

ΕΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ, ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΣΤΕΡΕΟΙ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ

Εισαγωγή

Οι αρχές της χημικής κινητικής ομογενών αντιδράσεων, η μεθοδολογία που αναπτύχθηκε καθώς και οι εξισώσεις που αναπτύχθηκαν με βάση τις ομογενείς χημικές αντιδράσεις, παραμένουν τα ίδια και στη κινητική των ετερογενών αντιδράσεων με την προϋπόθεση ότι οι συνθήκες συγκέντρωσης και θερμοκρασίας είναι αυτές που υφίστανται στο σημείο της αντίδρασης.

Στις ετερογενείς αντιδράσεις, το σημείο της αντίδρασης δεν είναι η ρευστή φάση όπως στις ομογενείς αντιδράσεις αλλά **η επιφάνεια του στερεού καταλύτη**.

Στην κατάστρωση των κινητικών εξισώσεων θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη:

1. Η ύπαρξη διαμετωπικού χώρου μεταξύ της στερεάς (καταλύτης) και της ρευστής (αντιδρών μίγμα) φάσης, η οποία έχει σαν αποτέλεσμα οι επιφανειακές συνθήκες συγκέντρωσης και θερμοκρασίας να μην είναι ίδιες με αυτές της ρευστής φάσης.
2. Η δημιουργία επιφανειακών συμπλόκων, που είναι ένα σημαντικό στοιχείο στις καταλυτικές αντιδράσεις.

Παρασκευή Παναγιωτοπούλου, Τεχνική Χημικών και Βιοχημικών Διεργασιών

ΕΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ, ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΣΤΕΡΕΟΙ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ

Εισαγωγή

Βήματα για τη μετατροπή αντιδρώντων σε προϊόντα

1. Μεταφορά αντιδρώντων από τη ρευστή φάση στο διαμετωπικό χώρο (διεπιφάνεια) στερεού-ρευστού (εξωτερική μεταφορά)
2. Μεταφορά αντιδρώντων στο εσωτερικό των πόρων των καταλυτικών κόκκων (εσωτερική μεταφορά).
3. Ρόφηση αντιδρώντων σε ενεργά καταλυτικά κέντρα.
4. Επιφανειακές αντιδράσεις μεταξύ ροφημένων αντιδρώντων.
5. Εκρόφηση ροφημένων προϊόντων.
6. Μεταφορά προϊόντων από το εσωτερικό των πόρων προς την εξωτερική επιφάνεια του καταλύτη.
7. Μεταφορά προϊόντων από το διαμετωπικό χώρο στερεού-ρευστού στη ρευστή φάση.

Παρασκευή Παναγιωτοπούλου, Τεχνική Χημικών και Βιοχημικών Διεργασιών

ΕΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ, ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΣΤΕΡΕΟΙ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ

Εισαγωγή

Ρυθμός καταλυτικής αντίδρασης

Ολικός ρυθμός (global ή overall rate) αντίδρασης ονομάζεται ο ρυθμός της καταλυτικής αντίδρασης που περιλαμβάνει την επίδραση τόσο των χημικών όσο και των φυσικών βημάτων μεταφοράς.

Εγγενής ρυθμός (intrinsic rate) αντίδρασης ονομάζεται ο ρυθμός όπως ορίζεται από τα χημικά μόνο βήματα της αντίδρασης.

Ο εγγενής ρυθμός εξαρτάται μόνο από το καταλύτη που χρησιμοποιείται.

Αντίθετα, ο ολικός ρυθμός, επειδή επηρεάζεται από φαινόμενα μεταφοράς εξαρτάται και από τις συνθήκες κάτω από τις οποίες γίνεται η αντίδραση, δηλ. το είδος του αντιδραστήρα, την παροχή, το μέγεθος των κόκκων του καταλύτη κ.λ.π.

Στην ανάλυση και το σχεδιασμό βιομηχανικών χημικών αντιδραστήρων πρέπει να χρησιμοποιείται ο ολικός ρυθμός της αντίδρασης.

Παρασκευή Παναγιωτοπούλου, Τεχνική Χημικών και Βιοχημικών Διεργασιών

ΕΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ, ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΣΤΕΡΕΟΙ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ

Βασικοί ορισμοί

Κατάλυση είναι το φαινόμενο κατά το οποίο μία ουσία, που την ονομάζουμε καταλύτη, μεταβάλλει το ρυθμό μιας χημικής αντίδρασης, κατά κανόνα τον αυξάνει, χωρίς η ίδια να καταναλώνεται και χωρίς να μεταβάλλεται το σημείο της χημικής ισορροπίας που προβλέπεται από τη χημική θερμοδυναμική κάτω από ορισμένες συνθήκες.

Έκταση εφαρμογών: Το καταλυτικό φαινόμενο συναντάται σχεδόν παντού όπου γίνονται χημικές ή βιοχημικές αντιδράσεις, στη φύση ή στη βιομηχανία.

Το 90% των χημικών βιομηχανιών χρησιμοποιεί καταλύτες.

Οι καταλύτες μπορεί να είναι:

- απλά ιόντα
- σύμπλοκα ιόντα
- μεγάλα μόρια, (π.χ. ένζυμα)
- ανόργανα στερεά (μέταλλα, οξείδια, σουλφίδια κ.α.) με πολύ ειδική σύσταση και δομή.

Παρασκευή Παναγιωτοπούλου, Τεχνική Χημικών και Βιοχημικών Διεργασιών

ΕΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ, ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΣΤΕΡΕΟΙ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ

Βασικοί ορισμοί

Καταλύτης: Μία ουσία η οποία επιταχύνει το ρυθμό με τον οποίο μια αντίδραση φτάνει σε κατάσταση ισορροπίας, χωρίς να καταναλώνεται στη διεργασία αυτή.

Ένας καταλύτης μπορεί να υποστεί σημαντικές αλλαγές στη δομή του ή ακόμα και στη σύνθεση του σαν αποτέλεσμα της συμμετοχής του στην αντίδραση (π.χ. αλλαγές στη κρυσταλλική δομή του, στην οξειδωτική του κατάσταση κ.λ.π.)

Το σημαντικό όμως είναι ότι δεν υπάρχει στοιχειομετρική σχέση ανάμεσα στις μεταβολές αυτές και στην ολική στοιχειομετρία της αντίδρασης.

Ο καταλύτης δεν μεταβάλλει καμία από τις θερμοδυναμικές παραμέτρους της αντίδρασης και φυσικά και τη σταθερά ισορροπίας.

Σε αντιστρεπτές αντιδράσεις, ένας καταλύτης επιταχύνει το ρυθμό της πρόσω και της αμφίδρομης αντίδρασης στον ίδιο βαθμό.

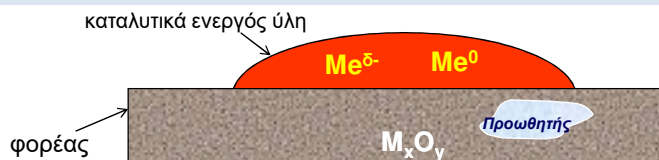
Παρασκευή Παναγιωτοπούλου, Τεχνική Χημικών και Βιοχημικών Διεργασιών

ΕΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ, ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΣΤΕΡΕΟΙ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ

Βασικοί ορισμοί

Ένας **καταλύτης** αποτελείται συνήθως από τρία μέρη:

1. Τον **φορέα** - παρέχει μεγάλο εμβαδό επιφάνειας για τη διασπορά της καταλυτικά ενεργού ύλης (συνήθως είναι κάποιο οξείδιο μετάλλου (π.χ. Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2) ή ενεργός άνθρακας (activated carbon) ή κάποιος ζεόλιθος).
2. Την **καταλυτικά ενεργό ύλη** - δημιουργεί τα ενεργά κέντρα για χημιορρόφηση και επιφανειακή αντίδραση (συνήθως είναι κάποιο μέταλλο, π.χ. Pt, Ru, Rh, Cu, Ni ή ημιαγωγός).
3. Τους **προωθητές** - χρησιμοποιούνται σε πάρα πολύ μικρές συγκεντρώσεις (ppm) είτε για να βοηθήσουν στη διατήρηση της φυσικής υπόστασης του καταλύτη ή για να αυξήσουν το ρυθμό της αντίδρασης ή την εκλεκτικότητα του καταλύτη στη διεργασία αυτή (χαρακτηριστικοί προωθητές είναι τα αλκάλια (Na, K, Li, Cs, Rb) και οι αλκαλικές γαίες (Ca, Sr, Ba, Mg)).



