

# Katalýza

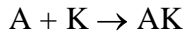
## Obsah

1. Homogenní katalýza
2. Heterogenní katalýza
  - 2.1 Theoretické základy heterogenní katalýzy
    - 2.1.1 Vlastní polovodiče
    - 2.1.2 Nevlastní polovodiče
  - 2.2 Typy heterogenních katalyzátorů
    - 2.2.1 Kovy, slitiny a intermetalické sloučeniny
    - 2.2.2 Polovodiče
    - 2.2.3 Anorganické sole
    - 2.2.4 Pevné kyseliny a báze
    - 2.2.5 Bifunkční katalyzátory
    - 2.2.6 Organické iontoměniče
    - 2.2.7 Kovokomplexní sloučeniny
    - 2.2.8 Enzymy
  - 2.3 Výroba heterogenních katalyzátorů
  - 2.4 Klasifikace heterogenně katalyzovaných reakcí

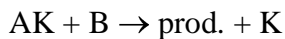
## Úvod

U nekatalyzované bimolekulární reakce  $A + B \rightarrow \text{prod.}$  se při přiblížení obou molekul vytváří tzv. aktivovaný komplex  $AB^\ddagger$  s relativně vysokou aktivační energií  $E_{AB}$ . Tento „horký“ intermediát pak poskytne produkt reakce.

S použitím katalyzátoru (K) dojde ale nejprve ke vzniku aktivovaného komplexu  $AK^\ddagger$  a tvorbě stabilního intermediátu AK:



Aktivační energie  $E_{AK}$  komplexu  $AK^\ddagger$  je ale menší nežli v předchozím případě komplexu  $AB^\ddagger$  nekatalyzované reakce. Intermediát AK pak poskytuje finální reakční produkt přes komplex  $AKB^\ddagger$ :



Vyhodnocením tohoto kinetického modelu plyne, že rychlost tvorby produktu je:

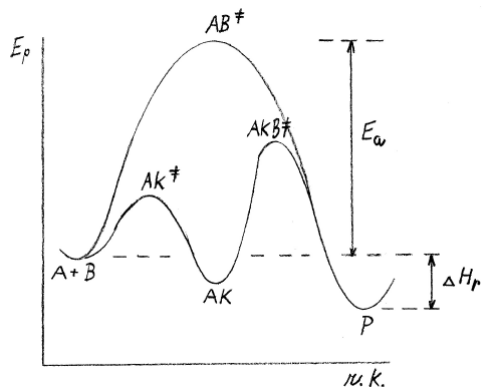
$$d[\text{prod}]/dt = k_2[AK][B]$$

Změna koncentrace intermediátu AK v ustáleném stavu je nulová (steady-state approximation):

$$d[AK]/dt = k_1[A][K] - k_2[AK][B] = 0$$

takže rychlost vzniku produktu  $d[\text{prod}]/dt = k_1[A][K]$  je závislá na rychlostní konstantě vzniku intermediátu AK. Tato rychlostní konstanta pak v sobě zahrnuje aktivační energii  $E_a$  tohoto intermediátu. Vztah mezi rychlostní konstantou, aktivační energií a teplotou popisuje Arrheniova rovnice:  $k = A \cdot \exp(-E_a/RT)$ .

Graficky je možno popsané procesy znázornit na energetickém diagramu v Obr. 1, kde abscisou je tzv. reakční koordináta.



Obr. 1 Potenciálové energetické křivky nekatalyzované a katalyzované reakce  $A + B$

Katalýza je tedy proces, kdy chemickou reakci urychlíme přidávkem menšího množství jiné látky, jejíž obsah je na konci procesu nezměněn.

V tzv. katalytickém cyklu katalyzátor reaguje s jednou ze složek reakční směsi a produkt této reakce reaguje se složkou druhou za vzniku žádaného produktu a zpětné obnovy katalyzátoru, který je pak na konci procesu od produktu fyzikálně separován.

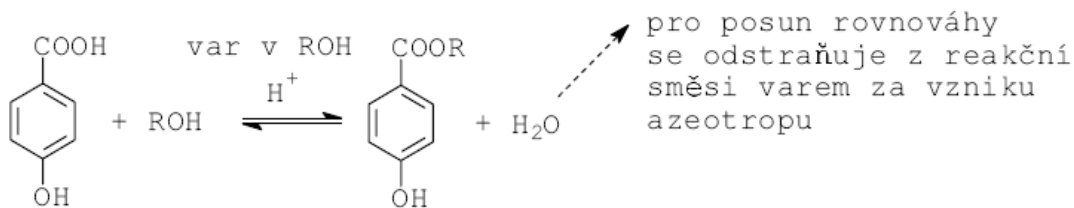
Katalýza nezmění rovnovážné koncentrace u rovnovážných reakcí, protože urychlí stejnou měrou obě reakce (doprava i doleva).

Katalýzu lze rozdělit na homogenní a heterogenní.

### 1. Homogenní katalýza

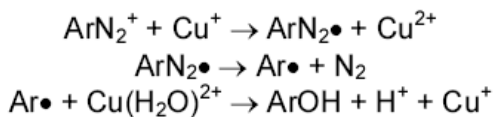
Homogenní katalýza znamená, že všechny složky včetně katalyzátoru jsou ve stejné (kapalné) fázi. Podle typu katalytické reakce rozdělujeme katalyzátory na acidobasické, oxidačně-redukční a kovokomplexní.

Příkladem homogenní acidobasické katalýzy je např. esterifikace 4-hydroxybenzoové kyseliny alkoholy (MeOH až BuOH) za kyselých katalýz cca 5% kyselinou sírovou na tzv. parabeny (Obr. 1.1), což jsou ochranné prostředky používané v kosmetice.



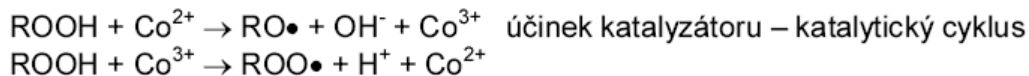
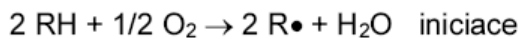
Obr. 1.1 Příprava parabenů

Příkladem redox katalýzy je syntetická metoda náhrady diazoniové skupiny skupinou hydroxylovou metodou termální dediazotace ve vodně kyselém prostředí za účasti měďnaté sole jako katalyzátoru (Obr. 1.2).



Obr. 1.2 Cohenova metoda hydroxyl-dediazotace

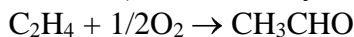
Mnohé oxidace v kapalné fázi vzdušným nebo čistým kyslíkem používají jako katalyzátor rozpustné  $\text{Co}^{2+}$  sole (např. naftenát kobaltnatý). Mechanismus jejich působení spočívá v tom, že kontrolovaně rozkládají hydroperoxydy na radikály a prodlužují tak propagační cyklus (Obr. 1.3).



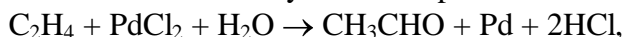
Obr. 1.3 Oxidace uhlovodíků za účasti solí  $\text{Co}^{2+}$

Kobaltnatou sloučeninu lze poměrně snadno převádět na kobaltitou pouhou oxidací vzduchem. Protože žádané reakce potřebují kyslík, často se tyto oxidace provádějí za tlaku, aby se zvýšila koncentrace rozpuštěného plynu.

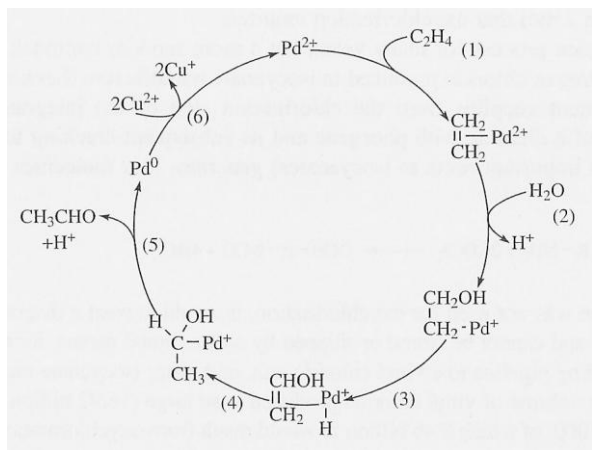
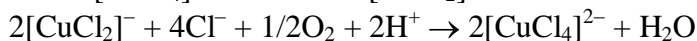
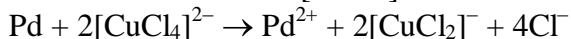
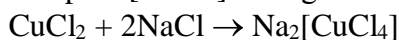
Dalším příkladem homogenní redox katalýzy je tzv. Wackerův proces oxidace ethylenu (Obr. 1.5) na acetaldehyd, dnes se již tento proces používá málo:



Reakce alkenů s katalyzátorem v první fázi katalytického cyklu probíhá dle rovnice:



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

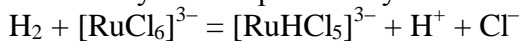


Obr. 1.5 Parshallův katalytický cyklus oxidace ethylenů Wackerovým procesem

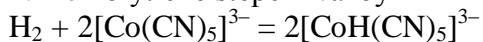
Je vidět, že k hydrogenaci dochází přes hydrido-komplex. Vzniklý acetaldehyd se uvolňuje kyselinou a komplex [Pd] se zpětně oxiduje výše popsaným způsobem.

