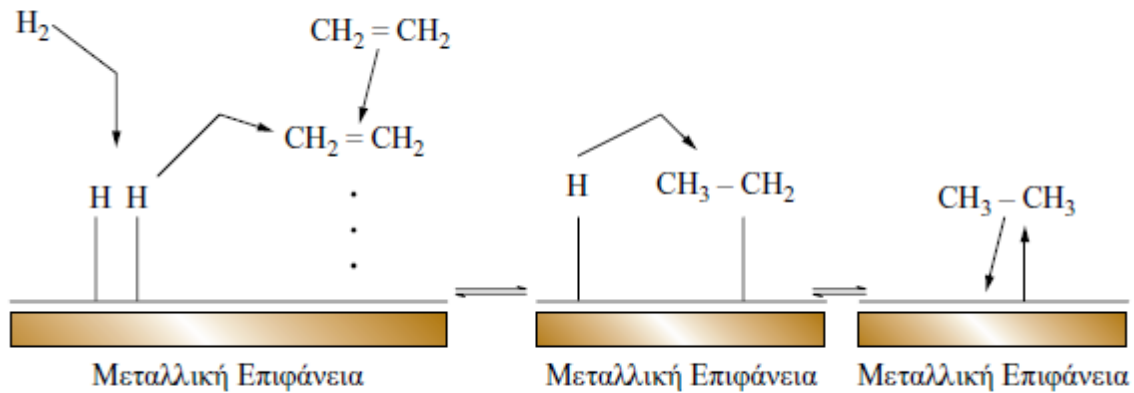


# Η ετερογενής καταλυτική δράση στα μέταλλα

Τα μέταλλα των στοιχείων μετάπτωσης καταλύουν συνήθως:

- την υδρογόνωση ακόρεστων υδρογονανθράκων
- την υδρογόνωση του CO προς πλήθος βιομηχανικών προϊόντων
- την υδρογόνωση του αζώτου προς αμμωνία
- Την ατμοαναμόρφωση του φυσικού αερίου (μεθανίου), υδρογονανθράκων, αλκοολών (αιθυλικής, μεθυλικής αλκοόλης, γλυκερίνης ) και σακχάρων για παραγωγή υδρογόνου
- Ορισμένοι μεταλλικοί καταλύτες καταλύουν και αντιδράσεις μερικής οξείδωσης

# Υδρογόνωση του αιθυλενίου



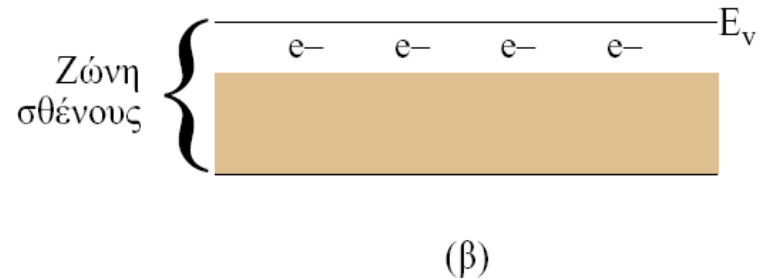
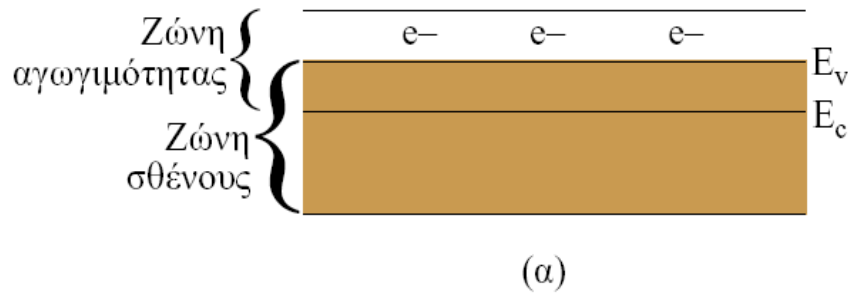
# Πειραματικές παρατηρήσεις

