

ΚΑΤΑΛΥΣΗ

Ο όρος «κατάλυση» χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά από τον Berzelius [1,2] 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 20^{ου} 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 δύο κύριες κατηγορίες, την ομογενή και την ετερογενή κατάλυση 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**. Στο κεφάλαιο αυτό, θα αναλυθούν οι καταλύτες, διαφορές μεταξύ της ομογενής και ετερογενής κατάλυσης, οι μηχανισμοί τους και τα στάδια μιας καταλυτικής αντίδρασης.

1.1 ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ

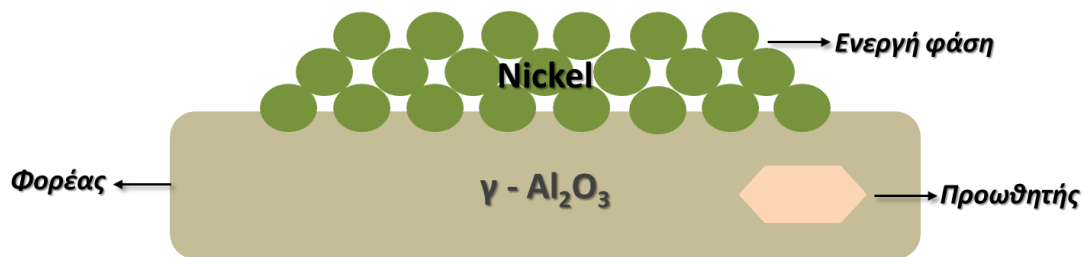
Ο καταλύτης είναι **μία ουσία που επιταχύνει μία αντίδραση, χωρίς όμως να καταναλώνεται**. Μπορεί να υποστεί σημαντικές αλλαγές στη δομή του όπως η αλλαγή της κρυσταλλικής δομής, μείωση της ειδικής επιφάνεια μέσω της καταστροφής των πόρων του υποστρώματος ή μέσω της εναπόθεσης του άνθρακα (παραπροϊόν 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 [3].



Σχήμα 1. Μορφές και μεγέθη καταλύτη.

Ένας καταλύτης αποτελείται από τα εξής μέρη:

1. Τον **φορέα ή υπόστρωμα** (π.χ. Al_2O_3 , ZrO_2 , 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, SSA) 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 2. Σχηματική απεικόνιση μερών καταλύτη.

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 με τη μορφή κρυσταλλιτών πάνω στην επιφάνεια του φορέα ώστε να επιτυγχάνεται αύξηση της ενεργής επιφάνειας. Όσο πιο μεγάλη είναι η διασπορά της ενεργής φάσης, τόσο πιο μεγάλη είναι η καταλυτική ενεργός επιφάνεια. Έτσι, ο καταλύτης παρουσιάζει καλύτερη δραστηριότητα και εκλεκτικότητα και μικρότερο κόστος για την καταλυτική διεργασία. 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 μικροπορώδη δομή, οι οποίοι είναι διαθέσιμοι σε διάφορες μορφές, όπως πελλέτες και δακτύλιοι [3].

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 κατά την διάρκεια μιας αντίδρασης είναι αποτέλεσμα της προσθήκης ενισχυτών [4,5]. 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) τροποποιώντας τη δομή του καταλύτη ή ενισχύοντας τις καταλυτικές αντιδράσεις. Επιπρόσθετα, αυξάνουν τη διασπορά των ενεργών μεταλλικών ειδών και βοηθούν επίσης στην αεριοποίηση του συσσωρευμένου εναποτιθέμενου άνθρακα. Τα αλκαλικά μέταλλα και οι σπάνιες γαίες όπως το La^{3+} , Sm^{3+} , Pr^{3+} χρησιμοποιούνται συνήθως ως ενισχυτές για την αύξηση της δραστηριότητας, της εκλεκτικότητας ως προς τα επιθυμητά προϊόντα και τον χρόνο ζωής [6,7].

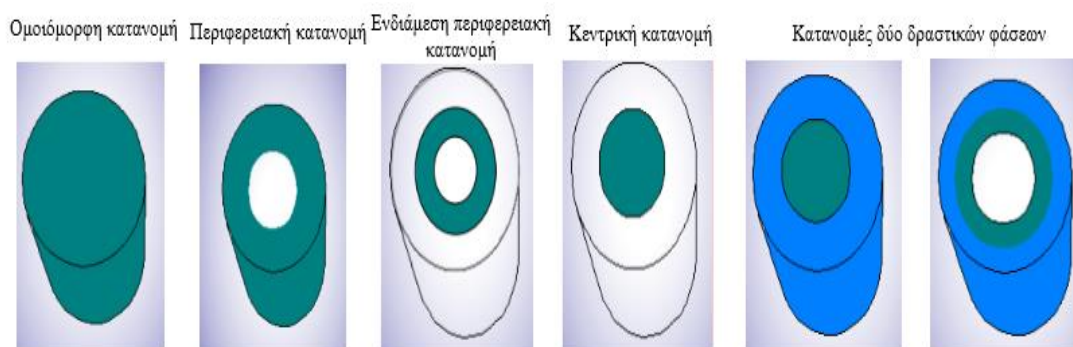
Οι **παρεμποδιστές** σε ένα καταλυτικό σύστημα έχουν ακριβώς αντίθετο ρόλο από τους ενισχυτές [8]. Όταν ένας παρεμποδιστής προστεθεί στον καταλύτη κατά την διάρκεια της μεθόδου παρασκευής του τελευταίου, έχει την ικανότητα να ελαττώνει την ενεργότητα, την εκλεκτικότητα και τη διάρκεια ζωής του καταλύτη. 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. Για 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 πλήρους 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 την αντίδραση της πλήρους καύσης του αιθυλενίου και οδηγεί στην αύξηση της εκλεκτικότητας ως προς αιθυλενοξείδιο αυξάνοντας παράλληλα και την απόδοση της διεργασίας.

1.1.1 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, μπορεί επιπρόσθετα να μεταβάλλει 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.

Στο παρακάτω σχήμα 2.3 παρουσιάζονται οι διάφοροι τύποι κατανομών της δραστικής φάσης στους στερεούς καταλύτες:



Σχήμα 3. Κατανομές δραστικής φάσης.

Έτσι για παράδειγμα, σ' ένα κυλινδρικό τεμαχίδιο μπορείτε να διακρίνετε τις ακόλουθές κατανομές [3]:

- **Ομοιόμορφη κατανομή δραστικής φάσης**, όπου 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.

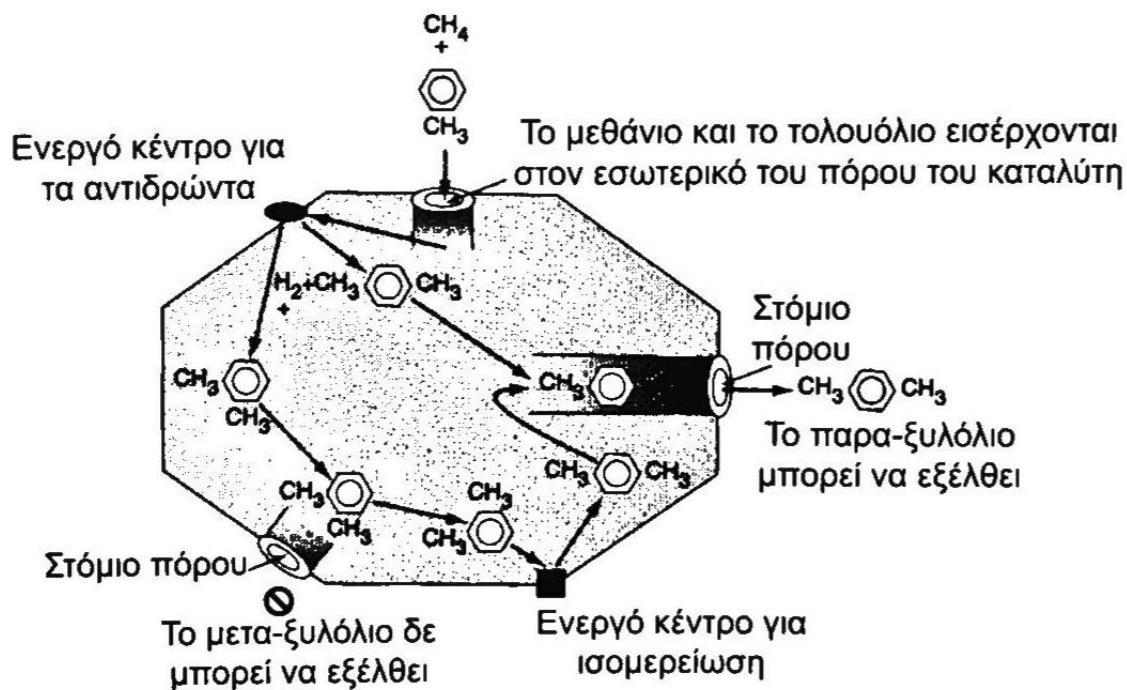
- **Ενδιάμεση περιφερειακή κατανομή δραστικής φάσης**, όπου η δραστική φάση βρίσκεται σε έναν ενδιάμεσο φλοιό κάθε καταλυτικού τεμαχιδίου.
- **Κεντρική κατανομή δραστικής φάσης**, όπου η δραστική φάση βρίσκεται στην περιοχή γύρω από το κέντρο κάθε καταλυτικού τεμαχιδίου.