Παρασκευή Παναγιωτοπούλου, Τεχνική Χημικών και Βιοχημικών Διεργασιών

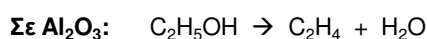
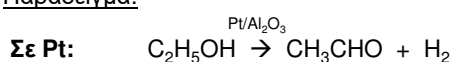
ΕΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ, ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΣΤΕΡΕΟΙ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ

Βασικοί ορισμοί

Καταλυτική Ενεργότητα (Activity): Αναφέρεται στο ρυθμό με τον οποίο επιταχύνεται η καταλυτική αντίδραση. Μετρίεται συνήθως με το ρυθμό της αντίδρασης.

Καταλυτική Εκλεκτικότητα (Selectivity): Αποτελεί μέτρο της επιτάχυνσης της αντίδρασης που παράγει τα επιθυμητά προϊόντα αντί αυτών που παράγουν ανεπιθύμητα προϊόντα.

Παράδειγμα:



Η εκλεκτικότητα του καταλύτη ως προς ακεταλδεΐδη ορίζεται ως ο λόγος του ρυθμού παραγωγής ακεταλδεΐδης προς τον ολικό ρυθμό αντίδρασης (κατανάλωσης) της αιθανόλης.

Η εκλεκτικότητα του καταλύτη μεταβάλλεται συνήθως με τη πίεση, τη θερμοκρασία, τη σύσταση παροχής των αντιδρώντων, το βαθμό μετατροπής και τη φύση του καταλύτη.

Παρασκευή Παναγιωτοπούλου, Τεχνική Χημικών και Βιοχημικών Διεργασιών

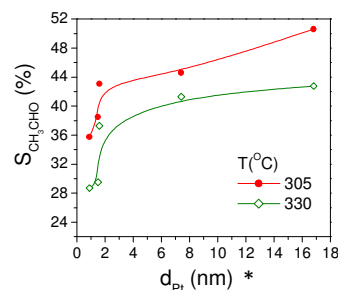
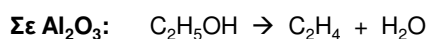
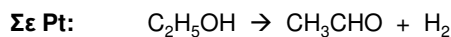
ΕΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ, ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΣΤΕΡΕΟΙ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ

Βασικοί ορισμοί

Καταλυτική Ενεργότητα (Activity): Αναφέρεται στο ρυθμό με τον οποίο επιταχύνεται η καταλυτική αντίδραση. Μετρίεται συνήθως με το ρυθμό της αντίδρασης.

Καταλυτική Εκλεκτικότητα (Selectivity): Αποτελεί μέτρο της επιτάχυνσης της αντίδρασης που παράγει τα επιθυμητά προϊόντα αντί αυτών που παράγουν ανεπιθύμητα προϊόντα.

Παράδειγμα:



Η εκλεκτικότητα ως προς ακεταλδεΐδη αυξάνεται με αύξηση της περιεκτικότητας σε Pt (αύξηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών Pt).

Παρασκευή Παναγιωτοπούλου, Τεχνική Χημικών και Βιοχημικών Διεργασιών

* M. Kourteles et al. Cat. Today in press

ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΕΤΕΡΟΓΕΝΗ ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

Βασικοί ορισμοί

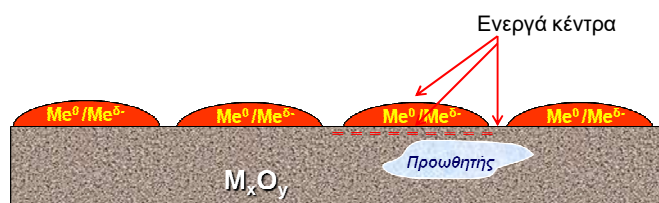
Ενεργά Κέντρα (Active centers): Είναι συγκεκριμένες θέσεις στην επιφάνεια του καταλύτη όπου διεξάγεται η χημική αντίδραση.

Σε ορισμένες περιπτώσεις τα ενεργά κέντρα μπορεί να αποτελούνται από ένα επιφανειακό άτομο ή από μια ομάδα γειτονικών ατόμων στην επιφάνεια.

Αριθμός Αναστροφής (Turnover number): Είναι ο αριθμός των μορίων που ενεργούν ανά ενεργό κέντρο ανά μονάδα χρόνου.

Ο αριθμός αναστροφής αποτελεί το πιο βασικό μέτρο καταλυτικής ενεργότητας.

Η χρήση του όμως γίνεται δύσκολη από το γεγονός ότι ο αριθμός των ενεργών κέντρων δεν μπορεί εύκολα να προσδιοριστεί.



Παρασκευή Παναγιωτοπούλου, Ειδικά Θέματα Καταλυτικών Επιφανειών και Καταλυτικών Διεργασιών για Περιβαλλοντικές Εφαρμογές

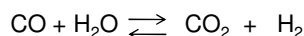
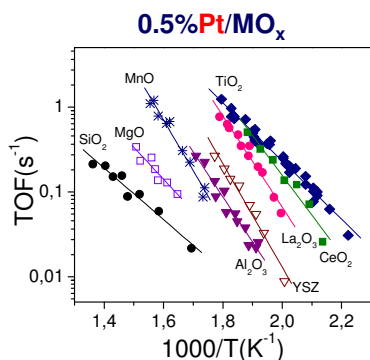
ΕΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ, ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΣΤΕΡΕΟΙ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ

Βασικοί ορισμοί

Αριθμός Αναστροφής (Turnover number): Είναι ο αριθμός των μορίων που ενεργούν ανά ενεργό κέντρο ανά μονάδα χρόνου.

Ο αριθμός αναστροφής αποτελεί το πιο βασικό μέτρο καταλυτικής ενεργότητας.

Η χρήση του όμως γίνεται δύσκολη από το γεγονός ότι ο αριθμός των ενεργών κέντρων δεν μπορεί εύκολα να προσδιοριστεί.



Ο αριθμός των ενεργών κέντρων διαφέρει ανάλογα με το φορέα (M_xO_y) στον οποίο η ενεργή φάση (Pt) είναι διεσπαρμένη οδηγώντας σε διαφορετικές τιμές του αριθμού αναστροφής για την αντίδραση WGS.

P. Panagiotopoulou et al. Cat. Today 112 (2006) 49-52

Παρασκευή Παναγιωτοπούλου, Τεχνική Χημικών και Βιοχημικών Διεργασιών

ΕΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ, ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΣΤΕΡΕΟΙ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ

Βασικοί ορισμοί

Απενεργοποίηση (Deactivation): Ένας καταλύτης μπορεί να χάσει την ενεργότητα του ή την εκλεκτικότητάς του με το χρόνο χρήσης για διάφορους λόγους. Τα αίτια της απενεργοποίησης μπορούν να ταξινομηθούν στις ακόλουθες κατηγορίες:

1. **Δηλητηρίαση (Poisoning):** Το καταλυτικό δηλητήριο είναι ξένη ουσία, συνήθως παρούσα στη τροφοδοσία, η οποία χημορροφάται σε ενεργά κέντρα της καταλυτικής επιφάνειας. Εάν η χημορρόφηση είναι ισχυρή (μη-αντιστρεπτή) η δηλητηρίαση είναι διαρκής. Εάν όχι, το δηλητήριο μπορεί να εκροφηθεί από την επιφάνεια όταν εξαλειφθεί από τη τροφοδοσία.

π.χ. οργανικές βάσεις δηλητηριάζουν καταλύτες $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$
 O_2 , CO και S δηλητηριάζουν καταλύτες Fe

2. **Φυσική Δηλητηρίαση ή Φυσική Ρύπανση (Fouling):** Περιγράφει έμφραξη του καταλύτη από φυσική εναπόθεση άνθρακα στην επιφάνειά του. Σε ορισμένες περιπτώσεις η ενεργότητα μπορεί να επανέλθει καίγοντας (προσεκτικά) τον άνθρακα.

