



UNIVERSITY OF  
WESTERN MACEDONIA



## Κεφάλαιο 10:

# Ετερογενής Κατάλυση και Καταλυτικοί Αντιδραστήρες

10

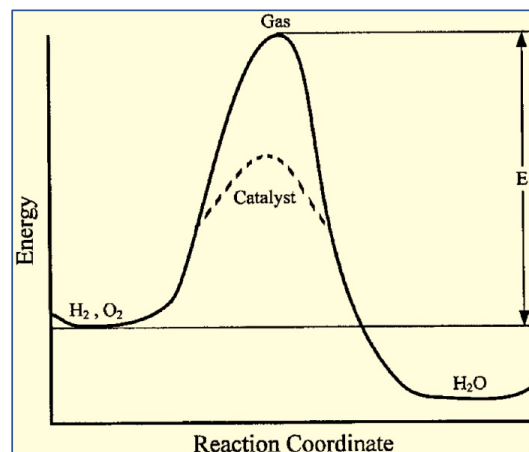
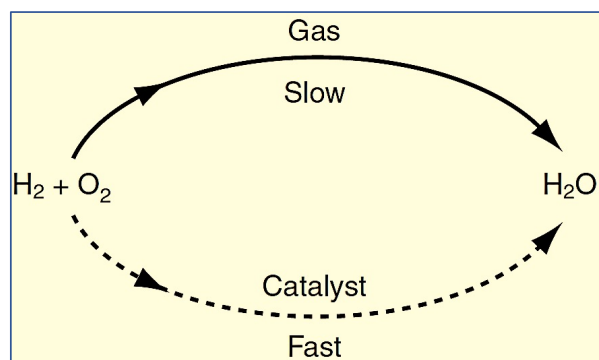
## Χημικές Διεργασίες II

## Ορισμοί

- **Καταλύτης** είναι η ουσία η οποία επηρεάζει τον ρυθμό μίας αντίδρασης, παραμένοντας όμως στο τέλος αναλλοίωτη.
- Ο καταλύτης συνήθως μεταβάλλει τον ρυθμό της αντίδρασης προάγοντας ένα **διαφορετικό «μηχανισμό»**.
- **Κατάλυση** είναι η χρήση και μελέτη των καταλυτικών συστημάτων και καταλυτικών διεργασιών.
- Καθώς ο καταλύτης παρέχει τη δυνατότητα παραγωγής του επιθυμητού προϊόντος από ένα διαφορετικό μονοπάτι με χαμηλότερο ενεργειακό φράγμα, μπορεί να επιδράσει τόσο στην **απόδοση** όσο και στην **εκλεκτικότητα** μίας αντίδρασης.



Οι καταλύτες μπορούν να επιταχύνουν τον ρυθμό της αντίδρασης, αλλά δεν μπορούν να μεταβάλλουν την ισορροπία.



## Ορισμοί (συνέχεια)

Η ομογενής κατάλυση αφορά σε διεργασίες στις οποίες ο καταλύτης βρίσκεται σε διάλυμα με ένα τουλάχιστον εκ των αντιδρώντων.

Ομογενής  
Κατάλυση

Ετερογενής  
Κατάλυση

Μία ετερογενής καταλυτική διεργασία περιλαμβάνει περισσότερες από μία φάσεις. Συνήθως ο καταλύτης είναι κάποιο στερεό και τα αντιδρώντα και προϊόντα είναι σε υγρή ή αέρια μορφή.

- Αντιδράσεις που πραγματοποιούνται σε **υπερκρίσιμα ρευστά (υγρά)** αυξάνουν σημαντικά τον ρυθμό τους.
- Τροποποιώντας τις ιδιότητες του διαλύτη που λαμβάνει χώρα η αντίδραση, μπορούμε να ξεπεράσουμε τους περιορισμούς στη μεταφορά μάζας μεταξύ των φάσεων.

• Η **ετερογενής κατάλυση** είναι η πιο συνηθισμένη.

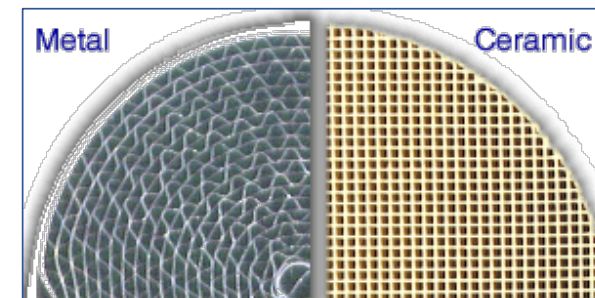
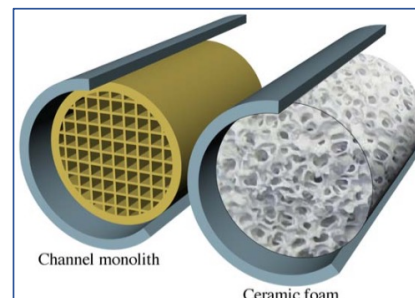
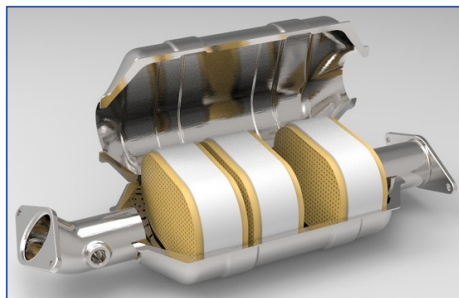
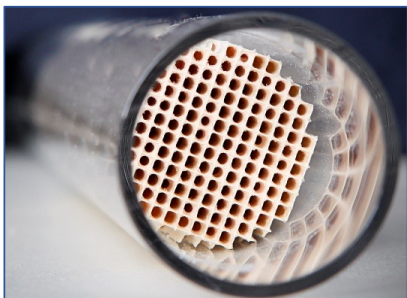
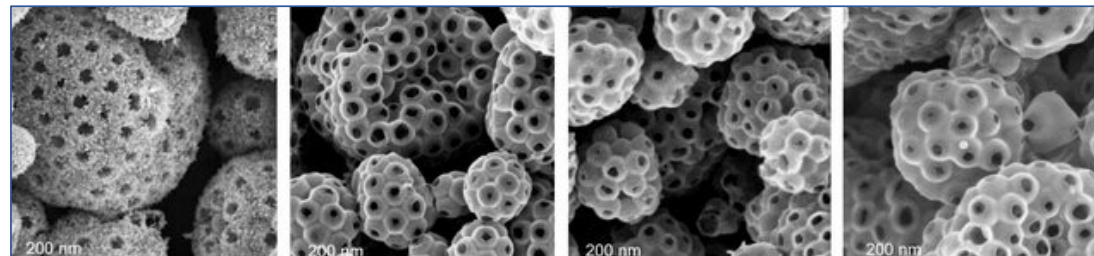
- Ο απλός και πλήρης διαχωρισμός του μίγματος των προϊόντων από τον στερεό καταλύτη κάνει την ετερογενή κατάλυση οικονομικά ελκυστική, εφόσον πολλοί καταλύτες είναι αρκετά ακριβοί και η επαναχρησιμοποίηση τους είναι επιθυμητή σε μεγάλο βαθμό.

- Μία ετερογενής καταλυτική αντίδραση λαμβάνει χώρα στη **διεπιφάνεια ρευστού-στερεού**, ή πολύ κοντά σε αυτήν.
- Τα δύο άλλα είδη ετερογενών καταλυτικών αντιδράσεων περιλαμβάνουν συστήματα **αερίου-υγρού** και **αερίου-υγρού-στερεού**.
- Κατά τις αντιδράσεις μεταξύ αερίων και υγρών έχουμε συνήθως προβλήματα στη μεταφορά μάζας.

Θα αναφερθούμε μόνο σε ετερογενείς καταλύτες!

