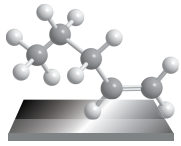
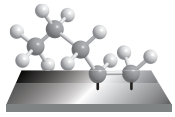
ΕΠΙΔΡΑΣΗ 27 …ΣΤΗΝ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ: Η κατάλυση στη χημική βιομηχανία

Σχεδόν ολόκληρη η σύγχρονη χημική βιομηχανία εξαρτάται από την ανάπτυξη, την επιλογή και την εφαρμογή καταλυτών (Πίνακας 1).

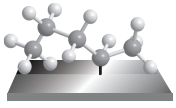
Ως παράδειγμα, θεωρούμε την υδρογόνωση των αλκενίων. Το αλκένιο (Εικ. **1**) προσροφάται σχηματίζοντας δύο δεσμούς με την επιφάνεια (Εικ. **2**), ενώ πάνω στην ίδια επιφάνεια μπορεί να υπάρχουν προσροφηθέντα άτομα Η. Όταν ένα άτομο Η πλησιάσει την επιφάνεια, ένας από τους δεσμούς αλκενίου–επιφάνειας διασπάται (Εικ. **3** ή Εικ. **4**) και αργότερα ένα δεύτερο άτομο Η απελευθερώνει τον πλήρως υδρογονωμένο υδρογονάνθρακα, που είναι το θερμοδυναμικά πιο σταθερό είδος. Η απόδειξη για μια αντίδραση δύο σταδίων είναι η εμφάνιση διαφορετικών ισομερών αλκενίων στο μείγμα. Ο σχηματισμός ισομερών συμβαίνει διότι, ενώ η αλυσίδα του υδρογονάνθρακα ταλαντεύεται πάνω από την επιφάνεια του μετάλλου, ένα άτομο στην αλυσίδα μπορεί να χημειορροφηθεί ξανά (Εικ. **5**) και έπειτα να εκροφηθεί (Εικ. **6**), σχηματίζοντας ένα ισομερές του αρχικού μορίου. Το νέο αλκένιο δεν θα σχηματιζόταν αν τα δύο άτομα του υδρογόνου προσκολλούνταν ταυτόχρονα.



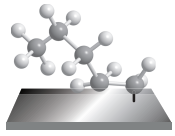
Εικ. **1**



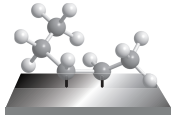
Εικ. **2**



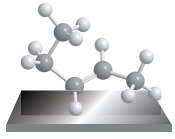
Εικ. **3**



Εικ. **4**



Εικ. **5**



Εικ. **6**

Πίνακας 1 Μερικοί τυπικοί καταλύτες και οι λειτουργίες τους

Καταλύτης	Λειτουργία	Παραδείγματα
Μέταλλα	Υδρογόνωση Αφυδρογόνωση	Fe, Ni, Pt, Ag
Ημιαγώγιμα οξείδια και σουλφίδια	Οξείδωση Αποσουλφίδωση	NiO, ZnO, MgO, Bi_2O_3/MoO_3, MoS_2
Μονωτικά οξείδια	Αφυδάτωση	Al_2O_3, SiO_2, MgO
Οξέα	Πολυμερισμός Ισομερισμός Πυρόλυση Αλκυλίωση	H_3PO_4, H_2SO_4, SiO_3/Al_2O_3, ζεόλιθοι