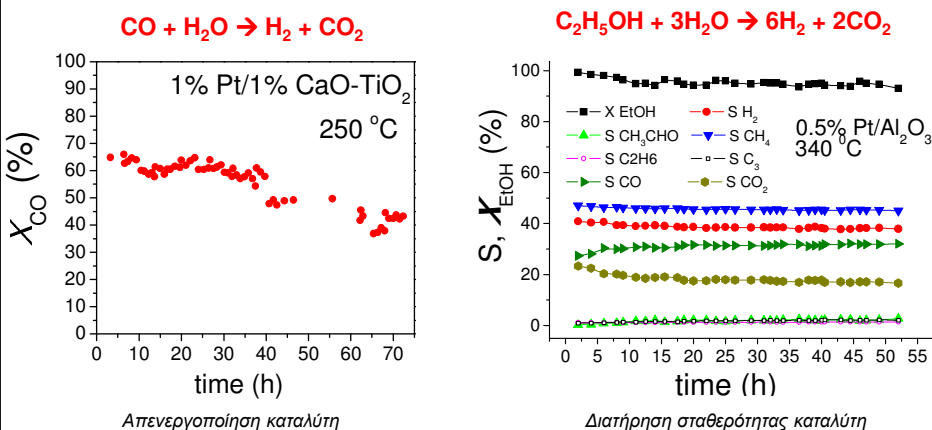
3. **Σύντηξη κρυσταλλιτών (Sintering):** Είναι μία μη-αντιστρεπτή φυσική διεργασία που οδηγεί σε ελάττωση της ενεργής καταλυτικής επιφάνειας λόγω της αύξησης του όγκου και μείωσης της επιφάνειας των κρυσταλλιτών.

Παρασκευή Παναγιωτοπούλου, Τεχνική Χημικών και Βιοχημικών Διεργασιών

ΕΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ, ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΣΤΕΡΕΟΙ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ

Βασικοί ορισμοί

Απενεργοποίηση (Deactivation): Ένας καταλύτης μπορεί να χάσει την ενεργότητα του ή την εκλεκτικότητάς του με το χρόνο χρήσης για διάφορους λόγους. Τα αίτια της απενεργοποίησης μπορούν να ταξινομηθούν στις ακόλουθες κατηγορίες:



Παρασκευή Παναγιωτοπούλου, Τεχνική Χημικών και Βιοχημικών Διεργασιών

ΕΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ, ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΣΤΕΡΕΟΙ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ

Αναπαράσταση καταλυτικής διεργασίας

Θεωρούμε την αντίδραση: $A + B \leftrightarrow \Gamma + \Delta$

η οποία καταλύεται από τα καταλυτικά κέντρα x_1 και x_2 .

Υποθέτουμε ότι ο καταλύτης δηλητηριάζεται κι ότι απενεργοποιείται θερμικά (σύντηξη κρυσταλλινών)

Μηχανισμός αντίδρασης:

Χημορόφηση: $A + x_1 \leftrightarrow A \cdot x_1$

Χημορόφηση: $B + x_2 \leftrightarrow B \cdot x_2$

Επιφανειακή αντίδραση: $A \cdot x_1 + B \cdot x_2 \leftrightarrow \Gamma \cdot x_1 + \Delta \cdot x_2$

Εκρόφηση: $\Gamma \cdot x_1 \leftrightarrow \Gamma + x_1$

Εκρόφηση: $\Delta \cdot x_2 \leftrightarrow \Delta + x_2$

Δηλητηρίαση: $P + f x_1 \rightarrow 0$

Θερμική απενεργοποίηση: $f' x_{1,2} \rightarrow \dot{x}_{1,2}$

Όπου f : το ποσοστό των ενεργών κέντρων που δηλητηριάζονται

f' : το ποσοστό των ενεργών κέντρων που απενεργοποιούνται θερμικά

Παρασκευή Παναγιωτοπούλου, Τεχνική Χημικών και Βιοχημικών Διεργασιών

ΕΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ, ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΣΤΕΡΕΟΙ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ

Αναπαράσταση καταλυτικής διεργασίας

Παρατηρήσεις:

1. Όταν δεν υπάρχει δηλητηρίαση και θερμική ή άλλου είδους απενεργοποίηση, η συγκέντρωση των ενεργών κέντρων x_1 και x_2 δεν μεταβάλλεται αφού αυτά αναπαράγονται σε κάθε κύκλο της αντίδρασης. Για το λόγο αυτό η παρουσία του καταλύτη δεν αναφέρεται στη στοιχειομετρία της αντίδρασης.

2. Τουλάχιστον ένα αντιδρών πρέπει να χημοροφηθεί σε οποιαδήποτε ετερογενή καταλυτική αντίδραση.

Σημείωση:

Εάν και τα δύο αντιδρώντα χημοροφούνται $\rightarrow$ μηχανισμός τύπου Langmuir-Hinshelwood.

Εάν ένα από τα αντιδρώντα χημοροφάται ενώ το άλλο συμμετέχει από την αέρια φάση $\rightarrow$ μηχανισμός τύπου Rideal-Eley.

3. Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης διάφοροι τύποι απενεργοποίησης λαμβάνουν χώρα. Η απενεργοποίηση των ενεργών κέντρων x_1 και x_2 γίνεται σε περιόδους από μερικά δευτερόλεπτα ως χρόνια και εξαρτάται από τη συγκεκριμένη διεργασία. Πολλές φορές ο καταλύτης μπορεί να ανακτήσει την αρχική του ενεργότητα με αναγέννηση/ενεργοποίηση.

Παρασκευή Παναγιωτοπούλου, Τεχνική Χημικών και Βιοχημικών Διεργασιών

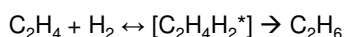
ΕΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ, ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΣΤΕΡΕΟΙ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ

Αναπαράσταση καταλυτικής διεργασίας

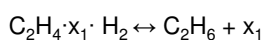
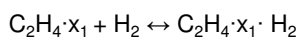
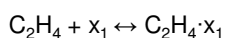
Η ικανότητα του καταλύτη να αυξάνει το ρυθμό της αντίδρασης αποδίδεται στο γεγονός ότι προξενεί μείωση στην ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης.

Παράδειγμα:

Ομογενής αντίδραση:



Ετερογενής αντίδραση στην επιφάνεια καταλύτη CuO-MgO:



$$k = A \cdot \exp(-E/RT)$$

Οι σταθερές ρυθμού της ομογενούς και της ετερογενούς αντίδρασης:

$$k_{\text{ομογ.}} = 10^{27} \exp(-43000/RT)$$

$$k_{\text{ετερ.}} = 2 \times 10^{27} \exp(-13000/RT)$$

Στους 600 K: $r_{\text{ετερ.}}/r_{\text{ομογ.}} = 1.4 \times 10^{11}$.

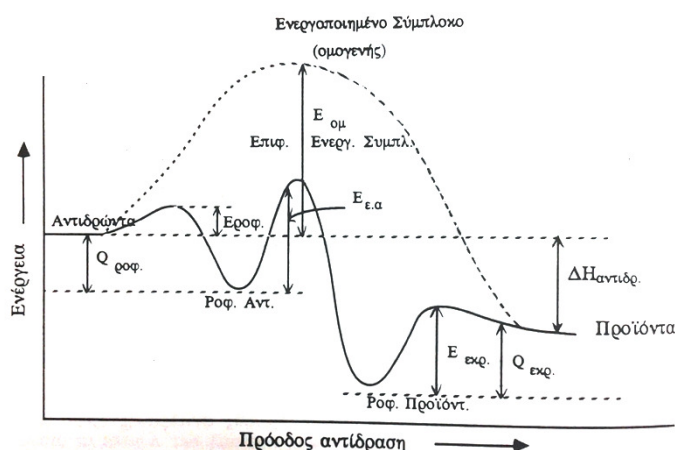
Ο βασικός λόγος αύξησης του ρυθμού της ετερογενούς αντίδρασης είναι η μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης την οποία προξενεί ο καταλύτης.