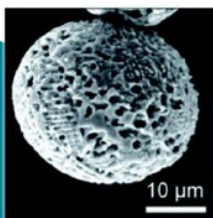
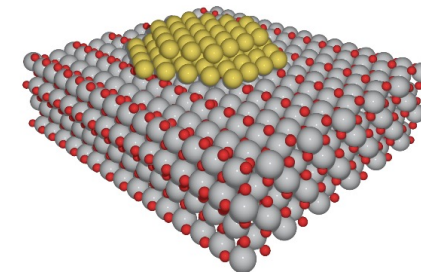
## Ιδιότητες Καταλυτών

- Επειδή μία καταλυτική αντίδραση λαμβάνει χώρα στη **διεπιφάνεια ρευστού-στερεού**, για την επίτευξη υψηλού ρυθμού αντίδρασης, σχεδόν πάντα απαιτείται μεγάλο **εμβαδό** διεπιφάνειας.
- Σε πολλούς καταλύτες, η επιφάνεια αυτή εξασφαλίζεται από μία εσωτερική **πορώδη δομή**. Όταν η μεγάλη επιφάνεια του καταλύτη οφείλεται στους πόρους, ο καταλύτης ονομάζεται **πορώδης**.
  - Οι πόροι ελέγχουν τους χρόνους παραμονής των μορίων κοντά στην καταλυτικά ενεργή επιφάνεια, επιτρέποντας την αντίδραση μόνο των επιθυμητών μορίων.
- Ωστόσο, δεν χρησιμοποιούν όλοι οι καταλύτες την υψηλή ειδική επιφάνεια που παρέχει η πορώδης δομή. Μερικοί είναι **επαρκώς ενεργοί**, οπότε η προσπάθεια δημιουργίας ενός πορώδους καταλύτη θα ήταν περιττή. Στις περιπτώσεις αυτές ένα είδος καταλύτη είναι ο **μονολιθικός καταλύτης**.



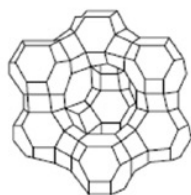
## Ιδιότητες Καταλυτών (συνέχεια)

- Σε ορισμένες περιπτώσεις ο καταλύτης αποτελείται από μικρά σωματίδια ενεργού υλικού, τα οποία έχουν εναποτεθεί ομοιόμορφα σε μία λιγότερο ενεργή ουσία, η οποία ονομάζεται **ενεργός φορέας**. Ο ενεργός φορέας είναι συχνά ένα καθαρό υλικό ή ένα κράμα μετάλλων. Τέτοιοι καταλύτες ονομάζονται **υποστηριζόμενοι ή υποστηριγμένοι καταλύτες**.
- Οι καταλύτες μπορεί επίσης να περιέχουν μικρές ποσότητες προστιθέμενων ενεργών συστατικών, γνωστών ως **προωθητών**, οι οποίοι αυξάνουν τη δραστηριότητα τους.



Πορώδες

Υλικά με μεγάλο αριθμό πόρων. Αυτά τα υλικά το μεγαλύτερο ποσοστό της επιφάνειά τους σφείλονται στο πορώδες τους!



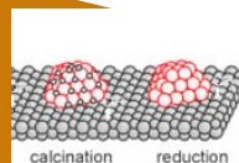
Μοριακά κόσκινα

Όταν οι πόροι γίνονται τόσο μικροί ώστε να εμποδίζουν μεγάλα μόρια να εισέλθουν/εξέλθουν αλλά επιτρέπουν μικρότερα.



Μονόλιθοι

Αρκετά **ενεργοί** ώστε να είναι περιττή η προσπάθεια δημιουργίας πορώδους.



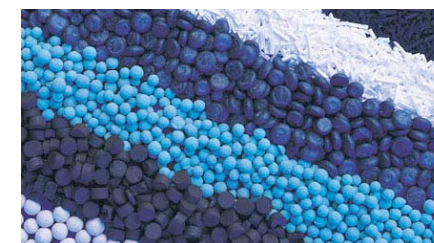
Υποστηριγμένοι

Ενεργά σωματίδια καταλύτη εναποτεθειμένα ομοιόμορφα σε μια λιγότερο ενεργή ουσία.



Μη υποστηριγμένοι

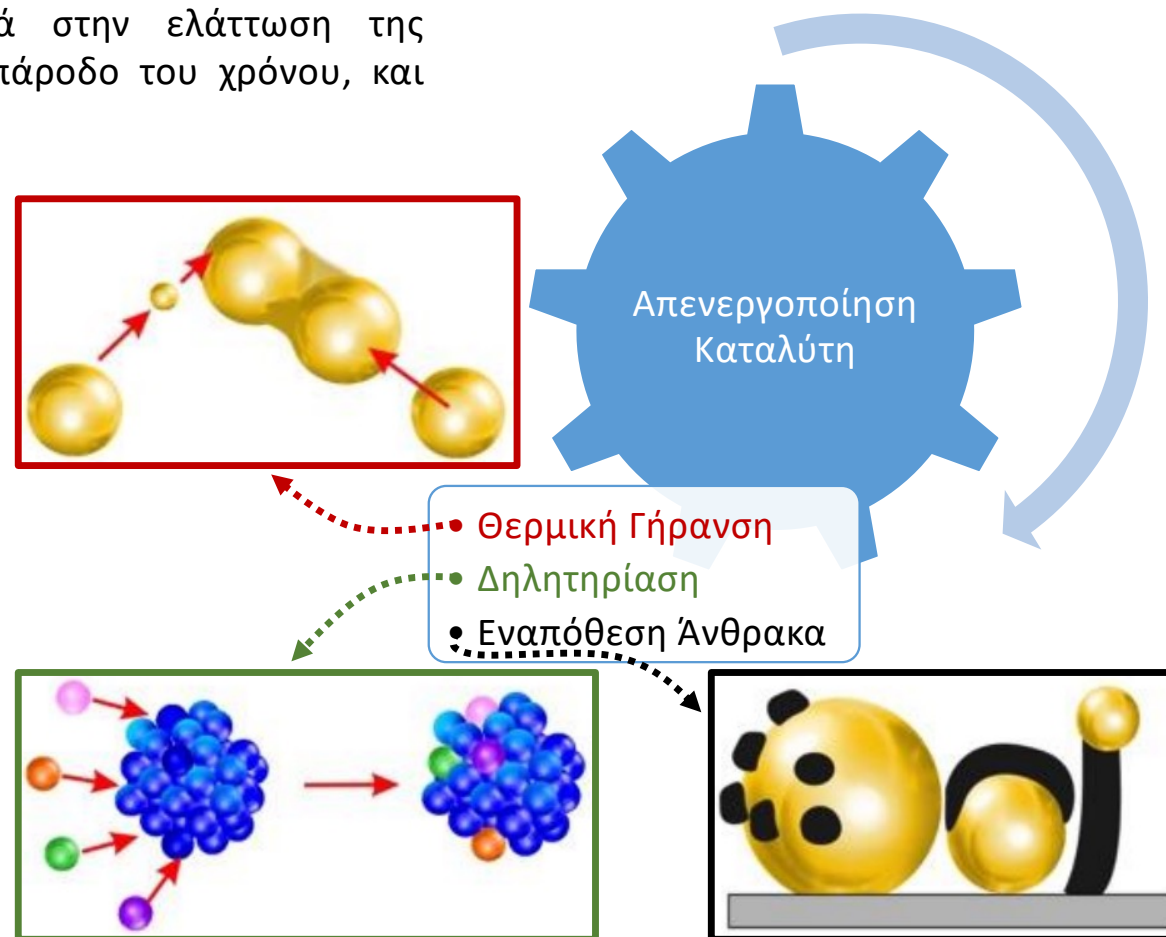
Απλά **καταλυτικά ομοιογενή** σωματίδια.



