

ΚΑΤΑΛΥΣΗ

Μαθήματα προπτυχιακού επιπέδου

Αλέξης Λυκουργιώτης

Χρήστος Κορδούλης

*Πανεπιστήμιο Πατρών
Τμήμα Χημείας*

Πάτρα 2010

Πρόλογος

Γράψαμε το κείμενο αυτό για να βοηθήσουμε τους προπτυχιακούς φοιτητές του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Πατρών να παρακολουθήσουν το εξαμηνιαίο μάθημα “Κατάλυση”. Βασική μας επιδίωξη ήταν να συμπεριλάβουμε όλες τις βασικές πτυχές της επιστήμης της Κατάλυσης. Η ανάπτυξη των θεμάτων που αναφέρονται στα περιεχόμενα γίνεται εστιάζοντας στο ουσιώδες και παραλείποντας λεπτομέρειες που θα μπορούσε να διαβάσει κανείς σε εκτενέστερα βιβλία μεταπτυχιακού επιπέδου. Μας ενδιαφέρουν, πρωτίστως, οι βασικές έννοιες που σχετίζονται με τους καταλύτες και τις καταλυτικές αντιδράσεις. Θεωρούμε ότι το βιβλίο θα μπορούσε να βοηθήσει φοιτητές ή απόφοιτους και άλλων τμημάτων θετικής κατεύθυνσης να αποκτήσουν μια πρώτη εικόνα, ελπίζουμε σωστή, για τον κόσμο των καταλυτών και των καταλυτικών αντιδράσεων.

Η ύλη ταξινομείται σε 15 κεφάλαια. Το πρώτο εισαγωγικό κεφάλαιο ακολουθούν τρία κεφάλαια που καλύπτουν το πεδίο της ‘ομογενούς-μοριακής’ κατάλυσης. Ακολουθούν τέσσερα κεφάλαια που καλύπτουν το πεδίο της ‘ετερογενούς-επιφανειακής’ κατάλυσης. Τα επόμενα τρία κεφάλαια είναι αφιερωμένα στη δομή και την παρασκευή των στερεών καταλυτών, ενώ τα δύο επόμενα κεφάλαια αναφέρεται στο χαρακτηρισμό τους. Στα δύο τελευταία κεφάλαια μας απασχολεί ο προσδιορισμός των παραμέτρων με τις οποίες εκτιμάμε την καταλυτική δραστικότητα και εκλεκτικότητα, η προσρόφιση και η χημική κινητική.

Ευχαριστούμε θερμά την κυρία Λυδία Αποστολάκη για την επιμελημένη δακτυλογράφηση των κειμένων.

Περιεχόμενα

	Σελίδα
1. Εισαγωγή	1
2. Κατάλυση σε διαλύματα οξέων και βάσεων	6
3. Κατάλυση σε διαλύματα των στοιχείων μετάπτωσης	14
4. Ενζυμική κατάλυση	20
5. Επιφανειακή οξειδοβασική κατάλυση	30
6. Η καταλυτική δράση των οξειδίων των στοιχείων μετάπτωσης: αντιδράσεις μερικής οξείδωσης	37
7. Η ετερογενής καταλυτική δράση στα μέταλλα	42
8. Η ετερογενής καταλυτική δράση των σουλφιδίων	56
9. Οι στερεοί καταλύτες	62
10. Παρασκευή μη στηριγμένων καταλυτών και φορέων	81
11. Παρασκευή στηριγμένων καταλυτών	97
12. Προσδιορισμός των γεωμετρικών χαρακτηριστικών των στερεών καταλυτών	102
13. Προσδιορισμός των χημικών χαρακτηριστικών των στερεών καταλυτών	109
14. Προσδιορισμός των κινητικών παραμέτρων: εργαστηριακοί καταλυτικοί αντιδραστήρες	123
15. Επιφανειακή κινητική	132
Βιβλιογραφία	141

Εισαγωγή

Ορισμός

Όπως γνωρίζετε **κατάλυση** είναι το φαινόμενο κατά το οποίο ορισμένες ουσίες, που τις ονομάζουμε καταλύτες, μεταβάλλουν το ρυθμό μιας χημικής αντίδρασης, κατά κανόνα τον αυξάνουν, χωρίς οι ίδιες να καταναλίσκονται και χωρίς να μεταβάλλουν το σημείο της χημικής ισορροπίας που προβλέπεται από τη χημική θερμοδυναμική κάτω από ορισμένες συνθήκες.

Έκταση εφαρμογών

Μπορείτε να συναντήσετε το καταλυτικό φαινόμενο σχεδόν παντού όπου γίνονται χημικές, ή βιοχημικές αντιδράσεις, στη φύση ή στη βιομηχανία. Οι καταλύτες δρουν σε ορισμένες περιπτώσεις σε συνδυασμό με τη φωτεινή ακτινοβολία ή το ηλεκτρικό ρεύμα. Μπορεί να είναι απλά ιόντα, σύμπλοκα ιόντα, μεγάλα μόρια, (π.χ. ένζυμα) ή ανόργανα στερεά (μέταλλα, οξειδία, σουλφίδια κ.α.) με πολύ ειδική σύσταση και δομή. Υπάρχουν εκατοντάδες καταλύτες, ενώ χιλιάδες αντιδράσεις διεξάγονται με τη βοήθεια καταλυτών. Ορισμένοι είναι τόσο εξειδικευμένοι που επιταχύνουν μόνο μια συγκεκριμένη αντίδραση, ενώ άλλοι επιταχύνουν μεγάλο αριθμό αντιδράσεων. Το 90% των χημικών βιομηχανιών χρησιμοποιεί καταλύτες. Οι καταλύτες χρησιμοποιούνται επίσης για την αντιμετώπιση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, τη βελτίωση της ποιότητας παραδοσιακών καυσίμων και την παραγωγή εναλλακτικών καυσίμων.

Ομογενής και ετερογενής κατάλυση

Διακρίνουμε την κατάλυση σε **ομογενή** και σε **ετερογενή**. Στην πρώτη, καταλύτης και αντιδρώσες ουσίες βρίσκονται στην ίδια φάση, συνήθως μέσα σε διαλύματα. Στη δεύτερη, ο καταλύτης είναι συνήθως στερεό σώμα, ενώ οι αντιδρώσες ουσίες βρίσκονται στην υγρή ή στην αέρια φάση. Επειδή στην περίπτωση αυτή η αντίδραση διεξάγεται **στην επιφάνεια** του στερεού, η ετερογενής κατάλυση ονομάζεται και **επιφανειακή κατάλυση**. Στην ομογενή κατάλυση ο καταλύτης είναι κάποιο καλά καθορισμένο είδος (μόριο, ιόν, σύμπλοκο ιόν, ένζυμο), ενώ στην ετερογενή η καταλυτική δράση εκδηλώνεται σε ορισμένες μόνο θέσεις της καταλυτικής επιφάνειας, τις **δραστικές θέσεις**, των οποίων η συγκέντρωση, και πολύ περισσότερο η φύση, πολύ δύσκολα προσδιορίζονται. Η αύξηση του ρυθμού των αντιδράσεων που πετυχαίνουμε χρησιμοποιώντας καταλύτες είναι πολλές φορές πάνω από

10^{10} φορές.

Απόδοση ισορροπίας και πραγματική απόδοση

Καθώς δεν μπορείτε σε μια διεργασία, χρησιμοποιώντας κάποιοι καταλύτη, να ξεπεράσετε την **απόδοση ισορροπίας** της αντίστοιχης αντίδρασης, φθάνετε απλώς πολύ γρήγορα σ' αυτή, θα πρέπει να εκτιμήσετε αν σας συμφέρει να δουλέψετε κάτω από συνθήκες που συνδέονται με συγκεκριμένη τιμή σταθεράς **χημικής ισορροπίας** ή πρέπει να τις αλλάξετε. Η επιλογή, ωστόσο, δεν είναι πάντοτε εύκολη. Πάρτε για παράδειγμα μια εξώθερμη αντίδραση. Για να πετύχετε υψηλή **απόδοση ισορροπίας** πρέπει να δουλέψετε σε όσο γίνεται χαμηλότερη θερμοκρασία, αλλά η μείωση της θερμοκρασίας επιφέρει μείωση του ρυθμού της αντίδρασης. Επομένως, πρέπει να βρείτε κάποιοι καταλύτη που να επιταχύνει σημαντικά την αντίδραση σ' αυτή τη χαμηλή θερμοκρασία. Αν αυτό δεν είναι εφικτό, θα πρέπει να αυξήσετε κάπως τη θερμοκρασία στοχεύοντας σε μια βέλτιστη τιμή που συμβιβάζει τις απαιτήσεις για υψηλό ρυθμό με τις απαιτήσεις για υψηλή απόδοση και οδηγεί, εν τέλει, σε όσο γίνεται μεγαλύτερη **πραγματική απόδοση**.

Καταλυτικός κύκλος

Σήμερα είναι απολύτως αποδεδειγμένο ότι οι καταλύτες συμμετέχουν στις αντιδράσεις που καταλύουν. Δεν καταναλίσκονται, όπως τα αντιδρώντα, επειδή ενώ σε κάποιο στάδιο σχηματίζουν ασταθή ενδιάμεσα με τις αντιδρώσες ουσίες, τα ενδιάμεσα αυτά διασπώνται σε επόμενο στάδιο απελευθερώνοντας τον καταλύτη. Αυτός μπορεί τότε να σχηματίσει και πάλι ένα ασταθές ενδιάμεσο με ένα άλλο μόριο αντιδρώσας ουσίας κ.ο.κ, συνεχίζοντας έτσι την καταλυτική του δράση. Επομένως, ένα μόριο καταλύτη ή μια δραστική θέση 'αντιδρά' με έναν τεράστιο αριθμό μορίων. Μια πολύ βολική αναπαράσταση μιας καταλυτικής αντίδρασης επιτυγχάνεται χρησιμοποιώντας τον **καταλυτικό κύκλο**. Αυτός απεικονίζει μια κλειστή αλληλουχία των ενδιάμεσων σταδίων από τα οποία περνάει η χημική αντίδραση. Η περιφέρεια του κύκλου διαγράφεται από τα βέλη των ενδιάμεσων σταδίων, τα ασταθή ενδιάμεσα και τον καταλύτη. Σε κάποιο στάδιο ο καταλύτης αντιδρά με κάποια από τις ουσίες, ενώ σε κάποιο άλλο αποδεσμεύεται έτοιμος να συνεχίσει τη δράση του. Στα επόμενα δύο κεφαλαία θα συναντήσετε μερικά παραδείγματα καταλυτικών κύκλων [σελ. 6, 9, 10, 11 και 15].

Δραστηκότητα

Η ικανότητα κάποιου καταλύτη να αυξάνει το ρυθμό μιας αντίδρασης ονομάζεται **καταλυτική δραστηκότητα**. Το πιο απλό μέτρο καταλυτικής δραστηκότητας είναι η **μετατροπή**. Για μια αντιδρώσα ουσία A ορίζεται ως

$$X_A = \frac{n_{A_0} - n_A}{n_{A_0}} \quad (1.1)$$

Με n_{A_0} και n_A συμβολίζουμε αντίστοιχα, τον αριθμό των mol της ουσίας A σε χρόνο $t = 0$ και $t = t$ με την προϋπόθεση ότι η αντίδραση γίνεται σε ένα δοχείο στο οποίο δεν προστίθεται ή αφαιρείται αντιδρών ρευστό κατά τη διάρκειά της. Εάν υποθέσετε ότι η αντίδραση γίνεται κάτω από σταθερό όγκο (κλειστό δοχείο σταθερού όγκου ή αντιδράσεις στην υγρή φάση), μπορείτε να διαιρέσετε τον αριθμό των mol με τον όγκο και να τα μετατρέψετε σε συγκεντρώσεις.

$$X_A = \frac{C_{A_0} - C_A}{C_{A_0}} \quad (1.2)$$

Από τις εξισώσεις ορισμού προκύπτει ότι η μετατροπή είναι καθαρός αριθμός που παίρνει τιμές από 0 έως 1.

Μπορείτε να εκτιμήσετε την καταλυτική δραστηριότητα προσδιορίζοντας το ρυθμό με τον οποίο καταστρέφεται κάποιο αντιδρών ή παράγεται κάποιο προϊόν ή το ρυθμό της αντίδρασης. Επειδή όμως γενικά ο ρυθμός εξαρτάται από την 'ποσότητα' του καταλύτη, για να εκτιμήσουμε την *εγγενή* καταλυτική δραστηριότητα πρέπει να προσδιορίσουμε έναν ανηγμένο ρυθμό.

$$r_{\text{ανηγ.}} = A \cdot \frac{d(n_i - n_i^0)}{v_i \cdot dt} \cdot (\text{μόρια } i) \cdot \text{s}^{-1} \cdot (\text{μονάδες της σταθεράς } A) \quad (1.3)$$

Με n_i , n_i^0 , v_i συμβολίζουμε, αντίστοιχα, τον αριθμό των mol της ουσίας i που αντιδρούν σε χρόνο $t = t$, $t = 0$ και τον στοιχειομετρικό της συντελεστή. Αυτός παίρνει θετικές τιμές όταν το i αντιστοιχεί σε προϊόν και αρνητικές όταν αντιστοιχεί σε αντιδρών. Ο δεύτερος παράγοντας του δεξιού μέλους παριστάνει το ρυθμό της αντίδρασης. Ο παράγοντας αναγωγής, A , έχει διάφορες μορφές, ανάλογα με το τι γνωρίζουμε για τον καταλύτη. Αν απλώς γνωρίζουμε το βάρος ή την επιφάνειά του, όπως συνήθως συμβαίνει με τους στερεούς καταλύτες, τότε το A είναι αντίστοιχα το αντίστροφο του βάρους ή της επιφάνειας του καταλύτη. Αν όμως γνωρίζουμε τον αριθμό των δραστικών θέσεων (S) ή τον αριθμό των μορίων του καταλύτη, όπως στην ομογενή κατάλυση, τότε το A γίνεται αντίστοιχα N_A/S , $N_A/(\text{μόρια καταλύτη})$, όπου με N_A συμβολίζουμε τον αριθμό του Avogadro. Στις περιπτώσεις αυτές ο ανηγμένος ρυθμός ονομάζεται *συχνότητα αναστροφής* και συμβολίζεται με N .

Εκλεκτικότητα

Όπως γνωρίζετε, εκτός από τις απλές αντιδράσεις που περιγράφονται από μια μόνο εξίσωση ρυθμού, έχουμε και τις πολύπλοκες αντιδράσεις που περιγράφονται από περισσότερες από μια εξισώσεις ρυθμού. Μπορείτε να θεωρήσετε τις αντιδράσεις αυτές ως συνδυασμούς

παράλληλων ($A \rightarrow B, A \rightarrow \Gamma$) ή διαδοχικών κινητικών σχημάτων ($A \rightarrow B \rightarrow \Gamma$). Η ικανότητα κάποιου καταλύτη να επιταχύνει επιλεκτικά την παραγωγή κάποιου προϊόντος στις πολύπλοκες αντιδράσεις ονομάζεται **εκλεκτικότητα**. Από βιομηχανική άποψη το πιο σημαντικό χαρακτηριστικό ενός καταλύτη είναι η εκλεκτικότητά του. Ολόκληρη η κατάλυση θα μπορούσε να ορισθεί ως η τέχνη της ρύθμισης της εκλεκτικότητας αναφορικά με τις πολύπλοκες αντιδράσεις. Για να εκτιμήσουμε την ικανότητα κάποιου καταλύτη να επιταχύνει την αντίδραση ως προς μια ορισμένη κατεύθυνση, έστω ως προς την παραγωγή του B στα παραπάνω σχήματα, χρησιμοποιούμε την παράμετρο Y_B , που ονομάζεται **εκλεκτικότητα** ως προς το B και ορίζεται από τη σχέση

$$S_B = \frac{C_B}{C_{A_0} - C_A} \quad (1.4)$$

Πολλές φορές χρησιμοποιούμε και την παράμετρο

$$Y_B = S_B \cdot X_A = \frac{C_B}{C_{A_0}} \quad (1.5)$$

που ονομάζεται **απόδοση** ως προς B.

Καταλυτική απενεργοποίηση

Παρά το ότι οι καταλύτες δεν καταναλίσκονται κατά τις καταλυτικές διεργασίες,, δεν μπορούν να χρησιμοποιούνται επ' άπειρον παραμένοντας αναλλοίωτοι. Ο χρόνος που μπορεί να λειτουργεί ένας στερεός καταλύτης ποικίλλει από λίγα δευτερόλεπτα έως αρκετά χρόνια. Υπάρχουν τρεις αιτίες για τις οποίες απενεργοποιούνται προοδευτικά οι στερεοί καταλύτες.

Η πρώτη είναι η **εκλεκτική δηλητηρίαση**, δηλαδή η δηλητηρίαση των δραστικών θέσεων από ορισμένες ουσίες, όπως ενώσεις του θείου, του αζώτου, του μολύβδου και των αλογόνων, που βρίσκονται στην τροφοδοσία και που προσροφώνται εκλεκτικά και έντονα στις δραστικές θέσεις εμποδίζοντας τις να δράσουν καταλυτικά. Η δεύτερη αιτία είναι αυτό που ονομάζουμε **μη εκλεκτική δηλητηρίαση**. Συνίσταται στη φυσική εναπόθεση ανθρακούχων υπολειμμάτων (*κωκ*) πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη, τα οποία κυρίως παράγονται κατά τις καταλυτικές αντιδράσεις στις οποίες συμμετέχουν υδρογονάνθρακες. Τα ανθρακούχα υπολείμματα είναι κυρίως πολυπυρηνικοί υδρογονάνθρακες πολύ φτωχοί σε υδρογόνο. Τρίτη αιτία καταλυτικής απενεργοποίησης είναι η **συγκόλληση σωματιδίων** στερεού καταλύτη, που έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της δραστικότητας του επιφάνειας.

Ένας καταλύτης που έχει υποστεί απενεργοποίηση εξαιτίας εναπόθεσης κωκ αναγεννάται σχετικά εύκολα με καύση του επιφανειακού κωκ σε ρεύμα αέρα /αζώτου κάτω από σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες. Δυσκολότερη είναι η αναγέννηση καταλύτη που έχει υποστεί εκλεκτική δηλητηρίαση των δραστικών θέσεων και ακόμη δυσκολότερη, όταν έχει χάσει

μέρος της καταλυτικής του δραστηκότητας εξαιτίας της συγκόλλησης. Συνήθως η αναγέννηση των στερεών καταλυτών μετά από μη δηλητηρίαση γίνεται στις ίδιες εγκαταστάσεις που χρησιμοποιούνται για την καταλυτική διεργασία.

Αλλά και ο χρόνος ζωής των ομογενών καταλυτών, που κατά κανόνα δρουν μέσα σε διαλύματα, δεν είναι άπειρος. Παράπλευρες αντιδράσεις του καταλύτη με ουσίες που είτε βρίσκονται μέσα στον αντιδραστήρα είτε παράγονται κατά τη διάρκεια της καταλυτικής αντίδρασης οδηγούν στη μείωση της συγκέντρωσης του καθώς τον μετατρέπουν σε ανενεργό ουσία. Είναι επομένως αναγκαίο να ανακτήσουμε την ουσία αυτή και να συνθέσουμε πάλι τον καταλύτη, σε ξεχωριστό αντιδραστήρα.

Οι καταλύτες μεταβάλλουν τους μηχανισμούς και τις εξισώσεις ρυθμού των αντιδράσεων

Καθώς οι καταλύτες συμμετέχουν στις χημικές αντιδράσεις, σχηματίζοντας ασταθή ενδιάμεσα, μεταβάλλουν τις πορείες των αντιδράσεων καθιστώντας τις πιο περίπλοκες. Η μεταβολή του μηχανισμού της αντίδρασης, εξαιτίας της καταλυτικής δράσης, αντανακλάται πρωτίστως στην εξίσωση ρυθμού που περιγράφει την κινητική της αντίδρασης. Για παράδειγμα, η μη καταλυτική διάσπαση του υπεροξειδίου του υδρογόνου ($2\text{H}_2\text{O}_{2(l)} \longleftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(l)} + \text{O}_{2(g)}$) ακολουθεί την εξίσωση ρυθμού

$$r = k \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]^2, \quad (1.6)$$

ενώ όταν καταλύεται από ιόντα Γ ακολουθεί την εξίσωση ρυθμού

$$r = k \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] \cdot [\text{I}^-] \quad (1.7)$$

Παρά το ότι οι καταλύτες μεταβάλλουν τις πορείες των αντιδράσεων καθιστώντας τις περισσότερο περίπλοκες, τελικά αυξάνουν το ρυθμό τους, επειδή τα στάδια μια καταλυτικής πορείας περνάνε μέσα από χαμηλά ενεργειακά φράγματα καθώς συνδέονται με σχετικά μικρές τιμές ενεργειών ενεργοποίησης. Για παράδειγμα, η ενέργεια ενεργοποίησης για την παραπάνω μη καταλυτική αντίδραση προσδιορίστηκε σε 75 kJ mol^{-1} , ενώ η αντίστοιχη τιμή για την καταλυτική αντίδραση σε 57 kJ mol^{-1} . Επειδή ακριβώς η ενέργεια ενεργοποίησης, E_a , βρίσκεται στον εκθετικό όρο της εξίσωσης Arrhenius [$k=A \cdot \exp(-E_a/RT)$], αυτή η εκ πρώτης όψεως μικρή μείωση στην τιμή της έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της τιμής σταθεράς ρυθμού που προσδιορίστηκε στους 22°C κατά πέντε τάξεις μεγέθους

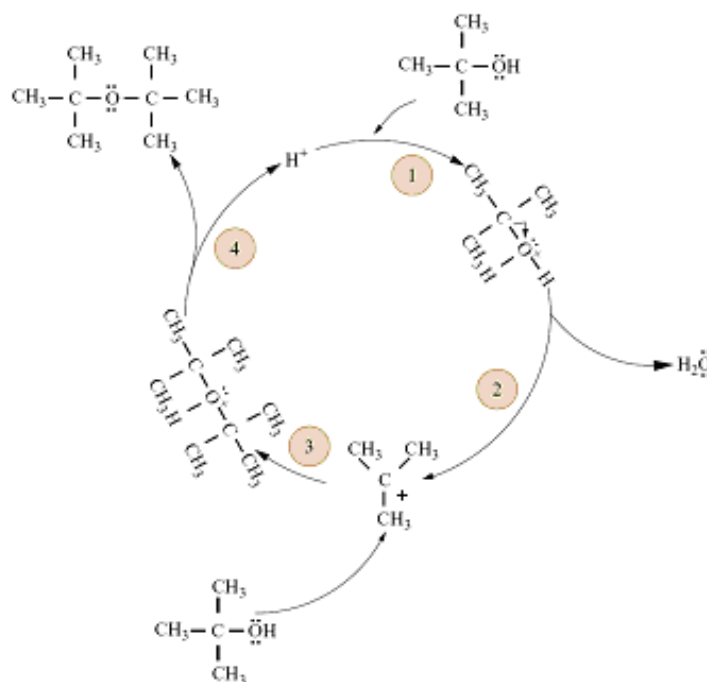
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Κατάλυση σε διαλύματα οξέων και βάσεων

Πρωτονιακή κατάλυση

Από την πρώτη παρατήρηση του Wilhelmy στα 1850 ότι η ιμβερτοποίηση του καλαμοσάκχαρου επιταχύνεται εξαιτίας της παρουσίας οξέων έχει συντελεσθεί τεράστια πρόοδος, έτσι που σήμερα η **πρωτονιακή κατάλυση** να είναι ίσως από την άποψη της κατανόησης, ο πιο εξελιγμένος καταλυτικός κλάδος. Ακριβώς γι' αυτό ο απλούστερος τρόπος για να αρχίσει κανείς τη μελέτη της ομογενούς κατάλυσης είναι να συγκεντρώσει την προσοχή του στην καταλυτική δράση των πρωτονίων στην κατάλυση, δηλαδή, με οξέα σε υδατικά διαλύματα.

Θα δούμε ένα μόνο, πολύ απλό, παράδειγμα: την όξινη αφυδάτωση της τριτοταγούς βουτυλικής αλκοόλης προς αιθέρα



Σχήμα 2.1. Ο καταλυτικός κύκλος που παραστάει την όξινη αφυδάτωση της τριτοταγούς βουτυλικής αλκοόλης προς τον αντίστοιχο αιθέρα.

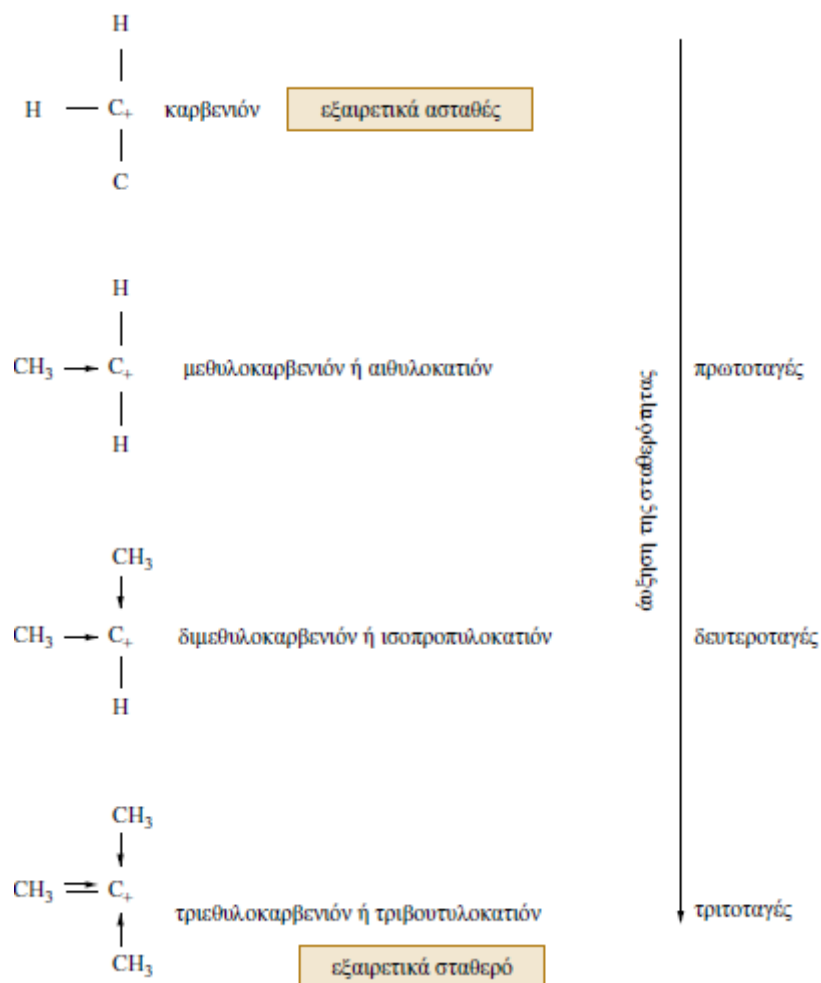
Στο πρώτο στάδιο γίνεται πρωτονίωση της $-\text{OH}$, δηλαδή μιας ομάδας που περιέχει άτομο, εδώ οξυγόνο, με μη δεσμικά ηλεκτρόνια, τα οποία δεσμεύουν το πρωτόνιο. Όπως ίσως

θυμάστε από την Οργανική Χημεία, αυτό το στάδιο το συναντάμε σε πολλές αντιδράσεις που συμμετέχουν ομάδες με άτομα τα οποία διαθέτουν μη δεσμικά ηλεκτρόνια, όπως O, N και S. Το στάδιο αυτό, εδώ οδηγεί στο σχηματισμό του τριτοταγούς βουτυλοξονίου, είναι σχετικά γρήγορο. Γενικά οι πρωτονιώσεις αυτού του τύπου των βάσεων γίνονται με υψηλό ρυθμό.

Στο δεύτερο στάδιο μπορείτε να παρατηρήσετε μια ελαφριά μετατόπιση των δεσμικών ηλεκτρονίων, $C-O^+$, προς το οξυγόνο, που μετατρέπει το βουτυλοξόνιο σε τριμεθυλοκαρβενιόν και H_2O . Κατά τη διάρκεια αυτού του σταδίου τα τροχιακά του κεντρικού ατόμου άνθρακα από sp^3 μετατρέπονται σε sp^2 . Το στάδιο αυτό είναι σχετικά βραδύ. Επομένως καθορίζει το ρυθμό της αντίδρασης. Αυτό ισχύει σε πάρα πολλές περιπτώσεις μηχανισμών όπου σχηματίζονται καρβενιόντα ως ασταθή ενδιάμεσα, όπως οι αφυδατώσεις αλκοολών προς αιθέρες ή αλκένια. Είναι πολύ σημαντικό να κατανοήσετε ότι το στάδιο αυτό δεν θα μπορούσε να γίνει ή θα γινόταν πολύ δύσκολα, αν δεν είχε προηγηθεί η πρωτονίωση της $-OH$. Και αυτό γιατί θα έπρεπε να αποσπασθεί μια πολύ ισχυρή βάση, η $-OH$, αφήνοντας το τριμεθυλο-καρβενιόν, που, όπως όλα τα καρβενιόντα, είναι ένα ισχυρό οξύ. ***Η καταλυτική, λοιπόν, δράση των πρωτονίων, που είναι ο μικρότερος καταλύτης, συνίσταται στο ότι καθιστούν πολύ ευκολότερη την απόσπαση ομάδων που περιέχουν O, S ή N και επομένως το σχηματισμό καρβενιόντων ως ασταθών ενδιάμεσων.***

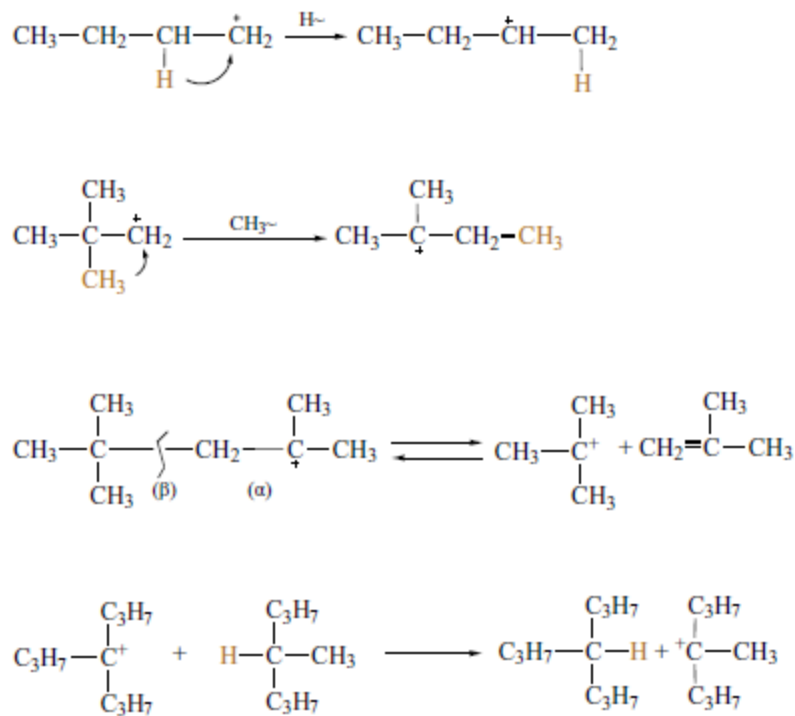
Κατά το τρίτο στάδιο το τριμεθυλο-καρβενιόν υφίσταται πυρηνόφιλη προσβολή από ένα μόριο αλκοόλης, οπότε σχηματίζεται ο πρωτονιωμένος αιθέρας. Κατά τη διάρκεια του σταδίου αυτού τα τροχιακά του κεντρικού ατόμου άνθρακα από sp^2 μετατρέπονται σε sp^3 . Κατά το τέταρτο στάδιο ο πρωτονιωμένος αιθέρας αποβάλλει ένα πρωτόνιο, το οποίο πρωτονιώνει ένα δεύτερο μόριο αλκοόλης κ.ο.κ., συνεχίζοντας την καταλυτική του δράση.

Όπως γνωρίζετε από την οργανική χημεία, τα οξέα καταλύουν παρά πολλές αντιδράσεις, όπως οι αφυδατώσεις αλκοολών προς αλκένια ή αιθέρες, οι αντιδράσεις προσθήκης σε αλκένια ύδατος, αλκοόλης η οξέως που οδηγούν αντιστοίχως σε σχηματισμό αλκολών, αιθέρων η εστέρων, οι αντιδράσεις ισομερισμού, πολυμερισμού και αλκυλίωσης ολεφινών, οι αντιδράσεις αλκυλίωσης αρωματικών υδρογονανθράκων, σκελετικού ισομερισμού και πυρόλυσης παραφινών. Σχεδόν σε όλες αυτές τις περιπτώσεις, όπως και σε πολλές άλλες, η πρωτονίωση του οργανικού μορίου (μια ομάδα, του ολεφινικού διπλού δεσμού, κ.α.) οδηγεί στο σχηματισμό καρβενιόντος. Τα καρβενιόντα είναι λοιπόν κρίσιμα ενδιάμεσα στους περισσότερους μηχανισμούς όξινης κατάλυσης. Η σταθερότητά τους αυξάνεται καθώς αυξάνεται ο αριθμός των αλκυλομάδων που περιβάλλουν τον φορτισμένο άνθρακα. Αυτό συμβαίνει εξαιτίας του επαγωγικού φαινομένου. Δείτε για παράδειγμα το ακόλουθο σχήμα.



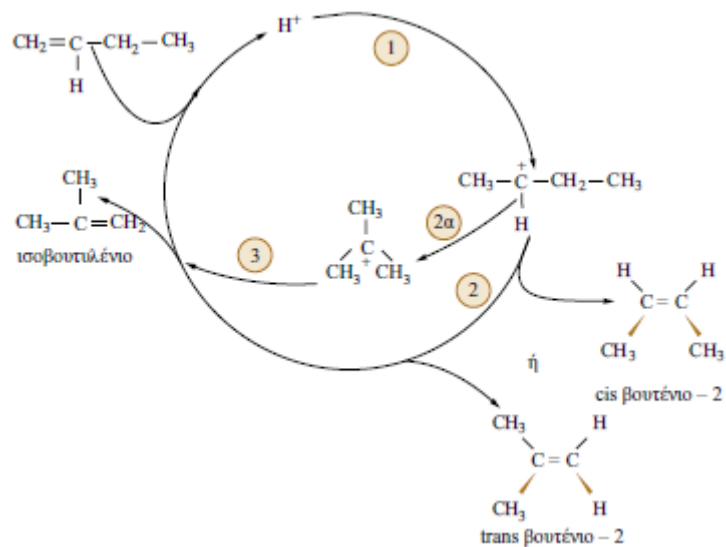
Σχήμα 2.2. Σταθερότητα των καρβενιόντων.

Όταν σχηματισθεί κάποιο καρβενιόν μπορεί να αρχίσει να υφίσταται ταχύτατα διάφορους μετασχηματισμούς γνωστούς από την οργανική χημεία ως μετατόπιση υδριδίου 1,2, μετατόπιση μεθυλίου 1,2 β-διάσπαση και το αντίστροφο της, προκειμένου να μετατραπεί σε σταθερότερο καρβενιόν. Δείτε για παράδειγμα το Σχήμα 2.3



Σχήμα 2.3. Μετασηματισμοί καρβενίωντων (μετατόπιση υδριδίου, μετατόπιση αλκυλίου, β-διάσπαση και το αντίστροφό της).

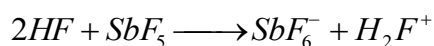
Είναι ακριβώς αυτοί οι μετασηματισμοί που οδηγούν τις αντιδράσεις που καταλύονται από οξέα. Έτσι η μετατόπιση υδριδίου ή αλκυλίου συνδέεται με τις αντιδράσεις όξινου ισομερισμού, η β-διάσπαση με την καταλυτική πυρόλυση, το αντίστροφό της με την καταλύομενη από οξέα αλκυλίωση κ.ο.κ. Δείτε για παράδειγμα το μηχανισμό ενός καταλυτικού ισομερισμού.



Σχήμα 2.4. Μηχανισμός του όξινου ισομερισμού του βουτενίου-1.

Συγκρίνοντας τους καταλυτικούς κύκλους των σχημάτων 2.1 και 2.4 βλέπετε ότι το αρχικό καρβενιόν μπορεί να σχηματισθεί είτε με την απόσπαση μιας εύκολα απομακρυνόμενης ομάδας (π.χ. H₂O) είτε με πρωτονίωση του ολεφινικού δεσμού.

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να υπογραμμίσουμε ότι στις περιπτώσεις που η αντιδρώσα ουσία είναι παραφίνη, η πρωτονίωσή της είναι δύσκολη και χρειάζεται να χρησιμοποιήσουμε κάποιο υπέρ-οξύ. Αυτά είναι ισχυρότατοι δότες πρωτονίων και αποτελούνται από συνδυασμούς οξέων κατά Bronsted και οξέων κατά Lewis. Για παράδειγμα:

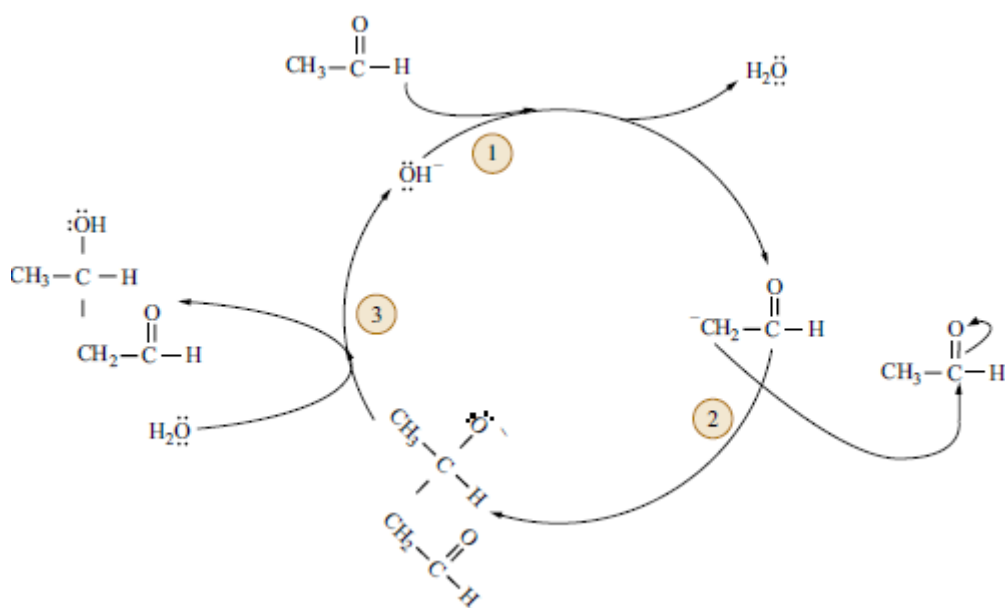


Στις περιπτώσεις αυτές σχηματίζεται πρώτα καρβονιόν, το οποίο στη συνέχεια μετασχηματίζεται σε καρβενιόν. Για παράδειγμα:



Κατάλυση με βάσεις

Αρκετές οργανικές αντιδράσεις καταλύονται από βάσεις. Τυπικά παραδείγματα συνιστούν ορισμένες αντιδράσεις συμπύκνωσης, υδρόλυσης οξειδίων προς αλκοόλες, ιωδιώσεις οργανικών μορίων κ.α. Στις περιπτώσεις αυτές η αντίδραση ξεκινάει με την απόσπαση πρωτονίου από το οργανικό μόριο εξαιτίας της δράσης του 'καταλύτη-βάσης'. Δείτε για παράδειγμα

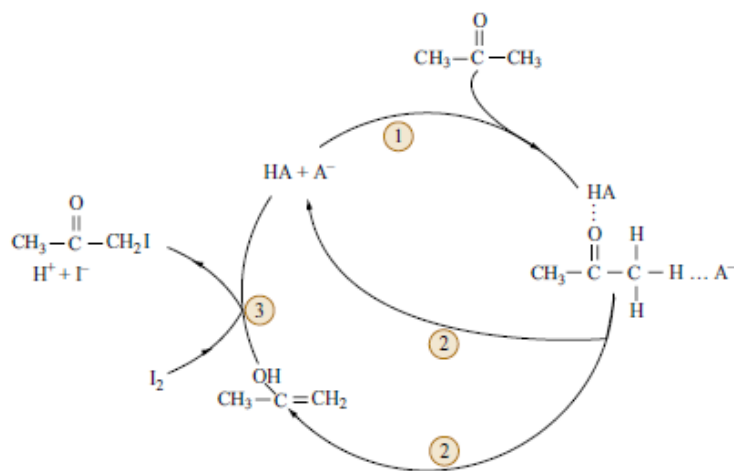


Σχήμα 2.5. Ο βασικός μηχανισμός της αλδοολικής συμπύκνωσης.

Εδώ παρατηρούμε ότι η αντίδραση αρχίζει με την απόσπαση ενός υδρογόνου της μεθυλομάδας, ως πρωτονίου, από το υδροξύλιο. Το σχηματιζόμενο αρνητικό ιόν κάνει στη συνέχεια πυρηνόφιλη προσβολή στον καρβονυλικό άνθρακα ενός δευτέρου μορίου αλδεΐδης. Αυτό είναι αναμενόμενο καθώς η μετατόπιση των ηλεκτρονίων προς το ηλεκτραρνητικότερο καρβονυλικό οξυγόνο δημιουργεί ένα θετικό κέντρο στον άνθρακα. Στο επόμενο στάδιο ένα πρωτόνιο, που προκύπτει από τη διάσταση του νερού, πρωτονιώνει το αρνητικά φορτισμένο ενδιάμεσο, οπότε παράγεται το τελικό προϊόν και αποδεσμεύεται ένα υδροξύλιο που συνεχίζει την καταλυτική του δράση.

Ταυτόχρονη οξεοβασική κατάλυση

Υπάρχουν περιπτώσεις όπου η ίδια αντίδραση καταλύεται τόσο από οξέα όσο και από βάσεις. Στις περιπτώσεις αυτές ακολουθούνται, βέβαια, εντελώς διαφορετικοί μηχανισμοί. Υπάρχουν ακόμη περιπτώσεις όπου μια αντίδραση, για παράδειγμα η ιωδίωση της ακετόνης, καταλύεται ταυτόχρονα τόσο από ένα οξύ, πχ HA, όσο και από τη συζυγή του βάση, A⁻. Στις περιπτώσεις αυτές τα HA και A⁻ προσβάλλουν ταυτόχρονα το οργανικό μόριο σε διαφορετικές θέσεις. Δείτε τον ακόλουθο μηχανισμό.



Σχήμα 2.6. Μηχανισμός της ταυτόχρονης οξεοβασικής ιωδίωσης της ακετόνης.

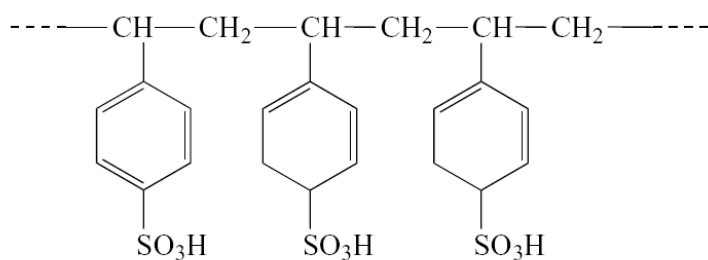
Στην αρχή το αδιάστατο οξύ και η συζυγής του βάση σχηματίζουν ταυτόχρονα δεσμούς υδρογόνου με το καρβονυλικό υδρογόνο και το υδρογόνο της μεθυλομάδας. Στη συνέχεια το καρβονυλικό οξυγόνο πρωτονιόζεται, ανορθώνεται ο καρβονυλικός δεσμός και σχηματίζεται υδροξύλιο. Ταυτόχρονα αποσπάται ένα πρωτόνιο από τη μεθυλομάδα και σχηματίζεται ολεφινικός δεσμός C=C. Αυτά έχουν ως συνέπεια το ανασχηματισμό των HA και A⁻. Τέλος το ιώδιο ιωδιώνει την αλκοόλη.

Ειδική και γενική οξεοβασική κατάλυση / Συνάρτηση οξύτητας

Όταν χρησιμοποιούμε αραιά διαλύματα ισχυρών οξέων ή βάσεων, η συγκέντρωση του αδιάστατου μορίου, οξέος ή βάσεως, είναι αμελητέα. Έτσι, η πρωτονίωση γίνεται μόνο από τα ιόντα H^+ (ακριβέστερα H_3O^+) και η απόσπαση πρωτονίου από τα ιόντα OH^- . Τότε μιλάμε για **ειδική όξινη ή βασική κατάλυση**. Σε τέτοιες περιπτώσεις η καταλυτική δραστηριότητα σχετίζεται ενίοτε γραμμικά με τον αρνητικό λογάριθμο της συγκέντρωσης των ιόντων H^+ ή OH^- , αντιστοίχως. Όταν όμως δουλεύουν με ασθενή οξέα ή βάσεις, τότε δεν γνωρίζουμε ακριβώς τους φορείς της πρωτονίωσης ή της απόσπασης πρωτονίου, γιατί τότε και το αδιάστατο οξύ και η αδιάστατη βάση πρωτονιώνει το οργανικό μόριο ή αποσπά πρωτόνιο αντιστοίχως. Μιλάμε τότε για **γενική όξινη ή βασική κατάλυση**. Στην περίπτωση της γενικής όξινης κατάλυσης η καταλυτική δραστηριότητα σχετίζεται κάποτε γραμμικά με τη **συνάρτηση οξύτητας κατά Hammett**, η οποία εκφράζει την ικανότητα του οξέος να πρωτονιώνει μια αφόρτιστη βάση.

Όξινη κατάλυση σε διαλύματα μακρομορίων

Έχει βρεθεί ότι αντί να χρησιμοποιηθεί κάποιο τυπικό οξύ ως καταλύτης, π.χ. HCl , θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί κάποιο πολυμερές, **όπως το πολυστυρένιο**, του οποίου οι βενζολικοί δακτύλιοι μπορούν εύκολα να σουλφωναθούν, κυρίως σε πάρα θέση, παρέχοντας το πολυστυρένο–σουλφονικό οξύ, ένα υδατοδιαλυτό μακρομόριο του οποίου η ομάδα $-SO_3H$ είναι δότης πρωτονίων



Αυτή η επιλογή έχει το ακόλουθο πλεονέκτημα. Η αλειφατική αλυσίδα του αντιδρώντος οργανικού μορίου, για παράδειγμα του οξικού βουτυλεστέρα που υφίσταται όξινη υδρόλυση, αλληλεπιδρά με την αλειφατική αλυσίδα του μακρομορίου, “όμοια διαλύουν όμοια”. Έτσι λειτουργώντας ως **λειτουργική ομάδα** συγκεντρώνει τα μόρια του οξικού βουτυλεστέρα κοντά στις **δραστικές ομάδες**, $-SO_3H$, διευκολύνοντας την πρωτονίωση τους. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα για το παράδειγμα μας αύξηση του ρυθμού κατά μια τάξη μεγέθους κάτω από τις ίδιες συνθήκες. Αυτή η ιδέα να συνδέουμε δραστικές ομάδες σε μακρομόρια προκειμένου να αυξήσουμε τη δραστηριότητα και την εκλεκτικότητα έχει αποδειχθεί πολύ γόνιμη στην ομογενή κατάλυση. Φαντασθείτε, για παράδειγμα, ότι θα μπορούσατε να τροποποιήσετε

κατάλληλα ένα μακρομόριο με την εισαγωγή όξινων και βασικών ομάδων, με απώτερο στόχο την ανάπτυξη ενός οξεοβασικού καταλύτη.

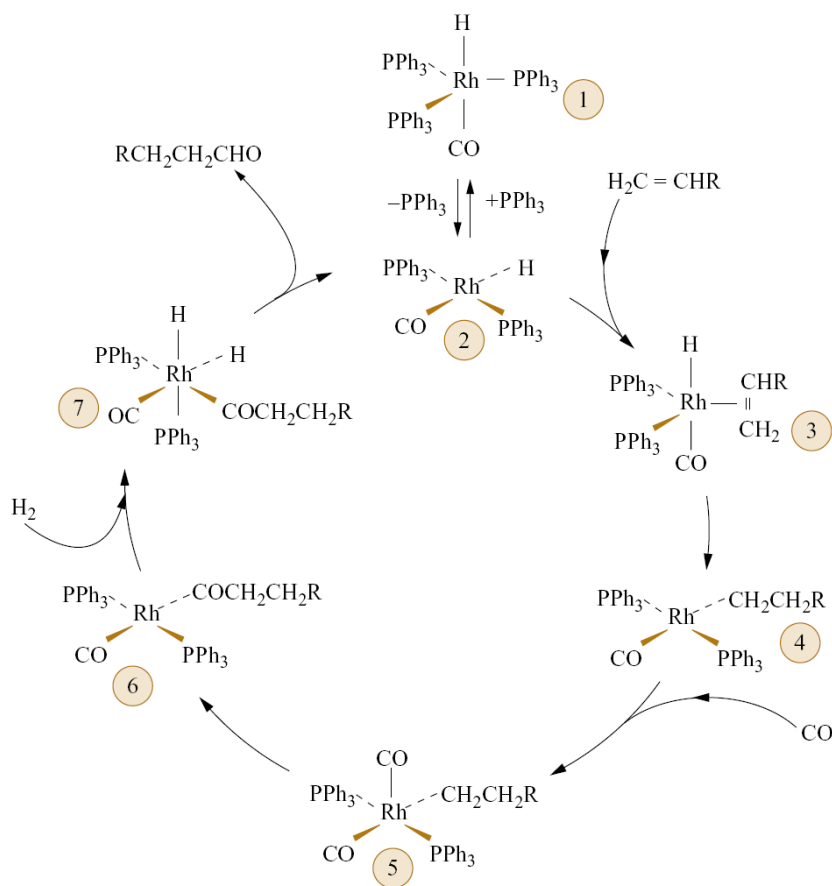
Κατάλυση σε Διαλύματα Συμπλόκων των Στοιχείων Μετάπτωσης

Έκταση εφαρμογών

Τα στοιχεία μετάπτωσης δρουν καταλυτικά σε διαλύματα, κυρίως υπό μορφή συμπλοκών ενώσεων, για πολλές βιομηχανικού ενδιαφέροντος αντιδράσεις, όπως η υδρογονοφορμυλίωση ολεφινών ($RCH=CH_2+H_2+CO \rightarrow RCH_2CH_2CHO$), η καρβονυλίωση (π.χ. $CH_3OH + CO \rightarrow CH_3COOH$ ή $CH_3COOCH_3 + CO \rightarrow CH_3COOCOCH_3$), ο πολυμερισμός και ο ολιγομερισμός των ολεφινών (π.χ. $CH_2=CH_2 \rightarrow$ πολυαιθένιο ή παραφίνη με $C_{10}-C_{18}$). Όλες σχεδόν οι αντιδράσεις γίνονται σε θερμοκρασίες που δεν υπερβαίνουν τους $180^\circ C$ και αυτό δείχνει την υψηλή δραστηριότητα αυτής της κατηγορίας καταλυτών. Καθώς δεν είναι δυνατόν να μελετήσουμε τους μηχανισμούς όλων των αντιδράσεων που καταλύονται από σύμπλοκα των στοιχείων μετάπτωσης θα επιλέξουμε μια μόνο αντίδραση και θα επιχειρήσουμε να σκιαγραφήσουμε τον τρόπο με τον οποίο δρουν καταλυτικά τα σύμπλοκα αυτά.

Υδρογονοφορμυλίωση των ολεφινών

Στο επόμενο σχήμα μπορείτε να δείτε έναν πιθανό καταλυτικό κύκλο για την υδρογονοφορμυλίωση των ολεφινών που καταλύεται από σύμπλοκα του ροδίου. Όπως βλέπετε, στην πραγματικότητα δεν είναι το σύμπλοκο (1) ο καταλύτης αλλά το σύμπλοκο (2). Και αυτό γιατί το (1) μέσα στο διάλυμα που γίνεται η αντίδραση διασπάται αποβάλλοντας έναν υποκατάστατη PPh_3 (τριφαινυλοφωσφίνη, δηλαδή PH_3 όπου τα τρία υδρογόνα έχουν αντικατασταθεί από βενζολικούς δακτυλίους), παρέχοντας έτσι το (2). Κατά το μετασχηματισμό, (1) \rightarrow (2), δεν μεταβάλλεται ο αριθμός οξειδωσης του Rh, γιατί αποβάλλεται ένα ουδέτερο μόριο υποκαταστάτη.



Σχήμα 3.1. Ο καταλυτικός κύκλος που παριστάνει την υδρογονοφορμυλίωση των ολεφινών που καταλύονται από $\text{Rh}[\text{HCO}(\text{PPh}_3)_3]$.

Η αντίδραση, $(1) \rightarrow (2)$, ονομάζεται **διάσπαση υποκαταστάτη** και έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μιας κενής θέσης. Αυτή είναι πολύ χρήσιμη αντίδραση, γιατί με αυτή μετατρέπεται ένα κορεσμένο συντακτικά σύμπλοκο, που δεν θα μπορούσε να δεχθεί ως υποκαταστάτη το μόριο μιας από τις αντιδρώσες ουσίες, σε ακόρεστο, που είναι εύκολος υποδοχέας της.

Η διάσπαση υποκαταστάτη αυξάνεται με τη θερμοκρασία και σε ορισμένες περιπτώσεις με τη χρήση φωτεινής ακτινοβολίας. Καταλαβαίνετε πως δεν θα ήταν επιθυμητό για την κατάλυση ο δεσμός “μετάλλου-υποκαταστάτη” να είναι υπερβολικά ισχυρός, γιατί τότε θα εμποδιζόταν η δημιουργία κενών θέσεων. Κατά το δεύτερο στάδιο, $(2) \rightarrow (3)$, η ολεφίνη “εντάσσεται” στο σύμπλοκο, στέλλοντας ηλεκτρόνια των π-δεσμικών μοριακών τροχιακών της προς d-κενά τροχιακά του Rh, ενώ ταυτόχρονα υποδέχεται d ηλεκτρόνια του Rh στα π* αντιδεσμικά τροχιακά της (**δεσμός επαναφοράς**). Το τελευταίο έχει ως αποτέλεσμα την εξασθένιση (**ενεργοποίηση**) του διπλού δεσμού που εκδηλώνεται κατά το επόμενο στάδιο. Πάντως κατά το στάδιο, $(2) \rightarrow (3)$, δεν αλλάζει ο αριθμός οξειδωσης (α.ο.) του Rh, παρά μόνο ο αριθμός ένταξής (α.ε.) του, που αυξάνεται σε 5.

Κατά το τρίτο στάδιο, (3) →(4), γίνεται **εσωτερική αναδιάταξη** του συμπλόκου. Οι δεσμοί Rh-H και Rh-ολεφίνης διασπώνται και τα απελευθερούμενα H και Rh κάνουν αντίδραση προσθήκης στο διπλό δεσμό. Σχηματίζεται έτσι ένας δεσμός Rh-C. Και στο στάδιο αυτό ο α.ο. του Rh παραμένει σταθερός, επειδή απομακρύνεται η ολεφίνη με α.ο. = 0 και το υδρογόνο με α.ο. = -1, ενώ ταυτόχρονα προτίθεται αλκύλιο RCH₂CH₂- με α.ο. = -1. Στο στάδιο αυτό ο αριθμός των υποκαταστατών μειώνεται από 5 σε 4. Στο επόμενο στάδιο, (4) → (5), έχουμε ένταξη του CO (του δεύτερου αντιδρώντος) στο σύμπλοκο με σχηματισμό Rh-CO. Καθώς ο α.ο. του CO είναι ίσος προς μηδέν, δεν έχουμε αύξηση του α.ο. του Rh παρά μόνο του α.ε.

Κατά το επόμενο στάδιο, (5) → (6), παρεμβάλλεται, ανάμεσα στο ρόδιο και τον αλκυλο-υποκαταστάτη, το CO. Αυτός ο μετασχηματισμός ονομάζεται **αντίδραση παρεμβολής**. Γίνεται στη σφαίρα ένταξης του μετάλλου και οδηγεί σε μείωση του α.ε. Η κενή θέση που δημιουργείται καλύπτεται συνήθως στο επόμενο στάδιο, είτε από έναν εξωτερικό υποκαταστάτη, όπως στην περίπτωση μας, είτε από ένα μόριο διαλύτη (H₂O).

Στο επόμενο στάδιο, (6) → (7), έχουμε την ένταξη του τρίτου αντιδρώντος, δηλαδή του υδρογόνου. Εδώ η αύξηση του α.ε. από τέσσερα σε έξι συνοδεύεται από αύξηση του α.ο. του Rh από +1 σε +3, δηλαδή από την οξείδωση των στοιχείου μετάπτωσης. Αυτή η διεργασία ονομάζεται **οξειδωτική προσθήκη** και είναι πολύ συνηθισμένη στην κατάλυση με σύμπλοκα. Κατά το τελευταίο στάδιο έχουμε **παρεμβολή** ενός H στο δεσμό “μετάλλου-άνθρακα” και την παραγωγή του προϊόντος. Κατά το στάδιο αυτό έχουμε απόσπαση δυο υποκαταστατών με ταυτόχρονη μείωση του α.ο. του Rh από +3 σε +1. Η διεργασία αυτή, επίσης πολύ συνηθισμένη στην κατάλυση με σύμπλοκα, ονομάζεται **αναγωγική απόσπαση**. Κατά το στάδιο αυτό έχουμε επανασχηματισμό του καταλύτη που συνεχίζει τη δράση του.

Θα προσέξατε ότι υπάρχουν δυο κατηγορίες υποκαταστατών. Είναι εκείνοι που συμμετέχουν, ως αντιδρώντα, στην αντίδραση (RCH=CH₂, CO και H₂) και ονομάζονται **συμμετέχοντες υποκαταστάτες** και οι υπόλοιποι [P(C₆H₅)₃, CO] που ονομάζονται **μη συμμετέχοντες υποκαταστάτες**. Οι δεύτεροι, αν και δεν συμμετέχουν άμεσα στην αντίδραση, επηρεάζουν έμμεσα, αλλά πολλές φορές σημαντικά, την καταλυτική δραστηριότητα και εκλεκτικότητα, επειδή τροποποιούν τις ηλεκτρονικές ιδιότητες και τη στερεοχημική διάταξη του συμπλόκου.

Γιατί τα σύμπλοκα των στοιχείων μετάπτωσης είναι εξαιρετικοί καταλύτες;

Ας προσπαθήσουμε να συνοψίσουμε τους λόγους για τους οποίους τα σύμπλοκα των στοιχείων μετάπτωσης παρουσιάζουν εξαιρετικές καταλυτικές ιδιότητες:

- Επιτρέπουν την ένταξη των αντιδρωσών ουσιών ως συμμετεχόντων υποκαταστατών.
- Στη σφαίρα ένταξης του μετάλλου οι αντιδρώσες ουσίες έχουν διαφορετικές δομικές

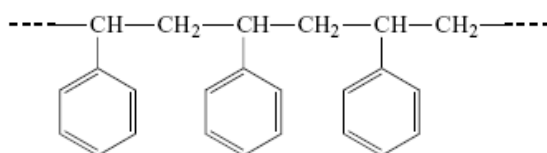
και ηλεκτρονικές ιδιότητες, σε σχέση με τις αντίστοιχες ελεύθερες ουσίες, πράγμα που επιταχύνει τη μεταξύ τους αντίδραση (για παράδειγμα: ενεργοποίηση του ολεφινικού διπλού δεσμού.)

- Επιτρέπουν την ένταξη πολλών διαφορετικών μη συμμετεχόντων υποκαταστατών, οι οποίοι μεταβάλλοντας τις δομικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες του συμπλόκου τροποποιούν την πορεία των αντιδράσεων και έτσι αυξάνουν το ρυθμό τους, συχνά προς ένα επιθυμητό προϊόν.
- Μέσα από τις στοιχειώδεις διεργασίες της διάστασης υποκατάστατη, της ένταξης, της εσωτερικής αναδιάταξης, της αντίδρασης παρεμβολής, της οξειδωτικής προσθήκης, και της αναγωγικής απόσπασης, που επιτρέπουν τη μεταβολή του α.ο. και του α.ε., το σύμπλοκο οδηγεί την καταλυτική αντίδραση μέσα από χαμηλά ενεργειακά φράγματα και έτσι αυξάνει το ρυθμό της ως προς κάποιο επιθυμητό προϊόν.

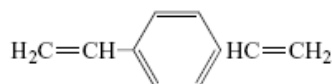
Στηριγμένα σύμπλοκα των στοιχείων μετάπτωσης

Παρά τις εξαιρετικές καταλυτικές τους ιδιότητες τα σύμπλοκα των στοιχείων μετάπτωσης παρουσιάζουν και τα μειονεκτήματα των ομογενών καταλυτών, το πιο σημαντικό από τα οποία είναι η απαίτηση για δαπανηρούς διαχωρισμούς (κυρίως με απόσταξη) των αντιδρωσών ουσιών και των προϊόντων από τους ομογενείς καταλύτες, μετά το τέλος της διεργασίας.

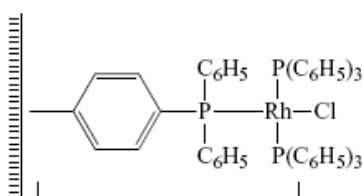
Ένας τρόπος για να αντιμετωπίσουμε το πρόβλημα είναι να προσπαθήσουμε να στηρίξουμε το σύμπλοκο είτε σε κάποιο πολυμερές, με μικρή διαλυτότητα, είτε σε κάποιο ανόργανο στερεό οξείδιο με μεγάλη επιφάνεια ανά μονάδα μάζας, όπως το SiO_2 ή το Al_2O_3 . Αν και τα μικροτεμαχίδια του στερεού φορέα είναι πρακτικώς αδιάλυτα, τα μόρια του στηριγμένου στην επιφάνεια του φορέα συμπλόκου “προεξέχουν” στο διάλυμα που διεξάγεται η αντίδραση. Έτσι ο καταλύτης εξακολουθεί να δρα ως ομογενής, αν και η αντίδραση διεξάγεται κοντά στην επιφάνεια των μικροτεμαχιδίων του φορέα, τα οποία έχουν απλώς διασπαρεί στην υγρή φάση. Μετά το τέλος της αντίδρασης είναι αρκετά εύκολο να διαχωρίσουμε τα στερεά μικροτεμαχίδια που συγκρατούν τον ομογενή καταλύτη από το υπόλοιπο διάλυμα που περιέχει κυρίως τα προϊόντα της διεργασίας. Στο σχήμα 3.2 απεικονίζεται η στήριξη ενός ομογενούς καταλύτη στο πολυστυρένιο (1) που είναι συνδεδεμένο με διβινυλοβενζόλιο (2). Σε αυτό συνδέουν πρώτα τριφαινυλοφωσφίνη. Στη συνέχεια αυτή χρησιμοποιείται ως υποκαταστάτης με τον οποίο συνδέεται το κεντρικό άτομο του μετάλλου παρέχοντας το σύμπλοκο 3.



πολυστυρένιο (1)



πάρα – διβινυλοβενζόλιο(2)



(3)

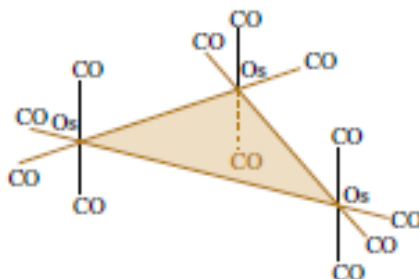
Σχήμα 3.2. Στήριξη συμπλόκου–καταλύτη σε αδιάλυτο πολυμερές.

Κατάλυση με σύμπλοκα στη διεπιφάνεια δύο υγρών φάσεων

Επειδή τα προϊόντα των καταλυτικών αντιδράσεων που καταλύονται από σύμπλοκα είναι συνήθως οργανικές ενώσεις διαλυτές σε οργανικούς διαλύτες, ένας άλλος τρόπος να ξεπεράσουμε το πρόβλημα που θέσαμε προηγουμένως είναι να αναπτύξουμε καταλύτες διαλυτούς στο νερό. Αυτό στην περίπτωση της υδρογονοφορμυλίωσης έχει γίνει με σούλφωση των φαινυλομάδων του συμπλόκου (1) του προηγούμενου καταλυτικού κύκλου σε μια μέτα-θέση για κάθε βενζολικό δακτύλιο. Έτσι μπορεί εύκολα να σχηματισθεί το άλας του νατρίου του συμπλόκου ($\sim\text{SO}_3\text{Na}$) το οποίο είναι διαλυτό στο νερό. Το σύστημα περιλαμβάνει τώρα δύο υγρές φάσεις. Την υδατική, στην οποία είναι διαλυμένος ο καταλύτης, και την οργανική φάση, που είναι διαλυμένες οι οργανικές ουσίες, η ολεφίνη και η αλδεΐδη. Τα αέρια CO και H_2 διαβιβάζονται στο σύστημα και η αντίδραση γίνεται στη διεπιφάνεια των δύο φάσεων, όπου συνωθούνται τα μόρια του καταλύτη. Καθώς μετά το τέλος της αντίδρασης οι δύο υγρές φάσεις διαχωρίζονται εύκολα, η ανάκτηση του καταλύτη είναι άμεση και αυτό έχει ως αποτέλεσμα να έχουμε πολύ μικρότερες απώλειες σε σχέση με τη διεργασία που διεξάγεται σε μια φάση.

Κατάλυση με μεταλλικές πλειάδες

Όπως, ίσως, γνωρίζετε, υπάρχουν και σύμπλοκα των στοιχείων μετάπτωσης με περισσότερα από ένα άτομα μετάλλου, τα οποία συνδέονται με δεσμούς “μετάλλου-μετάλλου” και τα οποία ονομάζονται **μεταλλικές πλειάδες**. Οι ενώσεις αυτές είναι σύμπλοκα ιόντα, π.χ. $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{4+}$, ή σύμπλοκα μόρια, π.χ. $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$.



Οι μεταλλικές πλειάδες περιέχουν συνήθως διάφορους υποκαταστάτες και είναι πολύ ενδιαφέρουσες ως ομογενείς καταλύτες, αν και δεν χρησιμοποιούνται βιομηχανικά επειδή πολλές φορές διασπώνται παρέχοντας μονοπυρηνικά μεταλλικά σύμπλοκα.

Οι μεταλλικές πλειάδες θεωρούνται ως καταλύτες-μοντέλα για την κατανόηση της συμπεριφοράς των μεταλλικών-στερεών καταλυτών. Και αυτό γιατί οι τελευταίοι περιέχοντας ένα πολύ μεγάλο αριθμό μεταλλικών δεσμών είναι δυσκολότερο να μελετηθούν από τις μεταλλικές πλειάδες που είναι καλώς καθορισμένα μόρια.

Ενζυμική Κατάλυση

Γενικά χαρακτηριστικά των ενζύμων

Τα δύο χιλιάδες περίπου γνωστά ένζυμα είναι πρωτεΐνες που αποτελούνται από σχετικά μεγάλο αριθμό αμινοξέων με το μοριακό τους βάρος να κυμαίνεται από 6.000 έως 600.000 και τη διάμετρό του ενζυμικού μορίου να φθάνει τα 100 nm.

Τα ένζυμα είναι πολύ πιο δραστικά από τους ανόργανους καταλύτες στις σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες που δρουν (ακόμη και πάνω από ένα εκατομμύριο φορές πιο δραστικά) επειδή υποβιβάζουν σημαντικά την ενέργεια ενεργοποίησης. Δείτε για παράδειγμα τις τιμές για τη σταθερά ρυθμού και την ενέργεια ενεργοποίησης που προσδιορίστηκαν για τη διάσπαση του υπεροξειδίου του υδρογόνου, χωρίς καταλύτη, με κάποιον ανόργανο καταλύτη και με το ένζυμο καταλάση.

