



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ**  
**ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΧΗΜΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΙΙ**

**Δρ. Νικόλαος Χαρισίου**

**Επικ. Καθηγητής τμ. Χημικών Μηχανικών**

**[ncharisiou@uowm.gr](mailto:ncharisiou@uowm.gr)**





# 1<sup>η</sup> Άσκηση

## Κατάλυση & Καταλυτικές Διεργασίες

## Εισαγωγή

Ο όρος «κατάλυση» χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά από τον Berzelius το 1835 για να προσδιορίσει μια νέα οντότητα ικανή να προάγει την εμφάνιση χημικής αντίδρασης μέσω της «καταλυτικής επαφής». Κατά την άποψή του, ο καταλύτης θεωρήθηκε ως κάτι που προστίθεται στην αντίδραση για να επιταχύνει το ρυθμό της (καταλυτική δύναμη) χωρίς αυτός να καταναλώνεται. Ωστόσο, η κατάλυση άρχισε να παίζει σημαντικό ρόλο στη χημική βιομηχανία ξεκινώντας από τις αρχές του 20ου αιώνα. Σήμερα περισσότερο από το 95% των χημικών που παράγονται στην χημική ή και πετροχημική βιομηχανία περιλαμβάνει τουλάχιστον έναν καταλύτη. Η κατάλυση στις μέρες μας παίζει βασικό ρόλο στην παραγωγή χημικών ή/και υλικών αυξημένης προστιθέμενης αξίας, καθώς το 95% παράγονται μέσω μίας καταλυτικής διεργασίας.

Η καταλυτική χημεία αναπτύσσεται σε τρεις κύριες κατηγορίες, την **ομογενή**, την **ετερογενή** και την **ενζυμική** κατάλυση. Όταν ο καταλύτης και το καταλυτικό σύστημα βρίσκονται στην ίδια κατάσταση, η κατάλυση χαρακτηρίζεται ως ομογενή. Όταν ο καταλύτης και το καταλυτικό σύστημα βρίσκονται σε διαφορετική κατάσταση, τότε η κατάλυση χαρακτηρίζεται ως ετερογενής.



# Καταλύτες 1/11

Ο καταλύτης, είναι μία ουσία που επιταχύνει μία αντίδραση, χωρίς όμως να καταναλώνεται. Μπορεί να υποστεί σημαντικές αλλαγές στη δομή του όπως:

1. Αλλαγή της κρυσταλλικής δομής
2. Μείωση της ειδικής επιφάνεια μέσω της καταστροφής των πόρων του υποστρώματος ή μέσω της εναπόθεσης του άνθρακα (παραπροϊόν αντιδράσεων).

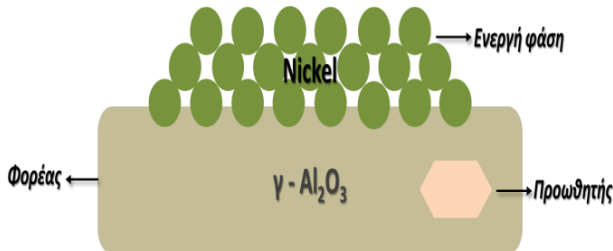
Επίσης, ο καταλύτης δεν μεταβάλλει την θερμοδυναμική της αντίδρασης. Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία έχουν διάφορα μεγέθη και μορφές. Μπορεί να είναι τεμαχίδια, πελλέτες ή μικροτεμαχίδια σκόνης.



Σχήμα: Μορφές και μεγέθη καταλύτη.

**Ένας καταλύτης αποτελείται από τα εξής μέρη:**

1. Τον φορέα ή υπόστρωμα (π.χ.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ), όπου έχει μεγάλη ειδική επιφάνεια ώστε να μπορεί να γίνεται η διασπορά της ενεργού φάσης. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι η ειδική επιφάνεια (specific surface area) ισούται με τη συνολική επιφάνεια του καταλύτη ανά μονάδα βάρους καταλύτη. Επομένως όσο πιο πορώδης είναι ένας καταλύτης τόσο μεγαλύτερη είναι η ειδική επιφάνεια του.
2. Την ενεργό φάση (π.χ. Pt, Ru, Rh, Cu, Ni), η οποία δημιουργεί τα ενεργά κέντρα ώστε να επιτευχθεί η επιφανειακή αντίδραση.
3. Τους προωθητές ή ενισχυτές (π.χ. Na, K, Li, Cs, Rb, Ca, Sr, Ba, Mg), οι οποίοι χρησιμοποιούνται για να αυξήσουν το ρυθμό της αντίδρασης ή την εκλεκτικότητα του καταλύτη.



Σχήμα: Σχηματική απεικόνιση μερών καταλύτη.





## Καταλύτες 2/11

Ο **φορέας ή υπόστρωμα** διαδραματίζει κρίσιμο ρόλο παρέχοντας ένα μεγάλο εμβαδόν ειδικής επιφάνειας για τη διασπορά του ενεργού μετάλλου. Ο φορέας έχει ως στόχο την αύξηση της διαθέσιμης επιφάνειας της ενεργούς φάσης. Η ενεργός φάση διασπείρεται στους κρυσταλλίτες πάνω στην επιφάνεια του φορέα ώστε να επιτυγχάνεται αύξηση της ενεργής επιφάνειας. *Όσο πιο μεγάλη είναι η διασπορά της ενεργής φάσης, τόσο πιο μεγάλη η καταλυτική ενεργός επιφάνεια.*

Έτσι, παρουσιάζεται καλύτερη δραστηριότητα και εκλεκτικότητα του καταλύτη και μικρότερο κόστος της καταλυτικής διεργασίας. Ο φορέας επίσης βοηθά στο να διατηρηθεί η ενεργός φάση στην διασπαρμένη μορφή κάτω από τις συνθήκες της αντίδρασης. Οι φορείς-υποστρώματα είναι αδρανή υλικά με πορώδη δομή, οι οποίοι είναι διαθέσιμοι σε διάφορες μορφές, όπως πελλέτες και δακτύλιοι.

Οι **ενισχυτές** είναι ουσίες (ηλεκτροθετικά στοιχεία) οι οποίες όταν προστεθούν σε μικρή ποσότητα (5-20%) στον καταλύτη *έρχονται σε άμεση επαφή με τον φορέα και αλληλοεπιδρούν με την ενεργό του φάση* και βελτιώνουν τις ιδιότητές του (ενίσχυση της ενεργότητας, ενίσχυση της εκλεκτικότητας, αύξηση του χρόνου ζωής). Έρευνες έχουν δείξει πως μικρότερη διάρκεια ζωής έχουν οι καταλύτες χωρίς ενισχυτή, ενώ η μεγαλύτερη διάρκεια ζωής είναι αποτέλεσμα της προσθήκης ενισχυτών.

Τα αλκαλικά μέταλλα είναι η πιο δημοφιλή επιλογή ενισχυτών, επειδή τα συστατικά τους έχουν χαμηλή επιφανειακή ενέργεια με αποτέλεσμα να διαχωρίζονται στην επιφάνεια του καταλύτη.

Οι ενισχυτές προστίθενται συχνά στους καταλύτες για να βελτιώσουν την απόδοσή τους και την σταθερότητά τους (δραστηριότητα σε συνάρτηση με το χρόνο της αντίδρασης). Μπορούν να βελτιώσουν τη σταθερότητα τροποποιώντας τη δομή του καταλύτη ή μπορούν να ενισχύσουν τις καταλυτικές αντιδράσεις.

Αυξάνουν τη διασπορά των ενεργών μεταλλικών ειδών και βοηθούν επίσης στην αεριοποίηση του συσσωρευμένου άνθρακα. Επίσης, οι σπάνιες γαίες όπως το  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$  χρησιμοποιούνται συνήθως ως ενισχυτές.



# Καταλύτες 3/11

Οι **παρεμποδιστές** σε ένα καταλυτικό σύστημα έχουν ακριβώς αντίθετο ρόλο από τους ενισχυτές.

Όταν ένας παρεμποδιστής προστεθεί στον καταλύτη κατά την διάρκεια της μεθόδου παρασκευής του τελευταίου, έχει την ικανότητα

- Να ελαττώνει την ενεργότητα, την εκλεκτικότητα και τη διάρκεια ζωής του καταλύτη.

Οι παρεμποδιστές είναι δυνατόν να αποδειχθούν χρήσιμοι, όταν ο στόχος της προσθήκης τους είναι η ελάττωση της ενεργότητας του καταλύτη ως προς μια ανεπιθύμητη παράπλευρη αντίδραση.

## Παράδειγμα

- Ο καταλύτης με ενεργό φάση τον άργυρο σε φορέα αλουμίνας χρησιμοποιείται για την παραγωγή αιθυλενοξειδίου από αιθυλένιο.
- Στην ίδια αντίδραση όμως λαμβάνει χώρα και η παράπλευρη αντίδραση της πλήρης οξειδωσης του αιθυλενίου προς παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα και νερού.
- Μελετώντας την αντίδραση, προκύπτει ότι η εκλεκτικότητα ως προς αιθυλενοξείδιο είναι χαμηλή.

Όμως έχει βρεθεί ότι η προσθήκη αλογονούχων ενώσεων στον καταλύτη ως παρεμποδιστές δεν ευνοεί την παράπλευρη αντίδραση της πλήρους καύσης του αιθυλενίου και οδηγεί στην αύξηση της εκλεκτικότητας ως προς αιθυλενοξείδιο αυξάνοντας παράλληλα και την απόδοση της διεργασίας.



