



Reakcje i procesy katalityczne (cz. XIb)

# Kraking katalityczny cd.

Zenon Sarbak\*

**Dezaktywacja katalizatorów**

Aktywne działanie katalizatora ulega z czasem zmniejszeniu i często może dojść do jego całkowitej dezaktywacji. Zjawisko to jest spowodowane silną adsorpcją substancji na centrach aktywnych katalizatora. Adsorpcja tych substancji jest silniejsza niż adsorpcja reagentów na tych samych centrach. Zwykle substancje dezaktywujące mogą być obecne w substratach jako zanieczyszczenia, lub mogą tworzyć się w czasie reakcji w wyniku przemiany produktów pośrednich lub końcowych; mogą też pochodzić z innych źródeł np. z aparatury.

Proces dezaktywacji omówiono szczegółowo w LAB (cz. IIb). Dezaktywacja katalizatora jest procesem dynamicznym w czasie i powoduje zwykle szybkie obniżenie aktywności i selektywności. Głównymi przyczynami tych zmian czasowych jest zatrucie katalizatora, inhibicja, zanieczyszczenie, spiekanie, reakcje chemiczne w ciele stałym oraz przemodelowanie ugrupowań powierzchniowych, z którymi są związane centra aktywne. Część z tych zmian jest nieodwracalna, natomiast przykładem dezaktywacji odwracalnej jest utrata aktywności

katalitycznej spowodowana osadzeniem się na powierzchni katalizatora koksu. Tworzenie się depozytów węglowych zilustrowano na rys. 23.

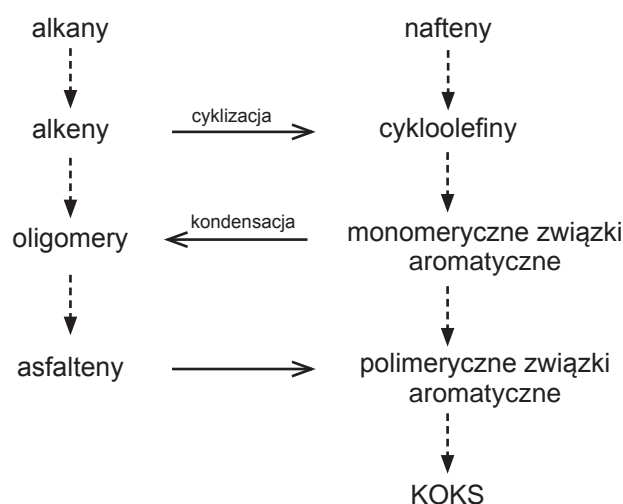
Monomeryczne związki aromatyczne np. benzen ulegać reakcjom dając polimeryczne (wysokocząsteczkowe) węglowodory z których następnie formuje się depozyt węglowy zwany koksem. Proces ten ilustrują reakcje pokazane na rys. 24.

Szczególnie podatne na zakoksovanie są katalizatory metaliczne i katalizatory krakingu.

Zeolity jako katalizatory krakingu charakteryzują się obecnością centrów kwasowych o stosunkowo dużej mocy i z tego powodu szczególnie narażone na dezaktywację spowodowaną zakoksovaniem (patrz LAB 2/2010, str. 27 - cz. II b).

**Kataliza kształtoselektywna**

Frilette i współpracownicy [5] w roku 1962 opisali zjawisko zwane kształtoselektywnością. Stwierdzili, że reakcja krakingu alkanów o rozmiarach krytycznych cząsteczek wynoszących 0,47 nm jest katalizowana przez zeolity typu 5A, w których średnica „okien wejściowych” wynosi 0,5 nm,



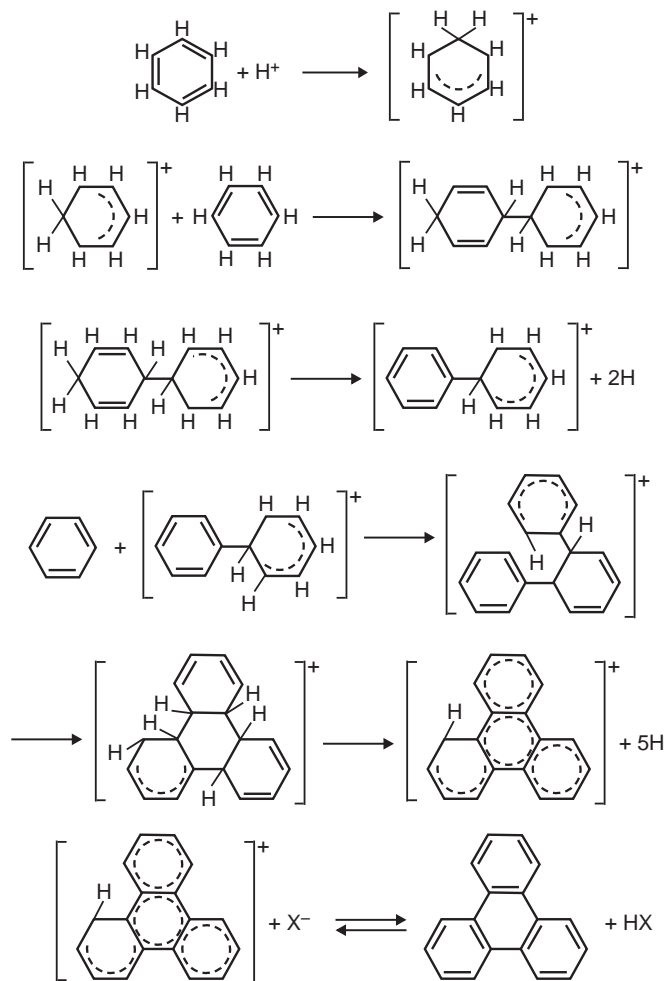
Rys. 23. Proces tworzenia depozytów węglowych

natomiast te same zeolity nie katalizują krakingu izoalkanów, których cząsteczki mają nieco większe rozmiary wynoszące 0,54 nm.