Jiným typem homogenní katalýzy je reakce za účasti koordinační sloučeniny jako katalyzátoru. Ta zahrnuje tři různé mechanismy, které lze ukázat na příkladu hydrogenací vodíkem (resp. hydridovým aniontem). Ve všech těchto případech je vodík v komplexech jako aniont  $\text{H}^-$ .

1. Heterolytické štěpení vazby H–H



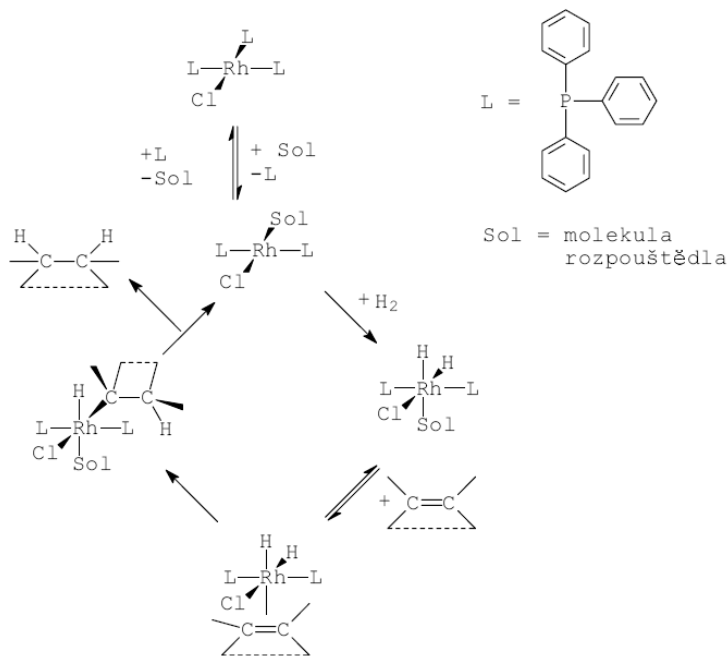
2. Homolytické štěpení vazby H–H



3. Inerce (rhodium se oxiduje z 1+ na 3+)



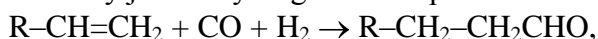
Příkladem homogenní katalýzy za účasti kovokomplexního katalyzátoru je hydrogenace alkenů Wilkinsonovým katalyzátorem komplexu  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ , kde se využívá schopnosti  $\text{Rh}^+$  vytvářet s vodíkem hydridové komplexy a také koordinovat alkeny prostřednictvím jejich  $\pi$ -vazby.



Obr. 1.4 Katalytický cyklus hydrogenace cykloalkenu

Katalytický cyklus je ukázán na Obr. 1.4. 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  $\text{H}_2$  za vzniku oktaedrického hydridového komplexu, kde  $\text{Rh}^+$  (poskytl dva elektrony:  $\text{Rh}^+ \rightarrow \text{Rh}^{3+}$ ) je 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 vodíky se váží na alken.

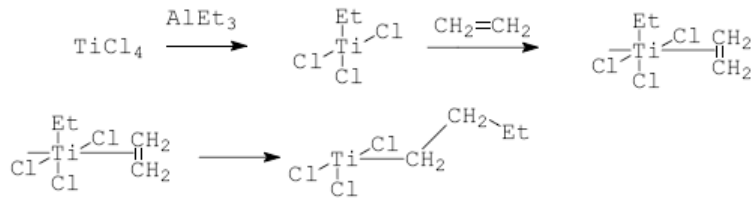
Podobný komplex  $[\text{RhCO}(\text{PPh}_3)_3]$  se používá při hydroformylacích, kde katalytický cyklus je obdobný jako u hydrogenačního procesu:



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

Dalším důležitým příkladem homogenní katalýzy je polymerace alkenů za katalýzy směsí  $\text{TiCl}_4$  s  $\text{AlEt}_3$ , tj. Ziegler-Natova katalyzátoru. Modifikací katalyzátorů lze získat stereo-regulované polymery téměř od všech alkenů typu  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}$  (Obr. 1.6).

Reakcí  $\text{TiCl}_4$  s  $\text{AlEt}_3$  vzniká nerozpustný  $\text{TiCl}_3\text{Et}$  (z tohoto pohledu se nejedná o homogenní katalýzu), na který se koordinuje prostřednictvím  $\pi$ -vazby ethylen. Potom dochází k přesmyku a inserci alkenu mezi atom titanu a již vázaný alkyl. Uvedený děj se stále opakuje.



Obr. 1.6 Mechanismus polymerace ethylenu za Ziegler-Natovy katalýzy

## 2. Heterogenní katalýza

Průmyslově stejně důležitá je heterogenní katalýza, kdy katalyzátor je ve fázi tuhé, zatímco reakční směs je ve fázi kapalné nebo plynné.

V současnosti lze konstatovat, že asi 70% všech vyráběných chemikálií je připravováno za účasti katalyzátoru. Následující tabulka 2.1 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

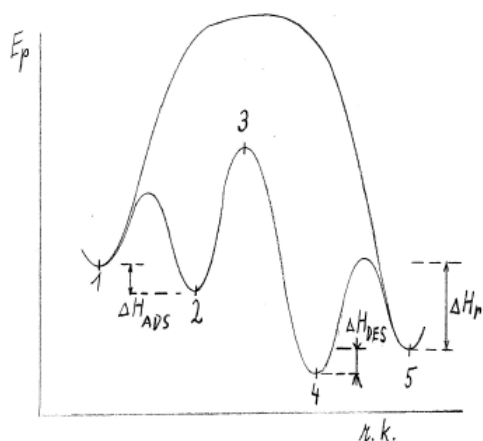
Petrochemický průmysl

Kat. krakování	Zeolity, amorfni aluminosilikáty	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 amorfni nosičích, kovy na na molekulárních sítech	13
Alkylace	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> HF	39 6,7

V roce 1978 byla v USA spotřeba  $1.67 \times 10^8$  t rozličných katalyzátorů, v roce 1985 se v USA spotřebovalo katalyzátorů za  $1.3 \times 10^9$  USD a roční růst spotřeby je odhadován na 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 intermediátu, reakce intermediátu s druhou složkou za vzniku produktu a desorpce vzniklých produktů. Reakcí jedné z komponent s katalyzátorem se sníží aktivační energie celého procesu (Obr. 2.1).



Obr. 2.1 Potenciálové energetické křivky nekatalyzované a heterogenně katalyzované reakce. 1. výchozí látky (reaktanty), 2. adsorbované reaktanty, 3. adsorbovaný aktivovaný komplex, 4. adsorbované produkty, 5. produkty

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.



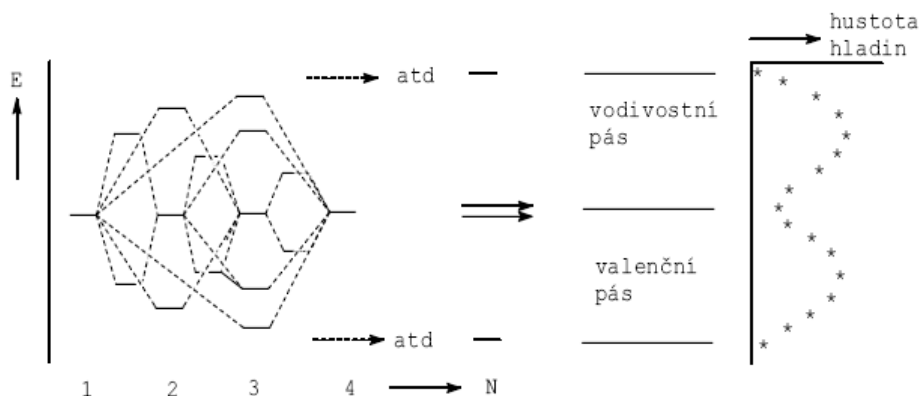
Působení heterogenního katalyzátoru je dáno chemií a fyzikou pevné fáze. Byla vyvinuta celá řada teorií vysvětlujících heterogenní katalýzu (teorie metastabilních meziproductů, teorie chyby krystalové mřížky, teorie aktivních center, elektrické vlastnosti kovů a polovodičů) a také spojení různých teorií 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,  $H^+$ , nebo elektronu  $e^-$  nebo přeskupením vazeb. Protože reakce se odehrává na povrchu katalyzátoru, je rychlost reakce ovlivněna přenosem hmoty a tepla k povrchu katalyzátoru a difusními procesy v pórech katalyzátoru (pokud existují). Na rozdíl od homogenní katalýzy mohou být tyto transportní procesy rychlost určujícím krokem celé reakce.