1.1.2 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 στερεό που αναφέρεται παραπάνω 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.

Όταν η μεγάλη ειδική επιφάνεια του καταλύτη οφείλεται στους πόρους του, ο καταλύτης ονομάζεται πορώδης. Περιπτώσεις τέτοιων καταλυτών είναι ο καταλύτης Raney (*κράμα νικελίου και αργιλίου*) ο οποίος χρησιμοποιείται στην υδρογόνωση φυτικών και ζωικών ελαίων. Επίσης ο καταλύτης με ενεργό φάση το λευκόχρυσο σε φορέα αλουμίνας, ο οποίος χρησιμοποιείται στην αντίδραση της αναμόρφωσης της νάφθας για την παραγωγή ενώσεων με υψηλότερο αριθμό οκτανίων. 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.

Οι πόροι του καταλυτικού συστήματος έχουν την ικανότητα να ελέγξουν τον χρόνο παραμονής διαφόρων μορίων κοντά στην καταλυτική ενεργή επιφάνεια, επιτρέποντας με αυτόν τον τρόπο την πραγματοποίηση της αντίδρασης μόνο για τα επιθυμητά προϊόντα. Παράδειγμα υψηλής εκλεκτικότητας των ζεόλιθων καταλυτών κατά τη διάρκεια της αντίδρασης είναι ο σχηματισμός του ξυλολίου από τολουόλιο και μεθάνιο, όπως περιγράφεται σχηματικά στο σχήμα 2.4. 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 [9].



Σχήμα 4. Σχηματισμός ξυλολίου από τολουόλιο και μεθάνιο [9].

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. 2.5).



Σχήμα 5: Μονολιθικός καταλύτης αυτοκινήτου.

Επιπρόσθετα, 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 ή περισσότερων μετάλλων. Τέτοιοι καταλύτες ονομάζονται οι *υποστηριζόμενοι καταλύτες*. Επίσης, όπως έχει αναφερθεί και πιο πάνω, 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. Διάφορα παραδείγματα υποστηριζόμενων καταλυτών είναι ο καταλυτικός μετατροπέας σταθερής κλίνης που χρησιμοποιείται στα αυτοκίνητα (Σχ. 2.5) 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 τυπικούς *μη υποστηριζόμενους* καταλύτες [9].

Σύμφωνα με δημοσιευμένες μελέτες [10,11], στις καταλυτικές διεργασίες η αντίδραση δεν καταλύεται πάνω σε όλη την επιφάνεια του στερεού αλλά μόνο σε ορισμένα ενεργά σημεία ή κέντρα. Τα κέντρα αυτά προέκυψαν από τις επιφανειακές ανωμαλίες του καταλύτη, μετατοπίσεις, άκρες κρυστάλλων και ρωγμές κατά μήκος των διεπιφανειών μεταξύ των κόκκων του καταλύτη. Μια παράμετρος που χρησιμοποιείται για την ποσοτικοποίηση της ενεργότητας ενός καταλύτη είναι η συχνότητα αναστροφής (TOF) που θα εξετάσουμε σε επόμενες ενότητες του μαθήματος. Αναφέρεται ως ο αριθμός των μορίων που αντιδρούν ανά ενεργό κέντρο του καταλύτη ανά δευτερόλεπτο στις συνθήκες του πειράματος. Όπως έχει αναφερθεί, όταν ένα μέταλλο όπως ο λευκόχρυσος εναποτίθεται σε ένα ενεργό φορέα, τα άτομα του μετάλλου θεωρούνται ως ενεργά κέντρα. Έτσι λαμβάνεται υπόψη και η διασπορά του μετάλλου και συμβολίζεται ως D, όπου ορίζεται ως το κλάσμα των μεταλλικών ατόμων που έχουν αποτεθεί, συγκριτικά με αυτά που βρίσκονται στην επιφάνεια του υποστρώματος.

Όπως εξηγείται και στην παρακάτω ενότητα, οι περισσότεροι καταλύτες δεν διατηρούν την δραστηριότητα 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 όπως στους καταλύτες που βρίσκονται στις εξατμίσεις των αυτοκινήτων, στους οποίους σταδιακά εναποτίθενται μικρές ποσότητες μολύβδου που περιέχεται σε μικρή συγκέντρωση στην αμόλυβδη βενζίνη.

1.1.3 Απενεργοποίηση Καταλυτών

Η δραστηριότητα του καταλύτη συνήθως ελαττώνεται με την πάροδο του χρόνου αντίδρασης. Η διάρκεια ζωής ενός καταλυτικού συστήματος αποτελεί μια πολύ σημαντική οικονομική παράμετρος κατά τον σχεδιασμό μιας καταλυτικής διεργασίας. Σύμφωνα με μελέτες, η συχνή διακοπή λειτουργίας του αντιδραστήρα με σκοπό την αναγέννηση ή την αντικατάσταση ενός καταλυτικού συστήματος κρίνει όλη τη διεργασία ως αντικοινωνική. Παλαιότερα, σε πολλές περιπτώσεις μελετών έχει συμβεί να βρεθούν εξαιρετικά δραστικά καταλυτικά συστήματα τα οποία ποτέ δεν χρησιμοποιήθηκαν στην χημική ή στην πετροχημική βιομηχανία. Αιτία ήταν, η ενεργότητα τους που δεν ήταν δυνατόν να διατηρηθεί σταθερή συνάρτηση του χρόνου αντίδρασης και η διεργασία της αναγέννησης του καταλύτη ήταν πολύπλοκη ή/και καταστροφική για την επιφάνεια και το πορώδες του καταλυτικού συστήματος. Έτσι, τα τελευταία χρόνια λαμβάνει χώρα συστηματική μελέτη για την κατανόηση των τρόπων σύμφωνα με τους οποίους οι καταλύτες χάνουν την δραστηριότητά τους [12,13]. Σε μερικά καταλυτικά συστήματα η ενεργότητα του καταλύτη μειώνεται τόσο αργά, ώστε να απαιτείται αντικατάσταση του συστήματος μόνο έπειτα από μεγάλα χρονικά διαστήματα λειτουργίας. Τέτοιου είδους παραδείγματα αποτελούν οι τροποποιημένοι / ενισχυμένοι καταλύτες σε διεργασίες όπως η παραγωγή της αμμωνίας καθώς και οι καταλύτες που έχουν ως δραστική φάση μέταλλα όπως ο λευκόχρυσος και ο άργυρος. Αντίθετα, οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται σε άλλες διεργασίες όπως η θερμική πυρόλυση καθώς και σε άλλες αντιδράσεις, στις οποίες συμμετέχουν υδρογονάνθρακες όπως το CH_4 και το C_2H_6 , χάνουν σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα (δευτερόλεπτα ή/και λεπτά) μεγάλο μέρος της δραστηριότητά τους, σε κάποιες περιπτώσεις ακόμη και ως το μισό της δραστηριότητά τους. Η πτώση οφείλεται κατά κύριο λόγο σε ουσίες που δηλητηριάζουν τον καταλύτη. Οι ουσίες αυτές μπορεί να υπάρχουν στο ρεύμα των αντιδρώντων αλλά μπορεί και να παράγονται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης με αποτέλεσμα να ελαττώνεται η ενεργότητα του καταλυτικού συστήματος. Είναι σημαντικό να αναφερθεί εδώ ότι για τους καταλύτες σε διεργασίες θερμικής πυρόλυσης απαιτείται η συνεχή αναγέννηση τους λόγω της εναπόθεσης ενός από τα προϊόντα της αντίδρασης, συγκεκριμένα του στερεού άνθρακα (κωκ).

Πιο συγκεκριμένα, η απενεργοποίηση ενός καταλύτη χωρίζεται σε δύο κατηγορίες την αργή και τη γρήγορη. Η αργή απενεργοποίηση του καταλύτη οφείλεται συνήθως στην χημειορόφηση αντιδρώντων στην επιφάνεια του καταλύτη ή ακόμα και ακαθαρσιών που υπάρχουν στο ρεύμα του ρευστού. Η γρήγορη απενεργοποίηση οφείλεται συνήθως σε φυσική εναπόθεση στερεών ουσιών στην επιφάνεια του καταλύτη οι οποίες φράζουν το πορώδες σύστημα του φορέα ή/και καλύπτουν τα ενεργά κέντρα με αποτέλεσμα την απενεργοποίησή του. Ο όρος «δηλητηρίαση» χρησιμοποιείται για να περιγράψει και τους δύο τρόπους της απενεργοποίησης. Επιπρόσθετα, η απενεργοποίηση μπορεί να προέλθει από την πτώση της ειδικής επιφάνειας ή την μείωση των δραστικών κέντρων λόγω της μεταβολής της επιφανειακής δομής του καταλύτη (πυροσυσσωμάτωση). Αιτία είναι ο μεγάλος χρόνος παραμονής του καταλύτη σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες αντίδρασης αλλά και οι συνθήκες αντίδρασης. Οι ουσίες που δηλητηριάζουν την καταλυτική επιφάνεια είναι δυνατόν να ταξινομηθούν ανάλογα με τον τρόπο με τον

οποίο λαμβάνει χώρα η απενεργοποίηση. Στην βιβλιογραφία έχουν γίνει αρκετές προσπάθειες για την κατηγοριοποίηση των δηλητηρίων καθώς και των αντιδράσεων που φράζουν τις ενεργές θέσεις ενός καταλύτη [8].

