dehydrogenace, disproportionace (výměna vodíku), oxidace, oxidativní dehydrogenace
Substituční reakce	hydrolýza, aminace, halogenace
Adičně-eliminální reakce	hydratace, dyhydratace, aminace, karbonylace, karboxylace, alkylace, dealkylace (krakování), hydrohalogenace, hydrosulfidace, kondenzace, depolymerizace
Molekulární přesmyky	zmenšení či rozšíření kruhu, sletální izomerizace, posun dvojných či trojných vazeb
Cyklizační reakce	aromatizace (pomocí dehydrogenace, dehydratace, dehydrosulfidace, apod.), uzavření kruhu na anhydridy, cyklické ethery, sulfidy, iminy

Redox reakce jsou katalyzovány tuhými sloučeninami, které samozřejmě také jsou redox systémy. Do těchto sloučenin patří kovy, polovodiče a některé kovové komplexy. Díky tomu, že tyto redox katalyzátory umožní přenos elektronu mezi reagenty (oxidace, redukce, hydrogenace, dehydrogenace), jedná se o homolytické reakce. Základní představa je, že adsorpcí jednoho z reagentů na povrchu katalyzátoru dojde k přenosu elektronu (buď na katalyzátor, nebo naopak na reagent) za vzniku neutrálního intermediátu radikálového typu navázaného na katalyzátor homopolární vazbou.

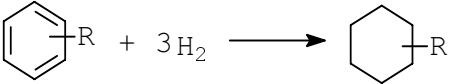
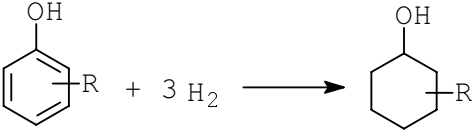
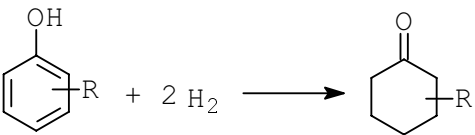
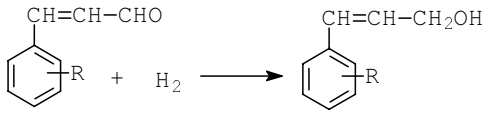
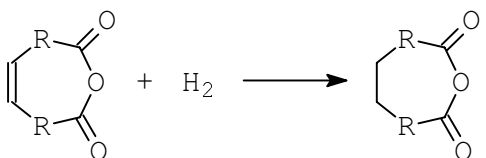
Substituce, adice, eliminace a molekulární přesmyky jsou katalyzovány sloučeninami, které nemají žádné pohyblivé elektrony (izolátory), ale mají acido-bázické vlastnosti. Reakce probíhají bez odštěpení elektronů a označují se pod společným pojmem heterolytické reakce. U katalyzátoru mluvíme pak o acido-bázické či iontové katalýze. Tyto reakce probíhají přes tvorbu iontového intermediátu a jsou katalyzovány kyselými či zásadovými tuhými látkami (jako  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $\text{CaO}$ ), jakožto Bronstedtovými nebo Lewisovými kyselinami či zásadami.

Obě třídy uvedených katalyzátorů nepopisují ale všechny mechanismy působení. Jak jsme již viděli, existují katalyzátory na bázi komplexních sloučenin.

Následující tabulky dávají krátký přehled katalyzátorů používaných pro průmyslové syntézy. Oxidační katalyzátory jsou součástí kapitoly pojednávající o oxidacích.

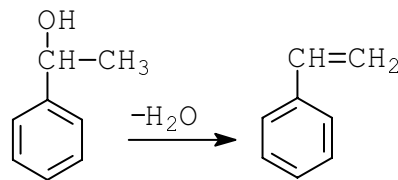

Katalyzátory pro přeměny oxidu uhelnatého probereme také v příslušné kapitole.