## Ιδιότητες Καταλυτών (συνέχεια)

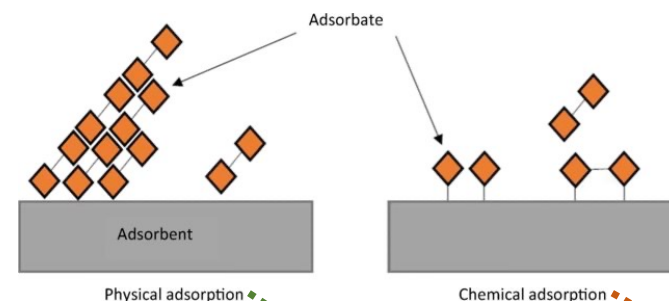
- Οι περισσότεροι καταλύτες δεν διατηρούν τη **δραστηκότητα** τους στα ίδια επίπεδα για απεριόριστες χρονικές περιόδους.
- Υπόκεινται σε **απενεργοποίηση**, η οποία αφορά στην ελάττωση της ενεργότητας (δραστηκότητας) του καταλύτη με την πάροδο του χρόνου, και μπορεί να προκαλείται από φαινόμενα:

1. **Θερμικής γήρανσης**, όπως η βαθμιαία μεταβολή της κρυσταλλικής δομής της επιφάνειας.
  2. **Δηλητηρίασης**, η οποία αφορά τη μη αντιστρεπτή απόθεση κάποιας ουσίας στο ενεργό κέντρο, το οποίο το καταλαμβάνει και δεν του επιτρέπει να συμμετέχει περαιτέρω στην αντίδραση.
  3. **Ρύπανσης ή εναπόθεσης άνθρακα**, η απόθεση δηλαδή ανθρακούχων ή άλλων υλικών σε ολόκληρη την επιφάνεια του καταλύτη.
- Η απενεργοποίηση μπορεί να γίνεται **πολύ γρήγορα ή πολύ αργά**.



## Ιδιότητες Καταλυτών (συνέχεια)

- Για αντιδράσεις αέριας φάσης που καταλύονται από στερεές επιφάνειες, τουλάχιστον ένα και συχνά όλα τα αντιδρώντα πρέπει να **δεσμευθούν στην καταλυτική επιφάνεια**. Ο δεσμός αυτός είναι γνωστός σαν **προσρόφηση** και λαμβάνει χώρα με δύο διαφορετικές διεργασίες: **φυσική προσρόφηση (φυσιορόφηση)** και **χημική προσρόφηση (χημειορόφηση)**.



Είδος Προσρόφησης	Χαρακτηριστικά	Αποτελέσματα
<b>Φυσιορόφηση</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Ασθενείς ελκτικές δυνάμεις van der Waals</li> <li>▪ Μικρός ρυθμός προσρόφησης</li> <li>▪ Μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Ασθενής εξώθερμη διεργασία</li> </ul>
<b>Χημειορόφηση</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Ισχυρές ελκτικές μοριακές δυνάμεις</li> <li>▪ Υψηλός ρυθμός προσρόφησης</li> <li>▪ Αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Ισχυρά εξώθερμη διεργασία</li> <li>▪ Το προσροφημένο μόριο γίνεται πολύ δραστικό</li> <li>▪ <b>Επηρεάζει τον ρυθμό της αντίδρασης</b></li> </ul>

- **Ενεργό κέντρο:** το σημείο εκείνο της επιφάνειας του καταλύτη, το οποίο μπορεί να δημιουργήσει ισχυρούς χημικούς δεσμούς με το προσροφημένο άτομο ή μόριο.
- Η παράμετρος για την ποσοτικοποίηση της δραστηριότητας ενός καταλύτη είναι η **συχνότητα αναστροφής  $f$** . Είναι ο αριθμός των μορίων που αντιδρούν ανά ενεργό κέντρο ανά χρόνο, στις συνθήκες του πειράματος. Όταν ένας **μεταλλικός καταλύτης** αποτίθεται σε ένα φορέα, τα άτομα του μετάλλου θεωρούνται ως ενεργά κέντρα. Η **διασπορά  $D$**  του καταλύτη είναι το κλάσμα των μεταλλικών ατόμων που έχουν αποθεθεί, συγκριτικά με αυτά που βρίσκονται στην επιφάνεια του φορέα.

## Παράδειγμα 10.1

- ❖ Η σύνθεση Fischer-Tropsch μελετήθηκε με χρήση εμπορικού **καταλύτη 0,5% κ.β. Ru (ατομική μάζα 101,1 g/mol)** εναποτεθειμένου σε  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Το **ποσοστό διασποράς** των εκτεθειμένων ατόμων του καταλύτη βρέθηκε ίσο με **49%**.



- ❖ Σε **πίεση 988 kPa** και **θερμοκρασία 475 K**, η **συχνότητα αναστροφής (TOF)** του μεθανίου  $f_{\text{CH}_4}$  ήταν **0,044 sec<sup>-1</sup>**.
- Ποιος είναι ο **ρυθμός σχηματισμού** του μεθανίου;

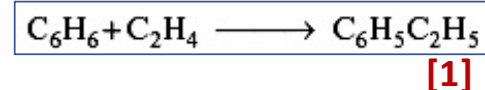
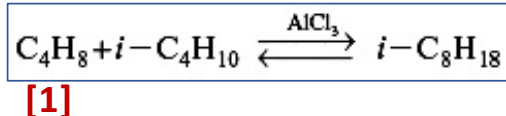


# 1. Καταλύτες

## Κατηγοριοποίηση Καταλυτών

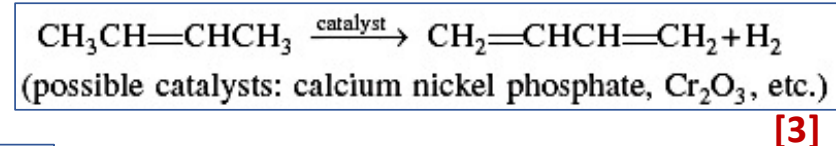
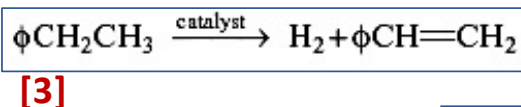
[1] Αλκυλίωση-  
Απαλκυλίωση

• AlCl<sub>3</sub>, Pd, Ζεόλιθοι



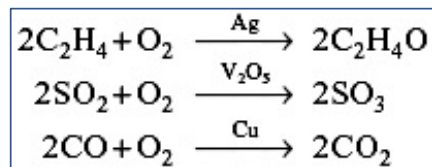
[2] Ισομερίωση

• AlCl<sub>3</sub>, Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ζεόλιθοι



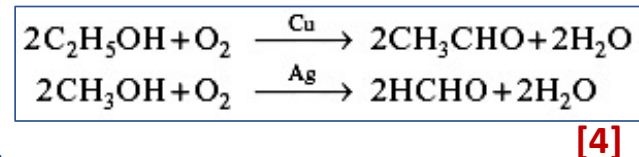
[3] Υδρογόνωση-  
Αφυδρογόνωση

• Co, Pt, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni



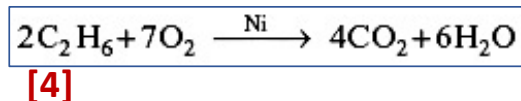
[4] Οξείδωση

• Cu, Ag, Ni, Pt, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>



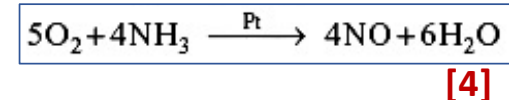
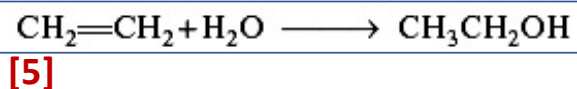
[5] Ενυδάτωση-  
Αφυδάτωση

• Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO



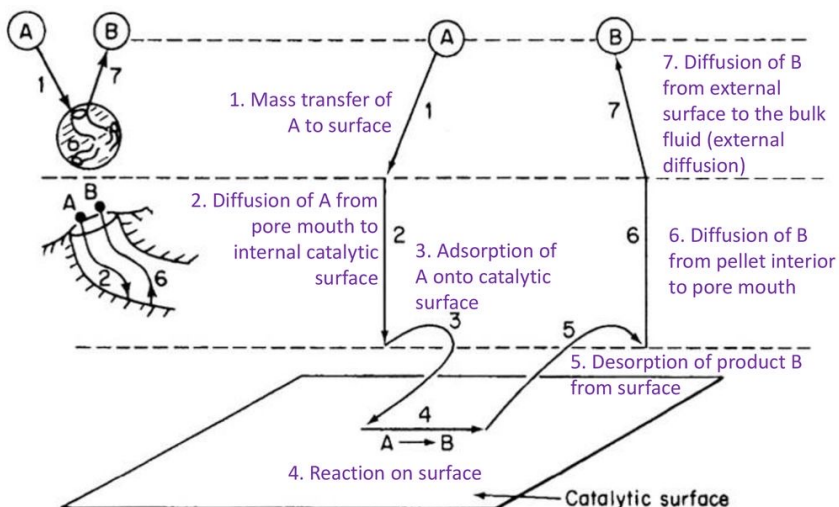
[6] Αλογόνωση-  
Αποαλογόνωση

• CuCl<sub>2</sub>, AgCl, Pd



### Εισαγωγή

- Η συνολική διεργασία των ετερογενών καταλυτικών αντιδράσεων μπορεί να διαιρεθεί σε **διαδοχικά στάδια**.



- Ο συνολικός ρυθμός της αντίδρασης ισούται με τον ρυθμό του **βραδύτερου σταδίου**. Όταν τα στάδια διάχυσης (1, 2, 6, 7) είναι πολύ πιο γρήγορα από τα στάδια αντίδρασης (3, 4, 5), τα πρώτα δεν επηρεάζουν τον συνολικό ρυθμό της αντίδρασης.

1. Μεταφορά μάζας (διάχυση) του αντιδρώντος/ων (π.χ. χημικό είδος A) 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 κοντινότερη 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.

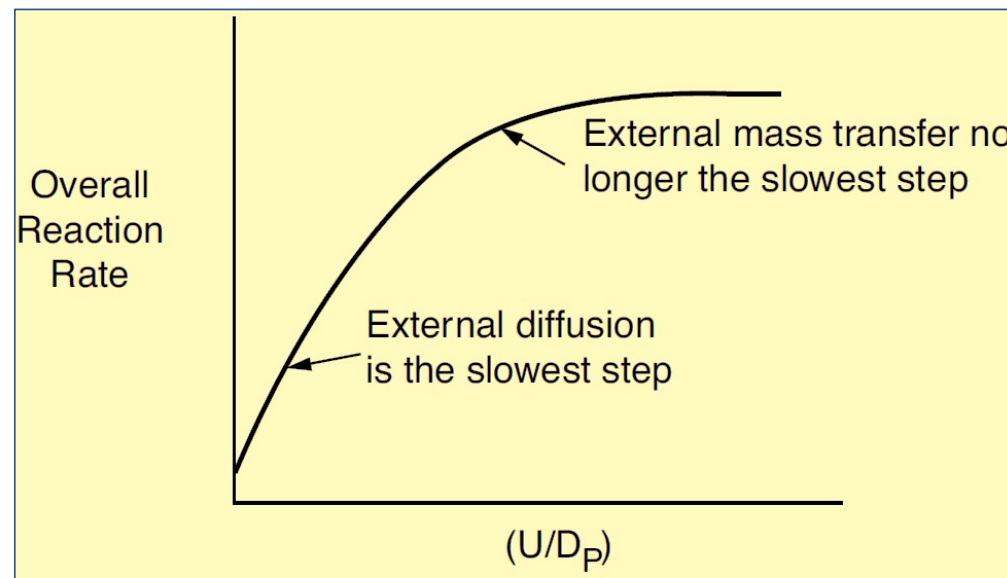
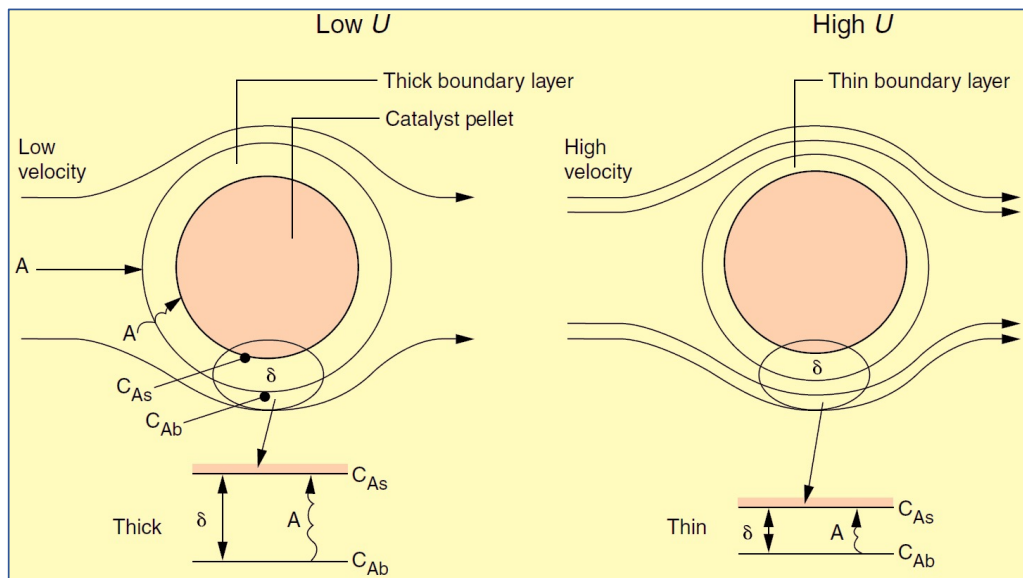
7. Μεταφορά μάζας των προϊόντων από την εξωτερική επιφάνεια του καταλυτικού σωματιδίου προς την κύρια μάζα του ρευστού.

## Στάδιο 1 (και 7): Διάχυση από (προς) την κύρια μάζα προς (από) την εξωτερική επιφάνεια

Υπόθεση

- Έστω ότι η μεταφορά του A από την κύρια μάζα του ρευστού προς την εξωτερική επιφάνεια του καταλύτη αποτελεί το **βραδύτερο στάδιο**. Όλη η αντίσταση στη μεταφορά μάζας εντοπίζεται στο **οριακό στρώμα** που περιβάλλει το καταλυτικό σωματίδιο.
- Η ρυθμός μεταφοράς (δηλαδή ο ρυθμός της αντίδρασης) είναι:  $-r'_A = k_C (C_{Ab} - C_{As})$
- Ο **συντελεστής μεταφοράς μάζας**  $k_C$  (συνάρτηση της ταχύτητας του ρευστού U και της διαμέτρου του σωματιδίου  $D_p$ ) είναι αντιστρόφως ανάλογος προς το **πάχος της οριακής στιβάδας**  $\delta$  και ανάλογος του **συντελεστή διάχυσης**  $D_{AB}$ .