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 μπορεί να λάβει χώρα με καύση του άνθρακα παρουσία ρεύματος με χαμηλή συγκέντρωση οξυγόνου ή παρουσία ατμού παράγοντας CO και CO₂ στο ρεύμα εξόδου του αντιδραστήρα. Η διαδικασία της αναγέννησης είναι από μόνη της μια ετερογενής μη καταλυτική αντίδραση μεταξύ των φάσεων αερίου – στερεού. Είναι σημαντικό να τονιστεί εδώ ότι κατά τον σχεδιασμό του αντιδραστήρα πρέπει να ληφθεί μέριμνα για τον κύκλο λειτουργίας του αντιδραστήρα η οποία θα περιλαμβάνει τόσο την περίοδο αντίδρασης όσο τον χρόνο αναγέννησης του καταλύτη και την θερμοκρασία της αναγέννησης.

Δηλητήρια χημειορόφησης

Οι ενώσεις του θείου (S, SO_x) 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 χημειορόφησης στην αέρια φάση και στην επιφάνεια του καταλύτη. Στην περίπτωση που είναι μικρή η ισχύς του δεσμού της χημειορόφησης, απομακρύνεται το δηλητήριο από την επιφάνεια του μετάλλου και επανέρχεται η ενεργότητα του καταλύτη. Αν το ροφημένο δηλητήριο συγκρατείται μέσω δεσμού ισχυρά πάνω στη στερεά επιφάνεια του καταλυτικού συστήματος, τότε η δηλητηρίαση είναι μόνιμη και μη αντιστρεπτή. Όπως έχει αναφερθεί και πιο πάνω, η δηλητηρίαση περιγράφεται ως η κάλυψη των ενεργών κέντρων από το δηλητήριο, τα οποία εάν παρέμεναν ελεύθερα, θα ήταν δυνατό να προσροφούν συνεχώς μόρια αντιδρώντων και να συμμετέχουν στην αντίδραση διατηρώντας την ενεργότητα του καταλύτη για μεγάλο χρονικό διάστημα.

Δηλητήρια εκλεκτικότητας

Στην βιβλιογραφία μέχρι τώρα δεν έχει κατανοηθεί πλήρως η εκλεκτικότητα μιας στερεάς επιφάνειας για μια συγκεκριμένη αντίδραση ως προς κάποια άλλη παράπλευρη αντίδραση. Ωστόσο, είναι γνωστό ότι μερικά υλικά έχουν την ικανότητα της προσρόφησης των αντιδρώντων στην επιφάνειά 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. Σαν αποτέλεσμα προκύπτει η αύξηση της παραγωγής (yield) του υδρογόνου, του στερεού άνθρακα και η ελάττωση της απόδοσης σε βενζίνη.

Δηλητήρια της σταθερότητας

Κατά την εισαγωγή μείγματος διοξειδίου του θείου και αέρα σε αντιδραστήρα που περιέχει καταλύτη λευκόχρυσου σε φορέα αλουμίνας (Pt/A₂O₃) 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 σε διάφορες περιοχές της επιφάνεια του καταλυτικού συστήματος πραγματοποιείται πυροσυσσωμάτωση (sintering) ή τήξη της ενεργού φάσης αλλοιώνοντας την δομή και απενεργοποιώντας τις ενεργές θέσεις.

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. Αυτού του είδους η δηλητηρίαση μπορεί να προκληθεί από διάφορα στερεά σωματίδια που εισέρχονται με το ρεύμα των αντιδρώντων και στη συνέχεια αντιδρούν με τα ενεργά κέντρα του καταλύτη, σχηματίζοντας μια στερεή επίστρωση στην εξωτερική επιφάνεια του καταλυτικού σωματιδίου.

Στον παρακάτω Πίνακα 2.1 παρουσιάζονται δηλητήρια για διάφορες διεργασίες και καταλύτες. Είναι σημαντικό να αναφερθεί εδώ ότι για την μείωση του φαινομένου της απενεργοποίησης κατά τη διάρκεια της αντίδρασης προστίθενται στο αέριο ρεύμα ουσίες που ονομάζονται επιταχυντές. Για παράδειγμα, η προσθήκη του ατμού στην τροφοδοσία του βουτενίου για τη διεργασία της αφυδρογόνωσης φαίνεται να μειώνει την εναπόθεση του άνθρακα στον καταλύτη που προκαλεί το φράξιμο των πόρων και την κάλυψη των ενεργών κέντρων του καταλύτη.

Πίνακας 1. Στάδια καταλυτικής αντίδρασης.

Καταλύτης	Αντίδραση	Τύπος δηλητηρίασης	Δηλητήρια
Πυριτία, Αλουμίνα	Πυρόλυση	Χημειορόφηση Εναπόθεση Σταθερότητας Εκλεκτικότητας	Οργανικές βάσεις Άνθρακας Νερό Βαρέα μέταλλα
Νικέλιο, Πλατίνα	Υδρογόνωση	Χημειορόφηση	Ενώσεις S, Se, Te, P

Χαλκός	Αφυδρογόνωση	Χημειορόφηση	As, Zn, Hg, Pd, NH ₃ , C ₂ H ₂ , H ₂ S, Fe ₂ O ₃ , κ.α.
Κοβάλτιο	Υδρογονο- πυρόλυση	Χημειορόφηση	NH ₃ , S, Se, Te, P
Άργυρος	C ₂ H ₄ + O => C ₂ H ₄ O	Εκλεκτικότητα	CH ₄ , C ₂ H ₆
Οξείδιο του Βαναδίου	Οξείδωση	Χημειορόφηση	As
Σίδηρος	Σύνθεση της αμμωνίας Υδρογόνωση Οξείδωση	Χημειορόφηση	O ₂ , H ₂ O, CO, S, C ₂ H ₂ , Bi, Se, Te, P, H ₂ O, V ₂ O ₄ , Bi

1.2 ΚΑΤΗΓΟΡΙΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ

Τα μέταλλα (*ενεργά κέντρα*) χημειοροφούν το οξυγόνο και το υδρογόνο και γι' αυτό το λόγο παρουσιάζονται συνήθως ως δραστικοί καταλύτες σε αντιδράσεις οξειδωσης - αναγωγής και σε αντιδράσεις υδρογόνωσης – αφυδρογόνωσης. Έτσι, το μέταλλο του λευκόχρυσου είναι ένας εξαιρετικά δραστικός καταλύτης για την αντίδραση της οξειδωσης του SO₂, ενώ το Ni χρησιμοποιείται για την υδρογόνωση των υδρογονανθράκων. Αντίθετα, τα οξείδια των μετάλλων λειτουργούν σαν ημιαγωγοί και καταλύουν τις ίδιες κατηγορίες αντιδράσεων, ωστόσο απαιτούν υψηλότερες θερμοκρασίες αντίδρασης. Επιπρόσθετα, αέρια όπως το οξυγόνο και το μονοξείδιο του άνθρακα λειτουργούν ως δηλητήρια στην καταλυτική επιφάνεια λόγω της σχετικής σταθερότητας του δεσμού χημειορόφησης με τον οποίο συγκρατούνται πάνω σε μέταλλα-καταλύτες σε αντιδράσεις υδρογόνωσης. Έχει παρατηρηθεί ότι τα οξείδια των μετάλλων είναι λιγότερο ευαίσθητα σε τέτοιου είδους δηλητηριάσεις [9].

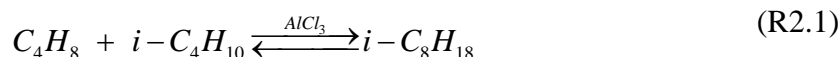
Οξείδια μετάλλων μετάπτωσης όπως το MnO₃ και το Cr₂O₃ είναι πολύ ενεργοί καταλύτες για τον πολυμερισμό των ολεφινών. Οι καταλύτες στηριζόμενοι σε αλούμινα χρησιμοποιούνται αρκετά συχνά σε αντιδράσεις αλκυλίωσης, ισομερίωσης, πολυμερισμού και ιδιαίτερα για την πυρόλυση υδρογονανθράκων. Σε κάθε μία από 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 μονοξείδιο του άνθρακα (*σύνθεση Fisher-Tropsch*). Επιπρόσθετα, 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 του ισομερισμού του n-εξανίου από ότι το υπόστρωμα πυριτίας-αλουμίνας. 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 [9]. Στον Πίνακα 2.2 παρουσιάζονται καταλύτες που χρησιμοποιούνται σε βιομηχανικές διεργασίες καθώς και δηλητήρια που βρίσκονται στην τροφοδοσία και επηρεάζουν την καταλυτική δραστικότητά τους.

Πίνακας 2. Καταλύτες βιομηχανικών αερίων.