**Geometrické poměry.** V heterogenní katalýze se ukazuje, že katalytická aktivita úzce souvisí s uspořádáním atomů na povrchu krystalu (částice) katalyzátoru. V roce 1925 se zrodila teorie tzv. aktivních center, což jsou v podstatě „chyby“ v krystalové mřížce, hrany, trhliny nebo cizorodé atomy (nečistoty). Ukazuje se, že různé krystalové modifikace katalyzátoru mají různé katalytické aktivity. Geometrické efekty jsou spojeny s tzv. strukturně citlivými a strukturně necitlivými reakcemi. U prvního typu reakcí aktivita katalyzátoru závisí na jeho dispersitě nebo velikosti krystalů. Strukturně citlivé reakce vyžadují součinnost minimálně čtyř kovových center vyššího koordinačního čísla, zatímco strukturně necitlivé reakce vyžadují účast pouze jednoho, maximálně dvou center. Například hydrogenolýza ethanu je strukturně citlivá, zatímco hydrogenace ethylenu nebo benzenu na Pt patří mezi strukturně necitlivé reakce.

**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 nebo polovodičovým katalyzátorem vede k tvorbě reaktivních radikálů nebo 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). Překryvem dvou atomových orbitalů vzniká jeden MO vazebný a jeden MO antivazebný. V tuhých látkách (např. v kovech) překryv velkého počtu atomových orbitalů vede ke vzniku systému MO s blízkou energií, které tvoří prakticky kontinuální pás, který pokrývá určitou oblast energie (Obr. 2.2).



Obr. 2.2 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 a každá hladina obsahuje

maximálně 2 elektrony. Nejvyšší plně obsazenou hladinu dovoleného pásu nazýváme Fermiho hladinou ( $E_F$ ), jejíž energie závisí také na teplotě látky. Z její hodnoty při  $T = 0 \text{ K}$  lze odvozovat základní závěry o některých fyzikálních vlastnostech daných látek.

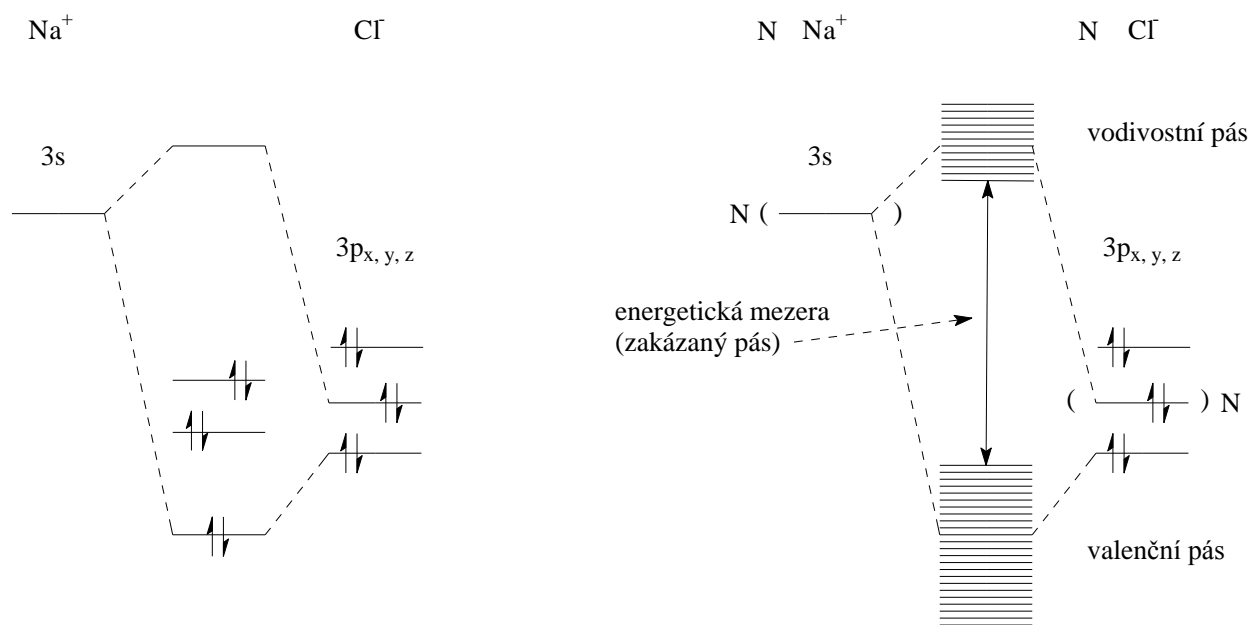
Při teplotách nad absolutní nulou je důležité zaplnění vyšších hladin, které jsou při  $0 \text{ K}$  prázdné. Celkové rozdělení elektronů v dovoleném pásu je popsáno Fermiho-Dirackovým zákonem, který zvažuje vliv rostoucí teploty na obsazení hladin elektrony při zachování Pauliho principu.

Matematické vyjádření této rozdělovací funkce má tvar:

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

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

Zatímco u kovů vazebné hladiny ( $MO_v$ ) obsazené elektrony a antivazebné hladiny ( $MO_a$ ) vytvoří dva na sebe „nalepené“ pásy, u izolantů a polovodičů mezi valenčním pásem a vodivostním pásem je energetická mezera, tzv. zakázaný pás (Obr. 2.3).



Obr. 2.3 Diagram MO molekuly NaCl a pásový diagram krystalu NaCl

U polovodičů, kde  $\Delta E < 3 \text{ eV}$ , při excitaci elektromagnetickým zářením nebo vyšší teplotou lze převést elektron do vodivostního pásu a způsobit tak elektrickou vodivost. U izolantů, kde je energetická mezera  $\Delta E > 5 \text{ eV}$ , nestačí zvýšená teplota k tomu, aby elektron z valenčního pásu byl excitován do vodivostního pásu a způsobil tak elektrickou vodivost.

### 2.1.1 Vlastní (vnitřní) polovodiče

Ve vlastních polovodičích je zakázaný pás tak úzký ( $\Delta E < 3 \text{ eV}$ ), že se tyto látky chovají jako izolanty pouze při teplotách blízkých  $0 \text{ K}$ . Fermiho-Dirackovo 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: (i) ve vodivostním pásu se objevují mobilní elektrony, (ii) 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 posunováním 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 ( $E_a = 1/2\Delta E$ )

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E/2kT)$$

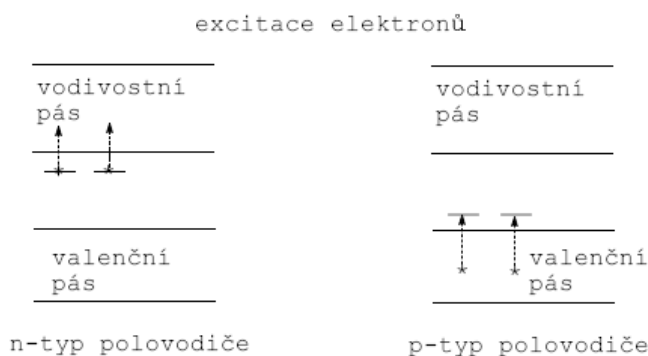
Uvedený vztah lze využít při určování energie zakázaného pásu z teplotní závislosti elektrické vodivosti.

### 2.1.2 Nevlastní (příměsově) polovodiče

Počet elektronových nosičů může být v látkách typu vlastních polovodičů zvýšen tím, že se velmi malá část atomů prvku nahradí atomy s vyšším nebo nižším počtem valenčních elektronů.

Koncentrace dopujících prvků je velmi nízká (1 atom dopantu 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 arzenu, které mají o jeden elektron více. Po vytvoření čtyř vazeb s okolními atomy zbude na atomu arzenu 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 (Obr. 2.4). Již poměrně malý tepelný impuls stačí na převedení elektronů z těchto donorových hladin (DH) do pásu vodivostního. Nositeli proudu jsou v takových polovodičích elektrony a látky jsou polovodiči typu n (negativní).



Obr. 2.4 Pásový model nevlastního polovodiče

Jiná situace nastane, když je část atomů křemíku nahrazena v krystalu atomy boru s menším počtem valenčních elektronů. 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. Malým deficitem atomů kyslíku lze z některých oxidů přechodných kovů (ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) vytvořit polovodiče typu n. Polovodiče typu p lze zase získat z obdobných oxidů (Cu<sub>2</sub>O, FeO, FeS) tím, že se malá část atomů kovu převede do vyššího oxidačního stupně.