- Η καταλυτική δραστικότητα ακολουθεί μια ηφαιστειοειδή τάση κατά μήκος μιας σειράς, έστω της πρώτης, των στοιχείων μετάπτωσης (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu).
- Τα τρία πρώτα στοιχεία δεν παρουσιάζουν πρακτικά καταλυτική δραστικότητα. Από εκεί και πέρα η δραστικότητα αυξάνεται προοδευτικά, μεγιστοποιείται στο κοβάλτιο και στη συνέχεια μειώνεται πηγαίνοντας από το κοβάλτιο προς το χαλκό.
- Η θερμότητα που εκλύεται κατά την προσρόφηση, τόσο για το υδρογόνο όσο και για το αιθυλένιο μειώνεται μονότονα καθώς προχωρούμε από το σκάνδιο στο χαλκό.

# Αρχή του Sabatier

Η εκδήλωση υψηλής καταλυτικής δραστηριότητας συνδέεται με ενδιάμεσες τιμές θερμοτήτων ρόφησης, δηλαδή με μέτρια ένταση της προσρόφησης.

# Θεωρία της ζώνης



- Η ανώτερη κατειλημμένη στάθμη (εκεί που τελειώνει το γραμμοσκιασμένο τμήμα) ονομάζεται ενέργεια Fermi,  $E_f$ .
- Η ενέργεια FERMI μειώνεται καθώς πηγαίνουμε από το σκάνδιο στο χαλκό  
Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu

# Ενέργεια FERMI και θερμότητα προσρόφησης

- κατά την αλληλεπίδραση που συνοδεύει τη διασπαστική προσρόφηση του υδρογόνου έχουμε μεταφορά ηλεκτρονικής πυκνότητας από το επίπεδο FERMI στα  $1s$  τροχιακά των ατόμων υδρογόνου προκειμένου να αποκτήσουν τη σταθερότερη δομή  $1s^2$ .
- όσο μειώνεται η ενέργεια FERMI τόσο δυσκολεύεται η μεταφορά ηλεκτρονικής πυκνότητας από το επίπεδο FERMI στα τροχιακά  $1s$  των ατόμων υδρογόνου, επομένως τόσο ασθενέστερη γίνεται η προσρόφηση του υδρογόνου.

# Η υδρογόνωση το CO: αέριο σύνθεσης.

- Σημαντικά βιομηχανικά προϊόντα που παράγονται από το αέριο σύνθεσης.

- **Μεθανοποίηση**

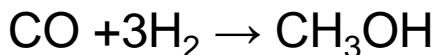
- $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$

- **Παραγωγή υδρογονανθράκων**

- **(συνθετικής βενζίνης) κατά Fischer Tropsch π.χ.**

- $2\text{CO} + 5\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$
- $3\text{CO} + 7\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8 + 3\text{H}_2\text{O}$
- $4\text{CO} + 9\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_{10} + 4\text{H}_2\text{O}$
- $6\text{CO} + 12\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12} + 6\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$