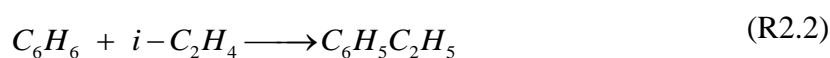
Διεργασία	Τυπικοί καταλύτες	Δηλητήρια
Αλκυλίωση των υδρογονανθράκων	H ₂ SO ₄ (I), HF, AlCl ₃ +HCl	Ενώσεις, οι οποίες ελαττώνουν την οξύτητα

	H ₃ PO ₄ / Kieselguhr	
Πυρόλυση υδρογονανθράκων	Συνθετικά κρυσταλλικά SiO ₂ -Al ₂ O ₃ (ζεόλιθοι)	Ενώσεις του αζώτου μέταλλα (Ni, V, Cu), εναπόθεση άνθρακα
Χλωρίωση των υδρογονανθράκων	CuCl ₂ /Al ₂ O ₃	
Αφυδάτωση	γ-Al ₂ O ₃ , SiO ₂ -Al ₂ O ₃ , WO ₃	Εναπόθεση άνθρακα
Αποθείωση κλασμάτων πετρελαίου	Θειούχα Co-Mo/Al ₂ O ₃	
Διεργασία Fischer-Tropsch	Ni/ Kieselguhr Fe+Fe ₂ C+Fe ₃ O ₄	
Υδρογόνο από νάφθα και άνθρακα	Ni/ κατεργασία	Θείο, αρσενικό, εναπόθεση άνθρακα
Υδρογόνωση	Ni/ Kieselguhr, NiO, Ni-Al (νικέλιο Raney), Pt/Al ₂ O ₃ , Pd/Al ₂ O ₃ , Ru/Al ₂ O ₃	Θείο, ενώσεις χλωρίου
Υδρογόνωση του άνθρακα και βαρέων κλασμάτων	NiS, Co ₂ O ₃ -MoO ₃ /Al ₂ O ₃ W ₂ O ₃ , ZnCl ₂	
Ισομερισμός	AlCl ₃ +HCL, Pt/Al ₂ O ₃	
Οξειδωση ανόργανων ουσιών	Pt, V ₂ O ₅ , Rh, CuCl ₂ (HCl σε Cl ₂)	Αρσενικό, ενώσεις χλωρίου
Οξειδωση οργανικών ουσιών (υγρή φάση)	CuCl ₂ (aq)+PdCl ₂ , Pd/Al ₂ O ₃ Οξικό (Co+Cu)	
Οξειδωση οργανικών ουσιών (αέρια φάση)	V ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ , Ag-AgO, Cu Μολυβδένιο βισμούθειου	
Πολυμερισμός	Al(C ₂ H ₅), P ₂ O ₅ /Kieselguhr MoO ₃ -CoO/Al ₂ O ₃ , CrO ₃ /(SiO ₂ -Al ₂ O ₃)/TiCl-Al(C ₂ H ₅) ₃	H ₂ O, O ₂ , θειούχες ενώσεις, CO, CO ₂

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 (ένα 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:



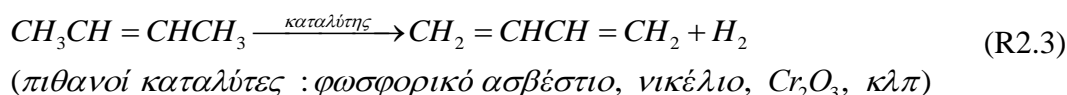
Η πυρόλυση των πετροχημικών προϊόντων είναι πιθανόν η πιο συνηθισμένη αντίδραση απαλκυλίωσης. Συνήθως οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται στην απαλκυλίωση είναι τα μείγματα οξειδίου του πυριτίου - οξειδίου του αργιλίου, οξειδίου του πυριτίου - οξειδίου του μαγνησίου και πηλός (μοντοριλλονίτης).

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.

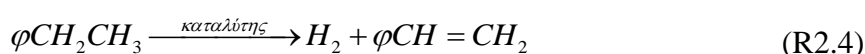
Αντιδράσεις υδρογόνωσης και αφυδρογόνωσης: Η ισχύς του δεσμού μεταξύ υδρογόνου και μεταλλικής επιφάνειας αυξάνει με την αύξηση του αριθμού των κενών d-τροχιακών. Η μέγιστη καταλυτική δράση δεν θα πραγματοποιηθεί αν ο παραπάνω δεσμός είναι υπερβολικά ισχυρός και τα προϊόντα δεν εκροφώνται εύκολα από την καταλυτική επιφάνεια. Συνεπώς, 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 Pt. Αντίθετα, τα μέταλλα όπως V, Cr, Nb, Mo, Ta και W περιέχουν έναν μεγάλο αριθμό κενών d-τροχιακών, παρουσιάζονται ως σχετικά αδρανή λόγω της ισχυρής προσρόφησης των αντιδρώντων ή των προϊόντων ή και των δύο.

Οι αντιδράσεις της αφυδρογόνωσης ευνοούνται σε υψηλές θερμοκρασίες με κατώτερη την θερμοκρασία των $200^\circ C$. Ενώ οι αντιδράσεις υδρογόνωσης ευνοούνται σε

χαμηλότερες θερμοκρασίες αντίδρασης. Για παράδειγμα, η βιομηχανική παραγωγή του βουταδιένιου (χρησιμοποιείται για τη σύνθεση του καουτσούκ), μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω της αντίδρασης της αφυδρογόνωσης του βουτενίου όπως περιγράφεται παρακάτω παρουσία καταλύτη.



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



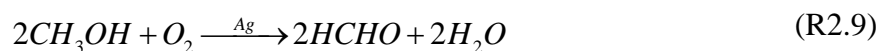
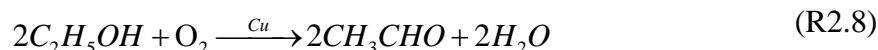
Ένα παράδειγμα κυκλοποίησης, το οποίο μπορεί να θεωρηθεί ως αντίδραση αφυδρογόνωσης, είναι ο σχηματισμός κυκλοεξανίου από n-εξάνιο

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:

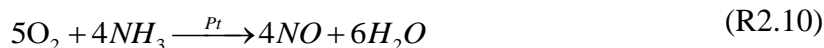
1. Προσθήκη οξυγόνου



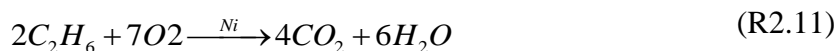
2. Οξυγονόλυση των δεσμών άνθρακα - υδρογόνου



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.

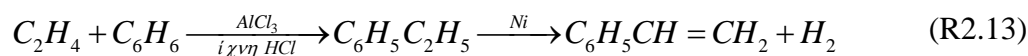
Αντιδράσεις ενυδάτωσης και αφυδάτωσης: Τα καταλυτικά συστήματα που χρησιμοποιούνται σε αντιδράσεις ενυδάτωσης και αφυδάτωσης παρουσιάζουν ισχυρή συγγένεια προς το νερό. Τέτοιο καταλυτικό υλικό είναι η αλούμινα, η οποία χρησιμοποιείται στη διεργασία για την αφυδάτωση των αλκοολών προς παραγωγή ολεφινών. 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: Συνήθως, 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. Αρχικά, για την αλογόνωση των υδρογονανθράκων μπορεί να χρησιμοποιηθούν καταλύτες χαλκού και αλογονιδίων του αργύρου, στηριζόμενοι στα ανάλογα ενεργά υποστρώματα. Επιπρόσθετα, οι αντιδράσεις υδροχλωρίωσης μπορούν να πραγματοποιηθούν παρουσία αλογονιδίων υδραργύρου – χαλκού ή ψευδαργύρου.

Παράδειγμα: Θεωρώντας ότι έπρεπε να παρασκευάσουμε στυρόλιο από ένα ισομοριακό μείγμα αιθυλενίου και βενζολίου, θα πραγματοποιούσαμε μια αντίδραση αλκυλίωσης προς αιθυλοβενζόλιο, το οποίο στη συνέχεια θα αφυδρογονωνόταν προς

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



1.3 ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΕΝΑΝΤΙ ΜΗ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

Από χημική άποψη, 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:

$$r = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = -\frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = -\frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt} \quad (E2)$$

όπου η χρήση αγκυλών χρησιμοποιείται για την ένδειξη της συγκέντρωσης των διαφόρων ειδών σε mol L⁻¹. 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:**

$$r_1 = k_1[A]^m[B]^n \quad (E3)$$

όπου τα m και n αντιπροσωπεύουν τη 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_1 (mol L^{-1})^{- $m-n+1$} s^{-1}) είναι η κινητική σταθερά για την παραπάνω αντίδραση.