## 2.2 Typy katalyzátorů

Katalyzátory používané v heterogenní katalýze mohou být hladké částice (krystaly) anebo porézní materiál. V katalyzovaných procesech mají čtyři základní vlastnosti: (i) aktivitu, (ii) selektivitu, (iii) dobu života a (iv) mechanickou odolnost.

**Aktivita a selektivita katalyzátoru.** Celková aktivita katalyzátoru je v podstatě pozorovaná rychlostní konstanta vztažená na jednotkový objem reaktoru a je ovlivněna několika faktory:  
 $k_v = (1 - \varepsilon) \cdot k_s \cdot O_v \cdot a \cdot \varphi$

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 (počtem aktivních center).

Ke katalyzátoru se často přidávají další látky jako:

1. Modifikátory. Jsou to substance, které se přidávají ve velkém množství a slouží ke stabilizaci aktivní fáze (ve smyslu tuhé fáze) anebo ke vzniku nové fáze nebo mřížkové struktury.
2. Aktivátory (promotory) nebo inhibitory. To jsou látky, které se přidávají do katalyzátoru v malém množství, obvykle okolo 0.1 % a které ovlivňují elektronické nebo acidobasické vlastnosti katalyzátoru. Aktivátory (např. K<sub>2</sub>O v Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) zvyšují basickou aktivitu. Inhibitory naopak snižují aktivitu a možnost vedlejších reakcí a zvyšují tak selektivitu procesu. Nežádoucími inhibitory jsou tzv. katalytické jedy, jež snižují aktivitu katalyzátoru i jeho selektivitu.

Stupeň využitelnosti  $\varphi < 1$  zohledňuje transporty hmoty nebo tepla k povrchu katalyzátoru, tj. k aktivním centrům. Je tím větší, čím větší je poměr rychlosti transportu hmoty vůči rychlostní konstantě. Je hlavně ovlivněn teplotou, tlakem a přídatkem plynných nebo kapalných inertů do reakční směsi. Závisí také na tvaru katalyzátoru, zda-li se jedná o kuličky, kroužky, apod., na porozitě katalyzátoru a velikosti pórů a jejich rozdělení co do velikosti. Například pro nevratnou monomolekulární izotermní reakci katalyzovanou katalyzátorem ve formě tablet platí:

$$\varphi = \frac{\operatorname{tgh} v}{v}, \text{ kde } v = R \sqrt{\frac{k_s O_v a}{D_{ef}}} \quad R = \frac{V_k}{O_a} = \frac{\text{objem částic}}{\text{vnější povrch částic}}$$

Přičemž efektivní difusní koeficient je  $D_{ef} \approx P^2 D$ , kde P je porozita a tgh je hyperbolický tangens.

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

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

Z hlediska velikosti pórů lze rozlišit tzv. ultrapóry ( $\leq 0.5$  nm), mesopóry ( $\leq 2$  nm) a makropóry ( $> 50$  nm). U čistě krystalických katalyzátorů je pak  $O_v$  dán geometrickým povrchem. U kubické krystalové mřížky a kuličkového tvaru je  $O_v = 6/\text{průměr krystalů}$ .

**Doba života (stabilita) katalyzátoru** může být ovlivněna mnoha faktory:

1. Sintrování, tavení. Při výrobě nesmí být překročena určitá daná teplota, protože jinak by mohlo dojít k tzv. sintrování eventuelně, při ještě vyšší teplotě, až k tavení. Sintrování je rekrytalizace na větší krystaly nebo spékání krystalů: u porézních materiálů tím dochází k likvidaci pórů. Výsledkem je drastické snížení specifického povrchu a v podstatě k zastavení katalýzy.
2. Zanášení katalyzátoru. Jedná se především o reakce za účasti uhlovodíků, kdy za vyšších teplot se usazují na povrchu těžké uhlíkové depozity, tzv. úsady, které deaktivují katalyzátor. Tyto depozity lze někdy odstranit mírným zvýšením reakční teploty. Obvykle se katalyzátor regeneruje spálením těchto nánosů v proudu směsi kyslíku s inertem.
3. Otrávení katalyzátoru. Jedná se o adsorpci stop S, As, Se, Te, Pb nebo Sb na aktivní centra a tím likvidaci jejich aktivity.
4. Chemické efekty. Stopy nečistot v reakční směsi mohou oxidovat nebo redukovat katalyzátor.

**Mechanická odolnost katalyzátoru** je především požadována u reakcí probíhajících ve fluidních reaktorech. Pokud je katalyzátor citlivý na ořez a jiné mechanické vlivy, musí být používán v reaktorech pouze s pevným ložem. Mechanické vlastnosti lze zlepšit nanesením katalyzátoru na nosič.

### 2.2.1 Kovy, slitiny a intermetalické sloučeniny

Podle vazebné teorie jsou u kovů v pevném stavu „core“ (jádra plus uzavřená elektronová slupka) uspořádána do krystalové mřížky a valenční elektrony jsou víceméně „volně“ rozprostřené po celém krystalu. Katalyticky aktivní přechodné kovy mají postupně zaplňované valenční d-orbitály, kde kovalentní vazba mezi atomy kovu v mřížce je vytvářena hybridními dsp-orbitály (Paulingova teorie). Tyto hybridní orbitály lze charakterizovat tzv. mírou účasti d-elektronů v orbitalech (%d charakterem). Čím větší je tento %d charakter, tím pevnější je vazba kov–kov a tím menší je 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. Nezaplněné d-pásky (d-díry) znamenají mnoho nezaplňovaných kvantových stavů d-pásů. Hydrogenační aktivita kovů VIII skupiny může být vykládána jako snaha zaplnit tyto d-hladiny nelokalizovanými elektrony adsorbátu.

V souhlase s pásovým modelem, charakter „d-díry“ může být změněn tvorbou slitin nebo 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 (neobsazených) kvantových stavů než samotný původní kov.

Kovový charakter elementu je charakterizován elektronegativitou, všechny kovy jsou málo elektronegativní a reagují rychleji nebo 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 používají pouze ty, které za redukčních podmínek tvoří lehce redukovatelné oxidy (tabulka 2.2). Nejméně elektronegativní

kovy, které tvoří stabilní oxidy jsou pro redox reakce nepoužitelné (např. oxidy alkalických kovů).

Tabulka 2.2 Kovy, které tvoří nestabilní (lehce redukovatelné) 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. Aktivita se zvyšuje od leva doprava v periodách 4 až 6 až po skupinu kovů VIIIA, pak klesá (tabulka 2.3).

Tabulka 2.3 Relativní katalytické aktivity kovů

Hydrogenace ethylenu	Rh, Ru > Pd > Pt > Ni > Co, Ir > Fe > Cu, Ag, Au na SiO <sub>2</sub>
Hydrogenolýza ethanu	Os, Ru > Ni, Rh, Re, Ir, Co > Fe > Pd, Pt > Cu, Ag, Au
Štěpení C <sub>4</sub> uhlovodíků v přít. H <sub>2</sub> O 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

Katalytickou aktivitu kovu lze ovlivnit tvorbou slitin. Například přidavek kovů ze skupiny Ib (tj. Cu, Ag, Au) k Ni, Pt a Pd snižuje jejich hydrogenační aktivitu. Slitina dvou přechodných kovů často vykazuje maximum aktivity v závislosti na složení.

Nosiče katalyzátorů. Pomocí nosičů se docílí lepšího specifického povrchu a správného geometrického tvaru.

Selektivita. Lze ji ovlivnit třemi způsoby:

(i) Parciální inhibicí pomocí katalytického jedu. Například přidavek malého množství dichlorethanu do plynného ethylenu při jeho oxidaci na oxiran na Ag velmi sníží totální oxidaci na CO<sub>2</sub>. Dimethylsulfoxid působí na Pd-katalyzátory při hydrogenaci směsi alkenů a alkinů tak, že se přednostně hydrogenují alkeny.

(ii) Tvorbou slitin s aktivními nebo inaktivními kovy nebo polovodiči nanesenými na nosiči. Například přidavkem Zn k Pd-katalyzátoru se docílí selektivní hydrogenace zbytkového acetyleny v ethylenu, aniž by byl hydrogenován ethylen.

(iii) Přidavkem oxidů jako aktivátorů nebo inhibitorů. Například malý přidavek oxidů alkalických kovů (0.01 molárních %) k Ag katalyzátoru zlepšuje selektivitu při oxidaci ethylenu.