Πίνακας 4.1. Σταθερά ρυθμού και ενέργεια ενεργοποίησης για τη διάσπαση του υπεροξειδίου του υδρογόνου στους 22°C.

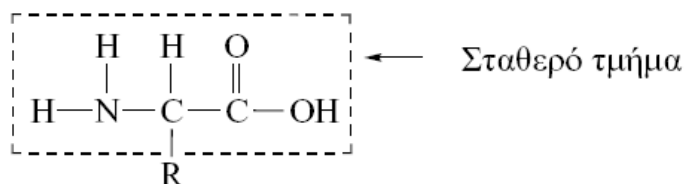
Καταλύτης	$k_r/\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$E_a/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Χωρίς καταλύτη	$\sim 10^{-7}$	70 – 75
I^-	$\sim 10^{-2}$	57
Fe^{2+}	56	42
Καταλάση	$3,5 \times 10^7$	7

Κάθε ένζυμο είναι δυνατόν να καταλύει μια μόνο βιολογική αντίδραση, ή κάποτε μια μόνο ομάδα συγγενών αντιδράσεων. Σε ό,τι αφορά τις βιολογικές αντιδράσεις που διεξάγονται μέσα στους ζώντες οργανισμούς η υψηλή εκλεκτικότητα αποτελεί αναγκαίο όρο για τη ρύθμιση των μεταβολικών δρόμων, δηλαδή διαδοχικών βιοχημικών αντιδράσεων που συνθέτουν μια συγκεκριμένη αλληλουχία, απαραίτητη για την επιβίωση και ανάπτυξη του οργανισμού. Τα περισσότερα ένζυμα παρουσιάζουν βέλτιστη καταλυτική συμπεριφορά ανάμεσα στους 36 και τους 38°C, ενώ για τα περισσότερα από αυτά παρατηρείται σημαντική

μείωση της δραστηριότητας τους για θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 50°C. Για κάθε ένζυμο υπάρχει μια τιμή pH στην οποία μεγιστοποιείται η δραστηριότητα. Για τα περισσότερα η τιμή αυτή βρίσκεται στην περιοχή pH=5-9.



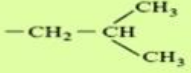
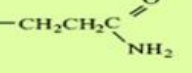
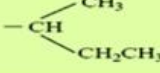
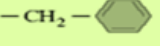
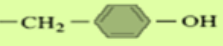
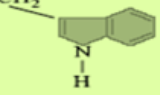
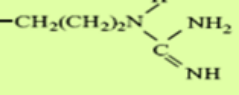
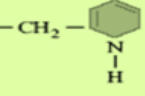
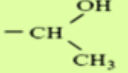
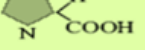
Η δομή των ενζύμων

Όπως γνωρίζετε, τα αμινοξέα από τα οποία συγκροτούνται τα ένζυμα, και οι πρωτεΐνες γενικότερα, αποτελούνται από δύο τμήματα, ένα σταθερό και ένα μεταβλητό.

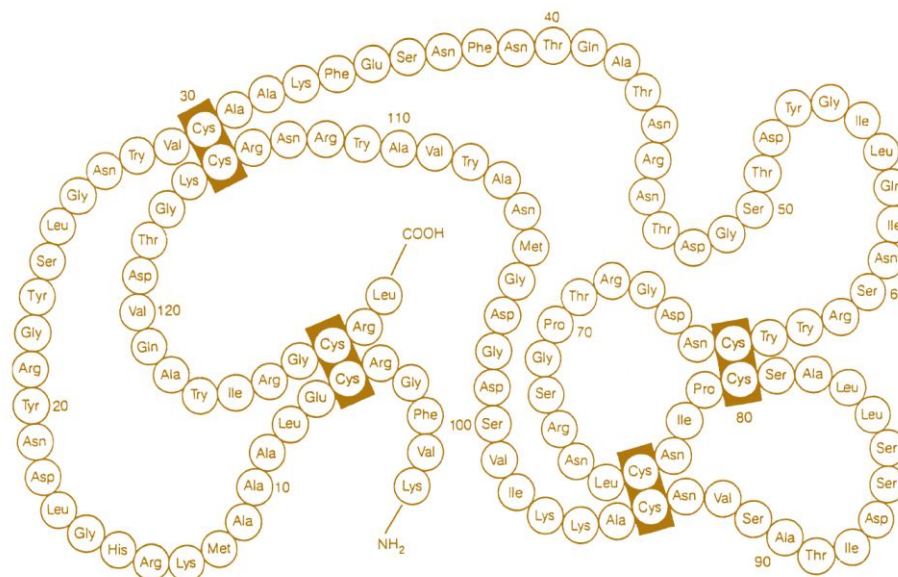


Το μεταβλητό τμήμα, R, μπορεί να είναι μια από τις 20 διαφορετικές ομάδες που αντιστοιχούν στα 20 διαφορετικά αμινοξέα τα οποία συναντούμε στις πρωτεΐνες, επομένως και στα ένζυμα. Στον Πίνακα 4.2. μπορείτε να δείτε τα σύμβολα και τους συντακτικούς τύπους των πλευρικών ομάδων των 20 διαφορετικών αμινοξέων.

Πίνακας 4.2. Πλευρικές ομάδες των αμινοξέων.

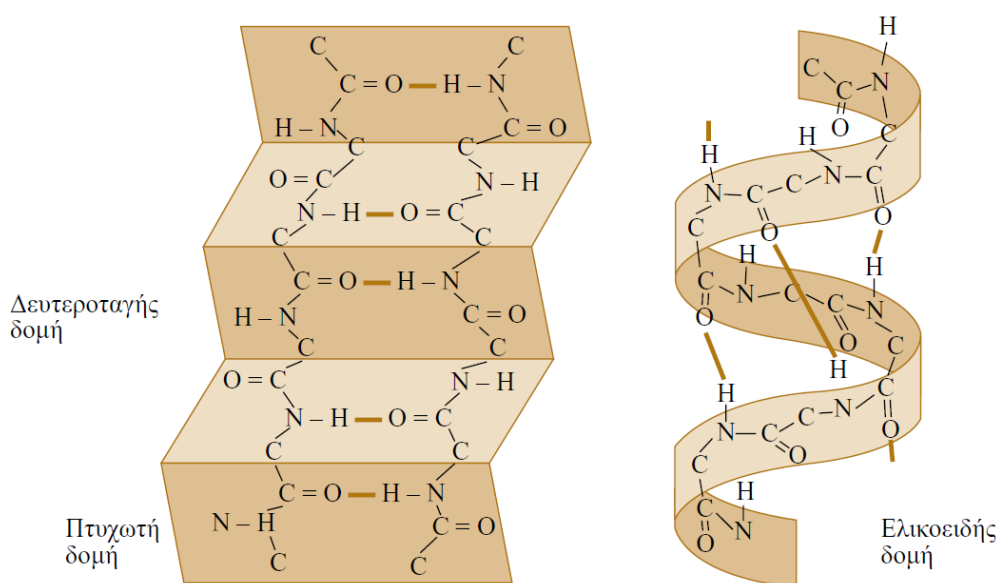
Αμινοξύ	R	Αμινοξύ	R
Γλυκίνη (Gly)	-H	Κυστεΐνη (Cys)	-CH ₂ SH
Αλανίνη (Ala)	-CH ₃	Μεθειονίνη (Met)	-CH ₂ CH ₂ SCH ₃
Βαλίνη (Val)		Ασπαργανίνη (As)	
Λευκίνη (Leu)		Γλουταμίνη (Glu)	
Ισολευκίνη (Ile)		Ασπαρτικό οξύ (Asp)	-CH ₂ COOH
Φαινυλαλανίνη (Phe)		Γλουταμικό οξύ (Glu)	-CH ₂ CH ₂ COOH
Τυροσίνη (Tyr)		Λυσίνη (Lys)	-CH ₂ (CH ₂) ₂ NH ₂
Τρυπτοφάνη (Trp)		Αργινίνη (Arg)	
Σερίνη (Ser)	-CH ₂ OH	Ιστιδίνη (His)	
Θρεονίνη (Thr)		Προλίνη (Pro)	

Τα αμινοξέα ενώνονται με αντιδράσεις συμπύκνωσης ανάμεσα στην καρβοξυλομάδα του ενός αμινοξέος και στην αμινομάδα του επόμενου, με ταυτόχρονη αποβολή ύδατος, σχηματίζοντας έτσι πεπτιδικές αλυσίδες με συγκεκριμένη για κάθε ένζυμο αλληλουχία αμινοξέων. Αυτή η αλληλουχία των αμινοξέων, όπως απεικονίζεται στο επίπεδο καθώς και δεσμοί S-S ανάμεσα σε δύο μόρια κυστεΐνης είναι αυτό που ονομάζουμε πρωτοταγή δομή. Στο Σχήμα 4.1 μπορείτε να δείτε την **πρωτοταγή δομή** του ενζύμου λυσοζίμη.



Σχήμα 4.1. Πρωτοταγής δομή της λυσοζίμης.

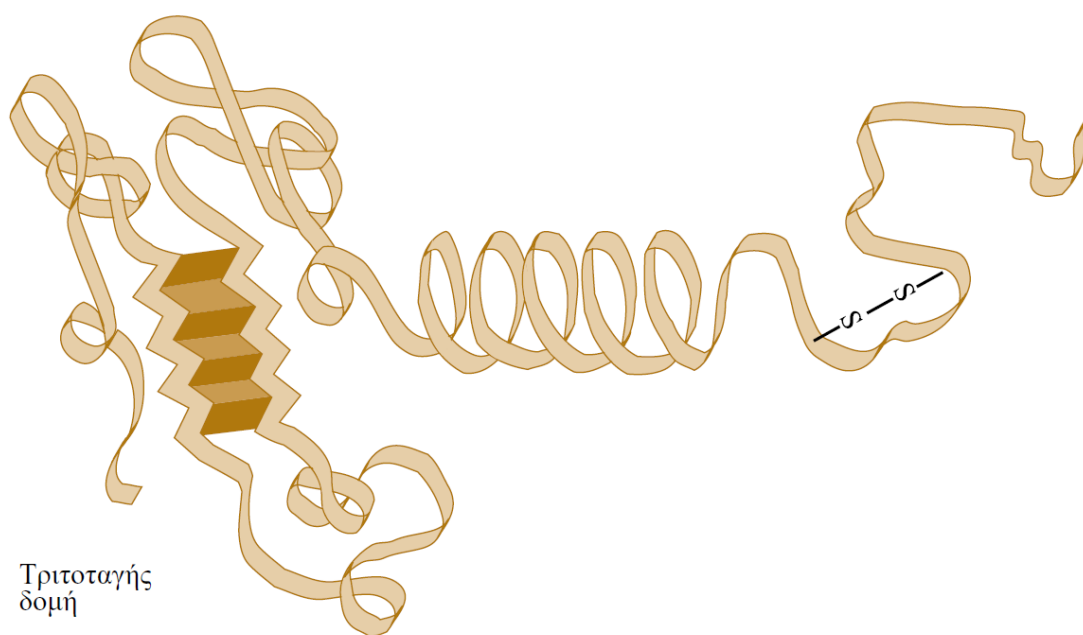
Στην συνέχεια η πεπτιδική αλυσίδα ενός ενζύμου, μιας πρωτεΐνης γενικότερα, αναδιπλώνεται στο χώρο λαμβάνοντας ελικοειδή ή πτυχωτή δομή σε κάποια σημεία της στα οποία υπάρχει κατάλληλη συμμετρία αμινοξέων. Αυτό ονομάζεται **δευτεροταγής δομή**.



Σχήμα 4.2. Σχηματική απεικόνιση της δευτεροταγούς δομής.

Οι μορφές αυτές συγκρατούνται με δεσμούς υδρογόνου ανάμεσα στο καρβοξυλικό οξύ και στο υδρογόνο της αμινομάδας δυο διαφορετικών αμινοξέων της πεπτιδικής αλυσίδας.

Σ' ένα τρίτο επίπεδο οργάνωσης η πολυπεπτιδική αλυσίδα, με τα ελικοειδή, πτυχωτά ή “ακανόνιστα” τμήματά της αναδιπλώνεται στο χώρο, ώστε να αποκτήσει μια εντελώς καθορισμένη μορφή (**τριτοταγής δομή**, Σχ. 4.3). Ιδιαίτερα, όμως, για τα ένζυμα που είναι σφαιρικές πρωτεΐνες θα πρέπει να φανταστείτε ότι η πολυπεπτιδική αλυσίδα αναδιπλώνεται στη φάση της τριτοταγούς οργάνωσής της σε μια πιο κλειστή δομή, γύρω απ' ένα νοητό κέντρο, κατά τρόπο που να προσομοιάζει με σφαίρα.



Σχήμα 4.3. Σχηματική απεικόνιση τμήματος της τριτοταγούς δομής του ενζύμου λυσοζίμη.

Η δευτεροταγής και στη συνέχεια η τριτοταγής δομή ενός ενζύμου καθορίζεται απολύτως από την πρωτοταγή δομή, δηλαδή από τη συγκεκριμένη αλληλουχία των εκατοντάδων αμινοξέων που επιβάλλει ο γενετικός κώδικας κατά τη βιοσύνθεση του ενζύμου. Και αυτό, επειδή η τελική αναδίπλωση για την επίτευξη της τριτοταγούς δομής επιτυγχάνεται και με τη βοήθεια ασθενών δεσμών που σχηματίζονται ανάμεσα στις πλευρικές ομάδες (R) των αμινοξέων. Οι δεσμοί αυτοί σταθεροποιούν το ένζυμο στο χώρο.

Δραστικές θέσεις

Ας παρουσιάσουμε τώρα μια εντελώς γενική εικόνα για τη “φύση” των δραστικών θέσεων στα ένζυμα. Αν φανταστείτε για λίγο ένα “σφαιρικό” μόριο ενζύμου θα μπορούσατε να θεωρήσετε τη “σφαιρική του επιφάνεια” να διαχωρίζει το χώρο στο εξωτερικό περιβάλλον και στο εσωτερικό του ενζύμου. Για τα ένζυμα που δρουν στο κυτταρόπλασμα το εξωτερικό περιβάλλον είναι υδατικό. Έτσι οι **υδρόφιλες ομάδες**, R, που αντιστοιχούν σε κάποια

αμινοξέα της πολυπεπτιδικής αλυσίδας [π.χ: $-\text{CH}_2\text{COOH}$ (ασπαρτικό οξύ), $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (γλουταμινικό οξύ), $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)\text{NH}_2$ (λυσίνη), $-\text{CH}_2\text{OH}$ (σερίνη)] συγκεντρώνονται κυρίως, και στο μέτρο που επιτρέπει η τριτοταγής δομή, προς την εξωτερική επιφάνεια. Αντίθετα οι **υδρόφοβες ομάδες** άλλων αμινοξέων της πολυπεπτιδικής αλυσίδας [πχ: $-\text{CH}_3$ (αλανίνη), $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (βαλίνη), $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (λευκίνη)] συγκεντρώνονται κυρίως στο εσωτερικό του ενζύμου. Η αντίθετη τάση παρατηρείται για ένζυμα που δρουν σε μη υδατικό περιβάλλον, για παράδειγμα για εκείνα που είναι συνδεδεμένα με μεμβράνες.

Ας επιστρέψουμε, όμως, στα πρώτα. Η δραστηριότητα στα ένζυμα εκδηλώνεται σε πολύ μικρό τμήμα της εξωτερικής επιφάνειας το οποίο “πτυχώνεται” κατάλληλα προς το εσωτερικό του ενζύμου. Θα μπορούσατε να φανταστείτε, εντελώς χονδρικά, αυτή την πτύχωση, που αποτελεί βέβαια τμήμα της τριτοταγούς δομής, σαν μια σχισμή από την επιφάνεια προς το εσωτερικό του ενζύμου ή ακόμη σαν μια “τρύπια τσέπη” με το κυρίως άνοιγμα της προς την εξωτερική επιφάνεια του ενζύμου. Μέσα στο ειδικό μικροπεριβάλλον της σχισμής επικρατούν υδρόφοβες ομάδες, με αποτέλεσμα να διευκολύνεται η τοποθέτηση της αντιδρώσας ουσίας [στη βιοχημική ορολογία αυτή ονομάζεται **υπόστρωμα**] ή των αντιδρωσών ουσιών, επειδή αυτά είναι οργανικά μόρια.

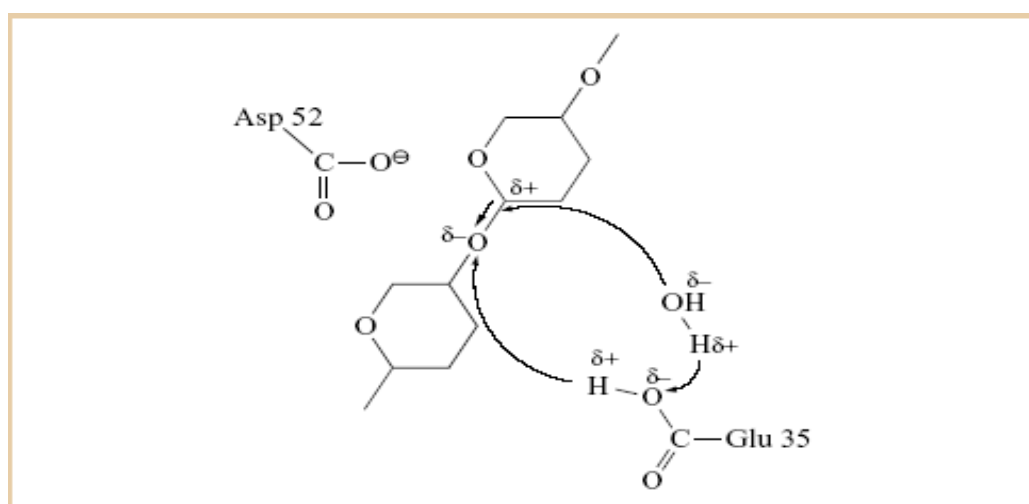
Οξεοβασική κατάλυση κατά Bronsted

Μέσα σ’ αυτό το μικροπεριβάλλον της σχισμής υπάρχουν και ορισμένες, σχετικά λίγες, υδρόφιλες ομάδες οι οποίες διευθετούμενες με εντελώς ιδιαίτερο τρόπο, που υπαγορεύεται τελικά από τον γενετικό κώδικα, συγκροτούν τη **δραστική θέση**. Αν προσέξετε τα παραδείγματα των υδρόφιλων ομάδων που αναφέραμε πριν θα δείτε ότι αυτές είναι όξινες και βασικές θέσεις. Καταλαβαίνετε επομένως ότι εδώ οι δραστικές θέσεις δεν είναι παρά περίπλοκοι συνδυασμοί που δρουν ως **πρωτονιοδότες** και **πρωτονιοδέκτες**. Επομένως θα πρέπει να περιμένετε ότι η εκδηλούμενη καταλυτική δραστηριότητα παραπέμπει σε γενική όξινη ή βασική κατάλυση ή καλλίτερα σε **γενική οξεο-βασική κατάλυση**.

Ας πάρουμε ως παράδειγμα την ενζυμική δράση της λυσοζίμης. Αυτό το ένζυμο καταλύει την υδρολυτική διάσπαση πολυσακχαριτών που βρίσκονται στα κυτταρικά τοιχώματα ορισμένων βακτηρίων. Είναι γεγονός ότι οι πολυσακχαρίτες υφίστανται υδρολυτική διάσπαση σε υδατικά διαλύματα ισχυρών μόνο οξέων, για παράδειγμα του θεικού οξέος. Αντιθέτως, σχετικά ασθενείς όξινες ομάδες, όπως οι καρβοξυλομάδες, $-\text{COOH}$, δεν επιφέρουν σημαντική αύξηση στον ρυθμό της διάσπασης σε υδατικά διαλύματα. Υποστηρίζεται ότι αυτό συμβαίνει, επειδή οι αρνητικές ομάδες, $-\text{COO}^-$, που προκύπτουν μετά από αποβολή του πρωτονίου, περιβάλλονται από πολικά μόρια ύδατος, τα οποία έτσι τις εμποδίζουν να ασκήσουν τη δράση τους. Οι ομάδες όμως αυτές είναι απαραίτητες για την επίτευξη της ανακατανομής της ηλεκτρονικής πυκνότητας στην περιοχή του δεσμού του

πολυσακχαρίτη που πρόκειται να διασπαστεί. Στο υδρόφοβο περιβάλλον της δραστηκής θέσης του ενζύμου αυτό δεν συμβαίνει σε σημαντική έκταση, με αποτέλεσμα το ένζυμο να εκδηλώνει την καταλυτική του δράση. Για τη διάσπαση των δεσμών που συνδέουν τις μονομερείς ομάδες του πολυσακχαρίτη, υπεύθυνη είναι η συνδυασμένη δράση της καρβοξυλομάδας του ασπαρτικού οξέος -52 (Asp 52) και του γλουταμινικού οξέος (Glu 35), τα οποία περιλαμβάνονται στη δραστηκή θέση της λυσοζίμης και τα οποία εξαιτίας της ειδικής διαμόρφωσης της τριτοταγούς δομής είναι αρκετά κοντά.

Μια απλοποιημένη παράσταση του τρόπου δράσης της δραστηκής θέσης της λυσοζίμης στην υδρολυτική διάσπαση της πολυσακχαρικής αλυσίδας μπορείτε να δείτε στο Σχήμα 4.4.



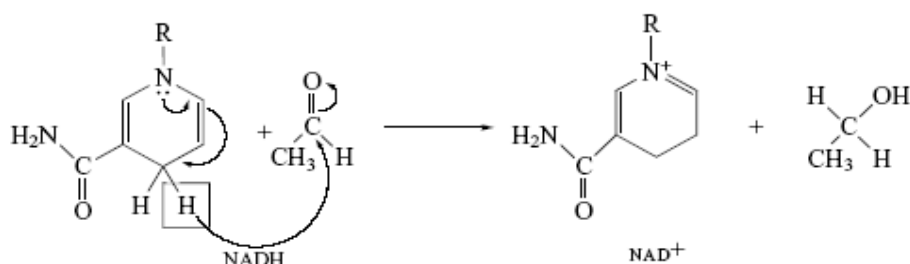
Σχήμα 4.4. Απλοποιημένη απεικόνιση της δράσης της λυσοζίμης.

Το αρνητικό φορτίο του οξυγόνου της καρβοξυλομάδας του ασπαρτικού οξέος-52 σταθεροποιεί το κλασματικό θετικό φορτίο (δ^+) του άνθρακα, διευκολύνοντας τη μεταφορά της ηλεκτρονικής πυκνότητας προς το οξυγόνο που γεφυρώνει τα δύο μονομερή, το οποίο έτσι φορτίζεται με κλασματικό αρνητικό φορτίο (δ^-). Ταυτόχρονα ένα μόριο ύδατος περνάει τη διεπιφάνεια ύδατος/υδρόφοβης περιοχής προσεγγίζοντας τον υπό διάσπαση δεσμό. Εκεί διασπάται, και το υδροξύλιο που προκύπτει προσβάλλει τον θετικά φορτισμένο άνθρακα, ενώ ταυτόχρονα το πρωτόνιο της καρβοξυλομάδας της γλουταμινικού οξέος-35 προσβάλλει το αρνητικά φορτισμένο οξυγόνο. Έτσι διασπάται ο δεσμός $C^{\delta(+)}-O^{\delta(-)}$ και σχηματίζονται δύο ακραίες υδροξυλομάδες. Τέλος, το πρωτόνιο που προκύπτει από τη διάσπαση του H_2O προσβάλλει την ομάδα οπότε επανασηματίζεται η καρβοξυλομάδα του γλουταμινικού οξέος.

Όξινη κατάλυση κατά Lewis

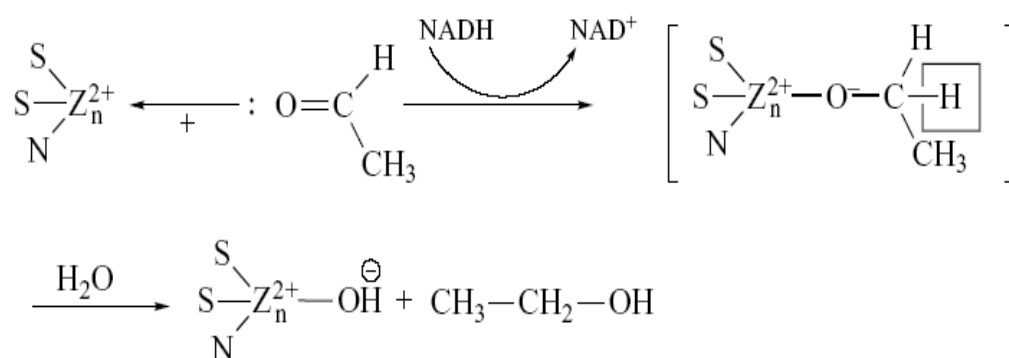
Σε πολλά ένζυμα οι δραστικές θέσεις, που αναπτύσσονται πάντα μέσα στα μικροπεριβάλλοντα των σχισμών, περιέχουν και μεταλλικά ιόντα (Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Mo^{6+}). Σ' αυτές τις περιπτώσεις μπορείτε να θεωρήσετε τις ομάδες R της δραστικής θέσης ως υποκαταστάτες του μεταλλικού ιόντος. Βέβαια, παρόλο που οι υποκαταστάτες, R, είναι περισσότεροι από έναν, ουσιαστικά μπορείτε να θεωρήσετε ολόκληρο το ενζυμικό μόριο σαν ένα ογκώδη υποκατάστατη ο οποίος συνδέεται με το κεντρικό μέταλλο με περισσότερες από μια ομάδες R. Μπορείτε, επιπλέον, να θεωρήσετε περισσότερα από ένα μεταλλικά ιόντα, τα οποία έχουν υποκαταστάτες τις ομάδες R και εν τέλει ολόκληρο το κεντρικό μόριο. Τα μεταλλοϊόντα αποτελούν συχνότατα συστατικά στοιχεία των δραστικών θέσεων. Έτσι η αλλαγή τους μπορεί να οδηγήσει σε ριζική αλλαγή της καταλυτικής συμπεριφοράς των μεταλλοενζύμων. Ο μηχανισμός δράσης πολλών μεταλλοενζύμων θα μπορούσε να υπαχθεί, γενικά, στην οξεοβασική κατάλυση με τα μεταλλοϊόντα να δρουν ως όξινες θέσεις κατά Lewis. Στις περιπτώσεις αυτές, ενώ ο αριθμός οξειδωσίας του μεταλλοϊόντος παραμένει σταθερός μπορεί να μεταβάλλεται ο αριθμός ένταξής του.

Για να εξετάσουμε την οξεοβασική κατάλυση κατά Lewis θα πάρουμε ως παράδειγμα την υδρογόνωση της ακεταλδεΐδης προς αιθυλική αλκοόλη που καταλύεται από την αλκοολική αφυδρογόνωση του ήπατος. Σε κάθε μόριο του ενζύμου αυτού υπάρχουν δύο ιόντα Zn^{2+} . Το ένα περιέχεται στη δραστική θέση. Το δεύτερο δεν συμπεριλαμβάνεται στη δραστική θέση, αλλά χρησιμεύει για τη σταθεροποίηση της τριτοταγούς δομής του ενζύμου. Προκειμένου να δράσει το ένζυμο είναι απαραίτητη και η παρουσία ενός άλλου μορίου, του **νικοτιναμιδο-αδενινο-δινουκλεοτιδίου(NADH)**.



Το NADH λειτουργεί ως δότης υδριδίου (H^-). Το μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων ενός ατόμου αζώτου συντελεί στην αποβολή του υδριδίου. Αυτό προστίθεται στον καρβονυλικό άνθρακα της αλδεΐδης κι έτσι προχωρεί η αναγωγή οδηγώντας στην παραγωγή της αιθυλικής αλκοόλης και ενός ιόντος NAD^+ , το οποίο προκύπτει από το NADH μετά την αφαίρεση του

υδριδίου. Για να ολοκληρωθεί η υδρογόνωση, χρειάζεται και ένα πρωτόνιο για να αντισταθμίσει το αρνητικό φορτίο του οξυγόνου που προκύπτει από το άνοιγμα του διπλού δεσμού. Το υδρογόνο που προκαλεί την υδρογόνωση διασπάται προς H^+ και H^- και το μεν πρωτόνιο χρησιμοποιείται για το σχηματιστεί η $-OH$, ενώ το H^- προστίθεται στο NAD^+ οδηγώντας στον επανασχηματισμό του $NADH$. Αυτά βέβαια θα ίσχυαν αν η υδρογόνωση χωρίς στην παρουσία ενζύμου. Μέσα στον οργανισμό το ένζυμο και το $NADH$ (συνένζυμο) συνεργάζονται αρμονικά και ο μηχανισμός είναι λίγο διαφορετικός. Η καταλυτική δράση του ενζύμου σχετίζεται με την προσβολή του καρβονυλικού άνθρακα από το υδρίδιο του $NADH$.



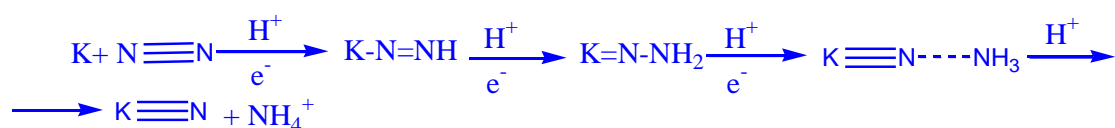
Στο πρώτο στάδιο της ενζυμικής υδρογόνωσης ο Zn^{2+} του ενζύμου δέχεται το μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων του καρβονυλικού οξυγόνου κατά μια αλληλεπίδραση ‘οξέος-βάσης’. Εδώ ο Zn^{2+} δρα σαν μια όξινη θέση κατά Lewis. Αυτό διευκολύνει τη μεταφορά της ηλεκτρονικής πυκνότητας του διπλού δεσμού προς το μέρος του οξυγόνου και τη φόρτιση του καρβονυλικού άνθρακα με κλασματικό θετικό φορτίο. Αυτό με τη σειρά του διευκολύνει την προσβολή του καρβονυλικού άνθρακα από το υδρίδιο του $NADH$. Έτσι, η ταυτόχρονη δράση του ενζύμου και του $NADH$ οδηγεί στο σχηματισμό του ενεργού ενδιάμεσου που βλέπετε μέσα στην αγκύλη. Αυτό όταν υδρολυθεί παρέχει την υδροξυλομένη μορφή του ενζύμου και την αιθυλική αλκοόλη. Στη συνέχεια το υδρογόνο διασπάται προς H^+ και H^- και το υδρίδιο χρησιμοποιείται για τη μετατροπή του NAD^+ σε $NADH$, ενώ το πρωτόνιο για την πρωτονίωση της υδροξυλομάδας η οποία απομακρύνεται ως H_2O παρέχοντας την αρχική μορφή του ενζύμου. Κατά τη διάρκεια της δράσης της αλκοολικής αφυδρογονάσης ο αριθμός οξειδωσης του κεντρικού ιόντος παραμένει σταθερός, ενώ μεταβάλλεται ο αριθμός σύνταξης του.

Οξειδοαναγωγική κατάλυση

Αρκετά, ωστόσο, μεταλλοένζυμα δρουν με τρόπο που θα τα ενέτασσε στην οξειδοαναγωγική κατάλυση, όπως τη μελετήσατε στο τρίτο κεφάλαιο. Εδώ μεταβάλλεται όχι μόνο ο αριθμός ένταξης αλλά και ο αριθμός οξειδωσης του μεταλλοϊόντος. Είναι λογικό, λοιπόν, να περιμένει

κανείς ότι τα μέταλλα των οξειδοαναγωγικών ενζύμων θα ανήκουν στα στοιχεία μετάπτωσης, κάτι που πράγματι συμβαίνει.

Ας πάρουμε ως παράδειγμα τη δέσμευση του αζώτου του αέρα από τα φυτά. Αυτό μετατρέπεται σε ιόντα αμμωνίου και στη συνέχεια σε αμμωνιακά άλατα. Η διεργασία αυτή καταλύεται από το ένζυμο νιτρογενάση. Αυτό αποτελείται από δύο πρωτεϊνικά μόρια. Το πρώτο, που ονομάζεται πρωτεΐνη Fe-Mo, περιέχει στο δραστικό του κέντρο σίδηρο, μολυβδαίνιο και θείο. Το μολυβδαίνιο περιβάλλεται από τέσσερα άτομα θείου, ενώ πολύ κοντά του βρίσκονται δύο ή τρία ιόντα σιδήρου. Το δεύτερο πρωτεϊνικό μόριο του ενζύμου, που ονομάζεται πρωτεΐνη Fe, περιέχει μόνο σίδηρο και θείο. Κατά το πρώτο στάδιο, η πρωτεΐνη Fe εφοδιάζει με ηλεκτρόνια τη δραστική θέση της πρωτεΐνης Fe-Mo. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του αριθμού οξειδωσης του μολυβδαινίου, ο ρόλος του οποίου είναι σημαντικός στη διεργασία αυτή. Δείτε μια απλουστευμένη σχηματική απεικόνιση αυτής της διεργασίας(με K συμβολίζουμε τη δραστική θέση).



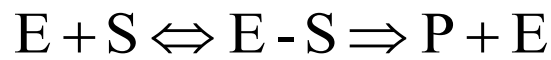
Το μολυβδαίνιο κατευθύνει τα ηλεκτρόνια του προς τα $\pi 2p^*$ αντιδεσμικά τροχιακά του αζώτου που έχει δεσμευθεί από τη δραστική θέση, κοντά σε ένα άτομο μολυβδαινίου. Αυτό έχει ως συνέπεια τη μείωση τάξης του δεσμού από τρία σε δύο, την προσθήκη ενός πρωτονίου και την αύξηση της τάξης του δεσμού δραστικής θέσης-αζώτου από μηδέν σε ένα. Η σταδιακή προσθήκη ενός πρωτονίου, με επανάληψη της ίδιας διαδικασίας, οδηγεί τελικά στο σχηματισμό αμμωνιακού ιόντος.

Σημειώστε ότι τα μεταλλοένζυμα καταλύουν εντελώς εξειδικευμένες αντιδράσεις που περιλαμβάνουν μικρά σχετικά μόρια. Αντίθετα, οι περισσότερες από τις βιολογικές αντιδράσεις στις οποίες περιλαμβάνονται μεγάλα σχετικά μόρια καταλύονται από ένζυμα που δεν περιέχουν μέταλλα.

Συμπληρωματικότητα

Αυτό που κυρίως διακρίνει τη δραστική θέση ενός ενζύμου από τη δραστική θέση ενός ομογενούς καταλύτη είναι η πολυπλοκότητα της. Αυτό εξηγεί την αδυναμία μας να την ταυτοποιήσουμε πλήρως, στο βαθμό που ταυτοποιούμε τη δραστική θέση σ' έναν ομογενή καταλύτη, και να αποκτήσουμε καθαρή εικόνα σε μοριακό επίπεδο για τον τρόπο με τον οποίο συνδέεται με το υπόστρωμα. Το τελευταίο οφείλεται στο ότι τα σημεία σύνδεσης ανάμεσα στις ομάδες R της δραστικής θέσης και στο υπόστρωμα είναι πολύ περισσότερα από

αυτά που συναντήσαμε στους ομογενείς καταλύτες. Αυτή η ειδική διευθέτηση των ομάδων, R, της δραστικής θέσης πρέπει να είναι συμβατή με τη διευθέτηση στο χώρο των χαρακτηριστικών ομάδων του υποστρώματος, έτσι που να διευκολύνεται ο σχηματισμός ασθενών δεσμών ανάμεσα στο υπόστρωμα (S) και στο ένζυμο (E), απαραίτητων για το σχηματισμό του ενδιάμεσου ενεργού συμπλόκου ενζύμου-υποστρώματος, το οποίο τελικά διασπάται παρέχοντας το ένζυμο και τα προϊόντα (P).



Η εξαιρετική σημασία για την ενζυμική κατάλυση της συμπληρωματικότητας ανάμεσα στο ένζυμο και στο υπόστρωμα, που είχε ήδη αναγνωρισθεί πολύ νωρίς, οδήγησε τον F.Fischer να την παρομοιάσει το 1894 με τη συμπληρωματικότητα του κλειδιού με την κλειδαριά.

Επιφανειακή οξεοβασική κατάλυση

Ανάπτυξη φορτισμένων επιφανειακών θέσεων

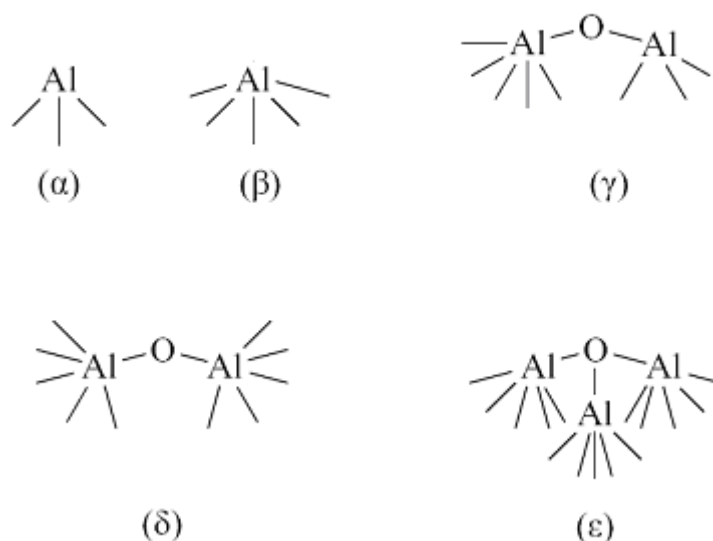
Μια μεγάλη κατηγορία στερεών καταλυτών εκδηλώνουν **επιφανειακή οξεοβασική συμπεριφορά**. Επομένως η δράση τους μοιάζει με εκείνη των οξέων και βάσεων σε διαλύματα που περιγράψαμε στο δεύτερο κεφάλαιο. Πραγματικά, στην επιφάνεια κάποιων οξειδίων (πχ. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 , TiO_2 , MgO , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, ζεόλιθοι,) αναπτύσσονται όξινες και βασικές θέσεις κατά Bronsted και όξινες θέσεις κατά Lewis, την ισχύ και τον πληθυσμό των οποίων προσδιορίζουμε με διάφορους τρόπους. Τα οξείδια αυτά είναι συνήθως μονωτές και σε μεγάλο βαθμό ιοντικά. Όπως θα διαπιστώσουμε στη συνέχεια οι όξινες ή οι βασικές επιφανειακές θέσεις συνδέονται με ηλεκτρικά φορτισμένες θέσεις που αναπτύσσονται στις επιφάνειες των στερεών. Έτσι θα επιχειρήσουμε πρώτα να εξηγήσουμε το πώς αναπτύσσονται αυτές οι φορτισμένες επιφανειακές θέσεις και κατόπιν θα περάσουμε στις οξεοβασικές θέσεις.

Ας πάρουμε ως παράδειγμα το $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Θα μπορούσατε, σε μια πρώτη προσέγγιση, να θεωρήσετε ότι κάθε σωματίδιο του (νάνο-κρύσταλλος) αποτελείται από ένα τρισδιάστατο πλέγμα ιόντων οξυγόνου (O^{2-}), το πλήθος των οποίων αυξάνει με το μέγεθος του σωματιδίου. Αυτό αφήνει τετραεδρικά και οκταεδρικά κενά μέσα στα οποία τοποθετούνται τα ιόντα Al^{3+} . Στα τετραεδρικά κενά τα ιόντα Al^{3+} περιβάλλονται από τέσσερα ιόντα οξυγόνου. Φανταστείτε μια δομή παρόμοια με εκείνη του μεθανίου. Στο κέντρο βρίσκεται το Al^{3+} και στις άκρες του τετραέδρου τα τέσσερα ιόντα οξυγόνου. Στα οκταεδρικά κενά τα ιόντα Al^{3+} περιβάλλονται από έξι ιόντα οξυγόνου (O^{2-}). Τα τέσσερα οξυγόνα τοποθετούνται στις γωνίες ενός τετραγώνου στο κέντρο του οποίου βρίσκεται το Al^{3+} και τα δύο οξυγόνα πάνω και κάτω από το επίπεδο του τετραγώνου. Σχηματίζονται έτσι δύο τετραγωνικές πυραμίδες με κοινή βάση, δηλαδή ένα οκτάεδρο.

Αν κάποιος έκανε ένα κβαντομηχανικό υπολογισμό του φορτίου ακριβώς πάνω από τα ιόντα αργιλίου και τα ιόντα οξυγόνου θα έβρισκε, αντίστοιχα, φορτίο θετικό, αλλά μικρότερο από +3, και φορτίο αρνητικό, αλλά απολύτως μικρότερο από -2. Αυτό συμβαίνει επειδή το κρυσταλλικό πλέγμα δεν είναι απολύτως ιοντικό και το αργίλιο έχει “συγκρατήσει” ένα

μέρος της ηλεκτρονικής πυκνότητας που σχετίζεται με τρία εξωτερικά του ηλεκτρόνια ($3s^2$, $3p^1$). Ένας κβαντομηχανικός υπολογισμός θα έδειχνε, επιπλέον, ότι το φορτίο θα ήταν διαφορετικό πάνω από ένα τετραεδρικό σε σχέση με ένα οκταεδρικό ιόν αργιλίου. Και αυτό γιατί περιβάλλονται από διαφορετικό αριθμό ιόντων οξυγόνου.

Στην επιφάνεια τώρα θα υπολόγιζε κανείς διαφορετικά φορτία για τα ιόντα αργιλίου και οξυγόνου σε σχέση με την κύρια μάζα του στερεού. Αυτό συμβαίνει επειδή στην επιφάνεια τα ιόντα αυτά περιβάλλονται από μικρότερο αριθμό ιόντων αντιθέτου φορτίου σε σχέση με τα αντίστοιχα που είναι τοποθετημένα στην κύρια μάζα του στερεού (Σχήμα 5.1). Στην επιφάνεια μάλιστα θα βρίσκαμε διαφορετικά φορτία για τα ιόντα οξυγόνου, ανάλογα με τον αριθμό των ιόντων αργιλίου που τα περιβάλλουν κάθε φορά. Περιμένει κανείς ότι όσο αυξάνεται ο αριθμός των αργιλίων που περιβάλλουν ένα επιφανειακό οξυγόνο τόσο αυξάνεται και η μεταφορά ηλεκτρονικής πυκνότητας προς το οξυγόνο και επομένως η τιμή του αρνητικού του φορτίου.

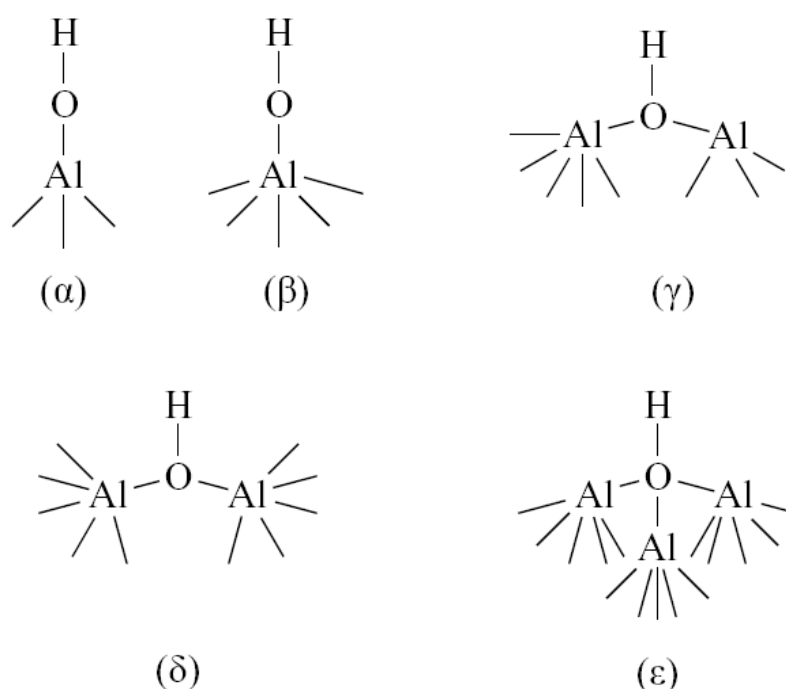


Σχήμα 5.1. Επιφανειακά ιόντα αργιλίου και επιφανειακά ιόντα οξυγόνου στην επιφάνεια της γ -αλουμίνας. Οι παύλες που ξεκινάνε από κάθε στοιχείο αντιστοιχούν στον αριθμό σύνταξης.

Το τελικό συμπέρασμα που προκύπτει από τα παραπάνω είναι ότι στην επιφάνεια σωματιδίων του γ - Al_2O_3 αναπτύσσονται θέσεις με διαφορετικό θετικό φορτίο εκεί όπου εδράζονται ιόντα αργιλίου και θέσεις με διαφορετικό αρνητικό φορτίο εκεί όπου είναι τοποθετημένα τα επιφανειακά ιόντα οξυγόνου.

Ανάπτυξη όξινων και βασικών επιφανειακών θέσεων

Αν τώρα η επιφάνεια των σωματιδίων αυτών έρθει σε επαφή με το H_2O (πχ: με τους υδρατμούς της ατμόσφαιρας) σε θερμοκρασία δωματίου, τότε είναι δυνατόν τα μόρια του H_2O να διασπασθούν στην επιφάνεια του $\gamma-Al_2O_3$ σε OH^- και H^+ . Τα μεν πρώτα συνδέονται με τα θετικώς φορτισμένα ιόντα αργιλίου, ενώ τα δεύτερα πρωτονιώνουν τα αρνητικώς φορτισμένα οξυγόνα. Και στις δύο περιπτώσεις σχηματίζονται επιφανειακές υδροξυλομάδες. Με τον τρόπο αυτό το $\gamma-Al_2O_3$, καθώς και άλλα οξείδια, γεμίζει με επιφανειακές υδροξυλομάδες.



Σχήμα 5.2 Πέντε τύποι διαφορετικών υδροξυλομάδων που ανιχνεύονται στην επιφάνεια του $\gamma-Al_2O_3$.

Όταν αρχίζουμε να ανεβάζουμε τη θερμοκρασία, αρχίζει και η αντίδραση ανάμεσα στις γειτονικές υδροξυλομάδες η οποία οδηγεί σε αποβολή μορίων ύδατος και ανασχηματισμό επιφανειακών ιόντων αργιλίου και οξυγόνου φορτισμένων αντίστοιχα, θετικά και αρνητικά. Για πλήρη αφυδροξυλίωση απαιτείται πολύ μεγάλη αύξηση της θερμοκρασίας. Συνεπώς στην περιοχή θερμοκρασιών που διεξάγονται πολλές καταλυτικές αντιδράσεις, στην επιφάνεια του $\gamma-Al_2O_3$ έχουν αναπτυχθεί διάφοροι τύποι υδροξυλομάδων με το οξυγόνο τους να συνδέεται με ένα ή περισσότερα ιόντα αργιλίου όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.2. Τα ιόντα αργιλίου μπορεί να βρίσκονται σε τετραεδρική ή οκταεδρική συμμετρία διαφοροποιώντας ακόμη περισσότερο το φορτίο του οξυγόνου των επιφανειακών υδροξυλομάδων και επομένως την οξεοβασική

συμπεριφορά τους. Όσο μειώνεται η απόλυτη τιμή του αρνητικού φορτίου του οξυγόνου, τόσο πιο όξινη γίνεται η υδροξυλομάδα, δηλαδή τόσο ευκολότερα αποβάλλει πρωτόνιο. Όταν η τιμή αυτή γίνεται σχετικά μεγάλη, το οξυγόνο μπορεί να πάρει και δεύτερο πρωτόνιο, όποτε λειτουργεί ως βασική υδροξυλομάδα. Έτσι οι απομένουσες σε μια θερμοκρασία επιφανειακές υδροξυλομάδες λειτουργούν ως όξινες ή και βασικές θέσεις κατά Bronsted. Επιπλέον, στην περιοχή θερμοκρασιών που γίνονται οι καταλυτικές αντιδράσεις στην επιφάνεια του $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ αναπτύσσονται μέσω του μηχανισμού αφυδροξυλίωσης και διάφοροι τύποι επιφανειακών οξυγόνων με αρνητικό φορτίο, αντίστοιχοι προς τις επιφανειακές υδροξυλομάδες που αναφέραμε προηγουμένως. Τα οξυγόνα αυτά συγκροτούν βασικές θέσεις Bronsted γιατί μπορούν να δεχθούν ένα πρωτόνιο. Τέλος, τα επιφανειακά ιόντα αργιλίου συνιστούν όξινες θέσεις Lewis καθώς μπορούν να δεσμεύσουν βάσεις κατά Lewis, μόρια δηλαδή που περιέχουν άτομα με ασύζευκτα ζεύγη ηλεκτρονίων τα οποία μετακινούνται προς κενά τροχιακά των ιόντων αργιλίου. Με ανάλογο τρόπο σχηματίζονται όξινες και βασικές θέσεις και σε άλλα οξειδία.

Επιφανειακή οξεοβασική κατάλυση

Μπορείτε τώρα να φανταστείτε σε γενικές γραμμές, και κατ' αναλογία με όσα μάθατε στο δεύτερο κεφάλαιο, τις βασικές όψεις των μηχανισμών μέσω των οποίων οι καταλύτες αυτής της κατηγορίας καταλύουν αντιδράσεις οξέος-βάσεως, για παράδειγμα αφυδατώσεις αλκοολών, ισομερισμούς αλκενίων και αλκανίων, πυρολύσεις, πολυμερισμούς, ακετυλιώσεις κ.α. (βλ. κεφ.2). Και εδώ βασικά βήματα των μηχανισμών είναι η μεταφορά πρωτονίων από όξινες επιφανειακές υδροξυλομάδες προς το οργανικό μόριο, ενδεχομένως η απόσπαση μορίων H_2O , ο σχηματισμός και οι μετασχηματισμοί καρβενιόντων, η αποβολή πρωτονίων από πρωτονιωμένο οργανικό μόριο προς βασική θέση Bronsted σε κάποιο στάδιο του καταλυτικού κύκλου, η μεταφορά υδριδίου, η μεταφορά πρωτονίου από την ανθρακική αλυσίδα του οργανικού μορίου προς βασική θέση Bronsted για την περίπτωση της βασικής ή της σύγχρονης οξεο-βασικής καταλυτικής δράσης κ.ο.κ. Είναι προφανές ότι ο ακριβής μηχανισμός σε κάθε περίπτωση εξαρτάται τόσο από τη συγκεκριμένη καταλυτική επιφάνεια όσο και από το συγκεκριμένο οργανικό μόριο. Σε επιφάνειες με πολύ ισχυρές όξινες θέσεις, όπως για παράδειγμα οι ζεόλιθοι, μπορούν να πρωτονιώνονται ακόμη και παραφίνες. Γι' αυτό οι καταλύτες αυτοί μπορούν να καταλύουν ακόμη και πυρολύσεις ή/και σκελετικούς ισομερισμούς κεκορεσμένων υδρογονανθράκων, μέσα από το σχηματισμό ενδιάμεσων καρβενιόντων. Στην επιφάνεια των καταλυτών αυτών σχηματίζεται, συνήθως, πρώτα το καρβονίον της αντίστοιχης παραφίνης και στη συνέχεια το καρβενιόν με απόσπαση υδριδίου. Στην επιφάνεια στερεών με ασθενέστερες όξινες θέσεις καταλύονται αντιδράσεις μορίων που πρωτονιώνονται ευκολότερα (πχ αλκοόλες, αλκένια κ.α.).

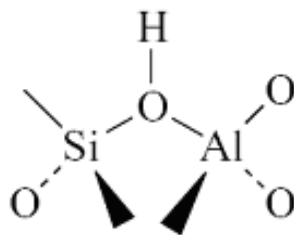
Μελέτη περίπτωσης: αφυδάτωση αλκολών προς αλκένια

Η αφυδάτωση των αλκολών προς αλκένια στην επιφάνεια του $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ έχει μελετηθεί ευρέως. Το μπλοκάρισμα των επιφανειακών ιόντων αργιλίου με εκλεκτική προσρόφηση κάποιας αμίνης δεν επηρεάζει την καταλυτική δραστηριότητα. Αυτό υποδεικνύει ότι οι όξινες θέσεις Lewis δεν συμμετέχουν στον καταλυτικό κύκλο. Βρέθηκε επίσης ότι όταν η επιφάνεια του $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ είναι πλήρως υδροξυλιωμένη, δεν είναι καταλυτικώς δραστική. Αυτό δείχνει ότι στο μηχανισμό συμμετέχουν και βασικές θέσεις Bronsted, δηλαδή επιφανειακά οξυγόνα. Διαπιστώθηκε ακόμη ότι καθώς αυξάνεται η επιφανειακή οξύτητα κατά Bronsted, αυξάνεται συνήθως και η καταλυτική δραστηριότητα. Αυτό, βέβαια, δείχνει τη συμμετοχή των όξινων επιφανειακών υδροξυλομάδων στην καταλυτική αφυδάτωση. Τέλος, πιστοποιήθηκε ο σχηματισμός δεσμών υδρογόνου ανάμεσα στα αλκοολικά υδροξύλια και στις επιφανειακές υδροξυλομάδες καθώς και ανάμεσα στα υδρογόνα της αλειφατικής αλυσίδας και στα επιφανειακά ιόντα οξυγόνου.

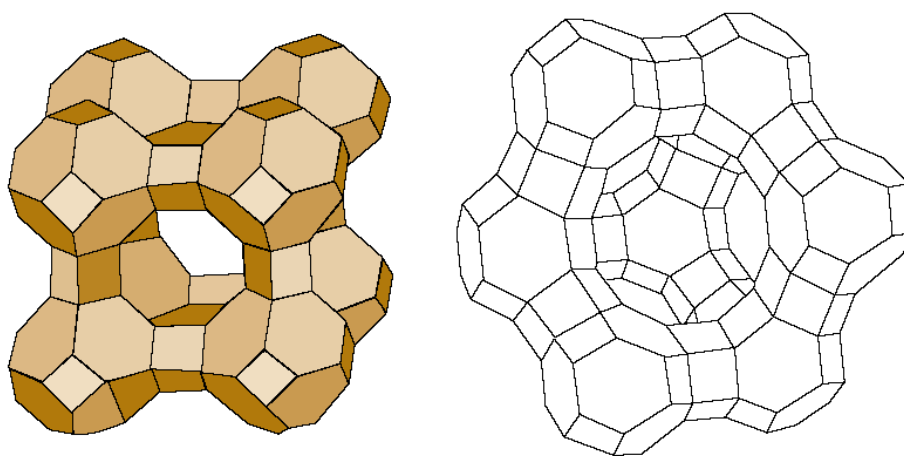
Με βάση τις παραπάνω παρατηρήσεις ας επιχειρήσουμε να συνθέσουμε ένα λογικό μηχανισμό αφυδάτωσης μιας αλκοόλης, π.χ. της αιθανόλης, στην επιφάνεια του $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: Η αιθανόλη προσροφάται αρχικά σε μια θέση που αποτελείται από ένα επιφανειακό υδροξύλιο και ένα επιφανειακό οξυγόνο κάνοντας με αυτά δύο δεσμούς υδρογόνου. Στον πρώτο το υδρογόνο παρέχεται από το επιφανειακό υδροξύλιο, ενώ στον δεύτερο από το αλειφατικό υδρογόνο. Μέσω του πρώτου δεσμού πρωτονιώνεται το αλκοολικό υδροξύλιο. Η πρωτονίωση αυτή διευκολύνει την απόσπαση H_2O , ταυτόχρονα με την απόσταση πρωτονίου από β-άτομο άνθρακα, προς επιφανειακό οξυγόνο. Έτσι σχηματίζεται ο δ.δ. και εκροφάται το αιθυλένιο. Ο μηχανισμός αυτός, προϊόν εντατικής έρευνας, είναι αρκετά λεπτομερής. Δεν είναι όμως τόσο γενικός ώστε να αφορά όλα τα στερεά οξείδια. Για παράδειγμα το TiO_2 , όπου έχει βρεθεί ότι συμμετέχουν και οι όξινες θέσεις Lewis.

Η δομή της δραστηρικής θέσης και η μικροπορώδης δομή των ζεολίθων

Αναμφίβολα η πιο σημαντική κατηγορία οξεοβασικών καταλυτών είναι οι ζεολίθοι. Συγκροτούνται από συνδεδεμένα, μέσω ιόντων οξυγόνου, τετράεδρα SiO_4 και AlO_4 . Στο επόμενο σχήμα μπορείτε να δείτε τα σημεία όπου συνδέονται αυτά τα δύο τετράεδρα.



Το οξύγονο που τα συνδέει είναι πρωτονιωμένο σχηματίζοντας μια εξαιρετικώς ισχυρή όξινη θέση Bronsted. Σε αυτήν ακριβώς οφείλονται οι καταλυτικές ιδιότητες των ζεολίθων σε αντιδράσεις οξέος-βάσεως που ξεκινάνε με πρωτονίωση κεκορεσμένων υδρογονανθράκων, όπως για παράδειγμα η καταλυτική πυρόλυση σε αντιδραστήρες ρευστοποιημένης κλίνης. Κατά τη σύνθεση των μικροκρυσταλλικών ζεολιθικών σωματιδίων τα τετράεδρα SiO_4 και AlO_4 διατάσσονται στο χώρο κατά τρόπο που να δημιουργούνται ανοικτές δομές με πόρους από 5-15 Å. Στο Σχήμα 5.3 μπορείτε να δείτε τα ανοίγματα και τους εσωτερικούς πόρους για ζεολίθους τύπου A, X και Y.



Σχήμα 5.3 Απεικόνιση ζεολιθικών δομών τύπου A (αριστερά) και τύπων X ή και Ψ (δεξιά). Στα παραπάνω σχήματα μπορείτε να φανταστείτε ότι τα ιόντα πυριτίου ή αργιλίου βρίσκονται στις κορυφές, ενώ τα ιόντα οξύγονου στο μέσον των ακμών.

Στα “τοιχώματα” των πόρων είναι τοποθετημένες οι εξαιρετικώς ισχυρές όξινες θέσεις Bronsted. Καθώς αυτές αποπρωτονιώνονται, στα τοιχώματα των μικρών πόρων αναπτύσσεται αρνητικό φορτίο, το οποίο αντισταθμίζεται από τα πρωτόνια που απελευθερώθηκαν και που βρίσκονταν μέσα στους πόρους. Αυτό το αρνητικό φορτίο σταθεροποιεί κάπως τα σχηματιζόμενα καρβονίοντα / καρβενίοντα και άρα διευκολύνει τη διεργασία. Έτσι, οι καταλυτικές αντιδράσεις, που ξεκινάνε με πρωτονίωση οργανικού μορίου, γίνονται μέσα στο μικροπεριβάλλον των πόρων. Για να φθάσουν όμως οι αντιδρώσες ουσίες στους πόρους πρέπει να περάσουν από ζεολιθικά ανοίγματα, παράθυρα, που συνήθως έχουν διαστάσεις κάπως μικρότερες από τους αντίστοιχους πόρους (βλέπε Σχήμα 5.3).

Η ύπαρξη ακριβώς των στενών παράθυρων και των μικρών πόρων προσδίδει υψηλή εκλεκτικότητα στην καταλυτική δράση των ζεολίθων που ονομάζεται μορφοεκλεκτικότητα. Φανταστείτε, για παράδειγμα, δύο αντιδρώσες ουσίες, που περιέχονται στην τροφοδοσία μια διεργασίας, από τις οποίες μόνο η μία μπορεί να περάσει τα ανοίγματα και να μπει μέσα στους πόρους εξαιτίας του μεγέθους, αλλά και του σχήματος των μορίων της (π.χ. ένας γραμμικός αλλά όχι και ο αντίστοιχος διακλαδισμένος υδρογονάνθρακας). Καταλαβαίνετε ότι

μόνο αυτή θα υποστεί την καταλυτική δράση στο εσωτερικό των πόρων. Αυτή ονομάζεται εκλεκτικότητα αντιδρώντος. Υποθέστε τώρα ότι τα μόρια της αντιδρώσας ουσίας για μια αντίδραση είναι σχετικά μικρά και μπορούν να εισέρχονται στο εσωτερικό των πόρων των ζεολίθων και να μετασχηματίζονται προς διάφορα προϊόντα. Υποθέστε ακόμη πως μόνο ένα από αυτά είναι σχετικά μικρό και μπορεί να εξέρχεται σχετικά εύκολα από τα μικρά παράθυρα του ζεολίθου. Τότε η ισορροπία μέσα στους πόρους θα μετατοπίζεται συνεχώς προς το εξερχόμενο προϊόν, το οποίο θα παράγεται εκλεκτικά. Αυτή η εκλεκτικότητα ονομάζεται εκλεκτικότητα προϊόντος. Υποθέστε, τέλος, πως όταν οι αντιδρώσες ουσίες εισέλθουν μέσα στους πόρους κάποιου ζεολίθου, αντιδρούν προς διάφορα προϊόντα, τα οποία αντιστοιχούν σε διάφορες μεταβατικές καταστάσεις. Κάθε μια από αυτές απαιτεί διαφορετικό χώρο για να αναπτυχθεί. Καταλαβαίνεται ότι η καταλυτική δράση ευνοεί τη μεταβατική κατάσταση που χωράει μέσα στον μικροσκοπικό χώρο, επομένως και το αντίστοιχο προϊόν. Αυτό ονομάζεται εκλεκτικότητα παρεμποδιζόμενης μεταβατικής κατάστασης.

Η καταλυτική δράση των οξειδίων των στοιχείων μετάπτωσης: αντιδράσεις μερικής οξειδωσης

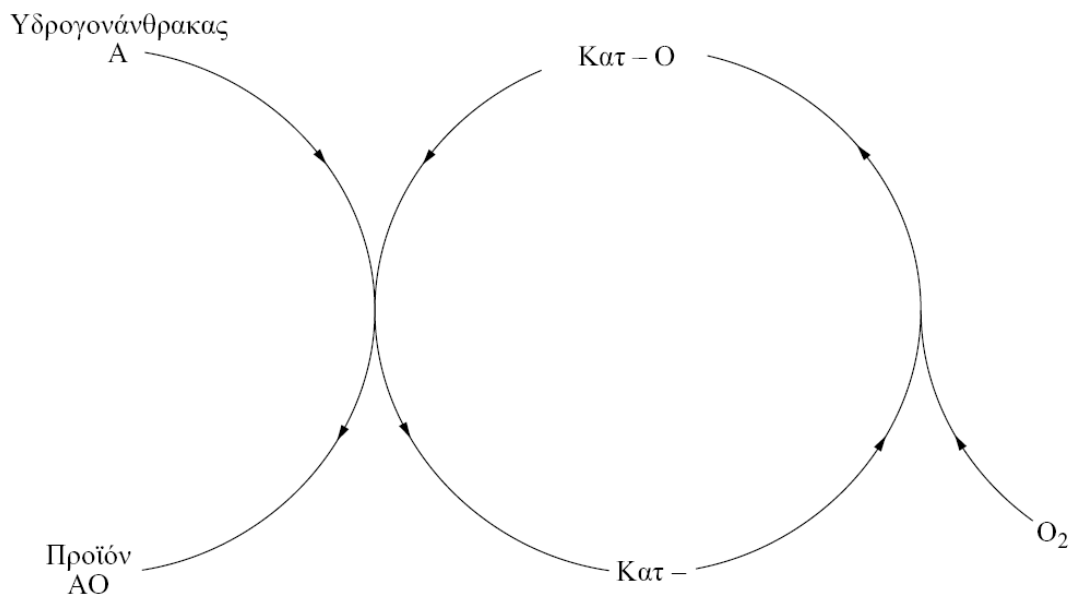
Εισαγωγή

Μια άλλη σημαντική κατηγορία καταλυτών είναι τα οξείδια πολλών στοιχείων μετάπτωσης (π.χ. V_2O_5 , MoO_3). Είναι συνήθως ημιαγωγοί. Μέσα από διαδοχικά βήματα οξειδωσης και αναγωγής, που συμβαίνουν στην επιφάνεια τους και κατά τα οποία ανταλλάσσονται ηλεκτρόνια, καταλύουν την οξείδωση κάποιου προϊόντος και την ταυτόχρονη αναγωγή κάποιου άλλου. Αυτοί μπορεί να είναι απλά ή μεικτά οξείδια, στηριγμένα συνήθως σε κάποιο φορέα. Τα πρώτα καταλύουν κυρίως αντιδράσεις πλήρους οξειδωσης οργανικών ενώσεων (καθώς και CO) προς CO_2 και H_2O . Οι αντιδράσεις αυτές είναι πολύ σημαντικές για τον έλεγχο της ατμοσφαιρικής ρύπανσης από ρυπογόνες πτητικές οργανικές ενώσεις. Τα μικτά οξείδια εμφανίζουν υψηλή εκλεκτικότητα για αντιδράσεις μερικής οξειδωσης. Μας επιτρέπουν επομένως να ενσωματώσουμε οξυγόνο σε μόρια σχετικά φθηνών υδρογονανθράκων και να τα μετατρέψουμε σε ακριβότερα βιομηχανικά προϊόντα. Σημειώνουμε ότι το 1/4 της παγκόσμιας παραγωγής των 20 πρώτων σε παραγωγή χημικών προϊόντων εξαρτάται από αντιδράσεις εκλεκτικής οξειδωσης που καταλύονται από στερεά οξείδια. Σημειώνουμε ακόμη ότι στις περιπτώσεις όπου έχουμε πλήρη οξείδωση, στην επιφανειακή αντίδραση συμμετέχει το χημικώς προσροφημένο οξυγόνο, O_2^- ή O^- και όχι το πλεγματικό οξυγόνο όπως θα δούμε ότι συμβαίνει σε αντιδράσεις μερικής οξειδωσης.

Μηχανισμός Mars και Van Krevelen

Μπορούμε να απεικονίσουμε ως ακολούθως το μηχανισμό μερικής οξειδωσης ενός υδρογονάνθρακα στην επιφάνεια κάποιου μεικτού οξειδίου (Σχήμα 6.1). Όπως βλέπετε, ο υδρογονάνθρακας ή κάποια άλλη οργανική ένωση, την οποία θα συμβολίζουμε με A, αντιδρά με την επιφάνεια του καταλύτη σε θέσεις οι οποίες περιέχουν οξυγόνο (Κατ-O). Οι θέσεις αυτές παρέχουν το οξυγόνο τους στο A και το μετατρέπουν στο οξειδωμένο προϊόν, AO, ενώ

οι ίδιες ανάγονται και μετατρέπονται σε θέσεις που συμβολίζουμε με Κατ –. Κατόπιν η ανηγμένη θέση επανοξειδώνεται με οξυγόνο από την αέρια φάση. Αυτός ο γενικός μηχανισμός είναι γνωστός ως μηχανισμός των Mars και Van Krevelen, επειδή αυτοί οι ερευνητές τον πρότειναν το 1954.



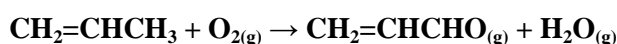
Σχήμα 6.1 Σχηματική απεικόνιση του μηχανισμού Mars-Van Krevelen. Περιγράφει τη μερική οξείδωση κάποιου υδρογονάνθρακα.

Έως τώρα δεν διευκρινίσαμε το χαρακτήρα του οξυγόνου των επιφανειακών θέσεων, Κατ-Ο. Σε πολλές περιπτώσεις αυτό βρίσκεται στην επιφάνεια του καταλύτη με την μορφή ανιόντων O_s^{2-} που προέρχονται από το πλέγμα του οξειδίου. Πρόκειται δηλαδή για επιφανειακό-πλεγματο οξυγόνο. Πραγματικά, μια από τις σημαντικότερες ιδέες που βοήθησαν στην ανάπτυξη εκλεκτικών καταλυτών μερικής οξείδωσης ήταν ότι το πλεγματο οξυγόνο ενός εύκολα αναγόμενου μετάλλου μπορεί να είναι καταλληλότερο αντιδραστήριο για τη μερική οξείδωση των υδρογονανθράκων από το μοριακό οξυγόνο της αέριας φάσης. Στην περίπτωση αυτή το οξυγόνο της αέριας φάσης επανοξειδώνει απλώς την ανηγμένη θέση Κατ- προς Κατ-Ο.