Μια ακόμα σημαντική βιομηχανική εφαρμογή της καταλυτικής υδρογόνωσης έχει να κάνει με την παρασκευή εδώδιμων λιπών από φυτικά και ζωικά έλαια. Έλαια που εξάγονται αρχικά από πηγές όπως τα φασόλια σόγιας είναι εστέρες που σχηματίζονται μεταξύ της γλυκερόλης ($CH_2OH—CHOH—CH_2OH$) και διάφορων καρβοξυλικών οξέων με αλυσίδες μεγάλου μήκους με έναν ή περισσότερους διπλούς δεσμούς στην αλυσίδα τους, όπως το α-λινολεϊκό, το λινολεϊκό και το ολεϊκό οξύ. Ένα μειονέκτημα της παρουσίας αυτών των διπλών δεσμών είναι ότι τα έλαια είναι επιδεκτικά στην ατμοσφαιρική οξείδωση, και επομένως πιθανόν να ταγγίσουν. Η γεωμετρική διάταξη των αλυσίδων είναι υπεύθυνη για την υγρή φύση του ελαίου, και σε πολλές εφαρμογές ένα στερεό λίπος είναι τουλάχιστον προτιμότερο αν όχι αναγκαίο. Η ελεγχόμενη μερική υδρογόνωση του ελαίου με τη βοήθεια ενός καταλύτη προσεκτικά επιλεγμένου έτσι ώστε η υδρογόνωση να μην είναι πλήρης (τυπικά χρησιμοποιείται λεπτά διαμερισμένο νικέλιο) και έτσι οι αλυσίδες να μην ισομερίζονται, χρησιμοποιείται σε ευρεία κλίμακα για την παραγωγή εδώδιμων λιπών.

Η καταλυτική οξείδωση χρησιμοποιείται επίσης ευρέως στη βιομηχανία και στον έλεγχο της ρύπανσης. Παρόλο που σε μερικές περιπτώσεις είναι επιθυμητή η επίτευξη πλήρους οξείδωσης (όπως στην παραγωγή νιτρικού οξέος από αμμωνία), σε άλλες περιπτώσεις ο σκοπός είναι η μερική οξείδωση. Παραδείγματος χάριν, η μερική οξείδωση του προπενίου σε προπενάλη (ακρολεΐνη, $CH_2{=}CHCHO$) είναι η αρχή σημαντικών βιομηχανικών διεργασιών. Παρόμοια, οι ελεγχόμενες οξειδώσεις του αιθενίου σε αιθανόλη ή αιθανάλη (ακεταλδεΰδη), και η αντίδραση με HCl και οξυγόνο για την παραγωγή διχλωροαιθανίου (το οποίο επεξεργάζεται περαιτέρω για να δώσει χλωροαιθένιο, βινυλοχλωρίδιο, για την παρασκευή PVC), είναι τα αρχικά στάδια πολύ σημαντικών βιομηχανικών διεργασιών.

Μερικές από αυτές τις αντιδράσεις οξείδωσης καταλύονται από οξείδια μετάλλων d διαφόρων ειδών. Η φυσικοχημεία των επιφανειών των οξειδίων μπορεί να είναι πολύ περίπλοκη, και μπορεί να εκτιμηθεί εξετάζοντας τι συμβαίνει κατά τη διάρκεια της οξείδωσης του προπενίου σε προπενάλη πάνω σε μολυβδικό βισμούθιο. Το πρώτο στάδιο είναι η προσρόφηση του μορίου του προπενίου με απώλεια ενός υδρογόνου για τον σχηματισμό της προπενυλικής (αλλυλικής) ρίζας, $CH_2{=}CH\dot{C}H_2$. Ένα άτομο Ο στην επιφάνεια μπορεί τώρα να μεταφερθεί σε αυτή τη ρίζα, οδηγώντας στον σχηματισμό προπενάλης και στην εκρόφησή της από την επιφάνεια. Το άτομο Η διαφεύγει επίσης με ένα επιφανειακό άτομο Ο, και στη συνέχεια σχηματίζει H_2O, το οποίο εγκαταλείπει την επι-

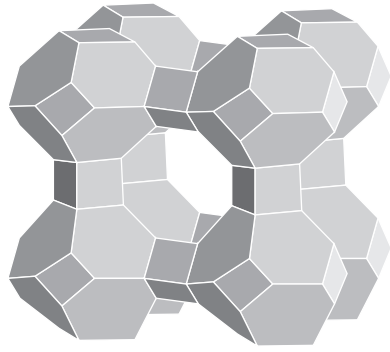
φάνεια. Η επιφάνεια απομένει με κενά και ιόντα μετάλλων σε χαμηλότερες καταστάσεις οξείδωσης. Αυτά τα κενά αλληλεπιδρούν με μόρια O_2 από το υπερκείμενο αέριο, τα οποία έπειτα χημειορροφούνται ως ιόντα O_2^-, ανασχηματίζοντας έτσι τον καταλύτη. Αυτή η αλληλουχία γεγονότων, η οποία ονομάζεται **μηχανισμός Mars van Krevelen**, εμπεριέχει μεγάλες ανακατατάξεις της επιφάνειας, και ορισμένα υλικά σπάνε λόγω της τάσης.