- **Σύνθεση της μεθανόλης**



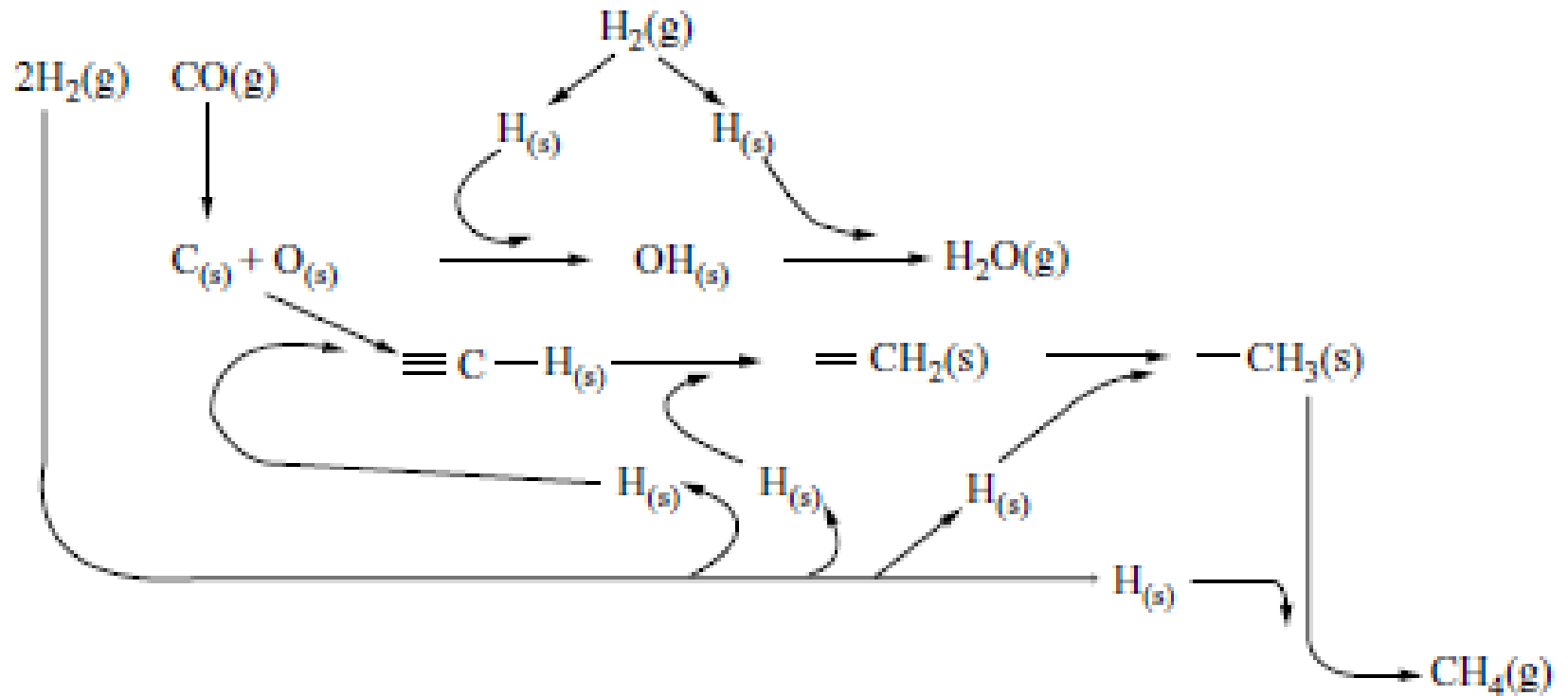
- $\text{Cu}/\text{ZnO}$  ή  $\text{Pd}/\text{CrO}_3$