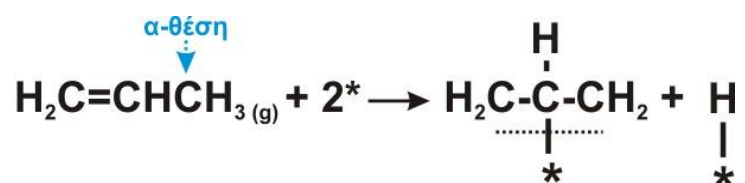
Οι πλέον εκλεκτικοί καταλύτες που χρησιμοποιούνται σε διεργασίες μερικής οξείδωσης περιέχουν ένα κατιόν το οποίο έχει είτε εντελώς άδεια είτε πλήρως κατειλημμένα τα εξωτερικά d-τροχιακά του [π.χ: $Mo^{6+}(4d^0)$, $V^{5+}(3d^0)$, $Sb^{5+}(4d^{10})$ και $Sn^{4+}(4d^{10})$]. Βλέπετε ότι όλα αυτά τα κατιόντα βρίσκονται στη μέγιστη οξειδωτική τους κατάσταση.

Μελέτη περίπτωσης: Η μερική οξείδωση του προπυλενίου προς ακρολεΐνη

Όπως ήδη αναφέραμε τα μικτά οξειδία εμφανίζουν υψηλή εκλεκτικότητα για αντιδράσεις μερικής οξείδωσης. Το βασικό μέταλλο αυτών των μικτών οξειδίων ανήκει σε μια από τις ομάδες 5-8 του Περιοδικού Πίνακα. Αυτό συμβαίνει επειδή τα μέταλλα αυτά έχουν την ικανότητα να κάνουν πυρηνόφιλη προσβολή πλεγματικού οξυγόνου σε προσροφημένα μόρια. Το δεύτερο μέταλλο των μικτών οξειδίων είναι στοιχείο μετάπτωσης με μικρότερο αριθμό οξείδωσης. Αυτά δρουν ως θέσεις διασπαστικής χημικής προσρόφησης του οξυγόνου. Για να κατανοήσουμε καλύτερα το μηχανισμό Mars και Van Krevelen ας μελετήσουμε τη μερική οξείδωση του προπυλενίου προς ακρολεΐνη στην επιφάνεια του μικτού οξειδίου (MoO_3 , Bi_2O_3 ή Bi_2MoO_6).

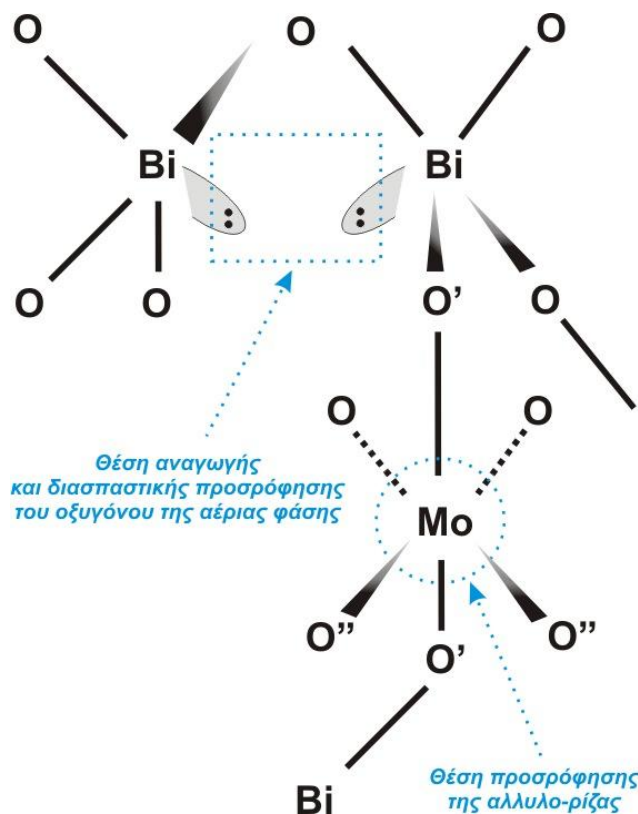


Στο πρώτο βήμα προσροφάται διασπαστικά το προπυλένιο σε δύο γειτονικές επιφανειακές θέσεις (*) παρέχοντας μια συμμετρική αλλυλο-ρίζα και ένα άτομο υδρογόνου.



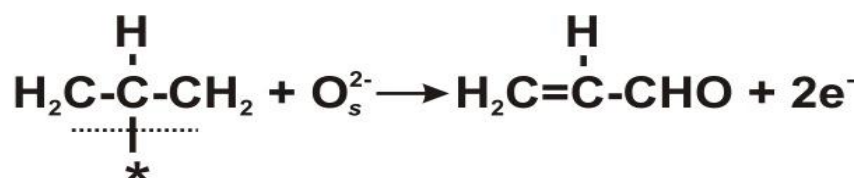
Στο Σχήμα 6.2, μπορείτε να δείτε αυτές τις δύο γειτονικές θέσεις. Το άτομο υδρογόνου προσροφάται στο O', ενώ η αλλυλο-ρίζα πάνω από το μολυβδαίνιο. Εκεί αλληλεπιδρά με τα κενά 4d τροχιακά του ατόμου του μολυβδαινίου και συνδέεται με αυτό μέσω ενός π-δεσμού.

Η απόσπαση του υδρογόνου από την α-θέση έχει μικρή ταχύτητα και επομένως καθορίζει το συνολικό ρυθμό σε διεργασίες εκλεκτικής οξείδωσης.



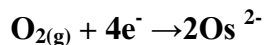
Σχήμα 6.2. Σχηματική παράσταση μιας πιθανής καταλυτικής θέσης για τη μερική οξείδωση του προπυλενίου στην επιφάνεια του Bi_2MoO_6 .

Κατά το δεύτερο στάδιο συμβαίνουν δύο αντιδράσεις. Πρώτα η επιφανειακή αντίδραση ανάμεσα στην προσροφημένη αλλυλο-ρίζα και ένα επιφανειακό ιόν οξυγόνου(O'').



Καθώς ενσωματώνεται άτομο οξυγόνου, η αντίδραση αφήνει δύο ηλεκτρόνια στο κρυσταλλικό πλέγμα, εκεί που βρίσκεται το μολυβδαίνιο. Στο στάδιο αυτό ανάγεται το Mo(VI) προς Mo(IV) . Κατά την αντίδραση αυτή αποσπάται ένα ακόμη άτομο υδρογόνου από τη ρίζα (το οποίο δεν εμφανίζεται στην παραπάνω αντίδραση) και σχηματίζεται η προπενάλη (ακρολεΐνη). Ταυτόχρονα το παραγόμενο υδρογόνο καθώς και το υδρογόνο που είχε προσροφηθεί στο πρώτο στάδιο αποσπούν ένα ακόμη άτομο οξυγόνου (O''), αφήνοντας στην επιφάνεια δύο ακόμη ηλεκτρόνια. Έτσι το μολυβδαίνιο ανάγεται προς Mo(II) . Τα τέσσερα ηλεκτρόνια μετακινούνται στο κρυσταλλικό πλέγμα, οπότε το μολυβδαίνιο επανοξειδώνεται. Αυτά τοποθετούνται στο τετράγωνο αριστερά που σημειώνεται με μπλε διακεκομμένη γραμμή κάτω από τη γέφυρα Bi-O-Bi . Εκεί ανάγουν τα δύο ιόντα Bi^{5+} προς δύο ιόντα Bi^{3+} .

Σε αυτήν ακριβώς τη θέση, κατά το τρίτο στάδιο, προσροφάται διασπαστικά ένα μόριο οξυγόνου από την αέρια φάση. Εκεί τα τέσσερα ηλεκτρόνια μετατρέπουν τα δύο προσροφημένα άτομα οξυγόνου σε δύο πλεγματικά ιόντα οξυγόνου.



Προφανώς αυτό συμβαίνει με μεταφορά τεσσάρων ηλεκτρονίων από τα δύο ιόντα Bi^{3+} τα οποία μετατρέπονται πάλι σε δύο ιόντα Bi^{5+} . Τα ιόντα O_s^{2-} εισέρχονται στο πλέγμα του στερεού, μεταφέρονται μέσα σε αυτό και τελικά αναπληρώνουν τα O'' που όπως είδαμε καταναλώνονται στο δεύτερο στάδιο. Είναι πολύ σημαντικό να επισημάνουμε ότι τα οξυγόνα που προκύπτουν από τη διασπαστική προσρόφηση του μορίου του οξυγόνου δεν αναπληρώνουν υποχρεωτικά τα οξυγόνα « O'' » της ίδιας καταλυτικής θέσης, αλλά ενδεχομένως μιας άλλης καταλυτικής θέσης που μπορεί να βρίσκεται σε σχετικά μεγάλη απόσταση. Πραγματικά, αυτά μπορεί να ταξιδεύουν μέσα από πλεγματικές ατέλειες σε σχετικά μεγάλες αποστάσεις. Το ίδιο συμβαίνει και με τα ηλεκτρόνια τα οποία όπως είδαμε ακολουθούν αντίθετη πορεία.

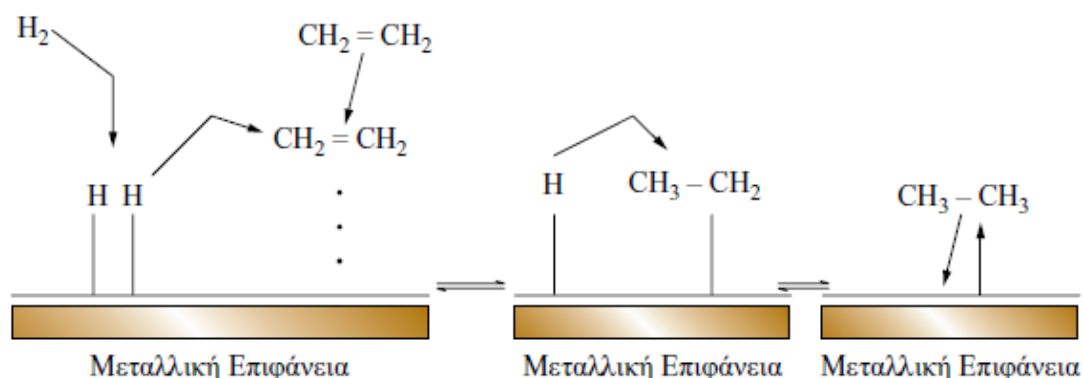
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

Η ετερογενής καταλυτική δράση στα μέταλλα

Αντιδράσεις υδρογόνωσης

Ορισμένες κατηγορίες αντιδράσεων βιομηχανικού ενδιαφέροντος καταλύονται από μέταλλα των στοιχείων μετάπτωσης. Τα μέταλλα αυτά καταλύουν συνήθως υδρογονώσεις ακόρεστων υδρογονανθράκων, την υδρογόνωση του CO προς πλήθος βιομηχανικών προϊόντων καθώς και την υδρογονόλυση του αζώτου προς αμμωνία. Καταλύουν επίσης και αρκετές διεργασίες με περιβαλλοντικό και ενεργειακό ενδιαφέρον, όπως η μετατροπή του φυσικού αερίου (μεθανίου), υδρογονανθράκων, αιθυλικής και μεθυλικής αλκοόλης σε υδρογόνο (αντιδράσεις ατμοαναμόρφωσης). Ορισμένοι μεταλλικοί καταλύτες καταλύουν τέλος και αντιδράσεις μερικής οξείδωσης. *Εδώ η εκδήλωση της καταλυτικής δράσης συνδέεται με μετατοπίσεις ηλεκτρονιακής πυκνότητας.* Καταλύουν, επομένως, αντιδράσεις οξειδοαναγωγής με την ευρεία έννοια του όρου.

Ας αρχίσουμε με την υδρογόνωση των αλκενίων και ας πάρουμε για παράδειγμα την υδρογόνωση του αιθυλενίου. Στο Σχήμα 7.1 μπορείτε να δείτε ένα απλό μηχανισμό. Στο πρώτο βήμα το υδρογόνο προσροφάται διασπαστικά, ενώ το αιθυλένιο προσροφάται μοριακά. Στο δεύτερο βήμα γίνεται η προσθήκη των προσροφημένων ατόμων υδρογόνου στο διπλό δεσμό και στο τρίτο η εκρόφιση του παραγόμενου αιθανίου.



Σχήμα 7.1. Ο μηχανισμός της επιφανειακής υδρογόνωσης του αιθυλενίου.

Ίσως η πιο ενδιαφέρουσα παρατήρηση αναφορικά με την καταλυτική δράση των στοιχείων μετάπτωσης για τις αντιδράσεις υδρογόνωσης, και όχι μόνο, είναι ότι η καταλυτική δραστηριότητα 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 δραστηριότητα. Από και πέρα η δραστηριότητα αυξάνεται προοδευτικά, μεγιστοποιείται στο κοβάλτιο και στη συνέχεια μειώνεται πηγαίνοντας από το κοβάλτιο προς το χαλκό. Αυτή η τάση παρατηρείται και για τη δεύτερη και τρίτη σειρά των στοιχείων μετάπτωσης..

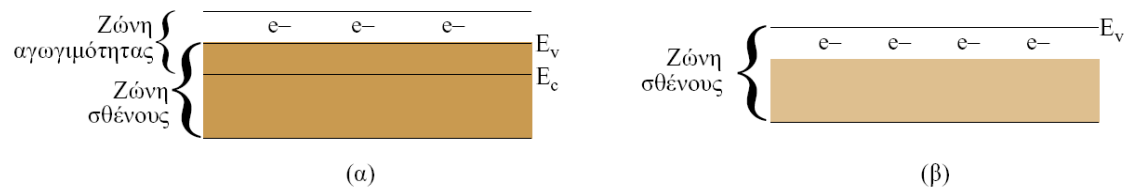
Σε μια πρώιμη προσπάθεια να ερμηνεύσουν αυτή την τάση προσδιόρισαν τη θερμότητα προσρόφησης, δηλαδή τη θερμότητα που εκλύεται κατά την προσρόφηση, τόσο για το υδρογόνο όσο και για το αιθυλένιο. Διαπίστωσαν ότι και για τα δύο μόρια αυτή μειώνεται μονότονα καθώς προχωρούμε από το σκάνδιο στο χαλκό. Στα πρώτα στοιχεία η θερμότητα προσρόφησης είναι πολύ μεγάλη, πράγμα που υποδηλώνει έντονη προσρόφηση. Καθώς και τα δύο μόρια προσροφούνται πολύ έντονα στις δραστικές εμποδίζεται η μεταξύ τους αντίδραση. Για παράδειγμα, τα άτομα του υδρογόνου δεν μπορούν να αποκολληθούν εύκολα και να προσβάλλουν το διπλό δεσμό. Επιπλέον, η υπερβολικά έντονη προσρόφηση μπορεί να οδηγήσει και σε πλήρη διάσπαση του αιθυλενικού δεσμού. Καθώς προχωρούμε προς τα δεξιά μειώνονται προοδευτικά οι θερμότητες προσρόφησης. Αυτό εξηγεί την προοδευτική αύξηση της δραστηριότητας καθώς τα προσροφημένα άτομα υδρογόνου αποκολλώνται ευκολότερα και προσβάλλουν το διπλό δεσμό. Αυτό συμβαίνει έως το κοβάλτιο. Από εκεί και πέρα (από το Co ως το Cu) η συνεχιζόμενη μείωση της έντασης της προσρόφησης έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση και της έκτασης της προσρόφησης, Έτσι καθώς προσροφώνται λιγότερα μόρια (η προσρόφηση είναι απαραίτητη προϋπόθεση για την εκδήλωση της καταλυτικής δράσης) ο ρυθμός της αντίδρασης αρχίζει και πάλι να μειώνεται προκαλώντας την εμφάνιση της ηφαιστειοειδούς τάσης.

Έτσι η εκδήλωση υψηλής καταλυτικής δραστηριότητας συνδέεται με ενδιάμεσες τιμές θερμότητων ρόφησης, δηλαδή με μέτρια ένταση της προσρόφησης. Αυτή η αντίληψη για επιθυμητή προσρόφηση των αντιδρωσών ουσιών με μέτρια ένταση στην πρώιμη βιβλιογραφία αναφέρεται ως “αρχή του Sabatier” Η αρχή αυτή αφορά ολόκληρη την ετερογενή κατάλυση. Στην αρχή του Sabatier θα επανέλθουμε στο τέλος του κεφαλαίου για να τη συζητήσουμε υπό το φως σύγχρονων εξελίξεων στο πεδίο των εφαρμογών της κβαντικής χημείας στην κατάλυση.

Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειώσουμε ότι στις αρχές του 20ου αιώνα ο Γάλλος Χημικός Sabatier δημοσίευσε μια εργασία πάνω στην υδρογόνωση των ακόρεστων υδρογονανθράκων για την οποία του απονεμήθηκε αργότερα το βραβείο Nobel. Σε αυτή την ανακάλυψη βασίσθηκε ο βιομηχανικός κλάδος που σχετίζεται με την υδρογόνωση λιπών και ελαίων

(παραγωγή μαργαρίνης), τη βιομηχανία λιπαντικών, την παραγωγή χημικών και φαρμάκων.

Η μονότονη πτώση στη θερμότητα προσρόφησης του υδρογόνου, πηγαίνοντας από το σκάνδιο στο χαλκό, στην οποία αναφερθήκαμε προηγουμένως, συσχετίζεται με την ηλεκτρονική δομή των μετάλλων μετάπτωσης. Αυτή περιγράφεται από τη θεωρία της ζώνης (Σχήμα 7.2.).



Σχήμα 7.2. Η ζώνη σθένους και η ζώνη αγωγιμότητας στα μέταλλα αλληλεπικαλύπτονται (α) ή συμπίπτουν (β). Με E_v και E_c συμβολίζουμε, αντίστοιχα, το ανώτερο άκρο της ζώνης σθένους και το κατώτερο άκρο της ζώνης αγωγιμότητας. Στους μεταλλικούς αγωγούς η ανώτερη κατειλημμένη στάθμη (εκεί που τελειώνει το γραμμοσκιασμένο τμήμα) ονομάζεται ενέργεια Fermi, E_f .

Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή οι ζώνες συγκροτούνται από ένα πολύ μεγάλο αριθμό ενεργειακών σταθμών (της τάξεως μεγέθους του αριθμού των ατόμων ενός ναοκρυστάλλου μετάλλου) που διαφέρουν πολύ λίγο στην ενέργεια μεταξύ τους. Κάθε κατειλημμένη στάθμη, που πολύ χονδρικά είναι ένα τροχιακό, περιέχει δύο ηλεκτρόνια. Στα στοιχεία μετάπτωσης η ζώνη σθένους-αγωγιμότητας συγκροτείται από nd και $(n+1)s$, π.χ. $3d$ και $4s$, δεσμικές ενεργειακές στάθμες, που έχοντας χαμηλότερη ενέργεια καταλαμβάνουν το κάτω μέρος της ζώνης και από αντιδεσμικές ενεργειακές στάθμες, που έχοντας υψηλότερη ενέργεια καταλαμβάνουν το πάνω μέρος της ζώνης. Στα μέταλλα, επομένως και στα μέταλλα μετάπτωσης που μας απασχολούν, η ανώτερη κατειλημμένη στάθμη μέσα στη ζώνη σθένους –αγωγιμότητας ονομάζεται επίπεδο Fermi και η αντίστοιχη ενέργεια ονομάζεται ενέργεια Fermi, E_f .

Ας υποθέσουμε ότι τα προσροφημένα άτομα υδρογόνου αλληλεπιδρούν μέσω των $1s$ τροχιακών τους, που περιέχουν μόνο ένα ηλεκτρόνιο, με τα ηλεκτρόνια της $3d$ ζώνης του μετάλλου και ότι κατά την αλληλεπίδραση που συνοδεύει τη διασπαστική προσρόφηση του υδρογόνου έχουμε μεταφορά ηλεκτρονικής πυκνότητας από το επίπεδο Fermi στα s τροχιακά των ατόμων υδρογόνου προκειμένου να αποκτήσουν τη σταθερότερη δομή $1s^2$. Αντιλαμβάνεσθε ότι όσο μειώνεται η ενέργεια Fermi, πράγμα που συμβαίνει καθώς πηγαίνουμε από το σκάνδιο στο χαλκό, τόσο δυσκολεύεται η μεταφορά ηλεκτρονικής πυκνότητας από το επίπεδο Fermi στα τροχιακά $1s$ των ατόμων υδρογόνου επομένως τόσο ασθενέστερη γίνεται η προσρόφηση του υδρογόνου. Αυτό εξηγεί τη μονότονη πτώση της θερμότητας προσρόφησης του υδρογόνου καθώς πηγαίνουμε από το σκάνδιο στο χαλκό.

Συμπερασματικά, η μονότονη πτώση της ενέργειας Fermi προκαλεί τη μονότονη πτώση της θερμότητας προσρόφησης του υδρογόνου και αυτή με τη σειρά της την ηφαιστειοειδή τάση που παρατηρούμε για τη δραστηριότητα.

Η υδρογόνωση το CO:αέριο σύνθεσης

Πολύ σημαντικά βιομηχανικά προϊόντα παράγονται από αντιδράσεις ανάμεσα στο μονοξείδιο του άνθρακα και το υδρογόνο (Πίνακας 7.1.). Γι' αυτό τα διάφορα μίγματα αυτών των αερίων ονομάζονται 'αέριο σύνθεσης'.

Πίνακας 7.1. Σημαντικά βιομηχανικά προϊόντα που παράγονται από το αέριο σύνθεσης

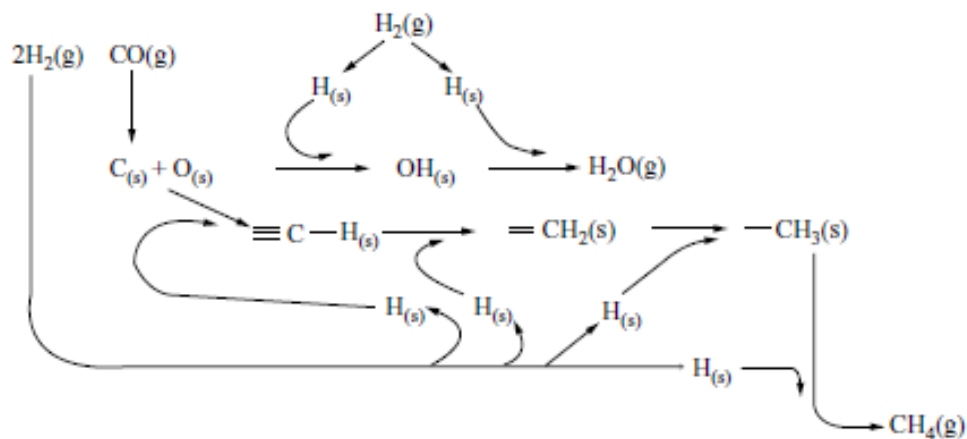
Διεργασία	Καταλύτης
Μεθανοποίηση $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	Ni/Al ₂ O ₃
Παραγωγή υδρογονανθράκων (συνθετικής βενζίνης) κατά Fischer Tropsch π.χ.: $2\text{CO} + 5\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ $3\text{CO} + 7\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8 + 3\text{H}_2\text{O}$ $4\text{CO} + 9\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_{10} + 4\text{H}_2\text{O}$ $6\text{CO} + 12\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12} + 6\text{H}_2\text{O}$	Co/Al ₂ O ₃
Σύνθεση της μεθανόλης $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	Cu/ZnO ή Pd/CrO ₃

Παρατηρούμε ότι, ανάλογα με τον καταλύτη που χρησιμοποιούμε, μπορούμε να κατευθύνουμε την αντίδραση προς το επιθυμητό προϊόν. Είναι πολύ ενδιαφέρον να επιχειρήσουμε να ερμηνεύσουμε την εκδηλούμενη εκλεκτικότητα. Αυτή συνδέεται με τον τρόπο με τον οποίο προσροφάται το CO στην επιφάνεια των στοιχείων μετάπτωσης. Αυτός απεικονίζεται στο παρακάτω σχήμα .

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

Σχήμα 7.3. Διαίρεση των στοιχείων μετάπτωσης, ανάλογα με το εάν προσροφούν διασπαστικά (σκιασμένη περιοχή) ή μοριακά (λευκή περιοχή) το CO.

Όπως είδαμε στο προηγούμενο τμήμα, η ένταση της προσρόφησης για το υδρογόνο μειώνεται πηγαίνοντας προς τα δεξιά κατά μήκος μιας σειράς των στοιχείων μετάπτωσης. Η ίδια τάση παρατηρείται για πολλά αέρια (π.χ. N₂, O₂) ανάμεσα στα οποία και το CO. Έτσι στην σκιασμένη περιοχή το CO προσροφάται πολύ έντονα, με αποτέλεσμα να διασπάται προς άνθρακα και ατομικό οξυγόνο. Αυτή ακριβώς η διάσπαση είναι απαραίτητη για την παραγωγή μεθανίου ή υδρογονανθράκων. Γι' αυτό για τις αντιδράσεις αυτές το νικέλιο, το κοβάλτιο και ο σίδηρος, που διασπούν το CO, είναι εκλεκτικοί καταλύτες. Μάλιστα, το νικέλιο που βρίσκεται στην άκρη της σκιασμένης περιοχής προσροφάει διασπαστικά το CO, αλλά ο παραγόμενος άνθρακας δεν αλληλεπιδρά τόσο έντονα με την επιφάνεια του μετάλλου. Έτσι το υδρογόνο που προσροφάται διασπαστικά και σε μεγάλη έκταση προλαβαίνει και υδρογονώνει τον άνθρακα προς μεθάνιο πριν προλάβουν να σχηματισθούν δεσμοί C-C στην επιφάνεια του καταλύτη (Σχήμα 7.4). Τα προσροφημένα άτομα υδρογόνου αντιδρούν με προσροφημένα άτομα οξυγόνου παράγοντας νερό και με επιφανειακό άνθρακα που προέκυψε από τη διάσπαση του CO σχηματίζοντας διαδοχικά επιφανειακά είδη CH_x όλο και πλουσιότερα σε υδρογόνο και τελικά μεθάνιο το οποίο εκροφάται.



Σχήμα 7.4. Ο μηχανισμός της αντίδρασης μεθανοποίησης στην επιφάνεια στηριγμένου νικελίου. Με το δείκτη s συμβολίζουμε τα επιφανειακά είδη.

Αν τώρα θέλαμε να πάρουμε υδρογονάνθρακες με μεγαλύτερο μοριακό βάρος θα έπρεπε να επιλέξουμε μέταλλα με ακόμη μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα για το CO και τον παραγόμενο άνθρακα που προκύπτει από τη διάσπασή του. Κοιτάζοντας το Σχήμα 7.3 σκεφτόμαστε ότι τα Co που βρίσκεται λίγο πιο αριστερά από το Ni θα ήταν μια καλή επιλογή. Πραγματικά, η επιφάνεια αυτών των μετάλλων αλληλεπιδρά πιο έντονα με τον επιφανειακό άνθρακα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να προλαβαίνουν να δημιουργηθούν δεσμοί C-C παράλληλα με τους δεσμούς C-H. Έτσι σχηματίζονται υδρογονάνθρακες με μεγαλύτερο μοριακό βάρος από το μεθάνιο. Αν ρίξετε μια ματιά στον Πίνακα 7.3. θα δείτε ότι τα μέταλλο αυτό, στηριγμένο σε κάποιο ‘οξειδίο-φορέα’ με μεγάλη επιφάνεια, είναι αυτό που χρησιμοποιείται στη βιομηχανία.

Είναι προφανές πως για την επιλεκτική παραγωγή μεθυλικής αλκοόλης, ενός σπουδαίου μορίου για την χημική βιομηχανία αλλά και για την ανάπτυξη κυψελών καυσίμου, θα πρέπει να επιλέξουμε κάποιον καταλύτη που δεν διασπά πλήρως τον πολλαπλό δεσμό άνθρακα – οξυγόνου. Όπως είπαμε, τα μέταλλα αυτά βρίσκονται στη λευκή περιοχή του σχήματος 7.3. Από αυτά στη βιομηχανία χρησιμοποιείται χαλκός στηριγμένος σε σίλικα.

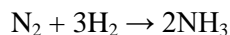
Σημειώνουμε ότι χρησιμοποιώντας έναν καταλύτη που βρίσκεται λίγο πιο κάτω από τη διαχωριστική γραμμή του σχήματος 7.3 θα μπορούσατε να επιτύχετε κάτι ενδιάμεσο ανάμεσα σε ένα υδρογονάνθρακα που απαιτεί πλήρη διάσπαση το CO και στη μεθανόλη που απαιτεί μοριακή προσρόφηση του CO. Θα μπορούσατε, για παράδειγμα, να επιτύχετε επιλεκτική παραγωγή αιθυλικής αλκοόλης, που απαιτεί κάποια μόρια CO να διασπώνται για να σχηματίζονται επιφανειακά ενδιάμεσα του τύπου CH₃. και κάποια όχι για να παράγονται επιφανειακά ενδιάμεσα του τύπου CH₂OH. Τα ενδιάμεσα αυτά συνδέονται και παρέχουν την αιθυλική αλκοόλη. Η συνολική αντίδραση θα μπορούσε να γραφεί ως εξής:



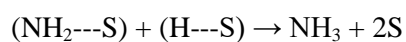
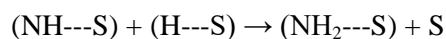
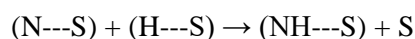
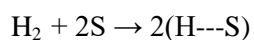
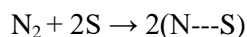
Με ανάλογο τρόπο παράγονται και άλλες οξυγονούχες οργανικές ενώσεις.

Καταλυτική σύνθεση της αμμωνίας

Η καταλυτική σύνθεση της αμμωνίας είναι πολύ σημαντική για τη βιομηχανία γιατί η αμμωνία χρησιμοποιείται στην παραγωγή λιπασμάτων. Γι' αυτό η αντίδραση αυτή έχει μελετηθεί συστηματικά.



Για την παραγωγή της αμμωνίας απαιτείται η διάσπαση του πολλαπλού δεσμού ανάμεσα στα άτομα αζώτου. Χρειαζόμαστε επομένως ένα μέταλλο μετάπτωσης που να προσροφά διασπαστικά το άζωτο. Όπως έχουμε ήδη αναφέρει, η θερμότητα προσρόφησης του αζώτου μειώνεται πηγαίνοντας από τα αριστερά προς τα δεξιά κατά μήκος μιας σειράς των στοιχείων μετάπτωσης. Ακολουθεί δηλαδή την τάση που συναντήσαμε στο υδρογόνο και στο μονοξείδιο του άνθρακα. Θα πρέπει μάλιστα να σημειώσουμε ότι ο δεσμός στο άζωτο είναι πιο ισχυρός από ότι στο μονοξείδιο του άνθρακα. Επομένως θα πρέπει λογικά να αναζητήσουμε το μέταλλο στο σκιασμένο τμήμα του Σχήματος 7.3. Εντατική έρευνα στις αρχές του 20^{ου} αιώνα έδειξε ότι ο σίδηρος, που βρίσκεται αριστερά του νικελίου και του κοβαλτίου, προσροφά διασπαστικά το άζωτο και επομένως καταλύει τη διάσπαση της αμμωνίας. Ο καταλύτης που χρησιμοποιούμε σήμερα αποτελείται κυρίως από άτομα Fe που προκύπτουν από ευρεία αναγωγή του Fe₂O₃ κάτω από τις συνθήκες που διεξάγεται η αντίδραση. Ο μηχανισμός της αντίδρασης, που προέκυψε μετά από πολύχρονη ερευνητική προσπάθεια, μπορεί να παρασταθεί ως ακολούθως.



Σχήμα 7.5. Μηχανισμός της καταλυτικής σύνθεσης της αμμωνίας.

Όπως βλέπετε στο πρώτο στάδιο το άζωτο προσροφάται διασπαστικά σε δύο θέσεις, S, οπότε σχηματίζονται δύο 'μόρια' του ασταθούς ενδιάμεσου (N---S). Παράλληλα και το υδρογόνο προσροφάται διασπαστικά. Στο τρίτο, τέταρτο και πέμπτο στάδιο γίνεται προοδευτικά η υδρογόνωση του αζώτου και στο τελευταίο ο σχηματισμός και η εκρόφιση της αμμωνίας. Θα

πρέπει κλείνοντας το τμήμα αυτό να σημειώσουμε ότι το κρίσιμο στάδιο στην παραπάνω διεργασία είναι το πρώτο, δηλαδή η διασπαστική προσρόφηση του αζώτου.

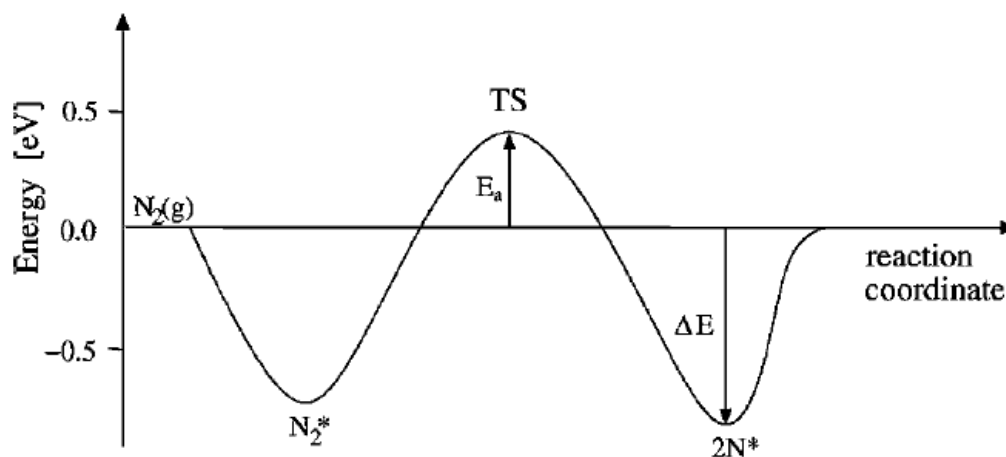
Σχέση ανάμεσα στην ενέργεια (θερμότητα) χημειορρόφησης και στην ενέργεια ενεργοποίησης της χημειορρόφησης

Όπως ήδη αναφέραμε στο πρώτο τμήμα αυτού του κεφαλαίου οι απόπειρες ερμηνείας της καταλυτικής δράσης των μετάλλων άρχισαν στις αρχές του 20^{ου} αιώνα και συνεχίζονται ως τις μέρες μας. Υπενθυμίζουμε ότι διαπιστώθηκε κατ' αρχήν ότι αναγκαία προϋπόθεση για την εκδήλωση της καταλυτικής δράσης είναι η προσρόφηση μιας, τουλάχιστον, από τις αντιδρώσες ουσίες στην επιφάνεια του καταλύτη. Αυτό φαίνεται σήμερα αυτονόητο και ισχύει για όλη την ετερογενή κατάλυση. Κατόπιν άρχισαν να συνειδητοποιούν ότι η αντιδρώσα ή οι αντιδρώσες ουσίες θα έπρεπε να προσροφούνται με μέτρια ένταση. Θα έπρεπε δηλαδή οι θερμότητες προσρόφησης να μην είναι ούτε πολύ μεγάλες ούτε πολύ μικρές. Θυμηθείτε ότι αυτό συνδέθηκε με το ότι πολύ μικρές τιμές αποδεσμευόμενης ενέργειας (θερμότητας) υποδηλώνουν ότι δεν γίνεται ουσιαστικά προσρόφηση, αναγκαία για την εκδήλωση της καταλυτικής δράσης, ενώ εξαιρετικά μεγάλες τιμές υποδηλώνουν ότι η αντιδρώσα ουσία ή οι αντιδρώσες ουσίες προσροφώνται τόσο έντονα στην επιφάνεια, ώστε “δυσκολεύονται” να αντιδράσουν μεταξύ τους και τα παραγόμενα προϊόντα να εκροφηθούν. Έτσι οι δραστικές θέσεις μπλοκάρονται και δεν μπορούν να εκδηλώσουν την καταλυτική τους δράση και σε επόμενα μόρια.

Όπως είδαμε η αρχή του Sabatier ερμηνεύει τις συχνά παρατηρούμενες ηφαιστειογενείς εξαρτήσεις της καταλυτικής δραστηριότητας των μετάλλων μετάπτωσης από την ένταση της προσρόφησης μιας η περισσότερων αντιδρωσών ουσιών σ' αυτά.

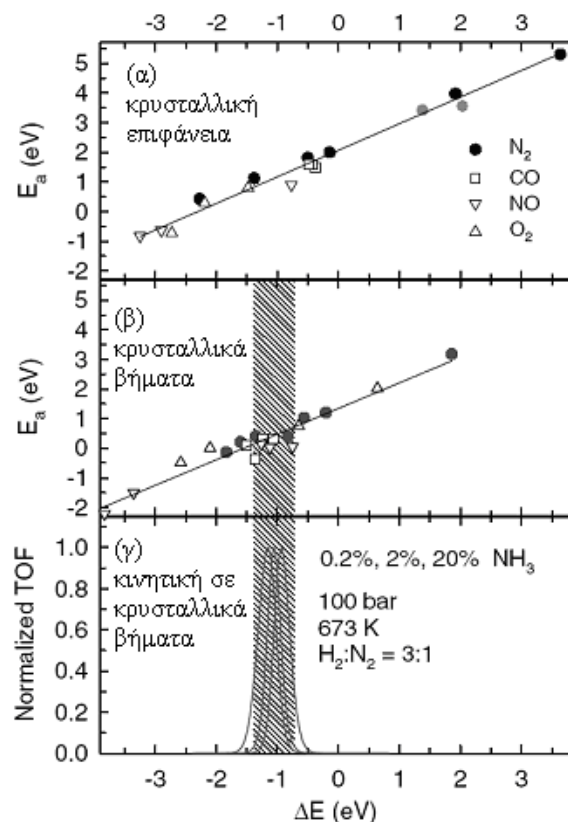
Έως τώρα είχαμε υποθέσει ότι η ενέργεια (θερμότητα) που εκλύεται κατά τη χημειορρόφηση προσδιορίζει τόσο την ένταση (ισχύ) όσο και την έκταση της προσρόφησης. Αυτό είναι σωστό αναφορικά με την ένταση της προσρόφησης. Αργότερα συνειδητοποιήσαμε ότι αυτό που θα πρέπει να προσδιορίζει την έκταση της προσρόφησης είναι η τιμή της αντίστοιχης ενέργειας ενεργοποίησης. Όσο αυτή μεγαλώνει τόσο βραδύτερη και δυσκολότερη γίνεται η προσρόφηση. Συνεπώς ήταν φυσικό να αναζητηθεί κάποια σχέση ανάμεσα στην ενέργεια (θερμότητα) χημειορρόφησης και στην ενέργεια ενεργοποίησης της χημειορρόφησης. Από παλιά είχε συνειδητοποιηθεί ότι αυτές οι δύο παράμετροι συχνά σχετίζονται. Η αλματώδης ανάπτυξη κβαντομηχανικών υπολογιστικών τεχνικών (υπολογιστικές τεχνικές που βασίζονται στην Density Functional Theory, DFT) επιτρέπει πια τον υπολογισμό αυτών των παραμέτρων για την προσρόφηση σημαντικών για την κατάλυση μορίων (πχ, N₂, CO, NO, O₂, υδρογονάνθρακες). Ένα υπολογισμένο διάγραμμα “δυναμικής ενέργειας” που αφορά την

προσρόφηση του αζώτου, κρίσιμου μορίου για την καταλυτική σύνθεση της αμμωνίας ($N_2+3H_2\rightarrow 2NH_3$), στην επιφάνεια Ru, μπορείτε να δείτε, ως παράδειγμα, στο Σχήμα 7.6



Σχήμα 7.6. Υπολογισμένο διάγραμμα δυναμικής ενέργειας για τη διασπαστική χημειορόφηση του N_2 στην επιφάνεια Ru.

Ξεκινώντας από την αέρια φάση ($N_2(g)$, ενέργεια = 0), το N_2 φυσιοροφάται (N_2^*) αποδεσμεύοντας ενέργεια. Στη συνέχεια χημειοροφάται διασπαστικά ($2N^*$, ΔE : ενέργεια διασπαστικής χημειορόφησης) περνώντας από μια μεταβατική κατάσταση, με ενέργεια ενεργοποίησης, E_a , δηλαδή από μια κατάσταση όπου απαιτείται ενέργεια για το ξεπέρασμα της. Παρατηρώντας αυτό το διάγραμμα αντιλαμβάνεστε καλλίτερα αυτό που αναφέραμε προηγουμένως. Αν θεωρήσετε ότι η διασπαστική προσρόφηση του αζώτου(πρώτο βήμα στο Σχήμα 7.5) είναι το κρίσιμο (βραδύτερο) βήμα για την καταλυτική σύνθεση της αμμωνίας, πράγμα που όπως είδαμε ισχύει, τότε αυτό που θα θέλαμε θα ήταν όσο γίνεται μικρότερη τιμή E_a , προκειμένου να αυξηθεί ο ρυθμός και άρα η έκταση της διασπαστικής χημειορόφησης, και όσο γίνεται μικρότερη απόλυτη τιμή ΔE (θερμότητα προσρόφησης που προσδιορίζει την ένταση της προσρόφησης), προκειμένου να διευκολύνεται η αντίδραση των χημειοροφημένων ατόμων αζώτου με τα χημειοροφημένα άτομα υδρογόνου και η εκρόφηση της παραγόμενης αμμωνίας(τρίτο τέταρτο και πέμπτο στάδιο στο μηχανισμό του σήματος 7.5). Οι τιμές, όμως, των ΔE και E_a που σχετίζονται με την προσρόφηση σημαντικών διατομικών μορίων για την κατάλυση (N_2 , CO, NO, O_2) στις επιφάνειες μετάλλων μετάπτωσης και που υπολογίστηκαν εφαρμόζοντας τις τεχνικές που ήδη αναφέραμε βρέθηκε ότι σχετίζονται γραμμικά. (Σχήμα 7.7α και 7.7β).



Σχήμα 7.7. Υπολογισμένες ενέργειες ενεργοποίησης για τη διασπαστική χημειορόφηση των N_2 , CO , NO και O_2 στην επιφάνεια μεταβατικών μετάλλων ως συνάρτηση της ενέργειας διασπαστικής χημειορόφησης: (α) Αφορά διάφορες κρυσταλλικές επιφάνειες (βλ κείμενο). (β) Αφορά κρυσταλλικά βήματα, όπου περιλαμβάνονται και επιφανειακά άτομα με αριθμό ένταξης ίσο προς 5. (βλ κείμενο). (γ) Αφορά υπολογισμένες ηφαιστειοειδείς εξαρτήσεις της συχνότητας αναστροφής (ρυθμός ανά θέση και ανά δευτερόλεπτο) από την ενέργεια διασπαστικής χημειορόφησης, για την καταλυτική σύνθεση της NH_3 σε κρυσταλλικά βήματα (βλ κείμενο).

Αποδεικνύεται ότι η καταλυτική δραστηριότητα των επιφανειακών ατόμων μετάλλου σε μια ομαλή κρυσταλλική επιφάνεια ή σε μια ταράτσα είναι μικρότερη από εκείνη για τα επιφανειακά άτομα μετάλλου σε ένα κρυσταλλικό βήμα.

Αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο στο σχήμα 7.7 παρουσιάζονται δύο διαφορετικές γραμμικές εξαρτήσεις, μια για τις κρυσταλλικές επιφάνειες και μια για τα κρυσταλλικά βήματα. Μια δεύτερη σημαντική παρατήρηση που μπορούμε να κάνουμε ξαναγυρίζοντας στο σχήμα 7.7 είναι ότι στην ίδια γραμμική εξάρτηση προσαρμόζονται τέσσερα διαφορετικά διατομικά μόρια. Αυτό ήταν μάλλον απροσδόκητο καθώς εκείνο που θα περίμενε κανείς θα ήταν μια γραμμική εξάρτηση για κάθε διατομικό μόριο. Αυτό το πολύ ευχάριστο για την ενοποίηση της θεωρίας αποτέλεσμα αποδόθηκε στο ότι η προσροφημένη κατάσταση είναι παρόμοια και για τα τέσσερα διατομικά μόρια, ενώ η μεταβατική κατάσταση βρίσκεται αρκετά κοντά στην προσροφημένη.

Πρόβλεψη ηφαιστειογενών εξαρτήσεων

Με βάση την παραδοχή ότι ο ρυθμός της αντίδρασης για την καταλυτική σύνθεση της αμμωνίας ελέγχεται από τις τιμές ΔE και E_a και λαμβάνοντας υπ' όψιν τη γραμμική εξάρτηση της δεύτερης από την πρώτη διαμορφώθηκε ένα κινητικό μοντέλο το οποίο οδήγησε στον υπολογισμό της συχνότητας αναστροφής για κάθε τιμή ΔE . Βρέθηκε τότε ότι ακολουθείται, πραγματικά, ηφαιστειοειδής τάση (σχήμα 7.7γ). Αυτό το εύρημα είναι όντως σημαντικό γιατί δείχνει ότι η γραμμική εξάρτηση της E_a από την ΔE οδηγεί στις ηφαιστειοειδείς εξαρτήσεις που παρατηρούμε πειραματικά. Βρέθηκε, επιπλέον, ότι το μέγιστο της δραστηριότητας, δηλαδή η κορυφή της ηφαιστειοειδούς καμπύλης (παρά το ότι η θέση της εξαρτάται ελαφρά από τις συνθήκες της αντίδρασης) αντιστοιχεί σε συγκεκριμένη περιοχή τιμών ΔE (-1,4 έως -0,8 eV) και άρα E_a (0,0-1,0 eV) (γραμμοσκιασμένο τμήμα στο σχήμα 7.7). Οι παραπάνω τιμές υποδηλώνουν όντως προσρόφιση με μέτρια ένταση ερμηνεύοντας σ' ένα πρώτο επίπεδο την αρχή του Sabatier. Εδώ θα πρέπει να σημειώσουμε ότι ηφαιστειοειδείς καμπύλες που εντάσσονται στην περιοχή τιμών ΔE θα μπορούσαν να παραχθούν και για άλλες κατηγορίες αντιδράσεων που περιλαμβάνουν NO , CO ή O_2 και υπόκεινται στις ίδιες κινητικές προϋποθέσεις με εκείνες που αναφέραμε για την καταλυτική σύνθεση της αμμωνίας. Έτσι η εργασία αυτή ανέδειξε μια συγκεκριμένη περιοχή τιμών ΔE που θα μπορούσαμε να ονομάσουμε *περιοχή υψηλής δραστηριότητας*.

Ερμηνεία πειραματικών παρατηρήσεων

Ας εξετάσουμε τώρα κατά πόσο η παραπάνω θεωρητική προσέγγιση μπορεί να ερμηνεύσει πειραματικές παρατηρήσεις. Για την καταλυτική σύνθεση της αμμωνίας οι καταλύτες Fe και Ru δείχνουν ανάμεσα στα μέταλλα μετάπτωσης τη μεγαλύτερη δραστηριότητα. Αυτό μπορούμε τώρα να το αποδώσουμε στο ότι οι τιμές για τη ΔE του N_2 στα μέταλλα αυτά είναι μέσα, ή πολύ κοντά, στην περιοχή υψηλής δραστηριότητας [-1,38 και -1,35 eV για συγκεκριμένη κρυσταλλική επιφάνεια σιδήρου και για κρυσταλλικό βήμα, αντίστοιχα και -0,50 και -0,82 eV για συγκεκριμένη κρυσταλλική επιφάνεια Ru και για κρυσταλλική βήμα Ru, αντίστοιχα]. Τα υπόλοιπα μέταλλα έχουν τιμές έξω από αυτή την περιοχή. Και αυτός είναι ο λόγος, σύμφωνα με την παραπάνω θεωρία, που είναι λιγότερο δραστικά.

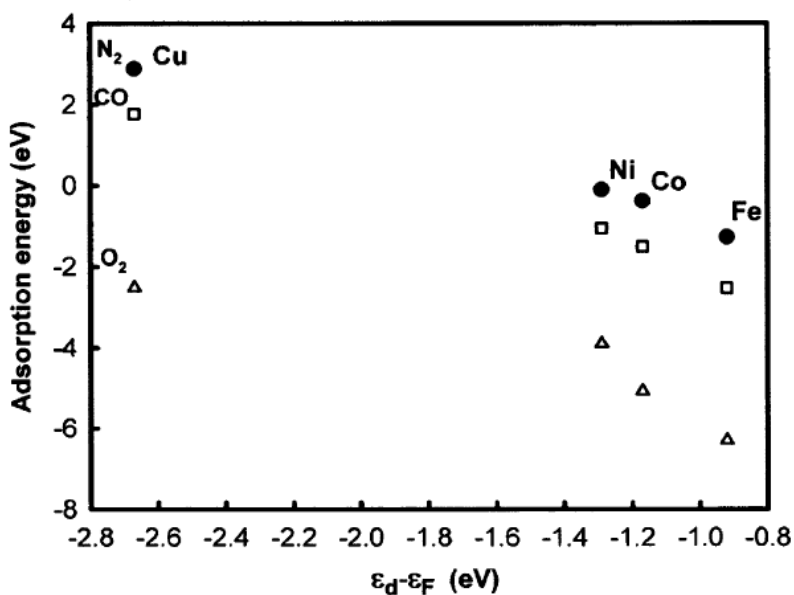
Ας εξετάσουμε τώρα την αντίδραση Fischer-Tropsch, κατά την οποία συνθέτουμε τους υδρογονάνθρακες της βενζίνης χρησιμοποιώντας αέριο σύνθεσης, $\text{CO} + \text{H}_2$, $[n\text{CO} + (2n+1)\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+1} + n\text{H}_2\text{O}]$. Γνωρίζουμε ότι οι πιο δραστικοί καταλύτες είναι τα Co, Ru και Rh. Τα μέταλλα αυτά παρέχουν τις ακόλουθες τιμές ΔE (σε eV) για τη ρόφηση του CO: {Co (-1,24), Rh (-1,06 και -0,37) και Ru(-1,37 και -0,49)}. Οι αριθμοί με απόλυτη τιμή μεγαλύτερη από

τη μονάδα αφορούν κρυσταλλικά βήματα, ενώ αυτοί με μικρότερη κρυσταλλικές επιφάνειες. Βλέπετε ότι πολλές από τις τιμές αυτές βρίσκονται μέσα στην περιοχή υψηλής δραστηριότητας ή πολύ κοντά σε αυτή.

Για την αντίδραση της αναγωγής του NO προς N₂ στους καταλύτες αυτοκινήτων τα πιο δραστικά μέταλλα είναι τα Pd και Pt/Rh. Αυτά, πράγματι, έδωσαν τιμές ΔE (σε eV) μέσα στην περιοχή υψηλής δραστηριότητας ή πολύ κοντά σε αυτή: {Pd (-0,77 και -0,75), Pt(-1,26), Pt/Rh (-1,26)}. Οι τιμές αυτές αφορούν προφανώς τη ρόφηση του NO. Τέλος, για τις οξειδώσεις και τη ρόφηση του O₂ βρέθηκε πως τα μέταλλα Ag (-0,65 eV), Pd (-1,56 eV) και Pt (-2.2 eV) που βρίσκονται πλησιέστερα στην περιοχή υψηλής δραστηριότητας είναι πράγματι οι πιο δραστικοί καταλύτες.

Σχέση ανάμεσα στην ενέργεια χημειορόφησης και στην διαφορά (E_d-E_f)

Έως τώρα είδαμε ότι η ενέργεια χημειορόφησης είναι η παράμετρος κλειδί που προσδιορίζει την καταλυτική δραστηριότητα. Πως όμως αυτή η παράμετρος σχετίζεται με την ηλεκτρονική δομή των στοιχείων μετάπτωσης; Ας επανέλθουμε στη θεωρία της ζώνης (Σχήμα 7.2). Η ενέργεια στο κέντρο της ζώνης “σθένους-αγωγιμότητας” θα μπορούσε να ονομασθεί ενέργεια της ζώνης και επειδή πρόκειται για ζώνη που συγκροτείται κυρίως από d-ηλεκτρονιακές στάθμες, ενέργεια της d-ζώνης, E_d. Η ενέργεια αυτή είναι μικρότερη από την ενέργεια Fermi και αυτό επειδή στην περίπτωση των μετάλλων μετάπτωσης που ενδιαφέρουν την κατάλυση οι περισσότερες από τις d-ηλεκτρονιακές στάθμες της ζώνης σθένους-αγωγιμότητας είναι κατειλημμένες. Επομένως: (E_d-E_f)<0. Η διαφορά αυτή είναι συγκεκριμένη για κάθε στοιχείο μετάπτωσης. Αντιλαμβάνεσθε ότι όσο λιγότερο αρνητική γίνεται η διαφορά αυτή (είτε γιατί πέφτει το επίπεδο Fermi είτε γιατί αυξάνεται η ενέργεια της d-ζώνης είτε γιατί συμβαίνουν και τα δύο) τόσο περισσότερες αντιδεσμικές στάθμες, κενές από ηλεκτρόνια, βρίσκονται μέσα στη ζώνη σθένους-αγωγιμότητας (πάνω από το επίπεδο Fermi). Αν τώρα φανταστείτε ότι κατά τη διασπαστική χημειορόφηση ενός διατομικού μορίου, για παράδειγμα του αζώτου, τα p τροχιακά του προσροφούμενου ατόμου (N: 1s², 2s², 2p⁶) αλληλεπιδρούν με d-κενές αντιδεσμικές στάθμες των στοιχείων μετάπτωσης προάγοντας τη μεταφορά ηλεκτρονιακής πυκνότητας από το N προς τον επιφανειακό δεσμό, αντιλαμβάνεσθε ότι η μείωση της αλγεβρικής τιμής της διαφοράς (E_d-E_f), θα είχε ως συνέπεια την αύξηση της έντασης της χημειορόφησης, που εκφράζεται με την αύξηση αλγεβρικής τιμής της ΔE (βλ. σχήμα 7.6). Κβαντομηχανικοί υπολογισμοί της διαφοράς E_d-E_f για ορισμένα στοιχεία μετάπτωσης και συσχέτισης των τιμών που υπολογίστηκαν με τις αντίστοιχες τιμές ΔE έδειξαν ικανοποιητικές γραμμικές εξαρτήσεις της ΔE από την E_d-E_f για τη διασπαστική χημειοφόρηση των N₂, CO και O₂. Αυτές τις εξαρτήσεις μπορείτε να δείτε στο Σχήμα 7.8.



Σχήμα 7.8. Η εξάρτηση της ΔΕ από τη διαφορά $E_d - E_f$ για τη ρόφηση των N_2 , CO και O_2 σε ορισμένα στοιχεία μετάπτωσης

Με βάση τα παραπάνω αρχίζει να γίνεται πιο κατανοητή η καταλυτική δράση των στοιχείων μετάπτωσης, τουλάχιστον για ορισμένες σημαντικές αντιδράσεις διατομικών μορίων και υπό την προϋπόθεση ότι πληρούνται οι κινητικές προϋποθέσεις για το βραδύ στάδιο της αντίδρασης που αναφέραμε προηγουμένως: Η ηλεκτρονιακή δομή των στοιχείων μετάπτωσης, όπως εκφράζεται από τη διαφορά $E_d - E_f$ καθορίζει την τιμή της ΔΕ, επομένως και της E_a , και άρα την καταλυτική δραστηριότητα.

Αντιδράσεις ευαίσθητες στη δομή

Θα κλείσουμε με την καταλυτική δράση των στοιχείων μετάπτωσης αναφέροντας μια ενδιαφέρουσα πτυχή της. Για αρκετές κατηγορίες αντιδράσεων έχει παρατηρηθεί πως η μείωση του μεγέθους των στηριγμένων καταλυτικών νανοσωματιδίων κάτω από ένα κρίσιμο όριο, π.χ. 4 nm, ή η “ανάμιξη” σε ατομικό επίπεδο του δραστικού μετάλλου με πολύ μικρή ποσότητα άλλου μετάλλου σχετικά αδρανούς, προκαλούν πολύ σημαντική μείωση της εγγενούς καταλυτικής δραστηριότητας όπως εκφράζεται αυτή από τη συχνότητα αναστροφής. Αυτό αποδίδεται στο ότι στις περιπτώσεις αυτές η δραστική θέση συγκροτείται από ένα σύνολο επιφανειακών ατόμων (όχι από ένα άτομο) η ανάπτυξη του οποίου απαιτεί κάποιο μέγεθος για τα στηριγμένα νανοσωματίδια. Αυτή καταστρέφεται αν ανάμεσα στα άτομα του συνόλου παρεμβληθούν άτομα αδρανούς μετάλλου. Οι αντιδράσεις αυτές ονομάζονται **αντιδράσεις ευαίσθητες στη δομή**, εννοείται στη δομή της δραστικής θέσης. Τέλος, θα πρέπει να αναφέρουμε ότι για ορισμένες αντιδράσεις η αλλαγή του προσανατολισμού της

κρυσταλλικής επιφάνειας όπου τερματίζονται οι καταλυτικοί νανοκρύσταλλοι επιφέρει μεταβολή στην καταλυτική δραστηριότητα.

Η ετερογενής καταλυτική δράση των σουλφιδίων

Αντιδράσεις υδρογονοεπεξεργασίας

Ορισμένες χημικές διεργασίες, όπως η υδρογόνωση, η υδρογονοαποθείωση, η υδρογονοπυρόλυση, η υδρογονοαποαζώτωση, υδρογονοαποξυγόνωση και η υδρογονοαπομετάλλωση πετρελαϊκών κλασμάτων είναι πολύ σημαντικές για την πετρελαϊκή βιομηχανία. Αυτές ονομάζονται αντιδράσεις υδρογονοεπεξεργασίας.

Οι αντιδράσεις υδρογόνωσης χρησιμοποιούνται για να απομακρύνουμε από τα κλάσματα του πετρελαίου τις ανεπιθύμητες ολεφίνες και δι-ολεφίνες. Αυτό επιδιώκεται επειδή αυτές οι ενώσεις έχουν την τάση να πολυμερίζονται. Με τις αντιδράσεις υδρογόνωσης μειώνεται ταυτόχρονα η συγκέντρωση πολυαρωματικών ενώσεων που θα οδηγούσαν στο σχηματισμό κωκ και άρα στην ταχύτερη απενεργοποίηση του καταλύτη. Η υδρογόνωση αρωματικών ενώσεων απαιτεί υψηλή πίεση υδρογόνου.

Επιπλέον στα πετρελαϊκά κλάσματα βρίσκουμε ενώσεις που περιέχουν θείο, άζωτο, οξυγόνο καθώς και μέταλλα, όπως βανάδιο και νικέλιο. Η συγκέντρωσή τους συνήθως αυξάνεται καθώς πηγαίνουμε προς ανώτερα πετρελαϊκά κλάσματα. Η απομάκρυνσή τους από το αργό πετρέλαιο ή τα διάφορα πετρελαϊκά κλάσματα οδηγεί σε καύσιμα υψηλής ποιότητας και πιο φιλικά προς το περιβάλλον. Επιπλέον η υδρογονοεπεξεργασία είναι πολύ χρήσιμη για την προετοιμασία ενός πετρελαϊκού κλάσματος το οποίο πρόκειται να υποστεί άλλη καταλυτική διεργασία για παράδειγμα καταλυτική πυρόλυση ή καταλυτική αναμόρφωση, έτσι ώστε να μην έχουμε δηλητηρίαση των καταλυτών που χρησιμοποιούνται στις διεργασίες αυτές. Κατά τη διάρκεια της υδρογονοεπεξεργασίας συμβαίνουν και αντιδράσεις υδρογονοπυρόλυσης που οδηγούν σε μείωση του μοριακού βάρους των πετρελαϊκών υδρογονανθράκων.

Ένα βλέμμα στο μέλλον: αντιδράσεις υδρογονοαποξυγόνωσης

Οι περιβαλλοντικές ανησυχίες και η μείωση των αποθεμάτων πετρελαίου, έχουν αυξήσει τη σημασία των βιοκαυσίμων. Βιοκαύσιμα θα μπορούν να παραχθούν στο μέλλον από δασικά και αγροτικά απόβλητα (κομμένα δέντρα, χόρτα, πίτουρα κ.α.). Με κατάλληλες διεργασίες η βιομάζα που παράγεται από αυτά τα απόβλητα μετατρέπεται σε βιο-έλαια και από εκεί σε βιο-καύσιμα. Η σχετικά μεγάλη ποσότητα οξυγονούχων ενώσεων που υπάρχουν στα βιο-έλαια υποβαθμίζει την ποιότητα των βιοκαυσίμων. Έτσι το βιο-έλαιο που λαμβάνεται από την ταχεία πυρόλυση της βιομάζας έχει υψηλή περιεκτικότητα σε οξυγόνο. Κετόνες και αλδεΐδες, οξέα και εστέρες, αλειφατικές και αρωματικές αλκοόλες καθώς και αιθέρες έχουν ανιχνευθεί σε σημαντικές ποσότητες. Η δραστηριότητα των οξυγονούχων ενώσεων μειώνει τη σταθερότητα του παραγόμενου βιοκαυσίμου. Γι' αυτό η περιεκτικότητα των βιοκαυσίμων σε οξυγόνο πρέπει να μειωθεί. Η αναβάθμιση των βιοκαυσίμων μπορεί να επιτευχθεί με υδρογονοαποξυγόνωση. Κατά την διεργασία αυτή οι οξυγονούχες ενώσεις μετατρέπονται σε υδρογονάνθρακες με απομάκρυνση του οξυγόνου, υπό μορφή νερού. Οι διάφορες οξυγονούχες ενώσεις εμφανίζουν σημαντικές διαφορές στην ευκολία με την οποία χάνουν το οξυγόνο του μορίου τους.

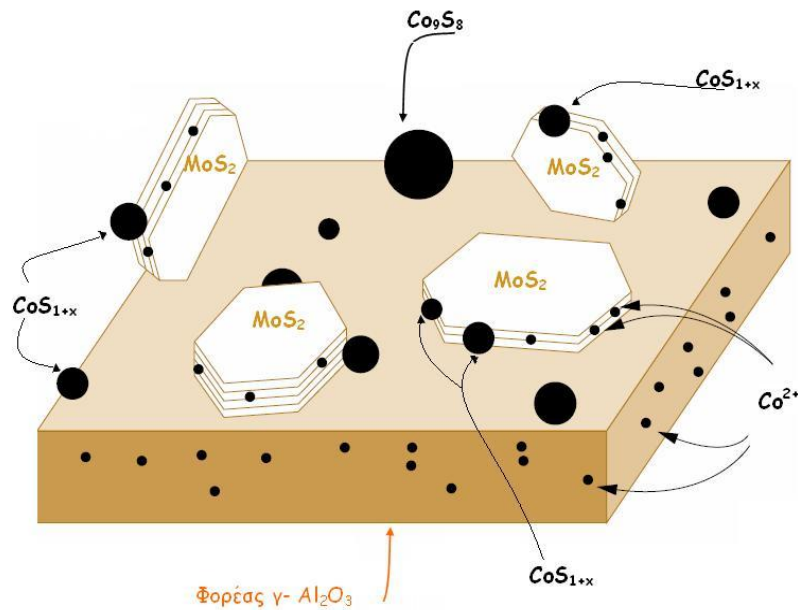
Καταλύτες υδρογονοεπεξεργασίας

Οι αντιδράσεις υδρογονοεπεξεργασίας καταλύονται από στηριγμένα σουλφίδια των Mo ή W (MoS_2 , WS_2 : δραστικές φάσεις) και των Co ή Ni (π.χ. Co_9S_8 , NiS: ενισχυτές). Αυτά είναι διεσπαρμένα στην επιφάνεια οξειδικών φορέων, συνήθως στο $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (γ -αλουμίνα). Χρησιμοποιούνται, ωστόσο, και άλλοι φορείς (σίλικα-αλουμίνα, σίλικα, ζεόλιθοι, γη διατόμων και μαγνησία). Από τους τέσσερις πιθανούς συνδυασμούς, Mo ή W (Co ή Ni)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ οι καταλύτες (Co, Mo)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ είναι οι πιο σημαντικοί, τουλάχιστον για την υδρογονοαποθείωση, και αυτοί που έχουν μελετηθεί περισσότερο.

Η περιεκτικότητα κατά βάρος των παραπάνω μετάλλων είναι συνήθως 1-4% για το Co και το Ni, 8-16% για το Mo και 12-25% για το W. Ορισμένα μέταλλα είναι πιο δραστικοί καταλύτες από τα σουλφίδια, δηλητηριάζονται ωστόσο από τις θειούχες ενώσεις των πετρελαϊκών κλασμάτων. Γι' αυτό στη βιομηχανία χρησιμοποιούνται σουλφιδικοί καταλύτες.

Η δομή των καταλυτών CoMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ στη θειωμένη κατάσταση

Οι καταλύτες CoMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ είναι αυτοί που έχουν μελετηθεί εκτενέστερα. Ας δούμε τη δομή ενός τέτοιου καταλύτη στη θειωμένη κατάσταση (Σχήμα 8.1.).



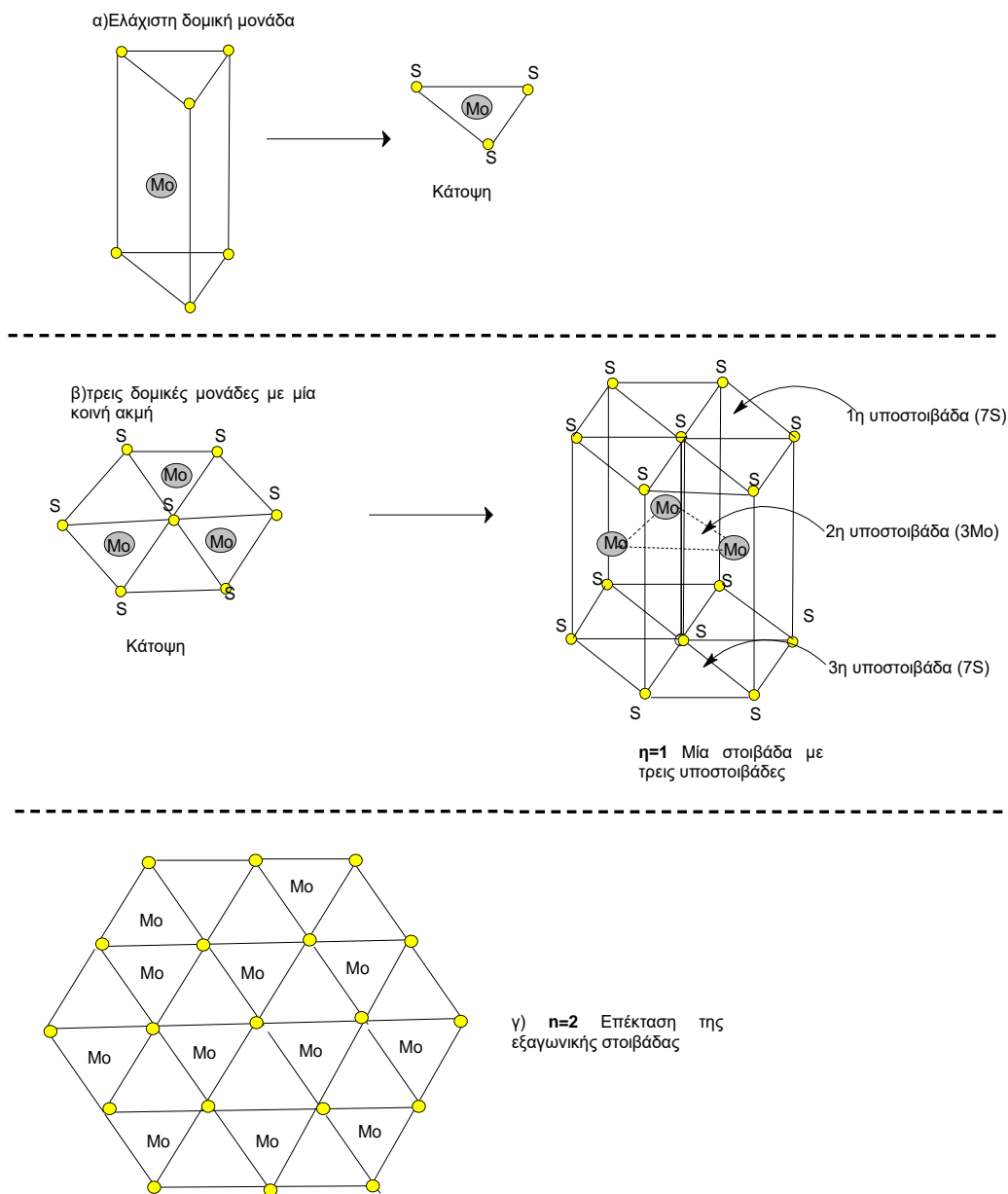
Σχήμα 8.1. Δομή του καταλύτη CoMo/γ-Al₂O₃ στη θειωμένη του μορφή.