**Tabulka 2.9.** Katalyzátory pro hydrogenace

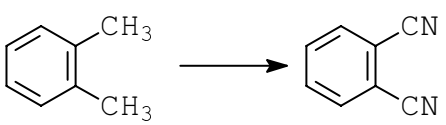
Reakce	Příklad	Katalyzátor (promotory)
$-C\equiv C- + H_2 \rightarrow -CH=CH-$	odstranění acetylenu z ethylenu	Pd/SiO <sub>2</sub>
$-CH=CH-CH=CH- + H_2 \rightarrow -CH=CH-CH_2-CH_2-$	diolefiny v přítomnosti olefinů	Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
$-CH=CH- + H_2 \rightarrow -CH_2-CH_2-$	ztužování tuků	Ra-Ni
$R-CH=CH-CHO + H_2 \rightarrow R-CH_2CH_2-CHO$		Platinové kovy na nosiči
$R-CH=CH-CN + H_2 \rightarrow R-CH_2CH_2-CN$	adiponitril z dikyanbutenu	Pd/uhlí
	R = H R = alkyl, aryl, karboxyl, amino, alkylamino, hydroxyl, alkoxy	Ra-Ni Rh/nosič
		Pd/nosič
		Pt/nosič
$R-CH=CH-CHO + 2 H_2 \rightarrow R-CH_2CH_2-CH_2OH$ $R-CH_2CH_2-CHO + H_2 \rightarrow R-CH_2CH_2-CH_2OH$	butyraldehyd na butanol	Ni/nosič
$R-CH=CH-CHO + H_2 \rightarrow R-CH=CH-CH_2OH$	krotonaldehyd na 2-butenol	Pt/nosič (Zn, Fe)
		Pd/nosič
$RCOOH + 2 H_2 \rightarrow RCH_2OH + H_2O$	kys. adipová na hexandiol	Ra-Co
		Pd/nosič

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} + 2 \text{H}_2 \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\   \\ \text{R} \\   \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$		Ni/SiO <sub>2</sub>
$\text{RCO-Cl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{RCHO} + \text{HCl}$	Rosenmundova reakce	Pd/BaSO <sub>4</sub> (sirné sloučeniny)
$\text{R-CH=CH-CN} + 2 \text{H}_2 \rightarrow \text{R-CH=CH-CH}_2\text{-NH}_2$		Cu-chromit (Ba)
$\text{RCN} + 2 \text{H}_2 \rightarrow \text{RCH}_2\text{NH}_2$	adiponitril na hexamethyldiamin	Ra-Co nebo Fe (Mn, P)
$\text{R-CH=NOH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{R-CH}_2\text{-NHOH}$		Pd nebo Pt na nosiči
$\text{R-CH=NOH} + 2 \text{H}_2 \rightarrow \text{R-CH}_2\text{-NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$		Rh/nosič při nízkém pH Pt/uhlí
$\text{R-NO}_2 + 3 \text{H}_2 \rightarrow \text{R-NH}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	nitrobenzen na anilin	Cu-chromit (Ba) nebo Pd/uhlí

**Tabulka 2.10.** Katalyzátory pro hydrataci a dehydrataci (kysele katal. reakce)

$\text{R-CH=CH-R}' + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{RCH(OH)CH}_2\text{R}'$	Výroba ethanolu z ethylenu 2-propanol z propenu	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub>
	Výroba styrenu	NaPO <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> nebo zeolit
$\text{RCOOH} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{RCN} + 2 \text{H}_2\text{O}$	Výroba adiponitrilu z kys. adipové	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub>
$\text{HO}-(\text{CH}_2)_4-\text{OH} \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}}$ 		kyselé zeolity jako H <sup>+</sup> zdroj

**Tabulka 2.11.** Katalyzátory pro amonoxidace

$\text{R-CH=CH-CH}_3 \xrightarrow{\text{NH}_3/\text{O}_2} \text{R-CH=CH-CN}$	akrylonitril z propylenu	VSb <sub>3</sub> O <sub>10</sub> /VSbO <sub>5</sub>
	ftalodinitril z o-xylenu	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Sb <sub>2</sub> O <sub>4</sub>