Διαπαστική ( σκιασμένη περιοχή) ή μοριακή (λευκή περιοχή ) προσρόφηση του CO

Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
W	Re	Os	Ir	Pt	Au



# Ο μηχανισμός της αντίδρασης μεθανοποίησης.

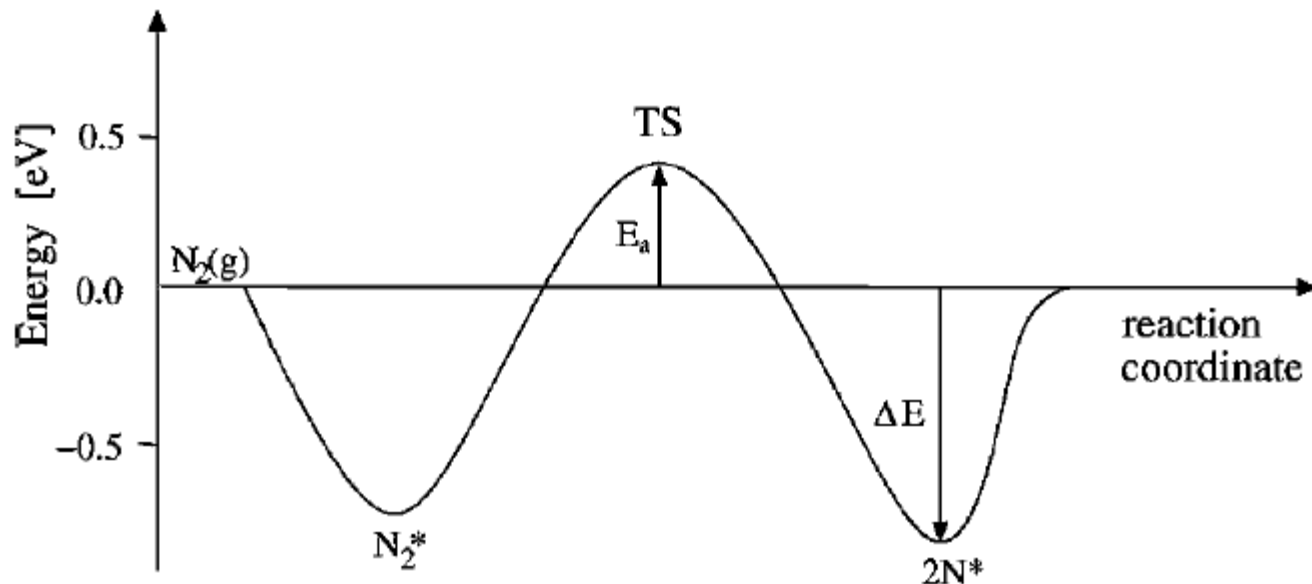


Καταλυτική σύνθεση της αμμωνίας:  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$ .

- $\text{N}_2 + 2\text{S} \rightarrow 2(\text{N}---\text{S})$
- $\text{H}_2 + 2\text{S} \rightarrow 2(\text{H}---\text{S})$
- $(\text{N}---\text{S}) + (\text{H}---\text{S}) \rightarrow (\text{NH}---\text{S}) + \text{S}$
- $(\text{NH}---\text{S}) + (\text{H}---\text{S}) \rightarrow (\text{NH}_2---\text{S}) + \text{S}$
- $(\text{NH}_2---\text{S}) + (\text{H}---\text{S}) \rightarrow \text{NH}_3 + 2\text{S}$