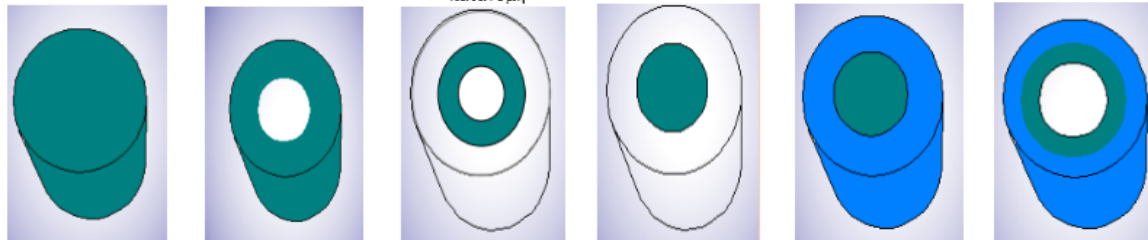
# Καταλύτες 4/11

## Κατανομή της Στερεάς Φάσης σε Καταλυτικά Τεμαχίδια

Η ενεργός φάση αποτελεί συνήθως το ακριβότερο συστατικό ενός στερεού καταλύτη. Για να την προφυλάξουμε από φαινόμενα δηλητηρίασης ή απώλειάς της λόγω τριβών και για να αυξήσουμε το χρόνο ζωής των καταλυτών, δεν διασπείρουμε ομοιόμορφα την ενεργό φάση σε όλο τον όγκο του καταλυτικού τεμαχιδίου. Η προφύλαξη της δραστικής φάσης δεν είναι ο μόνος λόγος υιοθέτησης μιας συγκεκριμένης κατανομής. Επιπρόσθετα, μπορεί να επηρεάσει τη δραστηριότητα και την εκλεκτικότητα μιας διεργασίας αυξάνοντας την απόδοση ως προς ένα επιθυμητό προϊόν. Αυτό συμβαίνει συνήθως όταν η διεργασία περιλαμβάνει περισσότερες από μια παράλληλες ή διαδοχικές καταλυτικές αντιδράσεις. Ανάλογα, λοιπόν, με τις ιδιαιτερότητες κάθε καταλυτικής διεργασίας μπορείτε να συναντήσετε στερεούς καταλύτες με διάφορες κατανομές δραστικής φάσης στα τεμαχίδια τους. Έτσι για παράδειγμα, σ' ένα κυλινδρικό τεμαχίδιο μπορείτε να διακρίνετε τις ακόλουθες κατανομές:

- **Ομοιόμορφη κατανομή** δραστικής φάσης, όπου συγκεκριμένα η δραστική φάση κατανέμεται ομοιόμορφα σε όλο τον όγκο κάθε καταλυτικού τεμαχιδίου,
- **Εξωτερική κατανομή** δραστικής φάσης, όπου η δραστική φάση βρίσκεται στο εξωτερικό μέρος κάθε καταλυτικού τεμαχιδίου,
- **Ενδιάμεση περιφερειακή κατανομή** δραστικής φάσης, όπου η δραστική φάση βρίσκεται σε έναν ενδιάμεσο φλοιό κάθε καταλυτικού τεμαχιδίου,
- **Κεντρική κατανομή** δραστικής φάσης, όπου συγκεκριμένα η δραστική φάση βρίσκεται στην περιοχή γύρω από το κέντρο κάθε καταλυτικού τεμαχιδίου.

Ομοιόμορφη κατανομή    Περιφερειακή κατανομή    Ενδιάμεση περιφερειακή κατανομή    Κεντρική κατανομή    Κατανομές δύο δραστικών φάσεων



# Καταλύτες 5/11

Ιδιότητες καταλυτών



Η καταλυτική αντίδραση πραγματοποιείται στην διεπιφάνεια **μεταξύ του αντιδρώντος ρευστού και του στερεού (καταλύτης)**. Για την επίτευξη ενός υψηλού ρυθμού αντίδρασης, απαιτείται σε πολλές διεργασίες η επιφάνεια του καταλυτικού συστήματος να είναι πολύ μεγάλη.

Σε πολλούς στερεούς καταλύτες, **η μεγάλη επιφάνεια παρέχεται από την εσωτερική δομή του υποστρώματος (πορώδες σύστημα)**. Εδώ αξίζει να σημειωθεί ότι το υλικό που χρησιμοποιείται ως φορέας **διαθέτει πολλά λεπτά πορώδη τμήματα**, η επιφάνεια των οποίων παρέχει το εμβαδό που απαιτείται για την επίτευξη υψηλού ρυθμού αντίδρασης.

Συγκεκριμένα, η επιφάνεια ορισμένων υλικών που χρησιμοποιείται ως υπόστρωμα είναι σημαντικά υψηλή. Ένα τυπικός καταλύτης **με υπόστρωμα οξειδίου του πυριτίου – οξειδίου του αργιλίου έχει όγκο πόρων  $0.6 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  και μέση ακτίνα πόρων ίση με 4 nm**. Το αντίστοιχο εμβαδό της ειδικής επιφάνειας του είναι ίσο με  $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . **Αξίζει να αναφερθεί εδώ ότι 10 γραμμάρια αυτού του καταλύτη έχουν ειδική επιφάνεια με εμβαδό μεγαλύτερο από ένα γήπεδο ποδοσφαίρου.**

Αξίζει να σημειωθεί ότι, μερικές φορές οι πόροι είναι τόσο μικροί ώστε επιτρέπουν την είσοδο στο **εσωτερικό τους μόνο σε μικρά μόρια αντιδρώντων ουσιών ενώ παρεμποδίζουν την είσοδο σε μεγαλύτερα**. Παράδειγμα αυτών των υλικών είναι τα **μοριακά κόσκινα**, που μπορεί να προέρχονται από φυσικά υλικά όπως φυσικοί ζεόλιθοι και ο πηλός ή να είναι **συνθετικά όπως τα κρυσταλλικά αργιλοπυριτικά υλικά**.





# Καταλύτες 6/11

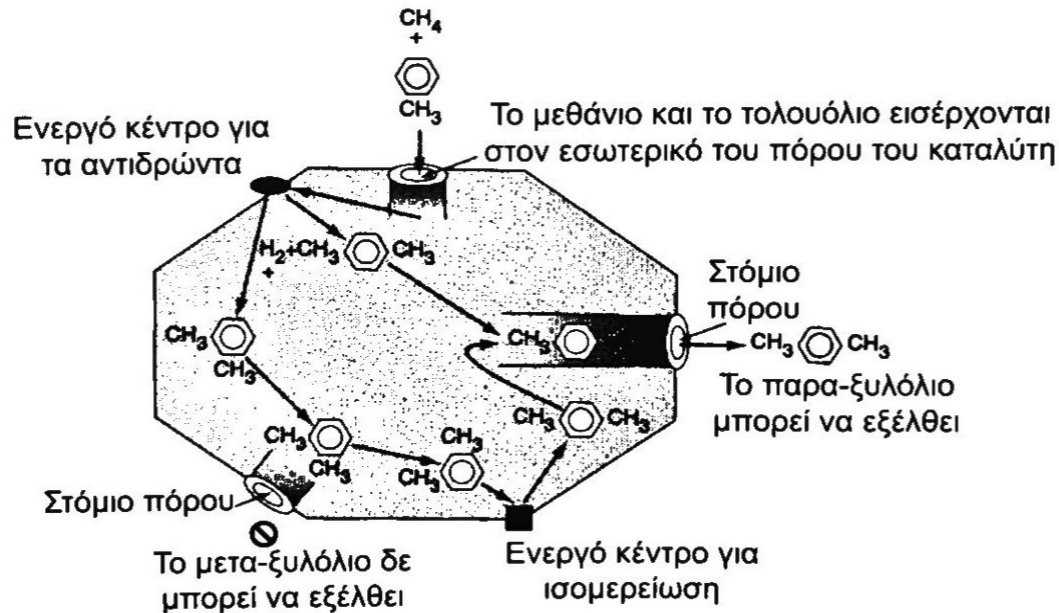
Ιδιότητες καταλυτών



Οι πόροι του καταλυτικού συστήματος έχουν την ικανότητα να ελέγξουν τον χρόνο παραμονής διαφόρων αντιδρώντων μορίων κοντά στην καταλυτική ενεργή επιφάνεια, επιτρέποντας με αυτόν τον τρόπο την πραγματοποίηση της αντίδρασης μόνο για τα επιθυμητά προϊόντα.

Παράδειγμα υψηλής εκλεκτικότητας των ζεολίθων καταλυτών κατά τη διάρκεια της αντίδρασης είναι ο σχηματισμός του ξυλολίου από τολουόλιο και μεθάνιο, όπως περιγράφεται σχηματικά στο **σχήμα 1.5.**

Όπως φαίνεται, το βενζόλιο και το τολουόλιο εισέρχονται μέσω ενός πόρου του ζεολίθου και αντιδρούν στην εσωτερική επιφάνεια του σχηματίζοντας μείγμα όρθο-, μετα- και παρα- ξυλολίου. Ωστόσο, το μέγεθος της εισόδου του πόρου είναι τέτοιο ώστε μόνο το παρα- ξυλόλιο μπορεί να εξέλθει μέσω του πόρου ενώ το μετά- και το ορθο-ξυλόλιο με τις μεθυλομάδες τους δεν μπορούν να εξέλθουν.



# Καταλύτες 7/11

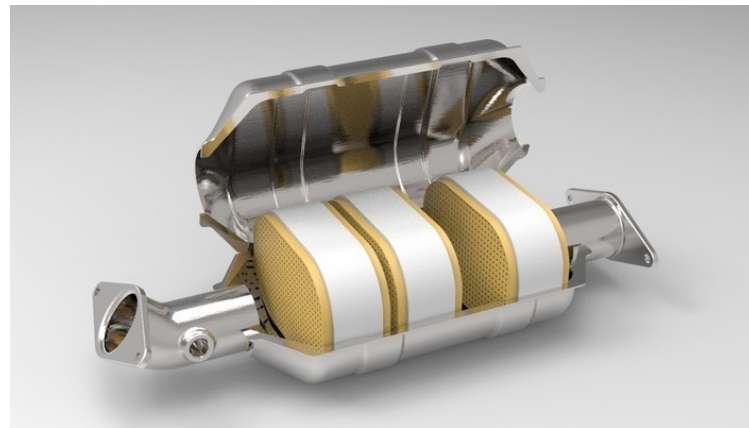
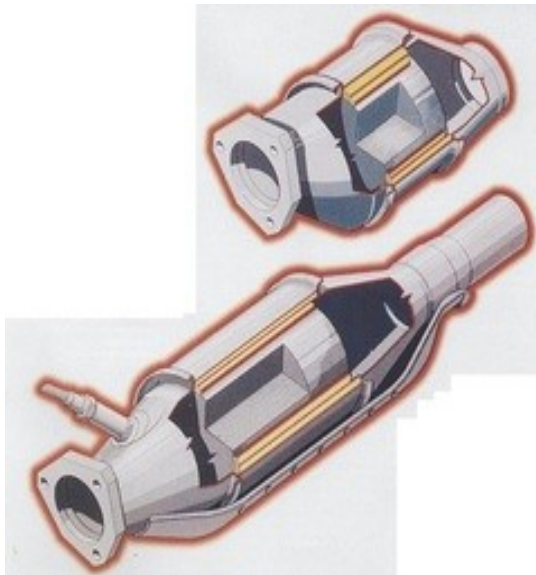
*Ιδιότητες καταλυτών*

Ωστόσο, για την πραγματοποίηση μιας αντίδρασης δεν χρησιμοποιούν όλοι οι καταλύτες την υψηλή ειδική επιφάνεια που παρέχει η πορώδης δομή τους.