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

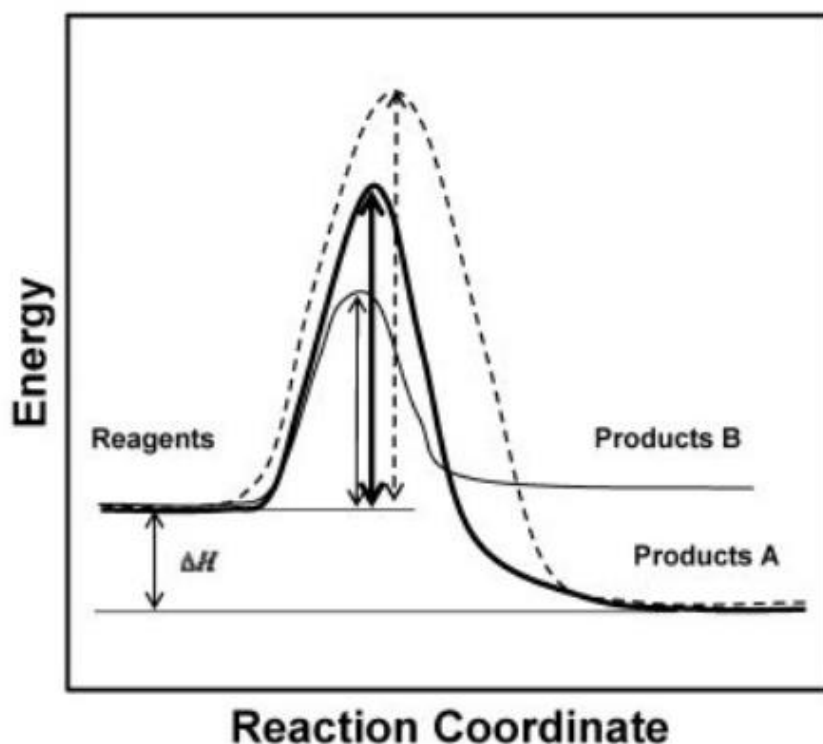
$$k_1 = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (\text{E4})$$

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 (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 kcal mol⁻¹ έως δεκάδες kilocalories mol⁻¹**. Ένας χρήσιμος κανόνας δηλώνει ότι ο ρυθμός αντίδρασης διπλασιάζεται περίπου για κάθε 10 °C αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης. Επιπλέον, όταν το E_a είναι μικρότερο από 5 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 kcal mol⁻¹, λέμε ότι η αντίδραση ελέγχεται χημικά.

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 2.5 [14]. Σαφώς, για να μετασχηματιστούν τα αντιδρώντα σε προϊόντα, τα μόρια πρέπει να υπερνικήσουν το ενεργειακό φράγμα που αντιπροσωπεύεται από την ενέργεια ενεργοποίησης. Ο ρόλος του καταλύτη είναι επομένως η τροποποίηση αυτών των ενεργειακών φραγμάτων έτσι ώστε οι εναλλακτικές οδοί αντίδρασης, με τη χαμηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης σε σύγκριση με το μη καταλυτικό σύστημα, να μπορεί να προσφερθεί, αποτελεσματικά υψηλότερους ρυθμούς αντίδρασης υπό συγκρίσιμες συνθήκες αντίδρασης. 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 2.5 προσφέροντας μία νέα διαδρομή αντίδρασης που οδηγεί στο προϊόν B. Τέτοια προϊόντα μπορεί να μην είναι διαθέσιμα απουσία του καταλύτη λόγω της υψηλής ενέργειας ενεργοποίησης για το σχηματισμό τους. 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 6. 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.

1.3.1 Ομογενείς έναντι Ετερογενών Καταλυτών

Παραδοσιακά 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). Κατ' αρχήν, δεν υπάρχει περιορισμός στη φάση που πρέπει να ληφθεί υπόψη, στην πραγματικότητα η πρώτη καταλυτική βιομηχανική αντίδραση (1750) ήταν η οξείδωση του SO σε 2SO χρησιμοποιώντας 3NO ως ομογενή καταλύτη, που συμβαίνει στην αέρια φάση. Από την άλλη πλευρά, 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.

Στην οργανική σύνθεση χρησιμοποιούνται ευρέως ομογενείς καταλύτες, όπως μεταλλικά σύμπλοκα, ιόντα μετάλλων, οργανομεταλλικά σύμπλοκα, οργανικά μόρια έως και βιοκαταλύτες (ένζυμα). Ωστόσο, σήμερα ο όρος ομογενής καταλύτης αναφέρεται συχνά σε οργανομεταλλικά σύμπλοκα.

Τα κύρια **πλεονεκτήματα / μειονεκτήματα** των ετερογενών έναντι των ομογενών καταλυτών συνοψίζονται στον Πίνακα 2.3. 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.

Πίνακας 3. Σύγκριση βασικών πλεονεκτημάτων / μειονεκτημάτων ομογενών έναντι ετερογενών καταλυτών.

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)

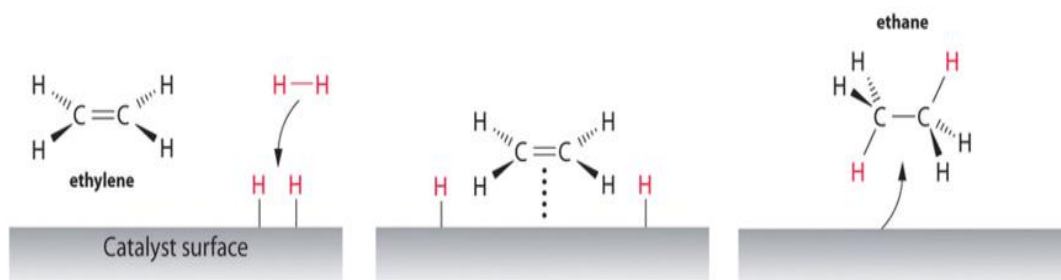
Στον προσδιορισμό των ιδιοτήτων των ετερογενών καταλυτών, δεν παίζει ρόλο μόνο η φύση του καταλύτη (χημική σύνθεση), αλλά και η μορφή των σωματιδίων που βοηθάει στον προσδιορισμό του αριθμού και του τύπου των επιφανειακών δραστικών ατόμων. Ένα παράδειγμα είναι η καταλυτική οξείδωση του CO με καταλύτες χρυσού με διαφορετικό μέγεθος σωματιδίων από την ομάδα του Haruta [15]. Ο καταλύτης με σωματίδια ενεργής φάσης μεγαλύτερα από 5 nm ήταν ουσιαστικά καταλυτικά ανενεργός για την οξείδωση του CO, ενώ ο καταλύτης με σωματίδια περίπου 2 - 3 nm έδειξε εξαιρετικά υψηλή καταλυτική δραστηριότητα.

Από την άλλη πλευρά, οι ομογενείς καταλύτες, λόγω της μοριακής τους φύσης, είναι καλά καθορισμένα συστήματα, τυπικά με μία μόνο καταλυτική θέση. Ένα σημαντικό μειονέκτημα των ομογενών καταλυτών είναι η δυσκολία ανάκτησής τους από τα προϊόντα της αντίδρασης. Η αναγνώριση αυτών των εγγενών περιορισμών των ομογενών καταλυτών οδήγησε σε μία ακμάζουσα δραστηριότητα που προσπαθεί να ετερογενοποιήσει ομογενείς καταλύτες. Ο στόχος είναι ο συνδυασμός της αυξημένης δραστηριότητας και εκλεκτικότητας των ομογενών καταλυτών (δραστηριότητα και εκλεκτικότητα) με τη δυνατότητα των ετερογενών συστημάτων αναγεννιούνται.

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.
- Εκρόφηση προϊόντων.

Ένα παράδειγμα ετερογενούς κατάλυσης είναι η αλληλεπίδραση αερίου υδρογόνου με την επιφάνεια ενός μετάλλου, όπως Ni, Pd ή Pt. Όπως φαίνεται στην εικόνα (α) στο παρακάτω Σχήμα 2.6, 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 υδρογόνου μπορούν να συγκρούονται και να σχηματίζουν ένα μόριο υδρογόνου που μπορεί στη συνέχεια να αφήσει την επιφάνεια μέσω της αντίστροφης διαδικασίας, που ονομάζεται εκρόφηση. Τα προσροφημένα άτομα H σε μια μεταλλική επιφάνεια είναι ουσιαστικά πιο αντιδραστικά από ένα μόριο υδρογόνου. Επειδή ο σχετικά ισχυρός δεσμός H-H (ενέργεια διαχωρισμού = 432 kJ mol^{-1}) έχει ήδη σπάσει, το ενεργειακό φράγμα για τις περισσότερες αντιδράσεις του H_2 είναι ουσιαστικά χαμηλότερο στην επιφάνεια του καταλύτη. Στο Σχήμα 2.6 παρουσιάζεται η διεργασία της υδρογόνωσης που έχει περιγραφεί και πιο πάνω και στην οποία τα άτομα του υδρογόνου προστίθενται στον διπλό δεσμό ενός αλκενίου, όπως το αιθυλένιο, για να δώσουν ένα προϊόν που περιέχει C-C απλούς δεσμούς, στην περίπτωση αυτή αιθάνιο. 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.



(α) Προσρόφηση H_2 στην επιφάνεια του καταλύτη για σχηματισμό προσροφημένων ατόμων H.