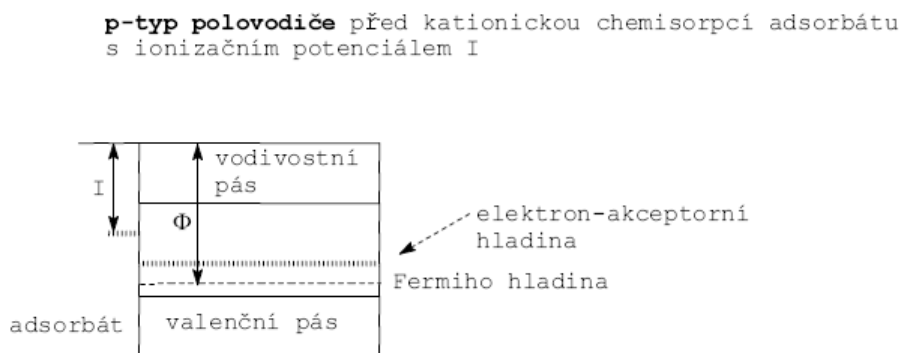
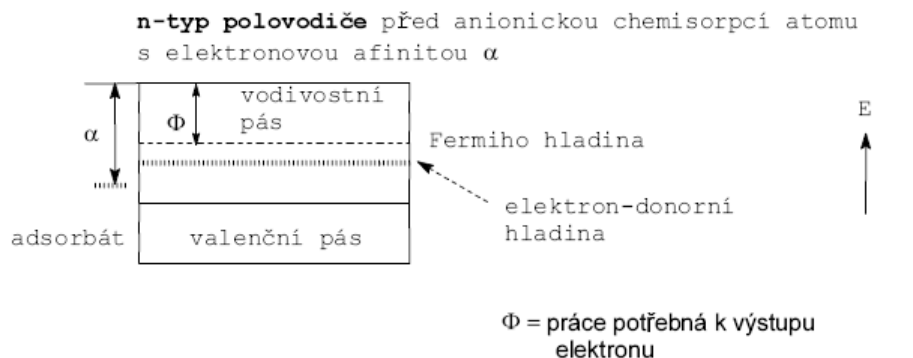
Intermetalické sloučeniny. Pro přípravu intermetalických sloučenin, které disociativně absorbují vodík a mají zajímavé redukční vlastnosti při hydrogenaci olefinů nebo isomeraci alkanů se používají kovy vzácných zemin a aktinoidů. Jsou to kombinace kovů například FeTi, LaNi<sub>5</sub>, CeCo<sub>3</sub>.

### 2.2.2 Polovodiče

Jako polovodivé katalyzátory se v technologii používají oxidy nebo sulfidy kovů.

Oxidy hrají v heterogenní katalýze významnou roli. p-Typ polovodiče (například nestechiometrický Ni<sub>1-x</sub>O) má „volné“ kladné díry, které v krystalu nad valenčním pásem vytvářejí elektron-akceptorní hladinu. n-Typ polovodiče (například nestechiometrický Zn<sub>1-x</sub>O) má „volné“

elektrony, které vytváří na povrchu krystalu nad valenčním pásem elektron-donorní hladinu. Pásové diagramy a princip adsorpce na obou typech polovodičů jsou znázorněny na obrázku 2.5.



Obr. 2.5 Princip adsorpce na povrchu polovodiče

V tabulce 2.4 jsou ukázány nejpoužívanější stabilní oxidy, které slouží jako základ pro polovodivé katalyzátory a nosiče. Izolátory se používají jako nosiče nebo jako acidobasické katalyzátory.

Tabulka 2.4 Pevné oxidy

Izolátory Oxidy nepřechodných prvků	Polovodiče			Oxidy nepřechodných prvků
	Oxidy přechodných prvků			
	n-typ	p-typ	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>

CuO a další polovodiče n-typu vykazují často vysokou oxidační aktivitu, která je ale nižší než u čistých kovů jako jsou Pt, Pd nebo Ag. V následující tabulce 2.5 jsou uvedeny katalytické aktivity pro jednoduché oxidační reakce.

Tabulka 2.5 Katalytické aktivity jednoduchých oxidů kovů v oxidačních reakcích

Reaktant	Oxidy - pořadí
H <sub>2</sub>	Co>Cu>Mn>Ni>Fe>Zn>Cr>V>Ti
NH <sub>3</sub>	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

Čím vyšší je aktivita polovodivého katalyzátoru tím nižší je energie potřebná pro odtržení prvního kyslíkového atomu z mřížky oxidu kovu.

Nejvyšší redukční aktivity mají oxidy VI. skupiny periodické tabulky (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>), zvláště jsou-li ve formě tuhých roztoků s Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

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

$$\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{kov} = \text{oxid} + \text{H}_2$$

Oxidy přechodných kovů katalyzují oxidační reakce, dehydrogenace, dekarboxylace, dekarbonylace a krakování. V následující tabulce 2.6 jsou uvedeny selektivity oxidů v jednotlivých reakcích. Odstupňovaná selektivita se dá vysvětlit buď rozdíly v elektronegativitě, iontovém potenciálu kovových iontů, nebo v odstupitelnosti kyslíku z mřížky oxidu. Další oxidace parciálně oxidovaných produktů je tím nepravděpodobnější, čím větší je energetický rozdíl mezi odstraněním prvního a druhého (resp. třetího) atomu kyslíku.

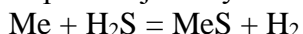
Přechodné kovy ve vyšších oxidačních stupních jsou často oxidačně aktivnější, ale méně selektivní než oxidy v nižších oxidačních stupních.

Tabulka 2.6 Selektivita jednotlivých oxidů v některých procesech

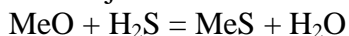
Oxidace propylenu na akrolein	MoO <sub>3</sub> >Sb <sub>2</sub> O <sub>4</sub> >V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> >TiO <sub>2</sub> = Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> > SiO <sub>2</sub> >WO <sub>3</sub> .Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Katalytické krakování C <sub>4</sub> parafinů za přítomnosti vodní páry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

Sulfidy kovů. Mají polyfunkční katalytické vlastnosti díky tomu, že jsou to polovodiče a zároveň mají kyselé vlastnosti. Proto se používají u redox-reakcí a také pro kyselé katalyzované reakce jako jsou isomerace, krakování a 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 H<sub>2</sub>S (1 objemové %) převádí kovy jako Ni, Co, Fe, W a Mo na nejnižší sulfidy Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>, Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>, FeS, MoS<sub>2</sub> a WS<sub>2</sub>. V přítomnosti vodní páry se ustaví následující rovnováha:



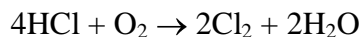


Ve srovnání s ostatními typy katalyzátorů jsou sulfidické málo citlivé na katalytické jedy (s výjimkou sloučenin arsenu) a deposity. Sulfidy kovů jako Ni/Mo, Ni/Co, Ni/W na nosiči  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  se používají jako hydrogenační a hydro-krakovací katalyzátory. Hlavní použití je v odsílení zemního plynu a nafty před dalším zpracováním. Dále například sulfidy vzácných kovů se používají tam, kde jiné katalyzátory nefungují. Jedná se například o hydrogenace nitroskupiny ve sloučeninách obsahujících síru, nebo při selektivní hydrogenaci  $\text{Ar-S-S-Ar}$  na  $\text{ArSH}$ .

### 2.2.3 Anorganické sole

Do této skupiny patří hlavně chloridy, sírany a fosfáty.

Chloridy. Zvláště chloridy kationů 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 například  $\text{KCl}$  se přidává k  $\text{CuCl}_2$  za tvorby pseudo-tetraedrických iontů  $\text{CuCl}_4^{2-}$ , přičemž se nejen zamezí „těkavosti“  $\text{CuCl}_2$ , ale také se zvýší adsorpce  $\text{O}_2$  na povrchu katalyzátoru při oxychloračních procesech. Tak například „DEACON“ způsob oxychlorace uhlovodíků je vysoce účinný tím, že „zpracovává“ i odpadající  $\text{HCl}$  oxidační reakcí:



Aktivita chloridů kovů při oxidaci  $\text{HCl}$  na  $\text{Cl}_2$  klesá v řadě



Těkavosti chloridů se zamezí také jejich nenesením na nosič, například  $\text{CuCl}_2$  na křemelinu nebo  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1-20 %  $\text{CuCl}_2$ ). Mezi  $\text{Cu}^{2+}$  a atomy kyslíku nosiče se přitom tvoří koordinační vazby. Chlorid hlinitý je nejpoužívanějším katalyzátorem ze skupiny  $\text{MeCl}_3$ ,  $\text{Co}$  do vodivosti se jedná o izolant. Jako Lewisova kyselina katalyzuje isomerace, alkylace, přesmyky a polymerace. Příkladem mohou být výroby ethylbenzenu, adamantanu apod.

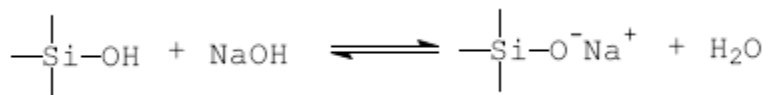
Sírany a fosfáty. Sírany hliníku a mědi fungují jako nenaprotonované kyseliny a způsobují isomeraci dvojně vazby.