Αυτό συμβαίνει διότι μερικά καταλυτικά συστήματα είναι ιδιαίτερα δραστικά οπότε η προσπάθεια δημιουργίας ενός καταλύτη με αυξημένο πορώδες θα ήταν περιττή. Σε αυτή την περίπτωση κατατάσσεται ο μονολιθικός καταλύτης.

Τα μονολιθικά καταλυτικά συστήματα χρησιμοποιούνται συνήθως σε διεργασίες στις οποίες μεγάλο ρόλο έχουν οι απώλειες θερμότητας και η πτώση πίεσης.

Τυπικά παραδείγματα αποτελούν: (α) ο μονολιθικός καταλύτης λευκοχρύσου που χρησιμοποιείται κατά την οξείδωση της αμμωνίας, η οποία πραγματοποιείται στην διεργασία παραγωγής του νιτρικού οξέος και (β) οι καταλυτικοί μετατροπείς που χρησιμοποιούνται στις εξατμίσεις των αυτοκινήτων (Σχ. 1.6).



**Σχήμα:** Μονολιθικός καταλύτης αυτοκινήτου.





# Καταλύτες 8/11

*Ιδιότητες καταλυτών*

Σε ορισμένες περιπτώσεις ο καταλύτης αποτελείται από πολύ μικρά σωματίδια του ενεργού συστατικού τα οποία έχουν εναποτεθεί ομοιόμορφα σε μια λιγότερο δραστική ουσία, η οποία όπως έχει αναφερθεί πιο πάνω ονομάζεται φορέας ή υπόστρωμα.

Το ενεργό υλικό ή ενεργός φάση είναι συχνά ένα καθαρό υλικό (μέταλλο) ή συνδυασμός δύο η περισσότερων μετάλλων. **Τέτοιοι καταλύτες ονομάζονται οι υποστηριζόμενοι καταλύτες.**

Με στόχο την υψηλή δραστηριότητα και εκλεκτικότητα, οι υποστηριζόμενοι καταλύτες μπορεί να περιέχουν μικρές ποσότητες άλλων ενεργών συστατικών όπως είναι οι προωθητές αλλά και οι παρεμποδιστές.

Παραδείγματα υποστηριζόμενων καταλυτών είναι ο καταλυτικός μετατροπέας σταθερής κλίνης που χρησιμοποιείται στα αυτοκίνητα και ο καταλύτης λευκόχρυσος στηριζόμενος σε υπόστρωμα αλούμινας που χρησιμοποιείται σε διεργασίες αναμόρφωσης του πετρελαίου.

Από την άλλη πλευρά, ο ενισχυμένος καταλύτης σιδήρου κατά τη σύνθεση της αμμωνίας και ο καταλύτης αφυδρογόνωσης οξειδίου του πυριτίου – οξειδίου του αργυλίου που χρησιμοποιείται για την παραγωγή του βουταδιενίου, **εντάσσονται στους τυπικού μη υποστηριζόμενους καταλύτες.**



# Καταλύτες 9/11

Ιδιότητες καταλυτών



Οι περισσότεροι καταλύτες δεν διατηρούν την δραστικότητα τους στα ίδια υψηλά επίπεδα για απεριόριστο χρόνο αντίδρασης. Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης λαμβάνει χώρα απενεργοποίηση, η οποία αφορά την πτώση της ενεργότητας του καταλύτη με την πάροδο του χρόνου αντίδρασης.

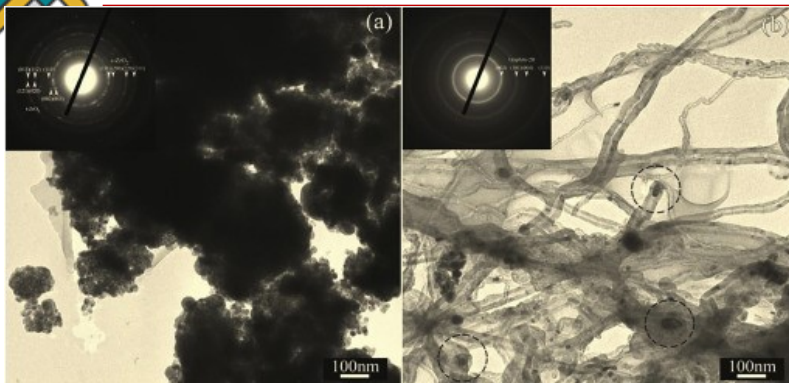
Οι λόγοι της απενεργοποίησης μπορεί να είναι:

(α) φαινόμενα θερμικής γήρανσης που ορίζεται ως η βαθμιαία μεταβολή της κρυσταλλικής δομής της καταλυτικής επιφάνειας.

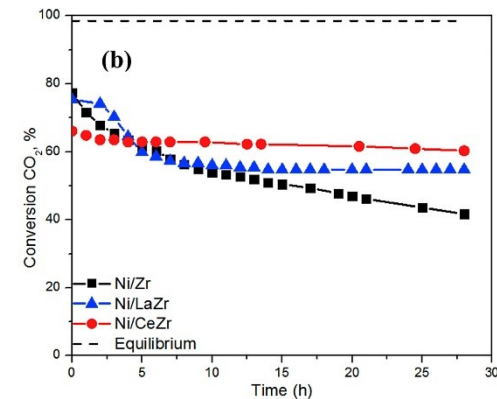
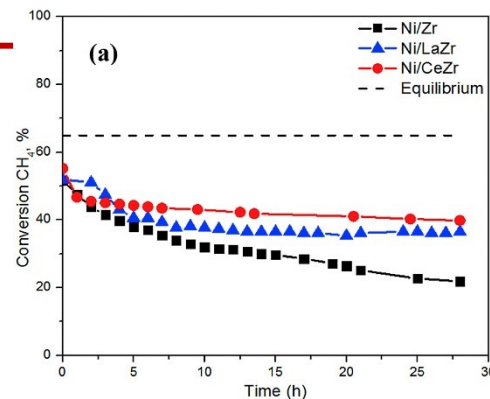
(β) δηλητηρίαση, η οποία αφορά την μη αντιστρεπτή εναπόθεση κάποιας ουσίας στον ενεργό κέντρο, το οποίο καλύπτεται και δεν μπορεί να συμμετάσχει στην αντίδραση.

(γ) εναπόθεση άνθρακα, δηλαδή η εναπόθεση ανθρακούχων υλικών σε ολόκληρη την επιφάνεια του καταλύτη.

Η απενεργοποίηση ενός καταλύτη κατά την διάρκεια μιας αντίδρασης μπορεί να είναι γρήγορη αλλά μπορεί να είναι και αργή.



Σχήμα: (Αριστερά) Φρέσκος καταλύτης, (Δεξιά) Καταλύτης μετά την χρήση τους σε αντίδραση αναμόρφωσης.



Σχήμα: Πτώση δραστικότητας σε τροποποιημένους και μη τροποποιημένους καταλύτες



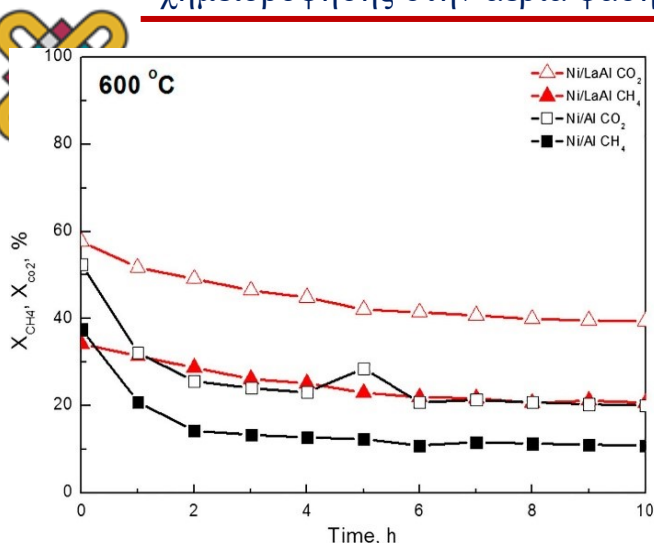
### Δηλητήρια εναπόθεσης

Στην κατηγορία αυτή εντάσσεται και η εναπόθεση στερεού άνθρακα σε καταλύτες που χρησιμοποιούνται σε αντιδράσεις της πετροχημικής τεχνολογίας. Στην περίπτωση αυτή ο εναποτιθέμενος άνθρακας καλύπτει τις ενεργές θέσεις του καταλύτη, ενώ παράλληλα μπορεί να προκαλέσει και φράξιμο των πόρων του υποστρώματος - φορέα με παράλληλη μείωση της ειδικής επιφάνειας.

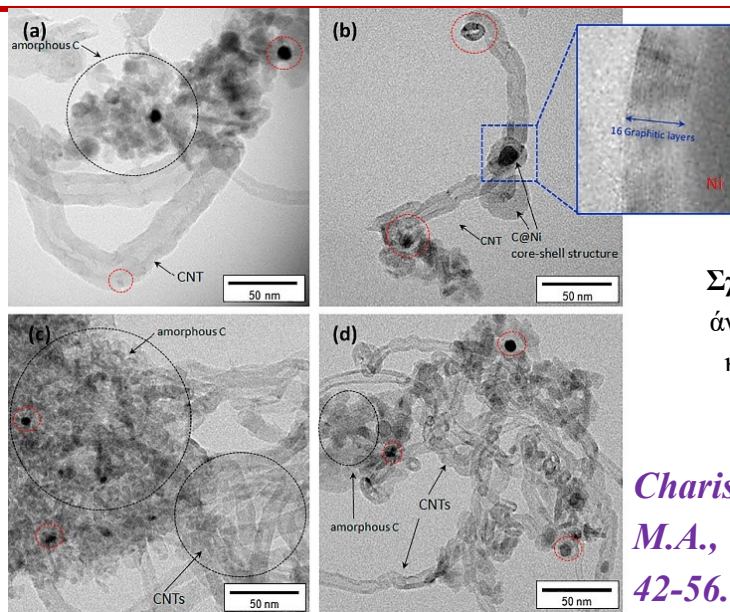
Το είδος αυτό της δηλητηρίασης είναι μερικώς αντιστρεπτό και η αναγέννηση του καταλύτη μπορεί να λάβει χώρα με καύση του άνθρακα παρουσία ρεύματος με χαμηλή συγκέντρωση οξυγόνου ή παρουσία ατμού και οξυγόνου παράλληλα παράγοντας CO και CO<sub>2</sub> στο ρεύμα εξόδου του αντιδραστήρα.