Το Mo βρίσκεται υπό μορφή MoS₂. Στους φρέσκους καταλύτες που έχουν ενεργοποιηθεί σε χαμηλές θερμοκρασίες, οι νάνο-κρύσταλλοι MoS₂ είναι πλακίδια εξαγωνικού σχήματος που επικάθονται στην επιφάνεια της αλουμίνας είτε με την εξαγωνική βάση τους είτε με κάποια από τις παραλληλόγραμμες πλευρές τους. Αυτά τα πλακίδια σχηματίζονται με συγκόλληση περιορισμένου αριθμού στοιβάδων MoS₂ (Σχήμα 8.1).

Κάθε στοιβάδα είναι ένα εξαγωνικό πρίσμα. Τα άτομα θείου τοποθετούνται στις βάσεις του εξαγωνικού πρίσματος και τα άτομα μολυβδαινίου στο μέσον του πρίσματος (Σχήμα 8.2). Τα εξαγωνικά πρίσματα δημιουργούνται με την επανάληψη ενός στοιχειώδους τριγωνικού πρίσματος που αποτελείται από 6 άτομα θείου στις κορυφές του πρίσματος και ένα άτομο μολυβδαινίου στο κέντρο του (Σχήμα 8.2α). Ο χημικός τύπος του στοιχειώδους πρίσματος μπορεί να γραφεί ως [MoS₆]⁸⁻.

Ενώνοντας τρία τέτοια στοιχειώδη πρίσματα έτσι ώστε να έχουν μια κοινή ακμή, σχηματίζεται μια εξαγωνική στοιβάδα MoS₂ τύπου σάντουιτς που αποτελείται από τρεις υποστοιβάδες, με τις δύο ακρινές να έχουν 7 άτομα S η κάθε μία και τη μεσαία αποτελούμενη από 3 άτομα Mo. Ο χημικός τύπος μιας τέτοιας στοιβάδας μπορεί να γραφεί ως [Mo₃S₁₄]¹⁶⁻ (Σχήμα 8.2β).

Αν αυξήσουμε κατά ένα Mo το μήκος κάθε πλευράς αυτής της εξαγωνικής στοιβάδας δημιουργείται μια μεγαλύτερη εξαγωνική στοιβάδα που θα αντιστοιχεί στον χημικό τύπο [Mo₁₂S₃₈]²⁸⁻ (Σχήμα 8.2γ) κ.ο.κ.



Σχήμα 8.2. Απεικόνιση της ανάπτυξης των στοιβάδων MoS_2

Σε μια στοιβάδα με ‘άπειρο μέγεθος’ η στοιχειομετρία θα παρέχεται από τον τύπο MoS_2 και η στοιβάδα θα είναι ηλεκτρικά ουδέτερη. Στην πραγματικότητα οι στοιβάδες δεν έχουν άπειρο μέγεθος. Είναι γύρω στα 2.5 nm, οπότε και θα έπρεπε να έχουν αρνητικό φορτίο. Η επίτευξη της ηλεκτρικής ουδετερότητας γίνεται με τρεις τρόπους:

(α) Με την “απομάκρυνση” ιόντων S_2^- και τη δημιουργία ανιονικών κενών. Τα ανιονικά κενά θεωρείται από πολλούς ερευνητές ότι αποτελούν τις θέσεις προσρόφησης των αντιδρώντων μορίων στις αντιδράσεις υδρογονοεπεξεργασίας.

(β) Με την ενσωμάτωση πρωτονίων, οπότε σχηματίζονται ομάδες $-\text{SH}$. Οι ομάδες αυτές

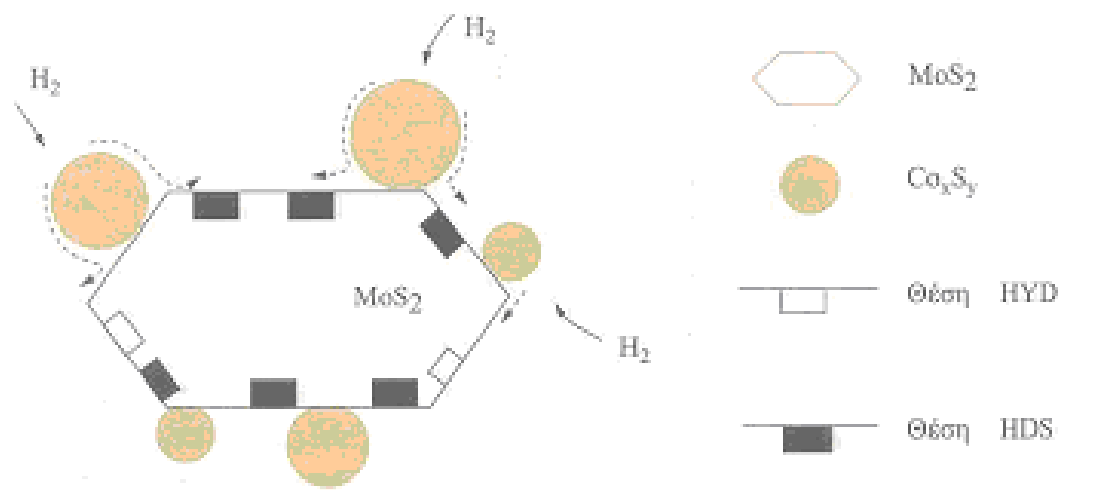
παρότι έχουν ανιχνευθεί στην επιφάνεια των σουλφιδίων, δεν είναι τόσο πολλές ώστε να αντισταθμίσουν το αρνητικό φορτίο της επιφάνειας.

(γ) Με την ενσωμάτωση περίσσειας ιόντων Co^{2+} . Τα τελευταία προσροφώνται στην επιφάνεια ή στις ακμές των πλακιδίων (Σχήμα 8.1).

Στην επιφάνεια του φορέα σχηματίζονται επιπλέον και διάφορα σουλφίδια του Co (Σχήμα 8.1), όπως το Co_9S_8 , κάποιο σουλφίδιο του κοβαλτίου με ιδιαίτερη συμμετρία παραμορφωμένου τετραέδρου, πιθανότατα σε επαφή με τα κρυσταλλικά πλακίδια MoS_2 και πιθανώς μια μεικτή φάση Co-Mo, (φάση “κόμος”, Co-Mo-S) με μάλλον άγνωστη συμμετρία. Επιπλέον, σε όχι και τόσο επιτυχημένες συνθέσεις το κοβάλτιο μπορεί να σχηματίζει την καταλυτικώς αδρανή φάση CoAl_2O_4 (αργλικό κοβάλτιο) ή να εισέρχεται στο εσωτερικό του φορέα καταλαμβάνοντας τετραεδρικές θέσεις.

Θεωρίες για την ερμηνεία της καταλυτικής δράσης

Για την ερμηνεία της καταλυτικής δράσης αναπτύχθηκαν κατά καιρούς διάφορες απόψεις. Σήμερα επικρατούν δύο, τις οποίες θα παρουσιάσουμε εντελώς συνοπτικά. Σύμφωνα με την παλαιότερη, οι “δραστικές θέσεις” προκύπτουν από τη συνεργασία δύο φάσεων: των πλακιδίων MoS_2 και κάποιου σουλφιδίου του κοβαλτίου από αυτά που αναφέραμε. Αρχικώς υπέθεσαν ότι οι δύο φάσεις θα έπρεπε να βρίσκονται σε επαφή. Έτσι η υπόθεση αυτή ονομάστηκε “μοντέλο της συνέργειας εξ επαφής” (Σχήμα 8.3). Αργότερα υποστηρίχθηκε ότι θα μπορούσαν να βρίσκονται και σε κάποια απόσταση, εννοείται μικροσκοπικής κλίμακας. Τότε η υπόθεση μετονομάστηκε σε “μοντέλο του ελέγχου εξ αποστάσεως”



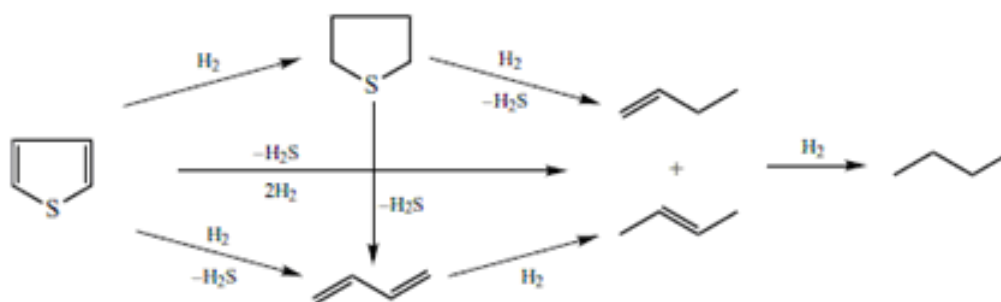
Σχήμα 8.3. Σχηματική απεικόνιση του “μοντέλο της συνέργειας εξ επαφής”

Σύμφωνα με οποιαδήποτε εκδοχή αυτής της προσέγγισης για την εκδήλωση της καταλυτικής

δραστηκότητας χρειάζεται να αναπτυχθούν στην επιφάνεια των πλακιδίων MoS_2 δύο γειτονικές θέσεις: ένα ανιονικό κενό, στο οποίο θα προσροφηθεί η θειούχος ένωση που πρόκειται να υποστεί υδρογονοαποθείωση, π.χ. το θειοφαινίιο, και μια γειτονική θέση, $-\text{SH}$, η οποία θα υδρογονώσει την αντιδρώσα ουσία για να προχωρήσει η υδρογονοαποθείωση, δηλαδή η μετατροπή της θειούχος ένωσης σε υδρογονάνθρακες και H_2S . Για τη δημιουργία της θέσης, $-\text{SH}$ (η οποία δημιουργείται και καταστρέφεται συνεχώς κατά τη διάρκεια της διεργασίας), μοριακό υδρογόνο από τη φάση του ρευστού προσροφάται διασπαστικά στο σουλφίδιο του κοβαλτίου και στη συνέχεια με επιφανειακή διάχυση μετατρέπει μια θέση $-\text{S}$ σε $-\text{SH}$. Επιπλέον, το διαχεόμενο υδρογόνο στο MoS_2 προκαλεί και τη ανάπτυξη επιπλέον ανιονικών κενών αποσπώντας άτομα S ως H_2S . Με τον τρόπο αυτό η προσέγγιση αυτή ερμηνεύει την ενισχυτική δράση του σουλφιδίου του κοβαλτίου.

Σύμφωνα με πιο πρόσφατη θεωρία η δραστηκότητα των καταλυτών $(\text{CoMo})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ οφείλεται στη μικτή φάση “Co-Mo-S” την οποία αναφέραμε προηγουμένως. Η φάση αυτή μοιάζει δομικά με τα πλακίδια του MoS_2 . Τα άτομα (ακριβέστερα ιόντα) του κοβαλτίου βρίσκονται τοποθετημένα στις ακμές των κρυσταλλικών επιπέδων που συγκροτούν τα πλακίδια MoS_2 .

Ανεξάρτητα από το μοντέλο που υιοθετεί κανείς για να ερμηνεύσει την καταλυτική δράση των καταλυτών υδρογονοαποθείωσης, τα πειραματικά αποτελέσματα δείχνουν ότι η υδρογονοαποθείωση μπορεί να γίνεται είτε απευθείας είτε αφού προηγηθεί υδρογόνωση του ετεροκυκλικού δακτυλίου. Δείτε για παράδειγμα στο Σχήμα 8.4 τις πορείες που προτείνονται αναφορικά με την υδρογόνωση του θειοφαινίου που στις περισσότερες μελέτες χρησιμοποιείται ως αντιπροσωπευτικό μόριο για τις θειούχες πετρελαϊκές ενώσεις.



Σχήμα 8.4. Πορείες που προτείνονται για την υδρογονοαποθείωση του θειοφαινίου.

Οι στερεοί καταλύτες

Μορφή και μέγεθος

Οι στερεοί καταλύτες που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία έχουν διάφορα μεγέθη και μορφές. Μπορείτε να δείτε αντιπροσωπευτικούς τύπους στην παρακάτω φωτογραφία. Προκειμένου να αποκτήσετε κάποια αίσθηση για το μέγεθος τους μπορείτε να το συγκρίνετε με το μέγεθος της ασπιρίνης στο κέντρο (περίπου) της φωτογραφίας.



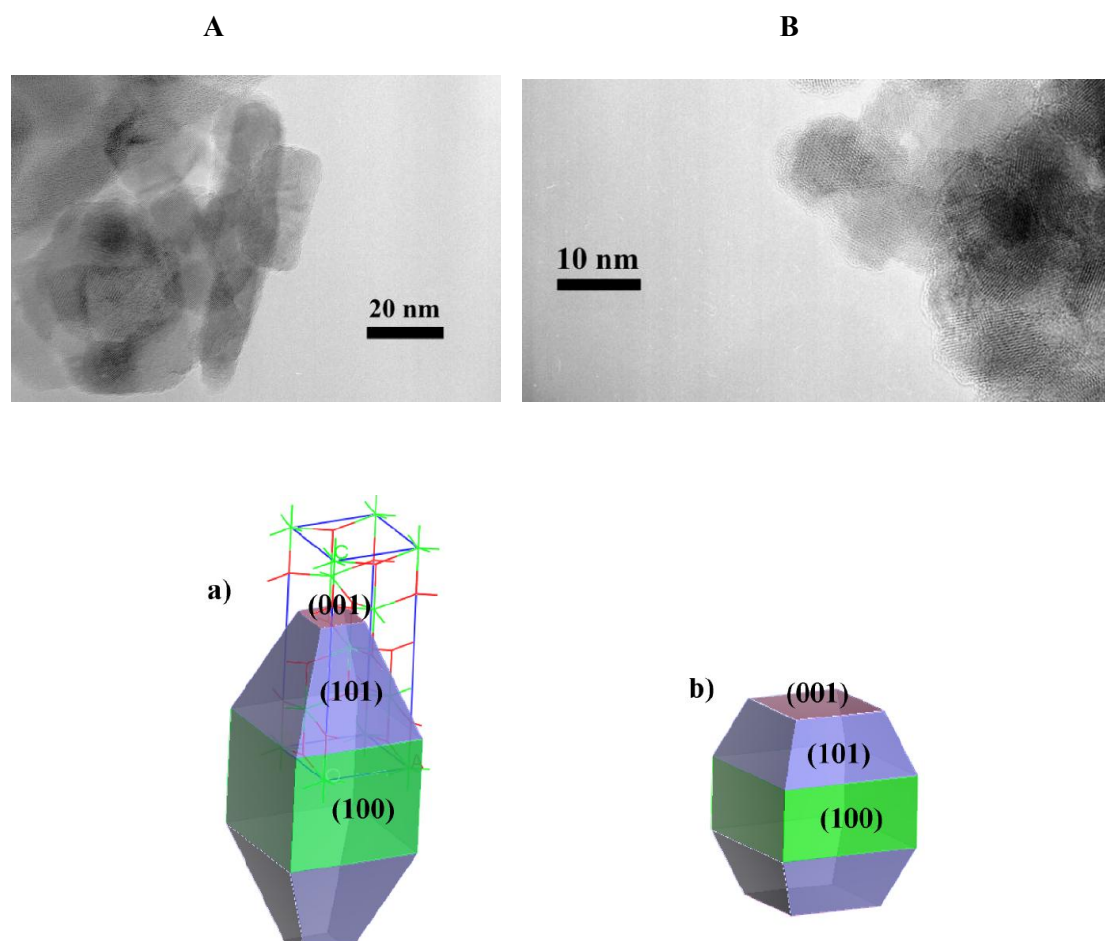
Σχήμα 9.1. Φωτογραφική απεικόνιση διαφόρων μορφών καταλυτών με τους οποίους γεμίζουμε τους καταλυτικούς αντιδραστήρες.

Βλέπετε ότι οι στερεοί καταλύτες μπορεί να είναι *τεμαχίδια* που μοιάζουν με βόλους, χάπια, συμπαγείς ή τρύπιους κυλίνδρους. Μπορεί επίσης να είναι *μικροτεμαχίδια σκόνης*.

Σχηματισμός μη πορωδών νανοκρυστάλλων

Αν είχατε τη δυνατότητα να διεισδύσετε στο εσωτερικό των μικροτεμαχιδίων σκόνης θα βλέπατε ότι ο σχηματισμός τους περνάει από δύο επίπεδα οργάνωσης. Για το σχηματισμό του

χαμηλότερου επιπέδου μπορείτε να φανταστείτε τους δομικούς λίθους (άτομα ή ιόντα) με ακτίνες από 0.5 έως 2 Å να συνδέονται σχηματίζοντας **σωματίδια** τα οποία, εν γένει, έχουν τη μορφή πολύ μικρών κρυστάλλων (νανοκρυστάλλων). Δείτε το σχήμα 9.2.

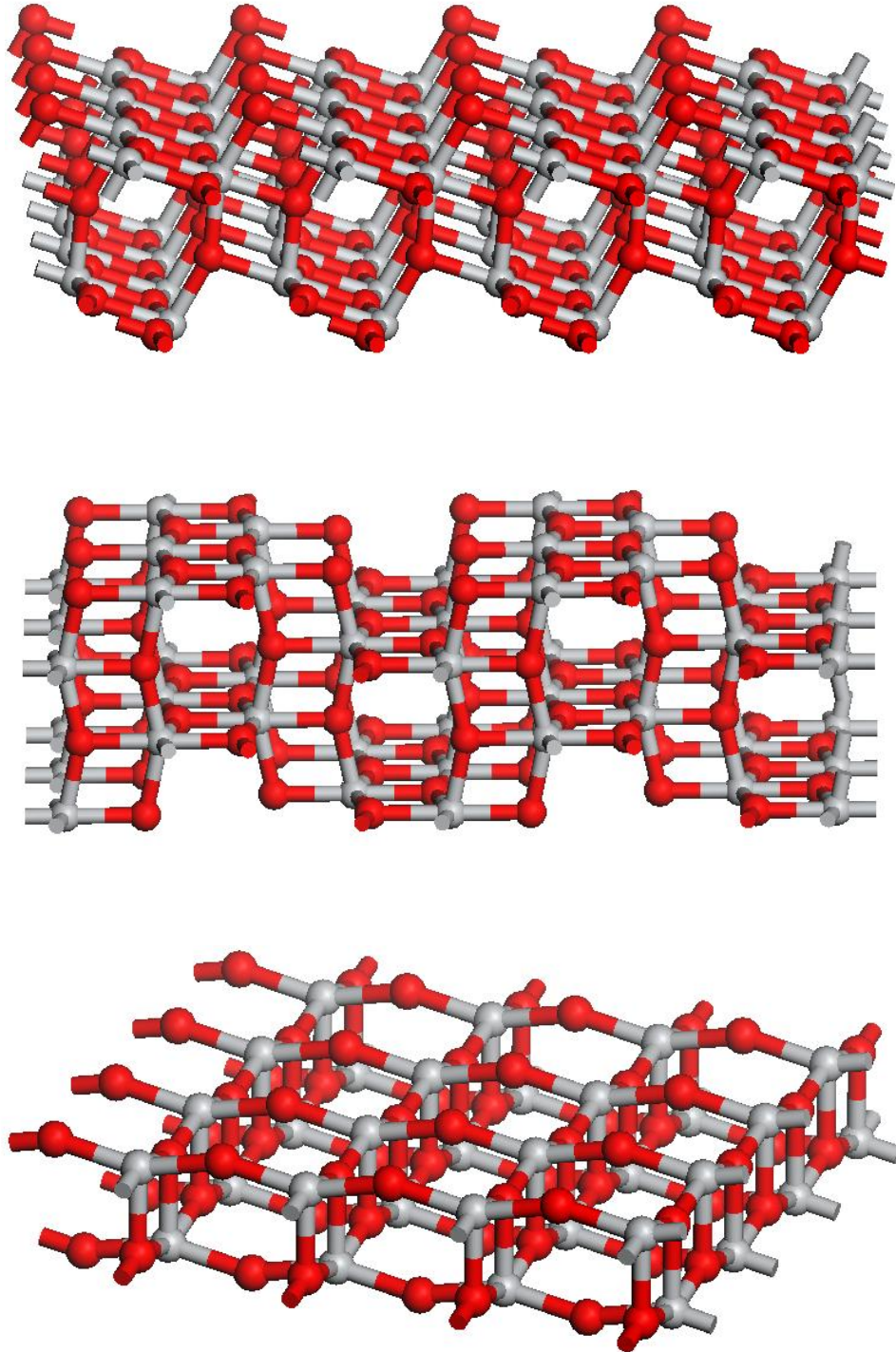


Σχήμα 9.2. Ηλεκτροφωτογραφίες νανοκρυστάλλων ανατάση με ραβδοειδή (A) και σφαιρική (B) μορφή από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης με τις αντίστοιχες σχηματικές αναπαραστάσεις τους (a και b) σε H/Y

Όπως βλέπετε στις σχηματικές αναπαραστάσεις κάθε επιφάνεια τερματισμού των νανοκρυστάλλων συνδέεται με ιδιαίτερη διευθέτηση των επιφανειακών ατόμων και χαρακτηρίζεται από μια διαφορετική τριάδα αριθμών (δείκτες Miller). Εντελώς χονδρικά οι δείκτες αυτοί εκφράζουν τον προσανατολισμό των επιφανειών σε σχέση με ένα τρις-ορθογώνιο σύστημα αξόνων (X, Y, Z). Έτσι οι δείκτες (0 0 1) δείχνουν μια επιφάνεια παράλληλη προς τον άξονα X και Y (γι' αυτό και οι αντίστοιχοι δείκτες παίρνουν την τιμή μηδέν) η οποία τέμνει όμως τον άξονα των Z σε κάποιο σημείο (γι' αυτό και ο αντίστοιχος δείκτης παίρνει την τιμή 1). Οι δείκτες (1 0 0) δείχνουν μια επιφάνεια που κόβει τον άξονα των X και είναι παράλληλη προς τον άξονα των Y και των Z. Τέλος οι δείκτες (1 0 1) αντιστοιχούν σε μια λοξή επιφάνεια που κόβει τους άξονες X και Z, ενώ είναι παράλληλη

προς τον άξονα των Y. Για περισσότερες πληροφορίες πρέπει να συμβουλευθείτε βιβλία κρυσταλλογραφίας.

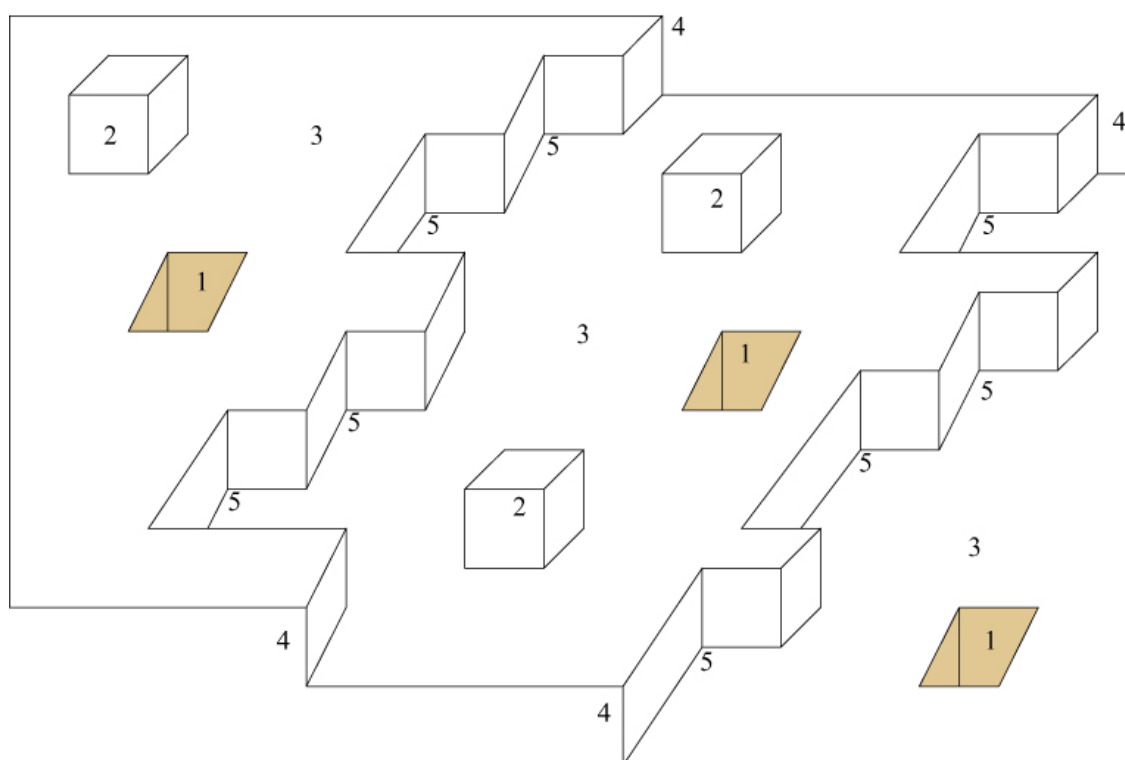
Η διευθέτηση των ατόμων, στο παράδειγμά μας ατόμων Ti και O, δεν είναι ίδια για όλες τις επιφάνειες. Δείτε, για παράδειγμα, τη διευθέτηση των ατόμων τιτανίου και οξυγόνου στις επιφάνειες (1 0 1), (1 0 0) και (0 0 1).



Σχήμα 9.3. Απεικόνιση των τέλειων επιφανειών (1 0 1), (1 0 0) και (0 0 1) νανοκρυστάλλων ανατάση. Με γκρι και κόκκινα σφαιρίδια απεικονίζονται αντίστοιχα τα άτομα τιτανίου και οξυγόνου.

Επειδή η διευθέτηση των ατόμων δεν είναι η ίδια για όλες τις επιφάνειες, αυτές έχουν διαφορετική ενέργεια και αντιδραστικότητα (reactivity), ενώ σε πολλές περιπτώσεις δείχνουν διαφορετική καταλυτική δραστικότητα.

Στις παραπάνω σχηματικές αναπαραστάσεις έχουμε υποθέσει ότι οι νανοκρύσταλλοι τερματίζονται σε πλήρως σχηματισμένες επιφάνειες. Αυτό όμως δεν είναι ο κανόνας. Συνήθως οι επιφάνειες των νανοκρυστάλλων παρουσιάζουν ατέλειες. Κάποιοι τερματισμοί παρέχουν αρκετά ομαλές επιφάνειες, όμως κάποιοι άλλοι οδηγούν σε τραχιές επιφάνειες. Αποκαλύπτονται τότε ταρατσες, αναβαθμοί ή βήματα, εσοχές καθώς και σημειακές ατέλειες (κενές θέσεις ή προσροφημένα άτομα), όπως μπορείτε να δείτε εντελώς χονδρικά στο Σχήμα 9.4 για μια επιφάνεια ενός νανοκρύσταλλου κάποιου μετάλλου.

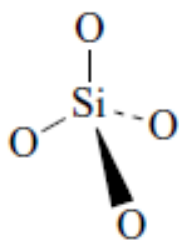


Σχήμα 9.4. Σχηματική αναπαράσταση μεταλλικής επιφάνειας στην οποία απεικονίζονται κενές θέσεις (1), προσροφημένα άτομα (2), ταρατσες (3), βήματα(4) και εσοχές (5).

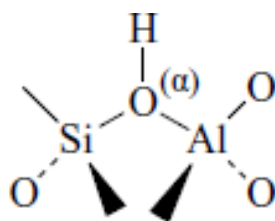
Όταν το μέγεθος των νανοκρυστάλλων είναι μεγαλύτερο από 4 nm, αυτοί είναι ανιχνεύσιμοι στα διαγράμματα περίθλασης των ακτίνων-X. Συνήθως το μέγεθος τους ποικίλει από κάποια νανόμετρα έως μια δύο δεκάδες νανόμετρα.

Σχηματισμός πορωδών νανοκρυστάλλων-Ζεόλιθοι

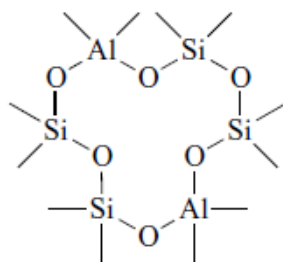
Στις περισσότερες περιπτώσεις στερεών σωμάτων τα κενά που αφήνονται ανάμεσα στους δομικούς λίθους ενός νανο-κρυστάλλου είναι της τάξεως των ακτίνων τους, 1 έως 2 Å, με αποτέλεσμα να μην μπορούν να διεισδύουν στο εσωτερικό τους μόρια. Δείτε για παράδειγμα τη διευθέτηση των ατόμων οξυγόνου και τιτανίου στο Σχήμα 9.3 και φανταστείτε τις επιφάνειες (1 0 1), (1 0 0) και (0 0 1) να επεκτείνονται προς τα κάτω (εσωτερικό του κρυστάλλου) και να συνδέονται για να σχηματίσουν τους νανοκρυστάλλους του Σχήματος 9.2. Υπάρχουν, ωστόσο, περιπτώσεις οι οποίες παρουσιάζουν εξαιρετικό ενδιαφέρον για την κατάλυση, όπως οι ζεόλιθοι που έχουμε ήδη αναφέρει στο πέμπτο κεφάλαιο, όπου οι δομικοί λίθοι οργανώνονται στο χώρο κατά τρόπο ανοιχτό που αφήνει ομοιόμορφους και ισομεγέθεις πόρους στην περιοχή 0,5-1,5 nm. Αυτοί επιτρέπουν προφανώς τη διείσδυση μικρών μορίων. Ας δούμε ένα παράδειγμα σχηματισμού κάποιου ζεόλιθου. Όλοι ζεόλιθοι έχουν ως δομική μονάδα ένα τετράεδρο SiO_4 :



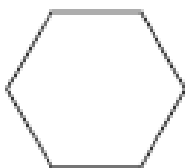
Αυτό συνδέεται με άλλα τετράεδρα πυριτίου και αργιλίου σχηματίζοντας καταρχήν διμερείς μονάδες:



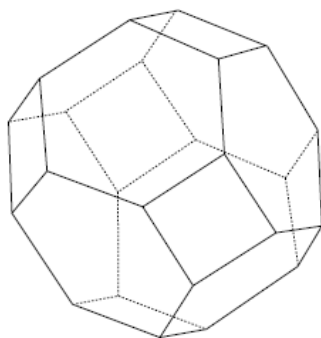
Στη συνέχεια αυτές οργανώνονται σε ανοιχτά σχήματα (διάφορα πολύγωνα). Δείτε για παράδειγμα:



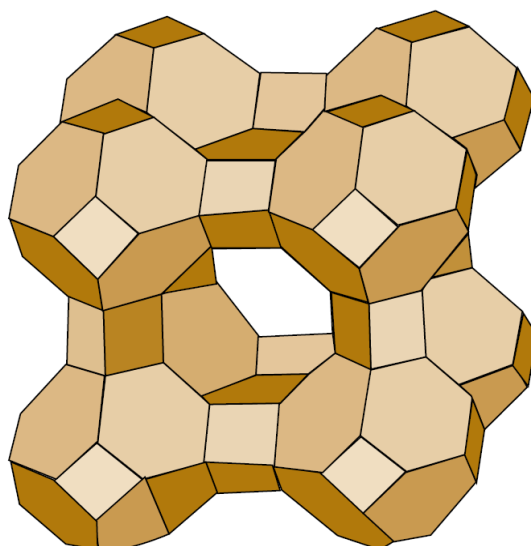
Βλέπετε το σχηματισμό μιας εξαγωνικής δομής. Αυτή γίνεται ευκρινέστερη αν παραλείψουμε κάποια από τα σθένη και θεωρήσουμε ευθείες να συνδέουν τα άτομα αργιλίου και πυριτίου.



Στο εξάγωνο που προκύπτει τα ιόντα αργιλίου και πυριτίου βρίσκονται στις κορυφές, τα ιόντα οξυγόνου θεωρούμε ότι βρίσκονται στο μέσον των πλευρών. Με τον ίδιο τρόπο δημιουργούνται και άλλα πολύγωνα. Ας υποθέσουμε τώρα ότι για ένα συγκεκριμένο τύπο ζεολίθου σχηματίζονται και τετράγωνα. Τα εξάγωνα και τα τετράγωνα συγκροτούν στη συνέχεια γεωμετρικά στερεά όπως μονάδες σοδαλίτη



Οι μονάδες αυτές συγκροτούν τέλος τμήμα ναοκρυστάλλου, όπως π.χ. ζεολίθου Α



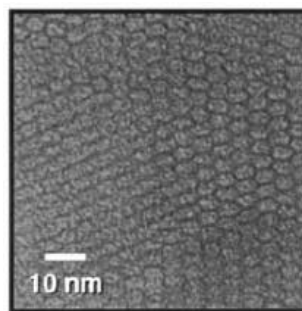
Σχήμα 9.5. Σχηματική απεικόνιση τμήματος ναοκρυστάλλου ζεολίθου Α στην οποία φαίνεται και ο σχηματισμός πόρου με διάμετρο 1,14 nm. Θεωρήστε ότι στα σημεία συνάντησης των γραμμών υπάρχουν τα ιόντα του Al^{3+} ή Si^{4+} ενώ στο μέσον τους τα ιόντα O^{2-} .

Φανταστείτε τώρα ένα μάλλον μικρό αριθμό τέτοιων δομών να συγκροτούν ένα νανοκρύσταλλο ζεολίθου A. Βλέπετε ότι η ανοιχτή δομή που σχηματίστηκε έχει δύο χαρακτηριστικά: περιέχει ομοιόμορφους πόρους και ανοίγματα και είναι κρυσταλλική, δηλαδή στο πρώτο επίπεδο οργάνωσης σχηματίζονται νανοκρύσταλλοι. Το **ενδοκρυσταλλικό πορώδες** των ζεολιθών δημιουργεί μια τεράστια εσωτερική επιφάνεια που φθάνει ή ξεπερνάει τα 1000 m²/g. Αν τώρα σκεφτείτε ότι οι τετραεδρικές μονάδες πυριτίου και αργιλίου μπορούν να οργανωθούν σε διάφορα πολύγωνα και αυτά με τη σειρά τους σε διάφορα στερεά μπορείτε να καταλάβετε τη μεγάλη ποικιλία τόσο των φυσικών όσο και των τεχνητών ζεολιθών.

Σχηματισμός μεσο-πορωδών άμορφων σωματιδίων

Στις αρχές της δεκαετίας του 90 άρχισε η ανάπτυξη μιας νέας κατηγορίας άμορφων υλικών με ομοιόμορφους και ισομεγέθεις πόρους στην περιοχή των 2-10nm που αργότερα έφθασε έως τα 50nm. Τα υλικά αυτά εξαιτίας του μεσοπορώδους τους έχουν πολύ μεγάλες ειδικές επιφάνειες. Στην αρχή αυτά ήταν καθαρή síλικά (SiO₂), ενώ αργότερα παρασκευάστηκαν μεσοπορώδη μικτά υλικά síλικας-αλουμίνας και síλικας-τιτάνιας, όπως και καθαρή μεσοπορώδης αλουμίνα και τιτάνια, αλλά και άλλα οξείδια καθώς και σουλφίδια. Η σύνθεση των υλικών αυτών μας επέτρεψε να ξεπεράσουμε το φράγμα των 1,5nm που είχαμε πετύχει για τους ομοιόμορφους πόρους των ζεολιθών. Αυτό ήταν πολύ σημαντικό γιατί τα υλικά αυτά θα μπορούσαν ανάμεσα στα άλλα να χρησιμοποιηθούν ως φορείς για την ανάπτυξη στηριγμένων καταλυτών με μεγάλη ειδική επιφάνεια για διεργασίες που περιλαμβάνουν ογκώδη μόρια που δεν χωρούσαν στους ζεολιθικούς πόρους. Τα υλικά αυτά χρησιμοποιούνται σήμερα εντατικά για την ανάπτυξη ανόργανων στηριγμένων καταλυτών, αλλά και βιοκαταλυτών με την ακινητοποίηση ενζύμων. Τα τελευταία χρόνια έχουν αρχίσει να χρησιμοποιούνται στην ετερογενή φωτοκατάλυση με την εναπόθεση κατάλληλων δραστικών φάσεων. Κατά κανόνα τα μεσοπορώδη υλικά χαρακτηρίζονται με περίθλαση ακτίνων X, ποροσιμετρία αζώτου και ηλεκτρονικές μικροσκοπίες σάρωσης και διέλευσης.

Παρά το ότι έχουν έως σήμερα παρασκευασθεί δεκάδες τέτοια υλικά με βάση την καθαρή síλικά, ένα υλικό με την ονομασία MCM-41 (Mobil composition of matter 41) είναι πολύ δημοφιλές. Το MCM-41 ανακαλύφθηκε το 1992 από τους ερευνητές της Mobil. Συγκροτείται από ομοιόμορφους και ισομεγέθεις σωληνωτούς μεσοπόρους με συγκεκριμένο μέγεθος στην περιοχή 2-10nm που είναι διατεταγμένοι σε εξαγωνική διάταξη όπως μπορείτε να δείτε στο Σχήμα 9.6.

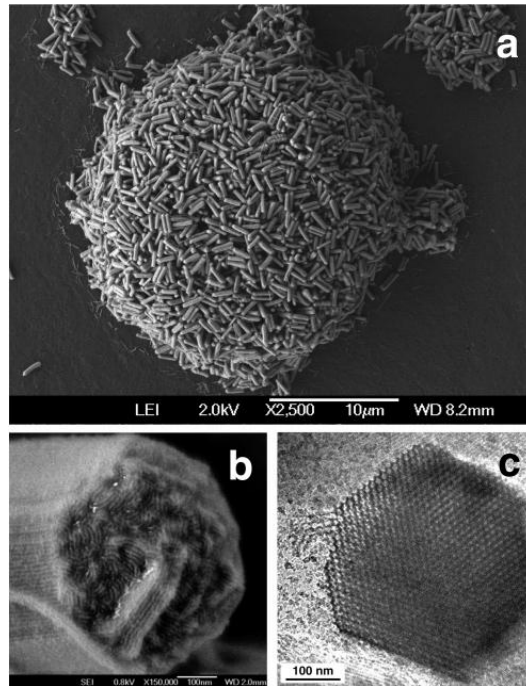


Σχήμα 9.6. Σχηματική απεικόνιση των σωληνωτών πόρων του MCM-41 (αριστερά). Φωτογραφία ηλεκτρονικής φασματοσκοπίας διέλευσης με κατεύθυνση που κοιτάζει τα στόμια των πόρων (δεξιά). Αυτό που απεικονίζεται σχηματικά είναι ένα μόνο τμήμα ενός άμορφου σε ατομικό επίπεδο νάνο-σωματιδίου σίλικας.

Η ειδική επιφάνεια του MCM-41 βρίσκεται στην περιοχή $700-1000\text{m}^2\text{g}^{-1}$. Το πάχος των τοιχωμάτων του εκτιμάται σε 1nm.

Στα μεσοπορώδη υλικά άμορφης σίλικας με εξαγωνικής τακτοποίησης πόρους εκτός από το MCM-41 εντάσσονται και τα υλικά με την κωδική ονομασία SBA (Santa Barbara). Τα πιο σημαντικά είναι τα SBA-3, SBA-15, SBA-2 και SBA-12. Εντάσσονται επίσης και τα υλικά MSU-H (Michigan State University) και FMS (Folding Sheet Mesoporous Materials).

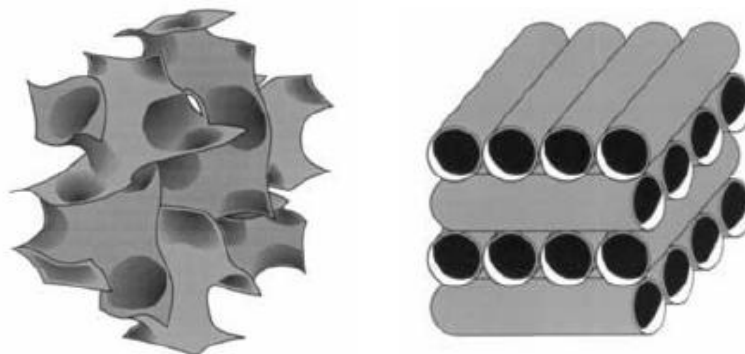
Το SBA-15 που παρασκευάστηκε το 1998 είναι πολύ δημοφιλές. Στο σχήμα 9.7 βλέπετε μια φωτογραφία ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης του SBA-15 που φαίνεται τα ραβδοειδή σωματίδια (a) και δύο φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης σε δύο κατευθύνσεις στις οποίες μπορείτε να διακρίνετε το δίκτυο των οργανωμένων εξαγωνικών μεσοπόρων. Το SBA-15 αποτελείται από ινίδια που συγκροτούνται από ραβδοειδή πρωτογενή σωματίδια ενωμένα μεταξύ τους. Η μορφολογία του ωστόσο ποικίλει και μπορεί να ρυθμιστεί με τη χρήση οργανικών ενώσεων αλλά και ανόργανων αλάτων ή τη ρύθμιση της ανάδευσης κατά την παρασκευή του.



Σχήμα 9.7. Φωτογραφία ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης του SBA-15 που φαίνεται η τυπική μορφολογία των ραβδοειδών σωματιδίων (--- 10µm, a) και φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης του SBA-15 σε δύο κατευθύνσεις, μία που κοιτάζει τα στόμια των πόρων (c) και μία παράλληλη προς τους πόρους (b): (---- 100nm).

Έτσι το υλικό αυτό από την άποψη της εξαγωνικής δομής μοιάζει πολύ με το MCM-41. Ωστόσο το SBA-15 έχει πόρους με μεγαλύτερη διάμετρο, της τάξης των 5-30nm, και τοιχώματα με μεγαλύτερο πάχος (3,1-6,4nm). Επιπλέον το SBA-15 περιέχει σημαντικό αριθμό μικροπόρων στα τοιχώματα των μεσοπόρων, ενώ το MCM-41 είναι αμιγώς μεσοπορώδες. Οι μεσοπόροι του SBA-15 επικοινωνούν μεταξύ τους μέσω των μικροπόρων τους ή μέσω δευτερογενών μεσοπόρων.

Στο Σχήμα 9.8 μπορείτε να δείτε τη σχηματική απεικόνιση των πόρων δύο ακόμη άμορφων μεσοπορωδών υλικών σίλικας του MCM-48 και MCM-50.



Σχήμα 9.8. Σχηματική απεικόνιση των πόρων του MCM-48 (αριστερά) και του MCM-50

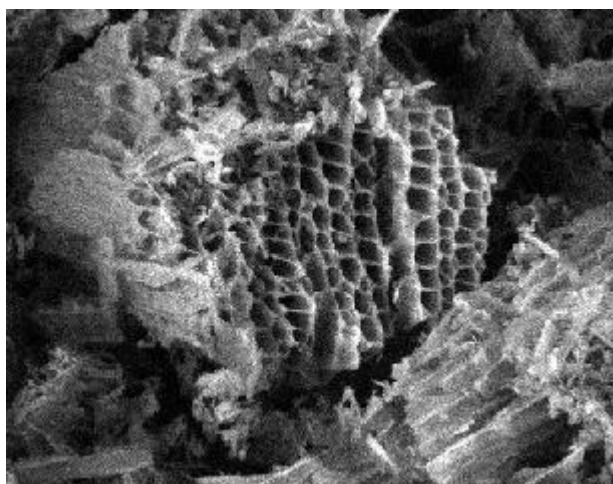
(δεξιά). Αυτά που απεικονίζονται σχηματικά είναι τμήματα άμορφων σε ατομικό επίπεδο νάνο-σωματιδίων σίλικας.

Το MCM-48 (αριστερά) είναι παράδειγμα μιας οικογένειας μεσοπορωδών υλικών σίλικας με ομοιόμορφους πόρους κυβικής δομής. Τέτοια υλικά είναι και τα KIT-1, KIT-5 και KIT-6, τα SBA-1, SBA-11 και SBA-16 καθώς και τα FDU-1, FDU-2, FDU-5 και FDU-12. Υπάρχουν ακόμη μεσοπορώδη υλικά σίλικας με ακανόνιστη δομή πόρων, όπως τα HMS (Hexagonal Mesoporous Silica), MSU-X MSU-J καθώς και μεσοπορώδεις αφροί (Mesoporous Cellular Foam), όπως τα MCF και MSU-F.

Νανοδομημένος άνθρακας

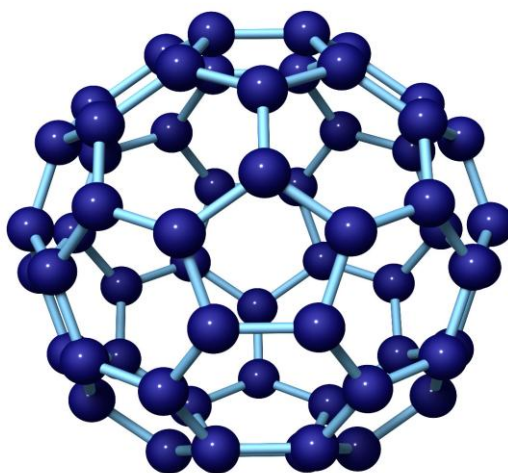
Ο άνθρακας οργανώνεται σε πολύ ενδιαφέρουσες νανοδομές. Οι **νανοΐνες γραφίτη** συγκροτούν μια αρκετά ενδιαφέρουσα κατηγορία. Είναι νανοδομές από διαδοχικά φύλλα γραφίτη τοποθετημένα με συγκεκριμένο προσανατολισμό ως προς τον άξονα της ίνας. Έχουν διαμέτρους από 0.5 έως 500 nm και αρκετά μεγαλύτερα μήκη, από λίγα μικρά έως λίγα χιλιοστά. Έχουν μεγάλες ειδικές επιφάνειες ($300-700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Αναπτύσσονται ανάμεσα στα φύλλα του γραφίτη. Σχηματίζονται επίσης κατά την καταλυτική μετατροπή αερίων που περιέχουν ενώσεις άνθρακα.

Ένα πολύ σημαντικό υλικό είναι ο ενεργός άνθρακας. Σε ένα πρώτο επίπεδο οργάνωσης του **ενεργού άνθρακα** αναπτύσσονται πολύ λεπτοί πόροι με διάμετρο μικρότερη ακόμη και από ένα νανόμετρο. Στο Σχήμα 9.9 μπορείτε να δείτε μια φωτογραφία αυτών των πόρων στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο. Σε αυτούς τους πόρους οφείλεται και η μεγάλη ειδική του επιφάνεια που φτάνει τα $3000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.



Σχήμα 9.9. Φωτογραφία των νανοπόρων του ενεργού άνθρακα στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.

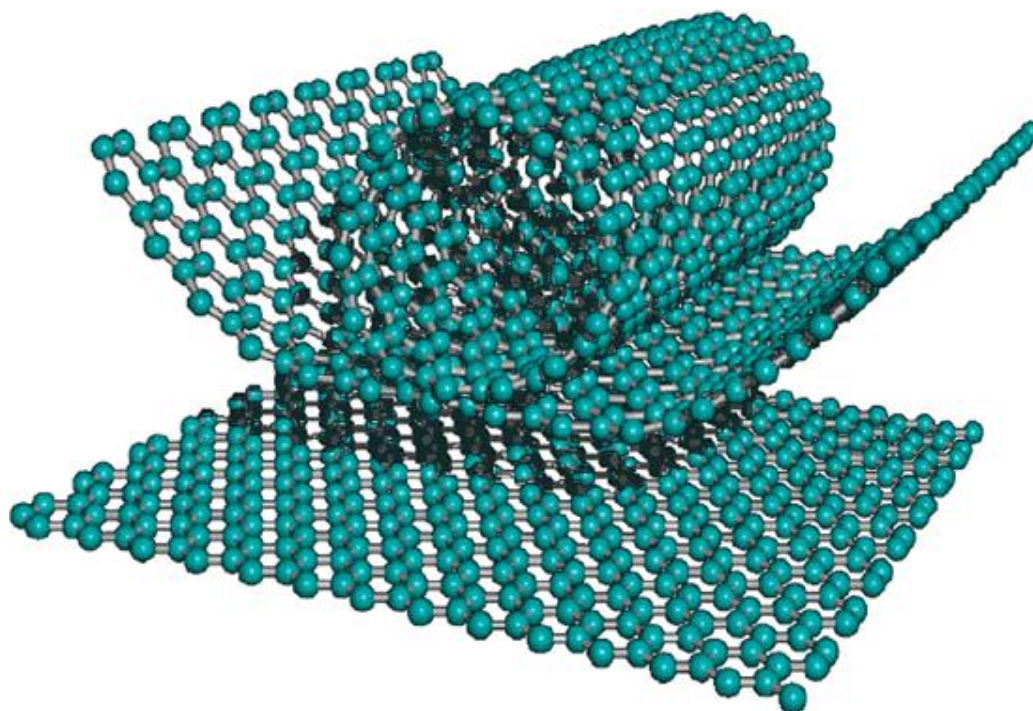
Μια πολύ ενδιαφέρουσα μορφή άνθρακα είναι τα **φουλερένια**. Τα φουλερένια είναι ανθρακικές δομές με σφαιρικό σχήμα. Το πιο γνωστό φουλερένιο αποτελείται από 60 άτομα άνθρακα (C_{60}). Υπάρχουν φουλερένια με 70, 76 και 84 άτομα άνθρακα. Είναι σταθερά μόρια. Απαιτούνται θερμοκρασίες πάνω από 1000 °C για να διασπαστούν οι δεσμοί ανάμεσα στα άτομα άνθρακα. Η διάμετρος του C_{60} είναι 1,38nm. Έτσι μπορεί να παγιδεύσει στο εσωτερικό του ορισμένα πολύ μικρά μόρια για παράδειγμα μόρια ευγενών αερίων ή μικρά άτομα. Το μόριο ενός φουλερενίου C_{60} μπορείτε να δείτε στο Σχήμα 9.10.



Σχήμα 9.10. Σχηματική απεικόνιση του μορίου του φουλερενίου C_{60} . Βλέπετε ότι αποτελείται από πενταμελείς και εξαμελείς δακτυλίους άνθρακα.

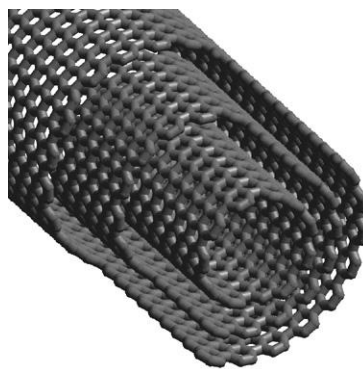
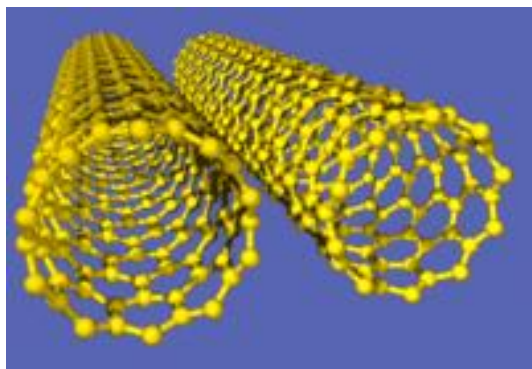
Τα μόρια των φουλερενίων διατάσσονται στο χώρο σχηματίζοντας νανοκρυστάλλους με τους οποίους ολοκληρώνεται το πρώτο επίπεδο οργάνωσης της ύλης τους.

Ακόμη ο άνθρακας οργανώνεται υπό μορφή **νανοσωλήνων**. Οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι σωλήνες μοριακής κλίμακας που μοιάζουν να προέρχονται από αναδιπλωμένα φύλλα γραφίτη όπως φαίνεται στο Σχήμα 9.11.



Σχήμα 9.11. Σχηματική αναπαράσταση δημιουργίας νανοσωλήνων άνθρακα με αναδίπλωση φύλλων γραφίτη.

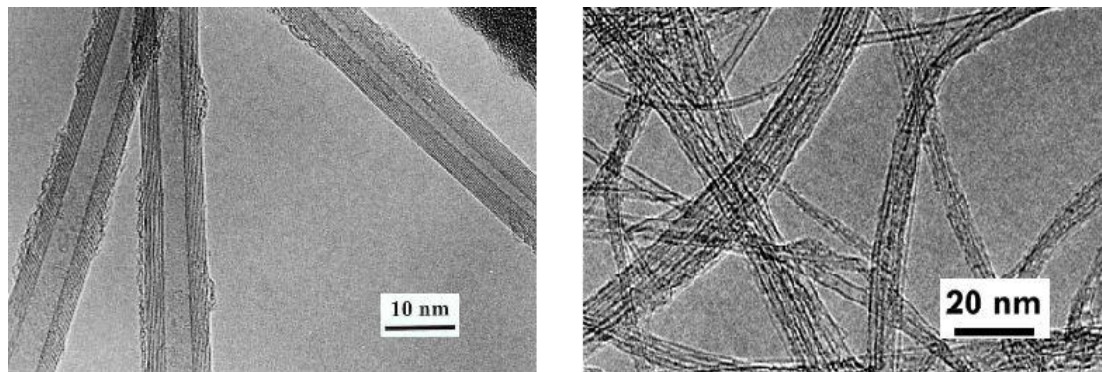
Οι νανοσωλήνες άνθρακα μπορεί να είναι μονοφλοιϊκοί, δηλαδή ξεχωριστοί απλοί σωλήνες, με διάμετρο 1-2nm ή πολυφλοιϊκοί, δηλαδή ένας σωλήνας περιβαλλόμενος από έναν ή περισσότερους, με διάμετρο από 3-30nm..



Σχήμα 9.12. Σχηματική αναπαράσταση μονοφλοιϊκών και πολυφλοιϊκών νανοσωλήνων άνθρακα

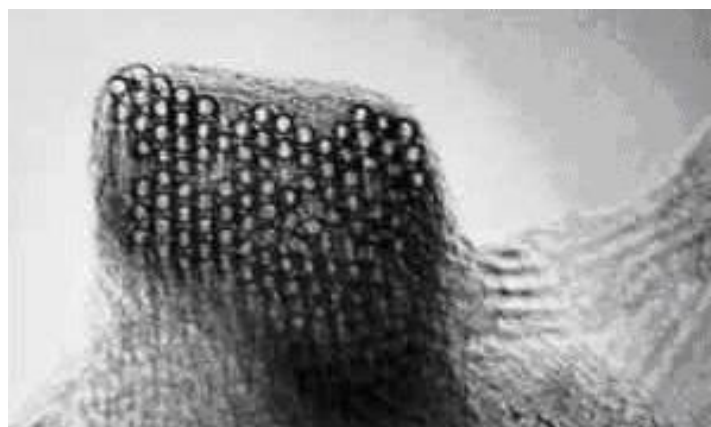
Στο Σχήμα 9.13. μπορείτε να δείτε μικροφωτογραφίες πολυφλοιϊκών νανοσωλήνων άνθρακα που έχουν ληφθεί με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης.

Σχήμα 9.13. Μικροφωτογραφίες πολυφλοιικών νανοσωλήνων άνθρακα που έχουν ληφθεί



με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης

Το πρώτο επίπεδο οργάνωσης της ύλης ολοκληρώνεται συνήθως με τη δημιουργία νανοσωματιδίων, που μοιάζουν με ‘σχοινί’, αποτελούμενων από συστοιχίες μονοφλοιϊκών ή πολυφλοιϊκών νανοσωλήνων όπως αυτή που φαίνεται στο Σχήμα 9.14.

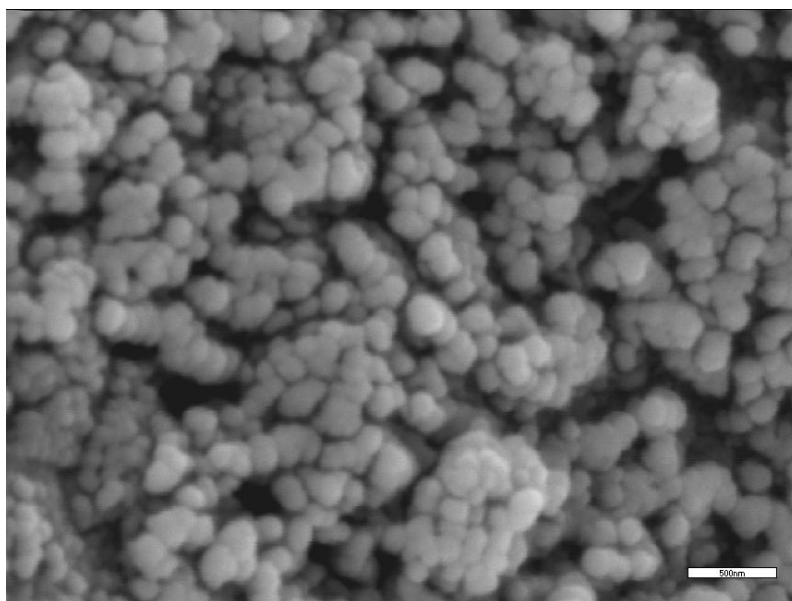


Σχήμα 9.14. Μια αρμαθιά 100 περίπου μονοφλοιϊκών νανοσωλήνων που σχηματίζουν νανοσωματίδια που μοιάζουν με ‘σχοινί’.

Ανακεφαλαιώνοντας μπορούμε να σημειώσουμε ότι σε ένα πρώτο επίπεδο οργάνωσης τα στερεά υλικά, επομένως και οι καταλύτες, οργανώνονται σε μάλλον συμπαγείς νανοκρυστάλλους (για παράδειγμα νανοκρυστάλλους ανατάση σχήμα 9.2), σε άμορφα μάλλον συμπαγή νανοσωματίδια (με τα οποία δεν ασχοληθήκαμε ιδιαίτεως), σε πορώδεις νανοκρυστάλλους με ομοιόμορφους και ισομεγέθεις πόρους της τάξεως 0,5 έως 1,5nm (η περίπτωση των ζεόλιθων σχήμα 9.5) και σε άμορφα μεσοπορώδη υλικά με ομοιόμορφους και ισομεγέθεις πόρους σε κανονική ή ακανόνιστη τακτοποίηση της τάξεως των 2-50nm(σχήματα 9.6-9.8). Σε αυτά θα πρέπει να προσθέσετε και άλλα σχήματα όπως πολύ λεπτές ινώδεις δομές, π.χ. νανοϊνες και νανοσωλήνες άνθρακα

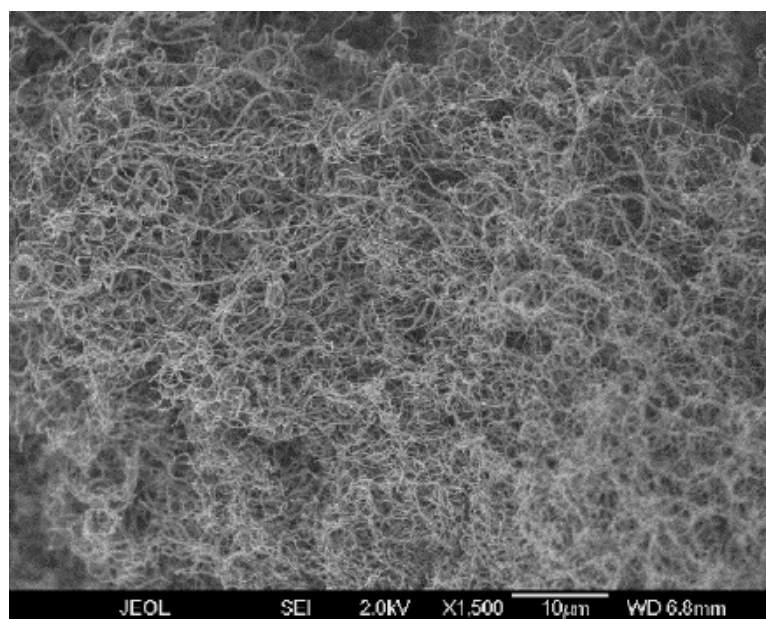
Συσσωμάτωση

Στην προηγούμενη ενότητα μελετήσαμε την οργάνωση των στερεών σε 'πρώτο επίπεδο', το σχηματισμό νανοδομικών. Σ' ένα δεύτερο επίπεδο οργάνωσης τα νανοδομικά συσσωματώνονται, σχηματίζοντας *συσσωματώματα* με μέγεθος από μερικές δεκάδες nm έως λίγες δεκάδες μm και αφήνοντας ανάμεσα τους μικρούς πόρους της τάξεως των 1-50 nm. Δείτε τέτοια συσσωματώματα ενός καταλύτη στο σχήμα 9.15.



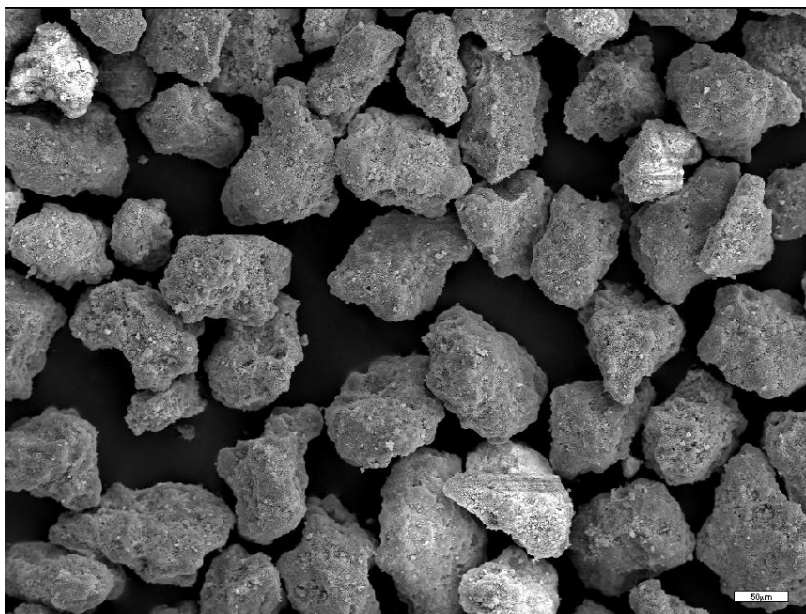
Σχήμα 9.15. Φωτογραφία από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης συσσωματωμάτων μεγέθους 100-200 nm ενός καταλύτη Ni/Al₂O₃ που έχουν κολλήσει μεταξύ τους.

Στο Σχήμα 9.16 μπορείτε να δείτε ένα συσσωμάτωμα νανοσωλήνων άνθρακα



Σχήμα 9.16. Φωτογραφία από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης συσσωματώματος νανοσωλήνων άνθρακα.

Αυτό το επίπεδο οργάνωσης αντιστοιχεί συνήθως στους πολύ μικρούς κόκκους σκόνης ενώ τα μεγαλύτερα σωματίδια σκόνης (μικροτεμαχίδια) που βλέπετε στη φωτογραφία του σχήματος 9.1 και σε μεγέθυνση στο σχήμα 9.17 αποτελούνται από περισσότερα τέτοια συσσωματώματα που έχουν κολλήσει μεταξύ τους. Το μέγεθος των μικροτεμαχιδίων συνήθως κυμαίνεται από 10-150μm.



Σχήμα 9.17. Φωτογραφία από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης μικροτεμαχιδίων σκόνης μεγέθους 100-300 μm ενός καταλύτη Ni/Al₂O₃.

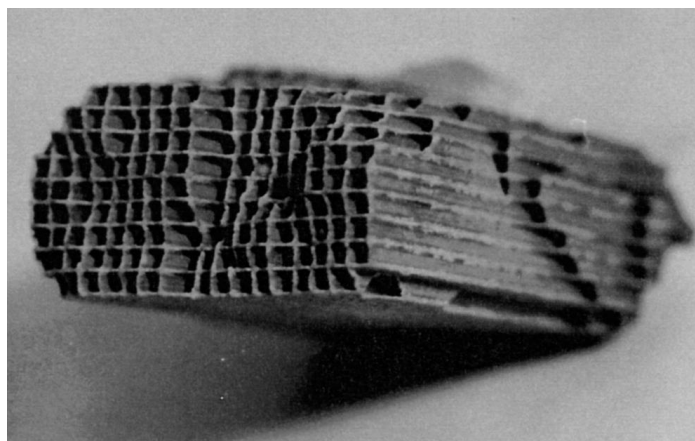
Μορφοποίηση των μικροτεμαχιδίων σε τεμαχίδια

Τέλος, σ' ένα τρίτο επίπεδο οργάνωσης τα μικροτεμαχίδια σκόνης συγκολλούνται σχηματίζοντας τεμαχίδια διαφόρων σχημάτων και μεγεθών (όπως αυτά που είδατε στο σχήμα 9.1), της τάξεως κάποιων χιλιοστών ή εκατοστών, με τη βοήθεια διαφόρων τεχνικών μορφοποίησης. Κατά τη μορφοποίηση, ανάμεσα στα μικροτεμαχίδια δημιουργούνται πόροι που ανάλογα με το υλικό και τις συνθήκες μορφοποίησης κυμαίνονται από 0.1–10 μm.

Η μορφή και το μέγεθος των καταλυτικών τεμαχιδίων ως συνάρτηση των απαιτήσεων της καταλυτικής διεργασίας / μονολιθικοί καταλύτες

Τη μορφή και το μέγεθος των καταλυτικών τεμαχιδίων που χρησιμοποιούμε κάθε φορά καθορίζουν οι ιδιαιτερότητες της καταλυτικής διεργασίας. Αν, για παράδειγμα, εργάζεσθε με βιομηχανικό αντιδραστήρα ροής μεγάλου μήκους γεμάτο με καταλύτη, από τον οποίο πρέπει να περάσει ένα υγρό ή ένα αέριο μείγμα αντιδρωσών ουσιών, δεν πρέπει να χρησιμοποιήσετε καταλύτη υπό μορφή σκόνης, γιατί τότε στα άκρα του αντιδραστήρα θα αναπτυχθεί πολύ μεγάλη διαφορά πίεσης που θα εμποδίζει τη διέλευση του αντιδρώντος μίγματος. Θα πρέπει να χρησιμοποιήσετε κάποια άλλη μορφή καταλύτη από αυτές που φαίνονται στο σχήμα 9.1.