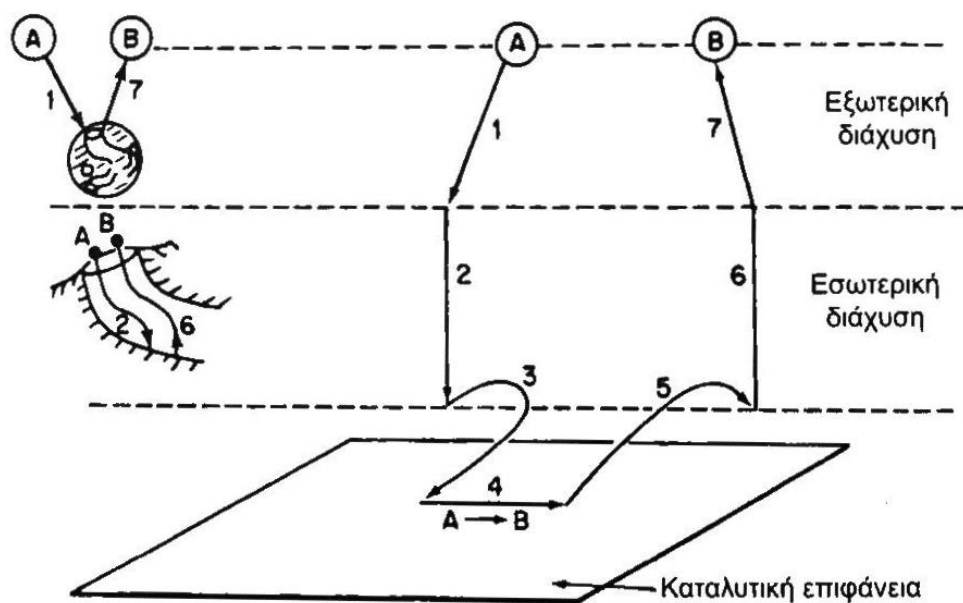
(β) Προσρόφηση αιθυλενίου στην επιφάνεια του καταλύτη.

(γ) Αντίδραση αιθυλενίου με τα προσροφημένα άτομα H για την παραγωγή αιθανίου.

Σχήμα 7. Υδρογόνωση αιθυλενίου σε έναν ετερογενή καταλύτη.

1.3.2 Στάδια καταλυτικής αντίδρασης

Όπως έχει αναφερθεί και πιο πάνω, η συνολική διεργασία των ετερογενών καταλυτικών αντιδράσεων μπορεί να διαιρεθεί σε μια αλληλουχία διαδοχικών σταδίων, τα οποία αναφέρονται στον παρακάτω Πίνακα 2.4 και παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.7 για μια συγκεκριμένη περίπτωση, την αντίδραση της ισομερείωσης. Αρχικά, η αντίδραση λαμβάνει χώρα πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη, αλλά τα χημικά είδη που συμμετέχουν στην αντίδραση πρέπει να κινηθούν προς και από την επιφάνεια. Έτσι τα στάδια διάχυσης (1, 2, 6 και 7) του Πίνακα 2.4 είναι πολύ γρήγορα 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 [9].



Σχήμα 8. Στάδια σε μια ετερογενή καταλυτική αντίδραση [9].

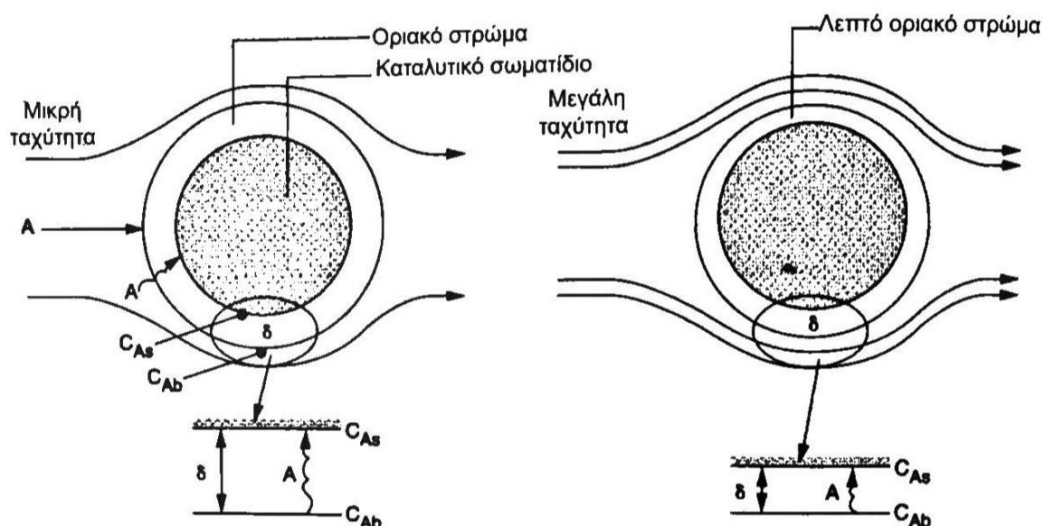
Στην παραπάνω περίπτωση, τα στάδια της μεταφοράς και της διάχυσης δεν επηρεάζουν στον συνολικό ρυθμό της αντίδρασης. Σε μια άλλη περίπτωση, που τα στάδια της αντίδρασης είναι πολύ γρήγορα συγκρινόμενα με τα στάδια της διάχυσης, η μεταφορά μάζας επηρεάζει σημαντικά τον ρυθμό της αντίδρασης. Σε συστήματα στα οποία η διάχυση από την κύρια μάζα του ρευστού προς την επιφάνεια του καταλύτη ή προς την είσοδο των πόρων του καταλύτη επηρεάζει τον ρυθμό της αντίδρασης. Από την άλλη πλευρά, στην περίπτωση των καταλυτών με πορώδη δομή η διάχυση στο εσωτερικό των πόρων του καταλύτη δηλαδή η εσωτερική διάχυση είναι δυνατόν να περιορίσει τον ρυθμό της αντίδρασης. Στις συνθήκες αυτές, ο συνολικός ρυθμός θα παραμείνει σταθερός ακόμα και εάν μεταβάλλουμε τις εξωτερικές συνθήκες ροής, παρόλο που η διάχυση επιδρά στον συνολικό ρυθμό της αντίδρασης.

Πίνακας 4. 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 A πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη.
4	Αντίδραση στην επιφάνεια του καταλύτη (π.χ. $A \rightarrow B$).
5	Εκρόφηση των προϊόντων (π.χ. B) 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.

1.3.3 Περιγραφή σταδίου 1: 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 9. 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 δ προς την εξωτερική επιφάνεια του σωματιδίου, όπου η συγκέντρωση είναι ή με C_{As} , όπως απεικονίζεται

και στο Σχήμα 2.8. Ο ρυθμός της αντίδρασης για το βραδύτερο αυτό στάδιο είναι ίσος με:

$$\text{ρυθμός} = K_c (C_{Ab} - C_{As}) \quad (\text{E5})$$

όπου ο συντελεστής μεταφοράς μάζας, K_c , εξαρτάται από τις υδροδυναμικές συνθήκες, δηλαδή τη ταχύτητα του ρευστού, U , και τη διάμετρο του σωματιδίου, D_p . Θα πρέπει να σημειωθεί εδώ ότι ο συντελεστής μεταφοράς μάζας είναι αντιστρόφως ανάλογος προς το πάχος της οριακής στιβάδας, δ , και απευθείας ανάλογος του συντελεστή διάχυσης, δηλαδή της διαχυτότητας που συμβολίζεται στον παρακάτω τύπο ως D_{AB} .

$$K_c = \frac{D_{AB}}{\delta} \quad (\text{E6})$$

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 με αποτέλεσμα ο συντελεστής μεταφοράς K_c να είναι μικρός. Έτσι, από το αποτέλεσμα 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 ρυθμός μεταφοράς μάζας αυξάνεται. Σε πολύ υψηλές ταχύτητες το οριακό στρώμα γύρω από το καταλυτικό σωματίδιο γίνεται τόσο μικρό ώστε δεν προσφέρει καμία αντίσταση στη διάχυση. Με αποτέλεσμα, η εξωτερική μεταφορά μάζας να μην περιορίζει πλέον το ρυθμό της αντίδρασης. Τέλος, η εξωτερική αντίδραση αυτή περιορίζεται επίσης καθώς το σωματίδιο του καταλύτη μειώνεται

1.3.4 Περιγραφή σταδίου 2: 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. Στη 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 εναποθεθειμένα 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