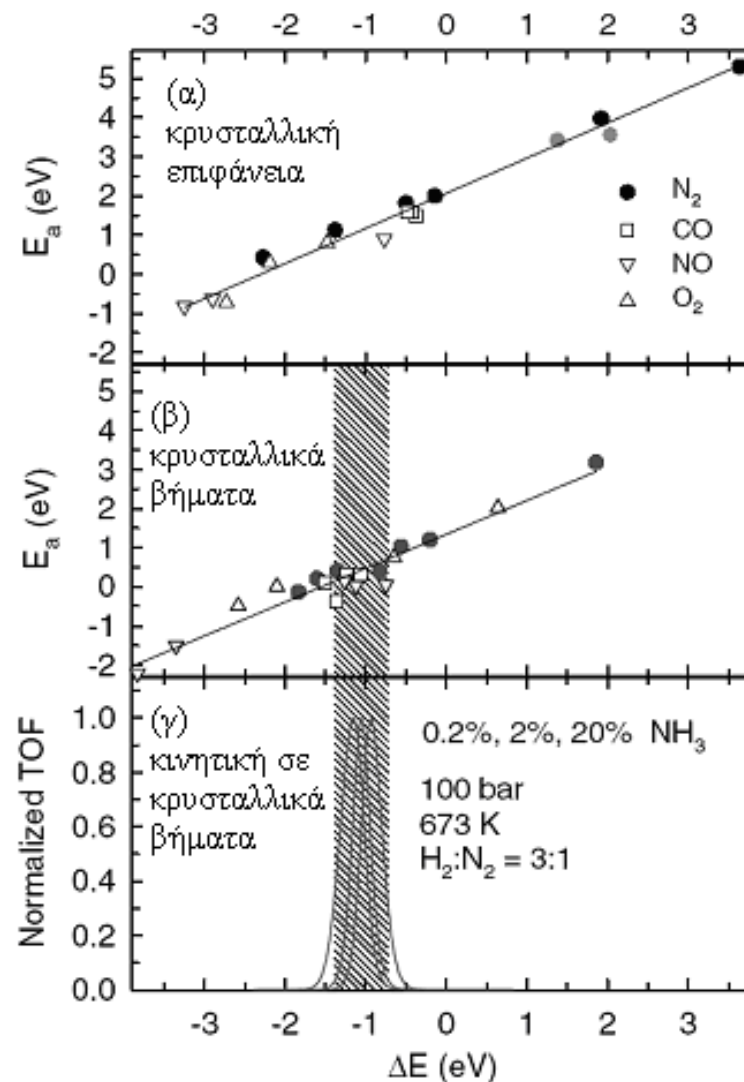
# Ένταση και έκταση της προσρόφησης

- Η ένταση της προσρόφησης προσδιορίζεται από την ενέργεια (θερμότητα) χημειρόφησης
- Η έκταση της προσρόφησης προσδιορίζεται από την ενέργεια **ενεργοποίησης** της χημειορόφησης



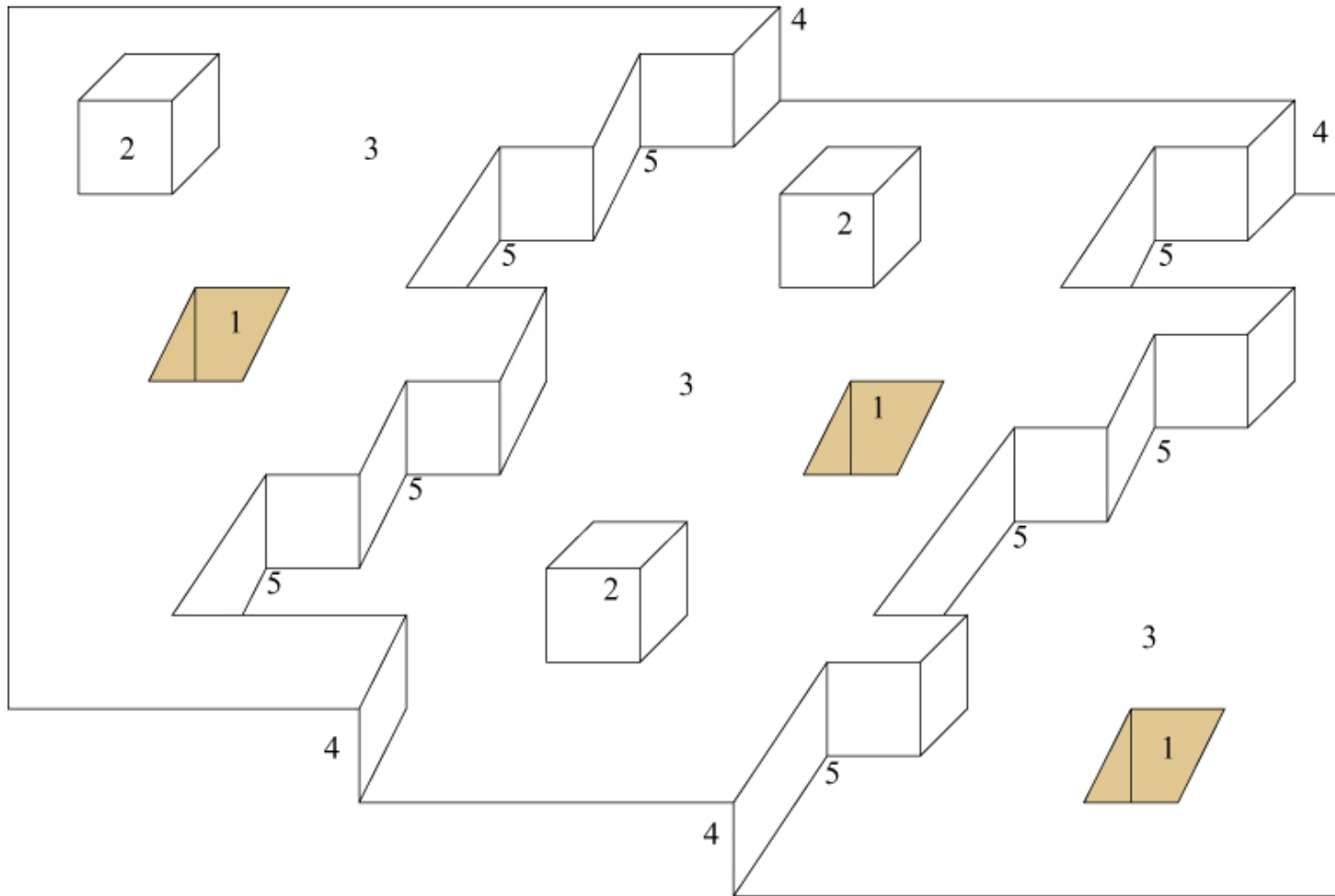
Υπολογισμένο διάγραμμα δυναμικής ενέργειας για τη διασπαστική χημειορόφηση του  $N_2$  στην επιφάνεια Ru