### Δηλητήρια χημειορρόφησης

Οι ενώσεις του θείου (S, SO<sub>x</sub>) καθώς και άλλες ενώσεις μπορούν να χημειοροφηθούν πάνω σε καταλύτες με ενεργή φάση το νικέλιο, το χαλκό και το λευκόχρυσο. Η πτώση της δραστηριότητας του καταλυτικού συστήματος σταματά, όταν αποκαθίσταται η ισορροπία μεταξύ της συγκέντρωσης του δηλητηρίου χημειορρόφησης στην αέρια φάση και στην επιφάνεια του καταλύτη.



Σχήμα 1.10: Πτώση δραστηριότητας σε τροποποιημένο και μη τροποποιημένο καταλύτη



Σχήμα: Δομές άνθρακα στην καταλυτική επιφάνεια

Charisiou N.D., et al., Goula M.A., *Appl. Surf. Sci.*474 (2019) 42-56.

# Καταλύτες 11/11

*Απενεργοποίηση*

## Δηλητήρια εκλεκτικότητας

Μερικά υλικά έχουν την ικανότητα της προσρόφησης των αντιδρώντων στην επιφάνεια τους, με αποτέλεσμα στη συνέχεια να καταλύουν ανεπιθύμητες αντιδράσεις μειώνοντας την εκλεκτικότητα ως προς τα επιθυμητά προϊόντα. Ουσίες που δρουν ως δηλητήρια εκλεκτικότητας είναι ακόμη και ίχνη νικελίου, ίχνη βαναδίου, σιδήρου κ.α. στα κοιτάσματα πετρελαίου. Όταν λαμβάνουν χώρα διεργασίες πυρόλυσης του πετρελαίου για την παραγωγή κλασμάτων, τότε τα παραπάνω μέταλλα χημειοροφούνται στην επιφάνεια του καταλύτη και ενισχύουν τις αντιδράσεις της αφυδρογόνωσης επηρεάζοντας την εκλεκτικότητα του καταλύτη.

## Δηλητήρια της σταθερότητας

Κατά την εισαγωγή μείγματος διοξειδίου του θείου και αέρα σε αντιδραστήρα που περιέχει καταλύτη λευκόχρυσου σε φορέα αλουμίνας παρατηρείται πτώση της οξειδωτικής ενεργότητας του καταλύτη. Αυτό το είδος της δηλητηρίασης οφείλεται στην επίδραση που έχει το νερό στη δομή της αλουμίνας. Ωστόσο, και η θερμοκρασία της αντίδρασης επιδρά στη σταθερότητα του καταλύτη. Με την αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης στην επιφάνεια του καταλυτικού συστήματος πραγματοποιείται πυροσυσσωμάτωση (sintering) ή τήξη της ενεργού φάσης.

## Δηλητήρια Διάχυσης

Το συγκεκριμένο είδος της δηλητηρίασης έχει αναφερθεί στην περίπτωση της εναπόθεσης του στερεού άνθρακα στην καταλυτική επιφάνεια μέσω των αντιδράσεων πυρόλυσης υδρογονανθράκων. Το φράξιμο των πόρων της εισόδου εμποδίζει την εισαγωγή, δηλαδή τη διάχυση των αντιδρώντων προς το εσωτερικό του καταλύτη. Με αποτέλεσμα να παρατηρείται πτώση της δραστηκότητας του καταλυτικού συστήματος.



# Κατηγοριοποίηση καταλυτών (1/6)

## Αντιδράσεις



Τα **μέταλλα (ενεργά κέντρα)** χημειοροφούν το οξυγόνο και το υδρογόνο και γι' αυτό το λόγο παρουσιάζονται συνήθως ως δραστικοί καταλύτες σε αντιδράσεις οξείδωσης - αναγωγής και σε αντιδράσεις υδρογόνωσης – αφυδρογόνωσης.

Το μέταλλο του λευκόχρυσου είναι ένας εξαιρετικά δραστικός καταλύτης για την αντίδραση της οξείδωσης του  $\text{SO}_2$ , ενώ το Ni χρησιμοποιείται για την υδρογόνωση των υδρογονανθράκων.

Τα οξείδια των μετάλλων λειτουργούν σαν ημιαγωγοί και καταλύουν τις ίδιες κατηγορίες αντιδράσεων, ωστόσο απαιτούν υψηλότερες θερμοκρασίες αντίδρασης.

**Καταλύτες στηριζόμενοι σε αλούμινα** χρησιμοποιούνται αρκετά συχνά σε αντιδράσεις αλκυλίωσης, ισομερίωσης, πολυμερισμού και ιδιαίτερα για την πυρόλυση υδρογονανθράκων. Σε κάθε μία από τις παραπάνω περιπτώσεις ο μηχανισμός της αντίδρασης πιθανώς να περιλαμβάνει το σχηματισμό καρβονιόντων στις όξινες θέσεις του καταλύτη.

Ένα άλλο παράδειγμα για την χρήση καταλυτών σε αντιδράσεις είναι οι καταλύτες με ενεργό φάση το σίδηρο ο οποίος παρουσιάζει αυξημένη δραστικότητα στην παραγωγή υδρογονανθράκων από υδρογόνο και μονοοξείδιο του άνθρακα (*σύνθεση Fisher-Tropsch*).

Οι **καταλύτες διπλής δράσης (dual-function catalysts)** για τις αντιδράσεις ισομερισμού και αναμόρφωσης που αποτελούνται από δύο ενεργές φάσεις σε θέσεις πολύ κοντά η μία στην άλλη. Ένα παράδειγμα διπλής δράσης καταλύτη είναι το υπόστρωμα πυριτίας-αλουμίνας όπου στην επιφάνειά του βρίσκεται διεσπαρμένο το μέταλλο του νικελίου.

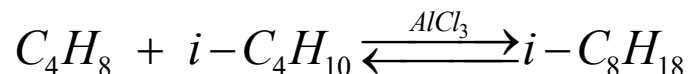
Ο καταλύτης αυτός είναι περισσότερο ενεργός για την αντίδραση. Η εξήγηση του μηχανισμού της αντίδρασης στηρίζεται στο γεγονός ότι οι ολεφίνες ισομερίζονται πιο εύκολα από τις παραφίνες. Το νικέλιο είναι πιθανό να ενεργεί σαν ένα μέσο αφυδρογόνωσης δίνοντας εξένιο, ενώ στη συνέχεια η πυριτία-αλουμίνα προκαλεί τον ισομερισμό του εξενίου σε ισοεξένιο.



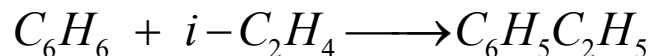
# Κατηγοριοποίηση καταλυτών (2/6)

## Αντιδράσεις

**Αντιδράσεις αλκυλίωσης και απαλκυλίωσης:** Αλκυλίωση είναι η προσθήκη μιας αλκυλομάδας σε μια οργανική ένωση. Αυτό το είδος της αντίδρασης πραγματοποιείται συνήθως παρουσία των καταλυτών Friedel – Crafts (ισχυρό οξύ κατά Lewis),  $AlCl_3$ , παρουσία μικρών ποσοτήτων  $HCl$ . Μια ανάλογη αντίδραση περιγράφεται παρακάτω:



Παρόμοια αντίδραση αλκυλίωσης είναι ο σχηματισμός του αιθυλοβενζολίου από βενζόλιο και αιθυλένιο:



Η πυρόλυση των πετροχημικών προϊόντων είναι πιθανόν η πιο συνηθισμένη αντίδραση απαλκυλίωσης. Συνήθως οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται στην απαλκυλίωση είναι τα μείγματα οξειδίου του πυριτίου - οξειδίου του αργιλίου, οξειδίου του πυριτίου – οξειδίου του μαγνησίου και πηλός (μοντοριλλονίτης).

**Αντιδράσεις ισομερείωσης:** Κατά τη διάρκεια της διεργασίας παραγωγής πετροχημικών ουσιών, η μετατροπή των κανονικών αλυσίδων υδρογονανθράκων σε διακλαδισμένες αλυσίδες, είναι πολύ σημαντική, αφού οι τελευταίες εμφανίζουν αυξημένο αριθμό οκτανίων βενζίνης.

Κατά την ισομερείωση του n-πεντανίου σε i-πεντάνιο, ο αριθμός οκτανίου αυξάνεται από 62 σε 90. Η αλουμίνα, όπου στην επιφάνεια της διαθέτει όξινες θέσεις, είναι ένας καταλύτης που χρησιμοποιείται σε αντιδράσεις ισομερείωσης. Έχει βρεθεί ότι η μετατροπή των κανονικών παραφινών σε ισοπαραφίνες είναι ευκολότερη όταν στην επιφάνεια του καταλύτη υπάρχουν τόσο οι όξινες θέσεις όσο και ενεργά κέντρα υδρογόνωσης, όπως στην περίπτωση του καταλύτη Pt σε αλούμινα.







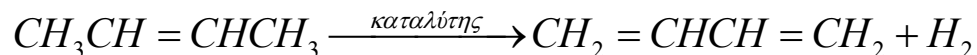
# Κατηγοριοποίηση καταλυτών (3/6)

## Αντιδράσεις

**Αντιδράσεις υδρογόνωσης και αφυδρογόνωσης:** Η ισχύς του δεσμού μεταξύ υδρογόνου και μεταλλικής επιφάνειας αυξάνει με την αύξηση του αριθμού των κενών d-τροχιακών. Η μέγιστη καταλυτική δράση δεν θα πραγματοποιηθεί αν ο παραπάνω δεσμός είναι υπερβολικά ισχυρός και τα προϊόντα δεν εκροφώνονται εύκολα από την καταλυτική επιφάνεια.