$\text{K}_2\text{SO}_4$  se přidává k  $\text{V}_2\text{O}_5$  například při oxidaci naftalenu na ftalanhydrid. Předpokládá se, že princip funkce je v tvorbě roztaveného filmu síranu draslíku a vanadu na povrchu částic  $\text{V}_2\text{O}_5$ .  $\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$  je dobře známý kyselý katalyzátor. Prakticky se příliš nepoužívá, protože jej lze nahradit zeolity. Jedná se o mikroporesní krystalický materiál, který má póry a vnitřní kanálky jejichž velikost umožňuje ovlivňovat selektivitu reakcí.

### 2.2.4 Pevné kyseliny a báze (isolátory)

Pevné oxidy 3. periody ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  a  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) jsou z hlediska vodivosti izolátory a představují řadu od basického ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) přes amfoterní až po kyselý ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ). Oxidy vyšších period se chovají podobně.

V mřížce  $\text{SiO}_2$  je každý kationt  $\text{Si}^{4+}$  obklopen tetrahedrálně čtyřmi koordinovanými aniony  $\text{O}^{2-}$ . Na rozích a hranách krystalu se ale nacházejí  $\text{O}^{2-}$  aniony, které utváří síť negativních nábojů, které jsou přístupné protonům, takže se na povrchu krystalu utvoří soustava  $-\text{OH}$  skupin. Z toho plyne, že povrch krystalu se chová jako slabá kyselina (Obr. 2.6).



Obr. 2.6 Rovnováha na povrchu krystalu SiO<sub>2</sub> ve vodně-alkalickém prostředí

Obdobně se chová Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Silnější kyselosti lze dosáhnout kombinací dvou oxidů, kde oba zúčastněné kationy mají buď rozdílná koordinační čísla a nebo mají jiný oxidační stupeň. Lze tak připravit katalyzátor s odstupňovanou aciditou (tabulka 2.7).

Tabulka 2.7 Acidita 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

Z tabulky 2.7 je vidět, že směsný oxid Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 94:6 má stejnou kyselost jako 90 % kyselina sírová.

Velký technický význam mají přírodní a syntetické aluminosilikáty, zvláště pak tzv. zeolity. 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 jednovazný alkalický kov (n = 1) nebo dvojevazný kov (n = 2) alkalických zemin. Krystalická mřížka zeolitů má rohy obsazeny SiO<sub>4</sub><sup>-</sup> a AlO<sub>4</sub><sup>-</sup>.

Kationy, které vyrovnávají záporné náboje mohou být často redukovány na kov a získá se tak extrémně vysoký stupeň disperse aktivních kovových center.

Kovové kationy mohou být odstraněny z mřížky působením NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (tzv. dekationisace) a následněm zahřátí. V této formě jsou zeolity pevnými Bronstedtovými a Lewisovými kyselinami. Nejpoužívanější zeolity jsou ve dvou formách: (i) zeolity X, kde poměr SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> je 2-3 a (ii) zeolity Y, kde poměr SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> je 3-6.

Zeolity mají krystalickou mřížku kubicko-oktaedrickou, která může tvořit řady struktur. Zeolity obsahují charakteristické kanálky a dutiny (kavity) definovaných velikostí a prostorově pravidelně uspořádaných. Tvoří prostorové síto s průměrem otvorů 0.3-1 nm a jejich skvělou vlastností je „tvarová“ selektivita, způsobená velikostí a tvarem kanálků a kavit.

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

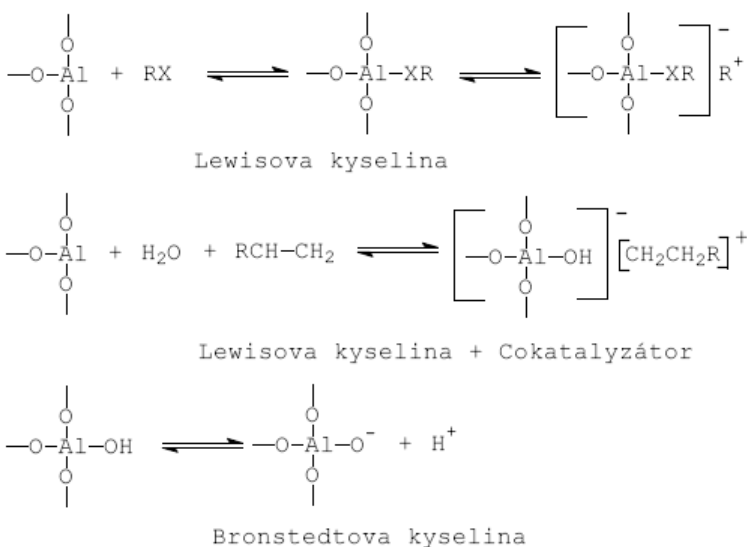
Následující tabulka 2.8 poskytuje stručný přehled použití zeolitů v petrochemii.

Tabulka 2.8 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 Obr 2.7 je ukázána funkce tuhých kyselin. Jako tuhé kyseliny jsou:

- (i) málo těkavé kyseliny (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) na porézním nosiči,
- (ii) pevné anorganické kyseliny a jejich částečně nebo zcela dehydratované produkty (alumosilikáty, aluminotitanáty, oxidy křemíku, hliníku, titanu a wolframu),
- (iii) syntetické organické iontoměniče (kation-aktivní)
- (iv) soli kyslíkatých minerálních kyselin, především těžkých kovů (fosfáty, obzvláště primární a sekundární, sulfáty, wolframáty a cínatany),
- (v) halogenidy trojmocných kovů na porézním nosiči,
- (vi) zeolity v dekationizované formě nebo po výměně kationů alkalických kovů a kovů alkalických zemin za kationy těžkých kovů.



Obr. 2.7 Příklad mechanismu působení pevných kyselin

Tuhými bazickými katalyzátory jsou:

- (i) pevné anorganické báze (oxidy a hydroxidy alkalických kovů a kovů alkalických zemin bez nosiče nebo na nosiči, amidy alkalických kovů a kovů alkalických zemin),
- (ii) iontoměniče (anionické),
- (iii) karbonáty, karbidy, sulfidy, nitridy, silikáty alkalických kovů a kovů alkalických zemin.

Báze se příliš nepoužívají. Jejich nejdůležitější oblasti použití jsou:

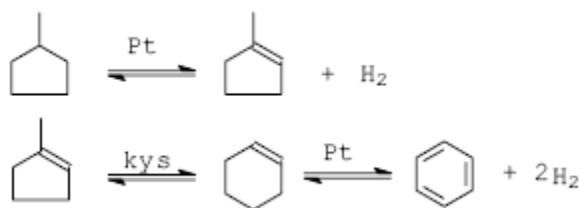
- (i) kondensace acetonu na diacetonalkohol katalyzovaná  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  nebo  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  na nosiči,
- (ii) přeměna methylcyklopentenu na methylcyklopentadien katalyzovaná Na,
- (iii) dimerisace propenu na 2-methylpenten katalyzovaná alkalickými kovy nebo jejich hydridy nebo amidy,
- (iv) polymerace butadienu katalyzovaná Na

### 2.2.5 Bifunkční katalyzátory

Mnoho průmyslových procesů v sobě zahrnuje sekvenci reakčních kroků, při kterých vznikají různé reakční intermediáty. Z toho plyne, že je třeba použít různých katalyzátorů. Nejčastější kombinace bývá redox a acidobasická katalýza. V takových případech se používají bifunkční nebo polyfunkční katalyzátory, které urychlují všechny reakční kroky.

Příkladem je isomerace aklanů (například n-butanu), která probíhá přes karbokationty. Tvorba karbokationtů ale vyžaduje malé množství alkenů v reakční směsi. Z toho plyne, že isomerace vyžaduje dehydrogenační katalyzátor pro tvorbu alkenů, kyselý katalyzátor pro tvorbu karbokationtů a hydrogenační katalyzátor. Dehydrogenace a hydrogenace se provádí na metalických katalyzátorech.

Katalytické reformování a hydrogenační krakování také zahrnují jako jeden z reakčních kroků tvorbu olefinů. Důležitá reakce v reformování benzínů je konverze alkylycyklopentanů 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, fungují také jako hydrogenačně-dehydrogenační katalyzátory.