M. Boudart, Ind. Chim. Belg., 23 (1958) 383

Παρασκευή Παναγιωτοπούλου, Τεχνική Χημικών και Βιοχημικών Διεργασιών

ΕΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ, ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΣΤΕΡΕΟΙ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ

Αναπαράσταση καταλυτικής διεργασίας



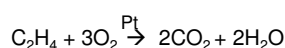
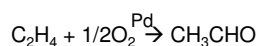
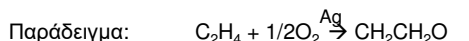
$E_{\text{ομ}}$ = Ενέργεια ενεργοποίησης ομογενούς αντίδρασης, $E_{\text{ροφ.}}$ = Ενέργεια ενεργοποίησης ρόφησης αντιδρώντων
 $E_{\text{ε.α}}$ = Ενέργεια ενεργοποίησης επιφανειακής αντίδρασης, $E_{\text{εκρ.}}$ = Ενέργεια ενεργοποίησης εκρόφησης προϊόντων
 $Q_{\text{ροφ.}}$ = Θερμότητα ρόφησης αντιδρώντων (εξώθερμη), $Q_{\text{εκρ.}}$ = Θερμότητα εκρόφησης προϊόντων (ενδόθερμη)
 ΔH = Θερμοπισμός αντίδρασης

Παρασκευή Παναγιωτοπούλου, Τεχνική Χημικών και Βιοχημικών Διεργασιών

ΕΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ, ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΣΤΕΡΕΟΙ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ

Γενικά χαρακτηριστικά ετερογενούς κατάλυσης

1. Ο καταλύτης επιταχύνει το ρυθμό αντιδράσεων με το να παρέχει διαφορετικούς μηχανισμούς για τη μετατροπή των αντιδρώντων σε προϊόντα. Η ενέργεια ενεργοποίησης κάθε καταλυτικού βήματος είναι μικρότερη από αυτή της ομογενούς αντίδρασης.
2. Στον κύκλο της αντίδρασης ένα τουλάχιστον από τα αντιδρώντα χημοροφάται σε ενεργά κέντρα της επιφάνειας του καταλύτη. Τα ενεργά κέντρα ελευθερώνονται με την εκρόφιση των προϊόντων για να ολοκληρωθεί έτσι ο κύκλος και να επαναληφθεί. Για το λόγο αυτό σχετικά μικρές ποσότητες καταλύτη (ενεργών κέντρων) μπορούν να παράγουν μεγάλες ποσότητες προϊόντων.
3. Οι καταλύτες δεν μπορούν να επηρεάσουν τη θερμοδυναμική σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης. Σε αντιστρεπτές αντιδράσεις, εάν ένας καταλύτης επιταχύνει την πρόσω αντίδραση, επιταχύνει και την αμφίδρομη της στον ίδιο βαθμό.
4. Ένας καταλύτης μπορεί να επηρεάσει σημαντικά την εκλεκτικότητα μιας αντίδρασης.



Παρασκευή Παναγιωτοπούλου, Τεχνική Χημικών και Βιοχημικών Διεργασιών

ΕΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ, ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΣΤΕΡΕΟΙ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ

Ρόφηση σε στερεές επιφάνειες

Όταν μια στερεά επιφάνεια εκτίθεται σε αέριο (ή υγρό), η συγκέντρωση των μορίων του αερίου (ή του υγρού) στην επιφάνεια είναι μεγαλύτερη από αυτή στην αέρια (ή υγρή) φάση. Το φαινόμενο αυτό λέγεται **ρόφηση**.

Η διεργασία της ρόφησης μπορεί να διαιρεθεί σε δύο κατηγορίες:

1. Φυσική ρόφηση
2. Χημική ρόφηση ή χημειορόφηση

Οι επιφάνειες των καθαρών κρυστάλλων εμφανίζουν ανομοιόμορφα πεδία δυνάμεων εξαιτίας της διάταξης των ατόμων μέσα στο κρύσταλλο. Οι επιφάνειες αυτές περιέχουν ενεργά κέντρα που ενισχύουν τη ρόφηση.

Παρασκευή Παναγιωτοπούλου, Τεχνική Χημικών και Βιοχημικών Διεργασιών

ΕΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ, ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΣΤΕΡΕΟΙ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ

Ρόφηση σε στερεές επιφάνειες

1. Φυσική ρόφηση

- ✓ Η φυσική ρόφηση είναι μη ειδική.
- ✓ Οι δυνάμεις που συγκρατούν τα ροφημένα μόρια στην επιφάνεια του στερεού είναι σχετικά ασθενείς (δυνάμεις van der Waals), παρόμοιες με τις δυνάμεις συμπίκνωσης.
- ✓ Η θερμότητα που εκλύεται κατά την εξώθερμη διεργασία της ρόφησης είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με την θερμότητα συμπίκνωσης (0.5-5 kcal/mol).
- ✓ Η ισορροπία μεταξύ της στερεάς επιφάνειας και των μορίων του ρευστού επιτυγχάνεται γρήγορα και είναι εύκολα αντιστρέψιμη εξαιτίας των μικρών ενεργειακών απαιτήσεων.
- ✓ Η έκταση της φυσικής ρόφησης ελαττώνεται εκθετικά με τη θερμοκρασία και είναι αμελητέα σε θερμοκρασίες πάνω από τη κρίσιμη θερμοκρασία του ροφημένου συστατικού.

Η φυσική ρόφηση δεν συμβάλει στην κατάλυση!

Η φυσική ρόφηση παίζει κάποιο ρόλο στο χαρακτηρισμό των καταλυτών!

Παρασκευή Παναγιωτοπούλου, Τεχνική Χημικών και Βιοχημικών Διεργασιών

ΕΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ, ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΣΤΕΡΕΟΙ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ

Ρόφηση σε στερεές επιφάνειες

2. Χημειορόφηση

- ✓ Η χημειορόφηση είναι ειδική ως προς το είδος των προς ρόφηση μορίων και εμπλέκει δυνάμεις πολύ πιο ισχυρές από αυτές της φυσικής ρόφησης.
- ✓ Η θερμότητα χημειορόφησης είναι υψηλή (10-100 kcal/mol, της τάξεως θερμότητας αντίδρασης)
- ✓ Η ενέργεια ενεργοποίησης της χημειορόφησης είναι υψηλή
- ✓ Η χημειορόφηση μπορεί, προσεγγιστικά τουλάχιστον, να θεωρηθεί σαν χημική αντίδραση μεταξύ της επιφάνειας του στερεού και του συστατικού που ροφάται.

Γενικά, τόσο η φυσική όσο και η χημική ρόφηση είναι **εξώθερμες** διεργασίες.

Η φυσική ρόφηση δεν μπορεί σε καμία περίπτωση να είναι ενδόθερμη.

Οι πιθανότητες ενδόθερμης χημικής ρόφησης είναι φοβερά μικρές, όχι όμως μηδενικές.

Παρασκευή Παναγιωτοπούλου, Τεχνική Χημικών και Βιοχημικών Διεργασιών

ΕΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ, ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΣΤΕΡΕΟΙ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ

Ρόφηση σε στερεές επιφάνειες

2. Χημειορόφηση

- ✓ Η χημειορόφηση είναι ειδική ως προς το είδος των προς ρόφηση μορίων και εμπλέκει δυνάμεις πολύ πιο ισχυρές από αυτές της φυσικής ρόφησης.
- ✓ Η θερμότητα χημειορόφησης είναι υψηλή (10-100 kcal/mol, της τάξεως θερμότητας αντίδρασης)
- ✓ Η ενέργεια ενεργοποίησης της χημειορόφησης είναι υψηλή
- ✓ Η χημειορόφηση μπορεί, προσεγγιστικά τουλάχιστον, να θεωρηθεί σαν χημική αντίδραση μεταξύ της επιφάνειας του στερεού και του συστατικού που ροφάται.

Για να πραγματοποιηθεί μια διεργασία πρέπει $\Delta G < 0$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Rightarrow \Delta H - T\Delta S < 0 \Rightarrow \Delta H < T\Delta S$$

Επειδή ο βαθμός ελευθερίας του συστήματος ελαττώνεται με τη ρόφηση ισχύει ότι $\Delta S < 0$

↓
 $\Delta H < 0$

**Η διεργασία της ρόφησης
είναι εξώθερμη!**

Παρασκευή Παναγιωτοπούλου, Τεχνική Χημικών και Βιοχημικών Διεργασιών

ΕΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ, ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΣΤΕΡΕΟΙ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ

Ρόφηση σε στερεές επιφάνειες

2. Χημειορόφηση

- ✓ Η χημειορόφηση είναι ειδική ως προς το είδος των προς ρόφηση μορίων και εμπλέκει δυνάμεις πολύ πιο ισχυρές από αυτές της φυσικής ρόφησης.
- ✓ Η θερμότητα χημειορόφησης είναι υψηλή (10-100 kcal/mol, της τάξεως θερμότητας αντίδρασης)
- ✓ Η ενέργεια ενεργοποίησης της χημειορόφησης είναι υψηλή
- ✓ Η χημειορόφηση μπορεί, προσεγγιστικά τουλάχιστον, να θεωρηθεί σαν χημική αντίδραση μεταξύ της επιφάνειας του στερεού και του συστατικού που ροφάται.