Πολλά από τα μικρά οργανικά μόρια που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή πολλών ειδών χημικών προϊόντων προέρχονται από το πετρέλαιο. Αυτές οι μικρές δομικές μονάδες των πολυμερών, των αρωμάτων και των πετροχημικών γενικά, συνήθως αποκόπτονται από τους μακριάς αλυσίδας υδρογονάνθρακες που εξάγονται από τη Γη ως πετρέλαιο. Ο τεμαχισμός των μακριάς αλυσίδας υδρογονανθράκων, παρουσία καταλύτη ονομάζεται **πυρόλυση**, και συχνά πραγματοποιείται πάνω σε καταλύτες σίλικας–αλουμίνας. Οι καταλύτες αυτοί δρουν σχηματίζοντας ασταθή καρβοκατιόντα, τα οποία διασπώνται και αναδιατάσσονται σε πιο διακλαδισμένα ισομερή. Αυτά τα διακλαδισμένα ισομερή καίγονται πιο ομαλά και αποδοτικά σε μηχανές εσωτερικής καύσης, και χρησιμοποιούνται για την παραγωγή καυσίμων υψηλότερων «οκτανίων».

Η καταλυτική **αναμόρφωση** χρησιμοποιεί έναν καταλύτη διπλής δράσης, όπως ένα αιώρημα λευκόχρυσου και οξικής αλουμίνας. Ο λευκόχρυσος παρέχει τη μεταλλική δράση, και προκαλεί αφυδρογόνωση και υδρογόνωση. Η αλουμίνα παρέχει την όξινη δράση, έχοντας την ικανότητα να σχηματίζει καρβοκατιόντα από αλκένια. Η ακολουθία των σταδίων της καταλυτικής αναμόρφωσης καταδεικνύει τη δυσκολία της κατανόησης και της βελτίωσης αυτής της τόσο σημαντικής αντίδρασης.

Το πρώτο στάδιο είναι η προσκόλληση του μακριάς αλυσίδας υδρογονάνθρακα στον λευκόχρυσο με χημειορρόφηση. Σε αυτή τη διεργασία αποσπάται στην αρχή ένα άτομο Η και στη συνέχεια άλλο ένα οπότε σχηματίζεται ένα αλκένιο. Το αλκένιο μετακινείται προς μια θέση οξέος κατά Brønsted, όπου δέχεται ένα πρωτόνιο και προσκολλάται στην επιφάνεια ως καρβοκατιόν. Το καρβοκατιόν αυτό μπορεί να υποστεί αρκετές διαφορετικές αντιδράσεις. Μπορεί να διασπαστεί στα δύο, να ισομεριστεί σε μια πιο διακλαδισμένη μορφή, ή να σχηματίσει διάφορους δακτυλίους. Μετά, το προσροφηθέν μόριο αποβάλλει ένα πρωτόνιο, διαφεύγει από την επιφάνεια, και μετακινείται (πιθανώς μέσω του αερίου) ως αλκένιο προς το μεταλλικό τμήμα του καταλύτη όπου και υδρογονώνεται. Καταλήγουμε έτσι σε μια πλούσια συλλογή μικρότερων μορίων τα οποία μπορούν να εξαχθούν, να διαχωριστούν με κλασματοποίηση, και στη συνέχεια να χρησιμοποιηθούν ως αρχική ύλη για άλλα προϊόντα.