$$k_C = \frac{D_{AB}}{\delta}$$

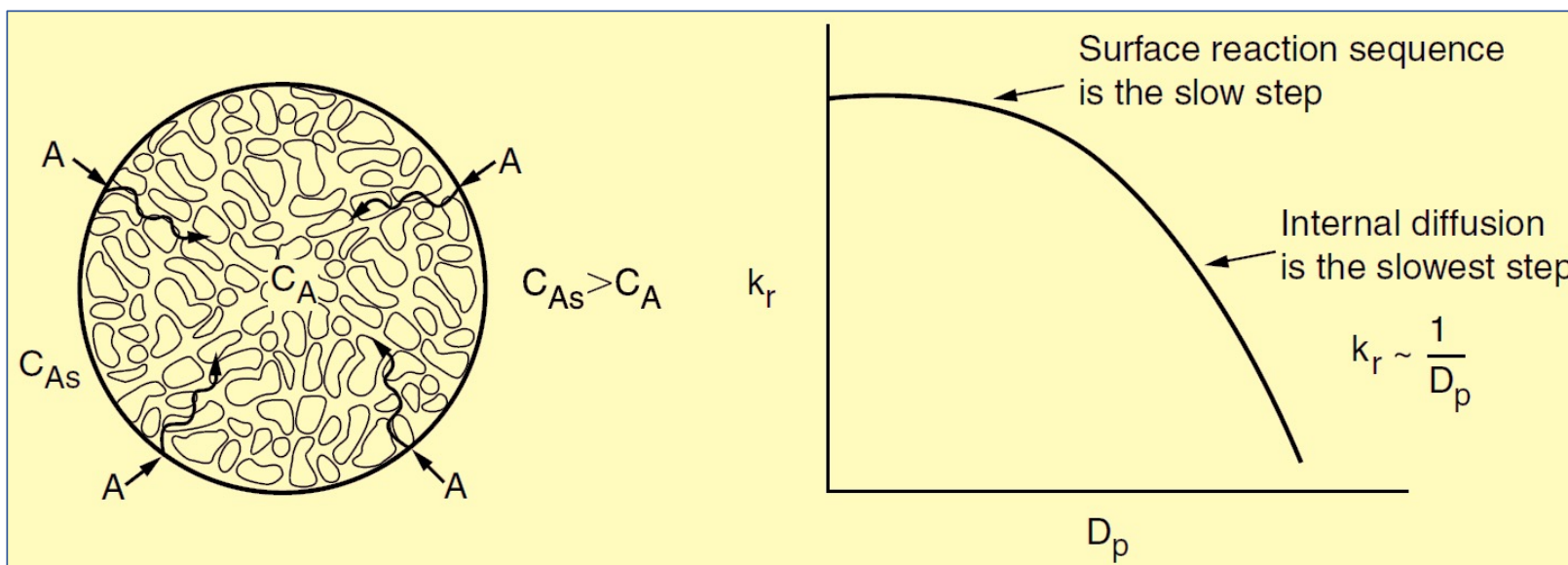


**Στάδιο 2 (και 6): Εσωτερική διάχυση από (προς) την είσοδο (έξοδο) των πόρων προς (από) την εσωτερική επιφάνεια**

**Υπόθεση**

• Έστω ότι η εσωτερική διάχυση είναι το **βραδύτερο στάδιο**.

- Ο ρυθμός της αντίδρασης (μεταφοράς) αυτή τη φορά μπορεί να γραφεί ως:  $-r'_A = k_r C_{As}$
- Η συνολική κινητική σταθερά  $k_r$  αυξάνεται με μείωση της **διαμέτρου του καταλυτικού σωματιδίου**  $D_p$ .



- ❖ Στη συνέχεια, θα επιλέξουμε το μέγεθος του καταλυτικών σωματιδίων και την εξωτερική ταχύτητα ρευστού έτσι ώστε ούτε η εξωτερική αλλά ούτε και η εσωτερική διάχυση να είναι τα περιοριστικά στάδια. Αντί αυτών, υποθέτουμε ότι η προσρόφηση του Σταδίου 3, ή η επιφανειακή αντίδραση του Σταδίου 4, ή η εκρόφηση του Σταδίου 5 ή ένας συνδυασμός των τριών αυτών σταδίων, περιορίζει τον συνολικό ρυθμό της αντίδρασης.

### Στάδιο 3: Ισόθερμες Προσρόφησης

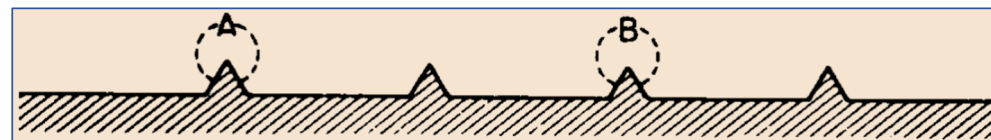
- Το **S** αντιπροσωπεύει ένα **ενεργό κέντρο**. Όταν είναι μόνο του συμβολίζει μία κενή ενεργή θέση στην επιφάνεια του καταλύτη, χωρίς άτομα, μόρια ή σύμπλοκα προσροφημένα σε αυτό. Ο συνδυασμός του με άλλο γράμμα (π.χ. **A•S**) σημαίνει ότι μία μονάδα του χημικού είδους A έχει προσροφηθεί στο ενεργό κέντρο S.
- Συνεπώς, η **προσρόφηση** του A σε ένα ενεργό κέντρο S αναπαρίσταται ως: **A + S ↔ A•S**
- Ορισμοί:
  - $C_t$ : Η συνολική μοριακή συγκέντρωση των ενεργών κέντρων ανά μονάδα μάζας καταλύτη ισούται με τον αριθμό των ενεργών κέντρων ανά μονάδα μάζας, διά του αριθμού Avogadro.
  - $C_v$ : Η μοριακή συγκέντρωση των κενών ενεργών κέντρων είναι ο αριθμός των κενών ενεργών κέντρων ανά μονάδα μάζας καταλύτη, διά του αριθμού Avogadro.
  - $P_i$ : μερική πίεση του χημικού είδους i στην αέρια φάση.
  - $C_{i \cdot S}$ : επιφανειακή συγκέντρωση των ενεργών κέντρων που καταλαμβάνονται από το χημικό είδος i.

Αν δεν παρατηρείται **απενεργοποίηση** του καταλύτη, η συνολική συγκέντρωση των ενεργών κέντρων παραμένει σταθερή.

- Το σχήμα απεικονίζει ένα **θεμελιώδες μοντέλο**, το οποίο αναπαριστά τα χημικά είδη A και B προσροφημένα σε δύο ενεργά κέντρα. Για το σύστημα αυτό, η συνολική συγκέντρωση είναι (mol/g-cat):

$$C_t = C_v + C_{A \cdot S} + C_{B \cdot S}$$

- Η εξίσωση αυτή αναφέρεται ως **ισοζύγιο ενεργών κέντρων**.

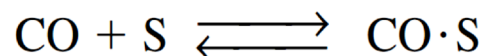


### Στάδιο 3: Ισόθερμες Προσρόφησης (συνέχεια)

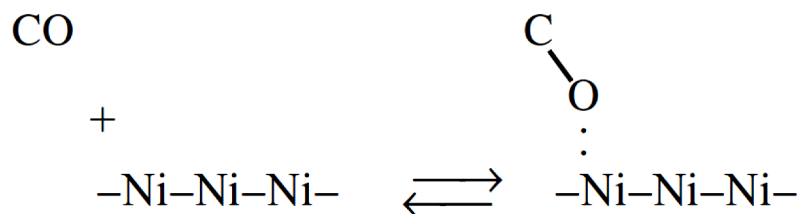
- Θεωρήστε την προσρόφηση ενός **αδρανούς αερίου** στην επιφάνεια ενός καταλύτη. Τα δεδομένα προσρόφησης παρουσιάζονται συνήθως με τη μορφή **ισόθερμων προσρόφησης**. Οι ισόθερμες περιγράφουν την ποσότητα του αερίου που προσροφάται σε διαφορετικές πιέσεις, αλλά στην ίδια θερμοκρασία.