Για να πραγματοποιηθεί μια διεργασία πρέπει $\Delta G < 0$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Rightarrow \Delta H - T\Delta S < 0 \Rightarrow \Delta H < T\Delta S$$

Ωστόσο, υπάρχουν ορισμένες περιπτώσεις, κυρίως όταν ένα μόριο χημειοροφάται διασπαστικά και τα ροφημένα άτομα έχουν απόλυτη ελευθερία κινήσεως πάνω στην επιφάνεια, όπου ο βαθμός ελευθερίας του συστήματος μπορεί να αυξηθεί. $\Rightarrow \Delta S > 0 \Rightarrow \Delta H > 0$

Αυτό δεν συμβαίνει ποτέ στη φυσική ρόφηση

Παρασκευή Παναγιωτοπούλου, Τεχνική Χημικών και Βιοχημικών Διεργασιών

ΕΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ, ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΣΤΕΡΕΟΙ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ

Ρόφηση σε στερεές επιφάνειες

Βασικές διαφορές μεταξύ φυσικής ρόφησης και χημειορρόφησης

Παράμετρος	Φυσική Ρόφηση	Χημειορρόφηση
Είδος στερεού	Όλα τα στερεά	Όρισμένα στερεά
Είδος ροφημένου συστατικού	Όλα τα αέρια κάτω από τη T_c	Όρισμένα αέρια (χημικώς ενεργά)
Θερμοκρασιακή περιοχή	Χαμηλές θερμοκρασίες	Συνήθως υψηλές θερμοκρασίες
Ενθαλπία ρόφησης	< 5 kcal/mol	< 10-100 kcal/mol
Ρυθμός ρόφησης	Μεγάλος	Ποικίλει ανάλογα με την ενέργεια ενεργοποίησης
Κάλυψη επιφάνειας	Πολλαπλές στιβάδες	Μονοστιβάδα
Αντιστρεπτότητα	Πάντα αντιστρεπτή	Συχνά αντιστρεπτή
Χρησιμότητα	Μέτρηση ολικής επιφάνειας και διαμέτρου πόρων	Είναι η αιτία της κατάλυσης. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μέτρηση ενεργού επιφάνειας

Παρασκευή Παναγιωτοπούλου, Τεχνική Χημικών και Βιοχημικών Διεργασιών

ΕΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ, ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΣΤΕΡΕΟΙ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ

Σύνθεση και χαρακτηρισμός καταλυτών

Ταξινόμηση καταλυτών

1. Μέταλλα ή Μεταλλικοί καταλύτες (π.χ. Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Fe, Ni, Co, Cu, Ag κ.λ.π.).

Λόγω της ικανότητας τους να χημειορροφούν υδρογόνο και οξυγόνο, είναι αποτελεσματικοί καταλύτες σε αντιδράσεις υδρογόνωσης-αφυδρογόνωσης και οξείδωσης. Επειδή είναι καλοί αγωγοί, η χημειορρόφηση αντιδρώντων στην επιφάνεια τους περιλαμβάνει εναλλαγή ηλεκτρονίων μεταξύ του μετάλλου και του αντιδρώντος.

2. Μονωτές (π.χ. Al_2O_3 , SiO_2)

Η καταλυτική τους ενεργότητα απορρέει από την επιφανειακή τους οξύτητα. Δρουν αποτελεσματικά σε αντιδράσεις πολυμερισμού, ισομερισμού, αφυδάτωσης και διάσπασης.

3. Ημιαγωγοί (π.χ. V_2O_5 , NiO, ZnO, TiO_2 κ.λ.π.)

Χαρακτηρίζονται από σχετικά μικρή αγωγιμότητα, η οποία αυξάνεται ραγδαία με αύξηση της θερμοκρασίας. Η αγωγιμότητα τους μπορεί να μεταβληθεί με τη προσθήκη ξένων κατιόντων, διαφορετικού σθένους, στη κρυσταλλική τους δομή. Οι ημιαγωγοί καταλύτες είναι αποτελεσματικά ενεργοί στους ίδιους τύπους αντιδράσεων όπως και οι μεταλλικοί καταλύτες.

Παρασκευή Παναγιωτοπούλου, Τεχνική Χημικών και Βιοχημικών Διεργασιών

ΕΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ, ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΣΤΕΡΕΟΙ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ

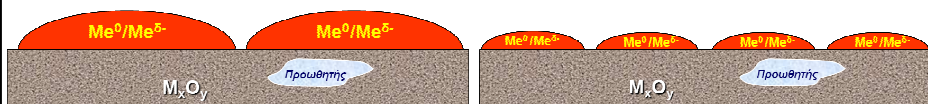
Βασικοί τύποι στερεών καταλυτών

Σύνθεση καταλυτών

Έρευνες για τη σύνθεση νέων καταλυτών καθώς και για τη βελτίωση των υπαρχόντων διεξάγονται διεθνώς σε μεγάλη κλίμακα λόγω του ηγετικού ρόλου της κατάλυσης στη χημική βιομηχανία.

Παράγοντες που επηρεάζουν τις καταλυτικές ιδιότητες:

1. Χημική σύσταση → Αν και παίζει τον μεγαλύτερο ρόλο στον προσδιορισμό των καταλυτικών ιδιοτήτων, δεν είναι ο μόνος παράγοντας που τις καθορίζει.
2. Εμβαδόν επιφάνειας
3. Μέγεθος των κόκκων
4. Μέγεθος και κατανομή των πόρων
5. Κρυσταλλική δομή



Μεγάλοι κρυσταλλίτες Me/μικρή διασπορά Me

Μικροί κρυσταλλίτες Me/μεγάλη διασπορά Me

Παρασκευή Παναγιωτοπούλου, Τεχνική Χημικών και Βιοχημικών Διεργασιών

ΕΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ, ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΣΤΕΡΕΟΙ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ

Σύνθεση και χαρακτηρισμός καταλυτών

Σύνθεση καταλυτών

Κριτήρια που χρησιμοποιούνται στην εκτίμηση ενός καταλύτη:

1. Καταλυτική ενεργότητα.
2. Εκλεκτικότητα
3. Χαρακτηριστικά απενεργοποίησης
4. Σταθερότητα
5. Μηχανικές ιδιότητες
6. Υδροδυναμικά χαρακτηριστικά

Παρασκευή Παναγιωτοπούλου, Τεχνική Χημικών και Βιοχημικών Διεργασιών

ΕΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ, ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΣΤΕΡΕΟΙ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ

Σύνθεση και χαρακτηρισμός καταλυτών

Σύνθεση καταλυτών

Οι μελέτες σύνθεσης καταλυτών επικεντρώνονται στα εξής:

1. Ποιες καταλυτικές ιδιότητες επηρεάζουν τα προαναφερθέντα κριτήρια;
2. Ποιες είναι οι βέλτιστες τιμές αυτών των ιδιοτήτων ή καλύτερα ποιος είναι ο βέλτιστος συνδυασμός των διαφόρων ιδιοτήτων που θα δώσουν ένα καλό καταλύτη;
3. Πως οι διάφορες παράμετροι σύνθεσης του καταλύτη (π.χ. pH , $πρόδρομες\ ενώσεις\ συστατικών$, $θερμοκρασία\ ψήσματος\ κ.λ.π$) επηρεάζουν τις ιδιότητες του και πως μπορούν να μεταβληθούν έτσι ώστε να παρασκευαστεί ο καλύτερος δυνατός καταλύτης.

Παρασκευή Παναγιωτοπούλου, Τεχνική Χημικών και Βιοχημικών Διεργασιών

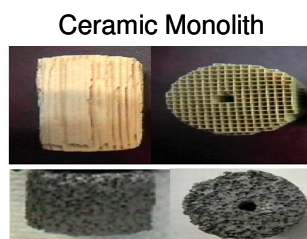
ΕΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ, ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΣΤΕΡΕΟΙ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ

Σύνθεση και χαρακτηρισμός καταλυτών

Σύνθεση καταλυτών



Powder



Ceramic Monolith

Μέθοδοι σύνθεσης καταλυτών

- Εμποτισμός (Impregnation)
- Καταβύθιση (Precipitation)

Η ενεργός φάση είναι στη μορφή διεσπαρμένων κρυσταλλιτών υποστηριγμένων σε σκόνη οξειδίων μετάλλων, κεραμικούς ή μεταλλικούς αφρούς, πελλέτες, σωλήνες κ.λ.π.