Σε ορισμένες εφαρμογές όπου θέλουμε να ελαχιστοποιήσουμε ακόμη περισσότερο την πτώση πίεσης στα άκρα του αντιδραστήρα χρησιμοποιούμε **μονολιθικούς καταλύτες** ή **μονολιθικές διατάξεις**, διαφόρων μεγεθών και σχημάτων. Τυπικό παράδειγμα αποτελεί ο καταλυτικός μετατροπέας του αυτοκινήτου μας. Ένας μονολιθικός καταλύτης θα μπορούσε να μοιάζει με ένα τούβλο με όσο γίνεται περισσότερες οπές που θα διευκόλυναν τη διέλευση των αντιδρωσών ουσιών. Δείτε ένα παράδειγμα μονολιθικού καταλύτη στο σχήμα 9.18. Εδώ τα εσωτερικά τοιχώματα των καναλιών έχουν επιστρωθεί με τον τριοδικό καταλύτη.



Σχήμα 9.18. Φωτογραφία από ένα κομμάτι χρησιμοποιημένου μονολιθικού καταλύτη.

Τέλος, σε ορισμένες βιομηχανικές εφαρμογές τα τελευταία χρόνια χρησιμοποιούν επίσης καταλύτες με μορφή **σπόγγων, αφρών ή γαζών**.

Αν, αντίθετα, εργάζεσθε με κάποιον εργαστηριακό αντιδραστήρα ροής, όπου το μήκος της καταλυτικής κλίνης είναι μικρό ή με κάποιο αντιδραστήρα ρευστοποιημένης κλίνης, μπορείτε να χρησιμοποιείτε καταλυτικά μικροτεμαχίδια. Αυτό είναι απαραίτητο όταν, κάνοντας βασική καταλυτική έρευνα, θέλετε να διερευνήσετε το μηχανισμό της καταλυτικής αντίδρασης.

Βιομηχανικές απαιτήσεις: υψηλή ειδική επιφάνεια και μηχανική αντοχή

Στην απλούστερη περίπτωση οι στερεοί καταλύτες αποτελούνται από μια μόνο στερεά φάση. Μπορεί να είναι κάποιο μέταλλο από τα στοιχεία μετάπτωσης (π.χ. Ni, Co, Pt, Pd, Ir, Rh) κάποιο οξείδιο (π.χ. α -Al₂O₃, γ -Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, Cr₂O₃, V₂O₅, WO₃, MoO₃) ή κάποιο σουφλίδιο (π.χ. MoS₂). Σε αυτή την περίπτωση τους ονομάζουμε **μη στηριγμένους καταλύτες**. Πάρα το ότι στην επιφάνεια τους μπορεί να εδράζονται εξαιρετικά δραστικές και εκλεκτικές θέσεις για μια συγκεκριμένη διεργασία, αυτό δεν είναι αρκετό για να τους χρησιμοποιήσουν στη βιομηχανία. Με δοσμένη την επιφανειακή πυκνότητα των δραστικών θέσεων η αύξηση του αριθμού τους ανά μονάδα μάζας καταλύτη, που θα είχε ως συνέπεια

και την αύξηση της αντίστοιχης ανηγμένης δραστηριότητας σύμφωνα με τις βιομηχανικές απαιτήσεις, προϋποθέτει στερεό με υψηλή *ειδική επιφάνεια*, δηλαδή μεγάλη επιφάνεια ανά μονάδα μάζας. Οι βιομηχανικές εφαρμογές απαιτούν, επιπλέον, στερεά με *υψηλή μηχανική αντοχή* και *κατάλληλη θερμική συμπεριφορά* για να ανταποκρίνονται στις σκληρές συνθήκες της βιομηχανικής διεργασίας. Για παράδειγμα τα τεμαχίδια του καταλύτη δεν θα πρέπει να σπάνε κάτω από το βάρος της καταλυτικής κλίνης σε μεγάλους κατακόρυφους σωληνωτούς αντιδραστήρες.

Αύξηση της ειδικής επιφάνειας με μείωση του μεγέθους των καταλυτικών τεμαχιδίων

Θα μπορούσε να επιδιώξει κανείς την αύξηση της ειδικής επιφάνειας ενός στερεού καταλύτη παρασκευάζοντας αρκετά μεγάλα συμπαγή σωματίδια, της τάξεως λίγων δεκάδων νανομέτρων, αποφεύγοντας παράλληλα την εκτεταμένη συσσωμάτωσή τους. Για παράδειγμα στην περίπτωση του ανατάση μιας κρυσταλλογραφικής μορφής του TiO_2 , έχει επιτευχθεί η παραγωγή πολύ ανθεκτικών σχεδόν συμπαγών σφαιριδίων με διάμετρο 30 nm που αντιστοιχεί σε ειδική επιφάνεια $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, τιμή όμως που βρίσκεται στο κάτω όριο των συνήθων βιομηχανικών απαιτήσεων. Αυτή η μέθοδος αύξησης της ειδικής επιφάνειας, μέσω της παρασκευής όλο και μικρότερων συμπαγών σωματιδίων, προσκρούει στις βιομηχανικές απαιτήσεις για εύκολη διέλευση των αντιδρωσών ουσιών και σταθεροποίηση των καταλυτικών σωματιδίων μέσα στον αντιδραστήρα.

Αύξηση της ειδικής επιφάνειας με αύξηση του πορώδους

Προσφορότερη είναι η στρατηγική παρασκευής καταλυτών με υψηλό πορώδες, επειδή τώρα στην εξωτερική επιφάνεια προστίθεται και η επιφάνεια των εσωτερικών τοιχωμάτων των πόρων αυξάνοντας εντυπωσιακά την ειδική επιφάνεια. Είναι εντυπωσιακή πραγματικά αυτή η αύξηση, αφού η ειδική επιφάνεια μπορεί να φτάσει ακόμη και τα $1000 \text{ m}^2/\text{g}$, στην περίπτωση των ζεόλιθων, υλικών με δομικού λίθους, ιόντα Al^{3+} , Si^{4+} , και O^{2-} , όπου επιτυγχάνεται η ανάπτυξη μικρών πόρων, από 0,5-1,5 nm, με το ίδιο μέγεθος για κάθε ζεόλιθο, από το πρώτο κιάλας επίπεδο οργάνωσης, δηλαδή μέσα σε κάθε κρυσταλλίτη. Από το πρώτο κιάλας επίπεδο οργάνωσης επιτυγχάνεται η ανάπτυξη πόρων, μεγαλύτερων από 2 nm, και σε αρκετές άλλες περιπτώσεις, όπως στις συνθέσεις πηκτωμάτων. Συνήθως, όμως, η ανάπτυξη πόρων της τάξεως των 1-50 nm επιτυγχάνεται κατά το δεύτερο επίπεδο οργάνωσης, δηλαδή κατά τη συσσωμάτωση των σωματιδίων οδηγώντας σε στερεά με ειδική επιφάνεια λίγες εκατοντάδες $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$. Τέτοια είναι για παράδειγμα η περίπτωση του $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (γ -αλουμίνα) ή του SiO_2 (σίλικά).

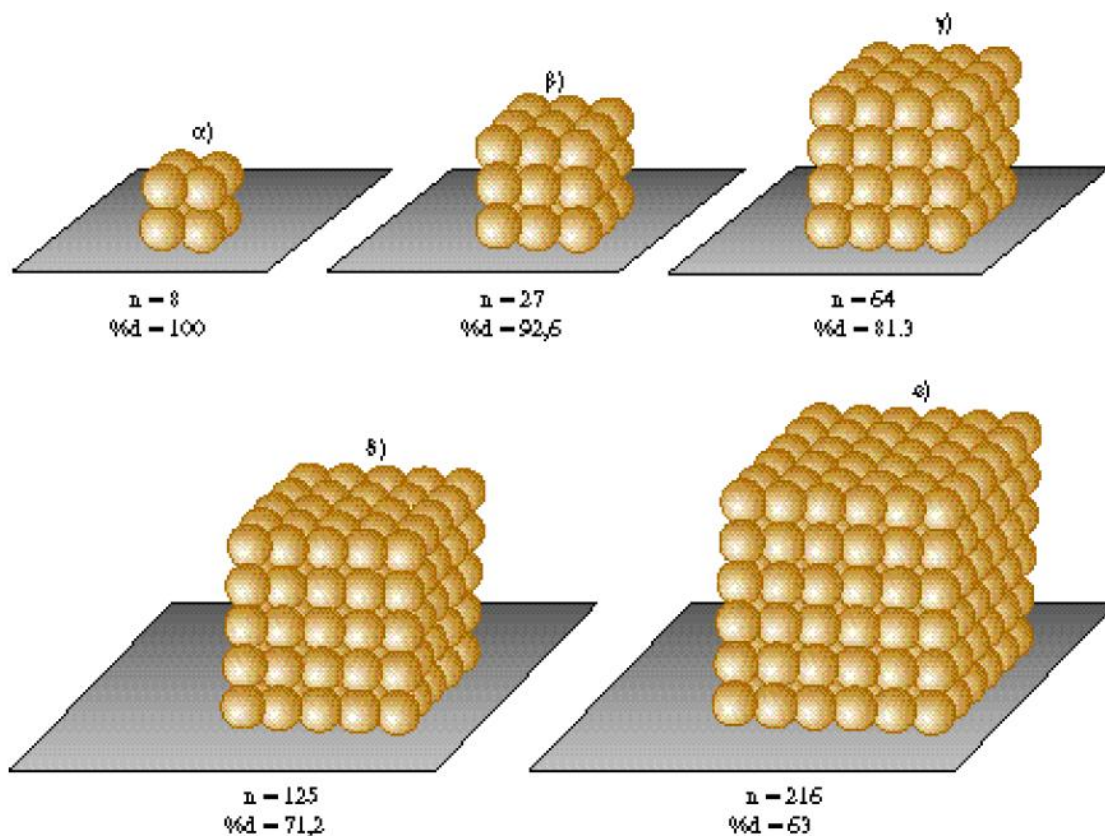
Αύξηση της δραστηκής επιφάνειας με διασπορά της δραστηκής φάσης σε κάποιον φορέα με υψηλή ειδική επιφάνεια/ στηριγμένοι καταλύτες

Δυστυχώς η επίτευξη υψηλής ειδικής επιφάνειας (που συνεπάγεται μεγάλη δραστηκή επιφάνεια) και ταυτόχρονα υψηλής μηχανικής αντοχής δεν είναι εφικτή για τα περισσότερα καταλυτικώς δραστηκά στερεά σώματα. Αυτή η διαπίστωση συνδέεται με την τρίτη στρατηγική ανάπτυξης καταλυτών που έχουν ταυτόχρονα υψηλή δραστηκή επιφάνεια και μεγάλη μηχανική αντοχή. Συνίσταται στη **διασπορά** της καταλυτικώς **δραστηκής φάσης** στην επιφάνεια κάποιου οξειδίου με υψηλή ειδική επιφάνεια, όπως τα $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 και TiO_2 ή / και μεγάλη μηχανική αντοχή, που τώρα ονομάζεται **φορέας** ή **υπόστρωμα**. Ο τελικός καταλύτης ονομάζεται **στηριγμένος καταλύτης** και περιέχει τη δραστηκή φάση, πάνω στην οποία εδράζονται οι δραστηκές θέσεις και ο φορέας.

Διασπορά και δραστηκότητα / Ο ρόλος του φορέα

Αυτό που συνήθως διασπείρεται στον φορέα είναι νανοσωματίδια / νανοκρύσταλλοι της δραστηκής φάσης μεγέθους ορισμένων νανομέτρων. Σε κάποιες περιπτώσεις διασπείρονται και δυσδιάστατα χημικά είδη τα οποία είναι είτε απομονωμένα είτε σχηματίζουν δυσδιάστατες στηριγμένες νησίδες. Βασική επιδίωξη εδώ είναι η επίτευξη σχετικώς **υψηλής διασποράς**, δηλαδή η επίτευξη στηριγμένων νανοσωματιδίων / νανοκρυστάλλων με σχετικά μικρό μέγεθος. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την επίτευξη μεγάλης, σχετικώς, επιφάνειας της δραστηκής φάσης, που ονομάζεται **δραστηκή επιφάνεια**.

Η διασπορά, που συνήθως συμβολίζουμε με d , είναι μέγεθος που δείχνει πόσο καλά έχουμε διασπείρει μια ορισμένη φάση στην επιφάνεια ενός φορέα. Ως μέτρο της διασποράς χρησιμοποιούμε συνήθως το λόγο της επιφάνειας των νανοσωματιδίων της στηριγμένης φάσης ως προς τον όγκο τους. Κάποιες φορές είναι πιο βολικό να εκφράζουμε τη διασπορά ως : ('τον αριθμό των επιφανειακών δραστηκών θέσεων/ θεωρητικό αριθμό των επιφανειακών θέσεων' $\times 100$). Όπως φαίνεται στο σχήμα 9.19, όταν το πλήθος των δραστηκών θέσεων (ατόμων) που μπορούν να έρθουν σε επαφή με τις αντιδρώσες ουσίες είναι ακριβώς το ίδιο με το σύνολο των δραστηκών θέσεων, τότε $\%d = 100$ (α). Η αύξηση του μεγέθους των στηριγμένων νανοσωματιδίων έχει ως αποτέλεσμα να μην μπορούν τα αντιδρώντα να προσεγγίσουν κάποιες από τις δραστηκές θέσεις. Εύκολα μπορούμε να δούμε ότι δεν μπορούν να προσεγγίσουν δύο θέσεις στην περίπτωση (β), 12 στην περίπτωση (γ), 36 στην περίπτωση (δ) και 80 στην περίπτωση (ε). Έτσι η επί τοις εκατό εκφραζόμενη διασπορά πέφτει στα 81,3, 71,2 και 63 αντίστοιχα.



Σχ 9.19. Αναπαράσταση σωματιδίων δραστικής φάσης διαφόρων μεγεθών στηριγμένων στην επιφάνεια κάποιου φορέα. Εδώ κάθε άτομο δραστικής φάσης ταυτίζεται με μια δραστική θέση. Με n συμβολίζουμε τον συνολικό αριθμό των στηριγμένων ατόμων.

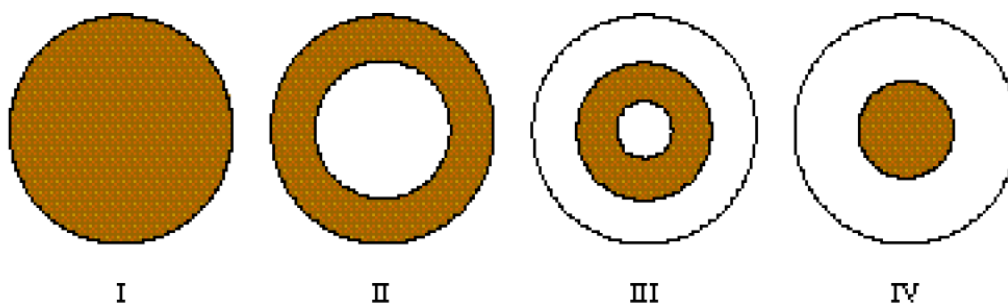
Αν υποθέσουμε ότι κάθε άτομο καλύπτει μια απόσταση 0.2nm , τότε παρατηρούμε ότι αρκεί ο σχηματισμός κυβικών νανοκρυστάλλων με ακμή 1.2 nm για να πέσει η διασπορά στο 63%. Στην πράξη οι νανοκρυστάλλοι που συνήθως δημιουργούμε είναι κάπως μεγαλύτεροι.

Γενικά η μείωση του μεγέθους των στηριγμένων νανοσωματιδίων / νανοκρυσταλλιτών θα πρέπει να επιφέρει αύξηση της δραστικότητας, κάτι που συνήθως παρατηρούμε. Για ορισμένες, ωστόσο, αντιδράσεις παρατηρούν ότι η μείωση του μεγέθους των στηριγμένων νανοσωματιδίων / νανοκρυστάλλων κάτω από ένα όριο επιφέρει μείωση της εγγενούς δραστικότητας, επειδή το μικρό μέγεθος δεν επιτρέπει την ανάπτυξη συνόλων ατόμων που στις περιπτώσεις αυτές συγκροτούν τη δραστική θέση. Σε κάποιες άλλες περιπτώσεις η μείωση του μεγέθους των στηριγμένων νανοσωματιδίων / νανοκρυστάλλων συνδέεται με υπερβολική αύξηση της ισχύος των αλληλεπιδράσεων ανάμεσα σε αυτά και στην επιφάνεια του φορέα, με αποτέλεσμα τη σημαντική μεταβολή ορισμένων ιδιοτήτων τους, για παράδειγμα της ευκολίας με την οποία μεταβάλλεται ο αριθμός οξείδωσης του δραστικού ιόντος. Αυτό επιφέρει ενίοτε μεταβολή στη ροφητική και καταλυτική συμπεριφορά τους.

Τέλος, σε άλλες περιπτώσεις ο φορέας δεν ‘φιλοξενεί’ απλώς τα νανοσωματίδια / νανοκρυστάλλους της δραστικής φάσης αυξάνοντας τη δραστική επιφάνεια και εμποδίζοντας ενδεχόμενες συγκολλήσεις τους, στις σχετικά υψηλές θερμοκρασίες που διεξάγονται κάποιες καταλυτικές διεργασίες, αλλά συμμετέχει ενεργά σε κάποια στάδια της διεργασίας δρώντας ως συμπληρωματική δραστική φάση (*καταλύτες διπλής λειτουργίας*).

Κατανομή της στερεάς φάσης σε καταλυτικά τεμαχίδια

Όταν δουλεύουμε με τεμαχίδια διασπείρουμε συνήθως ομοιόμορφα τη δραστική φάση στην επιφάνεια του φορέα σε όλο τον όγκο κάθε τεμαχιδίου. Υπάρχουν, ωστόσο, κάποιες περιπτώσεις όπου αυτό δεν συμβαίνει. Θα συζητήσουμε το θέμα υποθέτοντας κυλινδρικά συμπαγή τεμαχίδια. Στο Σχήμα 9.19 μπορείτε να δείτε την οριζόντια τομή τεσσάρων κυλινδρικών τεμαχιδίων όπου η διασπορά της δραστικής φάσης έχει γίνει με τέσσερις διαφορετικούς τρόπους.



Σχήμα 9.19. Γραφική αναπαράσταση των κατανομών της δραστικής φάσης σε κυλινδρικά τεμαχίδια στηριγμένων καταλυτών (I: Ομοιόμορφη κατανομή, II: Περιφερειακή κατανομή, III: Ενδιάμεση περιφερειακή κατανομή, IV: Κεντρική κατανομή)

Επιλέγουμε την *ομοιόμορφη κατανομή* (I) όταν δεν συντρέχει, σε μεγάλη έκταση, κάποιο από τα προβλήματα που επιβάλλουν να επιλέξουμε κάποια από τις υπόλοιπες τρεις. Επιλέγουμε την *περιφερειακή κατανομή* (II), όταν η μεταφορά των αντιδρωσών ουσιών μέσα στους πόρους του φορέα είναι σχετικά δύσκολη, με αποτέλεσμα να μην αξιοποιείται επαρκώς η σχετικά ακριβή δραστική φάση που βρίσκεται στο εσωτερικό του τεμαχιδίου. Επιλέγουμε την *κεντρική κατανομή* (IV) όταν υπάρχουν στην τροφοδοσία δηλητήρια τα οποία θέλουμε να εμποδίσουμε να φτάσουν στη δραστική φάση και να τη δηλητηριάσουν. Η κατανομή αυτή επιτρέπει να συγκρατηθούν περιφερειακά, προσφορούμενα έντονα στο φορέα που έχουμε κατάλληλα επιλέξει. Επιλέγουμε, τέλος, την *ενδιάμεση περιφερειακή κατανομή* (III) όταν συντρέχουν, ταυτόχρονα, και οι δύο λόγοι που αναφέραμε πριν. Οι δύο πρώτες κατανομές είναι αυτές που συναντάμε συνήθως σε βιομηχανικούς καταλύτες ευρείας χρήσης. Ανάμεσά τους η ομοιόμορφη κατανομή είναι η πιο συνηθισμένη.

Σταθεροποιητές

Όταν μια διεργασία διεξάγεται σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες είναι πιθανό να μετακινείται “στερεά ύλη”, με αποτέλεσμα να συγκολλούνται τα νανοσωματίδια / νανοκρυσταλλίτες ενός στηριγμένου ή μη στηριγμένου καταλύτη. Επίσης μπορεί να κλείνουν στόμια πόρων του φορέα, εγκλωβίζοντας τμήματα στηριγμένης δραστικής φάσης, ή να σπάνε ενδιάμεσα τοιχώματα μεταξύ των πόρων, προκαλώντας μείωση της ειδικής επιφάνειας του φορέα. Οι μεταβολές στο φορέα συνδέονται συνήθως και με μεταβολές στην κρυσταλλική του φάση. Υπάρχουν κάποια οξείδια (πχ, του αργιλίου, του χρωμίου και του μαγνησίου) τα οποία παρεμβαλλόμενα ανάμεσα στα νανοσωματίδια / νανοκρυσταλλίτες του μη στηριγμένου καταλύτη εμποδίζουν τη συγκόλληση τους. Υπάρχουν, επιπλέον, ορισμένα ιόντα (πχ, La^{3+} , Ce^{4+} , Ba^{2+} , Si^{4+}) τα οποία παρεμποδίζουν ή καθυστερούν τις παραπάνω μεταβολές στο φορέα. Τα παραπάνω ιόντα ή οξείδια ονομάζονται *σταθεροποιητές* ή *ενισχυτές δομής* ή *ενισχυτές υφής*. Με τον όρο υφή εννοούμε, μεταξύ των άλλων, την ειδική επιφάνεια, το πορώδες και τη διασπορά των καταλυτών.

Ενισχυτές / Φαινόμενο συνέργειας

Σε πολλούς καταλύτες εκτός από τη δραστική φάση, υπάρχει μία ακόμα φάση, η οποία παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην καταλυτική συμπεριφορά, ενισχύοντας τη δραστικότητα της πρώτης. Τέτοιες φάσεις ονομάζονται *ενισχυτές* ή *προωθητές*. Κάποιος ενισχυτής μπορεί να παρουσιάζει ο ίδιος μηδενική ή πολύ μικρή δραστικότητα. Η συνύπαρξή του, όμως, με τη δραστική φάση αυξάνει σημαντικά τη δραστικότητα του καταλύτη. Όταν η δραστικότητα του τελικού καταλύτη είναι μεγαλύτερη από το άθροισμα των δραστικοτήτων του ενισχυτή και της δραστικής φάσης, μιλάμε για φαινόμενο *συνέργειας*. Αυτό εκδηλώνεται, συνήθως, σε συγκεκριμένη αναλογία ενισχυτή-δραστικής φάσης, η οποία ονομάζεται *συνεργιστικός λόγος*. Παρά το γεγονός ότι υπάρχει αρκετά πλούσια βιβλιογραφία που αναφέρεται στο μηχανισμό δράσης των ενισχυτών οι απόψεις των ερευνητών δίστανται. Κάποιοι θεωρούν ότι η ενίσχυση της δραστικότητας οφείλεται στο σχηματισμό νέων ενώσεων μεταξύ δραστικής φάσης και ενισχυτή και άλλοι ότι το φαινόμενο της συνέργειας οφείλεται σε ηλεκτρονική αλληλεπίδραση μεταξύ δύο φάσεων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10

Παρασκευή μη στηριγμένων καταλυτών και φορέων.

Παρασκευή μικροτεμαχιδίων με καθίζηση

Μπορείτε να παρασκευάσετε ένα μη στηριγμένο καταλύτη ή κάποιο φορέα με καθίζηση (καταβύθιση). Αυτός είναι ο πιο συνηθισμένος τρόπος εργαστηριακής παρασκευής καταλυτών σε μορφή μικροτεμαχιδίων σκόνης. Για να αποχωρισθεί μια στερεά φάση από ένα διάλυμα είναι απαραίτητο αυτό να καταστεί υπέρκορο. Υπάρχουν αρκετοί τρόποι για να γίνει αυτό:

- ✓ να μεταβάλλετε το pH,
- ✓ να χρησιμοποιήσετε ουσίες που συμπλοκοποιούν το δραστικό κατιόν

Ο Σχηματισμός της στερεάς φάσης στην περίπτωση της καταβύθισης γίνεται αντιληπτός από το σχηματισμό διακριτών μικροτεμαχιδίων, τα οποία θολώνουν το διάλυμα οδεύοντας υπό την επίδραση της βαρύτητας, όταν σταματήσει η ανάδευση, προς τον πυθμένα του δοχείου.

Συνήθως χρησιμοποιούμε υδατικά διαλύματα νιτρικών αλάτων των κατιόντων που θέλουμε να καταβυθίσουμε (πχ, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$), χωρίς να είναι σπάνια η χρήση και άλλων ευδιάλυτων ανόργανων ή οργανικών αλάτων. Ως ουσίες που προκαλούν καθίζηση χρησιμοποιούνται συνήθως βάσεις, πχ, NaOH ή NH_3 . Τα πρόδρομα καταλυτικά ιζήματα είναι συνήθως υδροξείδια του μεταλλικών ιόντων. Από αυτά παρασκευάζονται τα αντίστοιχα οξειδία, που μπορεί να είναι φορείς ή/και καταλύτες, με θέρμανση που επιφέρει την αφυδάτωση της υδροξειδίων. Οι μεταλλικοί καταλύτες παρασκευάζονται συνήθως με αναγωγή των αντιστοιχών οξειδίων, ενώ οι θειωμένοι καταλύτες με θειώση των οξειδίων αυτών.

Στο πλαίσιο που ακολουθεί μπορείτε να δείτε παραδείγματα παρασκευής ενός φορέα (Al_2O_3), ενός οξειδικού(NiO) ,ενός μεταλλικού(Ni) και ενός θειωμένου καταλύτη(NiS) καταλύτη.

Πλαίσιο 1. Παρασκευή φορέων και καταλυτών με καθίζηση

Παράδειγμα 1.

- ♦ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{NH}_4\text{OH} \longrightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{NH}_4\text{NO}_3$
- ♦ $\text{Al}(\text{OH})_3 \xrightarrow{\text{θέρμανση}} \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, φορέας

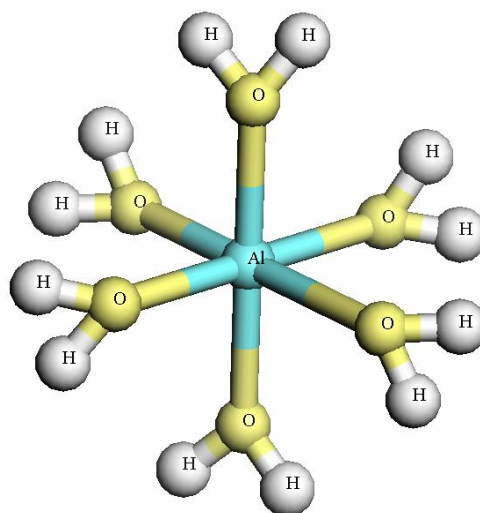
Παράδειγμα 2.

- ♦ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NH}_4\text{OH} \longrightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_4\text{NO}_3$
- ♦ $\text{Ni}(\text{OH})_2 \xrightarrow{\text{θέρμανση}} \text{NiO} + \text{H}_2\text{O}$ οξειδικός καταλύτης
- ♦ $\text{NiO} + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{θέρμανση}} \text{Ni} + \text{H}_2\text{O}$ μεταλλικός καταλύτης
- ♦ $\text{NiO} + \text{H}_2\text{S} \xrightarrow{\text{θέρμανση}} \text{NiS} + \text{H}_2\text{O}$, θειωμένος καταλύτης

Οι πειραματικές διατάξεις είναι πολύ απλές: κάποιο γυάλινο δοχείο συνδεδεμένο με pH-μέτρο, προχοϊδες για την εισαγωγή υγρών, διάταξη για την εισαγωγή αερίων (πχ. H_2 ή $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$), αναδευτήρας και θερμαντικό στοιχείο.

Μηχανισμός σχηματισμού μικροτεμαχιδίων

Ο Σχηματισμός των μικροτεμαχιδίων σκόνης περνάει από διάφορα στάδια, τα οποία εδώ απλώς θα σκιαγραφήσουμε, υπογραμμίζοντας ότι θα πρόκειται για μια πολύ γενική εικόνα που μπορεί να μεταβάλλεται κάπως από περίπτωση σε περίπτωση. Θα πάρουμε ως παράδειγμα την καθίζηση του βοημίτη $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ από ένα υδατικό διάλυμα $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Σε πολύ όξινα διαλύματα, $\text{pH} < 2$, το αργίλιο βρίσκεται υπό μορφή εφυδατωμένων ιόντων.



Γενικά τα περισσότερα μέταλλα βρίσκονται υπό μορφή εφυδατωμένων ιόντων, σε διάφορες περιοχές τιμών pH, με αριθμό υδατικών μορίων ο οποίος εξαρτάται από το είδος του μετάλλου. Σε αρκετές περιπτώσεις, όπως στα στοιχεία μετάπτωσης τα μόρια ύδατος

συνδέονται με δεσμούς ένταξης με το κεντρικό ιόν.

Ας ξαναγυρίσουμε στο παράδειγμα του αργιλίου. Αν ρυθμίσετε το pH στην περιοχή 3-6 μπορείτε να φανταστείτε, για κατάλληλη τιμή συγκέντρωσης, τα ιόντα $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ να συμπυκνώνονται ανά δυο σχηματίζοντας δεσμούς $\dots-Al-OH-Al\dots$, αποβάλλοντας H^+ και H_2O . Όταν κάποιο διμερές βρεθεί σε περιοχή με υψηλό τοπικό υπερκορεσμό μπορεί να ενσωματώσει με τον ίδιο τρόπο τρίτο και κατόπιν τέταρτο κ.ο.κ. εφυδατωμένα ιόντα, ή ήδη σχηματισθέντα διμερή, σχηματίζοντας μεγαλύτερα σύνολα, τα οποία είναι εξαιρετικώς ασταθή και αναδιαλύονται όταν βρεθούν σε περιοχές με χαμηλό τοπικό υπερκορεσμό. Αυτά ονομάζονται *έμβρυα* ή *υποκρίσιμοι πυρήνες*. Ορισμένα από αυτά, που θα βρεθούν σε περιοχές με υψηλό τοπικό υπερκορεσμό, εξακολουθούν να αναπτύσσονται σχηματίζοντας εξόχως μικροσκοπικά στερεά σύνολα, τα οποία ονομάζονται *πυρήνες κρυστάλλωσης*. Η διαδικασία ως αυτό το σημείο ονομάζεται *ομογενής πυρηνογένεση*.

Οι πυρήνες κρυστάλλωσης συνιστούν όντως μια μεταβατική κατάσταση στην πορεία σχηματισμού του στερεού. Και αυτό επειδή ως το σχηματισμό του πυρήνα η ελεύθερη ενέργεια (ΔG) της διεργασίας αυξάνεται καθώς αυξάνεται η ακτίνα του μικροσκοπικού σωματιδίου, ενώ όταν η ακτίνα ξεπεράσει ένα κρίσιμο μέγεθος, η ελεύθερη ενέργεια μειώνεται και γίνεται αρνητική επιτρέποντας την αυθόρμητη λειτουργία του επόμενου σταδίου σχηματισμού του στερεού, που ονομάζεται *κρυσταλλική ανάπτυξη*. Κατά το στάδιο αυτό οι πυρήνες αναπτύσσονται προς νανοκρυστάλλους/νανοσωματίδια, δηλαδή προς το πρώτο επίπεδο οργάνωσης που αναφέραμε στο προηγούμενο κεφάλαιο, ακολουθώντας διαφόρους μηχανισμούς οι οποίοι εξαρτώνται κυρίως από την τιμή του υπερκορεσμού ή του βαθμού υπερκορεσμού (βλ. παρακάτω).

Επιπλέον, θα πρέπει να φανταστείτε πως οι αναπτυσσόμενοι πυρήνες συσσωματώνονται σε κάποια φάση της ανάπτυξης τους και ότι η διεργασία *της συσσωμάτωσης* (δεύτερο επίπεδο οργάνωσης) χωρεί παράλληλα προς την πυρηνογένεση και την κρυσταλλική ανάπτυξη.

Η εξάρτηση των χαρακτηριστικών του ιζήματος από την τιμή του υπερκορεσμού

Είδαμε, έως τώρα, ότι η ανάπτυξη του στερεού ξεκινάει με την πυρηνογένεση και ακολουθεί η κρυσταλλική ανάπτυξη και η συσσωμάτωση και ότι μετά από κάποιο χρόνο οι τρεις διεργασίες γίνονται εν γένει ταυτόχρονα. Η σχετική συμμετοχή της κάθε μιας από τις τρεις διεργασίες προσδιορίζει σε μεγάλο βαθμό τα χαρακτηριστικά των μικροτεμαχιδίων του παραγόμενου ιζήματος. Από την άλλη πλευρά η συμμετοχή αυτή εξαρτάται από την τιμή του υπερκορεσμού, ΔC , ή του βαθμού υπερκορεσμού, S , δύο παραμέτρων που χρησιμοποιούμε για να εκτιμήσουμε την απόκλιση ενός διαλύματος από την ισορροπία, δηλαδή να εκτιμήσουμε πόσο υπέρκορο είναι το διάλυμα. Οι παράμετροι αυτές ορίζονται από τις

σχέσεις. (10.1) και (10.2)

$$\Delta C = C - C_{\text{ισορ}} \quad (10.1)$$

$$S = \frac{C}{C_{\text{ισορ}}} \quad (10.2)$$

Τα C και $C_{\text{ισορ}}$ συμβολίζουν αντίστοιχα τη συγκέντρωση του υπέρκορου και κεκορεσμένου διαλύματος. Το $C_{\text{ισορ}}$ είναι σταθερό για ένα σύστημα σε σταθερή θερμοκρασία.

Θα πρέπει κατ' αρχήν να σημειώσουμε πως για να έχουμε ομογενή πυρηνογέννεση δεν αρκεί οι τιμές ΔC και S να είναι αντιστοίχως μεγαλύτερες από “μηδέν” και “ένα”. Χρειάζεται να είναι μεγαλύτερες από αντίστοιχες κρίσιμες τιμές, κάτω από τις οποίες έχουμε μεν υπέρκορο διάλυμα, αλλά βρισκόμαστε σε μια μετασταθή περιοχή όπου δεν γίνεται πυρηνογέννεση, παρά μόνο στην επιφάνεια προσμίξεων που έχουμε προσθέσει στο διάλυμα (**ετερογενής πυρηνογέννεση**). Αν και έχει εξαιρετικό ενδιαφέρον για την κolloειδή χημεία δεν θα μας απασχολήσει η περιοχή αυτή.

Θα υποθέσουμε ότι εργαζόμαστε ακριβώς πάνω στις κρίσιμες τιμές C^* και S^* όπου αρχίζει η ομογενής πυρηνογέννεση. Οι τιμές αυτές εξαρτώνται βεβαίως από το ιδιαίτερο σύστημα. Εδώ ο ρυθμός πυρηνογέννεσης είναι πολύ χαμηλός, έτσι όταν σχηματισθούν κάποιοι πυρήνες, αρχίζουν να αναπτύσσονται, χωρίς να έχουν προλάβει να σχηματισθούν πολλοί πυρήνες. Επομένως τα ιόντα $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, για να ξαναπιάσουμε το παράδειγμα μας, καταναλίσκονται κυρίως για την ανάπτυξη και όχι για το σχηματισμό των πυρήνων. Αλλά και ο ρυθμός κρυσταλλικής ανάπτυξης είναι χαμηλός επιτρέποντας στα ιόντα Al^{3+} , OH^- και O^{2-} να τακτοποιούνται στο κρυσταλλικό πλέγμα, χωρίς να παρεμβάλλονται σημαντικά κενά μέσα στους νανοκρυστάλλους. Επιπλέον, επειδή ο αριθμός των αναπτυσσόμενων πυρήνων είναι σχετικά μικρός, ο ρυθμός με τον οποίο αυτοί συσσωματώνονται είναι εξαιρετικά χαμηλός. Το συμπέρασμα που προκύπτει από τα παραπάνω είναι ότι για τιμές υπερκορεσμού ή βαθμού υπερκορεσμού ίσες αντιστοίχως προς C^* και S^* σχηματίζονται νανοσωματίδια κυρίως κρυσταλλικά με πολύ μικρό πορώδες (αν υπάρχει) και ελάχιστες άμορφες περιοχές(αν υπάρχουν).

Καθώς αυξάνεται η τιμή του υπερκορεσμού, αυξάνεται και ο ρυθμός πυρηνογέννεσης περισσότερο από ότι αυξάνεται ο ρυθμός της κρυσταλλικής ανάπτυξης, έτσι όλο και περισσότερα ιόντα χρησιμοποιούνται για το σχηματισμό καινούργιων πυρήνων, παρά για την ανάπτυξη αυτών που είχαν ήδη σχηματισθεί. Επιπλέον, ο υψηλός υπερκορεσμός προκαλεί μείωση της ακτίνας των πυρήνων. Ο υψηλός ρυθμός σχηματισμού των πυρήνων προκαλεί, με

τη σειρά του, υψηλό ρυθμό συσσωμάτωσης. Από την άλλη πλευρά ο σχετικά αυξημένος ρυθμός κρυσταλλικής ανάπτυξης δεν επιτρέπει στα ιόντα Al^{3+} , OH^- και O^{2-} , για να θυμηθούμε το παράδειγμα μας, να τακτοποιούνται με τάξη στο κρυσταλλικό πλέγμα. Έτσι δημιουργούνται κενά (εξαιρετικά μικροί πόροι) όσο και άμορφες περιοχές κατά το σχηματισμό των σωματιδίων (πρώτο στάδιο οργάνωσης). Επιπλέον, ο αυξημένος ρυθμός συσσωμάτωσης των αναπτυσσόμενων πυρήνων δημιουργεί συσσωματώματα και μικρούς πόρους ανάμεσα σε αυτούς. Βλέπετε, λοιπόν, πως τα χαρακτηριστικά του ζητήματος μεταβάλλονται καθώς αυξάνεται ο υπερκορεσμός που συνιστά όντως βασικό πειραματικό εργαλείο για τον έλεγχο τους.

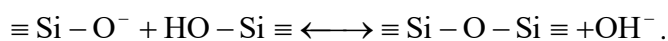
Σε υπερβολικά υψηλές τιμές υπερκορεσμού επικρατούν απολύτως οι διεργασίες της πυρογέννεσης και της συσσωμάτωσης των πυρήνων, οδηγώντας σε ένα ίζημα συσσωματωμάτων σχεδόν άμορφων μικροσκοπικών πυρήνων. Αυτά τα μικροτεμαχίδια θα είναι προφανώς πορώδη. Στην περίπτωση του παραδείγματος σε τέτοιες συνθήκες έχουμε το σχηματισμό μικροκρυσταλλικού βοημίτη.

Μηχανισμός σχηματισμού υδροπηκτωμάτων

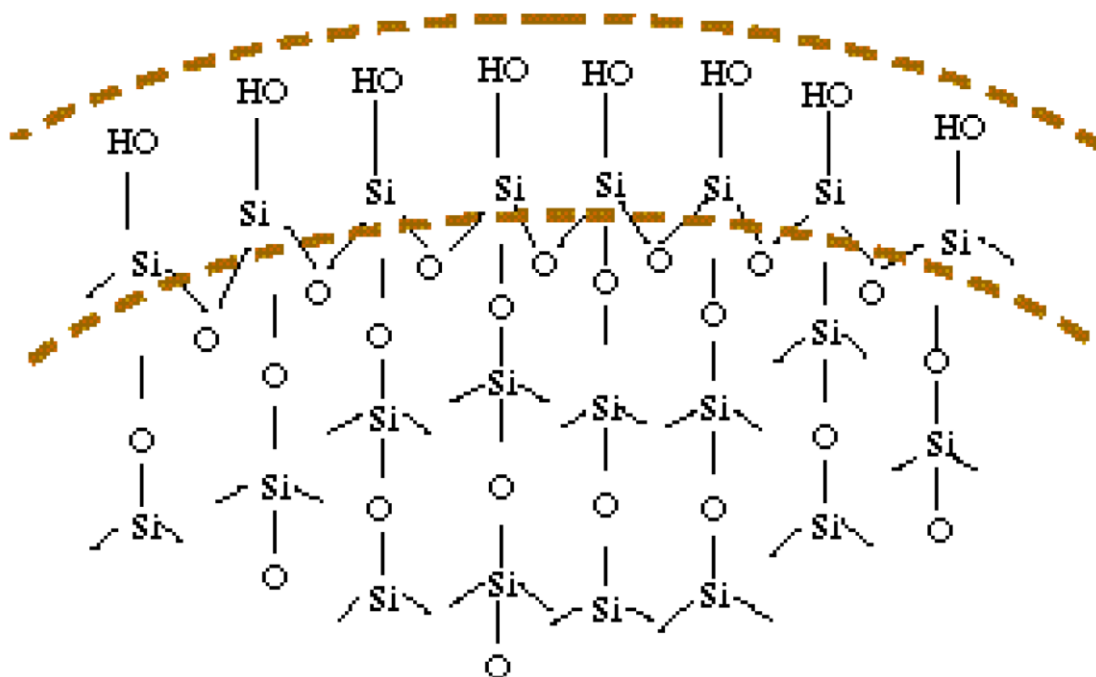
Όπως ήδη αναφέραμε ο σχηματισμός της στερεάς φάσης στην περίπτωση της καταβύθισης γίνεται αντιληπτός από το σχηματισμό διακριτών μικροτεμαχιδίων τα οποία καθιζάνουν υπό την επίδραση της βαρύτητας. Θα έχετε ίσως αντιληφθεί, παρατηρώντας το σχηματισμό ενός ζελέ, τη σταδιακή μετατροπή ενός υγρού προς ένα διαφανές στερεό. Αυτή η μακροσκοπικώς εμφανής διαφορά ανάμεσα στους δύο τρόπους ανάδυσης του στερεού από το υγρό υποδηλώνει ότι στην πρώτη περίπτωση ο μηχανισμός σχηματισμού του στερεού ολοκληρώνεται σε σχετικώς διακριτά μικροτεμαχίδια, τα οποία έχουν σχετικά υψηλή πυκνότητα για να καθιζάνουν, ενώ στη δεύτερη περίπτωση διαπερνά όλη τη μάζα του υγρού μετατρέποντας το σε διαφανές στερεό. Στη δεύτερη περίπτωση έχουμε το σχηματισμό ενός *υδροπηκτώματος* (ζελέ), τον οποίο θα επιχειρήσουμε να παρουσιάσουμε.

Μια μέθοδος παραγωγής υδροπηκτωμάτων για στοιχεία που παρουσιάζουν καταλυτικό ενδιαφέρον χρησιμοποιεί ευδιάλυτα άλατα. Ας πάρουμε ως παράδειγμα την παραγωγή υδροπηκτώματος σίλικας χρησιμοποιώντας διάλυμα πυριτικού νατρίου. Ο σχηματισμός του περιλαμβάνει καταρχήν δύο στάδια.

- ✓ το σχηματισμό ομάδων $\equiv Si - OH$ με προσθήκη H_2SO_4 στο διάλυμα του Na_4SiO_4 , σύμφωνα με την αντίδραση $\equiv Si - O^- + H_3O^+ \longleftrightarrow \equiv Si - OH + H_2O$ και
- ✓ τον πολυμερισμό αυτών των ομάδων σύμφωνα με την αντίδραση

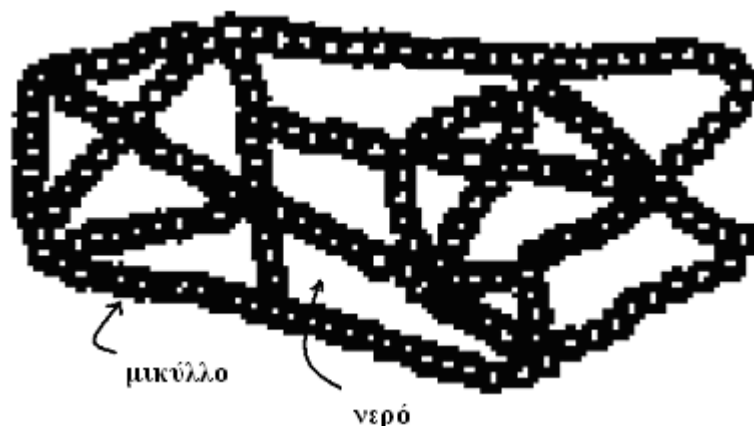


Η διαδικασία αυτή συνεχίζεται και οδηγεί σε σταδιακή αύξηση του μοριακού βάρους του προϊόντος που συνοδεύεται με αύξηση του αριθμού των γεφυρών $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ στην κύρια μάζα του και εμφάνιση ομάδων $\equiv \text{Si} - \text{OH}$ στην επιφάνειά του. Με τον τρόπο αυτό παράγονται σφαιρικές οντότητες με μέγεθος 5-100nm που ονομάζονται μικκύλια. Στο Σχήμα 10.1 μπορείτε να δείτε μια αναπαράσταση ενός μέρους μιας τέτοιας οντότητας.



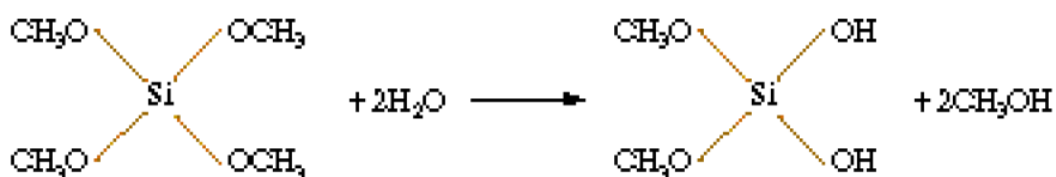
Σχήμα 10.1. Σχηματική αναπαράσταση ενός μέρους σφαιρικού μικκυλίου síλικας

Σε τιμές $\text{pH}=7-10$ μερικές από τις επιφανειακές ομάδες $\equiv \text{Si} - \text{OH}$ των μικύλλων μετατρέπονται σε ομάδες $\equiv \text{Si} - \text{O}^-$ με αποτέλεσμα οι επιφάνειες τους να είναι φορτισμένες αρνητικά και αυτά να απωθούνται μεταξύ τους σχηματίζοντας ένα γαλακτώμα. Σε τέτοιες συνθήκες το μόνο που μπορεί να συμβεί είναι κάποια αύξηση του μεγέθους των μικύλλων. Σε χαμηλότερα όμως pH ή με αύξηση της ιονικής ισχύος του γαλακτώματος το επιφανειακό φορτίο των μικύλλων μειώνεται. Τότε αυτά μπορούν να πλησιάσουν αρκετά μεταξύ τους ώστε να συμβεί η αντίδραση $\equiv \text{Si} - \text{O}^- + \text{HO} - \text{Si} \equiv \longleftrightarrow \equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \equiv + \text{OH}^-$ μεταξύ επιφανειακών ομάδων διαφορετικών μικύλλων. Έτσι αυτά συνδέονται σχηματίζοντας τρισδιάστατα δίκτυα, όπως αυτό του Σχήματος 10.2, σε όλο τον όγκο του αρχικού γαλακτώματος. Με την πάροδο του χρόνου η πυκνότητα των αλυσίδων του δικτύου μεγαλώνει και το αιώρημα μετατρέπεται σε ζελέ που το αποκαλούμε υδροπήκτωμα..

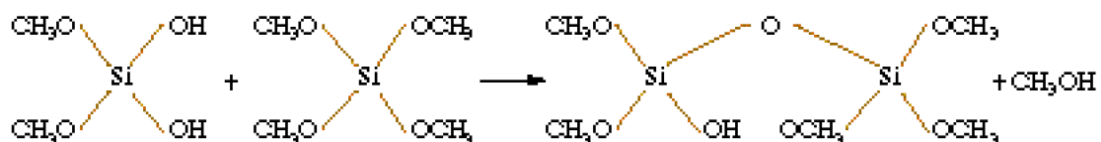


Σχήμα 10.2. Δίκτυο διασυνδεδεμένων μικκυλίων

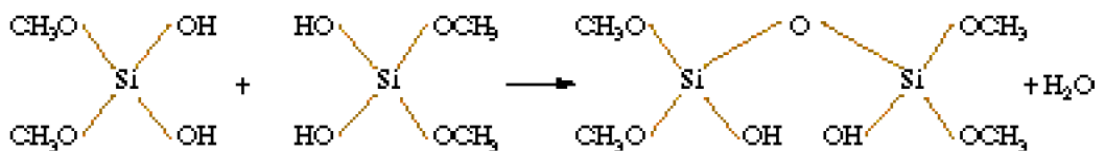
Μια άλλη μέθοδος παραγωγής υδροπηκτωμάτων για στοιχεία που παρουσιάζουν καταλυτικό ενδιαφέρον χρησιμοποιεί ακκλοοξειδία. Αυτά προέρχονται από αλκοόλες στις οποίες το αλκοολικό υδρογόνο έχει αντικατασταθεί από ένα μέταλλο ή το πυρίτιο. Ας δούμε τώρα το μηχανισμό σχηματισμού υδροπηκτώματος, έστω SiO_2 ξεκινώντας με κάποιο ακκλοοξείδιο του πυριτίου. Αυτό μπορεί να υποστεί *υδρόλυση* με συνέπεια την αντικατάσταση κάποιων CH_3O - ομάδων, έστω δύο, με $-\text{OH}$.



Μπορείτε, ασφαλώς, να υποθέσετε ότι η υδρόλυση προχωρεί ακόμη και ότι αντικαθίστανται και οι υπόλοιπες ομάδες, αλλά αυτό εξαρτάται από το σχετικό ρυθμό της αντίδρασης σε σχέση προς τις αντιδράσεις *συμπύκνωσης* που ακολουθούν.



Η παραπάνω αντίδραση είναι εντελώς ενδεικτική. Θα μπορούσατε να φανταστείτε ότι και το δεύτερο υδροξύλιο αντιδρά με CH_3O -, οπότε σχηματίζεται και δεύτερη γέφυρα $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$. Παράλληλα γίνονται και αντιδράσεις συμπύκνωσης με ταυτόχρονη παραγωγή ύδατος. Δείτε για παράδειγμα



Θα μπορούσατε τώρα να φανταστείτε ότι, καθώς οι αντιδράσεις συμύκνωσης και υδρόλυσης χωρούν παράλληλα, αρχίζει να σχηματίζεται ένα τρισδιάστατο δίκτυο πολυμερούς. Αυτό συνεχίζεται με προοδευτική αύξηση του μοριακού βάρους και αύξηση του αριθμού των γεφυρών Si–O–Si στο εσωτερικό, ενώ στο εξωτερικό συγκεντρώνονται οι ελεύθερες ομάδες ≡Si–OH και ≡Si–OCH₃. Παράγονται έτσι και πάλι σφαιρικές μονάδες, τα **μικύλλια**. Αυτά μπορούν να συνδεθούν μεταξύ τους δημιουργώντας τρισδιάστατα δίκτυα. Η ανάπτυξη τέτοιων δικτύων μπορεί να γίνεται τόσο με προοδευτική συμύκνωση και αύξηση του μεγέθους των μικύλλων όσο και με συμύκνωση των μικύλλων.

Εξαρτάται από τις συνθήκες και το συγκεκριμένο σύστημα ποιος από τους δύο μηχανισμούς συνεισφέρει περισσότερο στο σχηματισμό του υδροπηκτώματος. Καθώς περνάει ο χρόνος, η πυκνότητα ενός δικτύου αυξάνεται, επειδή δημιουργούνται συνεχώς και νέες αλυσίδες στο εσωτερικό του. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της πυκνότητάς του και τον αποχωρισμό του από την υγρή φάση. Αυτός ο αποχωρισμός ονομάζεται **συναίρεση**. Ακόμη όμως και μετά τον αποχωρισμό του από τα μητρικά υγρά, οι εσωτερικές αλυσίδες αφήνουν αρκετά κενά, τα οποία είναι γεμάτα με μόρια του διαλύματος.

Μόνο στην ακραία, θεωρητική μάλλον, περίπτωση θα μπορούσε να φανταστεί κανείς ότι σχηματίζεται ένα μόνο δίκτυο ακόμη και όταν παρατηρούμε ένα διαφανές ζελέ. Κατά κανόνα σχηματίζονται παράλληλα και αποχωρίζονται ταυτόχρονα πάρα πολλά σχετικά αραιά δίκτυα, μπορεί να περιέχουν ακόμη και 90% H₂O, τα οποία συγκροτούν το **υδροπήκτωμα**, όταν αποχωρίζονται από υδατικό διάλυμα, ή το **αλκοολοπήκτωμα**, όταν αποχωρίζονται από αλκοολικό διάλυμα.

Ο αριθμός των δικτύων που συγκροτούν ένα πήκτωμα, που μπορεί να αντιστοιχεί στον αριθμό των παραγόμενων μικροτεμαχιδίων μετά την ξήρανση, είναι αντιστρόφως ανάλογος του μεγέθους τους και εξαρτάται από τους ρυθμούς υδρόλυσης και συμύκνωσης. Όταν και οι δύο είναι εξαιρετικά χαμηλοί δεν σχηματίζεται καν πήκτωμα παρά μόνον ένα **γαλάκτωμα** μικύλλων με σχετικά χαμηλή πυκνότητα, τα οποία γι' αυτό δεν καθιζάνουν, παρά μόνο αν **κροκιδωθούν**. Όταν, αντίθετα, και οι δύο ρυθμοί είναι εξαιρετικά υψηλοί σχηματίζονται πολύ πυκνά δίκτυα μικρών σχετικά μικύλλων τα οποία συσσωματώνονται ταχύτητα σχηματίζοντας **άμορφα συσσωματώματα**, χωρίς να αφήνεται χρόνος για το σχηματισμό μεγαλύτερων δικτύων. Αυτή η διεργασία σχηματισμού στερεάς φάσης μοιάζει πολύ με τη διεργασία της ταχείας πυρηνογένεσης που οδηγεί στο σχηματισμό άμορφων κolloειδών

ζητημάτων. Στην περίπτωση αυτή, όπως και κατά την καθίζηση, παρατηρούμε τον σχηματισμό και την καθίζηση διακριτών μικροτεμαχιδίων- συσσωματωμάτων. Τα παραπάνω συνιστούν όντως ακραίες περιπτώσεις. Όταν οι ρυθμοί υδρόλυσης και συμπύκνωσης είναι σχετικώς χαμηλοί, πολύ χαμηλότεροι πάντως από το ρυθμό καθίζησης, τότε παρέχεται ο χρόνος για το σχηματισμό σχετικά μεγάλων και αραιών δικτύων τα οποία συγκροτούν τα πηκτώματα.

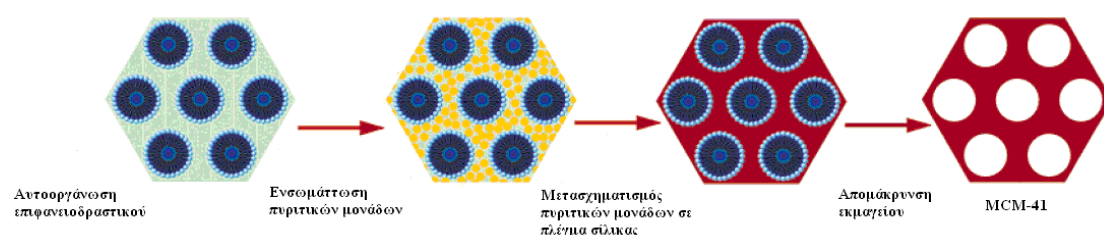
Η μέθοδος παραγωγής πηκτωμάτων με υδρόλυση και συμπύκνωση αλκοοξειδίων, που δεν είναι η μόνη μέθοδος, σας επιτρέπει να ελέγξετε τους ρυθμούς υδρόλυσης και συμπύκνωσης και επομένως τα χαρακτηριστικά των πηκτωμάτων. Αυτό συνήθως επιτυγχάνεται είτε ρυθμίζοντας το pH, είτε επιλέγοντας την κατάλληλη αλυσίδα του αλκοοξειδίου (πχ, $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$) είτε μεταβάλλοντας τη συγκέντρωση του αλκοοξειδίου και την αναλογία των διαλυτών (πχ, $\text{H}_2\text{O}/\text{αλκοόλης}$). Είτε, τέλος, μεταβάλλοντας τη θερμοκρασία.

Σύνθεση άμορφων μεσοποροδών υλικών σίλικας με ομοιόμορφους και ισομεγέθεις πόρους: τεχνολογία υπερμοριακών εκμαγείων.

Όπως έχουμε ήδη αναφέρει, στις αρχές της δεκαετίας του 90 άρχισε η ανάπτυξη μιας νέας κατηγορίας άμορφων υλικών με ομοιόμορφους και ισομεγέθεις πόρους στην περιοχή των 2-10nm που αργότερα έφθασε έως τα 50nm. Τη δομή τέτοιων άμορφων νανοσωματιδίων είδατε στα σχήματα 9.6 έως 9.8. Στο τμήμα αυτό μας απασχολεί η σύνθεση των υλικών αυτών. Αυτά κατά κανόνα παρασκευάζονται με τη μέθοδο της πηκτοποίησης και αφορούν πρωτίστως, αλλά όχι αποκλειστικά, τη σίλικα. Επομένως θα πρέπει να φανταστεί κανείς ότι για τη σύνθεση τους είναι απαραίτητο να ξεκινήσουμε από ουσίες όπως το Na_4SiO_4 ή κάποιο αλκοοξείδιο ή ακόμη και στερεή σίλικα τα οποία θα παράγουν τα αναγκαία αρχικά πυριτικά είδη μέσα στο διάλυμα. Αυτό που διαφοροποιεί τη σύνθεση σε σχέση με την απλή πηκτοποίηση είναι το ότι μέσα στο διάλυμα προσθέτουμε ορισμένα οργανικά μόρια τα οποία καθοδηγούν τη συνθετική πορεία. Αυτά τα μόρια είναι συνήθως κατιονικά, ανιονικά ή μη ιονικά επιφανειοδραστικά, ουδέτερες αμίνες ή συμπολυμερή. Μέσα στο διάλυμα αυτά αυτοοργανώνονται αυθόρμητα σχηματίζοντας είτε μόνα τους είτε σε συνεργασία με τα πυριτικά είδη υπερμοριακές δομές της τάξεως των νανομέτρων στις οποίες συγκροτούνται με διάφορους δεσμούς, όπως δεσμούς υδρογόνου, δυνάμεις van der Waals, υδροφοβικές και ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις, δεσμούς ένταξης και αλληλεπιδράσεις π-π. Τα μόρια αυτά τα ονομάζουν υπερμοριακά εκμαγεία ή ουσίες που προσδιορίζουν τη δομή.

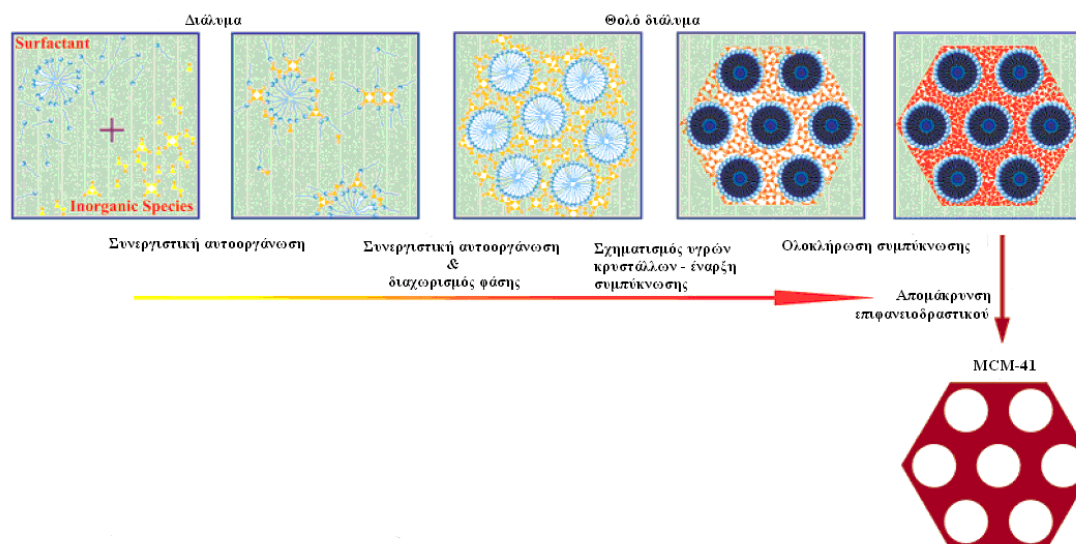
Ας σκιαγραφήσουμε τη συνθετική πορεία για την παρασκευή του MCM-41. Όπως ήδη αναφέραμε αυτό ανακαλύφθηκε το 1992 από τους ερευνητές της Mobil. Συγκροτείται από ομοιόμορφους και ισομεγέθεις σωληνωτούς μεσοπόρους με συγκεκριμένο μέγεθος στην

περιοχή 2-10nm που είναι διατεταγμένοι σε εξαγωνική διάταξη, όπως μπορείτε να δείτε στο Σχ. 9.6. Η ειδική του επιφάνεια κυμαίνεται από $700-1000\text{m}^2\text{g}^{-1}$, ενώ το πάχος των τοιχωμάτων του είναι περίπου 1nm. Για τη σύνθεση του χρησιμοποιήθηκαν πρόδρομες ενώσεις του πυριτίου [Na_4SiO_4 ή κάποιο ακλοξείδιο π.χ. $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$]. Χρησιμοποιήθηκαν επίσης κατιονικά επιφανειοδραστικά του τύπου $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{N}(\text{CH}_3)\text{X}$ [$n=8, 9, 10, 12, 14, 16$, $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$] σε συγκεντρώσεις 25%κ.β. και με μοριακό λόγο επιφανειοδραστικού μορίου προς πυρίτιο 0,6. Η σύνθεση έγινε σε αλκαλικά διαλύματα. Την παραγωγή του θα μπορούσε να κατανοήσει κανείς αν φανταστεί δύο μηχανιστικές πορείες που αφορούν γενικά τη σύνθεση των τακτοποιημένων μεσοποροδών υλικών και που σε κάποιο βαθμό αντιστοιχούν σε δύο παρασκευαστικές στρατηγικές.



Σχήμα 10.3. Παρασκευή MCM-41: Μηχανισμός εκμαγείου υγρών κρυστάλλων.

Σύμφωνα με τον πρώτο μηχανισμό που οι ερευνητές ονόμασαν **μηχανισμό εκμαγείου υγρών κρυστάλλων**, μπορείτε να φανταστείτε τα μόρια του επιφανειοδραστικού να διατάσσονται σχηματίζοντας ακτινωτούς κύκλους, όπως οι ρόδες ενός ποδηλάτου, με τις υδρόφιλες κατιονικές κεφαλές τους $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ προς το εξωτερικό υδατικό διάλυμα και τις υδρόφοβες αλειφατικές ουρές τους $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ προς το κέντρο του κύκλου [Σχ. 10.3 έξω αριστερά]. Φανταστείτε τώρα αυτούς τους ακτινωτούς κύκλους να διατάσσονται ο ένας πίσω από τον άλλο σχηματίζοντας κυλινδρικές υπερμοριακές δομές (ραβδοειδή μικκύλια) οι οποίες οργανώνονται κατά τρόπο που δημιουργεί εδροκεντρωμένες εξαγωνικές δομές [Σχ. 10.3 έξω αριστερά]. Σε επόμενο στάδιο μπορείτε να φανταστείτε τα πυριτικά είδη να διατάσσονται στις ράχες αυτών των κυλίνδρων [Σχ. 10.3 μέσα αριστερά]. Αυτό συμβαίνει επειδή τα αρνητικώς φορτισμένα πυριτικά είδη, εξαιτίας του αλκαλικού pH, αλληλεπιδρούν με τις θετικά φορτισμένες κεφαλές. Εκεί διεξάγονται οι αντιδράσεις ‘υδρόλυσης – συμπύκνωσης’ που οδηγούν στο σχηματισμό του πλέγματος ‘Si-O-Si’ του MCM-41 [Σχ. 10.3 μέσα δεξιά]. Κατά το τελευταίο στάδιο τα ραβδοειδή μικκύλια του επιφανειοδραστικού απομακρύνονται με κάποιο τρόπο (θέρμανση στον αέρα οπότε καίγονται, εκχύλιση, χώνευση με μικροκύματα, οξειδωτική διάσπαση) οπότε σχηματίζεται το MCM-41 [Σχ. 10.3 έξω δεξιά].



Σχήμα 10.4. Παρασκευή MCM-41: μηχανισμός συνεργιστικής αυτοοργάνωσης

Σύμφωνα με το δεύτερο μηχανισμό [Σχ. 10.4] η αυτό-οργάνωση του επιφανειοδραστικού γίνεται με την πρώιμη συνεργασία των πυριτικών μονάδων. Με άλλα λόγια, τα μόρια του επιφανειοδραστικού και τα πυριτικά πρόδρομα είδη διευθετούνται ταυτόχρονα [Σχ. 10.4, τρία πρώτα στιγμιότυπα από αριστερά] και στη συνέχεια διεξάγονται οι αντιδράσεις ‘υδρόλυσης - συμπίκνωσης’ στις ράχες των ραβδοειδών μικκυλίων [Σχ. 10.4, δύο πρώτα στιγμιότυπα από δεξιά]. Το στάδιο της απομάκρυνσης του εκμαγείου είναι το ίδιο και για τους δύο μηχανισμούς. Σε σχετικά μεγάλες συγκεντρώσεις επιφανειοδραστικού ακολουθούνται και οι δύο πορείες, ενώ σε σχετικά μικρές συγκεντρώσεις, που δεν είναι αρκετές για τη δημιουργία των υγρών κρυστάλλων του επιφανειοδραστικού, ακολουθείται μόνο η δεύτερη πορεία. Με βάση αυτό το εύρημα προτάθηκαν και ορισμένοι άλλοι ενδιαφέροντες μηχανισμοί.

Ο σχηματισμός των εδροκεντρωμένων εξαγωνικών δομών των πόρων διαπιστώνεται με περίθλαση ακτίνων X σε μικρές γωνίες, ενώ η μονοκόρυφη κατανομή και το μέγεθος των πόρων προσδιορίζεται με προσρόφηση – εκρόφηση αζώτου. Τις τεχνικές αυτές θα ζητήσουμε σε επόμενο κεφάλαιο. Σημειώνουμε ότι τα πορώδη νανοσωματίδια του MCM-41 είναι άμορφα σε ότι αφορά το πλέγμα ‘Si-O-Si’. Τέλος, φάσματα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού ^{29}Si δείχνουν ότι σχηματίζονται δύο ειδών ομάδες: $\text{Si}(\text{OSi})_3\text{OH}$ και $\text{Si}(\text{OSi})_4$. Στην πρώτη ομάδα (**ομάδα σιλανόλης**) ένα άτομο πυριτίου συνδέεται με τρεις μονάδες OSi, και ένα υδροξύλιο, ενώ στη δεύτερη (**ομάδα σιλοξανίου**) με τέσσερις μονάδες OSi. Μέσω της πρώτης ομάδας το MCM-41 μπορεί να αντιδρά με πλήθος μορίων, κάτι που χρησιμοποιείται στην παραγωγή χρήσιμων υλικών με βάση το υλικό αυτό.