- Για την προσρόφηση του **μονοξειδίου του άνθρακα** σε μεταλλικές επιφάνειες υποθέτουμε δύο μοντέλα:

- Το CO προσροφάται με τη μορφή μορίων:

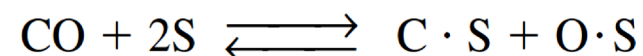


όπως στην περίπτωση της προσρόφησης πάνω σε νικέλιο:

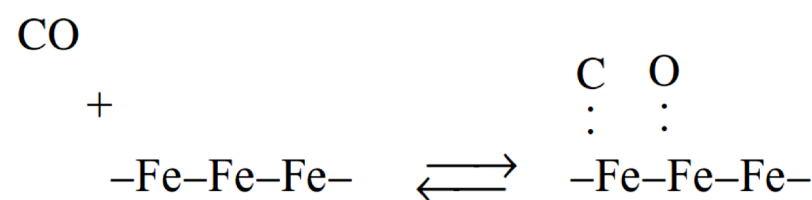


**Μοριακή ή Μη Διασπαστική Προσρόφηση**

- Το CO προσροφάται με τη μορφή ατόμων O και C:



όπως στην περίπτωση της προσρόφησης πάνω σε σίδηρο:



**Ατομική ή Διασπαστική Προσρόφηση**

- Αν ένα μόριο προσροφάται με διάσπαση ή όχι, εξαρτάται από τα **χαρακτηριστικά της επιφάνειας προσρόφησης**.
- Αρχικά θα μελετηθεί η **μοριακή προσρόφηση** του CO.

### Στάδιο 3: Ισόθερμες Προσρόφησης (συνέχεια)

### Μοριακή Προσρόφηση CO

• Αν το CO δεν αντιδρά μετά την προσρόφηση του, λαμβάνουμε υπόψη μόνο τη διαδικασία προσρόφησης (θεωρείται **στοιχειώδης αντίδραση**):

• Ο **ρυθμός δέσμησης (Rate of attachment)** των μορίων CO στην επιφάνεια είναι ανάλογος της μερικής πίεσης του CO και τη συγκέντρωσης των κενών ενεργών κέντρων:

• Ο **ρυθμός αποδέσμησης (Rate of detachment)** των μορίων CO από την επιφάνεια είναι συνήθως ανάλογος της συγκέντρωσης των ενεργών κέντρων που καταλαμβάνονται από τα προσροφημένα μόρια:

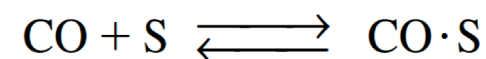
• Ο λόγος  $K_A = k_A/k_{-A}$  καλείται **σταθερά ισορροπίας προσρόφησης**.

$$k_A = \left( \frac{1}{\text{atm} \cdot \text{s}} \right)$$

$$K_A = \left( \frac{1}{\text{atm}} \right)$$

• Η κινητική σταθερά του ρυθμού προσρόφησης  $k_A$  είναι ουσιαστικά ανεξάρτητη της θερμοκρασίας, ενώ η σταθερά εκρόφησης  $k_{-A}$  αυξάνεται εκθετικά με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η σταθερά ισορροπίας προσρόφησης  $K_A$  ελαττώνεται εκθετικά με την αύξηση της θερμοκρασίας.

• Επειδή το CO είναι η μόνη ουσία που προσροφάται στον καταλύτη, το **ισοζύγιο για τα ενεργά κέντρα** δίνει:



$$\text{Rate of attachment} = k_A P_{\text{CO}} C_v$$

$$\text{Rate of detachment} = k_{-A} C_{\text{CO} \cdot \text{S}}$$

$$r_{\text{AD}} = k_A P_{\text{CO}} C_v - k_{-A} C_{\text{CO} \cdot \text{S}}$$

$$r_{\text{AD}} = k_A \left( P_{\text{CO}} C_v - \frac{C_{\text{CO} \cdot \text{S}}}{K_A} \right)$$

$$C_t = C_v + C_{\text{CO} \cdot \text{S}}$$

## 2. Στάδια Καταλυτικής Αντίδρασης

### Στάδιο 3: Ισόθερμες Προσρόφησης (συνέχεια)

### Μοριακή Προσρόφηση CO

συνέχεια

$$r_{AD} = k_A P_{CO} C_v - k_{-A} C_{CO \cdot S}$$

- Στην **ισορροπία**, η τελική ταχύτητα προσρόφησης ισούται με το μηδέν:  $C_{CO \cdot S} = K_A C_v P_{CO}$

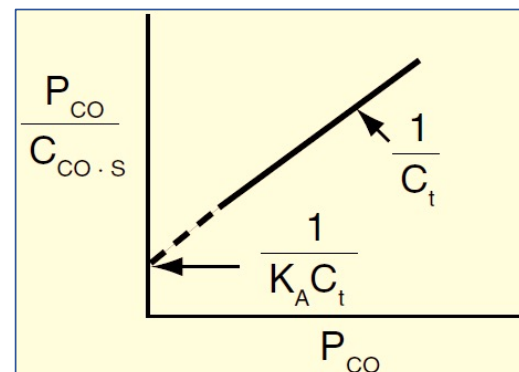
- Από το **ισοζύγιο ενεργών κέντρων**:  $C_{CO \cdot S} = K_A C_v P_{CO} = K_A P_{CO} (C_t - C_{CO \cdot S})$

Ισόθερμη Langmuir

$$C_{CO \cdot S} = \frac{K_A P_{CO} C_t}{1 + K_A P_{CO}}$$

- Η εξίσωση δίνει τη συγκέντρωση του CO που προσροφάται στην επιφάνεια του στερεού καταλύτη  $C_{CO \cdot S}$  ως συνάρτηση της μερικής πίεσης του CO (**ισόθερμη προσρόφησης**).

- Μία μέθοδος ελέγχου αν ένα μοντέλο (π.χ. μοριακή ή διασπαστική προσρόφηση) προβλέπει τη συμπεριφορά που προκύπτει από τα πειραματικά δεδομένα είναι η **γραμμικοποίηση της εξίσωσης** του μοντέλου και η **γραφική παράσταση**. Π.χ., η **γραμμικοποίηση της ισόθερμης Langmuir** και η γραφική παράσταση του  $P_{CO}/C_{CO \cdot S}$  συναρτήσεως του  $P_{CO}$  θα καθορίσει εάν τα δεδομένα επαληθεύουν τη θεωρία αυτή.



$$\frac{P_{CO}}{C_{CO \cdot S}} = \frac{1}{K_A C_t} + \frac{P_{CO}}{C_t}$$

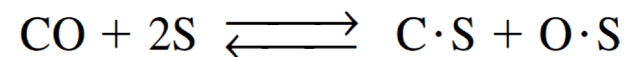


### Στάδιο 3: Ισόθερμες Προσρόφησης (συνέχεια)

### Διασπαστική Προσρόφηση CO

συνέχεια

- Προσρόφηση του CO με τη **μορφή ατόμων** (θεωρείται **στοιχειώδης αντίδραση**):



- Για να διασπαστεί ένα μόριο καθώς προσροφάται, απαιτούνται δύο γειτονικά κενά ενεργά κέντρα αντί του ενός κέντρου που απαιτείται κατά την προσρόφηση μίας ουσίας μοριακά. Ο **ρυθμός προσρόφησης** είναι ανάλογος της μερικής πίεσης του CO και του τετραγώνου της συγκέντρωσης των κενών ενεργών κέντρων.

- Για να γίνει εκρόφηση, δύο κατειλημμένα ενεργά κέντρα θα πρέπει να είναι γειτονικά. Ο **ρυθμός εκρόφησης** είναι ανάλογος του γινομένου της συγκέντρωσης των κατειλημμένων κέντρων.

- Τόσο το  $k_A$  όσο και το  $k_{-A}$  αυξάνουν εκθετικά με τη θερμοκρασία, ενώ το  $K_A$  ελαττώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.