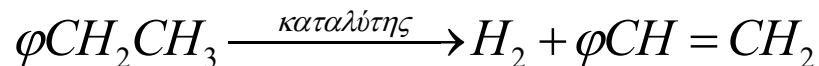
Η μεγαλύτερη καταλυτική δραστηριότητα εμφανίζεται όταν υπάρχει ένα κενό d-τροχιακό ανά άτομο. Τα καταλυτικά δραστικά μέταλλα που χρησιμοποιούνται σε αντιδράσεις που περιλαμβάνουν υδρογόνο είναι γενικά το Co, Ni, Rh, Ru, Os, Pd, Ir και Rt.

Οι αντιδράσεις της αφυδρογόνωσης ευνοούνται σε υψηλές θερμοκρασίες με κατώτερη την θερμοκρασία των 200°C. Ενώ οι αντιδράσεις υδρογόνωσης ευνοούνται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες αντίδρασης.



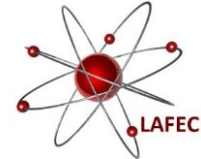
(πιθανοί καταλύτες : φωσφορικό ασβέστιο, νικέλιο,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , κλπ)

Τα ίδια καταλυτικά συστήματα θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν επίσης στην αντίδραση της αφυδρογόνωσης του αιθυλοβενζολίου προς παραγωγή στυρολίου:



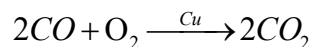
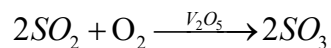
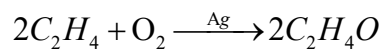
# Κατηγοριοποίηση καταλυτών (4/6)

## Αντιδράσεις

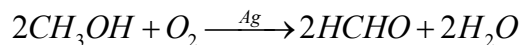
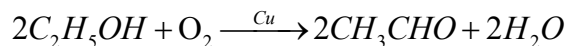


**Αντιδράσεις οξείδωσης:** Τα μέταλλα μετάπτωσης της ομάδας VIII και της υποομάδας I χρησιμοποιούνται σε αντιδράσεις οξείδωσης. Τέτοια μέταλλα είναι ο Ag, Cu, Pt, Fe, Ni, τα οξείδια αυτών και περιγράφονται ως καλοί καταλύτες για αντιδράσεις οξείδωσης. Επίσης, στις ίδιες αντιδράσεις χρησιμοποιείται συχνά το  $V_2O_5$  και το  $MnO_2$ . Ορισμένα από τα κυριότερα είδη αντιδράσεων οξείδωσης παρουσία καταλυτών είναι είναι:

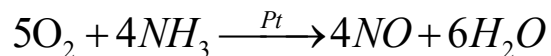
### 1. Προσθήκη οξυγόνου



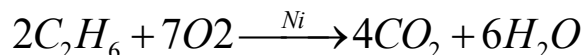
### 2. Οξυγονόλυση των δεσμών άνθρακα - υδρογόνου



### 3. Οξυγονόλυση των δεσμών αζώτου – υδρογόνου



### 4. Πλήρης καύση



Εδώ χρειάζεται να αναφερθεί ότι ο λευκόχρυσος και το νικέλιο μπορούν να χρησιμοποιηθούν τόσο σε αντιδράσεις οξείδωσης όσο και σε αντιδράσεις υδρογόνωσης.



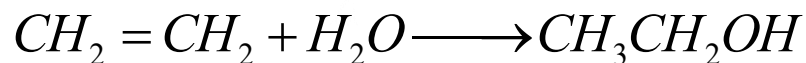
# Κατηγοριοποίηση καταλυτών (5/6)

## Αντιδράσεις

**Αντιδράσεις ενυδάτωσης και αφυδάτωσης:** Τα καταλυτικά συστήματα που χρησιμοποιούνται σε αντιδράσεις ενυδάτωσης και αφυδάτωσης παρουσιάζουν ισχυρή συγγένεια προς το νερό. Τέτοιο καταλυτικό υλικό είναι η αλούμινα, η οποία χρησιμοποιείται στη διεργασία για την αφυδάτωση των αλκοολών προς παραγωγή ολεφινών.

Εκτός από την αλούμινα, σε διεργασίες ενυδάτωσης – αφυδάτωσης, έχουν χρησιμοποιηθεί γέλη (gel) πυριτίας – αλουμίνας, φωσφορικό οξύ και άλατα του φωσφορικού οξέος εναποτιθέμενα σε αδρανή υποστρώματα.

Ένα παράδειγμα καταλυτικής αντίδρασης ενυδάτωσης που χρησιμοποιείται στη βιομηχανία είναι η παραγωγή της αιθανόλης από αιθυλένιο και περιγράφεται από την παρακάτω αντίδραση:



**Αντιδράσεις αλογόνωσης και αποαλογόνωσης:** Αντιδράσεις του τύπου αυτού πραγματοποιούνται με ευκολία, χωρίς τη χρήση καταλυτών. Ωστόσο, όταν λαμβάνονται χαμηλές τιμές εκλεκτικότητας ως προς τα επιθυμητά προϊόντα ή είναι απαραίτητη η πραγματοποίηση της αντίδρασης σε χαμηλότερη θερμοκρασία, η χρήση του καταλυτικού συστήματος είναι επιβεβλημένη.

Για την αλογόνωση των υδρογονανθράκων μπορεί να χρησιμοποιηθούν καταλύτες χαλκού και αλογονιδίων του αργύρου, στηριζόμενοι στα ανάλογα ενεργά υποστρώματα.



# Κατηγοριοποίηση καταλυτών (6/6)

Αντιδράσεις

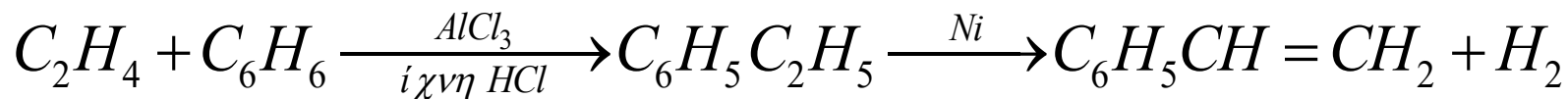


## Παράδειγμα:

Θεωρώντας ότι καλείστε να παρασκευάσουμε στυρόλιο από ένα ισομοριακό μείγμα αιθυλενίου και βενζολίου, θα πραγματοποιούσατε μια αντίδραση αλκυλίωσης προς αιθυλοβενζόλιο, το οποίο στη συνέχεια θα αφυδρογονωνόταν προς στυρόλιο.

## Απάντηση!!!

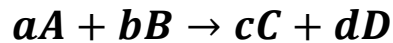
Για την πραγματοποίηση της διεργασίας απαιτείται η ταυτόχρονη χρήση ενός καταλύτη αλκυλίωσης και ένας καταλύτης αφυδρογόνωσης.





# Καταλυτική αντίδραση έναντι μη καταλυτικής αντίδρασης 1/5

Η έννοια του καταλύτη συνδέεται στενά με το μηχανισμό της χημικής αντίδρασης. Ο καταλύτης είναι ικανός να επιταχύνει το ρυθμό της αντίδρασης ή να αλλάξει την εκλεκτικότητα της αντίδρασης προς διαφορετικά προϊόντα με σεβασμό στην κατάσταση κατά την οποία η αντίδραση συμβαίνει απουσία του καταλύτη. Ας εξετάσουμε μια γενική χημική αντίδραση που περιγράφεται από την ακόλουθη εξίσωση:



όπου A, B και C, D αντιπροσωπεύουν αντίστοιχα τα αντιδρώντα και τα προϊόντα και οι όροι a b, και c, d, αντιπροσωπεύουν τους στοιχειομετρικούς συντελεστές της αντίδρασης. Για μια τέτοια αντίδραση μπορούμε να ορίσουμε το **ρυθμό της αντίδρασης** ως:

$$r = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = -\frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = -\frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

όπου η χρήση αγκυλών χρησιμοποιείται για την ένδειξη της συγκέντρωσης των διαφόρων ειδών σε mol L<sup>-1</sup>. Στη συνέχεια εξετάζουμε το ρυθμό αντίδρασης σε μια διεργασία που λαμβάνει χώρα στην ομοιογενή φάση. **Συγκεκριμένα, μπορεί να περιγραφεί από έναν κινητικό νόμο, ο οποίος μετριέται πειραματικά και αντιπροσωπεύει τη σχέση μεταξύ του ρυθμού αντίδρασης και της συγκέντρωσης του αντιδρώντος:**

$$r_1 = k_1[A]^m[B]^n$$

όπου τα m και n αντιπροσωπεύουν την τάξη της αντίδρασης σε σχέση με τα αντιδρώντα A και B, δηλαδή είναι m-τάξης ως προς το αντιδρών A και n-τάξης ως προς το αντιδρών B, ενώ η συνολική τάξη της αντίδρασης είναι m+n, και k<sub>1</sub>( (mol L<sup>-1</sup>)<sup>-m-n+1</sup> s<sup>-1</sup>) είναι η κινητική σταθερά για την παραπάνω αντίδραση.



# Καταλυτική αντίδραση έναντι μη καταλυτικής αντίδρασης 2/5



Η εξάρτηση του ρυθμού αντίδρασης στη θερμοκρασία περιγράφεται από τον **νόμο Arrhenius**:

$$k_1 = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

όπου  $A$  είναι ο προεκθετικός παράγοντας,  $R$  η σταθερά αερίου ( $8,32 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ),  $T$  η θερμοκρασία αντίδρασης (K) και  $E_a$  είναι η ενέργεια ενεργοποίησης ( $\text{J mol}^{-1}$ ) για την αντίδραση.

Η **ενέργεια ενεργοποίησης**  $E_a$  είναι μια εξαιρετικά σημαντική παράμετρος στην κατάλυση.

Δίνει το ύψος του ενεργειακού φραγμού στο οποίο πρέπει να ξεπεράσει το σύστημα για να προχωρήσει η αντίδραση.