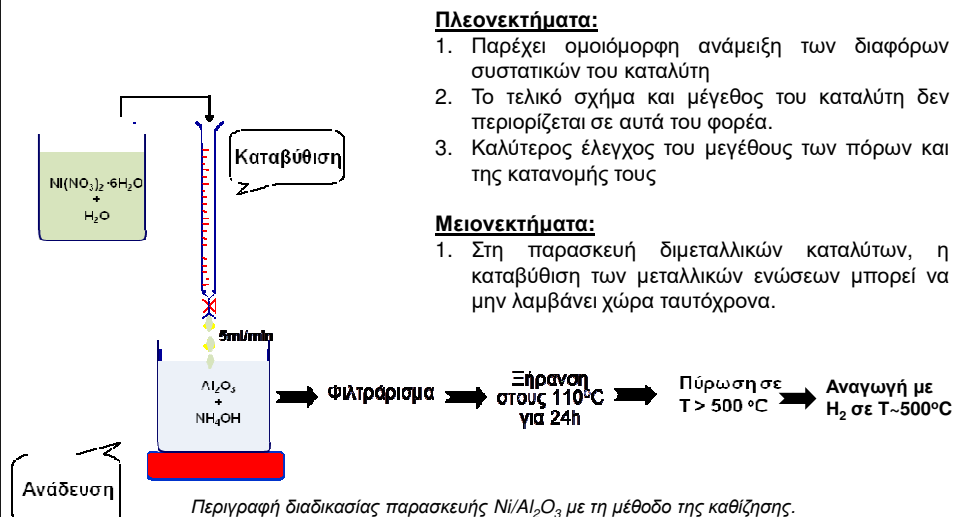
Pellets

Παρασκευή Παναγιωτοπούλου, Τεχνική Χημικών και Βιοχημικών Διεργασιών

ΕΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ, ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΣΤΕΡΕΟΙ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ

Σύνθεση και χαρακτηρισμός καταλυτών

Σύνθεση καταλυτών- Μέθοδος καταβύθισης



Παρασκευή Παναγιωτοπούλου, Τεχνική Χημικών και Βιοχημικών Διεργασιών

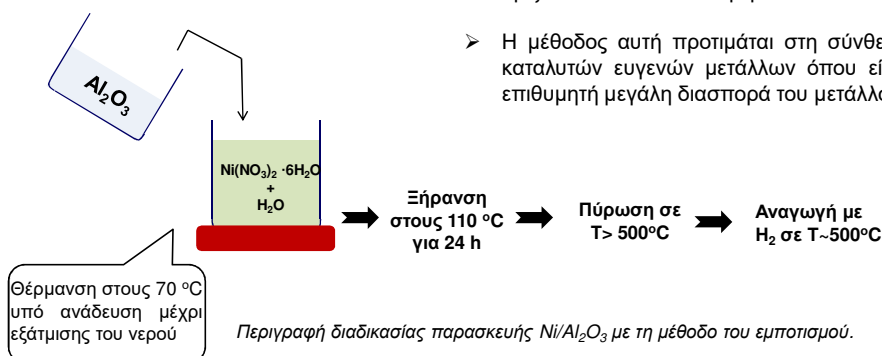
ΕΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ, ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΣΤΕΡΕΟΙ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ

Σύνθεση και χαρακτηρισμός καταλυτών

Σύνθεση καταλυτών- Μέθοδος εμποτισμού

Η μέθοδος του εμποτισμού είναι η απλούστερη και ευκολότερη μέθοδος σύνθεσης καταλυτών.

- Το μέγεθος και το σχήμα του καταλύτη ορίζονται από αυτό του φορέα.
- Η μέθοδος αυτή προτιμάται στη σύνθεση καταλυτών ευγενών μετάλλων όπου είναι επιθυμητή μεγάλη διασπορά του μετάλλου.



Παρασκευή Παναγιωτοπούλου, Τεχνική Χημικών και Βιοχημικών Διεργασιών

ΕΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ, ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΣΤΕΡΕΟΙ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ

Σύνθεση και χαρακτηρισμός καταλυτών

Χαρακτηρισμός καταλυτών

Οι περισσότεροι βιομηχανικοί καταλύτες είναι περίπλοκα υλικά κι ένα βασικό πρόβλημα είναι η συσχέτιση της καταλυτικής τους συμπεριφοράς με τη φυσική και χημική τους δομή.

Βασικές μέθοδοι χαρακτηρισμού καταλυτών:

1. Μέτρηση της ολικής (ειδικής) επιφάνειας – Μέθοδος BET
2. Μέτρηση του όγκου των πόρων – Μέθοδος Ηλίου-Υδραργύρου
3. Μέτρηση της κατανομής μεγέθους των πόρων – (i) Μέθοδος Ρόφησης-Εκρόφησης N_2
(ii) Μέθοδος Διείσδυσης Υδραργύρου
4. Μέτρηση της ειδικής μεταλλικής επιφάνειας – Μέθοδος εκλεκτικής χημειορρόφησης.
5. Μέτρηση του μεγέθους των κρυσταλλινών – (i) Μέθοδος εκλεκτικής χημειορρόφησης.
(ii) Τεχνική περίθλασης ακτίνων Χ.
(iii) Τεχνική ηλεκτρονικής μικροσκοπίας.
6. Προσδιορισμός κατανομής μεγέθους και σχήματος κρυσταλλινών - (iii) Τεχνική ηλεκτρονικής μικροσκοπίας.

Παρασκευή Παναγιωτοπούλου, Τεχνική Χημικών και Βιοχημικών Διεργασιών

ΕΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ, ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΣΤΕΡΕΟΙ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ

Κινητικά πρότυπα καταλυτικών αντιδράσεων

Στα κινητικά πρότυπα καταλυτικών αντιδράσεων θεωρούμε μόνο τα χημικά βήματα της διεργασίας, δηλ.

- την ρόφηση των αντιδρώντων
- την επιφανειακή αντίδραση ή επιφανειακές αντιδράσεις και
- την εκρόφηση των προϊόντων.



Καταλήγουμε στον εγγενή ρυθμό της αντίδρασης ο οποίος είναι απαλλαγμένος από οποιαδήποτε βήματα μεταφοράς μάζας ή θερμότητας.

Τα φυσικά βήματα μεταφοράς μάζας και θερμότητας θεωρούνται πολύ γρήγορα σε σχέση με τους ρυθμούς των χημικών βημάτων.

Παρασκευή Παναγιωτοπούλου, Τεχνική Χημικών και Βιοχημικών Διεργασιών

ΕΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ, ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΣΤΕΡΕΟΙ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ

Κινητικά πρότυπα καταλυτικών αντιδράσεων

Η κινητική καταλυτικών χημικών αντιδράσεων μπορεί να εκφρασθεί ακολουθώντας μια εμπειρική διαδικασία, καταλήγοντας έτσι σε εξισώσεις ρυθμού της μορφής:

$$r = k C_A^a C_B^b \dots$$

Αν και η μεθοδολογία αυτή αγνοεί τα καταλυτικά φαινόμενα, συχνά καταλήγει σε αρκετά ακριβείς εξισώσεις ρυθμού που είναι ιδιαίτερα κατάλληλες για σχεδιασμό και ανάλυση χημικών αντιδραστήρων λόγω της απλότητάς τους.

Αν όμως θέλουμε να κατανοήσουμε τον μηχανισμό της καταλυτικής αντίδρασης και να αναπτύξουμε ακριβή κινητικά πρότυπα, **πρέπει να λάβουμε υπόψη μας ξεχωριστά όλα τα χημικά φαινόμενα τα οποία διαδραματίζονται κατά τη καταλυτική διεργασία.**

Παρασκευή Παναγιωτοπούλου, Τεχνική Χημικών και Βιοχημικών Διεργασιών

ΕΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ, ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΣΤΕΡΕΟΙ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ

Κινητικά πρότυπα καταλυτικών αντιδράσεων

Εξισώσεις ρυθμού καταλυτικών αντιδράσεων μπορούν να αναπτυχθούν με δύο τρόπους:

(1) **Πρότυπο Langmuir-Hinshelwood**. Ο ρυθμός εκφράζεται σαν συνάρτηση της κάλυψης της επιφάνειας, Θ , και κατόπιν χρησιμοποιούμε την ισόθερμη του Langmuir για να εκφράσουμε το Θ σε συνάρτηση των συγκεντρώσεων στη ρευστή φάση.