- Στην **ισορροπία**, για  $r_{AD} = 0$ :

$$k_A P_{\text{CO}} C_v^2 = k_{-A} C_{\text{C}\cdot\text{S}} C_{\text{O}\cdot\text{S}}$$

- Για  $C_{\text{C}\cdot\text{S}} = C_{\text{O}\cdot\text{S}}$ :

$$(K_A P_{\text{CO}})^{1/2} C_v = C_{\text{O}\cdot\text{S}}$$

$$r_{AD} = k_A P_{\text{CO}} C_v^2 - k_{-A} C_{\text{O}\cdot\text{S}} C_{\text{C}\cdot\text{S}}$$

$$K_A = \frac{k_A}{k_{-A}}$$

$$r_{AD} = k_A \left( P_{\text{CO}} C_v^2 - \frac{C_{\text{C}\cdot\text{S}} C_{\text{O}\cdot\text{S}}}{K_A} \right)$$

## 2. Στάδια Καταλυτικής Αντίδρασης

### Στάδιο 3: Ισόθερμες Προσρόφησης (συνέχεια)

### Διασπαστική Προσρόφηση CO

συνέχεια

$$(K_A P_{CO})^{1/2} C_v = C_{O \cdot S}$$

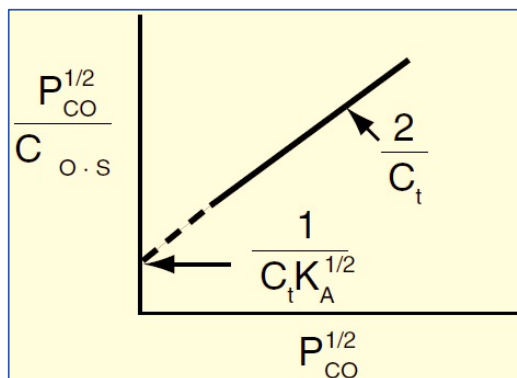
- Αντικαθιστώντας τα  $C_{C \cdot S}$  και  $C_{O \cdot S}$  στο ισοζύγιο των ενεργών κέντρων:

$$\begin{aligned} C_t &= C_v + C_{O \cdot S} + C_{C \cdot S} \\ &= C_v + (K_A P_{CO})^{1/2} C_v + (K_A P_{CO})^{1/2} C_v = C_v (1 + 2(K_A P_{CO})^{1/2}) \end{aligned}$$

$$C_v = C_t / (1 + 2(K_A P_{CO})^{1/2})$$

- Η εξίσωση που προκύπτει για την ισόθερμη είναι:

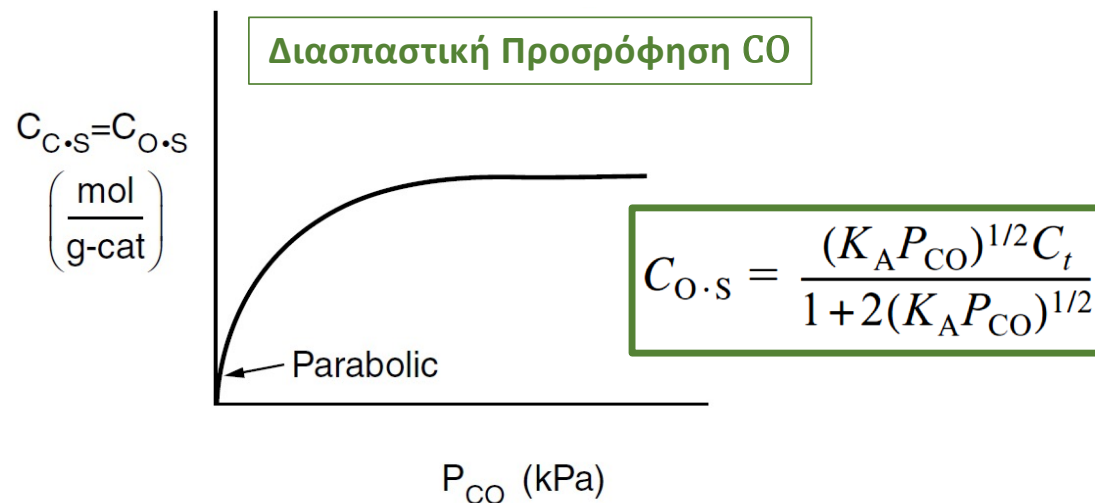
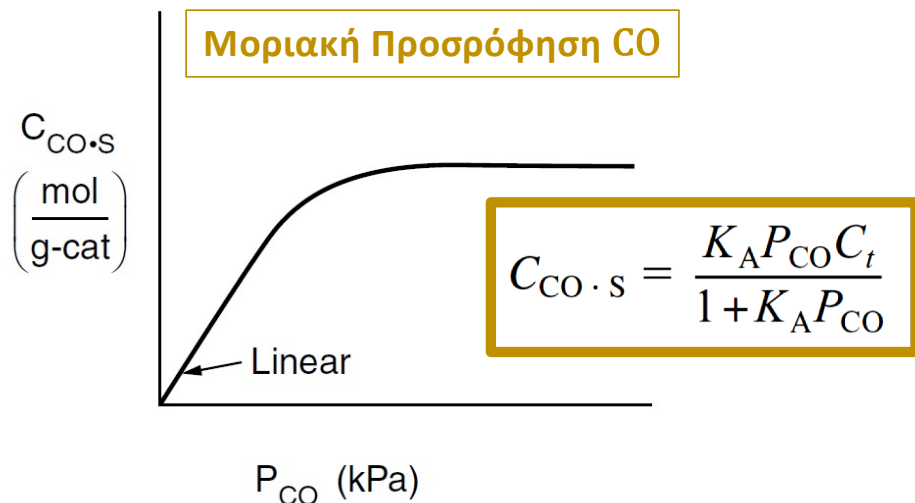
- Η **γραμμικοποίηση** της ισόθερμης γίνεται λαμβάνοντας το αντίστροφο των δύο σκελών της εξίσωσης και πολλαπλασιάζοντας με  $P_{CO}^{1/2}$ . Αν η διασπαστική προσρόφηση είναι το σωστό μοντέλο, η γραφική παράσταση του  $(P_{CO}^{1/2}/C_{O \cdot S})$  ως προς το  $P_{CO}^{1/2}$  θα πρέπει να είναι ευθεία γραμμή.



$$C_{O \cdot S} = \frac{(K_A P_{CO})^{1/2} C_t}{1 + 2(K_A P_{CO})^{1/2}}$$

$$\frac{(P_{CO})^{1/2}}{C_{O \cdot S}} = \frac{1}{C_t (K_A)^{1/2}} + \frac{2(P_{CO})^{1/2}}{C_t}$$

### Στάδιο 3: Ισόθερμες Προσρόφησης (συνέχεια)



- Στην περίπτωση που υπάρχουν περισσότερες από μία ουσίες, οι **ισόθερμες προσρόφησης** είναι πολυπλοκότερες, αλλά οι βασικές αρχές είναι οι ίδιες, π.χ. για μοριακή προσρόφηση:

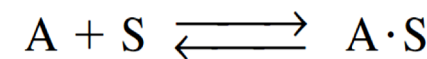
$$C_{A \cdot s} = \frac{K_A P_A C_t}{1 + K_A P_A + K_B P_B}$$

### Παραδοχή

Για την εξαγωγή των εξισώσεων των ισόθερμων Langmuir, έγιναν διάφορες παραδοχές: η σημαντικότερη από αυτές, και αυτή η οποία αμφισβητείται εντονότερα, είναι ότι **θεωρούμε ομοιόμορφη καταλυτική επιφάνεια**. Με άλλα λόγια, κάθε ενεργό κέντρο παρουσιάζει την ίδια δυνατότητα προσρόφησης του χημικού είδους, ανεξάρτητα από το που βρίσκεται πάνω στην καταλυτική επιφάνεια.