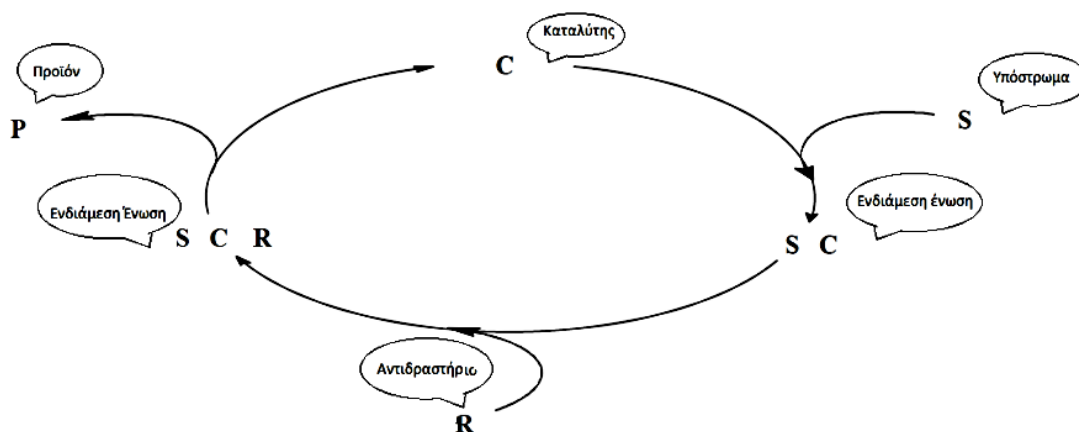
στην εσωτερική επιφάνεια του πόρου. Στην περίπτωση αυτή, το αντιδρών A αντιδρά και καταναλώνεται μόνο κοντά στην εξωτερική επιφάνεια του σωματιδίου, ενώ τα ενεργά κέντρα που βρίσκονται στο κέντρο του καταλυτικού σωματιδίου παραμένουν ανενεργά. Αντίθετα, στην περίπτωση των μικρών καταλυτικών σωματιδίων, το αντιδρών A χρειάζεται πολύ λίγο χρόνο για το στάδιο 2. Σαν αποτέλεσμα στην περίπτωση αυτή προκύπτει ότι η εσωτερική διάχυση δεν θεωρείται πλέον ότι περιορίζει τον ρυθμό της αντίδρασης. Έτσι ο ρυθμός της αντίδρασης μπορεί πλέον να γραφεί ως:

$$\text{ρυθμός} = K_r C_{AS} \quad (\text{E7})$$

όπου C_{AS} η συγκέντρωση στην εξωτερική επιφάνεια και K_r η συνολική κινητική σταθερά, η τιμή της οποίας εξαρτάται από το μέγεθος των καταλυτικών σωματιδίων. Επίσης, η συνολική σταθερά, K_r , αυξάνεται καθώς μειώνεται η διάμετρος του σωματιδίου.

1.3.5 Καταλυτικός Κύκλος

Ο καταλυτικός κύκλος (Σχ. 2.9) 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.



Σχήμα 10. Απλός καταλυτικός κύκλος.

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.

1.4 ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ

1.4.1 Ταξινόμηση χημικών αντιδράσεων

Οι χημικές αντιδράσεις μπορούν να ταξινομηθούν σε διάφορες κατηγορίες σύμφωνα 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:** $A \begin{matrix} \rightarrow B \\ \rightarrow C \end{matrix}$
- **Πολύπλοκες ή μικτές:** $A \rightarrow B \begin{matrix} \rightarrow C \\ \rightarrow D \end{matrix}$
- **Αυτοκαταλύμενες:** $A \rightarrow B \rightarrow C + P$
- **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

1.4.2 Αντιδράσεις Μηδενικής Τάξης

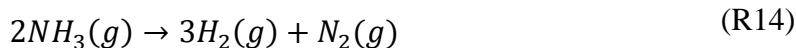
Η αντίδραση μηδενικής τάξης είναι **ανεξάρτητη από τη συγκέντρωση των αντιδρώντων**. Έτσι αν αυξήσουμε ή μειώσουμε τη συγκέντρωση των αντιδρώντων δεν επηρεάζεται η ταχύτητα της αντίδρασης. Έστω μία αντίδραση όπου το αντιδρών A είναι μηδενικής τάξης, η ταχύτητα της αντίδρασης δεν εξαρτάται από τη συγκέντρωση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

$$(-r) = -\frac{dC_A}{dt} = k \quad (\text{E8})$$

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

$$C_A = C_{A0} - kt \quad (\text{E9})$$

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.



1.4.2 Αντιδράσεις 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:

$$-r = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A \quad (\text{E10})$$

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

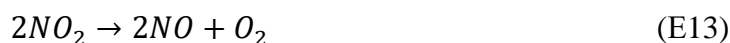
$$C_A = C_{A0}e^{-kt} \quad (\text{E11})$$

1.4.3 Αντιδράσεις Δεύτερης Τάξης

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

$$(-r) = kC_A^2 \quad \text{ή} \quad (-r) = kC_A C_B \quad (\text{E12})$$

Παράδειγμα διμοριακής αντίδρασης είναι η διάσπαση του NO_2 :



Για αρχικές συνθήκες $t = 0$, $C_A = C_{A0}$, η εξίσωση (για ένα αντιδρών) γίνεται:

$$\frac{1}{C_A} = \frac{1}{C_{A0}} + kt \quad (\text{E14})$$

1.5 ENZYMIΚΗ ΚΑΤΑΛΥΣΗ

Τα ένζυμα είναι ένα είδος καταλύτη που έχουν βιολογική προέλευση και ονομάζονται βιοκαταλύτες. Σε σύγκριση με τους υπόλοιπους καταλύτες, τα ένζυμα έχουν:

- Μεγαλύτερη δραστικότητα
- Ικανότητα να επιταχύνουν τις άλλες αντιδράσεις στις οποίες συμμετέχουν περισσότερο από τους υπόλοιπους καταλύτες
- Υψηλή εξειδίκευση ως προς το υπόστρωμα

Τα ένζυμα επιταχύνουν τις αντιδράσεις τουλάχιστον κατά ένα εκατομμύριο φορές. Η περιοχή του ενζύμου όπου η αντίδραση καταλύεται ονομάζεται ενεργό κέντρο ενώ τα σημεία που καταλαμβάνουν το ενεργό μέρος της αντίδρασης ονομάζονται ενεργές περιοχές. Τα υποστρώματα των ενζύμων είναι το ή τα αντιδρώντα στοιχεία.

Τα ένζυμα χωρίζονται σε 6 γενικές κατηγορίες και είναι:

1. Οξειδοαναγωγάσες για αντιδράσεις οξειδοαναγωγής
2. Τρανσφεράσες για αντιδράσεις μεταφοράς ομάδων
3. Υδρολάσες για υδρολυτικές αντιδράσεις
4. Λυάσες, που καταλύουν την προσθήκη ή αφαίρεση ομάδων σε διπλούς δεσμούς
5. Ισομεράσες για αντιδράσεις ισομερίωσης
6. Λιγάσες, που καταλύουν τη συμπύκνωση δύο μορίων με διάσπαση ενός πυροφωσφορικού δεσμού

Η καταλυτική δράση των ενζύμων μπορεί να εκδηλωθεί παρουσία πάρα πολύ μικρών ποσοτήτων και αυτό συμβαίνει λόγω της προσέγγισης των ουσιών που αντιδρούν με τη βοήθεια ενζύμου που έχει σαν απότοκο περισσότερες αποτελεσματικές συγκρούσεις [16].

Η όλη πορεία λοιπόν της ενζυμικής αντίδρασης είναι η εξής:

- Δέσμευση του συνενζύμου ή της προσθετικής ομάδας από το ένζυμο για να ενισχυθούν οι δραστικές μονάδες του ενεργού κέντρου
- Δέσμευση του υποστρώματος με ομοιοπολικούς δεσμούς ή δεσμούς άλλης φύσης. Η δέσμευση αυτή γίνεται με περισσότερους από έναν ομοιοπολικούς δεσμούς μεταξύ του υποστρώματος και των δραστικών ομάδων του ενεργού κέντρου. Έτσι, το υπόστρωμα παίρνει μία καθορισμένη θέση στο χώρο στο ενεργό κέντρο.

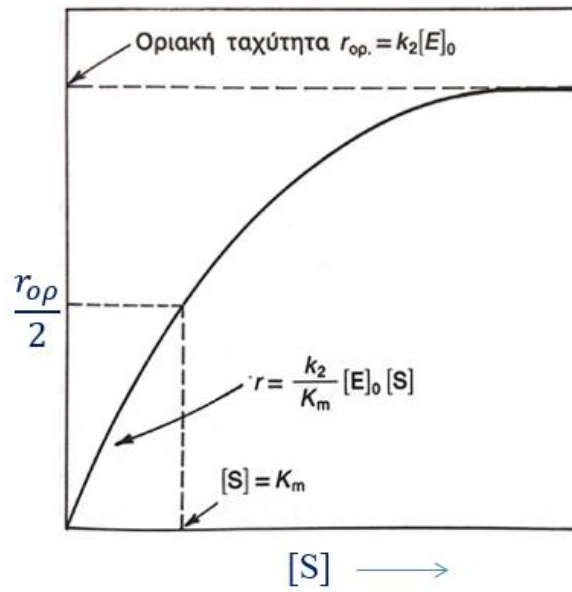
- Οι αλληλεπιδράσεις αυτές προκαλούν ανακατανομή ηλεκτρονίων στο ενεργό κέντρο και στη συνέχεια στο ένζυμο. Η συνισταμένη όλων αυτών των μεταβολών είναι αυτή που ενεργοποιεί το ένζυμο, δηλαδή που προκαλεί μετάπτωση από τη θεμελιώδη κατάσταση σε μία μεταβατική με αποτέλεσμα να ελαττώνεται το φράγμα ενέργειας ενεργοποίησης.
- Έτσι, αλλάζει η χωροδιάταξη του πρωτεϊνικού τμήματος του ενζύμου με τη σύνδεσή του με το υπόστρωμα και αναπτύσσονται τάσεις στο μόριό του με αποτέλεσμα να διευκολύνεται η αντίδραση.

Η ταχύτητα μιας χημικής αντίδρασης, που καταλύεται από κάποιο **ένζυμο** βρίσκεται συνήθως ανάλογη προς τη συγκέντρωση του ενζύμου [E], ενώ η εξάρτηση της ταχύτητας από τη συγκέντρωση του **υποστρώματος** [S] είναι όπως απεικονίζεται στο σχήμα 2.10.