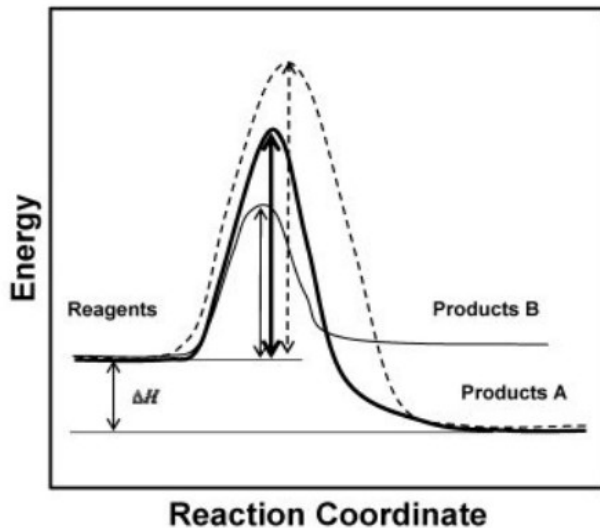
Όσο *υψηλότερη* είναι η ενέργεια ενεργοποίησης, τόσο *υψηλότερη* είναι η ευαισθησία του  $k$  στη θερμοκρασία.

Οι τυπικές τιμές για το  $E_a$  κυμαίνονται από  $2 \text{ kcal mol}^{-1}$  έως δεκάδες kilocalories  $\text{mol}^{-1}$ . Ένας χρήσιμος κανόνας δηλώνει ότι ο ρυθμός αντίδρασης διπλασιάζεται περίπου για κάθε  $10 \text{ }^\circ\text{C}$  αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης. *Επιπλέον, όταν το  $E_a$  είναι μικρότερο από  $5 \text{ kcal mol}^{-1}$ , λέμε ότι η αντίδραση ελέγχεται από διάχυση. Αυτό σημαίνει ότι ο ρυθμός αντίδρασης είναι περιορισμένος από το πόσο γρήγορα τα μόρια κινούνται το ένα προς το άλλο. Αντίθετα, όταν το  $E_a$  είναι μεγαλύτερο από  $5 \text{ kcal mol}^{-1}$ , λέμε ότι η αντίδραση ελέγχεται χημικά.*



# Καταλυτική αντίδραση έναντι μη καταλυτικής αντίδρασης 3/5

Στην πραγματικότητα, όταν εξετάζουμε μια υποθετική πορεία αντίδρασης που οδηγεί στα προϊόντα, η ενέργεια ενεργοποίησης για την αντίδραση που εξετάζεται ορίζεται ως ενεργειακό φράγμα που πρέπει να ξεπεραστεί από το σύστημα έτσι ώστε τα προϊόντα να σχηματίζονται στην αντίδραση. Το ενεργειακό φράγμα για την αντίδραση ως συνάρτηση της συντεταγμένης της αντίδρασης, δηλ. η μετάβαση από τα αντιδρώντα στα προϊόντα, απεικονίζεται σχηματικά στο Σχήμα 1.12.



Είναι πολύ σημαντικό να συνειδητοποιήσουμε ότι η παρουσία ενός υποθετικού καταλύτη κατά τη διάρκεια της αντίδρασης μπορεί να τροποποιήσει τη εκλεκτικότητα των προϊόντων όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.12 προσφέροντας μία νέα διαδρομή αντίδρασης που οδηγεί στο προϊόν B. Ωστόσο, παρατηρείται ότι μπορούν να ληφθούν υψηλές αποδόσεις ως προς τα προϊόντα παρουσία του καταλύτη μόνο όταν η αντίδραση διεξάγεται υπό κινητικό έλεγχο, δηλαδή η αντίδραση διακόπτεται πριν επιτευχθούν οι συνθήκες ισορροπίας. Συνοπτικά, η παρουσία του καταλύτη επηρεάζει τις κινητικές πτυχές μιας αντίδρασης μειώνοντας την ενέργεια ενεργοποίησης, χωρίς να επηρεάζεται η θερμοδυναμική της αντίδρασης, δηλαδή η κατανομή του προϊόντος σε ισορροπία. Ως αποτέλεσμα, οι καταλυτικές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα υπό ήπιες συνθήκες και, υπό κινητικό έλεγχο, με υψηλότερη ή διαφορετική εκλεκτικότητα σε σύγκριση με τις μη καταλυτικές διεργασίες.

**Σχήμα:** Ενεργειακό διάγραμμα μιας γενικής αντίδρασης. (διακεκομμένη γραμμή: μη καταλυτική αντίδραση, συμπαγής παχιά γραμμή: καταλυτική αντίδραση που οδηγεί στα ίδια προϊόντα με την μη καταλυτική, συμπαγής λεπτή γραμμή: καταλυτική αντίδραση που οδηγεί σε διαφορετικά προϊόντα.





# Καταλυτική αντίδραση έναντι μη καταλυτικής αντίδρασης 4/5

Οι καταλύτες έχουν κατηγοριοποιηθεί σε ομογενείς και ετερογενείς. Αυτή η διάκριση συνδέεται με το γεγονός ότι **ο καταλύτης λειτουργεί αντίστοιχα στην ίδια φάση όπου λαμβάνει χώρα η αντίδραση (ομογενείς καταλύτες) ή σε διαφορετική φάση (ετερογενείς καταλύτες).**

Οι περισσότερες από τις αντιδράσεις που χρησιμοποιούν ομογενείς καταλύτες συμβαίνουν στην υγρή φάση. Ενώ στην περίπτωση των ετερογενών καταλυτών, ο καταλύτης είναι συνήθως σε στερεή μορφή και η αντίδραση λαμβάνει χώρα είτε στην υγρή είτε στην αέρια φάση. Το γεγονός ότι οι καταλύτες βρίσκονται σε ξεχωριστή φάση σε σχέση με τα αντιδρώντα, αντιπροσωπεύοντας το κύριο πλεονέκτημα των ετερογενών καταλυτών έναντι των ομογενών καθώς ο διαχωρισμός και η επαναχρησιμοποίηση καθιστά τους ετερογενείς καταλύτες απλούς και φθηνούς σε σύγκριση με τους ομογενείς καταλύτες.

Τα κύρια **πλεονεκτήματα / μειονεκτήματα** των ετερογενών έναντι των ομογενών καταλυτών συνοψίζονται στον Πίνακα 1.1. Ως γενική εικόνα, η κύρια διαφορά είναι το γεγονός ότι στην περίπτωση των ομογενών καταλυτών, κάθε μεμονωμένη καταλυτική οντότητα μπορεί να δράσει ως μία μόνο ενεργή θέση. Αυτό καθιστά τους ομογενείς καταλύτες εγγενώς πιο δραστικούς και εκλεκτικούς σε σύγκριση με τους παραδοσιακούς ετερογενείς καταλύτες όπως τα οξειδία μετάλλων ή τα υποστηριζόμενα μέταλλα.

| Ιδιότητα            | Ομογενείς καταλύτες        | Ετερογενείς καταλύτες              |
|---------------------|----------------------------|------------------------------------|
| Αναγέννηση καταλύτη | Δύσκολη και ακριβή         | Εύκολη και φθηνή                   |
| Θερμική σταθερότητα | Χαμηλή                     | Καλή                               |
| Εκλεκτικότητα       | Υψηλή (ισχυρή ενεργή θέση) | Καλή (καλές/φτωχές ενεργές θέσεις) |

**Πίνακας:** Σύγκριση βασικών πλεονεκτημάτων / μειονεκτημάτων ομογενών έναντι ετερογενών καταλυτών.





# Καταλυτική αντίδραση έναντι μη καταλυτικής αντίδρασης 5/5



Όταν λαμβάνει χώρα μια καταλυτική αντίδραση, πρέπει πάντα να λαμβάνεται υπόψη ότι αυτή η διαδικασία αποτελείται από διαφορετικά στάδια τα οποία, στην περίπτωση της ετερογενούς καταλυτικής αντίδρασης, μπορεί να περιλαμβάνει:

- εξωτερική διάχυση, δηλαδή διάχυση προς το σώμα του καταλύτη, π.χ. σφαιρίδιο,
- εσωτερική διάχυση, δηλαδή διάχυση εντός του σφαιριδίου,
- προσρόφηση αντιδρώντων,
- επιφανειακή αντίδραση και
- εκρόφηση προϊόντων.

**Πίνακας.** Στάδια καταλυτικής αντίδρασης.

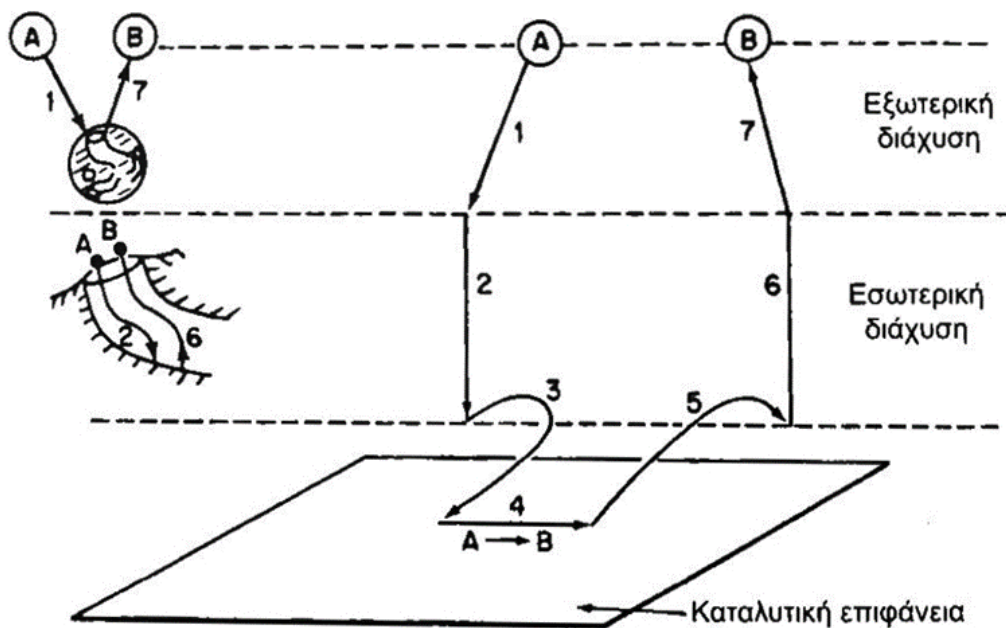
|   |   |
|---|---|
| 1 | Μεταφορά μάζας (διάχυση) του αντιδρώντος/ων από την κύρια μάζα του ρευστού στην εξωτερική επιφάνεια του καταλυτικού σωματιδίου.             |
| 2 | Διάχυση του αντιδρώντος από την είσοδο του πόρου μέσω των πόρων του καταλύτη προς την αμέσως πλησιέστερη εσωτερική επιφάνεια του καταλύτη.  |
| 3 | Προσρόφηση του αντιδρώντος Α πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη.  |
| 4 | Αντίδραση στην επιφάνεια του καταλύτη (π.χ. $A \rightarrow B$ ).  |
| 5 | Εκρόφηση των προϊόντων (π.χ. Β) από την επιφάνεια.  |
| 6 | Εσωτερική διάχυση των προϊόντων από το εσωτερικό του καταλυτικού σωματιδίου προς την έξοδο του πόρου στην εξωτερική επιφάνεια του καταλύτη. |
| 7 | Μεταφορά μάζας των προϊόντων από την εξωτερική επιφάνεια του καταλυτικού σωματιδίου προς την κύρια μάζα του ρευστού.                        |