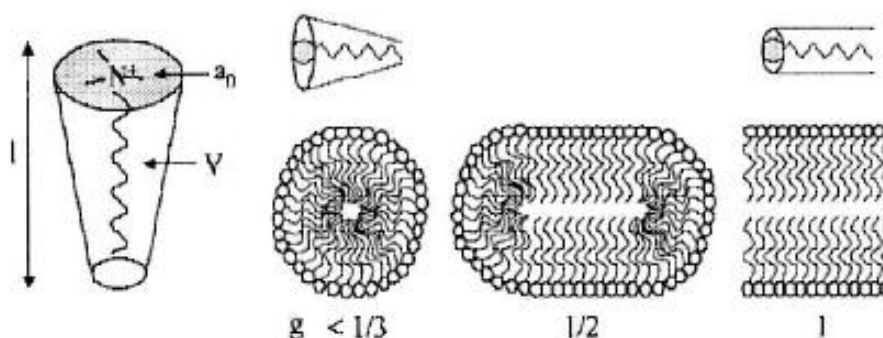
Ένας απλός τρόπος για τη μεταβολή του μεγέθους των μεσοπόρων του MCM-41 είναι να

μεταβάλουμε το μέγεθος της αλειφατικής αλυσίδας του επιφανειοδραστικού. Είναι προφανές ότι όσο αυξάνουμε το μέγεθος αυτό, τόσο αυξάνουμε τη διάμετρο των ακτινωτών μικκυλίων και εν τέλει τη διάμετρο των πόρων. Οι ερευνητές της Mobil κατάφεραν να μεταβάλουν το μέγεθος των πόρων από 1,8 έως 3,8 nm χρησιμοποιώντας επιφανειοδραστικά μόρια του τύπου $C_nH_{2n+1}N(CH_3)Br$ με διαφορετικό μήκος ανθρακικής αλυσίδας κυμαινόμενο από 8 έως 16. Η αύξηση του μεγέθους των πόρων μέσω της αύξησης της ανθρακικής αλυσίδας του επιφανειοδραστικού έχει κάποια όρια γιατί από μια τιμή και πάνω το επιφανειοδραστικό δεν παρέχει ομογενή διαλύματα. Γιαυτό χρησιμοποιούνται και άλλες τεχνικές για την επιπλέον αύξηση του μεγέθους των πόρων, τις οποίες θα δούμε σε επόμενη παράγραφο.

Ο λόγος των μορίων του επιφανειοδραστικού προς τα άτομα πυριτίου είναι καθοριστική παράμετρος για τον τρόπο με τον οποίο συμβαίνει η ταυτόχρονη αυτοοργάνωση, τη δομή των μεσοφάσεων και επομένως του υλικού που θα προκύψει τελικά. Είδαμε ότι ο λόγος αυτός πρέπει να είναι 0,6 για να παραχθεί το MCM-41. Όταν ο λόγος είναι 1, τότε προκύπτει το MCM-48, ενώ όταν ο λόγος είναι 1,3 προκύπτει το MCM-50 (Σχ. 9.8). Βλέπετε ότι ρυθμίζοντας πολύ εύκολα αυτό τον λόγο μπορείτε να πάρετε μεσοπορώδη υλικά με πολύ διαφορετική δομή. Αυτή η ευελιξία είναι που χαρακτηρίζει τη χημεία που σχετίζεται με τη σύνθεση μεσοπορώδων υλικών μέσω εκμαγείων.

Με αυτή την ευελιξία σχετίζεται και η **παράμετρος τακτοποίησης** των επιφανειοδραστικών μορίων (**παράμετρος g**). Αυτή αποτελεί μέτρο της οργάνωσης αυτών των μορίων σε συστήματα υγρών κρυστάλλων. Παρέχεται από τη σχέση $g = \frac{V}{a_o \cdot l}$, όπου V είναι ο ολικός

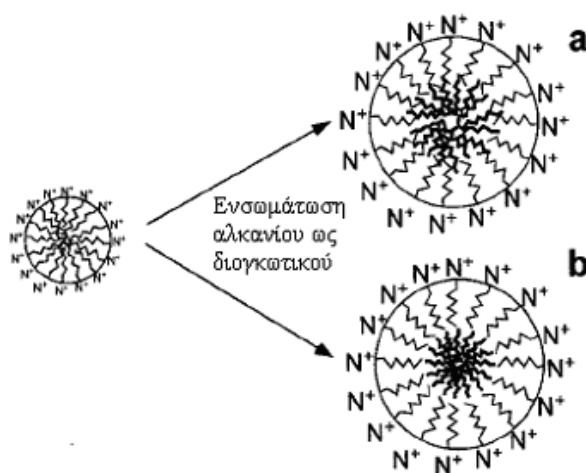
όγκος των αλυσίδων του επιφανειοδραστικού και των μορίων του οργανικού διαλύτη, για παράδειγμα αλκανίου, που εντοπίζονται ανάμεσα στις αλυσίδες, a_o το αποτελεσματικό εμβαδό της υδρόφιλης κεφαλής στην επιφάνεια του μικκυλίου και l το μήκος της ουράς του επιφανειοδραστικού μορίου. Στο σχήμα που ακολουθεί μπορείτε να δείτε σχηματική απεικόνιση αυτών των παραμέτρων.



Σχήμα 10.5. Σχηματική απεικόνιση των παραμέτρων που παρέχουν την τιμή του g.

Βλέπετε ότι διαφορετικές τιμές g οδηγούν σε διαφορετικές μεσοφασικές αυτό-οργανούμενες διαμορφώσεις και επομένως σε διαφορετικές τελικές δομές. Η παράμετρος g μας βοηθάει να ερμηνεύσουμε κάποιες παρατηρήσεις που σχετίζονται με τη σύνθεση των μεσοποροδών υλικών.

Το πιο σημαντικό από αυτά είναι ο ρόλος των οργανικών πρόσθετων που χρησιμοποιούμε για να επηρεάσουμε την τελική μορφολογία. Τα υδρόφοβα οργανικά μόρια απορροφώνται στον πυρήνα των μικκυλίων. Έτσι οδηγούν σε μεταβολή της τιμής του όγκου V και άρα του g . Επομένως και της διαμόρφωσης των μεσοφάσεων και του μεγέθους των μεσοπόρων. Για παράδειγμα χρησιμοποιώντας 1,3,5-τριμεθυλοβενζόλιο, τρισοπροπυλβενζόλιο, αμίνες ή κατιόντα τετρααλκυλαμωνίου ως πρόσθετα μπορούμε να ανεβάσουμε το μέγεθος των πόρων του MCM-41 έως και τα 8nm και τον όγκο των πόρων ως τα $2\text{cm}^3\text{g}^{-1}$. Έχουν επίσης χρησιμοποιήσει και αλκάνια με άτομα άνθρακα που ποικίλουν από 5 έως 12. Μέχρι το οκτάνιο διασπείρονται ανάμεσα στις υδρόφοβες ουρές των επιφανειοδραστικών [Σχ 10.6, a]. Τα μεγαλύτερα αλκάνια συγκεντρώνονται στον υδρόφοβο πυρήνα και προκαλούν διόγκωση του μικκυλίου [Σχ 10.6, b]. Με το δεκάνιο επιτυγχάνουμε πόρους με διάμετρο 4.9nm και ειδική επιφάνεια $750\text{m}^2\text{g}^{-1}$.



Σχήμα 10.6 Διασπορά αλκανίου ανάμεσα στις υδρόφοβες ουρές του επιφανειοδραστικού για αλκάνια με πέντε έως οκτώ άτομα άνθρακα (a) και συγκέντρωση του αλκανίου στον πυρήνα του μικκυλίου για αλκάνια με περισσότερα άτομα άνθρακα (b).

Αν τώρα συνδυάσουμε δύο είδη οργανικών πρόσθετων, μπορούμε να ανεβάσουμε ακόμη περισσότερο το μέγεθος των πόρων. Για παράδειγμα, συνδυάζοντας δεκάνιο με τριμέθυλο βενζόλιο επιτυγχάνουμε πόρους με διάμετρο 9,0 nm.

Ένα πολύ σημαντικό μεσοπορώδες υλικό σίλικας είναι το SBA-15. Όπως είδαμε, το υλικό αυτό από την άποψη της εξαγωνικής δομής μοιάζει πολύ με το MCM-41. Ωστόσο το SBA-15 έχει πόρους με μεγαλύτερη διάμετρο, της τάξης των 5-30nm, και τοιχώματα με μεγαλύτερο πάχος (3,1-6,4nm). Το μεγαλύτερο πάχος των τοιχωμάτων προσδίδει μεγαλύτερη σταθερότητα στο SBA-15 σε σχέση με το MCM-41, κάτι σημαντικό για καταλυτικές εφαρμογές. Επιπλέον το SBA-15 περιέχει σημαντικό αριθμό μικροπόρων στα τοιχώματα των μεσοπόρων, ενώ το MCM-41 είναι αμιγώς μεσοπορώδες. Οι μεσοπόροι του SBA-15 επικοινωνούν μεταξύ τους μέσω των μικροπόρων τους ή μέσω δευτερογενών μεσοπόρων. Η ειδική επιφάνεια του SBA-15 κυμαίνεται από 690-1040m².g⁻¹. Ο όγκος των πόρων του φθάνει ως τα 2.5cm³.g⁻¹.

Για τη σύνθεση του SBA-15 χρησιμοποιούμε Si(C₂H₅O)₄ ως πηγή πυριτικών ειδών, ένα συμπολυμερές (πολυαιθυλενοξειδίου- πολυπροπυλενοξειδίου- πολυαιθυλενοξειδίου, PEO-PPO-PEO) ως μοριακό εκμαγείο και όξινες συνθήκες. Υποστηρίζεται ότι οι αλυσίδες PEO που εξέχουν από τις ράβδους των μικκυλίων είναι υπεύθυνες για τον σχηματισμό των μικροπόρων στα τοιχώματα του SBA-15.

Μια πολύ ενδιαφέρουσα πτυχή που σχετίζεται με τα μεσοπορώδη υλικά σίλικας είναι η ανάπτυξη μεσοπορώδων υλικών όπου τα υδροξύλια των ομάδων Si(OSi)₃OH έχουν αντικατασταθεί με κάποιον οργανικό μη υδρολύσιμο υποκαταστάτη (R). Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με την ταυτόχρονη συμπύκνωση τετρα-αλκυλοσιλανίων (Si(OR')₄) με τριαλκοξυ-οργανοσιλάνια RSi(OR')₃, παρουσία ενός επιφανειοδραστικού μορίου. Στο Σχ. 10.7 μπορείτε να δείτε μια σχηματική αναπαράσταση της διεργασίας.

Σχήμα 10.7 Σχηματική αναπαράσταση της ταυτόχρονης συμπύκνωσης τετρα-αλκυλοσιλανίων (Si(OR')₄) με τριαλκοξυ-οργανοσιλάνια RSi(OR')₃, παρουσία ενός επιφανειοδραστικού μορίου.

Με τον τρόπο αυτό, αλλά και με εμβολιασμό που θα συζητήσουμε σε επόμενο κεφάλαιο, έχουν ενσωματωθεί θειόλες, αμίνες, εποξειδία, κυανίδια, μεθυλομάδες και φαινυλομάδες. Αυτές οι ομάδες μπορούν στη συνέχεια να αντιδρούν με άλλα μόρια ή να λειτουργούν ως

υποκαταστάτες για τη δημιουργία επιφανειακών συμπλόκων.

Μια άλλη επίσης πολύ ενδιαφέρουσα πτυχή σχετίζεται με τα **μεσοπορώδη περιοδικά οργανοπυριτικά υλικά** (PMOs) όπου μέσα στα τοιχώματα των πόρων τους, δηλαδή στο δίκτυο Si-O-Si, έχουν ενσωματωθεί τόσο άκυκλες όσο και κυκλικές οργανικές ενώσεις, R". (R" : αιθάνιο, αιθυλένιο, βενζόλιο, αιθυλενοβενζόλιο, 4-φαινυλ-αιθυλ-αιθέρας κ.α.) Αυτό μπορεί να γίνει με τη μέθοδο της πηκτοποίησης παρουσία μοριακών εκμαγείων, αλλά χρησιμοποιώντας πρόδρομα πυριτικά υλικά του τύπου (RO)₃-Si- R"-Si-(OR)₃. Καθώς προχωρεί η υδρόλυση και η συμπύκνωση των πλευρικών ομάδων (RO)₃-Si και επομένως η δημιουργία του δικτύου, διατηρείται το τμήμα Si- R"-Si όπου βρίσκεται η οργανική ένωση και απαντάται περιοδικά στο αναπτυσσόμενο δίκτυο.

Σύνθεση άμορφων μεσοποροδών υλικών άνθρακα με ομοιόμορφους και ισομεγέθεις πόρους: Μέθοδος του ‘σκληρού –εκμαγείου’ ή ‘νανο-εκμαγείου’.

Τα μεσοπορώδη υλικά σίλικας με ομοιόμορφους και ισομεγέθεις πόρους μπορούν με τη σειρά τους να χρησιμοποιούνται ως ‘σκληρά εκμαγεία’ ή ‘νανο-εκμαγεία’ για τη σύνθεση και άλλων μεσοποροδών υλικών, κυρίως στις περιπτώσεις όπου η μέθοδος των ‘υπερμοριακών εκμαγείων’ που αναπτύξαμε στην προηγούμενη παράγραφο παρουσιάζει προβλήματα. Η σύνθεση άμορφων υλικών άνθρακα με ομοιόμορφους και ισομεγέθεις πόρους αποτελεί τυπική περίπτωση. Στο Σχ 10.8. μπορείτε να δείτε σχηματική απεικόνιση της τεχνολογίας των νανο-εκμαγείων.

Σχ. 10.8. Σχηματική απεικόνιση της τεχνολογίας των νανο-εκμαγείων.

Σε πρώτη φάση παρασκευάζουμε, με τον τρόπο που περιγράψαμε, τα εκμαγεία μεσοπορώδους σίλικας, για παράδειγμα MCM-41 ή SBA-15. Στη συνέχεια αποθέτουμε μέσα στα κανάλια πρόδρομα χημικά είδη του υλικού που θέλουμε να παρασκευάσουμε, για παράδειγμα άνθρακα. Η εναπόθεση μπορεί να γίνει είτε με καθίζηση μέσα στους πόρους είτε με προσρόφηση είτε με αντίδραση με τις επιφανειακές υδροξυλομάδες. Κατόπιν θερμαίνουμε, όποτε τα πρόδρομα χημικά είδη διασπώνται και μετατρέπονται σε νανοσωματίδια άνθρακα, τα οποία μπορεί να απομακρύνονται ως παραπροϊόντα μέσα από

την αέρια φάση. Όταν όμως τα κανάλια έχουν γεμίσει σημαντικά με την πρόδρομη ένωση τα παραγόμενα νανοσωματίδια άνθρακα αλληλοσυνδέονται παρέχοντας συνεχή ραβδοειδή δίκτυα. Κατόπιν απομακρύνονται με διάλυση τα νανο-εκμαγεία σίλικας, οπότε αποκαλύπτονται τα αρνητικά τους αντίγραφα. Τα μέσο- κανάλια αναπτύσσονται ανάμεσα στους ράβδους άνθρακα. Η μέθοδος των νανο-εκμαγείων είναι πολύ ελκυστική καθώς αποφεύγουμε να χρησιμοποιήσουμε μοριακά εκμαγεία, ενώ δεν περνάει μέσα από τις διεργασίες της υδρόλυσης και της συμπύκνωσης. Πάρα πολλές πρόδρομες ενώσεις έχουν χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή μεσοπορωδών υλικών άνθρακα.(π.χ. φρουκτόζη ναφθαλένιο, πολύ-ακρilonιτρίλιο, φαινολικές ρητίνες). Έως τώρα ήταν πολύ δύσκολη η παραγωγή μικροπορωδών υλικών άνθρακα χρησιμοποιώντας ζεόλιθους ως σκληρά εκμαγεία, αν και από το 1997 είχε αναφερθεί η παρασκευή πορώδους άνθρακα χρησιμοποιώντας ως εκμαγείο ζεόλιθο Y. Αργότερα η μέθοδος βελτιώθηκε με την απόθεση μέσα στους πόρους του ζεόλιθου μικρών μορίων οργανικών μορίων, όπως το ακετυλένιο, μέσα από την αέρια φάση. Η παραγωγή μεσοπορωδών υλικών άνθρακα με ανοιχτούς πόρους μέσω αντιδράσεων ‘υδρόλυσης –συμπύκνωσης’ σε διαλύματα και χρησιμοποιώντας υπερμοριακά εκμαγεία είναι εξαιρετικά δύσκολη και αποτελεί πρόκληση για μελλοντική έρευνα. Αυτό οφείλεται στη φύση των οργανικών ενώσεων και στην υψηλή ενέργεια σχηματισμού των δεσμών C-C.

Εκτός από τα πυριτικά υλικά και τα υλικά άνθρακα και άλλα υλικά έχουν συντεθεί χρησιμοποιώντας, εναλλακτικά, μοριακά ή σκληρά εκμαγεία. Αυτά περιλαμβάνουν απλά(π.χ. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2), ή μικτά οξείδια, πυριτικά καρβίδια, και μεταλλικά σουλφίδια.

Συγκαθίζηση

Έως τώρα συζητήσαμε το σχηματισμό ιζημάτων ή πηκτωμάτων ενός μόνο στοιχείου (πχ, Al ή Si). Όπως όμως είδατε οι στηριγμένοι καταλύτες περιέχουν τουλάχιστον δύο φάσεις: το φορέα και τη δραστική φάση. Επιπλέον, συναντάμε καταλύτες, στηριγμένους ή μη στηριγμένους, που εκτός από τη δραστική φάση περιέχουν και τη φάση του ενισχυτή. Υπάρχουν, τέλος, καταλύτες που περιέχουν δυο δραστικές φάσεις ή ένα μεικτό οξείδιο ως φορέα.

Για τη σύνθεση των παραπάνω καταλυτών ακολουθούνται δύο στρατηγικές με αρκετές ενδιάμεσες παραλλαγές. Σύμφωνα με την πρώτη, που ακολουθείται κυρίως για στηριγμένους καταλύτες και που θα μας απασχολήσει στο επόμενο κεφάλαιο, παρασκευάζεται πρώτα ο φορέας, συνήθως με καθίζηση ή πηκτοποίηση, πάνω στον οποίο αποτίθεται με κάποιο τρόπο η δραστική φάση και ο ενισχυτής, εφ’ όσον υπάρχει. Σύμφωνα με τη δεύτερη, που μας απασχολεί εδώ, παρασκευάζονται ταυτόχρονα και οι δυο φάσεις με μια διαδικασία συγκαθίζησης ή συμπηκτοποίησης.

Εκτός από τους πάγιους στόχους που επιδιώκουμε κατά το σχηματισμό στερεών φάσεων του ενός στοιχείου(πχ, μεγάλη ειδική επιφάνεια) εδώ επιδιώκουμε, επιπλέον, την παραγωγή στερεού όσο γίνεται περισσότερο ομοιογενούς, στο οποίο τα μεταλλικά ιόντα θα αναμιγνύονται όσο γίνεται περισσότερο και σε αναλογίες που επιβάλλει η σύσταση του τελικού καταλύτη. Αυτή η αρκετά φιλόδοξη επιδίωξη είναι και το βασικό πρόβλημα αυτής της στρατηγικής, πρωτίστως όταν ακολουθούμε τη μέθοδο της συγκαθίζησης. Και αυτό γιατί είναι πολύ πιο πιθανό να σχηματίζονται διαφορετικοί πυρήνες κρυστάλλωσης, επομένως και σωματίδια, για κάθε φάση χωριστά. Είναι εξαιρετικά δύσκολο το ένα ιόν να μπαίνει στο κρυσταλλικό πλέγμα του άλλου και να σχηματίζονται μεικτοί πυρήνες. Θα μπορούσε, βέβαια, κανείς να δουλεύει σε πολύ υψηλές τιμές υπερκορεσμού έτσι ώστε το τελικό ίζημα να αποτελείται από πολύ μικρά μικροτεμαχίδια στερεών φάσεων, ξεχωριστών μεν, αλλά σε τόσο λεπτό διαμερισμό ώστε το ίζημα να εμφανίζεται μακροσκοπικά ομοιογενές. Επιπλέον, για εξαιρετικά υψηλές τιμές υπερκορεσμού θα μπορούσε να φανταστεί κανείς τους ξεχωριστούς πυρήνες των δύο φάσεων ή τα σωματίδιά τους να συμμετέχουν στο σχηματισμό μικτών συσσωματωμάτων.

Ικανοποιητική ομοιογένεια μπορείτε επίσης να επιτύχετε αν θερμάνετε το ίζημα, ανεξάρτητα πόσο ομοιογενές είναι, σε σχετικά υψηλή θερμοκρασία για να διευκολύνετε μετακινήσεις μεταλλικών ιόντων και την πλήρη ανάμιξη τους στη στερεά φάση. Οι μετακινήσεις όμως αυτές θα είχαν ως ανεπιθύμητο αποτέλεσμα τη μερική καταστροφή του πορώδους και τη μείωση της ειδικής επιφάνειας. Το ζητούμενο επομένως είναι η επίτευξη όσο γίνεται πληρέστερης ανάμιξης σε σχετικώς χαμηλές θερμοκρασίες.

Συμπηκτοποίηση

Τα παραπάνω προβλήματα αντιμετωπίζονται σε μεγάλο βαθμό εφαρμόζοντας τη συμπηκτοποίηση. Έστω ότι θέλετε να παρασκευάσετε κάποιο μεικτό οξείδιο που να περιέχει δύο μεταλλικά ιόντα. Θα μπορούσατε να ξεκινήσετε με ένα διάλυμα δύο διαφορετικών αλκοξειδίων και να ρυθμίσετε το pH, τη θερμοκρασία, τις συγκεντρώσεις και τις ομάδες R των δύο αλκοξειδίων ώστε να πετύχετε παραπλήσιους ή κατά βούληση διαφορετικούς ρυθμούς (υδρόλυσης, συμπύκνωσης) για τα δύο αλκοξείδια. Αυτό θα είχε ως αποτέλεσμα να πάρετε μεικτό πήκτωμα με τις επιδιωκόμενες αναλογίες των μετάλλων. Στην περίπτωση μάλιστα που ο ρυθμός υδρόλυσης του ενός αλκοξειδίου είναι σχετικά βραδύς, θα μπορούσατε να προ-υδρολύσετε το αλκοξείδιο αυτό και κατόπιν να το αναμείξετε με το άλλο αλκοξείδιο. Με τη συμπηκτοποίηση επιτυγχάνεται ανάμιξη των μετάλλων σε μοριακό επίπεδο.

Μια πολύ ενδιαφέρουσα εφαρμογή σχετίζεται με τα μεσοπορώδη υλικά σίλικας που περιγράψαμε σε προηγούμενο τμήμα. Επειδή αυτά έχουν γενικά χαμηλή οξύτητα, είναι

κάποιες φορές απαραίτητο να εισάγουμε στο δίκτυο Si-O-Si και διαφορετικά κατιόντα αντικαθιστώντας εν μέρει τα ιόντα πυριτίου. Για παράδειγμα, τα ιόντα Al^{3+} , Ti^{4+} , V^{5+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} έχουν εισαχθεί στο δίκτυο του SBA-15. Αυτά μπορούν κατ' αρχήν να εισαχθούν με συμπηκτοποίηση παρουσία μοριακών εκμαγείων. Τυπικό παράδειγμα αποτελεί η εισαγωγή ιόντων Ti^{4+} . Εδώ το πρόβλημα είναι να βελτιώσουμε την υδρόλυση των πυριτικών προδρόμων ουσιών για παράδειγμα του $Si(C_2H_5O)_4$ και να καθυστερήσουμε την υδρόλυση των πρόδρομων μορίων του τιτανίου έτσι που να αναπτύσσεται ταχύτερα το δίκτυο Si-O-Si στο οποίο να ενσωματώνονται μονάδες Ti-O-Si. Τα πρόδρομα μόρια για το τιτάνιο μπορεί να είναι αλκοξειδία. Στην περίπτωση αυτή η ζητούμενη επιβράδυνση επιδιώκεται με χημική τροποποίηση του R. Ένας άλλος τρόπος είναι να χρησιμοποιήσουμε $TiCl_3$ ως πηγή τιτανίου και να εκμεταλλευθούμε το χαμηλό ρυθμό υδρόλυσης του και άρα τον σχετικά χαμηλό ρυθμό παραγωγής μονάδων $Ti(OH)_3$, οι οποίες συμμετέχοντας στις αντιδράσεις συμπύκνωσης οδηγούν στην εισαγωγή του τιτανίου στο δίκτυο. Ένας ακόμη τρόπος για να καθυστερήσουμε την υδρόλυση των πρόδρομων πηγών τιτανίου είναι να προσθέσουμε στο διάλυμα ουσίες που συμπλοκοποιούν το τιτάνιο (για παράδειγμα ταρταρικό οξύ). Τέλος μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε προ-υδρολυμένο $Si(C_2H_5O)_4$.

Όταν η δραστική φάση βρίσκεται σε πολύ μικρότερη αναλογία σε σχέση με τον φορέα στο στηριγμένο καταλύτη, είναι δυνατό να χρησιμοποιείτε αλκοξειδίο του φορέα και ένα τυπικό άλας, π.χ., νιτρικό του δραστικού ιόντος. Σ' αυτή την περίπτωση αναπτύσσονται τα δίκτυα μόνο του φορέα μέσα στα κενά των οποίων εγκλωβίζονται τα ιόντα της δραστικής φάσης.

Το ίδιο συμβαίνει όταν θέλουμε να παρασκευάσουμε ένα μεικτό φορέα με το ένα μέταλλο να βρίσκεται σε πολύ μικρότερη αναλογία από το άλλο. Μια πολύ ενδιαφέρουσα εφαρμογή αποτελεί η εισαγωγή και άλλων στοιχείων, εκτός από το πυρίτιο (π.χ. Al, Ti), στα μεσοπορώδη υλικά σίλικας, για παράδειγμα στα MCM-41 και SBA-15, προκειμένου να παραχθούν καταλυτικοί φορείς με διαφορετική οξύτητα [π.χ. AlMCM-41, TiMCM-41, AlSBA-15, TiSBA-15]. Η αντικατάσταση ατόμων πυριτίου από άτομα αργιλίου έγινε για πρώτη φορά από τους ερευνητές της Mobil. Ως πηγή αργιλίου χρησιμοποιήθηκαν αργιλικό νάτριο ή θειϊκό αργίλιο. Γενικά η αντικατάσταση την οποία αναφέραμε γίνεται είτε με την απευθείας σύνθεση που αναφέρουμε εδώ και στην προηγούμενη παράγραφο, είτε με εναπόθεση των ξένων ιόντων, αφού πρώτα παραχθεί το μεσοπορώδες υλικό, κάτι που θα μας απασχολήσει στο επόμενο κεφάλαιο.

Γήρανση

Μετά το σχηματισμό του ιζήματος ή του πηκτώματος ακολουθεί συνήθως το στάδιο της **γήρανσής** τους ή της **ωρίμανσής** τους κατά το οποίο αυτά παραμένουν για κάποιο χρονικό

διάστημα σε επαφή μετά μητρικά τους υγρά. Κατά τη γήρανση γίνονται κάποιοι μετασχηματισμοί, που όταν πρόκειται για υδατικά συστήματα τους ονομάζουν **υδροθερμικούς μετασχηματισμούς**. Αυτοί περιλαμβάνουν τη μερική διάλυση των στερεών φάσεων, τη μεταφορά των δομικών μονάδων στο διάλυμα και την επανακαθίζηση. Συνήθως προκαλούν την αύξηση του μεγέθους των μικροτεμαχιδίων του στερεού, τη μεταβολή της κρυσταλλικής δομής μιας στερεάς φάσης και τη μετατροπή ενός άμορφου ιζήματος ή πηκτώματος σε κρυσταλλικό. Πραγματικά, κατά τη διάρκεια της γήρανσης διαλύονται εκλεκτικά τα μικρότερα μικροτεμαχίδια και οι δομικές μονάδες που απελευθερώνονται τροφοδοτούν την περαιτέρω αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων που συγκροτούν τα μεγαλύτερα μικροτεμαχίδια μέσα από τη διεργασία της κρυσταλλικής ανάπτυξης. Το φαινόμενο ονομάζεται **ωρίμανση κατά Ostwald**.

Σύμφωνα με τον κανόνα των Ostwald και Lussac, η λιγότερη σταθερή φάση ενός ιζήματος, που έχει και τη μεγαλύτερη διαλυτότητα, καθιζάνει πρώτη. Επομένως αν η φάση αυτή παραμείνει για αρκετό χρονικό διάστημα σε επαφή με τα μητρικά της υγρά, θα μετατραπεί σε μια πιο σταθερή φάση.

Με την υδροθερμική επεξεργασία μπορούμε να επηρεάσουμε το πορώδες των υλικών. Για παράδειγμα με υδροθερμική επεξεργασία έτοιμου MCM-41 για 3-5 ημέρες μπορούμε να αυξήσουμε το μέγεθος των μεσοπόρων του παράγοντας υλικό με πόρους από 6 έως 7nm. Το MCM-41 που παράγεται με τον τρόπο αυτό διαθέτει πιο σταθερά τοιχώματα. Αυτά συρρικνώνονται λιγότερο κατά την θέρμανση του υλικού που στοχεύει στην απομάκρυνση του επιφανειοδραστικού.

Τέλος, κατά τη διάρκεια της γήρανσης μπορεί να έχετε τη μετατροπή ενός άμορφου πηκτώματος σε κρυσταλλικό. Τυπικό παράδειγμα αποτελεί η σύνθεση των ζεολίθων που, επειδή το στάδιο αυτό είναι το πιο σημαντικό, αναφέρεται ότι παρασκευάζονται με κρυστάλλωση.

Διαχωρισμός υγρού-στερεού / έκπλυση

Μετά τη γήρανση ακολουθεί ο διαχωρισμός των μητρικών υγρών από το στερεό με μετάγγιση, φυγοκέντριση ή διήθηση. Πολλές φορές για την απομάκρυνση τυχόν προσμίξεων αντικαθιστούμε τα μητρικά υγρά με H₂O ή και με αραιά οξέα ή βάσεις, οπότε αντικαθίστανται τυχόν προσφορημένα ιόντα Na⁺, Cl⁻ με NH₄⁺ ή NO₃⁻, τα οποία απομακρύνονται σχετικά εύκολα κατά τα επόμενα στάδια της ξήρανσης ή της θέρμανσης, ως αμμωνία ή οξείδιο του αζώτου.

Ξήρανση

Μετά την **έκπλυση** ακολουθεί η ξήρανση του ιζήματος ή πηκτώματος. Στην πρώτη

περίπτωση αυτή γίνεται με θέρμανση, στους 100-120°C, παρουσία αέρα. Κατά τη διάρκεια της απομακρύνεται το υγρό που περιέχουν οι πόροι. Η ξήρανση των πηκτωμάτων είναι πολύ πιο ενδιαφέρουσα, επειδή οι πόροι που έχουν σχηματισθεί, εξαιτίας εκτεταμένης δικτύωσης, είναι πολυάριθμοι και πολύ μικρών διαστάσεων μοιάζοντας με τριχοειδείς σωληνίσκους. Επειδή αυτή η δομή συνδέεται με υψηλή ειδική επιφάνεια, βασική επιδίωξη αποτελεί η διατήρηση της και μετά την ξήρανση. Όταν όμως απομακρύνεται υγρό από τους τριχοειδείς πόρους, αναπτύσσεται τριχοειδής πίεση, P, η οποία παρέχεται από τη σχέση

$$P = \frac{2\sigma}{r} \quad (10.3)$$

Με σ συμβολίζουμε την επιφανειακή τάση του υγρού και με r την ακτίνα του κυλινδρικού, έστω, πόρου. Η πίεση αυτή, αντιστρόφως ανάλογη της ακτίνας, προκαλεί θραύση ενδιάμεσων τοιχωμάτων ανάμεσα στους πόρους ή κλείσιμο στομιών επιφέροντας έτσι μείωση της ειδικής επιφάνειας. Το πήκτωμα που προκύπτει μετά από απλή ξήρανση ονομάζεται **ξηροπήκτωμα**.

Θα μπορούσε κανείς να σκεφθεί ότι αλλάζοντας το H₂O με άλλο διαλύτη που έχει μικρότερη σ , για παράδειγμα αιθυλική αλκοόλη, θα μείωνε την τριχοειδή πίεση και επομένως θα περιόριζε την καταστροφή της πορώδους δομής, κάτι που έχει γίνει αρκετές φορές. Ένας άλλος τρόπος είναι να παγώσει το νερό μέσα στους πόρους στους 0°C και στη συνέχεια να το εξαχνώσει στη θερμοκρασία αυτή κατεβάζοντας όμως την πίεση στα 4,4 mmHg. Το πήκτωμα που προκύπτει ονομάζεται **κρυοπήκτωμα**.

Ο πιο σημαντικός τρόπος να ξηράνετε ένα πήκτωμα, χωρίς να μεταβάλλετε σημαντικά την πορώδη δομή του είναι να δουλεύετε στις κρίσιμες τιμές θερμοκρασίας και πίεσης, στις οποίες γίνεται μετάβαση από την υγρή στην αέρια φάση, χωρίς να περνάει το σύστημα από μια κατάσταση όπου αυτές οι φάσεις συνυπάρχουν σε ισορροπία, οπότε, μέσω της σχέσης (10.3) θα αναπτυσσόταν τριχοειδής πίεση. Αυτό, βέβαια, θα μπορούσε να γίνει κατ' αρχάς με οποιοδήποτε διαλύτη. Τα τελευταία όμως χρόνια χρησιμοποιούν υγρό CO₂, με το οποίο γεμίζουν τους πόρους του πηκτώματος εκδιώκοντας το διαλύτη με εκχύλιση. Αυτό συμβαίνει επειδή οι κρίσιμες τιμές για το CO₂ είναι σχετικά χαμηλές (31,1°C και 73atm) επιτρέποντας έτσι η “κρίσιμη ξήρανση” να διεξάγεται κάτω από όσο γίνεται πιο ήπιες συνθήκες. Το πήκτωμα που προκύπτει μετά από “κρίσιμη ξήρανση”, ανεξάρτητα από τον χρησιμοποιούμενο διαλύτη, ονομάζεται **αεροπήκτωμα**. Τα αεροπηκτώματα έχουν εξαιρετικά μεγάλες ειδικές επιφάνειες αλλά σχετικά χαμηλές πυκνότητες.

Η θέρμανση μετά την ξήρανση

Ο πιο σημαντικός λόγος για τον οποίο πρέπει να θερμάνετε ένα ίζημα ή ένα πήκτωμα μετά την ξήρανση είναι ότι αυτά είναι συνήθως υδροξειδία, ενώ οι καταλύτες ή οι φορείς είναι οξειδία, μέταλλα ή σουλφίδια. Οι δύο τελευταίες κατηγορίες καταλυτών παρασκευάζονται συχνά από τα οξειδία, όταν πρόκειται κυρίως για στηριγμένους καταλύτες, μέσα στον αντιδραστήρα με υδρογόνωση ή θείωση αντίστοιχα. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται **ενεργοποίηση**.

Οι συνθήκες κάτω από τις οποίες γίνεται η θέρμανση, κατά κανόνα σε συνήθεις φούρνους παρουσία αέρα, επηρεάζουν σημαντικά το είδος της στερεάς φάσης που θα προκύψει καθώς και την πορώδη δομή της. Γενικά, όσο αυξάνεται η θερμοκρασία και ο χρόνος θέρμανσης, τόσο διευκολύνονται οι μετακινήσεις, μέσω ενός μηχανισμού διάχυσης, των δομικών μονάδων, συνήθως ιόντων, προκαλώντας, όπως έχουμε εξηγήσει, καταστροφή πόρων και μείωση της ειδικής επιφάνειας. Σε ενδιάμεσες, ωστόσο, θερμοκρασίες οι μετακινήσεις αυτές δεν προκαλούν καταστροφή των πόρων σε σημαντική έκταση, με αποτέλεσμα το οξείδιο που προκύπτει από την αφυδάτωση του υδροξειδίου να έχει σχετικά μεγάλη ειδική επιφάνεια.

Η κρίσιμη θερμοκρασία από την οποία θα αρχίσει εκτεταμένη καταστροφή των πόρων, και επομένως μείωση της ειδικής επιφάνειας, εξαρτάται από το μέταλλο του υδροξειδίου. Επιπλέον, η στερεά φάση του οξειδίου που προκύπτει κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του ιζήματος ή του πηκτώματος καθώς και από τη δομή του υδροξειδίου που προέκυψε μετά την ξήρανση.

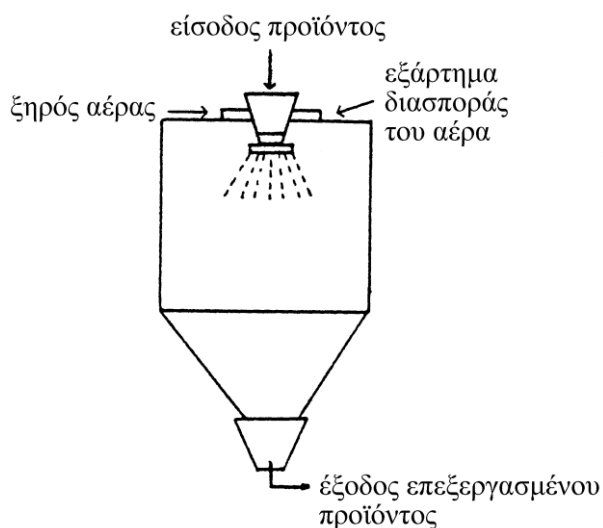
Ο δεύτερος λόγος για τον οποίο θερμαίνουμε ένα ίζημα ή ένα πήκτωμα, μετά την ξήρανση, είναι ότι οι καταλυτικές αντιδράσεις γίνονται κατά κανόνα σε θερμοκρασίες υψηλότερες από τη θερμοκρασία ξήρανσης. Εάν συνεπώς δεν θερμαίναμε το ίζημα ή το πήκτωμα σε θερμοκρασία υψηλότερη από τη θερμοκρασία στην οποία λειτουργεί ο τελικός καταλύτης, η υφή του (ειδική επιφάνεια, κατανομή μεγέθους πόρων) θα μεταβαλλόταν κατά τη διάρκεια της καταλυτικής διεργασίας, με αποτέλεσμα να μην παρουσιάζει σταθερή καταλυτική συμπεριφορά. Η θέρμανση σε θερμοκρασία υψηλότερη από τη θερμοκρασία λειτουργίας επιτρέπει τη σταθεροποίηση της υφής του καταλύτη.

Στην περίπτωση των μεικτών ιζημάτων κατά τη διάρκεια της θέρμανσης, όπως έχουμε αναφέρει, επιτυγχάνεται, σε κάποιο βαθμό, και η ανάμιξη των μεταλλικών ιόντων. Αυτή η «ανάμιξη», που επιτυγχάνεται μέσω διάχυσης των μεταλλικών ιόντων διευκολύνεται καθώς μειώνεται το μέγεθος των μικροτεμαχιδίων για κάθε ένα από τα δύο ιζήματα, κάτι που αυξάνει θεαματικά τον αριθμό των μεταξύ τους “επαφών” μέσα από τις οποίες γίνεται διάχυση.

Μορφοποίηση

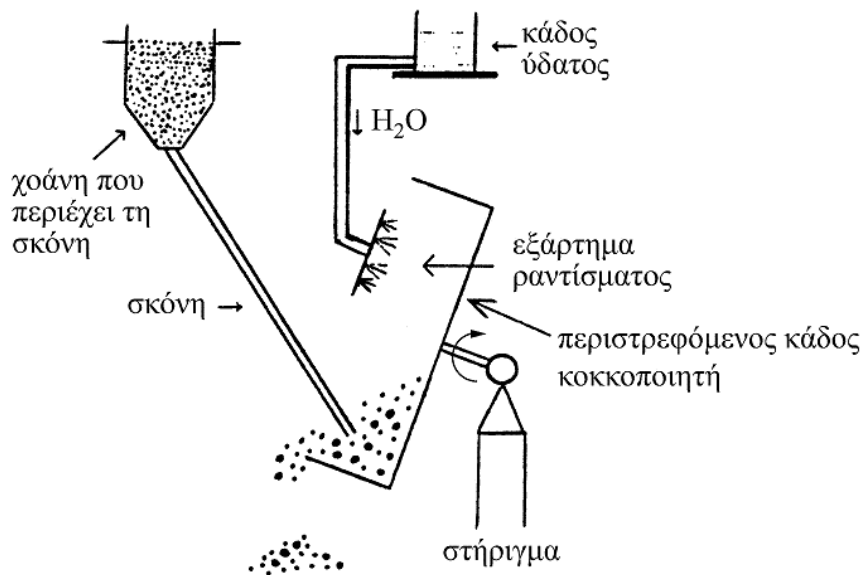
Η **μορφοποίηση** είναι η διαδικασία με την οποία δίνουμε το κατάλληλο μέγεθος και την κατάλληλη μορφή στα καταλυτικά τεμαχίδια, τα οποία χρησιμοποιούνται στη Βιομηχανία. Ανάλογα με το μέγεθος και τη μορφή των καταλυτικών τεμαχιδίων η τεμαχιδίων φορέων που επιδιώκουμε ακολουθούμε διάφορες τεχνικές.

Η τεχνική της **ξηρής διασποράς** χρησιμοποιείται για την παραγωγή σφαιριδίων με διάμετρο 10-100 μ m. Το προϊόν που συνήθως προκύπτει από διεργασίες καθίζησης, συγκαθίζησης, πηκτοποίησης ή συμπηκτοποίησης, πριν από την ξήρανση ή μετά από αυτή αφού πρώτα μετατραπεί σε ένα πηκτό αώρημα, διασπείρεται σε μορφή σπρέι με τη βοήθεια ξηρού αέρα στο εσωτερικό ενός φούρνου, ωθούμενο προς τον τρύπιο πυθμένα, ενός εξαρτήματος που μοιάζει με χωνί, του οποίου οι οπές ρυθμίζονται ανάλογα με το επιδιωκόμενο μέγεθος των σφαιριδίων. Δείτε τη σχηματική αναπαράσταση αυτής της διαδικασίας μορφοποίησης στο Σχήμα 10.3



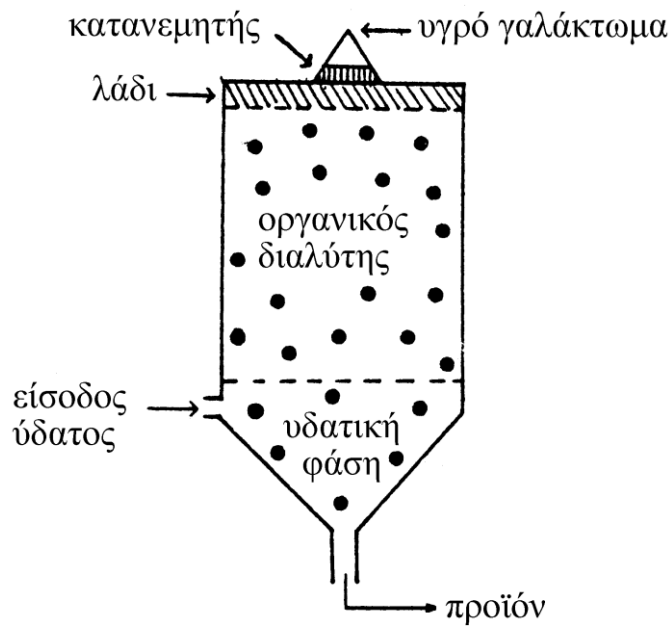
Σχήμα 10.3. Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας της ξηρής διασποράς

Μεγαλύτερα σφαιρίδια 2-30 mm παράγονται με τη μέθοδο της **κοκκιοποίησης** κατά την οποία τα ακανόνιστα μικροτεμαχίδια σκόνης ραντίζονται με H_2O και διάφορα **συγκολλητικά**, οπότε συσσωματώνονται προς μεγαλύτερα σφαιρίδια μέσα σε κατάλληλες διατάξεις. Δείτε τη σχηματική αναπαράσταση αυτής της διαδικασίας μορφοποίησης στο σχήμα 10.4.



Σχήμα 10.4. Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας της κοκκιοποίησης.

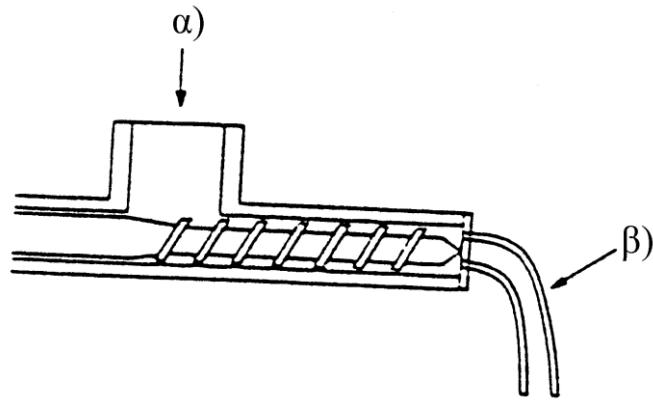
Μια πιο εξελιγμένη μέθοδος παραγωγής ομοιόμορφων σφαιριδίων με διάμετρο λίγων χιλιοστών και με υψηλή μηχανική αντοχή ονομάζεται **μέθοδος της πτώσης μέσα σε λάδι**. Η μορφοποίηση εδώ συνδυάζεται με το σχηματισμό και τη γήρανση των πηκτωμάτων. Το υγρό γαλάκτωμα των μικκυλίων παίρνει τη μορφή υδατικών σταγόνων με τη βοήθεια συσκευής που έχει οπές ανάλογες προς το επιδιωκόμενο μέγεθος των σφαιριδίων. Οι σταγόνες ωθούμενες από τη βαρύτητα πέφτουν προς τον πυθμένα κυλινδρικού δοχείου διασχίζοντας αρχικώς κάποιον οργανικό διαλύτη, που δεν αναμειγνύεται με το H_2O και στη συνέχεια την υδατική φάση, που βρίσκεται στον πυθμένα του δοχείου. Η αναπτυσσόμενη τάση στη διεπιφάνεια σταγόνων –οργανικού διαλύτη προκαλεί το σχηματισμό σφαιριδίων πηκτώματος τα οποία, καθώς διέρχονται από την οργανική και στη συνέχεια από την υδατική φάση υφίστανται γήρανση. Κατόπιν τα σφαιρίδια ξηραίνονται και θερμαίνονται σε σχετικά υψηλή θερμοκρασία. Δείτε τη σχηματική αναπαράσταση αυτής της διαδικασίας μορφοποίησης στο Σχήμα 10.5.



Σχήμα 10.5. Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας της πτώσης μέσα σε λάδι.

Για την παραγωγή τεμαχιδίων με διάφορα σχήματα και μεγέθη χρησιμοποιούμε την τεχνική της **συμπίεσης**. Τοποθετούμε μια ποσότητα μικροτεμαχιδίων σκόνης σε κατάλληλο καλούπι του οποίου το πάνω και κάτω μέρος είναι κινητά έμβολα. Κατόπιν η σκόνη συμπιέζεται με τη βοήθεια των δύο εμβόλων. Μετά την συμπίεση τα δυο έμβολα κινούνται κατάλληλα και βοηθούν στην εξαγωγή του χαπιού από το καλούπι. Για την αύξηση της ικανότητας ολίσθησης της σκόνης χρησιμοποιούνται ορισμένα λιπαντικά, ενώ για τη βελτίωση της συγκόλλησης των μικροτεμαχιδίων προς τεμαχίδια ορισμένα πρόσθετα.

Η μέθοδος της **εξώθησης** χρησιμοποιείται για την παραγωγή κυλινδρικών, συνήθως, τεμαχιδίων. Η υγρή πάστα του ιζήματος ή του υδροπηκτώματος τροφοδοτεί ένα σωλήνα μέσα στον οποίο εξωθείται προς το άλλο άκρο του με ένα κοχλιωτό σύστημα μεταφοράς. Το άλλο άκρο του σωλήνα φράσσεται από μια επίπεδη πλάκα με μικρές οπές προκαθορισμένης διαμέτρου από τις οποίες περνάει η πάστα παίρνοντας το σχήμα μακαρονιού. Καθώς η εξωθούμενη πάστα εξέρχεται από το πίσω άκρο της οπής αρχίζει να ξηραίνεται και να σκληραίνει, έτσι που να διατηρείται η μορφή της. Στη συνέχεια είτε κόβεται σε προκαθορισμένα μέρη είτε αφήνεται να σπάσει σε ακανόνιστα μέρη. Καθώς οι οπές μπορεί να έχουν διάφορα σχήματα, μπορούμε να παράγουμε εξαρτήματα με διάφορα σχήματα (κυλίνδρους, δακτυλιοειδή, αστεροειδή κ.α.). Δείτε τη σχηματική αναπαράσταση αυτής της διαδικασίας μορφοποίησης στο Σχήμα 10.6.



Σχήμα 10.6. Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας μορφοποίησης με εξώθηση. α) Είσοδος σκόνης, β) έξοδος εξαρτηρημάτων.

Σε όλες σχεδόν τις περιπτώσεις τη μορφοποίηση ακολουθεί ξήρανση και θέρμανση στον αέρα.

Στο εργαστήριο παρασκευάζουμε συνήθως τους καταλύτες υπό μορφή ακανόνιστων μικροτεμαχιδίων σκόνης, ενώ όταν πρέπει να παρασκευάσουμε στηριγμένους καταλύτες σε προσχηματισμένους φορείς, όπως θα δούμε στο επόμενο κεφάλαιο, προμηθευόμαστε τους τελευταίους από το εμπόριο.

Παρασκευή στηριγμένων καταλυτών

Εμποτισμός

Όπως αναφέραμε στο προηγούμενο κεφάλαιο, οι στηριγμένοι καταλύτες παρασκευάζονται συνήθως με *εναπόθεση* της δραστικής φάσης και του ενισχυτή, εφ' όσον υπάρχει, σε μικροτεμαχίδια σκόνης ή σε προσχηματισμένα τεμαχίδια του φορέα.

Η εναπόθεση γίνεται συνήθως με εμποτισμό. Ακολουθώντας την τεχνική αυτή εμποτίζουμε το φορέα με διάλυμα χημικής ένωσης που περιέχει το δραστικό στοιχείο. Αν, για παράδειγμα, θέλετε να αποθέσετε ιόντα Ni^{2+} στην επιφάνεια $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, θα μπορούσατε να εμποτίσετε σκόνη ή μορφοποιημένα τεμαχίδια του φορέα με διάλυμα $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Κατά τη διάρκεια του εμποτισμού το διάλυμα μεταφέρεται στο εσωτερικό του φορέα γεμίζοντας τους πόρους του.

Η εναπόθεση γίνεται κατά το στάδιο της ξήρανσης που ακολουθεί τον εμποτισμό οπότε, επειδή μειώνεται προοδευτικά ο όγκος του διαλύματος μέσα στους πόρους, καθίζανουν στο εσωτερικό των πόρων σωματίδια του άλατος εισαγωγής, πχ, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, ή κάποιας άλλης ένωσης, πχ, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, αν εξαιτίας των οξεοβασικών ιδιοτήτων του φορέα μεταβληθεί το pH. Τα σωματίδια αυτά είναι χαλαρά συνδεδεμένα με την επιφάνεια του φορέα και σταθεροποιούνται κατά τη θέρμανση που ακολουθεί την ξήρανση, ενώ ταυτόχρονα μετατρέπονται στο αντίστοιχο οξείδιο.

Ξηρός και υγρός εμποτισμός

Υπάρχουν δύο εναλλακτικές εκδοχές της τεχνικής: Ο *ξηρός εμποτισμός* κατά τον οποίο ο όγκος του διαλύματος εμποτισμού είναι ίσος προς τον όγκο των πόρων του φορέα τους οποίους γεμίζει και ο *υγρός εμποτισμός* όπου ο όγκος του διαλύματος εμποτισμού είναι αρκετά μεγαλύτερος από τον όγκο των πόρων του φορέα. Στη δεύτερη περίπτωση ο φορέας εμβαπτίζεται αρχικά στο διάλυμα εμποτισμού.

Ο ξηρός εμποτισμός είναι πολύ απλή τεχνική. Διεξάγεται ταχύτατα καθώς δεν απαιτείται εκτεταμένη εξάτμιση για την απομάκρυνση του διαλύτη, ενώ αποφεύγεται η συγκόλληση των

μικροτεμαχιδίων επειδή δεν καταβυθίζεται άλας εισαγωγής ανάμεσά τους. Θυμηθείτε ότι δεν περισεύει (σημαντική τουλάχιστον) ποσότητα διαλύματος εμποτισμού έξω από τα μικροτεμαχίδια του φορέα. Ο υγρός εμποτισμός εφαρμόζεται υποχρεωτικά όταν ο μικρός όγκος του διαλύματος δεν αρκεί για να διαλυθεί η επιθυμητή ποσότητα του άλατος εισαγωγής που επιδιώκουμε να αποθέσουμε. Με την τεχνική αυτή επιτυγχάνεται ευκολότερα ομοιόμορφος εμποτισμός όλων των μικροτεμαχιδίων.

Εναπόθεση- καθίζηση

Επειδή κατά τη διάρκεια της ξήρανσης που ακολουθεί τον ξηρό ή υγρό εμποτισμό το υγρό μετακινείται άναρχα μέσα στους αλλοσυνδεδεμένους πόρους του φορέα μεταφέροντας το ιόντα της διαλελυμένης ουσίας, δεν γίνεται ομοιόμορφη εναπόθεση κυρίως όταν εργαζόμαστε με κάπως μεγάλα μικροτεμαχίδια ή τεμαχίδια. Ομοιόμορφη κατανομή του είδους που αποτίθεται επιτυγχάνεται εφαρμόζοντας την τεχνική της **εναπόθεσης-καθίζησης**, μιας εναλλακτικής εκδοχής του υγρού εμποτισμού κατά την οποία η καθίζηση της πρόδρομης ένωσης επιτυγχάνεται κατά το στάδιο του εμποτισμού με μεταβολή του pH, που προκαλεί η προσθήκη οξέος ή βάσεως, οξείδωση ή αναγωγή ακόμη και αποσυμπλοκοποίηση ενός ευδιάλυτου συμπλόκου που περιέχει το δραστικό ιόν. Με την τεχνική αυτή, που δεν έχει ακόμη εφαρμοσθεί στη βιομηχανία, επιτυγχάνονται, για λόγους που δεν έχουν ακόμη πλήρως διευκρινισθεί, μικρότερου μεγέθους στηριγμένα σωματίδια, από ότι με τις τεχνικές του υγρού και ξηρού εμποτισμού.

Εναπόθεση σε Ισορροπία –Διήθηση

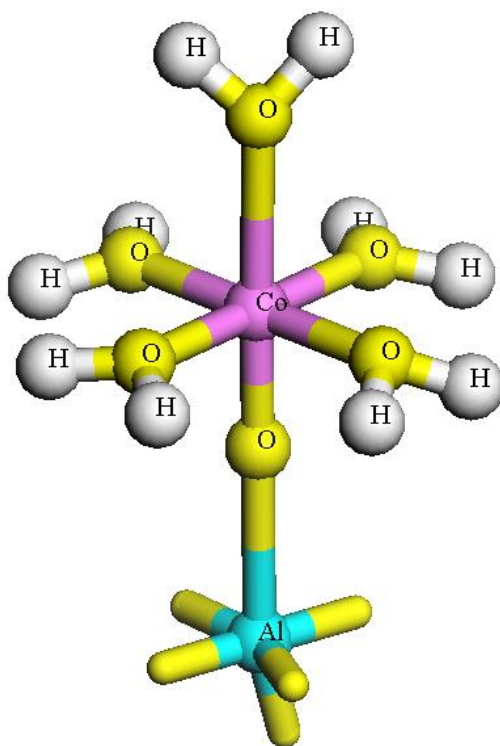
Όταν αποθέτουμε ένα ακριβό δραστικό στοιχείο στην επιφάνεια κάποιου φορέα, επιδιώκουμε γενικά να πετύχουμε όσο γίνεται μικρότερο μέγεθος των στηριγμένων σωματιδίων για να αυξήσουμε τη δραστική επιφάνεια, χωρίς να χρειασθεί να χρησιμοποιήσουμε μεγάλη ποσότητα του δραστικού στοιχείου. Για την επίτευξη αυτού του στόχου, δηλαδή υψηλής διασποράς, εφαρμόζουμε μια εναλλακτική εκδοχή του εμποτισμού που ονομάζεται **προσρόφηση σε ισορροπία** ή **εναπόθεση σε ισορροπία–διήθηση**.

Ακολουθώντας την τεχνική αυτή εμβαπτίζουμε τα μικροτεμαχίδια ή τα τεμαχίδια του φορέα σε υδατικό διάλυμα που περιέχει χημικά είδη του δραστικού στοιχείου, πχ. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, το οποίο περιέχει ιόντα NO_3^- και $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. Αφήνουμε το αιώρημα υπό ανάδευση για αρκετές ώρες, οπότε τα χημικά είδη του δραστικού στοιχείου ροφώνται στις επιφανειακές θέσεις του φορέα- οξειδίου. Οι θέσεις αυτές μπορούν να παρασταθούν ως S_xOH_y (S:κατιόν, πχ, Al^{3+} στο Al_2O_3 , $x=1,2,3$ και $y=1,2$). Οι θέσεις αυτές, που σχηματίζονται όταν η επιφάνεια του οξειδίου έρθει σε επαφή με το H_2O , ακόμη και με υδρατμούς, βρίσκονται σε ισορροπία

με τις αντίστοιχες θέσεις S_xOH_{y-1} μέσα στο υδατικό αιώρημα εμποτισμού.



Τα προσροφούμενα χημικά είδη του δραστικού στοιχείου τα οποία μπορεί να είναι περισσότερα από ένα, (για παράδειγμα στο διάλυμα εμποτισμού που χρησιμοποιούμε για την εναπόθεση Mo συνυπάρχουν τουλάχιστον δύο χημικά είδη: MoO_4^{2-} , $Mo_7O_{24}^{7-}$) σχηματίζουν συνήθως επιφανειακά σύμπλοκα με τη συμμετοχή των επιφανειακών οξυγόνων των ομάδων S_xOH_y , S_xOH_{y-1} ως επιφανειακών υποκατάστατων. Δείτε για παράδειγμα το επιφανειακό σύμπλοκο που σχηματίζεται, κάτω από ορισμένες συνθήκες, κατά την εναπόθεση $Co(H_2O)_6^{2+}$ σε $\gamma-Al_2O_3$ (γ -αλουμίνα).



Αφού το πλήθος των επιφανειακών θέσεων, για κάθε είδος εξαρτάται από το pH του διαλύματος εμποτισμού μέσω της ισορροπίας (11.1), είναι φανερό ότι αυτό θα καθορίζει σε μεγάλο βαθμό και τη συγκέντρωση των θέσεων προσρόφησης (πχ, των S_xO^- σε σχέση με ανενεργές θέσεις S_xOH), επομένως και την έκταση της εναπόθεσης. Συνεπώς η έκταση της εναπόθεσης μεγιστοποιείται αυξάνοντας τη συγκέντρωση του χημικού είδους που θέλουμε να αποθέσουμε στο διάλυμα εμποτισμού και ρυθμίζοντας κατάλληλα το pH. Επειδή όμως η συγκέντρωση αυτή μειώνεται κατά την διάρκεια της εναπόθεσης, προκειμένου να την διατηρήσουμε σταθερή χρησιμοποιούμε διαλύματα με πολύ μεγάλο όγκο.

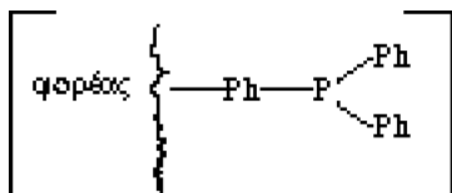
Μετά την ολοκλήρωση της εναπόθεσης απομακρύνουμε το διάλυμα εμποτισμού από το στερεό με διήθηση προκειμένου να αποφύγουμε εναπόθεση και με καθίζηση κατά το επόμενο στάδιο της ξήρανσης. Είναι φανερό ότι με την τεχνική αυτή, σε αντίθεση με τις

προηγούμενες επιτυγχάνουμε, εν γένει, την εναπόθεση χημικών ειδών και όχι σωματιδίων, τα οποία περιέχουν πολύ μεγάλο αριθμό χημικών ειδών.

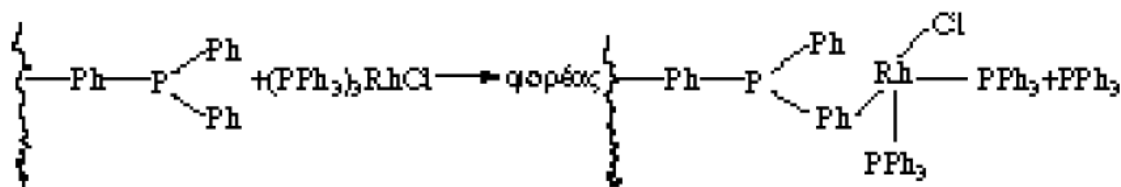
Συνήθως κατά το στάδιο της θέρμανσης που ακολουθεί την ξήρανση τα επιφανειακά συμπλόκα διασπώνται σχηματίζοντας πολύ μικρά στήριγμένα σωματίδια του οξειδίου του δραστικού στοιχείου (ακόμη και κάτω από 10 nm). Ο σχηματισμός των σωματιδίων αυτών γίνεται με συνένωση αρκετών μονάδων του επιφανειακού συμπλόκου. Στην πραγματικότητα ο μηχανισμός εναπόθεσης είναι πιο πολύπλοκος καθώς περιλαμβάνει το σχηματισμό διαφασικής περιοχής ανάμεσα στα μικροτεμάχια του φορέα και στο διάλυμα εμποτισμού, κάτι που δεν θα μας απασχολήσει εδώ.

Ετερογενοποίηση ομογενών καταλυτών

Ετερογενοποιούμε έναν ομογενή καταλύτη για να αντιμετωπίσουμε το πρόβλημα δαπανηρών διεργασιών διαχωρισμού του καταλύτη από τα προϊόντα της αντίδρασης (βλ. κεφ 3). Αυτό γίνεται συνήθως σε δύο στάδια με εμβάπτιση του φορέα, και κατόπιν του τροποποιημένου φορέα, σε μη υδατικά διαλύματα. Κατά το πρώτο στάδιο (τροποποίηση) οι επιφανειακές ομάδες του φορέα αντιδρούν με κάποια ένωση που θα μπορούσε να είναι και υποκαταστάτης του συμπλόκου που θέλουμε να στηρίξουμε, για παράδειγμα με τριφαινυλοφωσφίνη (PPh_3 , Ph: $-\text{C}_6\text{H}_5$), σχηματίζοντας έτσι θέσεις υποδοχής στην επιφάνεια του φορέα. Δείτε για παράδειγμα.



Κατά το δεύτερο στάδιο το σύμπλοκο αντιδρά με τις θέσεις υποδοχής που δημιουργήθηκαν στην επιφάνεια του φορέα και έτσι αποτίθεται σ' αυτήν.



Μια μεγάλη ποικιλία οργανικών ή ανόργανων ενώσεων χρησιμοποιείται για τη δημιουργία θέσεων υποδοχής σε φορείς οξείδια ή φορείς πολυμερή.

Εμβολιασμός

Σε αρκετές περιπτώσεις η εναπόθεση γίνεται με απ' ευθείας αντίδραση των επιφανειακών ομάδων του φορέα με κάποιον υποκαταστάτη του συμπλόκου, πάλι σε μη υδατικά διαλύματα. Η τεχνική αυτή ονομάζεται **εμβολιασμός** και χρησιμοποιείται όχι τόσο για την ετερογενοποίηση καταλυτικών δραστικών συμπλόκων όσο για τη σύνθεση στηριγμένων καταλυτών. Στην περίπτωση αυτή ο στηριγμένος οξειδικός καταλύτης προκύπτει με θέρμανση του στηριγμένου συμπλόκου στον αέρα που προκαλεί τη διάσπαση των μορίων του και τη συνένωσή τους σε πολύ μικρά στηριγμένα σωματίδια οξειδίου του δραστικού στοιχείου. Προφανώς οι καταλύτες εμβολιασμού χαρακτηρίζονται από υψηλή διασπορά της δραστικής φάσης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12

Προσδιορισμός των γεωμετρικών χαρακτηριστικών των στερεών καταλυτών

Προσδιορισμός του όγκου των πόρων

Μετά την παρασκευή κάποιου καταλύτη η φορέα αρχίζει ο *χαρακτηρισμός* του, ο οποίος συνήθως ολοκληρώνεται παράλληλα με τον προσδιορισμό των καταλυτικών του ιδιοτήτων ή ακόμη και μετά από αυτόν. Αρχικώς μας ενδιαφέρει να προσδιορίσουμε τον όγκο των πόρων των καταλυτικών μικροτεμαχιδίων για να διαπιστώσουμε πόσο πορώδες είναι το υλικό.

Αυτό γίνεται εύκολα παίρνοντας μια μικρή ποσότητα προζυγισμένων ξηρών μικροτεμαχιδίων και στάζοντας νερό, με τη βοήθεια μιας προχοϊδας, το οποίο γεμίζει τους πόρους, χωρίς να περισσεύει στην επιφάνεια των μικροτεμαχιδίων. Η εμφάνιση της πρώτης σταγόνας στην επιφάνεια του φορέα δείχνει πως οι πόροι έχουν γεμίσει και ότι μπορούμε να υπολογίσουμε τον όγκο τους, ανά γραμμάριο υλικού, από τον όγκο του ύδατος που καταναλώθηκε. Με τον τρόπο αυτό διαπιστώνουμε ότι ο *ειδικός όγκος πόρων* της γ-αλουμίνας είναι περίπου 0,5 έως $1\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

Μια συγκεκριμένη τιμή του όγκου των πόρων μπορεί να αντιστοιχεί σε σχετικά λίγους πόρους με μεγάλο μέγεθος ή σε πολύ περισσότερους με μικρότερο μέγεθος. Στη δεύτερη περίπτωση η ειδική επιφάνεια θα είναι πολύ μεγαλύτερη. Έτσι ο όγκος των πόρων, αν και μας δίνει μια πρώτη εικόνα για το πόσο πορώδες είναι το υλικό, δεν μπορεί να οδηγήσει σε ασφαλή εκτίμηση για την ειδική επιφάνεια, την οποία πρέπει να προσδιορίσουμε απ' ευθείας.

Προσδιορισμός της ειδικής επιφάνειας

Για τον προσδιορισμό της *ειδικής επιφάνειας* (επιφάνεια ανά μονάδα μάζας) ενός πορώδους στερεού (φορέα ή καταλύτη) είχαν κατά το παρελθόν χρησιμοποιηθεί διάφορες τεχνικές. Σήμερα έχουν επικρατήσει δύο απ' αυτές, μια στατική και μια δυναμική, που και οι δύο βασίζονται στη φυσική, μη εξειδικευμένη, προσρόφηση ενός αδρανούς αερίου, π.χ. N_2 , στην επιφάνεια ενός στερεού σε πολύ χαμηλή θερμοκρασία, για παράδειγμα σε θερμοκρασία υγρού αζώτου. Φανταστείτε τα μόρια του αζώτου σαν μικρά σφαιρίδια (εμβαδόν διατομής

16,2 Å²) τα οποία διευθετούνται το ένα δίπλα στο άλλο, καλύπτοντας ολόκληρη την εσωτερική και εξωτερική επιφάνεια των μικροτεμαχιδίων του στερεού. Πρέπει, δηλαδή, να τα φαντασθείτε να σχηματίζουν ένα μονόστρωμα σφαιριδίων που καλύπτει ακόμη και τα τοιχώματα και τους πυθμένες των πόρων.

Αξιοποιώντας πειραματικές γραφικές παραστάσεις που δείχνουν την αύξηση της ποσότητας του προσροφούμενου αζώτου με την μερική πίεση του αζώτου πάνω από τα καταλυτικά μικροτεμαχίδια, μπορούμε με τη χρήση κατάλληλης σχέσης, εξίσωσης των Brunauer, Emmett και Teller (BET), να προσδιορίσουμε τον όγκο του προσροφημένου αζώτου και επομένως τον αριθμό των προσροφημένων μορίων αζώτου που αντιστοιχεί σε μονοστρωματική κάλυψη, παρά το ότι το άζωτο στη συνέχεια μπορεί να σχηματίζει και δεύτερο, τρίτο κ.ο.κ. στρώματα προσροφημένων μορίων. Γνωρίζοντας το εμβαδόν της διατομής του μορίου του αζώτου και το πλήθος των μορίων αζώτου που αντιστοιχεί σε μονοστρωματική κάλυψη μπορούμε να προσδιορίσουμε την επιφάνεια για την συγκεκριμένη μάζα του δείγματος, επομένως την ειδική επιφάνεια.