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

### 2.2.6 Organické iontoměniče

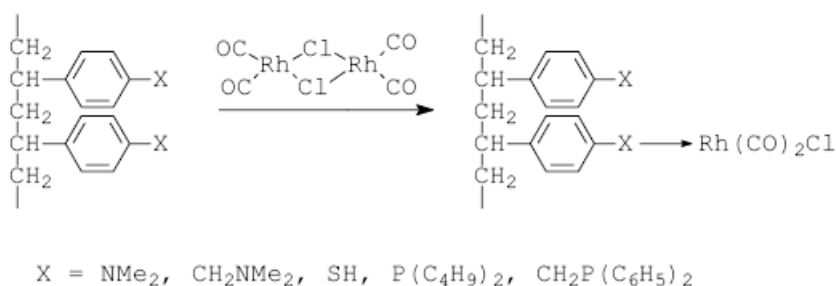
Jedná se o částečně spojené řetězce polymerů (cross-linked chain polymers), které obsahují specifické ionogenní skupiny, příkladem může být polymerní řetězec styrenový nebo divinylbenzenový. Kationické iontoměniče mají sulfoskupiny ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ), které jsou velmi silnými kyselinami. Anionické iontoměniče obsahují kvarterní amoniové skupiny ( $-\text{NR}_3^+\text{OH}^-$ ), které se chovají jako silné báze. Tyto iontoměniče katalyzují reakce podobně jako  $\text{H}^+$  nebo  $\text{OH}^-$  v homogenní acidobasické katalýze. Katalytická aktivita iontoměniče primárně závisí na síle kyselých nebo basických skupin. Dále pak samozřejmě na porositě katalyzátoru, tj. transportu hmoty. Vnitřní difuze se skládá z difuze v pórech a difuze ve hmotě polymeru. Difuze ve hmotě závisí na vzdálenosti mezi řetězci polymeru a na stupni „crosslinku“. Reakce za účasti velkých molekul a nevodných rozpouštědel vyžadují slabě crosslinkované polymerní iontoměniče. Gelové polymery jsou výhodné pro katalýzu reakcí ve vodném prostředí. Ve formě solí slouží

iontoměničů jako nosiče pro katalyticky aktivní kovové ionty nebo kovové komplexy. Vyměnitelné ionty,  $H^+$  nebo  $OH^-$  vyrovnávají náboje ionogenních skupin a nazývají se protionty. Průmyslové syntézy katalyzované organickými iontoměniči jsou například: epoxidace, hydratace, kondenzace, nitrace, oligomerace, polymerace, esterifikace, zmýdelnění, dehydratace a inverze cukrů.

Nevýhodou těchto organických iontoměničů je jejich omezená termická stabilita: pro sulfonované pryskyřice je pracovní teplota maximálně 110 °C, pro pryskyřice s kvartérními amoniovými skupinami je to maximálně 40 °C.

### 2.2.7 Kovokomplexní sloučeniny

Podobně jako v homogenní katalýze, i v heterogenní katalýze se používají kovokomplexní sloučeniny například pro katalýzu hydrogenace, oligomerace, polymerace, hydroformylace, oxidace a adice. Jejich výhodou je vysoká selektivita, protože lze dobře nastavit jejich vlastnosti vhodnou volbou centrálních kationů a ligandů. V heterogenní katalýze je komplex buď nanesen (adsorbován) na nosiči nebo je spojen s nosičem koordinační vazbou. V tomto případě musí mít nosič elektrondorní skupinu schopnou koordinace, čili být ligandem. Takovými ligandy mohou být například terciární aminy, terciární fosfiny nebo trioly (Obr. 2.8).



Obr. 2.8 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 proti komplexům používaným v homogenní katalýze, protože obsahují menší množství vzácných kovů. Odpadá také problematické dělení katalyzátoru od reakčních produktů na konci procesu. Také selektivita reakcí může být vyšší díky možnosti ovlivnit sterické poměry na nosiči. Nevýhodou je omezená tepelná stabilita, protože polymery mají nižší teplotu tání.

### 2.2.8 Enzymy

Jedná se o biologické katalyzátory s vysokou selektivitou pro katalýzu reakcí v živých systémech. Jsou to proteiny složené z více než 1000 aminokyselin spojených do charakteristické sekvence. Aktivita a specifický účinek závisí pak na geometrické konformaci, kde se utváří vodíkové vazby mezi různými segmenty makromolekuly. V určité konformaci jsou pak skupiny enzymu schopny navázat molekulu substrátu a aktivovat substrát pro danou reakci. Enzymatické reakce jsou široce používány v potravinářském průmyslu. V chemickém průmyslu se rozšířily po roce 1960, kdy se podařilo vyřešit tzv. imobilisaci enzymů. Jedná se o navázání enzymu na pevný

nosič například pomocí kovalentní vazby. Imobilizace umožňuje separaci enzymatického katalyzátoru z reakční směsi. Jiným způsobem imobilizace enzymu je jeho mikrokapsulace do semipermeabilní membrány, propouštějící pouze menší molekuly výchozích látek a produktů ale nikoliv velké molekuly enzymu.

Významnými průmyslovými aplikacemi enzymatické katalýzy jsou konverze škrobu přes dextriny a glukosu na fruktosu s použitím  $\alpha$ -amylasy, glukoamylasy a gluco-isomerasy.

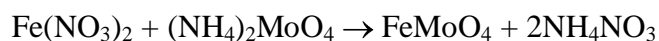
### 2.3 Výroba heterogenních katalyzátorů

Vlastnosti heterogenního katalyzátoru silně závisí na způsobu jeho přípravy. Důležitým faktorem je použití katalyzátoru na nosiči nebo bez nosiče. Nosič slouží k dispergaci aktivní složky na velkou plochu, zajistí správnou geometrii a správné mechanické vlastnosti. Způsobí tak, že relativně malé množství katalyzátoru je rovnoměrně rozptýleno na maximálním povrchu. Přírodními nosiči jsou křemelina, azbest, kaolín a bauxit. Vedle těchto se používají také syntetické nosiče s definovanými vlastnostmi. Jsou to silikagel, aktivní uhlí, zeolity a různé silikáty.

Katalyzátory jsou připravovány řadou procesů, příkladem jsou: (i) srážené katalyzátory, (ii) zeolity, (iii) impregnované katalyzátory, (iv) tavené katalyzátory, (v) skeletální katalyzátory připravené loužením, (vi) kalcinované katalyzátory, (vii) redukované katalyzátory a (viii) sušené katalyzátory.

Srážené katalyzátory. Při jejich výrobě je prvním krokem tvorba amfoterní nebo krystalické sraženiny nebo gelu. Ta je pak zbavena cizích iontů promýváním. Vlhká sraženina je pak zpracována sušením, formováním, kalcinací a aktivací.

Krystalinita, tj. velikost částic, porosita a složení sraženiny se „nastavuje“ podmínkami výroby. Ke srážení se používají takové roztoky výchozích látek (iontů), které jsou pak snadno odstranitelné promýváním nebo termickou dekompozicí. Termicky rozložitelné aniony jsou karbonáty, karboxyláty, nitráty. Z kationů jsou to amonné ionty. Rychlost srážení a výchozí koncentrace roztoků ovlivní homogenitu velikostí částic. Například molybdenan železnatý se jako katalyzátor používaný při oxidaci methanolu připravuje srážením:



Impregnované katalyzátory. Porézní nosič se impregnuje roztokem aktivní sloučeniny. Přebytečný roztok se odfiltruje, vzduch z pórů se odstraní vakuováním, proudem vodní páry nebo proudem plynu, například  $\text{CO}_2$  nebo  $\text{NH}_3$ . Přípravu vícesložkového katalyzátoru na nosiči komplikuje různost adsorpčních sil sorbovaných aktivních látek (komponent). Správný poměr se dosahuje jejich optimální koncentrací v impregnačním roztoku.

Skeletální katalyzátory. Tyto katalyzátory se připravují ze slitin dvou kovů, kdy jeden z nich se odstraní rozpuštěním v kyselině nebo hydroxidu. Skeletální kovy jsou ze skupiny Ib a VIIIb periodické tabulky (Fe, Co, Ni, Cu, Ag). S nimi jsou ve slitině používány Al, Zn, Si a Mg. Příkladem přípravy může být slitina niklu s hliníkem ( $\text{Ni}_2\text{Al}_5$  nebo  $\text{NiAl}_5$ ), která se louží 20-30 % NaOH. Výsledkem je vysoce aktivní hydrogenační niklový katalyzátor s obsahem 90-97 % Ni, 4-8 % Al, 0.3-0.5 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a cca 1-2 % rozpuštěného vodíku.

Sušení katalyzátoru. Na této operaci závisí porosita sráženého katalyzátoru. Sledovanými parametry jsou teplota a rychlost sušení. Čím nižší je teplota sušení, tím lepší je výsledný produkt. Samovolné vysušení při pokojové teplotě vede k vysoce uniformnímu produktu, bohužel nestejný průměr pórů způsobuje, že při takovémto sušení se roztok kapilární elevací koncentruje v úzkých pórech katalyzátor tak nemusí být vhodný pro reakce větších molekul. Z toho důvodu se impregnace provádí nasycenými roztoky a sušení je co nejrychlejší.

Katalyzátor se suší v rotační sušárně, u katalyzátorů citlivých na otěr se používají lískové sušárny, pro sušení fluidních katalyzátorů s velkou mechanickou odolností se používají rozprašovací sušárny.