Η έννοια της στερεής επιφάνειας έχει επεκταθεί με την ύπαρξη **μικροπορώδων υλικών**, στα οποία η επιφάνεια πρακτικά εκτείνεται βαθιά μέσα στο στερεό. Οι ζεόλιθοι είναι μικροπορώδεις πυριτικές αλουμίνες με τον γενικό χημικό τύπο $\{[M^{n+}]_{x/n}\cdot[H_2O]_m\}\{[AlO_2]_x[SiO_2]_y\}^{x-}$, όπου τα κατιόντα M^{n+} και το H_2O δεσμεύονται μέσα στις κοιλότητες, ή πόρους, του



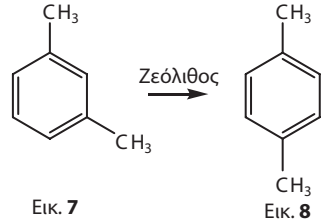
Σχήμα 1 Μια σκελετική αναπαράσταση του γενικού σχηματισμού των ατόμων Si, Al, και O σε ένα ζεολιθικό υλικό. Κάθε κορυφή αντιστοιχεί σε ένα άτομο Si ή Al και κάθε άκρο αντιστοιχεί στην προσεγγιστική θέση ενός ατόμου O. Σημειώστε τον μεγάλο κεντρικό πόρο, ο οποίος μπορεί να συγκρατεί κατιόντα, μόρια νερού, ή άλλα μικρά μόρια.

σκελετού Al–O–Si (Σχ. 1). Μικρά ουδέτερα μόρια, όπως τα CO_2, NH_3, και υδρογονάνθρακες (περιλαμβανομένων αρωματικών ενώσεων), μπορούν επίσης να προσροφηθούν σε εσωτερικές επιφάνειες, εξηγώντας μερικώς τη χρησιμότητα των ζεολίθων ως καταλυτών.

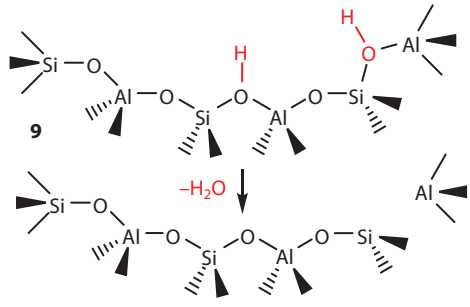
Μερικοί ζεόλιθοι για τους οποίους $M = H^+$ είναι πολύ ισχυρά οξέα και καταλύουν μια ποικιλία αντιδράσεων ειδικής σημασίας για την πετροχημική βιομηχανία. Παραδείγματα περιλαμβάνουν την αφυδάτωση της μεθανόλης για τον σχηματισμό υδρογονανθράκων όπως η βενζίνη και άλλα καύσιμα:

$$x\,CH_3OH \xrightarrow{\text{ζεόλιθος}} (CH_2)_x + x\,H_2O$$

και ο ισομερισμός του *m*-ξυλενίου (Εικ. **7**) σε *p*-ξυλένιο (Εικ. **8**). Η καταλυτικά σημαντική μορφή αυτών των όξινων ζεολίθων μπορεί να είναι είτε ένα οξύ κατά Brønsted (Εικ. **9**) ή ένα οξύ κατά Lewis (Εικ. **10**). Όπως και τα ένζυμα, ένας ζεολιθικός καταλύτης με ειδική σύσταση και δομή είναι πολύ επιλεκτικός προς ορισμένα αντιδρώντα και προϊόντα επειδή μόνο μόρια ορισμένων μεγεθών μπορούν να εισέλθουν και να εξέλθουν



Εικ. **7** Εικ. **8**



Εικ. **10**

των πόρων όπου συμβαίνει η κατάλυση. Είναι επίσης δυνατόν οι ζεόλιθοι να οφείλουν την επιλεκτικότητά τους στην ικανότητα να προσδένονται και να σταθεροποιούν μόνο μεταβατικές καταστάσεις που εφαρμόζουν κατάλληλα στους πόρους. Η ανάλυση του μηχανισμού της ζεολιθικής κατάλυσης διευκολύνεται σε μεγάλο βαθμό από την προσομοίωση των μικροπορώδων συστημάτων σε υπολογιστές, η οποία δείχνει πώς τα μόρια εφαρμόζουν στους πόρους, μετακινούνται μέσω των συνδετικών σηράγγων, και αντιδρούν στα κατάλληλα ενεργά κέντρα.