

Η ετερογενής καταλυτική δράση των σουλφιδίων

αντιδράσεις υδρογονοεπεξεργασίας:

- υδρογόνωση
- υδρογονοαποθείωση
- υδρογονοπυρόλυση
- υδρογονοαποαζώτωση
- υδρογονοαποξυγόνωση
- υδρογονοαπομετάλλωση.

Καταλύτες υδρογONO-επεξεργασίας

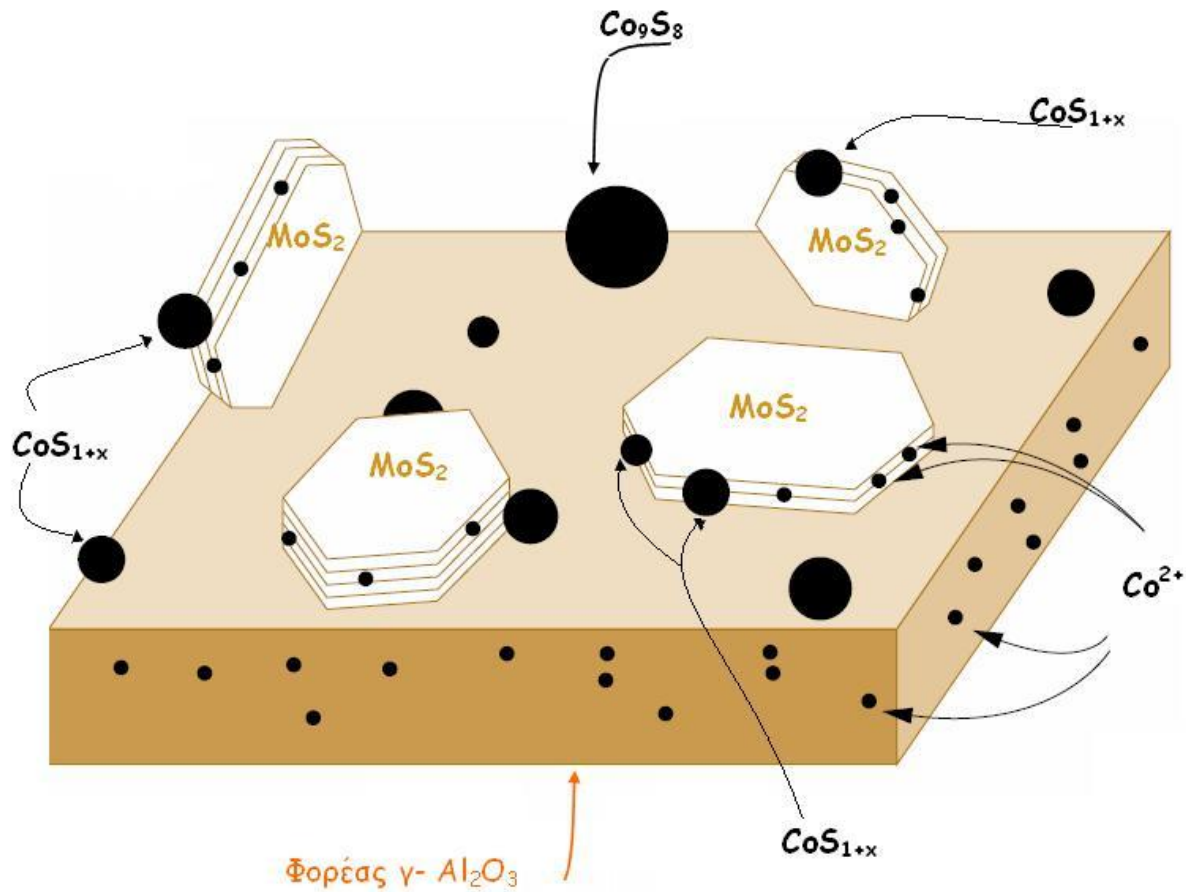
- **Δραστικές φάσεις:** σουλφίδια των Mo ή W (MoS_2 , WS_2).
- **Ενισχυτές:** Co ή Ni ή τα αντίστοιχα σουλφίδια (π.χ. Co_9S_8 , NiS).
- **Φορείς:**
 - γ-αλουμίνα
 - σίλικα-αλουμίνα
 - ζεόλιθοι
 - γη διατόμων
 - μαγνήσια).

Καταλύτες υδρογονο-επεξεργασίας.