# Καταλυτική αντίδραση (1/5)

Στάδια καταλυτικής αντίδρασης

Η συνολική διεργασία των ετερογενών καταλυτικών αντιδράσεων μπορεί να διαιρεθεί σε μια αλληλουχία διαδοχικών σταδίων. Αρχικά, η αντίδραση λαμβάνει χώρα πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη, αλλά τα χημικά είδη που συμμετέχουν στην αντίδραση πρέπει αν κινηθούν προς και από την επιφάνεια. Έτσι τα στάδια διάχυσης (1, 2, 6 και 7) του προηγούμενου Πίνακα 1.2 είναι πολύ γρηγορά συγκρινόμενα με τα στάδια της αντίδρασης (3, 4 και 5). Οι συγκεντρώσεις των εμπλεκόμενων χημικών ειδών στην αντίδραση είναι περίπου ίσες στην ευρύτερη περιοχή των ενεργών κέντρων με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις στην κύρια μάζα του ρευστού.

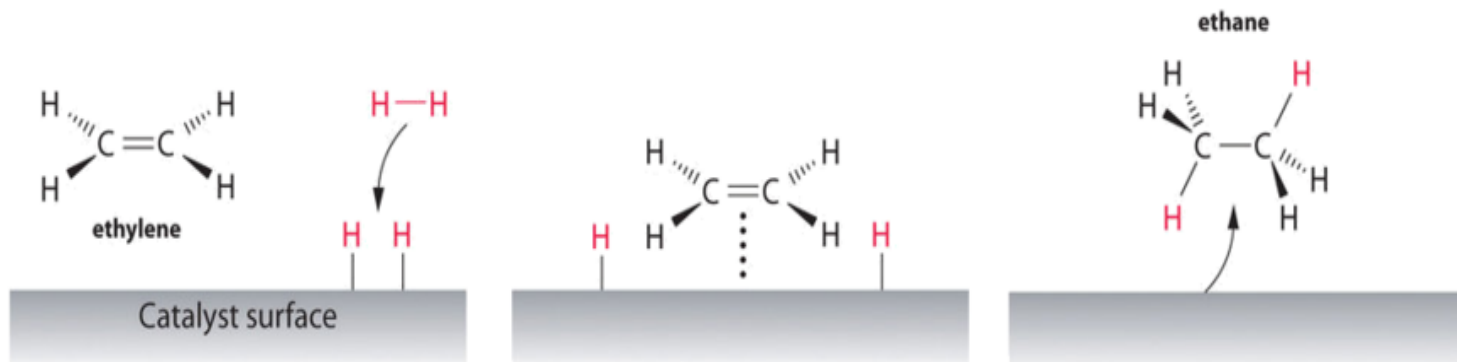


Σχήμα. Στάδια σε μια ετερογενή καταλυτική αντίδραση.



# Καταλυτική αντίδραση (2/5)

Στάδια καταλυτικής αντίδρασης



**Σχήμα:** Υδρογόνωση αιθυλενίου σε έναν ετερογενή καταλύτη. (α) Προσρόφηση  $\text{H}_2$  στην επιφάνεια του καταλύτη για σχηματισμό προσροφημένων ατόμων  $\text{H}$ . (β) Προσρόφηση αιθυλενίου στην επιφάνεια του καταλύτη. (β) Προσρόφηση αιθυλενίου στην επιφάνεια του καταλύτη.

Ένα παράδειγμα ετερογενούς κατάλυσης είναι η αλληλεπίδραση του  $\text{H}_2$  με την επιφάνεια ενός μετάλλου, όπως  $\text{Ni}$ ,  $\text{Pd}$  ή  $\text{Pt}$ .

Όπως φαίνεται στο μέρος (α) στο Σχήμα 1.13, οι δεσμοί υδρογόνου-υδρογόνου σπάνε και παράγουν μεμονωμένα προσροφημένα άτομα υδρογόνου στην επιφάνεια του μετάλλου. Επειδή τα προσροφημένα άτομα μπορούν να κινούνται στην επιφάνεια, δύο άτομα  $\text{H}$  μπορούν να συγκρουούνται και να σχηματίζουν ένα μόριο υδρογόνου που μπορεί στη συνέχεια να αφήσει την επιφάνεια μέσω της αντίστροφης διαδικασίας, που ονομάζεται εκρόφιση. Τα προσροφημένα άτομα  $\text{H}$  σε μια μεταλλική επιφάνεια είναι ουσιαστικά πιο αντιδραστικά από ένα μόριο υδρογόνου. Επειδή ο σχετικά ισχυρός δεσμός  $\text{H-H}$  (ενέργεια διαχωρισμού =  $432 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) έχει ήδη σπάσει, το ενεργειακό φράγμα για τις περισσότερες αντιδράσεις του  $\text{H}_2$  είναι ουσιαστικά χαμηλότερο στην επιφάνεια του καταλύτη.

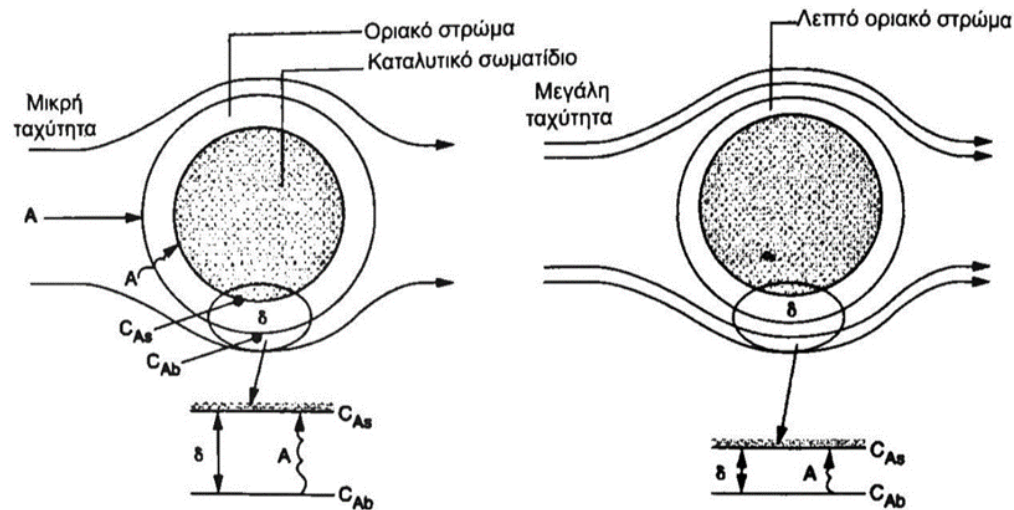
Στο Σχήμα 1.13 παρουσιάζεται μια διεργασία που ονομάζεται υδρογόνωση, στην οποία τα άτομα του υδρογόνου προστίθενται στον διπλό δεσμό ενός αλκενίου, όπως το  $\text{C}_2\text{H}_4$ , για να δώσουν ένα προϊόν που περιέχει  $\text{C-C}$  απλούς δεσμούς, στην περίπτωση αυτή  $\text{C}_2\text{H}_6$ . Η αντίδραση της υδρογόνωσης χρησιμοποιείται έντονα στη βιομηχανία τροφίμων για τη μετατροπή φυτικών ελαίων, τα οποία αποτελούνται από μακρές αλυσίδες αλκενίων, σε πιο εμπορικά πολύτιμα στερεά παράγωγα. Συγκεκριμένα, η υδρογόνωση ορισμένων διπλών δεσμών πολυακόρεστων φυτικών ελαίων, για παράδειγμα, η παραγωγή μαργαρίνης, ένα προϊόν με σημείο τήξης, υφή και άλλες φυσικές ιδιότητες παρόμοιες με αυτές του βουτύρου.



# Καταλυτική αντίδραση (3/5)

Διάχυση από την κύρια μάζα προς την εξωτερική επιφάνεια

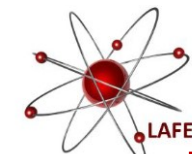
Υποθέτοντας ότι η μεταφορά του A από την κύρια μάζα του ρευστού προς την εξωτερική επιφάνεια του καταλύτη αποτελεί το βραδύτερο στάδιο των βημάτων που περιγράφουν τον μηχανισμό της αντίδρασης. Όλη η αντίσταση στη διάχυση από τη κύρια μάζα του ρευστού προς την επιφάνεια εντοπίζεται στο οριακό στρώμα που είναι σχηματισμένο και περιβάλλει το καταλυτικό σωματίδιο.



Σχήμα. Διάχυση μέσω του εξωτερικού οριακού στρώματος.

Στο συγκεκριμένο στάδιο, το αντιδρόν A με συγκέντρωση στο ρευστό ίση με  $C_{Ab}$ , πρέπει να μετακινηθεί μέσω του οριακού στρώματος πάχους  $\delta$  προς την εξωτερική επιφάνεια του σωματιδίου, όπου η συγκέντρωση είναι ή με  $C_{As}$ .