**Tabulka 2.12.** Katalyzátory pro dehydrogenace a oxidativní dehydrogenace

$\text{R-CH}_2\text{CH}_2\text{-CH=CH-R}' \xrightarrow[\text{O}_2]{-\text{H}_2} \text{R-CH=CH-CH=CH-R}'$	Butadien z butenu	Mg-ferrit (P+Ni) nebo Ca (Sr) Ni fosfát (Cr)
$\text{R-CH}_2\text{CH}_3 - \text{H}_2 \rightarrow \text{RCH=CH}_2$	Styren z ethylbenzenu	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , $\text{K}_2\text{O}$ )
$\text{n-C}_6\text{H}_{14} - 4 \text{H}_2 \rightarrow \text{benzen}$		$\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (alkálie)
$\begin{array}{c} \text{R}^1 \\ \diagdown \\ \text{CH-OH} \\ \diagup \\ \text{R}^2 \end{array} \xrightarrow{-\text{H}_2} \begin{array}{c} \text{R}^1 \\ \diagdown \\ \text{C=O} \\ \diagup \\ \text{R}^2 \end{array}$	cyklohexanon z cyklohexanolu	ZnO (alkálie)

**Tabulka 2.13.** Katalyzátory pro přeměny oxidu uhelnatého

Reakce	Příklad	Katalyzátor (promotor)
$\text{CO} + 2 \text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}$	Vysokotlaká výroba methanolu	ZnO-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Nízkotlaká výroba methanolu	Cu (ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZnO-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
$n \text{CO} + 2n \text{H}_2 = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH} + (n-1) \text{H}_2\text{O}$		Cu (alkálie/ZnO)
$(2n-1) \text{CO} + (n+1) \text{H}_2 = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH} + (n-1) \text{CO}_2$		Cu (alkálie/ZnO)
$n \text{CO} + 2n \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n} + n \text{H}_2\text{O}$	Fischer-Tropschova syntéza	Fe (alkálie, ThO <sub>2</sub> , MgO)
$n \text{CO} + (2n+1) \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + n \text{H}_2\text{O}$	Fischer-Tropschova syntéza	Fe (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
$2n \text{CO} + (n+1) \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + n \text{CO}_2$	Iso-syntéza	ThO <sub>2</sub> , ZnO- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (K <sub>2</sub> O)
$2n \text{CO} + n \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n} + n \text{CO}_2$	Iso-syntéza	ThO <sub>2</sub> , ZnO- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (K <sub>2</sub> O)
$\text{CO} + 3 \text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	Methanisace	Ni/ $\alpha$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
	Deoxo-proces (nízkoteplotní výroba)	Ru/nosič
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$	Vysokoteplotní konvertování	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Nízkoteplotní konvertování	Cu (ZnO- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
	Konvertování v přít. sirných slouč.	CoMo-sulfid (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
$\text{C}_n\text{H}_m + \text{H}_2\text{O} \rightarrow n \text{CO} + (n+m/2)\text{H}_2$	Parní reformování	Ni/keramický nosič (alkálie)
olefin + CO + H <sub>2</sub> → aldehyd	Hydroformylace (oxo reakce)	HCo(CO) <sub>4</sub> HRh(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>



**Tabulka 2.14.** Katalyzátory pro oxychlorace

$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + 2 \text{HCl} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow$ $\text{CH}_2=\text{CH}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$	Výroba vinylchloridu	$\text{CuCl}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$
--	----------------------	---

**Tabulka 2.15.** Katalyzátory pro kysele katalyzované reakce

benzen + ethylen $\rightarrow$ ethylbenzen		$\text{BF}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3, \text{AlCl}_3$
benzen + propen $\rightarrow$ kunem		$\text{H}_3\text{PO}_4 / \text{SiO}_2$
hydroperoxid kumenu $\rightarrow$ fenol + aceton		$\text{H}_2\text{SO}_4$

**Tabulka 2.15.** Katalyzátory pro reakce olefinů a diolefinů

ethylen + butadien $\rightarrow$ 1,4-hexadien + 2,4-hexadien	Adice	$\text{RhCl}_3$
2 butadien $\rightarrow$ cis,cis-1,5-cykloktadien	Cyklizace	$\text{Ni}(\text{akrylonitril})_2 + \text{PPh}_3$
3 butadien $\rightarrow$ 2,5,9-cyklododekatrien	Cyklizace	$\text{Ni}(\text{akrylonitril})_2$
2 propen = ethylen + buten cyklohexen + ethylen = 1,7-oktadien	Dismutace	Mo nebo W/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , nebo W/ $\text{SiO}_2$
2 ethylen $\rightarrow$ buten ethylen $\rightarrow$ $\alpha$ -olefiny	Oligomerizace	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$
ethylen $\rightarrow$ polyethylen	Polymerace	$\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ $\text{CrO}_3 / \text{SiO}_2$ $\text{MoO}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$
propen $\rightarrow$ polypropylen	Polymerace	$\alpha\text{-TiCl}_3 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$
butadien $\rightarrow$ polybutadien 1,4-trans- 1,4-cis-		$\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3 + \text{VOCl}_3$ $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl} + \text{CoCl}_2$