- Mo Co / γ -Al₂O₃
- Mo Ni/ γ -Al₂O₃
- W Ni/ γ -Al₂O₃

- περιεκτικότητες %κατά βάρος:
- Co , Ni : 1-4
- Mo:8-16
- W :12-25

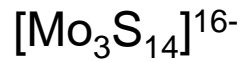
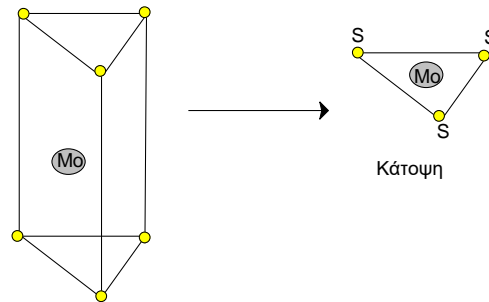
Η δομή των καταλυτών Co Mo/ γ - Al_2O_3



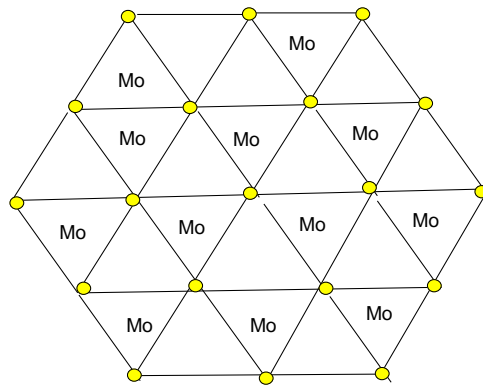
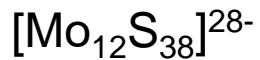
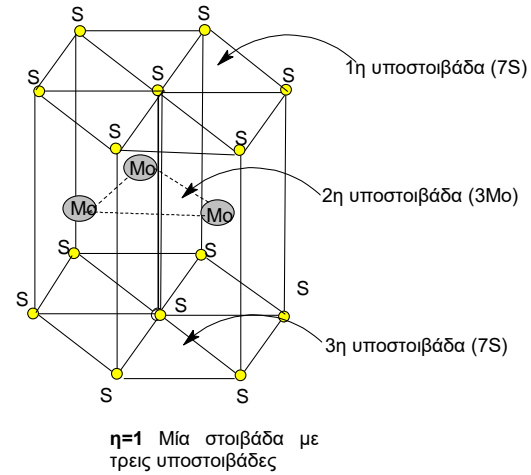
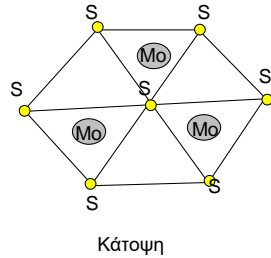
Ανάπτυξη των στοιβάδων MoS₂