(2) **Πρότυπο Hougen και Watson**. Ο ρυθμός εκφράζεται σαν συνάρτηση των συγκεντρώσεων επιφανείας ροφημένων αντιδρώντων και προϊόντων και συγκεντρώσεων ελεύθερων (ακάλυπτων) ενεργών κέντρων. Οι συγκεντρώσεις επιφανείας μπορούν να εκφραστούν σαν συνάρτηση συγκεντρώσεων της ρευστής φάσης χρησιμοποιώντας την ισόθερμη του Langmuir.

Οι διαφορές ανάμεσα στις δύο αυτές μεθόδους είναι πολύ μικρές!

Παρασκευή Παναγιωτοπούλου, Τεχνική Χημικών και Βιοχημικών Διεργασιών

ΕΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ, ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΣΤΕΡΕΟΙ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ

Κινητικά πρότυπα καταλυτικών αντιδράσεων

Η ολική συγκέντρωση των ενεργών κέντρων (θέσεων) ενός καταλύτη είναι σταθερή κάτω από οποιεσδήποτε συνθήκες.

Ορίζουμε ως:

- ✓ $\overline{C_m}$: η ολική συγκέντρωση των ενεργών κέντρων
- ✓ $\overline{C_v}$: η συγκέντρωση των κενών (ακάλυπτων) θέσεων
- ✓ $\overline{C_A}, \overline{C_B}, \overline{C_{\Gamma}}, \dots$: οι συγκεντρώσεις των θέσεων που είναι καλυμμένες από διάφορα ροφημένα αντιδρώντα και προϊόντα.

Υποθέτοντας ότι δεν δημιουργούνται καινούρια ενεργά κέντρα ούτε καταστρέφονται κατά τη διάρκεια της καταλυτικής διεργασίας, θα ισχύει η εξίσωση:

$$\overline{C_m} = \overline{C_v} + \overline{C_A} + \overline{C_B} + \overline{C_{\Gamma}} + \dots$$

Παραδοχή της ιδανικής κάλυψης της επιφάνειας

Παρασκευή Παναγιωτοπούλου, Τεχνική Χημικών και Βιοχημικών Διεργασιών

ΕΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ, ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΣΤΕΡΕΟΙ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ

Κινητικά πρότυπα καταλυτικών αντιδράσεων

Ισόθερμη του Langmuir

Αποτελεί έναν τρόπο έκφρασης ισορροπιών ρόφησης.

Ο ρυθμός ρόφησης μιας ένωσης Α στην επιφάνεια ενός στερεού είναι ανάλογος με τη συγκέντρωσή του Α στη ρευστή φάση και με το ποσοστό της επιφάνειας το οποίο είναι ακάλυπτο :

$$r_a = k_a \cdot C_A \cdot (\overline{C_m} - \overline{C_A}) \quad \text{Όπου } k_a \text{ η κινητική σταθερά της ρόφησης}$$

Ο ρυθμός εκρόφησης μιας ένωσης Α από την επιφάνεια ενός στερεού είναι ανάλογος με τη συγκέντρωση των καλυμμένων θέσεων με Α:

$$r_d = k_d \cdot \overline{C_A} \quad \text{Όπου } k_d \text{ η κινητική σταθερά της εκρόφησης}$$

Σε κατάσταση ισορροπίας: $r_a = r_d \Rightarrow k_a \cdot C_A \cdot (\overline{C_m} - \overline{C_A}) = k_d \cdot \overline{C_A} \Rightarrow$

$$\frac{\overline{C_A}}{\overline{C_m}} = \frac{K_A \cdot C_A}{1 + K_A \cdot C_A} \Rightarrow \Theta_A = \frac{K_A \cdot C_A}{1 + K_A \cdot C_A}$$

Όπου Θ_A η κάλυψη της επιφάνειας, δηλ. το ποσοστό της επιφάνειας ή των ενεργών θέσεων που είναι καλυμμένες με Α.

Παρασκευή Παναγιωτοπούλου, Τεχνική Χημικών και Βιοχημικών Διεργασιών

ΕΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ, ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΣΤΕΡΕΟΙ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ

Κινητικά πρότυπα καταλυτικών αντιδράσεων

Ισόθερμη του Langmuir

Για δύο ενώσεις Α και Β που ροφούνται συγχρόνως στις ίδιες θέσεις της επιφάνειας:

$$\Theta_A = \frac{K_A \cdot C_A}{1 + K_A \cdot C_A + K_B \cdot C_B}$$

$$\Theta_B = \frac{K_B \cdot C_B}{1 + K_A \cdot C_A + K_B \cdot C_B}$$

Όπου Θ_A το ποσοστό της επιφάνειας ή των ενεργών θέσεων που είναι καλυμμένες με Α.
 Θ_B το ποσοστό της επιφάνειας ή των ενεργών θέσεων που είναι καλυμμένες με Β.

Παρασκευή Παναγιωτοπούλου, Τεχνική Χημικών και Βιοχημικών Διεργασιών

ΕΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ, ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΣΤΕΡΕΟΙ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ

Κινητικά πρότυπα καταλυτικών αντιδράσεων

Ισόθερμη του Langmuir

Σημείωση: Για αντιδράσεις στην αέρια φάση οι συγκεντρώσεις C_i μπορούν να εκφραστούν ως προς τη μερική πίεση χρησιμοποιώντας τη καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων $C_i = P_i/RT$.

Για ισοθερμοκρασιακά πειράματα, οι συγκεντρώσεις C_i μπορούν να αντικατασταθούν από τις μερικές πιέσεις P_i .

Ισόθερμη του Langmuir:

$$\Theta_A = \frac{K_A \cdot P_A}{1 + K_A \cdot P_A + K_B \cdot P_B}$$

$$\Theta_B = \frac{K_B \cdot P_B}{1 + K_A \cdot P_A + K_B \cdot P_B}$$

Παρασκευή Παναγιωτοπούλου, Τεχνική Χημικών και Βιοχημικών Διεργασιών

ΕΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ, ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΣΤΕΡΕΟΙ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ

Κινητικά πρότυπα καταλυτικών αντιδράσεων

Για να αναλύσουμε κινητικά μια καταλυτική αντίδραση πρέπει να **υποθέσουμε μια σειρά βασικών βημάτων** τα οποία αποτελούν τον μηχανισμό της αντίδρασης.

Το **άθροισμα** των βημάτων αυτών πρέπει βέβαια να είναι ταυτόσημο με την **στοιχειομετρία** της ολικής αντίδρασης.

Τα βήματα αυτά του μηχανισμού της αντίδρασης πρέπει να περιλαμβάνουν χημορόφηση ενός τουλάχιστον αντιδρώντος, επιφανειακή αντίδραση ή επιφανειακές αντιδράσεις και εκρόφηση προϊόντων.

Από τα βήματα της αντίδρασης υπάρχει κάποιο το οποίο είναι σημαντικά πιο βραδύ από τα υπόλοιπα βήματα κι αυτό είναι το **ρυθμορυθμιστικό βήμα της αντίδρασης**. Το βήμα δηλαδή το οποίο καθορίζει το ρυθμό ολόκληρης της αντίδρασης. Τότε, όλα τα υπόλοιπα βήματα βρίσκονται σε κατάσταση ισορροπίας.

Ο μόνος τρόπος για να ελέγξουμε αν ο μηχανισμός τον οποίο έχουμε υποθέσει είναι σωστός είναι να αναπτύξουμε την εξίσωση ρυθμού που απορρέει από τον μηχανισμό και να την συγκρίνουμε με πειραματικά δεδομένα. Αν δεν υπάρχει συμφωνία μεταξύ των δύο τότε πρέπει να υποθέσουμε καινούριο μηχανισμό και να επαναλάβουμε τη διαδικασία.

Παρασκευή Παναγιωτοπούλου, Τεχνική Χημικών και Βιοχημικών Διεργασιών

ΕΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ, ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΣΤΕΡΕΟΙ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ

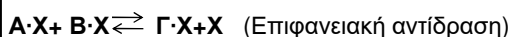
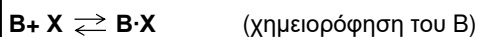
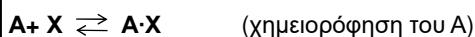
Κινητικά πρότυπα καταλυτικών αντιδράσεων

Ας εξετάσουμε την ακόλουθη αντίδραση:



Η οποία λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια ενός καταλύτη με την αντίδραση ροφημένου A και ροφημένου B.