Κατανομή του όγκου των πόρων

Προκειμένου να αξιοποιήσουμε όσο γίνεται καλλίτερα τις δυνατότητες κάποιου καταλύτη ή φορέα είναι συχνά απαραίτητο να γνωρίζουμε όχι μόνο τον συνολικό όγκο των πόρων και την ειδική του επιφάνεια αλλά και το πώς κατανέμονται οι πόροι σε διάφορα μεγέθη, επειδή βεβαίως δεν έχουν όλοι το ίδιο μέγεθος. Αυτό επιτυγχάνεται όταν προσδιορίσουμε τη λεγόμενη **κατανομή του όγκου των πόρων**, δηλαδή τα κλάσματα του συνολικού όγκου των πόρων που αντιστοιχούν στις διάφορες διατομές τους. Μπορούμε να προσδιορίσουμε αυτήν την κατανομή χρησιμοποιώντας δύο μεθόδους: την **προσφόρηση** ή την **εκρόφηση αζώτου** και τη **διείσδυση υδραργύρου**. Η πρώτη μέθοδος είναι κατάλληλη για υλικά με πόρους που έχουν διάμετρο στην περιοχή 2-50 nm, ενώ η δεύτερη για υλικά με πόρους διαμέτρου από 3-100.000 nm. Επομένως, οι δύο αυτές μέθοδοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν συμπληρωματικά για να μας δώσουν την κατανομή σε μια ευρεία περιοχή διαμέτρων.

Ας παρουσιάσουμε τώρα εντελώς συνοπτικά την πρώτη μέθοδο. Όπως ήδη αναφέραμε το άζωτο προσροφάται σε θερμοκρασία υγρού αζώτου σχηματίζοντας σε χαμηλή σχετική πίεση ένα μονομοριακό στρώμα προσροφημένων μορίων. Στην συνέχεια, και καθώς αυξάνεται η σχετική του πίεση πάνω από το στερεό, σχηματίζονται διαδοχικά στρώματα προσροφημένων μορίων. Όταν η σχετική πίεση του αζώτου προσεγγίσει τη μονάδα οι πόροι του στερεού γεμίζουν με υγροποιημένο άζωτο. Αρχικά γεμίζουν οι μικρότεροι πόροι, και καθώς η σχετική πίεση του αζώτου αυξάνει, γεμίζουν πόροι όλο και μεγαλύτερης ακτίνας. Μπορούμε να εκμεταλλευθούμε το γεγονός αυτό και να προσδιορίσουμε τον όγκο του αζώτου που γεμίζει τους πόρους του υλικού σε κάθε σχετική πίεση.

Στη συνέχεια με τη βοήθεια μια σχέσης (εξίσωση Kelvin) μπορούμε να προσδιορίσουμε την ακτίνα των πόρων που γεμίζουν σε κάθε τιμή σχετικής πίεσης. Με βάση τα παραπάνω προσδιορίζουμε τον όγκο των πόρων που αντιστοιχεί έως και τους πόρους μιας συγκεκριμένης διαμέτρου ή τον όγκο των πόρων που αντιστοιχεί σε κάθε διάμετρο τους. Το ίδιο αποτέλεσμα μπορούμε να πετύχουμε βασιζόμενοι στην εκρόφηση αζώτου.

Σήμερα διατίθενται στο εμπόριο ειδικά όργανα τα οποία αξιοποιώντας τα όσα αναφέραμε μας επιτρέπουν να προσδιορίζουμε συγχρόνως την ειδική επιφάνεια, την κατανομή του όγκου των πόρων καθώς και την κατανομή της επιφάνειας με τη διάμετρο των πόρων των καταλυτών. Σε όλες αυτές τις περιπτώσεις χρησιμοποιείται η ρόφηση αζώτου.

Ο προσδιορισμός της κατανομής του όγκου των πόρων με διείσδυση υδραργύρου στηρίζεται στην ιδιότητα του να μην διεισδύει στους πόρους των υλικών παρά μόνον όταν ασκηθεί κάποια πίεση. Σε χαμηλές πιέσεις ο υδράργυρος εισέρχεται σε πόρους με μεγάλη διάμετρο, ενώ σε υψηλότερες πιέσεις γεμίζουν προοδευτικά όλο και μικρότεροι πόροι του υλικού. Κατ' αρχήν προσδιορίζουμε πειραματικά, χρησιμοποιώντας ειδικές διατάξεις, τον όγκο του υδραργύρου που διεισδύει σε κάθε τιμή ασκούμενης πίεσης. Κατόπιν υπολογίζουμε, χρησιμοποιώντας συγκεκριμένη σχέση, τη διάμετρο των πόρων που γεμίζουν σε κάθε πίεση. Τα παραπάνω επιτρέπουν να κατασκευάζουμε καμπύλες κατανομής, δηλαδή γραφικές παραστάσεις που δείχνουν πως αυξάνεται ο όγκος των πόρων καθώς γεμίζουν πόροι όλο και μικρότερης διαμέτρου.

Μέγεθος, διασπορά και δραστική επιφάνεια στηριγμένων σωματιδίων

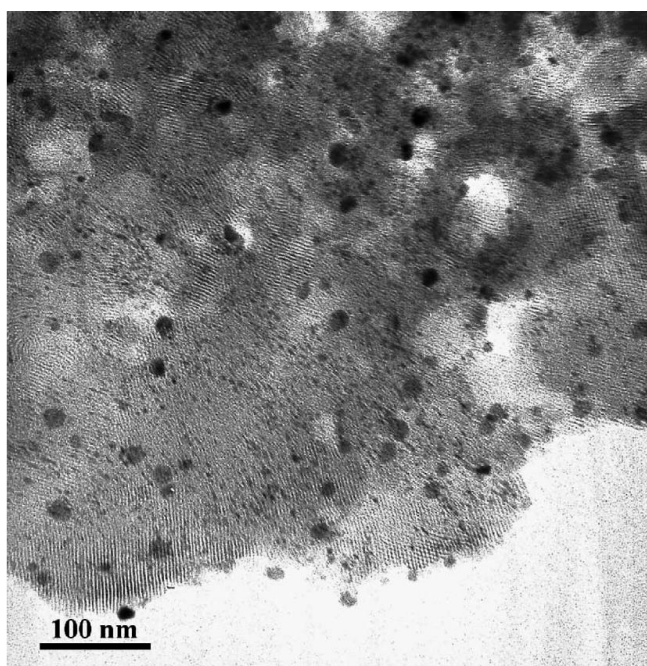
Ο όγκος των πόρων, η κατανομή του μεγέθους των πόρων καθώς και η ειδική επιφάνεια είναι τα πιο σημαντικά μεγέθη που χαρακτηρίζουν την *υφή* όλων των καταλυτών. Για τους στηριγμένους καταλύτες ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το μέγεθος των στηριγμένων σωματιδίων που είναι αντιστρόφως ανάλογο της *διασποράς* της στηριγμένης φάσης.

Καταλαβαίνετε ότι όσο μικρότερο είναι το μέγεθος των στηριγμένων σωματιδίων, δηλαδή όσο μεγαλύτερη είναι η διασπορά τόσο μεγαλύτερη θα είναι και *η δραστική επιφάνεια του καταλύτη* για σταθερή ποσότητα στηριγμένης φάσης.

Ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης και περίθλαση ακτίνων-X για τον προσδιορισμό του μεγέθους στηριγμένων σωματιδίων

Υπάρχουν πολλοί τρόποι για να προσεγγίσουμε τα παραπάνω μεγέθη. Ας αρχίσουμε με το μέγεθος των στηριγμένων σωματιδίων. *Η ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης* μας επιτρέπει να μετρούμε, κάτω από ορισμένες προϋποθέσεις, το μέγεθος των στηριγμένων σωματιδίων.

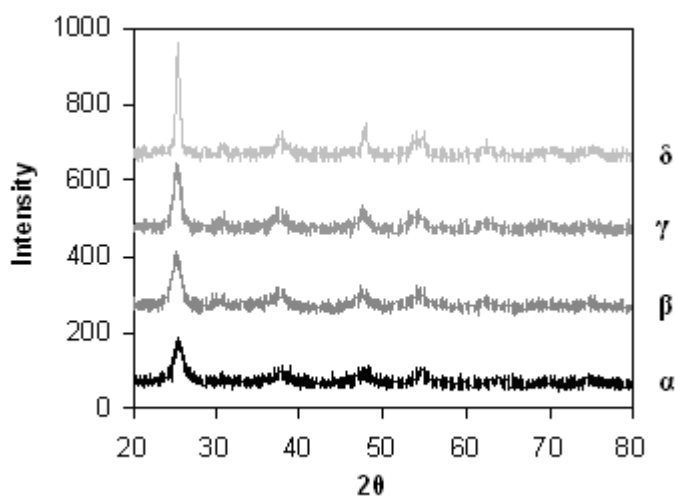
Εφαρμόζοντας τη μέθοδο τοποθετούμε ένα δείγμα λεπτής σκόνης καταλύτη σε μια δέσμη ηλεκτρονίων ενός κατάλληλου ηλεκτρονικού μικροσκοπίου. Τα ηλεκτρόνια που διαπερνάνε το δείγμα προσπίπτουν πάνω σε φωτογραφικό φίλμ το οποίο βρίσκεται πίσω του. Οι σκοτεινές κηλίδες της φωτογραφίας, που προκύπτουν από την εμφάνιση του φίλμ, αντιστοιχούν σε περιοχές του δείγματος με πολύ υψηλή πυκνότητα που παρεμποδίζει τα ηλεκτρόνια κατά τη διέλευσή τους από το δείγμα. Έτσι, οι σκοτεινές αυτές κηλίδες μας δίνουν το περίγραμμα των σωματιδίων της στηριγμένης φάσης, υπό την προϋπόθεση ότι η τελευταία έχει μεγαλύτερη πυκνότητα από το φορέα. Μπορείτε να δείτε μια τέτοια φωτογραφία στο Σχήμα 12.1.



Σχήμα 12.1. Φωτογραφία με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης (TEM) που απεικονίζει νανοσωματίδια Ni (σκοτεινές κυλίδες) στηριγμένα σε μεσοπορώδη síλικά (MCM-41). Χρησιμοποιώντας ως μέτρο τη γραμμή που αντιστοιχεί σε 100nm μπορείτε να διαπιστώσετε ότι το μέγεθος των νανοσωματιδίων του Ni είναι 3-20 nm.

Μια ακόμη μέθοδος που μας επιτρέπει να προσδιορίσουμε το μέγεθος των στηριγμένων σωματιδίων, υπό την προϋπόθεση ότι αυτά δεν είναι παρά στηριγμένοι κρυσταλλίτες, είναι η **περίθλαση ακτίνων-X**. Όπως γνωρίζετε τα κρυσταλλικά υλικά έχουν την ιδιότητα να προκαλούν περίθλαση στις ακτίνες-X. Οι γωνίες περίθλασης είναι διαφορετικές για κάθε ομάδα κρυσταλλικών επιπέδων ενός κρυστάλλου. Έτσι, κάθε κρυσταλλική ένωση ή στοιχείο δίνει κατά την ακτινοβολή της με ακτίνες-X το δικό της χαρακτηριστικό διάγραμμα περίθλασης. Αντίστοιχα, κάθε στερεό που αποτελείται από άμορφες και κρυσταλλικές ενώσεις θα μας δώσει ένα σύνθετο διάγραμμα περίθλασης ακτινών-X που θα περιέχει κορυφές που αντιστοιχούν μόνο στις κρυσταλλικές ενώσεις του στερεού. Χρησιμοποιώντας αυτή την τεχνική διερευνάμε κυρίως το πόσο κρυσταλλικός είναι και από ποιες κρυσταλλικές

φάσεις αποτελείται ένας καταλύτης ή ένας φορέας. Δείτε για παράδειγμα τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X του Σχήματος 12.2.



Σχήμα 12.2. Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X οξειδίου του τιτανίου που έχει πυρωθεί σε διαφορετικές θερμοκρασίες: (α)200°C, (β)300 °C, (γ)400 °C και 500 °C. Παρατηρήστε ότι οι κορυφές γίνονται όλο και πιο οξείες με την αύξηση της θερμοκρασίας πύρωσης.

Όμως όσο μεγαλύτεροι είναι οι νανοκρυσταλλίτες μιας κρυσταλλικής φάσης, επομένως και οι στηριγμένοι νανοκρυσταλλίτες, τόσο πιο οξείες είναι οι αντίστοιχες κορυφές στο διάγραμμα περίθλασης. Μάλιστα μπορούμε να προσδιορίσουμε τη μέση διάμετρο των στηριγμένων νανοκρυσταλλιτών από μια σχέση που συνδέει αυτό το μέγεθος με το πλάτος στο μέσο του ύψους μιας κορυφής του διαγράμματος περίθλασης (εξίσωση Scherrer). Βασικές προϋποθέσεις γι' αυτό είναι οι στηριγμένοι νανοκρυσταλλίτες να είναι μεγαλύτεροι από 4 nm και η κρυσταλλική φάση να αποτελεί τουλάχιστον το 1% του υλικού.

Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-X για τον προσδιορισμό της διασποράς

Μια σημαντική τεχνική που χρησιμοποιείται συχνά για την *εκτίμηση της διασποράς* των στηριγμένων νανοσωματιδίων, ανεξάρτητα από το εάν αυτά είναι κρυσταλλικά ή άμορφα, είναι η *φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-X*. Εφαρμόζοντας την τεχνική αυτή ακτινοβολούμε τον καταλύτη, γενικά οποιοδήποτε στερεό, με ακτίνες-X κατάλληλης ενέργειας κάτω από συνθήκες υψηλού κενού. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να αποσπώνται ηλεκτρόνια με φωτοϊονισμό (φωτοηλεκτρονικό φαινόμενο) τα οποία προέρχονται από τις εσωτερικές ηλεκτρονιακές στοιβάδες των ατόμων του υλικού, όχι όμως όλων των ατόμων αλλά μόνο εκείνων που βρίσκονται σε βάθος έως και λίγων ατομικών στρωμάτων από την επιφάνεια του στερεού(4 nm περίπου). Η κινητική ενέργεια των εξερχόμενων φωτοηλεκτρονίων, μετά από ορισμένες διορθώσεις και κάτω από ορισμένες προϋποθέσεις,

εξαρτάται, μεταξύ των άλλων, και από την ενέργεια σύνδεσης τους στην ηλεκτρονιακή στοιβάδα του ατόμου (π.χ. Ni) από το οποίο προέρχεται. Έτσι κάθε είδος ατόμων που βρίσκεται πρακτικά στην επιφάνεια του στερεού δείγματος θα συνεισφέρει στο φωτοηλεκτρονικό φάσμα (“πλήθος” εξερχόμενων ηλεκτρονίων σε διάφορες τιμές κινητικής ενέργειας) μια σειρά κορυφών σε χαρακτηριστικές, για το είδος του ατόμου τιμές κινητικής ενέργειας. Επιπλέον, το εμβαδόν κάτω από μια χαρακτηριστική κορυφή ενός στοιχείου είναι ανάλογο προς τον αριθμό των επιφανειακών ατόμων του στοιχείου από τα οποία προέρχονται τα φωτοηλεκτρόνια, άρα ανάλογο προς την επιφανειακή συγκέντρωση του στοιχείου σ’ ένα δείγμα που περιέχει περισσότερα από ένα στοιχεία.

Καταλαβαίνετε λοιπόν ότι μπορούμε να κάνουμε επιφανειακή στοιχειακή ανάλυση, για παράδειγμα ενός στηριγμένου καταλύτη που έχει ως φορέα $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ και ως στηριγμένους νανοκρυσταλλίτες NiO ($\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Πραγματικά ο λόγος των εμβαδών δύο χαρακτηριστικών κορυφών, μιας για το Ni και μιας για το Al, Ni/Al, είναι ανάλογος με το λόγο των επιφανειακών ατόμων Ni προς τα επιφανειακά άτομα Al. Δείχνει, επομένως, πόσο καλά είναι διασπαρμένοι οι νανοκρυσταλλίτες NiO πάνω στην επιφάνεια του $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Στην ευνοϊκή για την κατάλυση περίπτωση όπου έχουμε πετύχει το σχηματισμό πολύ μικρών νανοκρυσταλλιτών NiO οι οποίοι καλύπτουν το μεγαλύτερο μέρος της επιφάνειας του φορέα ο λόγος των εμβαδών των κορυφών θα είναι σχετικά μεγάλος. Αν, αντίθετα, έχουν σχηματισθεί, λιγότεροι νανοκρυσταλλίτες μεγαλύτερου μεγέθους, αφήνοντας μεγαλύτερο μέρος της επιφάνειας του φορέα ακάλυπτο, ο λόγος αυτός θα είναι σχετικά μικρός. Έτσι ο παραπάνω λόγος αποτελεί μέτρο της διασποράς της στηριγμένης-δραστικής φάσης.

Κλείνοντας θα πρέπει να σημειώσουμε ότι οι θέσεις των κορυφών ενός είδους ατόμων μετατοπίζονται ελαφρώς, όταν αλλάζει ο αριθμός οξείδωσης ή η στερεά φάση στην οποία ανήκει το άτομο. Αυτό μας βοηθάει να προσδιορίζουμε τη δραστική φάση, χρησιμοποιώντας δεδομένα φωτοηλεκτρονικής φασματοσκοπίας για φάσεις που πιθανώς σχηματίζονται στην επιφάνεια του φορέα.

Εκλεκτική προσρόφηση ειδικών αερίων για τον προσδιορισμό της δραστικής επιφάνειας

Μια πολύ δημοφιλής μέθοδος για τον απ’ ευθείας προσδιορισμό *της δραστικής επιφάνειας* στηριγμένων καταλυτών, κυρίως στηριγμένων μεταλλικών καταλυτών, είναι *η εκλεκτική (χημική) προσρόφηση ειδικών αερίων*. Εδώ σε αντίθεση με το άζωτο το οποίο φυσιορροφάται παντού, τα ειδικά αέρια χημειορροφώνται εκλεκτικά πάνω στα νανοσωματίδια της στηριγμένης φάσης και όχι στην επιφάνεια του φορέα. Με τη βοήθεια τέτοιων αερίων προσδιορίζουμε τον αριθμό των μορίων τους που προσροφώνται σε

επιφανειακά άτομα της στηριγμένης φάσης. Επομένως, εάν υποθέσουμε κάποια συγκεκριμένη στοιχειομετρία για την προσρόφηση, μπορούμε να προσδιορίσουμε τον αριθμό των επιφανειακών ατόμων των στηριγμένων σωματιδίων. Τέλος, γνωρίζοντας την ενεργό διατομή του επιφανειακού ατόμου, δηλαδή το εμβαδόν της επιφάνειας το οποίο του αντιστοιχεί (πχ, $8,9 \text{ \AA}^2$ για τον Pt, $6,5 \text{ \AA}^2$ για το Ni) καθώς και το βάρος του στηριγμένου καταλύτη και την περιεκτικότητά του σε δραστικό στοιχείο, μπορούμε να προσδιορίσουμε τη δραστική επιφάνεια ανά μονάδα μάζας καταλύτη ή ανά μονάδα μάζας δραστικού στοιχείου.

Βασική προϋπόθεση για τη διεξαγωγή των παραπάνω υπολογισμών είναι η εύρεση της ποσότητας του ειδικού αερίου που απαιτείται για να επιτευχθεί μονομοριακή κάλυψη της επιφάνειας των στηριγμένων νανοκρυσταλλιτών. Ακολουθώντας την παραδοσιακή, στατική, τεχνική αυξάνουμε προοδευτικά, σε διαδοχικά ανεξάρτητα πειράματα ισορροπίας, την πίεση του ειδικού αερίου πάνω από την επιφάνεια του καταλύτη, οπότε παρατηρούμε και αύξηση της ποσότητας του ροφούμενου αερίου, έως ότου φθάσουμε μια κρίσιμη τιμή για την πίεση πάνω από την οποία δεν αυξάνεται η ποσότητα του ροφούμενου αερίου. Η τιμή της ροφημένης ποσότητας του στην πίεση αυτή αντιστοιχεί στη μονομοριακή κάλυψη.

Η στατική μέθοδος, την οποία απλώς σκιαγραφήσαμε, είναι αρκετά χρονοβόρος. Γι' αυτό, εδώ και αρκετά χρόνια χρησιμοποιούνται και δυναμικές μέθοδοι προσρόφησης ειδικών αερίων με τις οποίες δεν θα ασχοληθούμε. Τα αέρια που χρησιμοποιούνται συνήθως για να προσδιορίσουμε την επιφάνεια μεταλλικών στηριγμένων νανοσωματιδίων είναι το υδρογόνο και το μονοξείδιο του άνθρακα, τα οποία προσροφώνται εκλεκτικά στα μέταλλα. Σε ορισμένες περιπτώσεις στηριγμένων οξειδίων και σουλφιδίων έχουν χρησιμοποιηθεί το NO και το O₂.

Προσδιορισμός των χημικών χαρακτηριστικών των στερεών καταλυτών

Χημική σύσταση των καταλυτών

Έως τώρα ασχοληθήκαμε με τον προσδιορισμό των “γεωμετρικών” χαρακτηριστικών των στερεών καταλυτών, δηλαδή με τον προσδιορισμό του όγκου των πόρων, της ειδικής επιφάνειας, της κατανομής του μεγέθους των πόρων, της διασποράς και της δραστικής επιφάνειας των στηριγμένων νανοσωματιδίων. Την κατάλυση όμως ενδιαφέρει παράλληλα η χημική σύσταση των καταλυτών, αλλά και τα “χημικά χαρακτηριστικά” των καταλυτών, ιδίως των επιφανειών τους, τα οποία θα εξειδικεύσουμε σε λίγο. Ας αρχίσουμε με τη χημική σύσταση.

Είναι απολύτως απαραίτητο να γνωρίζουμε κάθε φορά την ακριβή χημική σύσταση ενός καταλύτη, αν θέλουμε να κάνουμε αξιόπιστη αξιολόγηση της καταλυτικής του συμπεριφοράς. Υπάρχουν αρκετοί λόγοι γι’ αυτό. Θα υπενθυμίσουμε τους πιο σημαντικούς: Σε πολλές περιπτώσεις στηριγμένων καταλυτών ευγενών μετάλλων οι καταλύτες περιέχουν σε πολύ μικρή αναλογία τη δραστική φάση (π.χ., 0,85% κ.β. Pt, 0,15% κ.β. Re). Εδώ εξαιρετικά μικρές μεταβολές στην περιεκτικότητα σε δραστικό μέταλλο μπορεί να μεταβάλλουν σημαντικά την καταλυτική συμπεριφορά.

Σε άλλες περιπτώσεις οι βιομηχανικοί φορείς, που μπορεί να παράγονται από φυσικές πρώτες ύλες, είναι ενδεχόμενο να περιέχουν προσμίξεις που είναι καταστροφικές για την καταλυτική συμπεριφορά και γι’ αυτό πρέπει να απομακρύνονται σε κάποιο βαθμό. Για παράδειγμα, προσμίξεις αλκαλίων και αλκαλικών γαιών στην αλουμίνα προκαλούν μείωση της ειδικής της επιφάνειας, ενώ, αντίθετα, σε μικρές συγκεντρώσεις τη σταθεροποιούν.

Επιπλέον, σε πάρα πολλούς καταλύτες περιέχονται σταθεροποιητές ή ενισχυτές η σχετικά μικρή συγκέντρωση των οποίων επηρεάζει σημαντικά την καταλυτική συμπεριφορά. Ακόμη η σύσταση ενός στερεού καταλύτη μπορεί για διάφορους λόγους που σχετίζονται με τη μέθοδο παρασκευής και τα χρησιμοποιούμενα αντιδραστήρια να μην είναι ακριβώς αυτή που έχουμε σχεδιάσει. Τέλος, η έκθεση των καταλυτών στο περιβάλλον της αντίδρασης προκαλεί σχεδόν πάντοτε, για διάφορους λόγους, αλλαγές στη χημική τους σύσταση.

Για τη στοιχειακή ανάλυση των στερών καταλυτών χρησιμοποιούμε διάφορες τεχνικές, τις οποίες διαιρούμε σε δύο κατηγορίες. Σ' εκείνες που προϋποθέτουν διαλυτοποίηση του καταλύτη (π.χ. *φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης, φασματοφωτομετρία εκπομπής με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα, φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους* κ.α.) και, εκείνες που δεν απαιτούν διαλυτοποίηση του δείγματος (π.χ. *φθορισμός ακτινών-X, ηλεκτρονική μικροανάλυση* κ.α.). Περισσότερες πληροφορίες για τις τεχνικές αυτές, με τις οποίες δεν θα ασχοληθούμε, μπορείτε να αντλήσετε από βιβλία ενόργανης χημικής ανάλυσης.

Ταυτοποίηση στηριγμένων (ή μη) φάσεων / προσδιορισμός δομικών χαρακτηριστικών τους

Ίσως το πιο σημαντικό πρόβλημα που πρωτίστως απασχολεί τη βασική καταλυτική έρευνα είναι η διερεύνηση της “*φύσης*” και της “*λειτουργίας*” των δραστικών θέσεων. Επειδή ο πρώτος όρος είναι πολύ γενικός χρειάζεται να τον προσεγγίσουμε λίγο καλλίτερα. Όπως αναφέραμε στο δεύτερο και τρίτο κεφάλαιο, στην ομογενή κατάλυση γνωρίζουμε τη δομή του καταλύτη σε μοριακό επίπεδο. Γνωρίζουμε επίσης σε μοριακό επίπεδο τον τρόπο που αυτός λειτουργεί. (Δείτε, για παράδειγμα, τους καταλυτικούς κύκλους στα κεφάλαια 2 και 3).

Αντίθετα, μια δραστική θέση στην επιφάνεια κάποιου στερεού καταλύτη μπορεί να είναι διάφορα πράγματα. Για παράδειγμα, σ' ένα μεταλλικό καταλύτη θα μπορούσε να είναι ένα άτομο μετάλλου στην επιφάνεια ή μια ομάδα γειτονικών επιφανειακών ατόμων με ιδιαίτερη διευθέτηση στο χώρο. Στη δεύτερη περίπτωση θα μας ενδιέφερε *η κρυσταλλική δομή* η οποία περιγράφει αυτή τη διευθέτηση, έστω στο εσωτερικό των μεταλλικών σωματιδίων.

Όπως έχουμε ήδη αναφέρει, μπορούμε να προσδιορίσουμε, την κρυσταλλική δομή ενός στερεού με περίθλαση ακτινών-X, υπό την προϋπόθεση ότι εξετάζουμε σωματίδια με νανοκρυσταλλίτες μεγαλύτερους από 4 nm. Χρησιμοποιούμε συχνά την τεχνική αυτή για την ταυτοποίηση της κρυσταλλικής δομής φορέων και δραστικών φάσεων. Έτσι με την τεχνική αυτή ταυτοποιούμε την κρυσταλλική δομή ενός φορέα, για παράδειγμα $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, που αφού τον παρασκευάσαμε στο εργαστήριο, επιθυμούμε να τον χρησιμοποιήσουμε για τη σύνθεση ενός στηριγμένου καταλύτη.

Στις περισσότερες, ωστόσο, περιπτώσεις, οι στερεές φάσεις από τις οποίες αποτελείται κάποιος καταλύτης, ιδιαιτέρως εκείνες επάνω στις οποίες εδράζονται οι δραστικές θέσεις, δεν μπορούν να ταυτοποιηθούν για έναν ή περισσότερους από τους ακόλουθους τρεις λόγους:

- (α) Είναι άμορφες,
- (β) τα σωματίδια τους περιέχουν νανοκρυσταλλίτες με μέγεθος μικρότερο από 4 nm και
- (γ) η περιεκτικότητά τους στον καταλύτη είναι μικρότερη από 1% κ.β.

Ο τρίτος λόγος ισχύει κυρίως για πολύ ακριβά στηριγμένα ευγενή μέταλλα καθώς και για ορισμένες περιπτώσεις ακριβών ενισχυτών. Στις περιπτώσεις αυτές προσεγγίζουμε τις στερεές φάσεις, κυρίως τη δραστική φάση και τη φάση του ενισχυτή, χρησιμοποιώντας κατά τρόπο εντελώς συμπληρωματικό διάφορες μεθόδους, ακόμη και με εντελώς διαφορετική φυσικοχημική βάση, ακολουθώντας ταυτόχρονα δυο στρατηγικές.

Ακολουθώντας την πρώτη χρησιμοποιούμε κάθε ιδιαίτερη τεχνική για τον προσδιορισμό ενός, δύο χαρακτηριστικών της φάσης και κατόπιν προσεγγίζουμε τη φάση “συνθέτοντας” αυτά τα χαρακτηριστικά. Για παράδειγμα τέτοια χαρακτηριστικά μπορεί να είναι ο αριθμός οξείδωσης του δραστικού ιόντος, η συμμετρία του, ο τρόπος που συνδέεται με γειτονικά άτομα για να σχηματίσει μια ιδιαίτερη ομάδα ατόμων που είναι ενδεχομένως η δραστική θέση κ.ο.κ.

Ακολουθώντας τη δεύτερη στρατηγική επιδιώκουμε να προσεγγίσουμε μια συγκεκριμένη φάση που ενδεχομένως σχηματίζεται σε κάποιο στάδιο παρασκευής του καταλύτη, επιχειρώντας να συνθέσουμε αυτή τη φάση και να συγκρίνουμε κατά τρόπο εμπειρικό φυσικοχημικά χαρακτηριστικά της (όπως αυτά προσδιορίζονται με τη χρήση διαφόρων τεχνικών) με τα αντίστοιχα του καταλύτη. Τα παραπάνω ίσως γίνουν περισσότερο χειροπιαστά όταν αναφέρουμε τις τεχνικές που συνήθως χρησιμοποιούμε καθώς και το τι επιδιώκουμε με κάθε μία από αυτές παρέχοντας και ορισμένα παραδείγματα συμπληρωματικής χρησιμοποίησης τους.

Φασματοσκοπία υπερύθρου

Ας ξεκινήσουμε με τη **φασματοσκοπία υπερύθρου (IR)** που, όπως γνωρίζετε, αξιοποιεί την απορρόφηση της ακτινοβολίας από την ύλη, η οποία στην περιοχή αυτή οφείλεται σε μεταπτώσεις ανάμεσα σε διάφορες **δονητικές στάθμες**. Η γνωστή μας τεχνική της ανάμειξης των μικροτεμαχιδίων του δείγματος με μικροτεμαχίδια KBr, τα οποία δεν απορροφούν, και της συμπίεσης του μίγματος για τη δημιουργία ενός δισκίου, το οποίο καθώς είναι αραιό σε δείγμα επιτρέπει μέρος της ακτινοβολίας να το διαπερνά, μπορεί να εφαρμοσθεί για το χαρακτηρισμό στερών καταλυτών.

Μια μονοχρωματική δέσμη διαπερνά το δισκίο και η έντασή της συγκρίνεται με την αρχική της ένταση. Μεταβάλλοντας το μήκος κύματος της αρχικής δέσμης μπορούμε να παρατηρήσουμε κορυφές απορρόφησης σε συγκεκριμένες συχνότητες και να καταγράψουμε έτσι το αντίστοιχο φάσμα. Τις τελευταίες δεκαετίες αναπτύχθηκε ένας νέος τύπος φασματοφωτομετρών υπερύθρου γνωστός ως **FT-IR**. Σ’ αυτά το δείγμα ακτινοβολείται με πολυχρωματική δέσμη υπέρυθρης ακτινοβολίας και οι όποιες απορροφήσεις στα διάφορα μήκη κύματος προσδιορίζονται με μαθηματική επεξεργασία του φάσματος που λαμβάνεται

με αυτόν τον τρόπο. Η τεχνική αυτή παρέχει τη δυνατότητα να καταγράψουμε το φάσμα ενός δείγματος πάρα πολλές φορές σε μικρό χρόνο. Αθροίζοντας τέτοια φάσματα (αυτό γίνεται αυτόματα) μπορούμε να πάρουμε ένα φάσμα με πολύ βελτιωμένο λόγο “σήματος προς θόρυβο”, επομένως μπορούμε να διακρίνουμε, πλέον, ακόμη και ασθενείς απορροφήσεις.

Οι τεχνικές διαπερατότητας (IR) που σκιαγραφήσαμε προηγουμένως μπορούν να εφαρμοσθούν όταν το δείγμα δεν απορροφά πολύ ισχυρά την υπέρυθη ακτινοβολία και όταν το μέγεθος των μικροτεμαχιδίων είναι μικρότερο από το μήκος κύματος της υπέρυθρης ακτινοβολίας, οπότε θα έχουμε μικρή απώλεια της διερχόμενης ακτινοβολίας λόγω σκέδασης. Η δεύτερη απαίτηση δεν ικανοποιείται συνήθως στην εγγύς υπέρυθη περιοχή (1-2,5 μm), ενώ ικανοποιείται συνήθως στη μέση (2,5-25μm) και άπω-υπέρυθη περιοχή(25μm-0,5cm).

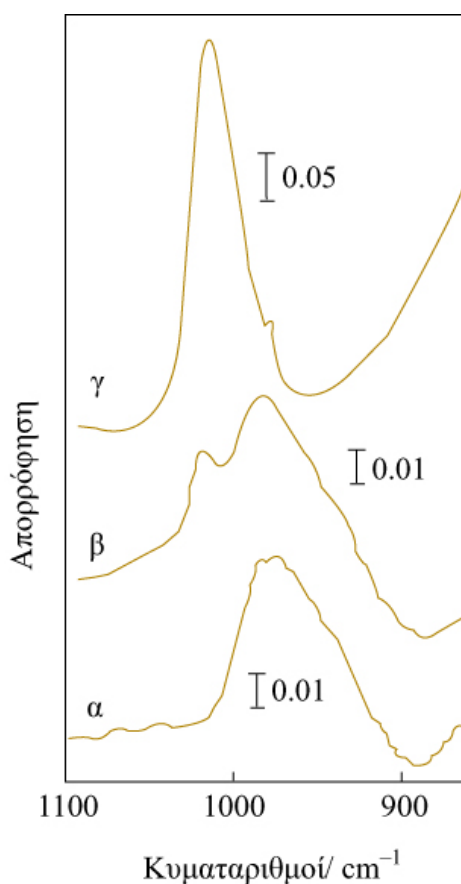
Προσπαθώντας να ξεπεράσουμε το πρόβλημα για την πρώτη περίπτωση χρησιμοποιούμε την τεχνική της διάχυτης ανάκλασης (DRS ή DRIFTS). Η τεχνική αυτή μπορεί να εφαρμοσθεί για να μελετήσουμε καταλυτικά δείγματα σε μορφή σκόνης (μέσα σε κατάλληλη κυψελίδα) ή σε μορφή δισκίου. Το δείγμα ακτινοβολείται συνήθως με διάχυτο φως. Το διάχυτα ανακλώμενο φως συγκρίνεται με εκείνο που ανακλάται από ένα δείγμα αναφοράς επιλεγμένο κατάλληλα, ώστε να μην απορροφά καθόλου στη φασματική περιοχή που μελετάμε. Ο λόγος των δύο εντάσεων ορίζεται ως ανακλαστικότητα “άπειρου” πάχους, R_{∞} , όταν το πάχος του δείγματος είναι αρκετά χιλιοστά, ώστε να μην το διαπερνά η ακτινοβολία. Το ίδιο βεβαίως ισχύει και για το δείγμα αναφοράς. Στην περίπτωση αυτή η συνάρτηση $F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}}$

αντιστοιχεί στην απορροφητικότητα των φασμάτων απορρόφησης. Επομένως μπορούμε, κατ’ αρχήν, να ερμηνεύουμε με τον ίδιο τρόπο φάσματα IR, FT-IR η DRIFTS.

Ας δώσουμε τώρα ένα μόνο παράδειγμα εφαρμογής της φασματοσκοπίας υπέρυθρου από τα εκατοντάδες, αν όχι χιλιάδες, που μπορεί να αλιεύσει κανείς από τη βιβλιογραφία. Αφορά τη φασματοσκοπία FT-IR και δύο καταλύτες πεντοξειδίου του βαναδίου σε $TiO_2 (V_2O_5/TiO_2)$ με την ίδια περιεκτικότητα σε V_2O_5 . Δείτε προσεκτικά το Σχήμα 13.1.

Ο πρώτος καταλύτης έχει παρασκευασθεί με την τεχνική του υγρού εμποτισμού, ενώ ο δεύτερος με την τεχνική της εναπόθεσης σε ισορροπία - διήθηση. Και στα δύο φάσματα υπάρχει μια ευρεία ζώνη απορρόφησης με μέγιστο στα 980 cm^{-1} , ενώ στο φάσμα του πρώτου καταλύτη υπάρχει, επιπλέον, και μια κορυφή στα 1020 cm^{-1} . Όπως μπορεί να διαπιστώσει κανείς από τη βιβλιογραφία ή καταγράφοντας το φάσμα του καθαρού-κρυσταλλικού V_2O_5 (πρότυπη ένωση για την περίπτωσή μας), η κορυφή στα 1020 cm^{-1} οφείλεται στη δόνηση του δεσμού $V=O$ στο V_2O_5 , όταν αυτό είναι κρυσταλλικό. Μπορούμε επομένως να συμπεράνουμε ότι στον πρώτο καταλύτη σχηματίστηκαν και μικροί κρυσταλλίτες V_2O_5 , μη

ανιχνεύσιμοι με περίθλαση ακτίνων-X, ενώ στον δεύτερο δεν σχηματίστηκαν.



Σχήμα 13.1. Φάσματα FT – IR καταλυτών V_2O_5/TiO_2 , που έχουν παρασκευαστεί με τη μέθοδο της εναπόθεσης σε ισορροπία – διήθηση (α) και του υγρού εμποτισμού (β) που περιέχουν 3,6% κ.β. V_2O_5 . Το (γ) είναι το αντίστοιχο φάσμα κρυσταλλικού V_2O_5 .

Η ευρεία ζώνη απορρόφησης στα 980 cm^{-1} , που είδαμε στα φάσματα και των δύο καταλυτών, αποδίδεται από διάφορους ερευνητές σε δόνηση του δεσμού $V=O$, αλλά σε βαναδικά είδη που σχηματίζουν ένα μονόστρωμα πάνω στην επιφάνεια του φορέα. Αυτό επιβεβαιώνεται από το ότι παρατηρούμε αυτή την κορυφή για καταλύτες V_2O_5/TiO_2 με πολύ μικρή περιεκτικότητα στηριγμένου βαναδίου, όπου με τη βοήθεια άλλων τεχνικών διαπιστώνεται ο σχηματισμός μονοστρώματος. Έτσι η φασματοσκοπία FT-IR έδειξε ότι όταν ακολουθούμε τη μέθοδο της εναπόθεσης σε ισορροπία-διήθηση για να αποθέσουμε βανάδιο που αντιστοιχεί σε 3,6%κ.β. V_2O_5 πετυχαίνουμε να αποθέσουμε το V_2O_5 μονοστρωματικά αυξάνοντας τη “βαναδική επιφάνεια”. Επιπλέον, η μετατόπιση της κορυφής από τα 1020 στα 980 cm^{-1} μπορεί να υποδεικνύει αλλαγή της δομής των βαναδικών ειδών από τετραεδρική στο κρυσταλλικό V_2O_5 σε οκταεδρική στα επιφανειακά μονοστρωματικά είδη.

Είδατε, λοιπόν, πως με την υπέρυθη φασματοσκοπία και αξιοποιώντας την κορυφή κάποιας μορφής δόνησης για το δεσμό $V=O$ προσεγγίσαμε κάπως καλλίτερα τα στηριγμένα είδη της δραστηκής φάσης διερευνώντας την επίδραση του τρόπου παρασκευής.

Φασματοσκοπία Laser–Raman

Μια πολύ σημαντική τεχνική χαρακτηρισμού στερεών καταλυτών είναι η *φασματοσκοπία Laser–Raman*. Στο δείγμα προσπίπτει ακτινοβολία laser, τα φωτόνια της οποίας σκεδάζονται από τα μόρια ή τα σωματίδια του δείγματος είτε ελαστικά, οπότε εξέρχονται στην ίδια συχνότητα, είτε ανελαστικά, οπότε ανταλλάσσουν ενέργεια με τους στόχους εξερχόμενα σε μεγαλύτερες ή μικρότερες συχνότητες, συμμετρικές πάντως σε σχέση με τη συχνότητα των εξερχόμενων φωτονίων που υπέστησαν ελαστική σκέδαση. Όλα τα σκεδαζόμενα φωτόνια παρατηρούνται υπό γωνία σε σχέση με την προσπίπτουσα ακτινοβολία.

Τα φωτόνια που εξέρχονται σε μικρότερες συχνότητες έχασαν ενέργεια, επειδή συγκρούστηκαν με μη διεγερμένα “μόρια” τα οποία διέγειραν σε υψηλότερες στάθμες δόνησης. Αντίθετα τα φωτόνια που εξέρχονται σε μεγαλύτερες συχνότητες συγκρούστηκαν με διεγερμένα “μόρια” σε διάφορες δονητικές στάθμες τα οποία κατά τη σύγκρουση αποδιηγείρονται παρέχοντας τις αντίστοιχες ενέργειες στα σκεδαζόμενα φωτόνια. Επομένως, αν και η φασματοσκοπία Laser–Raman είναι φασματοσκοπία σκέδασης, τα φάσματα της αντιστοιχούν σε ενεργειακές διαφορές ανάμεσα σε στάθμες δόνησης. Αντιστοιχούν συνεπώς στα φάσματα υπερύθρου. Όμως οι εντάσεις των κορυφών Laser–Raman εξαρτώνται από την αλλαγή της πολωσιμότητας εξαιτίας της δόνησης. Έτσι δεσμοί με ομοιοπολικό χαρακτήρα μας δίνουν έντονες κορυφές στα φάσματα Laser – Raman, ενώ δεσμοί με ιοντικό χαρακτήρα, όπου η δόνηση μεταβάλλει τη διπολική ροπή, μας δίνουν έντονες απορροφήσεις στα φάσματα IR, FT-IR ή DRIFTS. Υπό την έννοια αυτή οι φασματοσκοπίες που περιγράψαμε στο προηγούμενο τμήμα και η τεχνική Laser – Raman είναι συμπληρωματικές.

Η τεχνική Laser – Raman χρησιμοποιείται συχνά για το χαρακτηρισμό στερεών καταλυτών. Το βάθος ανάλυσης της μεθόδου είναι γύρω στα 200 Å. Δεν θα μπορούσε επομένως να χαρακτηριστεί ως επιφανειακή τεχνική. Μπορούμε εύκολα να καταγράψουμε φάσματα στερεών στην περιοχή $50\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$, ακόμη και σε υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες ή ακόμη και κατά τη διάρκεια της διεξαγωγής της καταλυτικής διεργασίας (in situ).

Ας δούμε ένα παράδειγμα εφαρμογής της φασματοσκοπίας Laser–Raman στο χαρακτηρισμό στερεών καταλυτών. Αφορά δύο στηριγμένους μολυβδαινικούς καταλύτες που παρασκευάστηκαν με την τεχνική της εναπόθεσης σε ισορροπία-διήθηση, αλλά σε δύο διαφορετικές τιμές pH (3,9 και 6,3) και συγκεντρώσεις μολυβδαινίου στο διάλυμα εμποτισμού. Με τον τρόπο αυτό εναποτέθηκε η ίδια ποσότητα μολυβδαινίου στην επιφάνεια του φορέα ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), περίπου 11% κ.β. εκπεφρασμένο σε MoO_3 . Μετά την εναπόθεση και την ξήρανση τα δείγματα θερμάνθηκαν στους 500°C για 5 ώρες, προκειμένου να σταθεροποιηθεί η στηριγμένη μολυβδαινική φάση.

Επειδή ήταν γνωστό από τη βιβλιογραφία ότι στο pH=3,9 επικρατούν στο διάλυμα εμποτισμού τα $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ ιοντικά είδη στα οποία το Mo(vi) βρίσκεται σε οκταεδρική συμμετρία, ενώ στο pH=6,3 επικρατούν τα μονομερή μολυβδαινικά είδη όπου το Mo(vi) βρίσκεται σε τετραεδρική συμμετρία, βασικό στόχο της μελέτης αποτελούσε η διερεύνηση της επίδρασης του pH της εναπόθεσης στα χαρακτηριστικά της επιτυγχανόμενης στηριγμένης μολυβδαινικής φάσης μετά τη θέρμανση των καταλυτών στους 500°C.

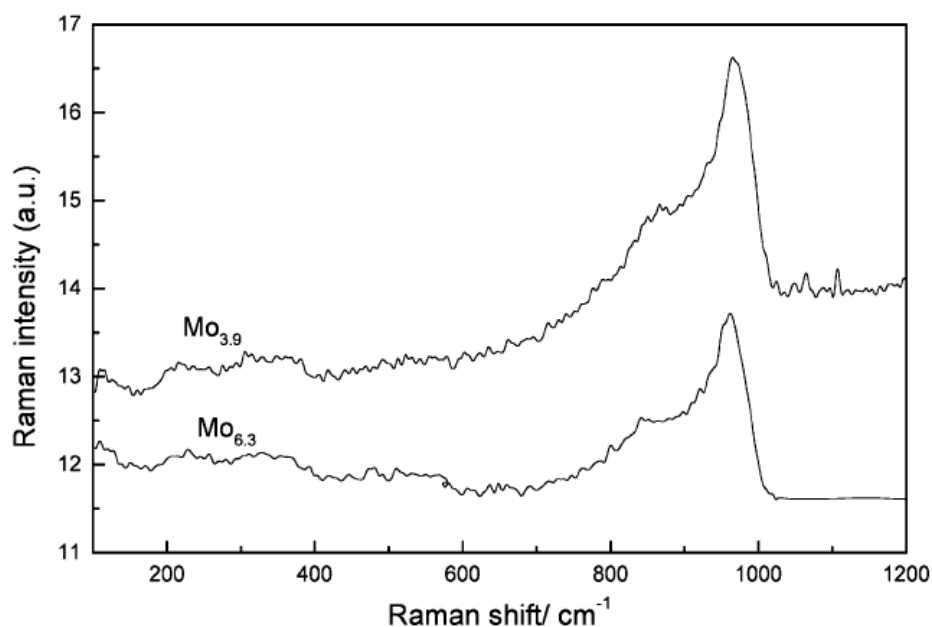
Βασικά ερωτήματα ήτα τα ακόλουθα:

(α) θα υπήρχε όντως κάποια επίδραση την οποία δεν θα μπορούσε να εξαφανίσει η θέρμανση;

(β) εάν ναι, σε τι θα διέφεραν οι στηριγμένες φάσεις;

(γ) ποια από τις δύο θα ήταν πιο δραστική για μια συγκεκριμένη αντίδραση και γιατί;

Με τη φασματοσκοπία Laser-Raman θα μπορούσαμε να διερευνήσουμε τα δύο πρώτα ερωτήματα. Από τη βιβλιογραφία ήταν γνωστό ότι στηριγμένες δισδιάστατες νησίδες αποτελούμενες από μονομερή τετραεδρικά μολυβδαινικά είδη, MoO_4^{2-} , παρέχουν δύο χαρακτηριστικές κορυφές Laser-Raman στα 320 και 940 cm^{-1} , ενώ στηριγμένες νησίδες που αποτελούνται από πολυμερή οκταεδρικά μολυβδαινικά είδη, $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, παρέχουν τρεις χαρακτηριστικές κορυφές στα 360, 970 και 220 cm^{-1} . Επιπλέον, από τη βιβλιογραφία ήταν γνωστό ότι το κρυσταλλικό MoO_3 παρέχει μια κορυφή στα 820 cm^{-1} , αρκετά έντονη και οξεία.

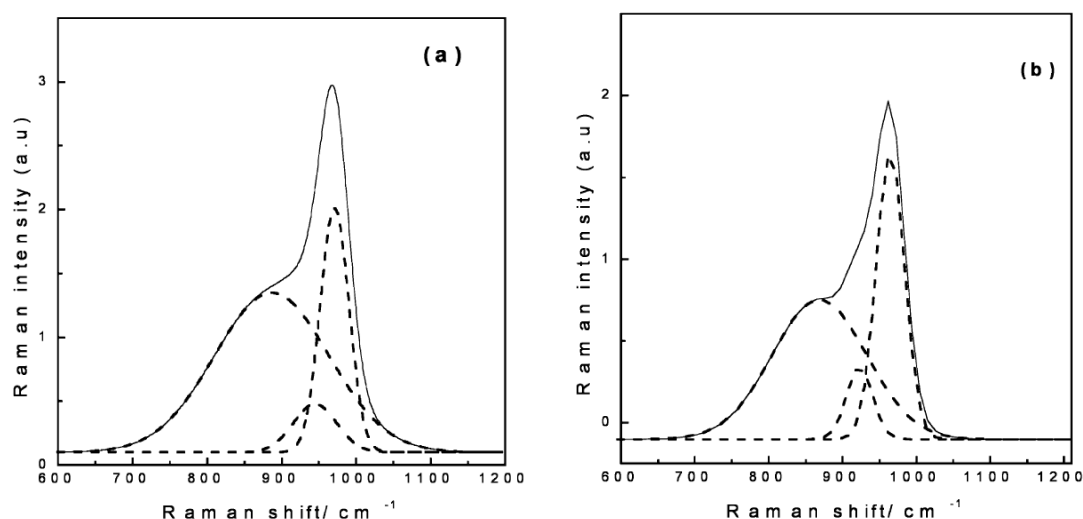


Σχήμα 13.2 Φάσματα Laser-Raman δυο μολυβδαινικών καταλυτών που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της εναπόθεσης σε ισορροπία-διήθηση σε pH 3,9 και 6,3.

Επειδή όπως μπορείτε να δείτε στο Σχήμα 13.2 δεν παρατηρήθηκε αυτή η κορυφή για

κανέναν από τους δύο καταλύτες, προέκυψε εύκολα το συμπέρασμα ότι δεν σχηματίζονται νανοκρυσταλλίτες MoO_3 στην επιφάνεια του φορέα, ούτε καν μικροί νανοκρυσταλλίτες μη ανιχνεύσιμοι από την τεχνική της περίθλασης ακτίνων-Χ. Αυτό έμμεσα υποδεικνύει επίτευξη πολύ υψηλής διασποράς με τη στηριγμένη φάση να αποτελείται μόνον από σχεδόν δισδιάστατες νησίδες μονομερών ή πολυμερών μολυβδαινικών ειδών.

Επιπλέον, η προσεκτική μελέτη των φασμάτων Laser-Raman, η οποία περιλάμβανε και την αποσυνέλιξη μιας ευρείας σύνθετης ζώνης στην περιοχή $600\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ σε επιμέρους συνιστώσες κορυφές με τη βοήθεια H/Y (δείτε το Σχήμα 13.3) καθώς και την εμβαδομέτρηση των επιμέρους κορυφών, έδειξε ότι οι κορυφές στα 220 και 970 cm^{-1} ήταν σχετικά μεγαλύτερες στο δείγμα που είχε παρασκευασθεί σε $\text{pH}=3,9$, υποδεικνύοντας ότι στο δείγμα αυτό τα πολυμερή οκταεδρικά μολυβδαινικά είδη συνεισέφεραν πολύ περισσότερο στη στηριγμένη μολυβδινική φάση απ' ό,τι στο δείγμα που είχε παρασκευασθεί σε $\text{pH}=6,3$. Θα επιστρέψουμε στη διερεύνηση της στηριγμένης μολυβδινικής φάσης γι' αυτούς τους δύο καταλύτες καθώς θα εξετάσουμε τις δύο επόμενες τεχνικές.



Σχήμα 13.3 Αποσυνέλιξη της ευρείας σύνθετης ζώνης των φασμάτων Laser-Raman στην περιοχή $600\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ δυο μολυβδαινικών καταλυτών που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της εναπόθεσης σε ισορροπία-διήθηση σε pH 6,3 (a) και 3,9 (b)

Φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης στην περιοχή ορατού υπεριώδους

Όπως γνωρίζετε οι απορροφήσεις της ύλης στην ορατή περιοχή ($400 - 800\text{nm}$) καθώς και στη υπεριώδη περιοχή ($200 - 400\text{nm}$) του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος οφείλονται σε μεταβάσεις ηλεκτρονίων σε τροχιακά ή ζώνες με υψηλότερη ενέργεια. Υπενθυμίζουμε ότι οι ενεργειακές διαφορές ανάμεσα στις διάφορες ηλεκτρονιακές στάθμες είναι πολύ μεγαλύτερες από τις ενεργειακές διαφορές ανάμεσα στις στάθμες δόνησης. Επομένως αντιστοιχούν σε μεγαλύτερες συχνότητες και άρα σε μικρότερα μήκη κύματος. Έτσι, για παράδειγμα, η εγγύς

υπέριωτη περιοχή η οποία αντιστοιχεί στις μεγαλύτερες ενεργειακές διαφορές δόνησης καλύπτει την περιοχή 800-2500 nm. Τα σύγχρονα φασματοφωτόμετρα καλύπτουν την ορατή, την υπεριώδη και την εγγύς υπέρυθη περιοχή.

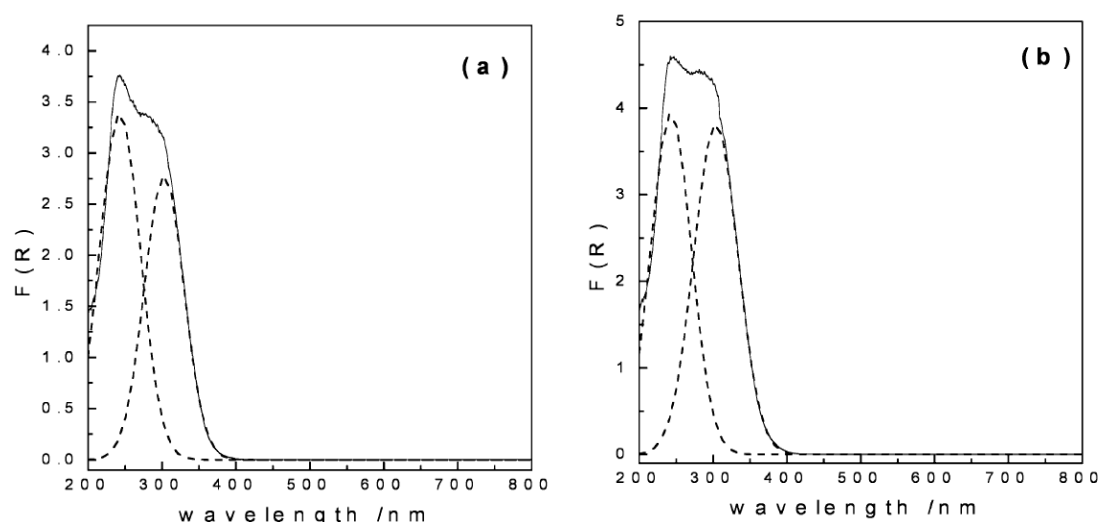
Στο πεδίο της ετερογενούς κατάλυσης η φασματοσκοπία στις παραπάνω περιοχές χρησιμοποιείται τόσο για τον έλεγχο της παρασκευής των στερεών καταλυτών όσο και για το χαρακτηρισμό τους. Για το χαρακτηρισμό αυτό χρησιμοποιούμε κατά κανόνα όχι την τεχνική της διαπερατότητας, αλλά την τεχνική της διάχυτης ανάκλασης την οποία παρουσιάσαμε στο προηγούμενο τμήμα (τεχνική DRS). Υπενθυμίζουμε ότι ακολουθώντας την τεχνική αυτή, η

συνάρτηση $F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}}$, που ονομάζεται συνάρτηση Kubelka-Munk, αντιστοιχεί

στην απορροφητικότητα των φασμάτων διαπερατότητας.

Ας επανέλθουμε τώρα στο προηγούμενο πρόβλημα διερεύνησης της στηριγμένης μολυβδαινικής φάσης δύο καταλυτών που είχαν παρασκευασθεί σε δύο διαφορετικές τιμές pH (3,9 και 6,3) του διαλύματος εμποτισμού και ας δούμε τι προέκυψε από τον χαρακτηρισμό τους με την τεχνική της διάχυτης ανάκλασης στην περιοχή ορατού-υπεριώδους.

Όπως μπορείτε να δείτε στο Σχήμα 13.4, στα φάσματα και των δύο δειγμάτων παρατηρήθηκε μια ευρεία ζώνη στην περιοχή 400-200nm η οποία αναλύθηκε με τη βοήθεια H/Y σε δύο συνιστώσες κορυφές, μια στα 244nm και μια άλλη στα 305nm.



Σχήμα 13.4 Φάσματα διάχυτης ανάκλασης δυο μολυβδαινικών καταλυτών που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της εναπόθεσης σε ισορροπία-διήθηση σε pH 6,3(a) και 3,9(b).

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία η πρώτη κορυφή δείχνει την παρουσία στηριγμένων νησίδων που αποτελούνται από μονομερή, τετραεδρικά μολυβδαινικά είδη, ενώ η δεύτερη την

παρουσία στηριγμένων νησίδων που αποτελούνται από πολυμερή, οκταεδρικά, μολυβδαινικά είδη. Επομένως και οι δύο καταλύτες περιέχουν στηριγμένες μολυβδαινικές νησίδες και των δυο κατηγοριών. Ωστόσο, ο υπολογισμός του λόγου, $F(R^\infty)_{305}/F(R^\infty)_{244}$, και στους δύο καταλύτες έδειξε ότι ο λόγος αυτός ήταν μεγαλύτερος στον καταλύτη που είχε παρασκευασθεί στο pH=3,9, υποδεικνύοντας αυξημένη συμμετοχή των στηριγμένων πολυμερών μολυβδαινικών νησίδων στον καταλύτη αυτό.

Βλέπετε, λοιπόν, ότι ο χαρακτηρισμός της στηριγμένης μολυβδαινικής φάσης με την τεχνική της διάχυτης ανάκλισης οδήγησε στο ίδιο ουσιαστικά αποτελέσματα με εκείνο της τεχνικής Laser-Raman, κάτι που αυξάνει την πιθανότητα να είναι τελικά ορθή η εικόνα που είχαμε ήδη σχηματίσει αναφορικά με την επίδραση του pH στα χαρακτηριστικά της στηριγμένης μολυβδαινικής φάσης.

Θερμοπρογραμματισμένη αναγωγή (TPR)

Μια πολύ δημοφιλής τεχνική χαρακτηρισμού στερεών καταλυτών είναι η *θερμοπρογραμματισμένη αναγωγή*. Ακολουθώντας αυτή την τεχνική διαβιβάζουμε συνεχώς σε κάποιο σωληνοειδή αντιδραστήρα που περιέχει το δείγμα ένα αέριο μίγμα αζώτου ή αργού με μικρή συγκέντρωση υδρογόνου (5% κ.ο.) αυξάνοντας με σταθερό ρυθμό τη θερμοκρασία και προσδιορίζοντας τη συγκέντρωση του υδρογόνου στην έξοδο. Αυτό μας επιτρέπει να υπολογίζουμε την ποσότητα του υδρογόνου που καταναλίσκεται για την αναγωγή των αναγωγίμων οξειδικών φάσεων ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Έτσι κατασκευάζουμε την καμπύλη θερμοπρογραμματισμένης αναγωγής για τον καταλύτη.

Θα επιχειρήσουμε να δείξουμε πως αξιοποιούνται τέτοιου είδους καμπύλες, που είναι εν γένει αρκετά περίπλοκες, με τη βοήθεια εντελώς υποθετικών περιπτώσεων και ξεκινώντας από τις πιο απλές. Ας υποθέσουμε ότι έχουμε ένα οξείδιο ενός μετάλλου, Me_zO_x , το οποίο δεν ανάγεται στην περιοχή θερμοκρασιών που διεξάγεται στο πείραμα θερμοπρογραμματισμένης αναγωγής (π.χ. στην περιοχή 100-1000°C). Στην περιοχή αυτή θα βλέπατε μόνο την “ευθεία βάσης”, δηλαδή μια ευθεία στο “μηδέν” του άξονα “ποσότητα καταναλισκόμενου υδρογόνου”(τεταγμένη) και παράλληλη προς τον άξονα της “θερμοκρασίας”(τετμημένη). Θα βγάzaτε επομένως το συμπέρασμα ότι το οξείδιο στην περιοχή αυτή δεν ανάγεται. Αυτό πρακτικά συμβαίνει με ορισμένα οξείδια που χρησιμοποιούμε ως φορείς(π.χ., $\gamma-Al_2O_3$, $\alpha-Al_2O_3$, SiO_2 , TiO_2).

Ας υποθέσουμε τώρα ότι έχετε κάποιο οξείδιο που το μεταλλικό ιόν του έχει σθένος “ένα”, Me_2O , το οποίο ανάγεται στην περιοχή 300-320°C. Αν ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας είναι αρκετά βραδύς ώστε να ολοκληρώνεται η αντίδραση ($Me_2O+H_2 \rightarrow 2Me + H_2O$), θα βλέπατε μια κορυφή στην περιοχή αυτή (που θα οφειλόταν στην αναγωγή $Me^{1+} \rightarrow Me^0$) και

την ευθεία βάσης στις υπόλοιπες θερμοκρασίες (100-300°C και 320-1000°C). Μάλιστα μετά από κατάλληλη βαθμονόμηση το εμβαδόν κάτω από την κορυφή παρέχει την ποσότητα του αναθέντος οξειδίου. Τυπικό παράδειγμα ενός τέτοιου οξειδίου είναι το Cu_2O .

Υποθέστε τώρα ότι έχετε κάποιο οξείδιο με το μέταλλο σε αριθμό οξειδωσης “δύο”, MeO . Αν αυτό το οξείδιο μπορούσε να αναθεί πλήρως, υφιστάμενο διαδοχική αναγωγή ($\text{Me}^{2+} \rightarrow \text{Me}^{1+}$ και $\text{Me}^{1+} \rightarrow \text{Me}^0$), θα παίρναμε δύο κορυφές με την πρώτη, χαμηλή θερμοκρασία, να αντιστοιχεί στην αναγωγή από “δύο” σε “ένα” και τη δεύτερη, υψηλότερη θερμοκρασία, στην αναγωγή από “ένα” σε “μηδέν”. Μάλιστα στην περίπτωση αυτή τα εμβαδά κάτω από τις δύο κορυφές θα ήταν ακριβώς τα ίδια.

Αν όμως είχατε ένα οξείδιο όπου το μέταλλο μπορούσε να βρεθεί στους αριθμούς οξειδωσης “τρία”, “δύο” και “μηδέν”, όπως για παράδειγμα το “ Co_2O_3 ” τότε θα παίρνατε πάλι δύο κορυφές, αλλά η δεύτερη, που αντιστοιχεί στη μεταβολή “δύο”→“μηδέν” θα είχε διπλάσιο εμβαδόν από την πρώτη, αφού θα χρειαζόμαστε τη διπλάσια ποσότητα υδρογόνου για την πραγματοποίησή της. Και στις δύο παραπάνω περιπτώσεις η απόσταση ανάμεσα στις δύο κορυφές εξαρτάται από το πόσο ευκολότερα γίνεται η πρώτη αναγωγή σε σχέση με τη δεύτερη. Υπάρχουν περιπτώσεις που η απόσταση είναι τόσο μικρή ώστε οι κορυφές να μην ξεχωρίζουν εύκολα και να χρειάζεται ειδικό υπολογιστικό πρόγραμμα για την αποσυνέλιξή τους. Αντιλαμβάνεστε ότι αν είχατε μια στερεά φάση όπου το μέταλλο, για παράδειγμα κάποιο στοιχείο μετάπτωσης, μπορούσε να περάσει από τρεις αριθμούς οξειδωσης, εκτός από το μηδέν, θα παίρνατε τρεις κορυφές κ.ο.κ.

Ας δούμε τώρα μια πιο ρεαλιστική περίπτωση. Αφορά κάποιο οξειδικό καταλύτη με τον φορέα να μην ανάγεται στην περιοχή των 100-1000°C και με τη στηριγμένη φάση να αποτελείται από διαφορετικές φάσεις του δραστικού στοιχείου, που προέκυψαν μετά την εναπόθεση, την ξήρανση και τη θέρμανση στον αέρα. Υποθέτουμε, επιπλέον, ότι το δραστικό στοιχείο, έστω Cu , μπορεί να βρεθεί σε τρεις οξειδωτικές βαθμίδες, +2, +1, 0.

Αντιλαμβάνεστε ότι αν στην επιφάνεια του φορέα είχαν σχηματισθεί μόνο στηριγμένα σωματίδια του Cu_2O , θα παίρνατε μια μόνο κορυφή αναγωγής που θα μπορούσατε να συγκρίνετε, αναφορικά με τη θερμοκρασία εμφάνισής της, με την κορυφή που παίρνετε για το μη στηριγμένο Cu_2O . Επιπλέον, το εμβαδόν κάτω από τη κορυφή θα έπρεπε να αντιστοιχεί στην ποσότητα του στηριγμένου Cu^{1+} . Αν είναι μικρότερο, θα πρέπει να βγάλετε το συμπέρασμα ότι ένα μέρος του στηριγμένου Cu^{1+} δεν βρίσκεται υπό μορφή στηριγμένων σωματιδίων Cu_2O που απλώς επικάθονται στην επιφάνεια του φορέα, αλλά ότι βρίσκεται πολύ καλά διεσπαρμένο αλληλεπιδρώντας τόσο ισχυρά με το φορέα ώστε να μην μπορεί να αναθεί. Μπορείτε να αρχίσετε να φαντάζεστε ότι αυτά τα ιόντα Cu^{1+} έχουν σχηματίσει κάποιο επιφανειακό σύμπλοκο με τα επιφανειακά οξυγόνα του φορέα ή ότι έχουν εισέλθει

στο εσωτερικό του φορέα καλύπτοντας κατιονικά κενά. Το τι ακριβώς συμβαίνει θα μπορούσε κανείς να το διερευνήσει χρησιμοποιώντας, κατά τρόπο συμπληρωματικό, και άλλες τεχνικές, ορισμένες από τις οποίες έχουμε ήδη αναπτύξει. Ας συνεχίσουμε όμως με το υποθετικό μας παράδειγμα.

Αν στην καμπύλη θερμοπρογραμματισμένης αναγωγής παρατηρούσαμε δύο κορυφές με το ίδιο εμβαδόν, θα μπορούσαμε, κατ' αρχήν, να σκεφτούμε ότι στην επιφάνεια του φορέα είχαν σχηματισθεί στηριγμένα σωματίδια Cu_2O , ενώ αν η δεύτερη κορυφή είχε μεγαλύτερο εμβαδόν από την πρώτη, θα μπορούσαμε να σκεφτούμε ότι στην επιφάνεια του φορέα είχαν σχηματισθεί στηριγμένα σωματίδια τόσο Cu_2O όσο και CuO . Αν παρατηρούσαμε ότι οι κορυφές αυτές ήταν μετατοπισμένες σε χαμηλότερες θερμοκρασίες ανάγωγής σε σχέση προς τις αντίστοιχες κορυφές ενός μη στηριγμένου μίγματος αναφοράς $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$, αυτό θα μπορούσε να αποδοθεί στο ότι τα στηριγμένα σωματίδια έχουν σχετικά μικρό μέγεθος, επομένως υψηλό λόγο επιφάνειας προς όγκο, κάτι που διευκολύνει την υδρογόνωση τους που προφανώς ξεκινάει από την επιφάνεια τους.