α) Ελάχιστη δομική μονάδα

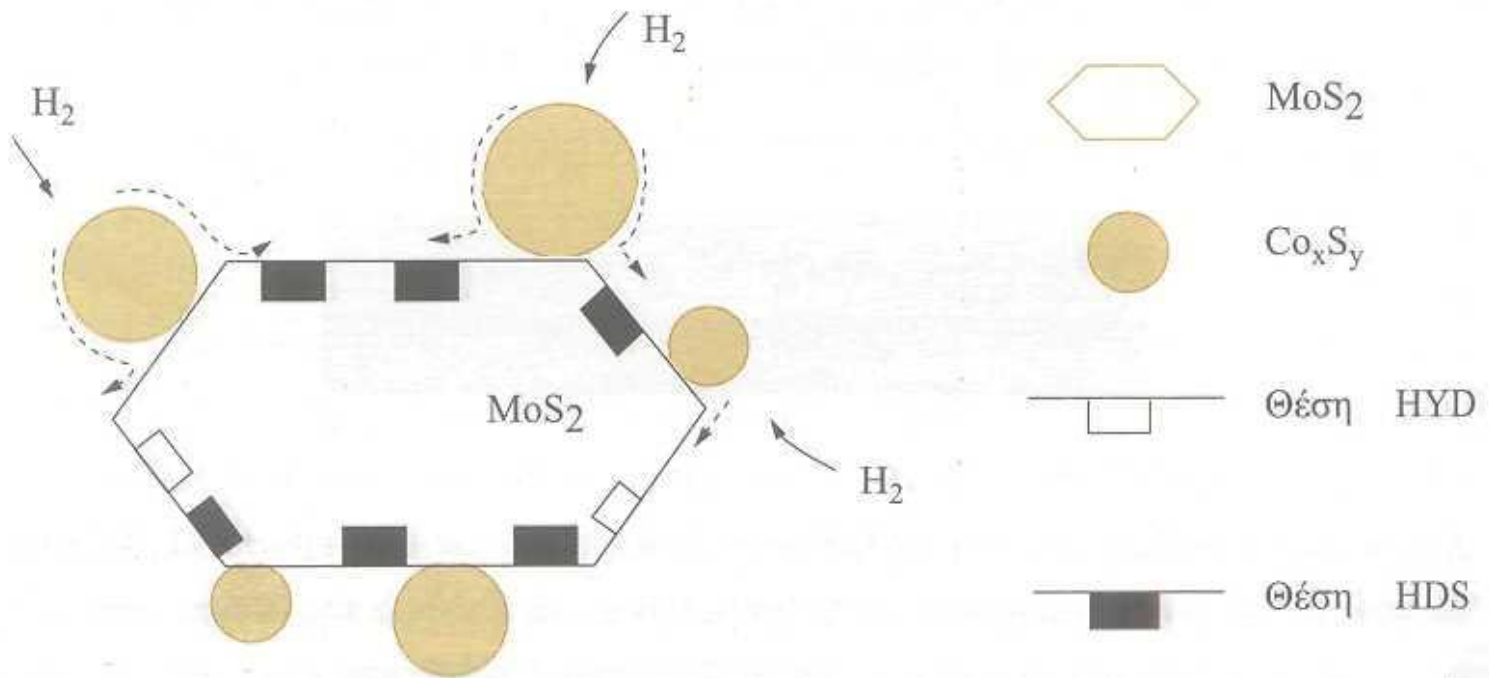


β) τρεις δομικές μονάδες με μία κοινή ακμή

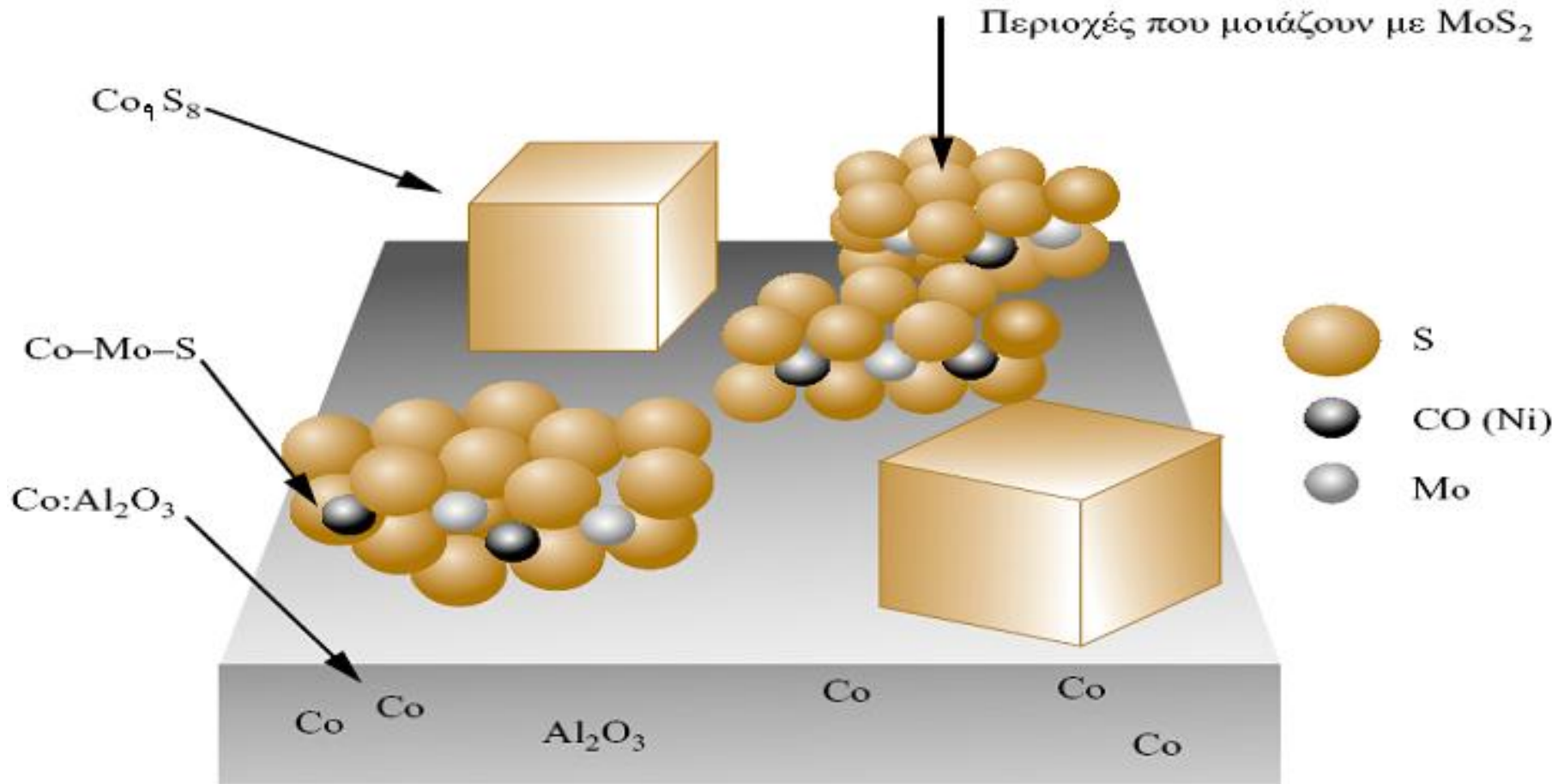


γ) n=2 Επέκταση της εξαγωνικής στοιβάδας

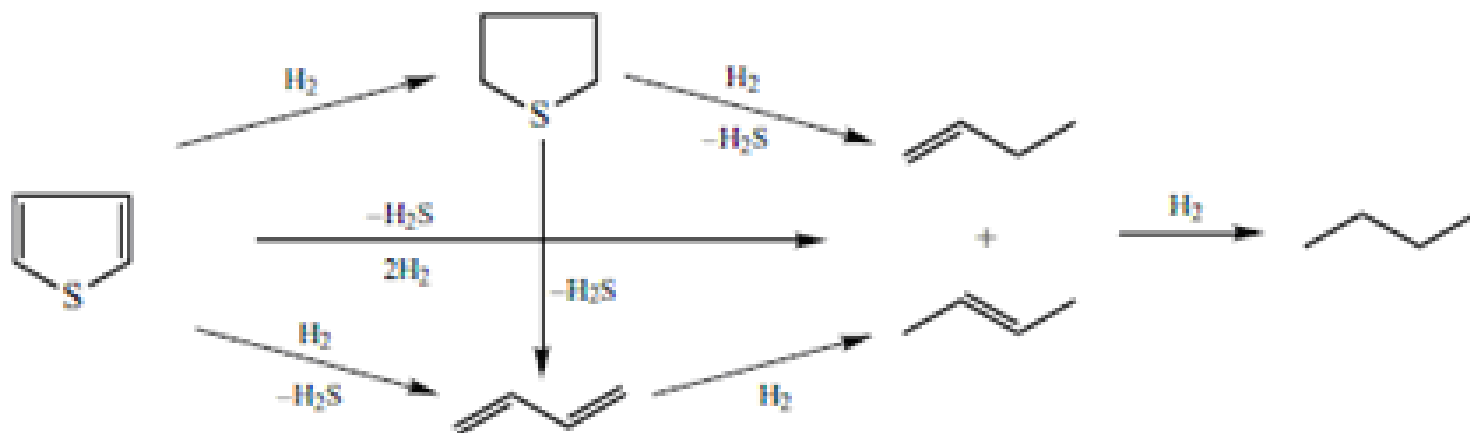
Θεωρίες για την ερμηνεία της καταλυτικής δράσης.



Θεωρία της φάσης Co-Mo-S



Πορείες που προτείνονται για την υδρογονοαποθείωση του θειοφαινίου.



Φάσεις Co-Mo-S ή Ni-Mo-S

- Οι φάσεις Co-Mo-S ή Ni-Mo-S είναι μικροί νανοκρύσταλλοι MoS_2 με τα άτομα του ενισχυτή να εντοπίζονται στις ακμές και στο ίδιο επίπεδο με τα άτομα του Mo. (διαφορά από την θεωρία της ενστρωμάτωσης).
- Έχουν προταθεί δύο τουλάχιστον τύποι για κάθε μία από τις παραπάνω φάσεις. Ο τύπος I και ο τύπος II.
- Ο τύπος I παρουσιάζει χαμηλή δραστικότητα. Η αλληλεπίδραση του τύπου αυτού με το φορέα είναι πολύ ισχυρή. Η δομή αυτή συνδέεται με αρκετούς δεσμούς Al-O-Mo με το φορέα, οι οποίοι εμποδίζουν την πλήρη θείωση της (θυμίζει τη θεωρία του μονοστρώματος).