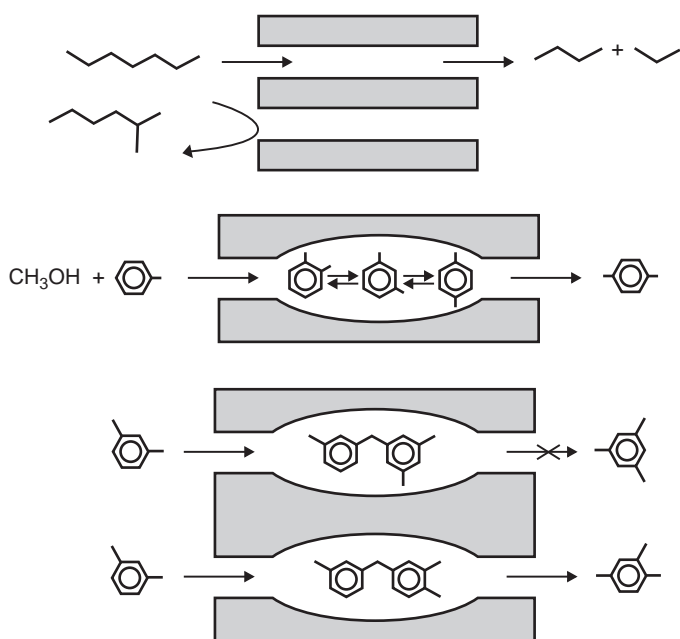
Z powyższych stwierdzeń wynika, że głównymi czynnikami wpływającymi na przebieg reakcji katalitycznej mają rozmiary cząsteczek reagentów i rozmiary porów (kanałów i komór) katalizatorów.

Kształtoselektywność zależy od:  
 – rozmiaru porów ograniczających wejście cząsteczek reagentów (rys. 25a),  
 – rozmiaru porów ograniczających wyjście produktów reakcji (rys. 25b),  
 – utworzenia w porach różnych form produktów przejściowych (rys. 25c).

Przedstawione powyżej zagadnienia dotyczące krakingu katalitycznego wskazują na bardzo dużą złożoność tego procesu. Przebieg krakingu katalitycznego warunkowany jest obecnością katalizatorów charakteryzujących się centrami kwasowymi Brønsteda i Lewisa o dużej mocy. Reakcje krakingu towarzyszą zawsze reakcje izomeryzacji, cyklizacji, aromatyzacji, dysproporcjonowania i dehydrogenacji. Każda z nich przebiega na centrach o różnej naturze i mocy. Słabsze centra katalizują izomeryzację *cis-trans*, silniejsze izomeryzację wiązania podwójnego, a najsilniejsze izomeryzację szkie-



Rys. 24. Schemat tworzenia depozytu węglowego z benzenu



Rys. 25. Ilustracja kształtoselektywnego działania katalizatorów

letową, krawing i tworzenie depozytu węglowego. Komplikacje w przebiegu reakcji krawingu powoduje również struktura porów, a głównie ich kształt i rozmiar. W praktyce jeszcze większe problemy stwarza różny skład surowca przeznaczonego do krawingu i związane z tym wymagania techniczno-technologiczne [6,7,8].

**Literatura**

[1] B. Grzybowska-Świerkosz, *Elementy katalizy heterogenicznej*, Wyd.naukowe PWN, Warszawa 1993.  
 [2] W.O. Haag, R.M. Dessau, *Proc. 8th International Congress on Catalysis*, Dechema, Berlin 1984, s.305.  
 [3] G. Fabiś, Praca doktorska-

*„Dezaktywacja katalizatorów hydrokrawingu organicznymi związkami azotu, siarki i tlenu”*, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Poznań 2005.

[4] S.T. Sie, *Ind. Eng. Chem. Res.* 31, 1881 (1992).  
 [5] V.J. Frilette, P.B. Weisz, R.L. Golden, *J. Catal.*, 1, 301 (1962).  
 [6] A. Corma, B.W. Wojciechowski, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 24, 1 (1982).  
 [7] A. Corma, B.W. Wojciechowski, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 27, 29 (1985).  
 [8] E. Grzywa, J. Molenda, *Technologia podstawowych syntez organicznych*, Wyd. Naukowo-Techniczne, T.1 (1995), T.2 (1996).

\* Prof. Zenon Sarbak, Wydz. Chemii, UAM

## NANOVEA®

A Better Measure.

- Profilometry
- Tribometry
- Nano-Twardościomierze
- Scratch Testery

Wyłączny dystrybutor: Spectro-Lab, Warszawska 100, 05-092 Łomianki, tel. 22 675 25 67, www.spectro-lab.pl