Kalcinace. Cílem je stabilizace fyzikálních, chemických a katalytických vlastností produktu. Provádí se v oxidační atmosféře při teplotě mírně vyšší než je teplota vlastního použití katalyzátoru. Během kalcinace probíhá řada procesů jako:

- (i) odstranění termicky nestabilních sloučenin jako jsou karbonáty, nitráty apod. jejich rozkladem na plynné produkty (oxidy),
- (ii) dekompoziční produkty mohou tvořit nové sloučeniny reakcemi v tuhé fázi,
- (iii) amorfní oblasti v katalyzátoru přejdou na krystalické,
- (iv) vysokou teplotou se ustaví požadovaná krystalová modifikace,
- (v) může se změnit velikost pórů a obvykle se zvýší jejich mechanická odolnost.

Redukce. Metalické katalyzátory se často připravují redukcí tzv. prekursorů, které obsahují aktivní komponenty, jako jsou oxidy nebo chloridy. Redukcí vodíkem nebo jinými redukujícími plyny se za vyšší teploty tvoří jádra kovů (indukční perioda). Jakmile je přítomna dostatečná koncentrace těchto jader, začne samovolně za vzniku tepla probíhat další rychlá redukce. Pro udržení optimální teploty (pod sintrovací teplotou) se vodík ředí dusíkem. Reakční voda se odstraňuje sušením. Během redukce se parciální tlak vodních par udržuje co nejmenší, aby se zvýšil parciální tlak vodíku a zároveň minimalizoval hydrotermální růst krystalinických oblastí prekursoru.

Takto připravený katalyzátor je často pyroforní a proto se částečně pasivuje povrchovou oxidací proudem ředěného kyslíku. V reaktoru se pak aktivuje za redukčních podmínek.

## 2.4 Klasifikace heterogenně katalyzovaných reakcí

Následující tabulka 2.9 ukazuje základní rozdělení heterogenně katalyzovaných reakcí podle mechanismu působení katalyzátoru. Toto dělení je obdobné jako je tomu u homogenní katalýzy.

Tabulka 2.9 Klasifikace heterogenně katalyzovaných reakcí

Redox reakce	hydrogenace, dehydrogenace, disproportionace (výměna vodíku), oxidace, oxidativní dehydrogenace
Substituční reakce	hydrolyza, 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 dvojně či trojně vazby
Cyklizační reakce	aromatizace (pomocí dehydrogenace, dehydratace, dehydrosulfidace, apod.), uzavření kruhu na anhydridy, cyklické ethery, sulfidy, iminy

Redox reakce jsou katalyzovány tuhými látkami jako jsou kovy, polovodiče a kovové komplexy. Protože tyto redox katalyzátory umožňují přenos elektronu mezi reagenty v oxidačních, redukčních, hydrogenačních nebo dehydrogenačních reakcích, jedná se o heterolytické reakce. Po adsorpci jednoho z reagentů na povrch katalyzátoru dojde ke vzniku neutrálního intermediátu radikálového typu vázaného ke katalyzátoru homopolární vazbou.

Substituce, adice, eliminace molekulární přesmyky jsou katalyzovány látkami, které nemají pohyblivé elektrony tj. jedná se o izolátory, ale mají acidobasické vlastnosti. Reakce probíhají bez přenosu elektronů a označují se jako heterolytické reakce. U katalyzátoru pak mluvíme o acidobasické nebo iontové katalýze. Tyto reakce probíhají přes tvorbu iontového intermediátu a jsou katalyzovány kyselými nebo basickými tuhými látkami jako jsou  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,

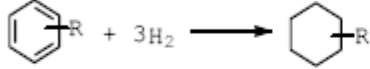
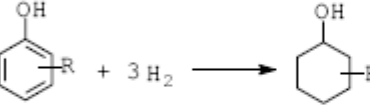
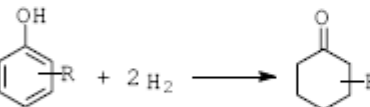
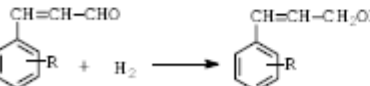
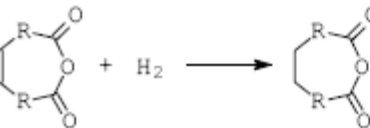
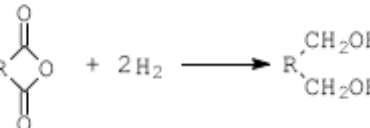
Broenstedtovy nebo Lewisovy kyseliny nebo báze.

Obě třídy uvedených katalyzátorů nepopisují všechny mechanismy působení, rovněž existují katalyzátory na bázi komplexních sloučenin.

Následující tabulky poskytují stručný přehled katalyzátorů používaných pro průmyslové syntézy. Oxidační katalyzátory jsou součástí kapitoly o oxidacích. Katalyzátory pro konversi CO budou probrány v příslušné kapitole.

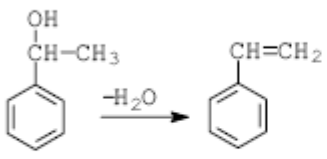



Tabulka 2.10 Katalyzátory pro hydrogenace


Reakce	Příklad	Katalyzátor (promotory)
$-C\equiv C- + H_2 \rightarrow -CH=CH-$	odstranění acetylenu z ethylenů	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
		Ni/SiO <sub>2</sub>

$\text{RCO-Cl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{RCHO} + \text{HCl}$	Rosenmundova reakce	Pd/BaSO <sub>4</sub> (sitrné sloučeniny)
$\text{R-CH=CH-CN} + 2 \text{H}_2 \rightarrow \text{R-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$		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 2.11 Katalyzátory pro hydrataci a dehydrataci (kyselě katalyzované 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>
$\text{HO-(CH}_2)_4\text{-OH} \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}}$ 		kyselé zeolity jako H <sup>+</sup> zdroj

Tabulka 2.12 Katalyzátory pro amoxidace

$\text{R-CH=CH-CH}_3 \xrightarrow{\text{NH}_3/\text{O}_2} \text{R-CH=CH-CN}$	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 2.13 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	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , $\text{K}_2\text{O}$ )
$n\text{-C}_6\text{H}_{14} - 4 \text{H}_2 \rightarrow \text{benzen}$		$\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (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 2.14 Katalyzátory pro přeměnu oxidu uhelnatého

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

Tabulka 2.15 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 2.16 Katalyzátory pro kyselé 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 2.17 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-		$\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3 + \text{VOCl}_3$ $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl} + \text{CoCl}_2$

Zn-chromit je sloučenina, která spadá do podvojných sloučenin obecného složení  $\text{Me}^{\text{II}}\text{O} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ . 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

Jedná se o syntézu uhlovodíků katalytickou hydrogenací CO. Produktem jsou směsi parafinů a olefinů. V původním procesu se používaly kobaltové katalyzátory a reakce probíhaly dle reakčního schématu:



Kde kyslík přecházel z oxidu uhelnatého do reakční vody. Tímto způsobem vznikaly primárně olefiny. Za normálního nebo mírně sníženého tlaku a teploty kolem 200 °C má kobaltový katalyzátor hydrogenační účinky a finálním produktem reakce byly nasycené uhlovodíky. Katalyzátor měl složení 100 dílů Co, 5 dílů ThO<sub>2</sub>, 8 dílů MgO a 200 dílů křemeliny. Měl nízkou tepelnou vodivost, což komplikovalo stabilisaci reakční teploty. Na 1 m<sup>3</sup> syntézního plynu vznikalo cca 2700 kJ. Teplota byla udržována s přesností ±1 °C. Reaktory pojmuly 10 m<sup>3</sup> katalyzátoru a pro obtížný odvod tepla mohly zpracovat pouze 1000 m<sup>3</sup> syntézního plynu za hodinu. Teplosměnná plocha byla 3000 m<sup>2</sup>.

Dnes se používá železný katalyzátor (tabulka 2.13) a při syntéze nevzniká voda ale CO<sub>2</sub>:



Reakce probíhá při 320 °C a tlaku 2.5 MPa. Hydrogenační účinek železa je nižší, proto reakční směs obsahuje více olefinů. Tento katalyzátor má také lepší tepelnou vodivost. Výrobní způsob Ruhrchemie-Lurgi pracuje s pevně uloženým katalyzátorem a reakční teplo je odváděno vnitřním chlazením reaktoru.

Jiný způsob pracuje s katalyzátorem ve fluidní vrstvě s vnitřním chlazením.

Existují technologie pracující v kapalně fázi se suspendovaným katalyzátorem. Odvod tepla je pak lepší a tyto reaktory mohou pracovat při zatížení 6-8 násobném v porovnání s původními reaktory s kobaltovým katalyzátorem.