Φάσεις Co-Mo-S ή Ni-Mo-S

- Ο τύπος II παρουσιάζει υψηλή δραστικότητα Οι αλληλεπιδράσεις με το υπόστρωμα είναι ασθενείς. Δεν σχηματίζονται δεσμοί Al-O-Mo. Ο αριθμός των ατόμων θείου που περιβάλλουν ένα άτομο μολυβδαινίου ή ενισχυτή είναι πολύ μεγαλύτερος από τον τύπο I. Συνήθως σχηματίζονται πλακίδια με αρκετά στρώματα μολυβδαινίου-ενισχυτή. Ο βαθμός της στρωματοποίησης μπορεί να ελεγχθεί μεταβάλλοντας τον φορέα και τις συνθήκες παρασκευής. Έχει επιτευχθεί η παρασκευή πλακιδίων με ένα μόνο στρώμα ατόμων μολυβδαινίου-ενισχυτή (single slabs). Σε αυτά η διασπορά των ακμών μεγιστοποιείται και η δραστικότητα αυξάνεται.

Φάσεις Co-Mo-S ή Ni-Mo-S

- Πρόσφατες μελέτες έδειξαν ότι το κοβάλτιο ενισχύει σημαντικά τη δραστικότητα των θέσεων υδρογνοαποθείωσης και πολύ λιγότερο των θέσεων υδρογόνωσης.
- Πρόσφατα προτάθηκε και ένας τρίτος πολύ δραστικός τύπος για καταλύτες CoMo με φορέα σίλικα. Σε αυτόν δύο άτομα κοβαλτίου συνδέονται με το ίδιο άτομο θείου με το οποίο συνδέεται και ένα άτομο μολυβδαινίου ευρισκόμενο σε ακμή.

Ηλεκτρονική προσέγγιση στο φαινόμενο της ενίσχυσης με βάση τις φάσεις Co-Mo-S ή Ni-Mo-S

- Ο Norskön και οι συνεργάτες του (1992) προσέγγισαν το πρόβλημα κάνοντας θεωρητικούς υπολογισμούς της ισχύος του δεσμού Mo-S σε ενισχυμένους καταλύτες. Η βασική τους ιδέα ήταν ότι η ισχύς αυτού του δεσμού είναι η παράμετρος κλειδί για την ερμηνεία της ενισχυτικής δράσης. Βρήκαν ότι όσο μειώνεται η ισχύς αυτού του δεσμού, ως αποτέλεσμα της παρουσίας του ενισχυτή, τόσο αυξάνεται η δραστικότητα. Η μείωση της ισχύος του δεσμού αυξάνει την πιθανότητα για τη δημιουργία CUS και επομένως τη δραστικότητα.
- Ο Chianelli και οι συνεργάτες του είχε προτείνει (1986) ότι η ενισχυτική δράση σχετίζεται με μεταφορά ηλεκτρονικής πυκνότητας από τον ενισχυτή στο μολυβδαίνιο και έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της ισχύος του δεσμού Mo-S σε μια βέλτιστη τιμή για την επίτευξη της μέγιστης δραστικότητας.
- Το προηγούμενο συμπέρασμα βασίσθηκε σε προγενέστερη έρευνα του Chianelli και των συνεργατών του (1981) που είχε βασισθεί στην αρχή του Sabatier. Στην έρευνα αυτή είχε προταθεί ότι η μεταφορά της ηλεκτρονικής πυκνότητας αυξάνει τον αριθμό των ηλεκτρονίων στα τροχιακά HOMO (highest occupied molecular orbital) του Mo καταλαμβάνοντας αντιδεσμικά τροχιακά, πράγμα που οδηγεί στη μείωση της έντασης του δεσμού Mo-S.
- Η παραπάνω μεταφορά έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση των ηλεκτρονίων στα αντιδεσμικά τροχιακά του ενισχυτή, με αποτέλεσμα την ισχυροποίηση του δεσμού ενισχυτή-θείου. Έτσι ένα άτομο θείου ευρισκόμενο ανάμεσα σε ένα άτομο μολυβδαίνιου και σε ένα άτομο ενισχυτή παρουσιάζει ενδιάμεση ισχύ δεσμού «μετάλλου-θείου» που σύμφωνα με την αρχή του Sabatier σχετίζεται με την εκδήλωση της μέγιστης δραστικότητας.
- Η μείωση της ισχύος του δεσμού Mo-S εξαιτίας της παρουσίας του ενισχυτή είναι τώρα ευρέως αποδεκτή και επιβεβαιώνεται από θεωρητικούς υπολογισμούς και πειραματικές μετρήσεις.