Στην περιοχή των μικρών τιμών της [S] η ταχύτητα μεταβάλλεται γραμμικώς με τη συγκέντρωση του υποστρώματος (κινητική 1^{ης} τάξης ως προς το υπόστρωμα, ενώ σε μεγάλες τιμές [S] η ταχύτητα γίνεται ανεξάρτητη από τη συγκέντρωση αυτή (κινητική μηδενικής τάξης).

Τα πειραματικά αυτά ευρήματα εξηγήθηκαν το 1913 από τους L. MICHAELIS και M.L. MENTEN με τον εξής απλό μηχανισμό:





Σχήμα 2.10. Εξάρτηση της ταχύτητας από τη συγκέντρωση του υποστρώματος για αντίδραση καταλυόμενη από ένζυμο.

Κατά το 1^ο στάδιο το ένζυμο E σχηματίζει με το υπόστρωμα S σύμπλοκο προσθήκης ES.

Κατά το 2^ο στάδιο το ES διασπάται προς προϊόντα Π.

Εξετάζουμε λοιπόν το συγκεκριμένο μηχανισμό:



Η μέθοδος της σταθερής καταστάσεως εφαρμόστηκε στο μηχανισμό αυτό από τους G.E.BRIGGS και J.B.S.HALDANE το 1925:

$$\frac{d[ES]}{dt} = 0 = k_1[E][S] - K_{-1}[ES] - k_2[ES] \quad (E1.13)$$

Κατά κανόνα η συγκέντρωση του υποστρώματος είναι πολύ μεγαλύτερη από εκείνη του ενζύμου και συνεπώς μικρό ποσοστό του S μετατρέπεται σε ES. Αντίθετα, το κλάσμα του ενζύμου, το οποίο βρίσκεται ως ES μπορεί αν είναι σημαντικό. Η συγκέντρωση του ελεύθερου ενζύμου [E], προστιθέμενη στη συγκέντρωση του δεσμευμένου ενζύμου [ES], δίνει την αρχική συγκέντρωση του [E]₀.

$$[E] + [ES] = [E]_0 \quad \text{ή} \quad [E] = [E]_0 - [ES] \quad (E1.14)$$

Αντικαθιστούμε την [E] στην παραπάνω εξίσωση και προκύπτει:

$$k_1\{[E]_0 - [ES]\}[S] - (k_{-1} + k_2)[ES] = 0 \Rightarrow [ES] = \frac{k_1[E]_0[S]}{k_{-1} + k_2 + k_1[S]} \quad (E1.15)$$

Η ταχύτητα σχηματισμού των προϊόντων δίνεται από τον τύπο:

$$r = k_2[ES] \Rightarrow r = k_2 \frac{k_1[E]_0[S]}{k_{-1} + k_2 + k_1[S]} = \frac{k_2[E]_0[S]}{\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} + [S]} = \frac{k_2[E]_0[S]}{K_m + [S]} \quad (E1.16)$$

Όπου K_m: σταθερά MICHAELIS

Με την παρακάτω σχέση εξηγείται η περίεργη εξάρτηση της ταχύτητας από τη συγκέντρωση του υποστρώματος.

$$r = \frac{k_2[E]_0[S]}{K_m + [S]} \quad (\text{E1.17})$$

Πράγματι, όταν $[S] \ll K_m$ δηλαδή στην περιοχή των μικρών συγκεντρώσεων, η $[S]$ μπορεί να παραλειφθεί, συγκρινόμενη με K_m στον παρονομαστή. Συνεπώς προκύπτει ότι:

$$r = \frac{k_2}{K_m} [E]_0 [S] \quad (\text{E1.18})$$

Δηλαδή αντίδραση $1^{\text{ης}}$ τάξεως ως προς το υπόστρωμα $[S]$.

Όταν όμως $[S] \gg K_m$ δηλαδή για μεγάλες τιμές $[S]$, η K_m μπορεί να παραλειφθεί, συγκρινόμενη με την $[S]$, οπότε προκύπτει η οριακή ταχύτητα

$$r_{op} = k_2[E]_0 \quad (\text{E1.19})$$

Δηλαδή αντίδραση $0^{\text{ης}}$ τάξεως ως προς το υπόστρωμα $[S]$.

Στο σημείο όπου $[S] = K_m$ η αρχική εξίσωση δίνει ότι η ταχύτητα ισούται με $k_2[E]_0/2$, δηλαδή της οριακής τιμής. Παρόλα αυτά ο υπολογισμός της K_m από τη συνθήκη αυτή δεν είναι ακριβής. Συνήθως προτιμάται η μετατροπή της παρακάτω εξίσωσης σε γραμμική μορφή.

$$r = \frac{k_2[E]_0[S]}{K_m + [S]} \Rightarrow \frac{1}{r} = \frac{1}{k_2[E]_0} + \frac{K_m}{k_2[E]_0} \frac{1}{[S]} \quad \alpha\lambda\lambda\iota\omega\varsigma \quad \frac{[S]}{r} = \frac{1}{k_2[E]_0} [S] + \frac{K_m}{k_2[E]_0} \quad (\text{E2.18})$$

$K_m/k_2[E]_0$: κλίση



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1]. Coq B., Planeix J.M., Brotons V., Fullerene-based materials as new support media in heterogeneous catalysis by metals, *Appl. Catal. A - General* 173 (1998) 175 - 183.
- [2]. Berzelius J.J., Quelques Idées sur une Nouvelle Force Agissant Dans les Combinaisons des Corps Organiques, *Ann. Chim.* 61 (1836) 146 - 151.
- [3]. Κορδούλης Χ.Α., Λυκουργιώτης Α.Σ., “Καταλυτικές Επιφάνειες”, Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, Πάτρα, (2003).
- [4]. Charisiou N.D., Siakavelas G., Tzounis L., Dou B., Sebastian V., Hinder S.J., Baker M.A., Polychronopoulou K., Goula M.A., Ni/Y₂O₃-ZrO₂ catalyst for hydrogen production through the glycerol steam reforming reaction, *Int. J. Hydrogen Energ.* 45 (2020) 10442 - 10460.
- [5]. Charisiou N.D., Tzounis L., Sebastian V., Hinder S.J., Baker M.A., Polychronopoulou K., Goula M.A., Investigating the correlation between deactivation and the carbon deposited on the surface of Ni/Al₂O₃ and Ni/La₂O₃-Al₂O₃ catalysts during the biogas reforming reaction, *Appl. Surf. Sci.* 474 (2019) 42-56.
- [6]. Deutschmann O., Knozinger H., Kochloefl K., Turek T., “Heterogeneous catalysis and solid catalysts”, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, (2009).
- [7]. Siakavelas G.I., Charisiou N.D., AlKhoori S., AlKhoori A.A., Sebastian V., Hinder S.J., Baker M.A., Yentekakis I.V., Polychronopoulou K., Goula M.A., Highly selective and stable nickel catalysts supported on ceria promoted with Sm₂O₃, Pr₂O₃ and MgO for the CO₂ methanation, *Appl. Catal. B – Environ.* (2020) - In press.
- [8]. Smith J.M., “Μηχανική Χημικών Διεργασιών”. Εκδόσεις Τζιόλα, (1997)
- [9]. Fogler S.H., “Μηχανική Χημικών Αντιδράσεων και Σχεδιασμός Αντιδραστήρων”. Εκδόσεις Τζιόλα, (2018).
- [10]. Somorjai G.A., McCrea K.R., Zhu J. Active sites in heterogeneous catalysis: Development of molecular concepts and future challenges, *Top. Cat.* 18 (2002) 157–166.
- [11]. Makri M.M., Vasiliades M.A., Petalidou K.C., Efstathiou A.M., Effect of support composition on the origin and reactivity of carbon formed during dry reforming of methane over 5 wt% Ni/Ce_{1-x}M_xO_{2-δ} (M = Zr⁴⁺, Pr³⁺) catalysts, *Catal. Today* 259 (2016) 150-164
- [12]. Charisiou N.D., Papageridis K.N., Siakavelas S., Tzounis L., Kousi K., Baker M.A., Hinder S.J., Sebastian V., Polychronopoulou K., Goula M.A., Glycerol steam reforming for hydrogen production over nickel supported on alumina, zirconia and silica catalysts, *Top. Catal.* 60 (2017) 1226-1250.
- [13]. Charisiou N.D., Polychronopoulou K., Asif A., Goula M.A., The potential of glycerol and phenol towards H₂ production using steam reforming reaction: A review, *Surf. Coat. Tech.* 352 (2018) 92-111.

- [14]. Farnetti E., Di Monte R., Kaspar J., Inorganic and bio – inorganic chemistry – vol. II, “Homogeneous and heterogeneous catalysis”, Encyclopedia of Life Support Systems, University of Trieste, Italy, (2007).
- [15]. Haruta M., Size and support-dependency in the catalysis of gold, Catal. Today 36 (1997) 153.
- [16]. <https://eclass.uoa.gr/modules/document/file.php/BIOL199/BIOTEKNOLOGIA%20ENZYMON.pdf>