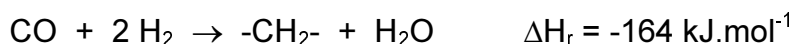
Pro vysvětlení Zn-chromit je sloučenina, která spadá do podvojných sloučenin obecného složení  $\text{Me(II)O} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ . Dříve byly tyto sloučeniny považovány za chromitany. Protože krystalograficky patří do skupiny tzv. spinelů a plně se shodují svojí mřížkovou strukturou se spinelem  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , nemohou být považovány za chromitany. Samotný „chromit“ je přírodní nerost  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ .

## Fischer-Tropschova syntéza uhlovodíků z pohledu heterogenní katalýzy

Tuto část přinášíme proto, aby student viděl, jaké jsou hlavní problémy u průmyslové heterogenní katalýzy, kterým musí čelit organický technolog.

Fischer-Tropschova syntéza uhlovodíků je katalytická hydrogenace CO v přítomnosti katalyzátoru za vzniku směsi parafínů a olefinů s různým počtem uhlíků ( $C_1$  až  $C_n$ ).

Dříve se používaly kobaltové katalyzátory, kde probíhá reakce podle rovnice:



Vidíme, že kyslík z oxidu uhelnatého odchází ve vodě jako druhém reakčním produktu. Formálně je syntéza přípravou olefinů, protože přechodně vznikající methylenové skupiny polymerují. Protože ale reakce probíhá při 200°C (a za normálního tlaku či mírného podtlaku) a při této teplotě má kobaltový katalyzátor hydrogenační účinky, dojde k hydrogenaci převážné části olefinů na parafiny.

Provozní kobaltový katalyzátor obsahuje 100 hmotnostních dílů Co, 5 dílů ThO<sub>2</sub>, 8 dílů MgO a 200 dílů křemeliny. Katalyzátor má velmi malou tepelnou vodivost, takže problém odvodu reakčního tepla je velmi velký. Na 1 m<sup>3</sup> vstupního syntézního plynu vzniká přibližně 2700 kJ, kde toto teplo je potřeba odvést tak, abychom reakční teplotu katalyzátoru udrželi s přesností  $\pm 1^\circ\text{C}$ . Reaktory na kobaltovém katalyzátoru mohou pojmout 10 m<sup>3</sup> katalyzátoru a právě pro obtížný odvod tepla pracují pouze se zatížením 1000 m<sup>3</sup> syntézního plynu za hodinu. Potřeba chladicí plochy je za těchto podmínek asi 3000 m<sup>2</sup>.

Dnes se používají katalyzátory železné (složení viz tabulka 2.13). Při syntéze parafínů vzniká jako kyslíkatý produkt CO<sub>2</sub>:



kde podmínky reakce jsou 320°C, tlak 25 baru. Protože ale železo za těchto podmínek působí mnohem méně hydrogenačně, vzniká mnohem více olefinů. Železné katalyzátory mají mnohem lepší vodivost tepla, takže problémy s odvodem tepla nejsou tak velké.

Například výrobní způsob Ruhrchemie-Lurgi pracuje s pevně uloženým katalyzátorem a reakční teplo se odvádí chladicí plochou umístěnou v reaktoru (trubkový systém umístěný v reaktoru).

Jiný způsob pracuje s katalyzátorem ve vznosu (fluidní lože), kde opět v reaktoru je umístěn chladicí systém.

Existují i systémy pracující v kapalině, kde katalyzátor je suspendovaný.

Odvádění reakčního tepla je tak intenzivní, že tyto reaktory mohou pracovat při zatížení 6-8 násobném v porovnání s reaktory naplněnými kobaltovým katalyzátorem.