# Σχέση ανάμεσα στην ενέργεια χημιορρόφησης και στην ενέργεια ενεργοποίησης της χημιορρόφησης



αναπαράσταση μεταλλικής επιφάνειας: κενές θέσεις (1), προσροφημένα άτομα (2), τaráτσες (3), βήματα(4)

και εσοχές (5).



# περιοχή υψηλής δραστικότητας.

- $\Delta E(-1,4 \text{ έως } -0,8 \text{ eV}) \rightarrow E_a(0,0-1,0 \text{ eV})$
- Καταλυτική σύνθεση της αμμωνίας:
- $\Delta E$  για την προσρόφηση του  $N_2$       $-1,38\text{eV}$  για το Fe.  
    $-0,50\text{eV}$  για το Ru.
- Αντίδραση Fischer-Tropsch:
- $\Delta E$  για την προσρόφηση του CO: {Co ( $-1,24 \text{ eV}$ ), Rh ( $-1,06 \text{ eV}$ ) και Ru( $-1,37 \text{ eV}$ )}.
- Αντίδραση αναγωγής του NO προς  $N_2$  στους καταλύτες αυτοκινήτων:  
Προσρόφηση του NO: {Pd ( $-0,77\text{eV}$ ), Pt( $-1,26\text{eV}$ ), Rh ( $-1,26\text{eV}$ )}.

## Σχέση ανάμεσα στην ενέργεια χημειορρόφησης και στην διαφορά ( $E_d - E_f$ )

- κατά τη διασπαστική χημειορρόφηση ενός διατομικού μορίου, για παράδειγμα του αζώτου, τα p τροχιακά του προσροφούμενου ατόμου ( $N: 1s^2, 2s^2, 2p^3$ ) αλληλεπιδρούν με d-κενές αντιδεσμικές στάθμες των στοιχείων μετάπτωσης προάγοντας τη μεταφορά ηλεκτρονιακής πυκνότητας από το N προς τον επιφανειακό δεσμό.
- $E_d < E_f \rightarrow (E_d - E_f) < 0$
- όσο γίνεται πιο αρνητική, τόσο λιγότερες αντιδεσμικές στάθμες, κενές από ηλεκτρόνια, βρίσκονται μέσα στη ζώνη σθένους- αγωγιμότητας (πάνω από το επίπεδο Fermi) και επομένως τόσο μικρότερη είναι η ενέργεια χημειορρόφησης.