Υποθέτουμε την ακόλουθη σειρά βημάτων (μηχανισμό) της αντίδρασης:



Ας υποθέσουμε ότι το βραδύ βήμα είναι η επιφανειακή αντίδραση.

Τότε όλα τα υπόλοιπα βήματα βρίσκονται σε κατάσταση ισορροπίας.

Παρασκευή Παναγιωτοπούλου, Τεχνική Χημικών και Βιοχημικών Διεργασιών

ΕΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ, ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΣΤΕΡΕΟΙ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ

Κινητικά πρότυπα καταλυτικών αντιδράσεων

Πρότυπο Langmuir-Hinshelwood

Ο ρυθμός της επιφανειακής αντίδρασης (που είναι και ο ρυθμός ολόκληρης της αντίδρασης):

$$r = k_s \cdot \Theta_A \cdot \Theta_B - k_{s'} \cdot \Theta_\Gamma \cdot \Theta_v \quad (1)$$

Όπου Θ_A , Θ_B , Θ_Γ και Θ_v είναι οι καλύψεις της επιφάνειας, οι οποίες δίνονται από την ισόθερμη του Langmuir ως εξής:

$$\Theta_A = \frac{K_A C_A}{1 + K_A C_A + K_B C_B + K_\Gamma C_\Gamma} \quad (2)$$

$$\Theta_B = \frac{K_B C_B}{1 + K_A C_A + K_B C_B + K_\Gamma C_\Gamma} \quad (3)$$

$$\Theta_\Gamma = \frac{K_\Gamma C_\Gamma}{1 + K_A C_A + K_B C_B + K_\Gamma C_\Gamma} \quad (4)$$

$$\Theta_v = \frac{1}{1 + K_A C_A + K_B C_B + K_\Gamma C_\Gamma} \quad (5)$$

Όπου K_A , K_B , και K_Γ είναι οι σταθερές ισορροπίας ρόφησης των Α και Β, και εκρόφησης του Γ, αντίστοιχα.

Η σταθερά ισορροπίας της ολικής αντίδρασης είναι ίση με το γινόμενο των σταθερών ισορροπίας των βημάτων της αντίδρασης:

$$K = \frac{K_A \cdot K_B \cdot K_s}{K_\Gamma}$$

Σημείωση: Η K_Γ για την εκρόφηση είναι: $K_{\Gamma, \text{εκρ}} = 1/K_\Gamma$

Παρασκευή Παναγιωτοπούλου, Τεχνική Χημικών και Βιοχημικών Διεργασιών

ΕΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ, ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΣΤΕΡΕΟΙ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ

Κινητικά πρότυπα καταλυτικών αντιδράσεων

Πρότυπο Langmuir-Hinshelwood

Με αντικατάσταση στην εξίσωση του ρυθμού:

$$(1) \Rightarrow r = \frac{k_s K_A K_B (C_A C_B - \frac{1}{K} C_\Gamma)}{(1 + K_A C_A + K_B C_B + K_\Gamma C_\Gamma)^2}$$

Παρόμοια ανάλυση μπορεί να γίνει αν θεωρήσουμε ως ρυθμορυθμιστικό βήμα το βήμα της ρόφησης του Α ή του Β, ή της εκρόφησης του Γ.

Ο ρυθμός της ολικής αντίδρασης θα είναι σε κάθε περίπτωση ο ρυθμός του ρυθμορυθμιστικού βήματος, ενώ όλα τα υπόλοιπα βήματα θα είναι σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας.

Σημείωση: Για αντιδράσεις στην αέρια φάση οι συγκεντρώσεις C_i μπορούν να εκφραστούν ως προς τη μερική πίεση χρησιμοποιώντας τη καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων $C_i = P_i/RT$.

Για ισοθερμικρασιακά πειράματα, οι συγκεντρώσεις C_i μπορούν να αντικατασταθούν από τις μερικές πιέσεις P_i και το μόνο που θα μεταβάλλεται θα είναι οι σταθερές.

Παρασκευή Παναγιωτοπούλου, Τεχνική Χημικών και Βιοχημικών Διεργασιών

ΕΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ, ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΣΤΕΡΕΟΙ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ

Κινητικά πρότυπα καταλυτικών αντιδράσεων

Πρότυπο Langmuir-Hinshelwood

Τα κινητικά δεδομένα είναι απαραίτητα για την επαλήθευση των εξισώσεων ρυθμού που προκύπτουν από τους διάφορους μηχανισμούς τους οποίους μπορούμε να υποθέσουμε καθώς και για τα διάφορα ρυθμορυθμιστικά βήματα.

Ωστόσο, επειδή οι εξισώσεις ρυθμού που απορρέουν με τη μεθοδολογία που είδαμε προηγουμένως περιέχουν ένα μεγάλο αριθμό σταθερών οι οποίες δεν μπορούν εύκολα να εκτιμηθούν με ανεξάρτητο πειραματισμό, οι εξισώσεις αυτές είναι αρκετά ευέλικτες.

Δηλαδή, είναι πιθανό περισσότερες από μία εξισώσεις να ικανοποιούν εξίσου καλά τα κινητικά πειραματικά δεδομένα.

Για το λόγο αυτό διαθέτοντας κινητικά δεδομένα **μπορούμε** πολλές φορές **να απορρίπτουμε μηχανισμούς ή ρυθμορυθμιστικά βήματα αλλά δεν μπορούμε εύκολα να αποδείξουμε μηχανισμούς.**

Για να αποδειχθεί ο μηχανισμός, εκτός από τα κινητικά δεδομένα πρέπει επιπλέον να έχουμε συμφωνία και υποστήριξη από άλλες ανεξάρτητες πειραματικές μετρήσεις.

Παρασκευή Παναγιωτοπούλου, Τεχνική Χημικών και Βιοχημικών Διεργασιών

ΕΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ, ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΣΤΕΡΕΟΙ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ

Κινητικά πρότυπα καταλυτικών αντιδράσεων

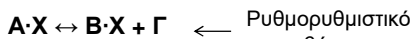
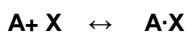
Παράδειγμα 6.1:

Η καταλυτική διάσπαση του μορίου Α σε καταλύτη $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, σύμφωνα με τη στοιχειομετρία $\text{A} \rightleftharpoons \text{B} + \text{Γ}$ μελετήθηκε στην αέρια φάση στους 950 °C και τα πειραματικά αποτελέσματα παρουσιάζονται στο παρακάτω Πίνακα:

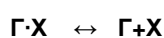
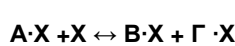
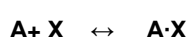
P/r (atm lt min mol ⁻¹)	30	48	83	110	128	165
P(atm)	2	3	6	8	9	12

Όπου r είναι ο αρχικός ρυθμός της αντίδρασης και P η ολική πίεση. Θεωρούνται δύο μηχανισμοί: ο μηχανισμός (α) και ο μηχανισμός (β). Να ελέγξετε αν κάποιος από τους δύο αυτούς μηχανισμούς συμφωνεί με τα πειραματικά δεδομένα. Δίνεται η σταθερά ισορροπίας ρόφησης του Α, $K_A=2.75$ και η σταθερά ρυθμού της πρόσω αντίδρασης $k_s=0.075 \text{ mol lt}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

Μηχανισμός (α)



Μηχανισμός (β)



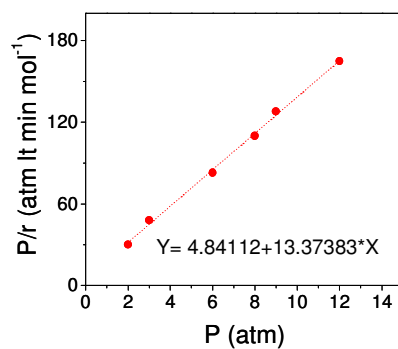
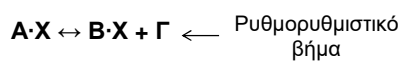
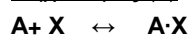
Παρασκευή Παναγιωτοπούλου, Τεχνική Χημικών και Βιοχημικών Διεργασιών

ΕΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ, ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΣΤΕΡΕΟΙ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ

Κινητικά πρότυπα καταλυτικών αντιδράσεων

Παράδειγμα 6.1:

Μηχανισμός (α)



Παρασκευή Παναγιωτοπούλου, Τεχνική Χημικών και Βιοχημικών Διεργασιών