Είναι σημαντικό να τονιστεί ότι, για χαμηλές τιμές ταχύτητες ροής του ρευστού πάνω από το καταλυτικό σωματίδιο, το οριακό στρώμα μέσα από το οποίο τα A και B θα πρέπει να διαχυθούν, έχει μεγάλο πάχος, το χρονικό διάστημα μετακίνησης του A προς την επιφάνεια είναι μεγάλο. Έτσι, προκύπτει ότι η μεταφορά μάζας μέσω του οριακού στρώματος επιβραδύνεται και μειώνει τον ρυθμό της συνολικής αντίδρασης. Αντίθετα, όταν η ταχύτητα κατά μήκος του σωματιδίου αυξάνεται, το οριακό στρώμα μειώνεται και ο ρυθμός μεταφοράς μάζας αυξάνεται. Σε πολύ υψηλές ταχύτητες το οριακό στρώμα γύρω από το καταλυτικό σωματίδιο γίνεται τόσο μικρό ώστε δεν προσφέρεται καμία αντίσταση στη διάχυση.



# Καταλυτική αντίδραση (4/5)

## Εσωτερική διάχυση

Υποθέτοντας ότι η ταχύτητα του ρευστού είναι τέτοια ώστε η εξωτερική διάχυση δεν αποτελεί πλέον περιοριστικό στάδιο του ρυθμού και ότι η εσωτερική διάχυση αποτελεί το βραδύτερο στάδιο της αντίδρασης.

- Στην εσωτερική διάχυση το αντιδρών A με συγκέντρωση  $C_{AS}$  διαχέεται από την εξωτερική επιφάνεια στο εσωτερικό του καταλυτικού σωματιδίου όπου η συγκέντρωση του αντιδρών A είναι ίση με  $C_A$ .
- Καθώς το A διαχέεται στο εσωτερικό του σωματιδίου και έρχεται σε επαφή και αντιδρά με τα ενεργά κέντρα που βρίσκονται εναποτεθειμένα στα πλευρικά τοιχώματα του πόρου.

Είναι σημαντικό να αναφερθεί σε αυτό το σημείο ότι, σε μεγάλα καταλυτικά σωματίδια απαιτείται μεγαλύτερος χρόνος μέχρι το αντιδρών A να διαχυθεί στο εσωτερικό του σωματιδίου, συγκριτικά με τον χρόνο που απαιτείται για την έναρξη της αντίδρασης στην εσωτερική επιφάνεια του πόρου.

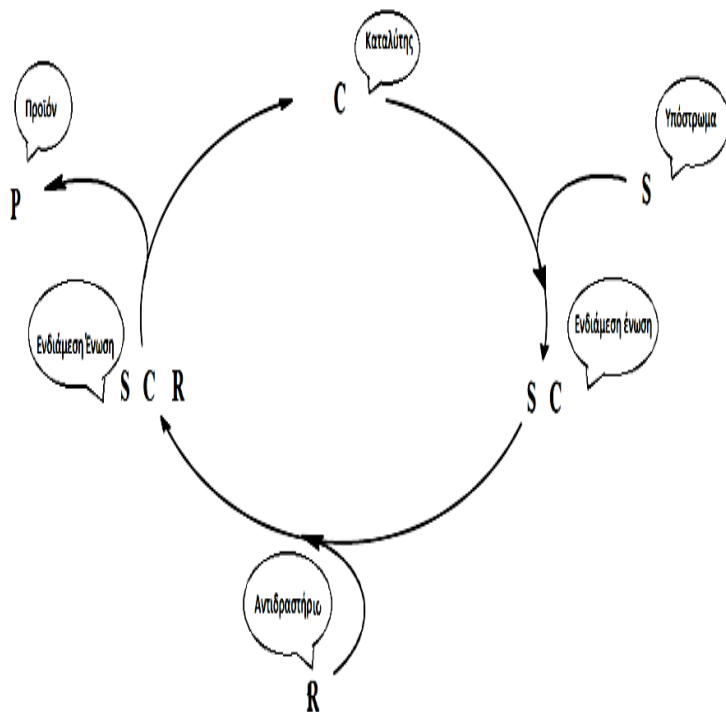
Στην περίπτωση αυτή, το αντιδρών A αντιδρά και καταναλώνεται μόνο κοντά στην εξωτερική επιφάνεια του σωματιδίου, ενώ τα ενεργά κέντρα που βρίσκονται στο κέντρο του καταλυτικού σωματιδίου παραμένουν ανενεργά. Αντίθετα, στην περίπτωση των μικρών καταλυτικών σωματιδίων, το αντιδρών A χρειάζεται πολύ λίγο χρόνο για το στάδιο 2 (εσωτερική διάχυση).



# Καταλυτική αντίδραση (5/5)

## Καταλυτικός κύκλος

Ο καταλυτικός κύκλος είναι ένας μηχανισμός αντίδρασης πολλαπλών σταδίων που περιλαμβάνει έναν καταλύτη. Επίσης, είναι η κύρια μέθοδος για την περιγραφή του ρόλου των καταλυτών στη βιοχημεία, την οργανομεταλλική χημεία, τη βιοοργανική χημεία, την επιστήμη υλικών κ.λπ.. Ο καταλύτης αναγεννάτε στο τέλος του κύκλου και μπορεί να προκαλέσει αλυσιδωτές αντιδράσεις. Ένα ή περισσότερα αντιδρώντα στοιχεία αντιδρούν με τον καταλύτη για να σχηματίσουν ένα προϊόν.



Για παράδειγμα, σύμφωνα με τον παραπάνω κύκλο, το υπόστρωμα της αντίδρασης S, δημιουργεί σε ένα από τα ενεργά κέντρα του καταλύτη C την ενδιάμεση ένωση SC και με προσθήκη του αντιδραστήριου R σχηματίζεται το ενδιάμεσο σύστημα SCR, όπου στο σημείο αυτό αποσπάται το προϊόν P της αντίδρασης και κλείνει ο καταλυτικός κύκλος. Συγχρόνως, λαμβάνει χώρα η αναγέννηση του ενεργού κέντρου του καταλύτη C και έτσι το καταλυτικό σύστημα είναι έτοιμο για να προστεθεί εκ νέου στο μόριο του υποστρώματος S και να αρχίσει ο νέος κύκλος της καταλυτικής αντίδρασης.

Σχήμα 1.16: Απλός καταλυτικός κύκλος.





# Χημικές Αντιδράσεις (1/4)

Ταξινόμηση χημικών αντιδράσεων

Οι χημικές αντιδράσεις μπορούν να ταξινομηθούν σε διάφορες κατηγορίες σύμφωνα με κάποιο κοινό χαρακτηριστικό τους. Έτσι με βάση τον αριθμό των στοιχειομετρικών εξισώσεων ή/και το μηχανισμό της αντίδρασης οι χημικές αντιδράσεις ταξινομούνται σε:

- **Αντιστρεπτές:**  $A \rightleftharpoons B$
- **Μη αντιστρεπτές:**  $A \rightarrow B$
- **Διαδοχικές ή σε σειρά:**  $A \rightarrow B \rightarrow C$
- **Ταυτόχρονες ή παράλληλες:**  $A \rightleftharpoons \begin{matrix} B \\ C \end{matrix}$
- **Πολύπλοκες ή μικτές:**  $A \rightarrow \begin{matrix} B \\ \rightleftharpoons D \end{matrix} \rightarrow C$
- **Αυτοκαταλύομενες:**  $A \rightarrow B \rightarrow C + P$
- **Αλυσιδωτές:** Οι αντιδράσεις αυτές στην πραγματικότητα περιλαμβάνουν τρία στάδια:
  - Διέγερση:  $A + B \rightarrow I$  ενδιάμεσο προϊόν
  - Διάδοση:  $I + A \rightarrow B$  ενδιάμεσο προϊόν
  - Τερματισμός:  $B + A \rightarrow C$  τελικό προϊόν





# Χημικές Αντιδράσεις (2/4)

Μηδενικής τάξης

Η αντίδραση **μηδενικής τάξης** είναι ανεξάρτητη από τη συγκέντρωση των αντιδρώντων. Έτσι αν αυξήσουμε ή μειώσουμε τη συγκέντρωση των αντιδρώντων δεν επηρεάζεται η ταχύτητα της αντίδρασης. Έστω μία αντίδραση όπου το αντιδρών A είναι μηδενικής τάξης, η ταχύτητα της αντίδρασης δεν εξαρτάται από τη συγκέντρωση αυτού. Η εξίσωση που την περιγράφει είναι η εξής:

$$(-r) = -\frac{dC_A}{dt} = k$$

για  $t = 0$ ,  $C_A = C_{A0}$ , οπότε η παραπάνω εξίσωση γίνεται:

$$C_A = C_{A0} - kt$$

που μας δίνει μία φθίνουσα ευθεία γραμμή για τη μεταβολή της συγκέντρωσης του αντιδρώντος σε συνάρτηση με τον χρόνο. Παράδειγμα μιας αντίδρασης μηδενικής τάξης είναι η διάσπαση της αμμωνίας:



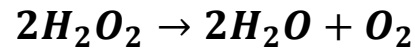




# Χημικές Αντιδράσεις (3/4)

Πρώτης τάξης

Η ταχύτητα αντίδρασης στις αντιδράσεις πρώτης τάξης (μονομοριακές αντιδράσεις) εξαρτάται από τη συγκέντρωση του ενός αντιδρώντος. Ένα παράδειγμα αντίδρασης πρώτης τάξης είναι η εξής:



Η εξίσωση που περιγράφει την αντίδραση πρώτης τάξης είναι:

$$-r = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A$$

για  $t = 0$ ,  $C_A = C_{A0}$ , η εξίσωση παίρνει τη μορφή:

$$C_A = C_{A0}e^{-kt}$$





# Χημικές Αντιδράσεις (4/4)

Δεύτερης τάξης

Στις αντιδράσεις δευτέρης τάξης (διμοριακές αντιδράσεις), η ταχύτητα αντίδρασης εξαρτάται από τη συγκέντρωση ενός αντιδρώντος στο τετράγωνο ή από τις συγκεντρώσεις και των δύο αντιδρώντων:

$$(-r) = kC_A^2 \quad \text{ή} \quad (-r) = kC_A C_B$$

Για αρχικές συνθήκες  $t = 0$ ,  $C_A = C_{A0}$ ,  $C_B = C_{B0}$ , η εξίσωση γίνεται:

$$\frac{1}{C_A} = \frac{1}{C_{A0}} + kt$$

Παράδειγμα διμοριακής αντίδρασης είναι η διάσπαση του  $\text{NO}_2$ :