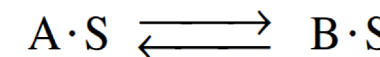
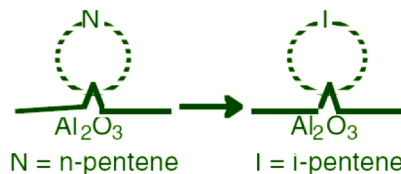
### Στάδιο 4: Επιφανειακή αντίδραση

- Μετά την προσρόφηση ενός αντιδρώντος πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη, αυτό μπορεί να αντιδράσει με διάφορους τρόπους και να σχηματίσει το προϊόν της αντίδρασης. Τρεις από τους τρόπους αυτούς είναι:



$$r_{AD} = k_A \left( P_A C_v - \frac{C_{A \cdot S}}{K_A} \right)$$

- 1. Απλό ενεργό κέντρο.** Μόνο το ενεργό κέντρο προσρόφησης του αντιδρώντος συμμετέχει στην αντίδραση. Για παράδειγμα, ένα προσροφημένο μόριο A μπορεί να ισομεριστεί (ή και να διασπαστεί) απευθείας στο κέντρο στο οποίο βρίσκεται ήδη προσροφημένο, όπως:



- Επειδή σε κάθε στάδιο ο μηχανισμός της αντίδρασης είναι **στοιχειώδης**, ο νόμος της κινητικής της επιφανειακής αντίδρασης είναι:

$$k_S = \left( \frac{1}{s} \right)$$

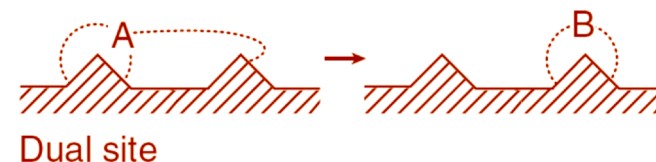
$K_s = (\text{dimensionless})$

- $K_S$  είναι η **σταθερά ισορροπίας** της επιφανειακής αντίδρασης:  $K_S = k_S/k_{-S}$ .

$$r_S = k_S C_{A \cdot S} - k_{-S} C_{B \cdot S} = k_S \left( C_{A \cdot S} - \frac{C_{B \cdot S}}{K_S} \right)$$

## Στάδιο 4: Επιφανειακή αντίδραση (συνέχεια)

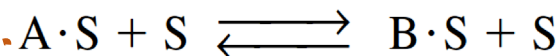
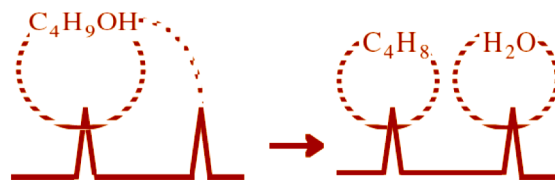
- 2. **Διπλό ενεργό κέντρο.** Το προσροφημένο αντιδρών αλληλεπιδρά με ένα άλλο ενεργό κέντρο (κενό ή κατειλημμένο) σχηματίζοντας το προϊόν:



- 2α. Το προσροφημένο A μπορεί να αντιδράσει με **γειτονικό κενό κέντρο** δίνοντας ένα κενό κέντρο και ένα κέντρο στο οποίο προσροφάται το προϊόν ή δύο κέντρα στα οποία προσροφώνται τα προϊόντα, π.χ.:

$$k_s = \left( \frac{\text{g-cat}}{\text{mol} \cdot \text{s}} \right)$$

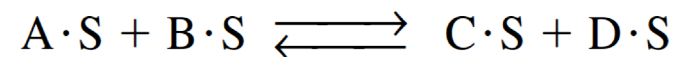
$$K_s = (\text{dimensionless})$$



$$r_s = k_s \left( C_{A \cdot S} C_v - \frac{C_{B \cdot S} C_v}{K_s} \right)$$

- Ο αντίστοιχος **ρυθμός της επιφανειακής αντίδρασης** είναι:

- 2β. Η αντίδραση γίνεται μεταξύ **δύο προσροφημένων χημικών ειδών**, π.χ.:



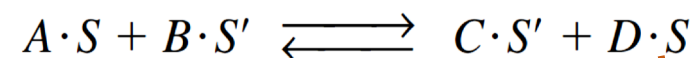
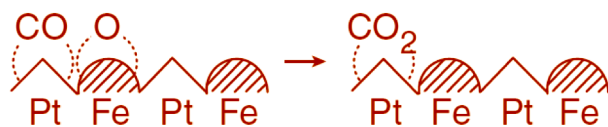
$$r_s = k_s \left( C_{A \cdot S} C_{B \cdot S} - \frac{C_{C \cdot S} C_{D \cdot S}}{K_s} \right)$$

- Ο αντίστοιχος **ρυθμός της επιφανειακής αντίδρασης** είναι:

### Στάδιο 4: Επιφανειακή αντίδραση (συνέχεια)

Αντιδράσεις με μηχανισμούς απλού ή διπλού κέντρου λέμε ότι ακολουθούν κινητική Langmuir-Hinshelwood.

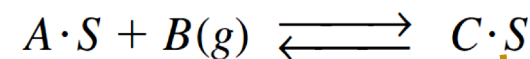
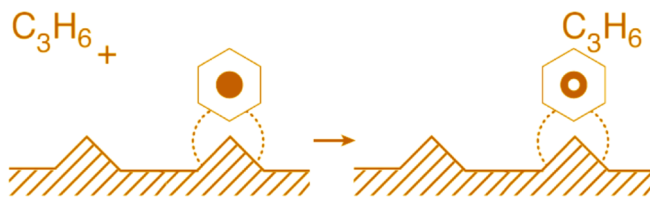
- 2. Διπλό ενεργό κέντρο (συνέχεια).
- 2γ. Λαμβάνει χώρα η αντίδραση δύο χημικών ειδών προσροφημένων σε διαφορετικά είδη ενεργών κέντρων S και S', π.χ.:



- Ο αντίστοιχος ρυθμός της επιφανειακής αντίδρασης είναι:

$$r_S = k_S \left( C_{A \cdot S} C_{B \cdot S'} - \frac{C_{C \cdot S'} C_{D \cdot S}}{K_S} \right)$$

- 3. Eley-Rideal. Αντίδραση μεταξύ ενός προσροφημένου μορίου και ενός μορίου σε αέρια φάση, π.χ.:



$$k_S = \left( \frac{1}{\text{atm} \cdot \text{s}} \right)$$

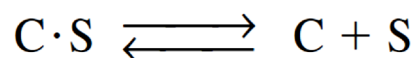
$$K_S = \left( \frac{1}{\text{atm}} \right)$$

- Ο αντίστοιχος ρυθμός της επιφανειακής αντίδρασης είναι:

$$r_S = k_S \left( C_{A \cdot S} P_B - \frac{C_{C \cdot S}}{K_S} \right)$$

### Στάδιο 5: Εκρόφηση

- Σε κάθε μία από τις παραπάνω περιπτώσεις, τα προϊόντα της επιφανειακής αντίδρασης, τα οποία προσροφώνται στην επιφάνεια, στη συνέχεια **εκροφώνται στην αέρια φάση**. Για την εκρόφηση ενός χημικού είδους (π.χ. C):



- Ο **ρυθμός εκρόφησης** του C είναι:

$$r_{DC} = k_D \left( C_{C \cdot S} - \frac{P_C C_v}{K_{DC}} \right)$$

$$K_{DC} = (\text{atm})$$

$$k_D = \left( \frac{1}{s} \right)$$

- $K_{DC}$  είναι η **σταθερά ισορροπίας εκρόφησης**. Σημειώνουμε ότι το στάδιο εκρόφησης για το C είναι απλά το αντίστροφο του σταδίου προσρόφησης για το C και ότι ο ρυθμός εκρόφησης του C έχει απλά αντίθετο πρόσημο του ρυθμού προσρόφησης του C:

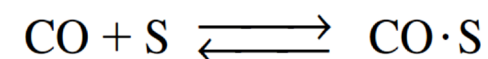
$$r_{DC} = -r_{ADC}$$

- Ακόμη, η **σταθερά ισορροπίας εκρόφησης** είναι απλά το αντίστροφο της σταθεράς ισορροπίας προσρόφησης του C:

$$K_{DC} = \frac{1}{K_C}$$

$$r_{DC} = k_D (C_{C \cdot S} - K_C P_C C_v)$$

Παράδειγμα  
προσρόφησης του CO:



$$K_A = \frac{k_A}{k_{-A}}$$

$$r_{AD} = k_A \left( P_{CO} C_v - \frac{C_{CO \cdot S}}{K_A} \right)$$