Αν, αντίθετα παρατηρούσαμε της κορυφές αυτές σε υψηλότερες θερμοκρασίες, πάντα σε σχέση με εκείνες για ένα μη στηριγμένο μείγμα $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$, θα μπορούσαμε να σκεφτούμε ότι τα στηριγμένα σωματίδια Cu_2O και CuO αλληλεπιδρούν τόσο έντονα με το φορέα ώστε να παρεμποδίζεται η αναγωγή τους. Παρά το ότι τα παραπάνω δεν εξαντλούν όλες τις εναλλακτικές εκδοχές του υποθετικού μας παραδείγματος, παρέχουν μια πρώτη εικόνα των δυνατοτήτων της τεχνικής της θερμοπρογραμματισμένης αναγωγής στη διερεύνηση των στερεών φάσεων, κυρίων των στηριγμένων, ενός καταλύτη.

Επιφανειακή ανάλυση

Θα συνεχίσουμε το χαρακτηρισμό των στερεών καταλυτών με την εντελώς συνοπτική παρουσίαση, η απλή απαρίθμηση, τεχνικών που συνδέονται με εξαιρετικά μικρό βάθος ανάλυσης, επομένως τεχνικών που μας βοηθάνε να κάνουμε επιφανειακή ανάλυση. Τι εννοούμε όμως με τον όρο αυτό; Εννοούμε πρώτα απ' όλα στοιχειακή ανάλυση σε όσο γίνεται μικρότερο βάθος έτσι που τελικά να μπορούμε να μιλάμε για τη χημική σύσταση της επιφάνειας. Αυτό, όπως είδαμε, θα μπορούσε να γίνει με την εφαρμογή της **φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-X (XPS)** καθώς και ορισμένων άλλων τεχνικών, όπως η **φασματοσκοπία ηλεκτρονίων Auger (AES)**, η **φασματομετρία σκεδαζόμενων ιόντων (ISS)** και η **φασματομετρία μάζας δευτερογενών ιόντων (SIMS)**. Εννοούμε επίσης ανάλυση της “κρυσταλλικής δομής”, αν πρόκειται για κρυσταλλική φάση, σε τόσο μικρό βάθος, ώστε να μπορούμε να μιλάμε για **επιφανειακή δομή**. Αυτή μας πληροφορεί για τις σχετικές θέσεις των ατόμων στην επιφάνεια και τις μεταξύ τους αποστάσεις. Για τη διερεύνηση της επιφανειακής δομής χρησιμοποιούμε συχνά την τεχνική της **περίθλασης ηλεκτρονίων**

χαμηλής ενέργειας (LEED) η οποία στηρίζεται στην ίδια αρχή με την περίθλαση ακτίνων-X.

Προσδιορισμός του σχετικού πληθυσμού και της ισχύος επιφανειακών οξεοβασικών θέσεων - Θερμοπρογραμματισμένη εκρόφηση.

Αν θεωρήσει κανείς τον όρο επιφανειακή ανάλυση υπό εντελώς ευρεία έννοια, θα μπορούσε να συμπεριλάβει, ίσως καταχρηστικά, και τον προσδιορισμό της κατανομής “επιφανειακών θέσεων” εν δυνάμει δραστικών. Για παράδειγμα, όπως θα συζητήσουμε αναλυτικότερα, στην επιφάνεια αρκετών στερών αναπτύσσονται όξινες ή βασικές θέσεις, οι οποίες θεωρούνται υπεύθυνες για την καταλυτική συμπεριφορά τους.

Θεωρήστε ειδικότερα ότι στην επιφάνεια ενός στερεού αναπτύσσονται ομάδες, **όξινες θέσεις κατά Bronsted**, που μπορούν να παρέχουν πρωτόνια σε οργανικά μόρια, π.χ. μόρια αλκοόλης, τα οποία προσροφώνται σε αυτήν. Έτσι μπορεί να αρχίζει η εκδήλωση της καταλυτικής δράσης στην επιφάνεια του στερεού, κατά τρόπο ανάλογο με αυτόν που περιγράψαμε στο δεύτερο κεφάλαιο. Την εκδήλωση βασικής κατάλυσης θα είχαμε αν στην επιφάνεια του στερεού αναπτύσσονταν βασικές θέσεις που μπορούν να αποσπούν πρωτόνια από τα προσροφημένα οργανικά μόρια, ή ακόμη και την εκδήλωση ταυτοχρόνως οξεοβασικής κατάλυσης. Οι οξεοβασικές θέσεις Bronsted είναι επιφανειακά οξυγόνα ή επιφανειακές υδροξυλομάδες που μπορούν να προσλαμβάνουν ή να αποβάλλουν πρωτόνια.

Εκτός όμως από τις οξεοβασικές θέσεις Bronsted, που παρέχουν ή αποσπούν πρωτόνια, υποστηρίζεται ότι στην επιφάνεια κάποιων καταλυτών αναπτύσσονται και **όξινες θέσεις κατά Lewis**, πάνω στις οποίες μπορούν να προσροφώνται οργανικά μόρια με άτομα τα οποία έχουν ασύζευκτο ζεύγος ηλεκτρονίων (π.χ. N, O, S). Υποστηρίζεται, επιπλέον, ότι σε ορισμένες περιπτώσεις και οι θέσεις αυτές συμμετέχουν στην καταλυόμενη επιφανειακή αντίδραση. Οι θέσεις αυτές συγκροτούνται από επιφανειακά μεταλλικά άτομα/ίόντα.

Είναι, επομένως, χρήσιμο να γνωρίζουμε τους σχετικούς πληθυσμούς των όξινων, για παράδειγμα, θέσεων Bronsted και Lewis που αναπτύσσονται στην επιφάνεια κάποιου καταλύτη. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί χρησιμοποιώντας διάφορες τεχνικές. Συνήθως χρησιμοποιούν την προσρόφηση κάποιου μορίου, για παράδειγμα NH_3 , σε θερμοκρασία δωματίου και τη λήψη φασμάτων FT-IR σε διάφορες θερμοκρασίες. Η αμμωνία προσροφάται τόσο σε θέσεις Bronsted, μετατρέπόμενη σε NH_4^+ , όσο και σε θέσεις κατά Lewis. Στα φάσματα FT-IR που παίρνουμε σε θερμοκρασία δωματίου παρατηρούμε δύο μάντες που αντιστοιχούν στην προσροφημένη αμμωνία σε θέσεις Bronsted και Lewis. Από το μέγεθος τους μπορούμε να εκτιμήσουμε κάπως τους σχετικούς πληθυσμούς των θέσεων. Επίσης από την τιμή της συχνότητας που εμφανίζεται η κάθε μία από τις δύο ζώνες απορρόφησης συμπεραίνουμε ότι οι θέσεις Lewis είναι συνήθως πιο ισχυρές.

Αυτό επιβεβαιώνεται και ως ακολούθως: Θερμαίνουμε το δείγμα με την προσροφόμενη αμμωνία σε διάφορες θερμοκρασίες για συγκεκριμένο χρόνο και παίρνουμε τα αντίστοιχα φάσματα FT-IR. Παρατηρούμε τότε ότι το μέγεθος της κορυφής που αντιστοιχεί στις θέσεις Bronsted, μειώνεται συνήθως «ταχύτερα» καθώς ανεβαίνει η θερμοκρασία από εκείνο για την κορυφή των θέσεων Lewis. Αυτό δείχνει ότι η αμμωνία εκροφάται ευκολότερα από τις θέσεις Bronsted, που επιβεβαιώνεται έτσι ότι είναι σχετικά ασθενέστερες.

Γνωρίζοντας από τέτοιου είδους πειράματα ότι γενικά οι θέσεις Lewis είναι πιο ισχυρές από τις θέσεις Bronsted, μπορούμε να εκτιμήσουμε το σχετικό πληθυσμό τους σε κάποιο δείγμα εφαρμόζοντας την τεχνική της *θερμοπρογραμματισμένης εκρόφησης (TPD)*. Ακολουθώντας την τεχνική αυτή αφήνουμε αρχικά την αμμωνία να προσροφηθεί στην επιφάνεια ενός δείγματος σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Κατόπιν αυξάνουμε τη θερμοκρασία με σταθερό ρυθμό και προσδιορίζουμε την ποσότητα της εκροφούμενης αμμωνίας σε κάθε θερμοκρασία. Κατασκευάζουμε έτσι την καμπύλη θερμοπρογραμματισμένης εκρόφησης, δηλαδή τη γραφική παράσταση της ποσότητας της εκροφούμενης αμμωνίας έναντι της θερμοκρασίας. Στην περίπτωση μας αυτή θα περιλαμβάνει δύο τουλάχιστον κορυφές. Αυτή που εμφανίζεται σε χαμηλή θερμοκρασία αντιστοιχεί στην εκροφούμενη αμμωνία από θέσεις με σχετικά χαμηλή όξινη ισχύ, δηλαδή από θέσεις Bronsted, ενώ αυτή που εμφανίζεται σε υψηλότερη θερμοκρασία σε όξινες, σχετικά ισχυρές, θέσεις Lewis.

Τόσο η συνδυασμένη χρήση της προσρόφησης ενός ειδικά επιλεγμένου μορίου με κάποιο είδος φασματοσκοπίας όσο και η εφαρμογή της θερμοπρογραμματισμένης εκρόφησης αξιοποιούνται γενικότερα για τη διερεύνηση του σχετικού πληθυσμού και της ροφητικής ισχύος επιφανειακών θέσεων, για τις οποίες υπάρχει το ενδεχόμενο να συγκροτούν τις δραστικές θέσεις που αναπτύσσονται στην επιφάνεια μιας συγκεκριμένης φάσης. Για παράδειγμα για τη μελέτη βασικών επιφανειακών θέσεων χρησιμοποιούμε CO₂ ή NO και τη παραπάνω τεχνική.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 14

Προσδιορισμός των κινητικών παραμέτρων: Εργαστηριακοί καταλυτικοί αντιδραστήρες

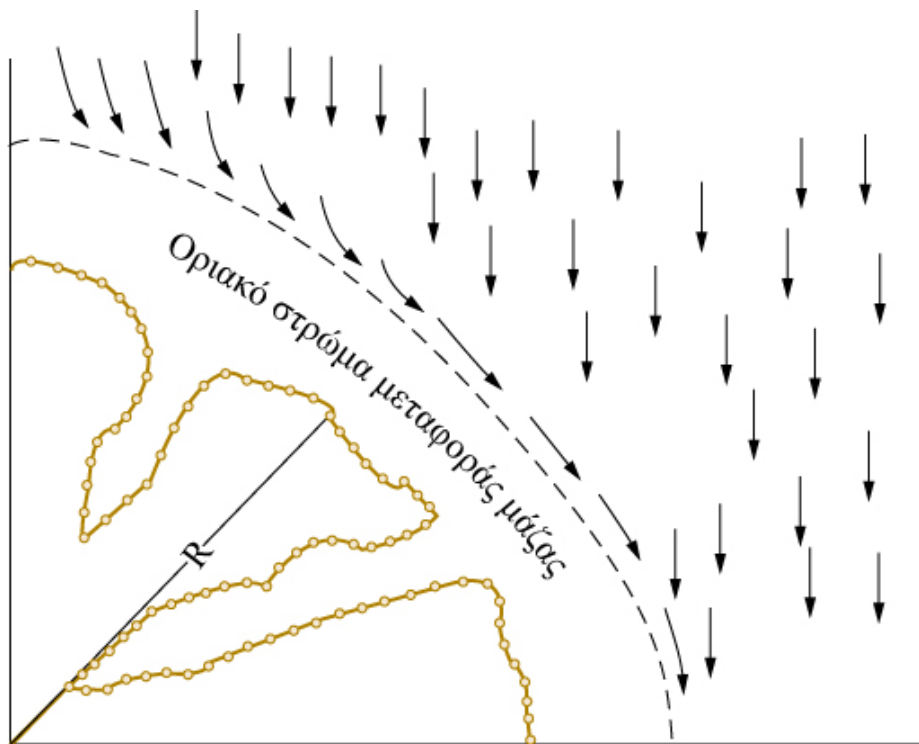
Κινητικές παράμετροι και φύση των δραστικών θέσεων

Στην προσπάθεια μας να διερευνήσουμε τη φύση των δραστικών θέσεων είναι απαραίτητο να προσδιορίσουμε τις κινητικές παραμέτρους για μια αντίδραση που διεξάγεται στην επιφάνεια του καταλύτη (μετατροπή, κάποιο είδος ανηγμένου ρυθμού, εκλεκτικότητα, απόδοση) και να τις συσχετίσουμε με φυσικοχημικές παραμέτρους που προσδιορίσαμε ακολουθώντας τις μεθόδους του προηγούμενου κεφαλαίου. Για παράδειγμα, εάν θέλουμε να διαπιστώσουμε κατά πόσο οι όξινες θέσεις κατά Bronsted είναι και οι δραστικές θέσεις για μια αντίδραση, θα πρέπει να επιχειρήσουμε να συσχετίσουμε τον πληθυσμό των θέσεων αυτών για μια σειρά καταλυτών, με τις αντίστοιχες τιμές μετατροπής ή ρυθμού για την αντίδραση αυτή.

Επίσης, αν θέλουμε να διαπιστώσουμε κατά πόσο οι δραστικές θέσεις εντοπίζονται σε μια συγκεκριμένη στερεά φάση του καταλύτη, θα πρέπει να παρασκευάσουμε μια σειρά καταλυτών με μεταβαλλόμενα ποσοστά γι' αυτή τη φάση, που τα προσδιορίζουμε χρησιμοποιώντας κάποιες από τις τεχνικές του προηγούμενου κεφαλαίου, και να συσχετίσουμε το ποσοστό της φάσης στον καταλύτη με κάποια κινητική παράμετρο για μια αντίδραση που διεξάγεται στην επιφάνεια αυτής της σειράς των καταλυτών.

Εξωτερική διάχυση

Στο κεφάλαιο αυτό μας απασχολεί ο προσδιορισμός των κινητικών παραμέτρων, κυρίως της μετατροπής και του ρυθμού, με τη βοήθεια εργαστηριακών καταλυτικών αντιδραστήρων. Ας θεωρήσουμε ένα καταλυτικό τεμαχίδιο ή μικροτεμαχίδιο, μέσα σ' ένα καταλυτικό αντιδραστήρα, το οποίο να είναι πορώδες, (δείτε το Σχήμα 14.1).



Σχήμα 14.1. Σχηματική αναπαράσταση ενός τεταρτημορίου σφαιρικού πορώδους καταλυτικού τεμαχιδίου ή μικροτεμαχιδίου ακτίνας R μέσα σε κάποιον καταλυτικό αντιδραστήρα. Με τα βέλη απεικονίζονται εντελώς χονδρικά, οι κινήσεις του ρευστού, αέριου ή υγρού, που περιέχει τις αντιδρώσες ουσίες. Η στικτή γραμμή οριοθετεί ένα στρώμα σχεδόν ακίνητου ρευστού γύρω από το καταλυτικό τεμαχίδιο/μικροτεμαχίδιο.

Γύρω από το καταλυτικό τεμαχίδιο / μικροτεμαχίδιο δημιουργείται ένα στρώμα σχεδόν ακίνητου ρευστού, το οποίο πρέπει να διαπεράσουν οι αντιδρώσες ουσίες για να φθάσουν στην εξωτερική επιφάνεια του. Το βήμα αυτό ονομάζεται **εξωτερική διάχυση**. Κάτω από τις συνθήκες που δουλεύουμε είναι συνήθως γρήγορο και δεν καθορίζει το ρυθμό της διεργασίας. Προκειμένου όμως να σιγουρευτούμε γι' αυτό επιδιώκουμε να μειώσουμε όσο γίνεται το πάχος του ακίνητου στρώματος, πρακτικά να το εξαφανίσουμε, έτσι ώστε οι συγκεντρώσεις των αντιδρωσών ουσιών στο ρευστό (αλλά και των προϊόντων) να είναι ίδιες με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις στην εξωτερική επιφάνεια του τεμαχιδίου / μικροτεμαχιδίου.

Αν δουλεύουμε με **αντιδραστήρα διαλείποντος έργου** ή **αντιδραστήρα συνεχούς λειτουργίας με ανάδευση**, η μείωση του πάχους του ακίνητου στρώματος επιτυγχάνεται με αύξηση της ταχύτητας περιστροφής του ειδικού καλαθιού που βρίσκεται μέσα στον αντιδραστήρα και περιέχει τα καταλυτικά τεμαχίδια / μικροτεμαχίδια. Βεβαιωνόμαστε ότι το βήμα της εξωτερικής διάχυσης δεν προσδιορίζει το ρυθμό της καταλυτικής διεργασίας, όταν ο ρυθμός που προσδιορίζουμε κάτω από τις ίδιες συνθήκες (συγκέντρωση των αντιδρωσών ουσιών στο ρευστό και θερμοκρασία) δεν μεταβάλλεται με την ταχύτητα περιστροφής του

καλαθιού που αναφέραμε προηγουμένως.

Όταν δουλεύουμε με **αντιδραστήρα σταθερής κλίνης**, η μείωση του πάχους του ακινήτου στρώματος επιτυγχάνεται με αύξηση της ογκομετρικής παροχής του ρευστού. Στην περίπτωση αυτή βεβαιωνόμαστε ότι το βήμα της εξωτερικής διάχυσης δεν προσδιορίζει το ρυθμό, που προσδιορίζουμε για τις ίδιες τιμές συγκεντρώσεων των αντιδρωσών ουσιών στο ρευστό και την ίδια θερμοκρασία, όταν ο ρυθμός δεν μεταβάλλεται με την ογκομετρική παροχή του ρευστού. Με τα παραπάνω εξασφαλίζουμε ότι ο ρυθμός που προσδιορίζουμε δεν εξαρτάται από το βήμα της εξωτερικής διάχυσης.

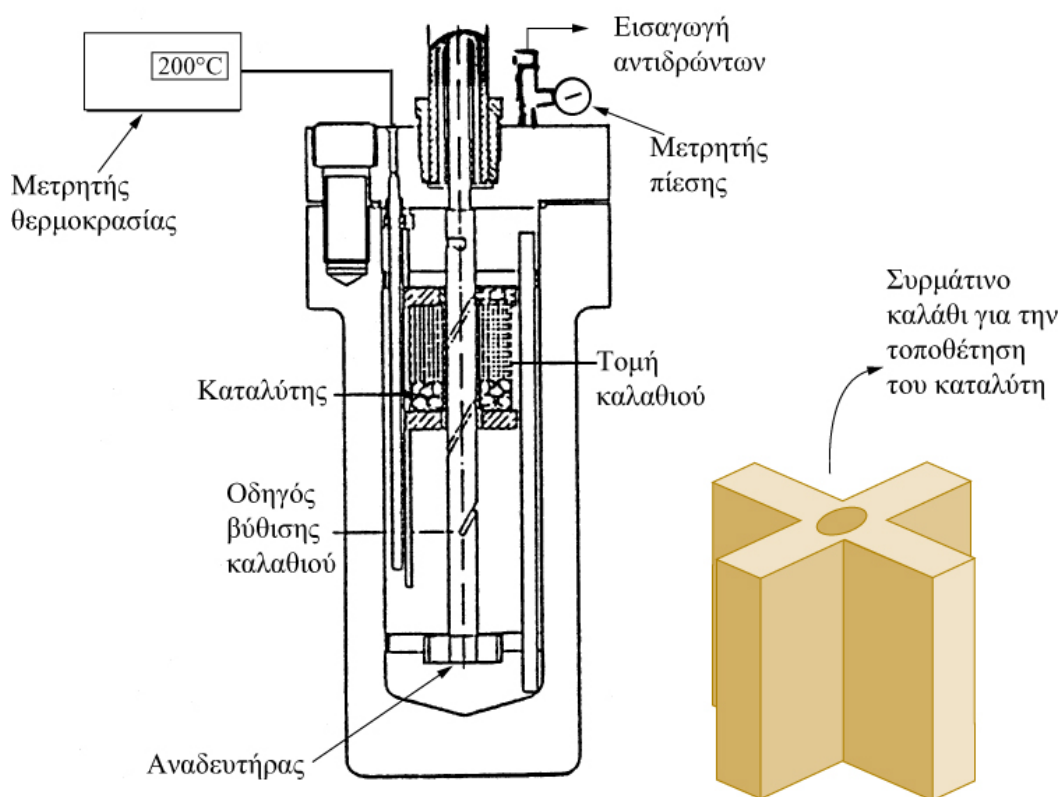
Εσωτερική διάχυση

Όταν τα μόρια των αντιδρωσών ουσιών φθάσουν στην εξωτερική επιφάνεια του καταλυτικού τεμαχιδίου / μικροτεμαχιδίου, αρχίζουν να διεισδύουν στο εσωτερικό των πόρων προσεγγίζοντας την εσωτερική του επιφάνεια, πολύ μεγαλύτερη σε μέγεθος από την εξωτερική. Το βήμα αυτό ονομάζεται **εσωτερική διάχυση**. Ορισμένες φορές το βήμα αυτό είναι τόσο βραδύ ώστε να καθορίζει το ρυθμό που τελικά προσδιορίζουμε για την καταλυτική διεργασία. Έτσι όταν θέλουμε να προσδιορίσουμε τον πραγματικό, **εγγενή**, ρυθμό της επιφανειακής αντίδρασης πρέπει να καταστήσουμε το βήμα της εσωτερικής διάχυσης σχετικά γρήγορο. Αυτό επιτυγχάνεται με τη μείωση του μεγέθους των τεμαχιδίων / μικροτεμαχιδίων, το οποίο συνδέεται με μείωση της απόστασης από την εξωτερική επιφάνεια προς το εσωτερικό τους. Ισχυρή ένδειξη ότι ο ρυθμός που προσδιορίζουμε εξαρτάται από την εσωτερική διάχυση αποτελεί η ενδεχομένως παρατηρούμενη εξάρτηση του προσδιοριζόμενου ρυθμού από το μέγεθος των τεμαχιδίων / μικροτεμαχιδίων. Όταν μετά από ένα κρίσιμο μέγεθος δεν παρατηρούμε πια μια τέτοια εξάρτηση, βεβαιωνόμαστε ότι η εσωτερική διάχυση δεν καθορίζει τον πειραματικά προσδιοριζόμενο ρυθμό. Προφανώς η πιθανότητα ο ρυθμός της καταλυτικής διεργασίας να επηρεάζεται από τα βήματα της εξωτερικής ή εσωτερικής διάχυσης είναι μεγαλύτερη για εξαιρετικά δραστικούς καταλύτες όπου επιτυγχάνονται πολύ υψηλοί ρυθμοί για την επιφανειακή αντίδραση.

Αντιδραστήρας διαλείποντος έργου

Για μια πρώτη σύγκριση της δραστηρότητας διαφόρων καταλυτών που είναι υποψήφιοι για μια συγκεκριμένη αντίδραση μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε εργαστηριακό καταλυτικό **αντιδραστήρα διαλείποντος έργου**. Ο αντιδραστήρας αυτός είναι ένα κλειστό δοχείο εφοδιασμένο με πολύ καλά συστήματα ανάδευσης, ελέγχου και ρύθμισης της θερμοκρασίας και της πίεσης. Δείτε μια σχηματική αναπαράσταση αυτού του αντιδραστήρα στο Σχήμα 14.2. Για να εκτελέσουμε ένα κινητικό πείραμα, προσθέτουμε στο δοχείο μια συγκεκριμένη

ποσότητα του αντιδρώντος ρευστού (συνήθως υγρού). Ο καταλύτης τοποθετείται σ' ένα συρμάτινο καλάθι, το οποίο βυθίζεται μέσα στο αντιδρών ρευστό γλιστρώντας πάνω στον άξονα του αναδευτήρα μόλις ο τελευταίος τεθεί σε λειτουργία και περιστρέφεται μαζί του.



Σχήμα 14.2 Σχηματική αναπαράσταση ενός καταλυτικού αντιδραστήρα διαλείποντος έργου. Στο δεξί μέρος του σχήματος δείτε σε μεγέθυνση το καλάθι στο οποίο τοποθετούνται τα τεμαχίδια του καταλύτη.

Πριν να θέσουμε σε λειτουργία τον αναδευτήρα ρυθμίζουμε τη θερμοκρασία και την πίεση. Έπειτα μπορούμε να υιοθετήσουμε μια από τις ακόλουθες διαδικασίες:

- ✓ Να αφήσουμε τον αντιδραστήρα να λειτουργήσει για ορισμένο χρονικό διάστημα, να τον ψύξουμε, να τον εκτονώσουμε και να αναλύσουμε το αντιδρών μείγμα. Επαναλαμβάνοντας το πείραμα για διαφορετικούς καταλύτες κάτω από τις ίδιες ακριβώς συνθήκες μπορούμε να διαπιστώσουμε ποιος από αυτούς είναι ο πιο δραστήριος.
- ✓ Να αφήσουμε τον αντιδραστήρα να λειτουργεί για σχετικά μεγάλο χρονικό διάστημα κατά τη διάρκεια του οποίου, εφ' όσον αυτός διαθέτει τα κατάλληλα συστήματα, να κάνουμε τακτικές δειγματοληψίες μικρών ποσοτήτων του αντιδρώντος ρευστού, η ανάλυση των οποίων μας επιτρέπει να παρακολουθήσουμε τη μεταβολή των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων και των προϊόντων ή να παρακολουθήσουμε την τιμή κάποιας παραμέτρου (πχ. πίεσης, pH) που συνδέεται με την εξέλιξη της αντίδρασης.

Προσδιορίζοντας τη συγκέντρωση για μια τουλάχιστον από τις ουσίες που περιλαμβάνονται στην αντίδραση, έστω την αντιδρώσα ουσία A, C_A , για διαφόρους χρόνους και χρησιμοποιώντας τη σχέση (1.2) μπορούμε να προσδιορίζουμε και τις τιμές μετατροπής, X_A , για διάφορους χρόνους λειτουργίας. Από τη γραφική παράσταση $C_A=f(t)$ προσδιορίζουμε το ρυθμό της αντίδρασης, r , από μια σχέση ανάλογη προς τη σχέση (1.3). Προσδιορίζουμε για παράδειγμα το λόγο

$$r = -\frac{\Delta C_A}{W \cdot v_A \cdot \Delta t} \quad (14.1)$$

(W :βάρος καταλύτη, v_A :στοιχειομετρικός συντελεστής) για όσο γίνεται μικρότερη διαφορά χρόνου Δt . Έτσι, χρησιμοποιώντας αντιδραστήρα διαλείποντος έργου μπορούμε να υπολογίζουμε τιμές για κάποιον ανηγμένο ρυθμό της αντίδρασης που αντιστοιχούν σε τιμές $C_A=(C_{A1}+C_{A2})/2$, όπου $C_{A1}-C_{A2}=-\Delta C_A$, επομένως σε διάφορες τιμές σύστασης του αντιδρώντος ρευστού. Σημειώνουμε ότι στον αντιδραστήρα διαλείποντος έργου η σύσταση του αντιδρώντος ρευστού μεταβάλλεται με το χρόνο, επομένως και ο ρυθμός της αντίδρασης. Έτσι η σύγκριση τιμών για κάποιον ανηγμένο ρυθμό που επιτυγχάνεται για μια σειρά καταλυτών πρέπει να γίνεται για την ίδια σύσταση του αντιδρώντος ρευστού.

Ο χρόνος λειτουργίας του αντιδραστήρα, t , η επιτυγχανόμενη μετατροπή στο χρόνο αυτό για την αντιδρώσα ουσία A, X_A , το βάρος του καταλύτη, W , ο ρυθμός της αντίδρασης, r , και η αρχική ποσότητα σε mol της ουσίας A, n_{A0} , συνδέονται με την παρακάτω **εξίσωση λειτουργίας** που εξάγεται για τον ετερογενή καταλυτικό αντιδραστήρα διαλείποντος έργου υπό την προϋπόθεση ότι έχουμε εξασφαλίσει τέτοιες πειραματικές συνθήκες ώστε η εξωτερική και η εσωτερική διάχυση να γίνονται πολύ γρήγορα.

$$t = \frac{n_{A0}}{W} \int_0^{X_A} \frac{1}{r} \cdot dX_A \quad (14.2)$$

Τοποθετώντας στη σχέση 14.2 μια πιθανή συνάρτηση για την ταχύτητα της αντίδρασης (εξίσωση ταχύτητας), $r=f(X_A)$, και ολοκληρώνοντάς την μπορούμε να καταλήξουμε σε μια γραμμική σχέση μεταξύ του χρόνου λειτουργίας και μιας συνάρτησης της X_A . Αν τα πειραματικά αποτελέσματα που συλλέξαμε με τη βοήθεια αυτού του αντιδραστήρα επιβεβαιώσουν μια τέτοια σχέση καταλαβαίνουμε ότι η εξίσωση ταχύτητας που υποθέσαμε είναι σωστή. Μπορούμε τότε να προχωρήσουμε στον υπολογισμό της κινητικής σταθεράς και επαναλαμβάνοντας την πειραματική και υπολογιστική διαδικασία

για διάφορες θερμοκρασίες μπορούμε να υπολογίσουμε και κάποια φαινόμενη έστω ενέργεια ενεργοποίησης για την καταλυτική διεργασία.

Αντιδραστήρας σταθερής κλίνης

Σε αρκετές περιπτώσεις οι καταλυτικές αντιδράσεις διεξάγονται τροφοδοτώντας τις αντιδρώσες ουσίες μέσα σε σωλήνες (αυλούς). Οι **σωληνωτοί (αυλωτοί)** αυτοί αντιδραστήρες περιέχουν ένα στρώμα καταλύτη που ονομάζουμε **καταλυτική κλίνη**. Δείτε μια σχηματική αναπαράσταση ενός τέτοιου αντιδραστήρα στο Σχήμα 14.3. Το μείγμα των αντιδρώντων που δεν μετετράπησαν σε προϊόντα μαζί με τα προϊόντα που παρήχθησαν εξέρχονται από το άλλο άκρο των σωληνωτών αντιδραστήρων. Έτσι, λοιπόν, από την είσοδο ως την έξοδο της καταλυτικής κλίνης αυτών των αντιδραστήρων αναπτύσσεται μια βαθμιαία μεταβολή στις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων (που μειώνονται) και των προϊόντων (που αυξάνονται).



Σχήμα 14.3 Σχηματική αναπαράσταση ενός αυλωτού καταλυτικού αντιδραστήρα με σταθερή καταλυτική κλίνη.

Αυτό που μπορούμε να προσδιορίσουμε στον αντιδραστήρα αυτό είναι οι συγκεντρώσεις των αντιδρωσών ουσιών στην είσοδο και την έξοδο του αντιδραστήρα και των προϊόντων στην έξοδο του αντιδραστήρα. Θα πρέπει να σημειώσουμε ότι μετά από κάποιο χρονικό διάστημα, απαραίτητο για την επίτευξη μόνιμης (στατικής) κατάστασης, οι συγκεντρώσεις των παραπάνω ουσιών δεν μεταβάλλονται με το χρόνο. Εξαρτώνται μόνο από την απόσταση από την είσοδο στην καταλυτική κλίνη του αντιδραστήρα.

Αν θεωρήσουμε ότι μέσα στην καταλυτική κλίνη δεν παρατηρούνται φαινόμενα ανάμιξης αντιδρώντος ρευστού με διαφορετική σύσταση (εμβολική ροή) και ότι τα στάδια της εξωτερικής και εσωτερικής διάχυσης είναι εξαιρετικά γρήγορα, μπορούμε να εξάγουμε τη διαφορική [εξ. (14.3)] και την ολοκληρωμένη μορφή [εξ. (14.4)] της **εξίσωσης λειτουργίας** του αντιδραστήρα σταθερής κλίνης.

Για να αποφύγουμε φαινόμενα ανάμιξης θα πρέπει η ογκομετρική παροχή να είναι σχετικά μεγάλη, ώστε να έχουμε εξαναγκασμένη ροή του ρευστού μόνο παράλληλα προς τον άξονα του αντιδραστήρα, εξαιτίας διαφοράς πίεσης στα άκρα του, και όχι μεταφορά μάζας μέσω διάχυσης των αντιδρωσών ουσιών κατά μήκος του αντιδραστήρα.

$$F_{A_0} \cdot dX_A = r \cdot dW \quad (14.3)$$

$$\frac{W}{u} = C_{A_0} \cdot \int_0^{X_A} \frac{1}{r} \cdot dX_A \quad (14.4)$$

Στις παραπάνω σχέσεις με F_{A_0} συμβολίζουμε την παροχή μάζας (σε mol της ουσίας A ανά χρόνο) και με u την ογκομετρική παροχή (όγκος ανά χρόνο) στην είσοδο του αντιδραστήρα. Τα υπόλοιπα σύμβολα έχουν την ίδια έννοια με τα αντίστοιχα σύμβολα της εξίσωσης (14.1). Η δεύτερη σχέση προκύπτει εύκολα από την πρώτη αν ληφθεί υπ' όψιν ότι $F_{A_0} = u \cdot C_{A_0}$. Το πηλίκο $W/u = \tau$ είναι ανάλογο του χρόνου χώρου ενός αντίστοιχου ομογενή αντιδραστήρα (τ:χρόνος που είναι απαραίτητος για να περάσει μέσα από τον αντιδραστήρα όγκος αντιδρώντος μείγματος ίσος με τον όγκο του αντιδραστήρα), καθώς ο όγκος του αντιδραστήρα είναι ανάλογος προς το βάρος το καταλύτη με τον οποίο τον έχουμε γεμίσει. Με άλλα λόγια αντιστοιχεί στο μέσο χρόνο παραμονής των αντιδρώντων στον αντιδραστήρα. Το αντίστροφο του, s , ονομάζεται ταχύτητα χώρου και μας δείχνει πόσοι όγκοι αντιδρώντος ρευστού ίσοι με τον όγκο του αντιδραστήρα περνάνε μέσα από αυτόν στη μονάδα του χρόνου.

Προκειμένου να προσδιορίσουμε το ρυθμό, r , χρησιμοποιούμε συνήθως διαφορικό αντιδραστήρα σταθερής κλίσης. Δηλαδή έναν αντιδραστήρα όπου έχουμε ρυθμίσει κατάλληλα τις συνθήκες, ώστε η επιτυγχάνομενη μετατροπή για μια αντιδρώσα ουσία A να είναι πολύ μικρή ($X_A < 0,05$). Αυτό μπορούμε να το επιτύχουμε μειώνοντας το βάρος του καταλύτη, W , ή / και αυξάνοντας την ογκομετρική παροχή, u . Μειώνοντας δηλαδή το χρόνο χώρου άρα και το μέσο χρόνο παραμονής των αντιδρώντων στον αντιδραστήρα. Επειδή η τιμή της X_A είναι πολύ μικρή μπορούμε να θεωρήσουμε ότι η μετατροπή είναι σταθερή κατά μήκος του αντιδραστήρα. Σε αυτή την περίπτωση η εξίσωση (14.3) μετατρέπεται στην εξίσωση(14.5).

$$F_{A_0} \cdot X_A = r \cdot W \quad (14.5)$$

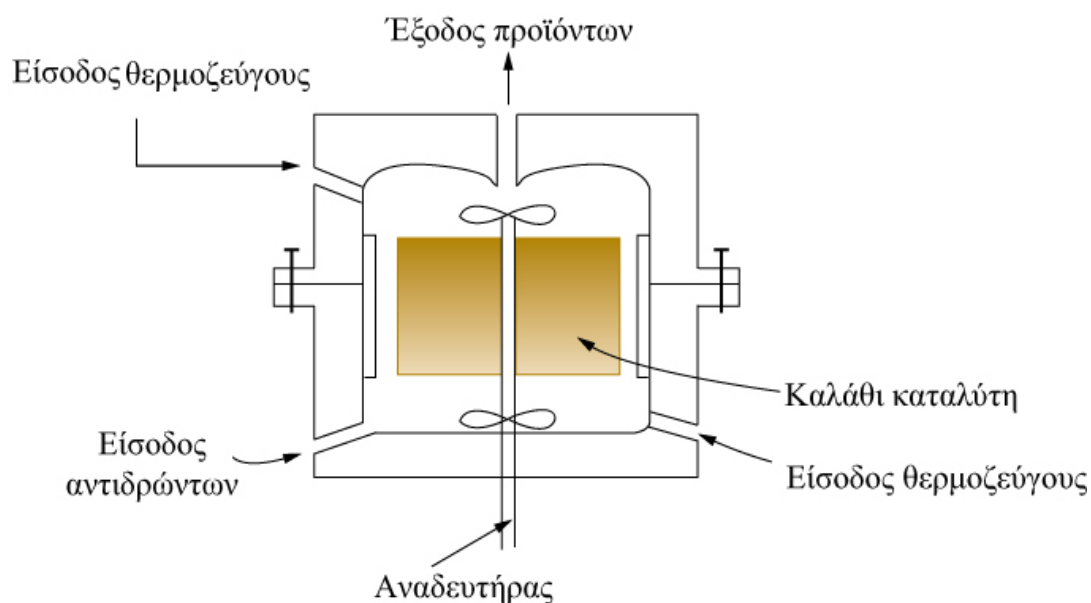
Προσδιορίζοντας τη συγκέντρωση της ουσίας A στην είσοδο, C_{A_0} , και στην έξοδο του αντιδραστήρα, C_A , καθώς και την ογκομετρική παροχή, u , μπορούμε να προσδιορίσουμε τη μετατροπή, X_A , και την παροχή μάζας ($F_{A_0} = C_{A_0} \cdot u$). Έτσι γνωρίζοντας το βάρος του καταλύτη μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε την παραπάνω σχέση και να προσδιορίσουμε το ρυθμό της αντίδρασης, r . Ο ρυθμός, σε αντίθεση προς την μετατροπή, δεν εξαρτάται από το χρόνο χώρου. Εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία και από τη μέση συγκέντρωση της ουσίας A

στον αντιδραστήρα ($\tilde{C}_A = \frac{C_{A_0} + C_A}{2}$). Επειδή η μετατροπή διατηρείται μικρή ($X_A < 0,05$)

$\tilde{C}_A \approx C_{A0}$. Επομένως η σύγκριση τιμών για ανηγμένο ρυθμό, οι οποίες επιτυγχάνονται για μια σειρά καταλυτών, πρέπει να γίνεται για την ίδια θερμοκρασία και αρχική συγκέντρωση της ουσίας Α.

Αντιδραστήρας συνεχούς λειτουργίας με ανάδευση

Ο αντιδραστήρας συνεχούς λειτουργίας με ανάδευση μοιάζει με τον αντιδραστήρα διαλείποντος έργου. Στον πρώτο όμως τροφοδοτούμε συνεχώς τον αντιδραστήρα με το μείγμα των αντιδρώντων ουσιών, ενώ στην έξοδο βγαίνουν συνεχώς τα προϊόντα και οι αντιδρώσες ουσίες που δεν πρόλαβαν να μετατραπούν σε προϊόντα. Δείτε μια σχηματική αναπαράσταση ενός τέτοιου αντιδραστήρα στο Σχήμα 14.4.



Σχήμα 14.4 Σχηματική αναπαράσταση ενός καταλυτικού αντιδραστήρα συνεχούς λειτουργίας με ανάδευση.

Εξαιτίας της πολύ καλής ανάδευσης η σύσταση του αντιδρώντος ρευστού είναι ομοιόμορφη σε όλο τον όγκο του αντιδραστήρα. Επιπλέον μετά την αποκατάσταση μόνιμης κατάστασης η σύσταση του αντιδρώντος ρευστού δεν εξαρτάται από το χρόνο. Επειδή αυτές οι δύο συνθήκες χαρακτηρίζουν και τον διαφορικό αντιδραστήρα σταθερής κλίνης, η εξίσωση (14.5) που περιγράφει τη λειτουργία του δεύτερου περιγράφει τη λειτουργία και του πρώτου, παρότι αυτός μοιάζει μορφολογικά με τον αντιδραστήρα διαλείποντος έργου. Ό,τι λοιπόν αναφέραμε για τον προσδιορισμό του ανηγμένου ρυθμού χρησιμοποιώντας διαφορικό αντιδραστήρα σταθερής κλίνης ισχύουν γενικά και για τον αντιδραστήρα συνεχούς λειτουργίας με ανάδευση. Όμως στον αντιδραστήρα αυτό η ταχύτητα που προσδιορίζουμε αντιστοιχεί στη συγκέντρωση της ουσίας Α στην έξοδο του αντιδραστήρα που είναι ακριβώς ίση με τη συγκέντρωση της σε όλο τον αντιδραστήρα (εξαιτίας της πολύ καλής ανάδευσης) αλλά που

μπορεί να διαφέρει σημαντικά από την συγκέντρωση της στις είσοδο του αντιδραστήρα, C_{A0} . Θα πρέπει, επιπλέον, να σημειώσουμε ότι στην περίπτωση του διαφορικού αντιδραστήρα σταθερής κλίνης η δυνατότητα εφαρμογής της εξίσωσης (14.5) επιτυγχάνεται με την επίτευξη χαμηλής μετατροπής, επομένως ομοιόμορφης σύστασης κατά μήκος του αντιδραστήρα, μέσω της αύξησης της ογκομετρικής παροχής, δηλαδή μέσω της μείωσης του μέσου χρόνου παραμονής των αντιδρώντων στον αντιδραστήρα ενώ στον αντιδραστήρα συνεχούς λειτουργίας με ανάδευση ή δυνατότητα εφαρμογής της παραπάνω εξίσωσης εξασφαλίζεται με την επίτευξη ομοιόμορφης σύστασης στον αντιδραστήρα και στην έξοδό του μέσω ανάδευσης. Έτσι στον αντιδραστήρα αυτόν μπορούμε να προσδιορίζουμε ανηγμένο ρυθμό ακόμα και για υψηλές τιμές μετατροπής. Σε κάθε περίπτωση, βέβαια, ο ρυθμός εξαρτάται από τη θερμοκρασία και τη σύσταση του αντιδρώντος ρευστού.

Όπως είδαμε για να προσδιορίσουμε το ρυθμό χρησιμοποιώντας αντιδραστήρα συνεχούς λειτουργίας με ανάδευση πρέπει να υπολογίσουμε τη μετατροπή, X_A , και κατόπιν να εφαρμόσουμε τη σχέση (14.5). Αυτό επιτυγχάνεται με τη βοήθεια της εξίσωσης (1.2), η οποία όμως ισχύει όταν δεν μεταβάλλεται ο όγκος εξαιτίας της αντίδρασης (αντιδράσεις στην υγρή φάση ή αντιδράσεις στην αέρια φάση όπου δεν μεταβάλλεται ο αριθμός των μορίων κατά την αντίδραση). Στην περίπτωση που αυτό δεν συμβαίνει χρησιμοποιούμε διαφορετική σχέση που μπορεί να βρει κανείς σε βιβλία χημικών διεργασιών (αντιδραστήρων). Ίσως αναρωτηθείτε αν ο ίδιος περιορισμός θα έπρεπε να υπάρχει και στην περίπτωση του διαφορικού αντιδραστήρα. Σ' αυτή την περίπτωση ακόμα κι αν υπάρχει μεταβολή όγκου αυτή θα είναι αμελητέα λόγω της μικρής έκτασης της αντίδρασης ($X_A < 0,05$).

Επιφανειακή κινητική

Το αντικείμενο της επιφανειακής κινητικής

Όπως γνωρίζετε ένας από τους τρόπους με τους οποίους μπορούμε να προσεγγίσουμε στο μηχανισμό μιας μη-καταλυτικής αντίδρασης είναι να γράψουμε ένα πιθανό κινητικό σχήμα, το οποίο υποψιαζόμαστε ότι ακολουθεί η αντίδραση. Με βάση αυτό το σχήμα παράγουμε την **εξίσωση ρυθμού**, δηλαδή την εξάρτηση του ρυθμού από τις συγκεντρώσεις και τις σταθερές ρυθμού. [$r=f(k_i, C_i)$]. Τέλος, διερευνάμε κατά πόσον η εξίσωση ρυθμού συμβιβάζεται με τα πειραματικά δεδομένα, που προκύπτουν από κινητικές μετρήσεις σε κάποιον αντιδραστήρα. Αυτήν ακριβώς την πορεία, η την αντιστροφή της, χρησιμοποιούμε και για τη διερεύνηση του μηχανισμού των ετερογενώς καταλυόμενων αντιδράσεων. Τα παραπάνω αποτελούν το βασικό αντικείμενο της **επιφανειακής κινητικής**.

Όμως προκειμένου να συμβεί μια ετερογενώς καταλυόμενη αντίδραση θα πρέπει κάποιο ή όλα τα αντιδρώντα να προσροφηθούν στην επιφάνεια του στερεού καταλύτη. Γι' αυτό στις επόμενες τέσσερις παραγράφους θα ασχοληθούμε με την προσρόφηση που προηγείται της επιφανειακής αντίδρασης.

Φυσική προσρόφηση

Ας υποθέσουμε ότι έχουμε ρυθμίσει κατάλληλα τις πειραματικές συνθήκες ώστε η εξωτερική και εσωτερική διάχυση να είναι πολύ γρήγορες και έτσι να μην επηρεάζουν το ρυθμό της συνολικής καταλυτικής αντίδρασης, όπως αναφέραμε στην αρχή του προηγούμενου κεφαλαίου. Όπως ήδη αναφέραμε πριν αρχίσει η διεξαγωγή της επιφανειακής αντίδρασης μια, τουλάχιστον, από τις αντιδρώσες ουσίες, που έχουν ήδη φθάσει στην εσωτερική επιφάνεια του καταλυτικού μικροτεμαχιδίου, πρέπει να προσροφηθεί πάνω σε αυτήν.

Κατά την προσρόφηση τα μόρια της αντιδρώσας ουσίας που πρόκειται να προσροφηθεί, τα οποία βρίσκονται ήδη κοντά στην επιφάνεια, συγκρούονται με την επιφάνεια και ορισμένα από αυτά συγκρατούνται σε κάποιες επιφανειακές θέσεις μέσω των αρκετά ασθενών δυνάμεων Van der Waals. Η αιτία που προκαλεί αυτό το φαινόμενο, το οποίο ονομάζεται **φυσική προσρόφηση**, είναι ότι τα επιφανειακά άτομα (ιόντα) δεν έχουν αντισταθμίσει πλήρως τα φορτία τους, όπως συμβαίνει με εκείνα στο εσωτερικό των στερεών. Έτσι η

φυσική προσρόφηση προκαλούμενη από εξαιρετικά μικρές τιμές επιφανειακού δυναμικού, το οποίο δημιουργούν τα ασθενή επιφανειακά φορτία οδηγεί, στην εν μέρει, εξουδετέρωση τους και επομένως στη μείωση της ελεύθερης ενέργειας του συστήματος. Η αυθόρμητη αυτή διεργασία ($\Delta G < 0$) συνδέεται προφανώς με μείωση της εντροπίας ($\Delta S < 0$), επειδή κατά τη φυσική προσρόφηση χάνεται τουλάχιστον ένας βαθμός ελευθερίας μεταφορικής κίνησης. Επομένως

$$\Delta G + T \cdot \Delta S = \Delta H < 0 \quad (15.1)$$

Δηλαδή η φυσική προσρόφηση είναι εξώθερμη διεργασία. Οι ασθενείς δυνάμεις στις οποίες οφείλεται το φαινόμενο εξηγούν γιατί η φυσική προσρόφηση συνδέεται με σχετικά χαμηλές τιμές θερμότητας (θερμότητα προσρόφησης), από 10 έως 40 kJ mol⁻¹, παρόμοιες με εκείνες των θερμοτήτων υγροποίησης. Άλλωστε, όπως γνωρίζετε, και η υγροποίηση οφείλεται σε δυνάμεις Van der Waals. Επειδή οι παραπάνω δυνάμεις, πρωτίστως οι δυνάμεις διασποράς (London) που αποτελούν υποσύνολό τους, ενυπάρχουν παντού, όλα σχεδόν τα στερεά συγκρατούν φυσικώς προσροφημένα μόρια.

Τα φυσικώς προσροφημένα μόρια δεν παραμένουν επ' άπειρον στις θέσεις που αρχικώς προσροφήθηκαν, εκροφώνται ταχύτατα αντικαθιστάμενα από άλλα. Έτσι πολύ σύντομα αποκαθίσταται δυναμική ισορροπία ανάμεσα στα μόρια της ουσίας στην προσροφημένη κατάσταση και στη φάση του ρευστού. Τα μόρια που εκροφήθηκαν μπορούν να προσροφηθούν σε διαφορετική επιφανειακές θέσεις κ.ο.κ.

Επιπλέον, θα μπορούσε να φαντασθεί κανείς ότι τα φυσικώς προσροφημένα μόρια θα μπορούσαν να μετακινούνται σε διάφορες επιφανειακές θέσεις όχι μόνο μέσα από διαδοχικές προσροφήσεις-εκροφήσεις αλλά και με δυσδιάστατες επιφανειακές μετακινήσεις (επιφανειακή διάχυση).

Για να συγκρατηθεί ένα μόριο στην επιφάνεια μέσω δυνάμεων Van der Waals δε χρειάζεται παρά να ξεπεράσει ένα πολύ χαμηλό ενεργειακό φράγμα, αν υπάρχει και αυτό. Έτσι η φυσική προσρόφηση μπορεί να γίνεται ακόμη και σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες. Θυμηθείτε για παράδειγμα τη φυσική προσρόφηση μορίων αζώτου σε θερμοκρασία υγρού αζώτου για τη μέτρηση της ειδική επιφάνειας πορωδών υλικών.

Χημική προσρόφηση

Στην πορεία της καταλυτικής διεργασίας η φυσική προσρόφηση είναι μεταβατική κατάσταση. Τα φυσικώς προσροφημένα μόρια προσροφώνται κατόπιν εντονότερα, τώρα στις δραστικές θέσεις του καταλύτη, όπου συγκρατούνται με δεσμούς παρόμοιους με τους

χημικούς. Η διεργασία αυτή ονομάζεται *χημική προσρόφηση*. Μέσα από αυτή τη μεταβολή παρακάμπτονται εν μέρει τα σχετικώς υψηλά ενεργειακά φράγματα τα οποία συνδέονται με την απ' ευθείας χημική προσρόφηση από τη φάση του ρευστού.

Παρ' όλα αυτά, ακόμη και μέσα από την παράκαμψη που προσφέρει η φυσική προσρόφηση χρειάζεται για αρκετά καταλυτικά συστήματα να ανεβάσουμε κάπως τη θερμοκρασία για να ξεπεράσουμε ενεργειακά φράγματα, χαμηλότερα ωστόσο σε σχέση με την απ' ευθείας χημική προσρόφηση. Και η χημική προσρόφηση, για την οποία ισχύει η σχέση (15.1), είναι εξώθερμη διεργασία, αλλά τα εκλυόμενα ποσά θερμότητας είναι τώρα μεγαλύτερα, της τάξεως των 60-100 kJ·mol⁻¹.

Σε αντίθεση με τη φυσική, ή χημική προσρόφηση είναι εκλεκτική με την έννοια ότι, ανάλογα με τη φύση τους, οι δραστικές θέσεις ροφούν ορισμένα μόνο είδη μορίων, τις αντιδράσεις των οποίων και καταλύουν. Τέλος, σε αντίθεση με τη φυσική προσρόφηση, κατά την οποία μπορούν να σχηματίζονται περισσότερα από ένα στρώματα προσροφημένων μορίων συγκρατούμενα με δυνάμεις Van der Waals, κατά τη χημική προσρόφηση σχηματίζεται μονόστρωμα. Αυτό συμβαίνει επειδή μόνο τα μόρια του πρώτου στρώματος μπορούν να σχηματίζουν χημικούς δεσμούς με την επιφάνεια.

Προσροφητική ισορροπία

Μπορούμε να υποθέσουμε ότι τόσο το στάδιο της φυσικής προσρόφησης όσο και το στάδιο της μετάβασης από τη φυσικώς στη χημικώς προσροφημένη κατάσταση, με επιφανειακές μετακινήσεις προς τις δραστικές θέσεις, όσο και η αντίστροφη πορεία, είναι ακαριαία. Αυτό σημαίνει ότι υποθέτουμε ακαριαία αποκατάσταση ισορροπίας ανάμεσα στα μόρια της ουσίας Α στη φάση του ρευστού και στη χημικώς προσροφημένη κατάσταση. Η πολύ δραστική αυτή παραδοχή, χρήσιμη, ωστόσο, για την απλούστευση των υπολογισμών ονομάζεται *υπόθεση της προσροφητικής ισορροπίας*.

Υποθέτουμε, επιπλέον, ότι όλες οι δραστικές θέσεις έχουν την ίδια ενέργεια, δηλαδή την ίδια πιθανότητα να χημειορροφήσουν ένα μόριο της αντιδρώσας ουσίας Α, ότι ένα χημειορροφημένο μόριο δεν μπορεί να μεταβεί απ' ευθείας από μια δραστική θέση σε μια άλλη, παρά μόνο μέσα από την αέρια φάση, και ότι οι ασκούμενες αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα μόρια είναι αμελητέες, ότι δηλαδή μια θέση έχει την ίδια πιθανότητα να χημειορροφήσει την αντιδρώσα ουσία Α έστω και αν οι γειτονικές της έχουν ήδη καλυφθεί. Οι παραπάνω τρεις παραδοχές συγκροτούν *το πρότυπο Langmuir*, το οποίο εφαρμόζεται μόνο για μονοστρωματική κάλυψη. Υποθέτοντας μονοστρωματική κάλυψη θα μπορούσαμε να χρησιμοποιήσουμε αυτό το πρότυπο ακόμη και στη φυσική προσρόφηση.

Παραγωγή της εξίσωσης Langmuir

Ας ξαναγυρίσουμε όμως στη χημική προσρόφηση και ας υποθέσουμε ότι η αντιδρώσα ουσία Α προσροφάται στις δραστικές θέσεις S κάτω από συνθήκες ταχύτατης εξωτερικής και εσωτερικής διάχυσης, προσροφητικής ισορροπίας και ισχύος των προϋποθέσεων Langmuir. Με βάση αυτές τις προϋποθέσεις μπορούμε να γράψουμε:



Όπου με S συμβολίζουμε τις δραστικές θέσεις. Θεωρώντας τα βήματα για την προσρόφηση και την εκρόφηση στοιχειώδη, μπορούμε να γράψουμε τις ακόλουθες εξισώσεις για τους ρυθμούς προσρόφησης (r_A^π) και εκρόφησης (r_A^ϵ):

$$r_A^\pi = k_A^\pi \cdot C_A \cdot (C_{S0} - C_{SA}) \quad (15.3)$$

$$r_A^\epsilon = k_A^\epsilon \cdot C_{SA} \quad (15.4)$$

Με C_A συμβολίζουμε τη συγκέντρωση της ουσίας Α στη φάση του ρευστού, ενώ με C_{S0} και C_{SA} συμβολίζουμε, αντίστοιχα, τη συνολική συγκέντρωση των δραστικών θέσεων που συγκροτούν ένα μονόστρωμα και τη συγκέντρωση των δραστικών θέσεων που έχουν καλυφθεί από τα μόρια της αντιδρώσας ουσίας Α. Προφανώς η διαφορά ($C_{S0} - C_{SA}$) παριστάνει τη συγκέντρωση των ελεύθερων δραστικών θέσεων από την οποία εξαρτάται ο ρυθμός. Αν τώρα συμβολίσουμε με Θ_A το κλάσμα των θέσεων που έχουν προσροφήσει μόρια της ουσίας Α, $\Theta_A \equiv \frac{C_{SA}}{C_{S0}}$, οι σχέσεις (15.3) και (15.4) μετατρέπονται στις σχέσεις (15.5) και

(15.6) αντιστοίχως.

$$r_A^\pi = \tilde{k}_A^\pi \cdot C_A \cdot (1 - \Theta_A) \quad (15.5)$$

$$r_A^\epsilon = \tilde{k}_A^\epsilon \cdot \Theta_A \quad (15.6)$$

όπου $\tilde{k}_A^\pi \equiv k_A^\pi \cdot C_{S0}$ και $\tilde{k}_A^\epsilon \equiv k_A^\epsilon \cdot C_{SA}$.

Επειδή μετά την αποκατάσταση προσροφητικής ισορροπίας ισχύει ότι $r_A^\pi = r_A^\epsilon$ από τις σχέσεις 15.5 και 15.6 προκύπτει πολύ εύκολα ότι:

$$\Theta_A = \frac{K_A \cdot C_A}{1 + K_A \cdot C_A} \quad (15.7)$$

όπου $K_A = \frac{\tilde{k}_A^\pi}{\tilde{k}_A^\varepsilon}$. Η σταθερά K_A ονομάζεται **σταθερά προσρόφησης** και εκφράζει την

ικανότητα του καταλύτη να προσροφά στις δραστικές του θέσεις την ουσία A. Γενικά αποδεικνύεται ότι:

$$\Theta_i = \frac{K_i \cdot C_i}{1 + \sum_i K_i \cdot C_i} \quad (15.8)$$

για την περίπτωση όπου περισσότερες από μια ουσίες ανταγωνίζονται για τις δραστικές θέσεις κάποιου καταλύτη. Οι σχέσεις (15.7) και (15.8) ονομάζεται **εξισώσεις Langmuir** και οι αντίστοιχες γραφικές παραστάσεις **ισόθερμες καμπύλες Langmuir**. Μπορούμε τώρα να επιστρέψουμε στη χημική κινητική και να σκιαγραφήσουμε τη μεθοδολογία παραγωγής εξισώσεων ρυθμού επιφανειακών αντιδράσεων με βάση υποτιθέμενο κινητικό σχήμα και πειραματικής επιβεβαίωσης τους μέσα από κινητικές μετρήσεις.

Παραγωγή της εξίσωσης ρυθμού για την μονομοριακή αντίδραση $A \rightarrow B$

Ας προσπαθήσουμε πρώτα να παράγουμε την εξίσωση ρυθμού υποθέτοντας ότι η επιφανειακή αντίδραση ακολουθεί το πιο απλό κινητικό σχήμα $A \rightarrow B$. Ένα τέτοιο σχήμα θα ήταν για παράδειγμα πιθανό για μια αντίδραση ισομερισμού. Υποθέτουμε ότι η προσρόφηση των A και B ακολουθεί τη σχέση (15.8).

Σύμφωνα με αυτά που γνωρίζεται από τη χημική κινητική η εξίσωση ρυθμού παρέχεται από την ακόλουθη σχέση:

$$r = k' \cdot C_{SA} = k' \cdot C_{S0} \cdot \Theta_A = k \cdot \Theta_A \quad (15.9)$$

όπου $k = k' \cdot C_{S0}$.

Αντικαθιστώντας στη σχέση (15.9) το Θ_A με το ίσο του από τη σχέση (15.8) παράγεται η σχέση (15.10)

$$r = k \cdot \frac{K_A \cdot C_A}{1 + K_A \cdot C_A + K_B \cdot C_B} \quad (15.10)$$

η οποία αποτελεί την εξίσωση ρυθμού της επιφανειακής αντίδρασης $A \rightarrow B$, υπό την προϋπόθεση ότι ισχύουν όλες οι προϋποθέσεις που αναφέραμε για την παραγωγή της εξίσωσης Langmuir [σχέσεις (15.7) και (15.8)].

Η σχέση (15.10) συνδέει το ρυθμό τη επιφανειακής αντίδρασης με τις προσδιοριζόμενες πειραματικά συγκεντρώσεις των ουσιών A και B στη φάση ρευστού. Ακριβώς γι' αυτό η σχέση (15.10) μπορεί να ελεγχθεί πειραματικά, κάτι που δεν μπορεί να γίνει βέβαια με την αρχική εξίσωση ρυθμού ($r = k \cdot C_{SA}$) που την γράψαμε αναγκαστικά σε όρους της επιφανειακής συγκέντρωσης της ουσίας A, επειδή αυτή καθορίζει το ρυθμό.

Από τα παραπάνω φαίνεται ότι είμαστε υποχρεωμένοι όταν παράγουμε εξισώσεις ρυθμού επιφανειακών αντιδράσεων να τις γράφουμε πρώτα σε όρους επιφανειακών συγκεντρώσεων των ουσιών που είναι χημειορροφήμενες στις δραστικές θέσεις και κατόπιν να περνάμε στις συγκεντρώσεις των ουσιών στο ρευστό χρησιμοποιώντας την εξίσωση Langmuir και βεβαίως υιοθετώντας τις παραδοχές πάνω στις οποίες στηρίζεται. Στις περιπτώσεις όπου για κάποιον λόγο δεν μπορούμε να υιοθετήσουμε τις παραδοχές Langmuir αλλά πρωτίστως την παραδοχή της προσροφητικής ισορροπίας, οι εξισώσεις παράγονται δύσκολα και είναι εξαιρετικά περίπλοκες.

Σύγκριση της εξίσωσης ρυθμού με την πειραματικώς προσδιοριζόμενη εξάρτηση του ρυθμού από τις συγκεντρώσεις

Ας επιστρέψουμε στη σχέση (15.10) και ας δούμε πως μπορούμε να ελέγξουμε κατά πόσον αυτή περιγράφει την εξάρτηση του ρυθμού, r , από τις συγκεντρώσεις, C_A και C_B την οποία, ας υποθέσουμε, ότι είχαμε προσδιορίσει πειραματικά, $r = f(C_A, C_B)$. Θυμηθείτε ότι στο κεφάλαιο 9 είχαμε αναφέρει πως προσδιορίζουμε το ρυθμό για μια συγκεκριμένη τιμή C_A χρησιμοποιώντας κάποιον από τους τρεις βασικού τύπου αντιδραστήρων.

Γνωρίζοντας τη στοιχειομετρία της αντίδρασης μπορείτε να υπολογίζετε τις συγκεντρώσεις όλων των ουσιών που αντιστοιχούν στη συγκέντρωση C_A λαμβάνοντας υπ' όψιν τις αρχικές συγκεντρώσεις τους. Έτσι μπορείτε να προσδιορίζετε πειραματικές καμπύλες $r = f(C_A, C_B)$. Μπορείτε στη συνέχεια να κατασκευάζετε, χρησιμοποιώντας κάποιο υπολογιστικό πρόγραμμα υπολογισμένες καμπύλες $r = f(C_A, C_B)$ με βάση τη σχέση (15.10) και για διάφορες τιμές των τριών σταθερών k , K_A και K_B και να ελέγχετε κατά πόσον μια υπολογισμένη καμπύλη ταιριάζει με την πειραματική. Ο έλεγχος αυτός θα μπορούσε να είναι οπτικός, είναι καλύτερα όμως να βασίζεται σε κάποιο πρόγραμμα ελέγχου της σύγκλισης των καμπύλων.

Εάν μετά από την εξάντληση όλων των προσπαθειών, δηλαδή όσο γίνεται περισσότερων συνδυασμών των τριάδων k , K_A και K_B δεν προκύπτει κάποια καμπύλη που να “ταιριάζει” με την πειραματική θα πρέπει να αρχίσετε να υποψιάζεσθε ότι το κινητικό σχήμα που υποθέσατε, $A \rightarrow B$, δεν περιγράφει την επιφανειακή αντίδραση και θα πρέπει να συνεχίσετε την έρευνα σας υποθέτοντας κάποιο άλλο.

Αν όμως διαπιστώσετε σύγκλιση, συνήθως για περισσότερες από μια τριάδες σταθερών, μπορείτε κατ’ αρχήν να ισχυρισθείτε ότι είναι πράγματι πιθανό το κινητικό σχήμα $A \rightarrow B$ να περιγράφει την επιφανειακή αντίδραση. Στην περίπτωση όμως αυτή θα πρέπει χρησιμοποιώντας ανεξάρτητα δεδομένα και βιβλιογραφικές πληροφορίες για την τάξη μεγέθους των σταθερών προσρόφησης και της κινητικής σταθεράς να επιλέξετε την πιο ρεαλιστική τριάδα σταθερών, που να παρέχει βεβαίως και όσο γίνεται καλλίτερη σύγκλιση, κάτι που δεν είναι πάντοτε εφικτό.

Το πρόβλημα με συναρτήσεις που περιέχουν αρκετές σταθερές, όπως η σχέση (15.10), είναι ότι “προσαρμόζουν” σχετικά εύκολα καμπύλες διαφόρων μορφών που αντιστοιχούν σε διάφορες τριάδες των σταθερών. Στη συγκεκριμένη περίπτωση το πρόβλημα είναι πιο απλό αν οι τιμές των σταθερών είναι τέτοιες που να οδηγούν σε αναγωγή της σχέσης (15.10) σε απλούστερες μορφές.

Ας υποθέσουμε, για παράδειγμα, ότι η πειραματική μας καμπύλη $r=f(C_A, C_B)$ δείχνει γραμμική αύξηση του ρυθμού με το C_A , που διέρχεται από την αρχή των αξόνων, και ανεξαρτησία του ρυθμού από το C_B . Προέκυψε, δηλαδή, ότι η πειραματική καμπύλη υπακούει στη εμπειρική σχέση $r=k'' \cdot C_A$. Στην περίπτωση αυτή μπορούμε να ισχυριστούμε ότι το κινητικό σχήμα $A \rightarrow B$ περιγράφει πραγματικά την επιφανειακή αντίδραση, ότι επομένως ισχύει η σχέση (15.10), αλλά για εξαιρετικά μικρές τιμές των σταθερών προσρόφησης K_A και K_B , οπότε $1 \gg K_A C_A + K_B C_B$ και επομένως:

$$r = k \cdot K_A \cdot C_A \quad (15.11)$$

Με την πειραματικώς προσδιοριζόμενη σταθερά k'' να είναι ίση προς $k \cdot K_A$. Με βάση τα παραπάνω καταλαβαίνετε ότι επειδή οι σταθερές προσρόφησης έχουν εξαιρετικά μικρές τιμές, οι ουσίες A και B προσροφώνται ελάχιστα και άρα το μεγαλύτερο μέρος των δραστικών θέσεων είναι ακάλυπτο. Έτσι ο ρυθμός εξαρτάται μόνο από τη συγκέντρωση της ουσίας A. Ακολουθώντας την παραπάνω λογική μπορείτε εύκολα να διερευνήσετε ποιες θα πρέπει να είναι οι σχετικές τιμές των K_A και K_B , καθώς και οι αντίστοιχες μορφές της σχέσης (15.10), που να περιγράφουν μηδενική εξάρτηση του ρυθμού από τις συγκεντρώσεις C_A και C_B , r =σταθερά, καθώς την εξίσωση ρυθμού $r = k'' (C_A/C_B)$, που προσδιορίζονται πειραματικά.

Παραγωγή της εξίσωσης ρυθμού για τη διμοριακή αντίδραση $A+B \rightarrow \Gamma$: Μηχανισμός Langmuir - Hinshelwood

Ας επιχειρήσουμε τώρα να παράγουμε την εξίσωση ρυθμού για μια διμοριακή επιφανειακή αντίδραση που ακολουθεί το κινητικό σχήμα $A+B \rightarrow \Gamma$ υποθέτοντας ότι και δύο αντιδρώσες ουσίες προσροφώνται στις δραστικές θέσεις. Ακολουθώντας τη μεθοδολογία που ήδη αναπτύξαμε γράφουμε πρώτα την εξίσωση ρυθμού σε όρους επιφανειακών συγκεντρώσεων.

$$r = k' C_{SA} \cdot C_{SB} \quad (15.12)$$

Χρησιμοποιώντας τις σχέσεις ορισμού $C_{SA} \equiv C_{S0} \cdot \Theta_A$ και $C_{SB} \equiv C_{S0} \cdot \Theta_B$ μετασχηματίζουμε τη σχέση (15.12) στη σχέση (15.13)

$$r = k' C_{S0}^2 \cdot \Theta_A \Theta_B = k \Theta_A \Theta_B, \quad (15.13)$$

όπου $k = k' \cdot C_{S0}^2$.

Συνδυάζοντας τη σχέση (15.13) με τις σχέσεις που προκύπτουν για τα Θ_A και Θ_B από την εφαρμογή της σχέσης Langmuir, σχέση(15.8), καταλήγουμε στην εξίσωση ρυθμού.

$$r = k \frac{K_A \cdot K_B \cdot C_A \cdot C_B}{(1 + K_A \cdot C_A + K_B \cdot C_B + K_\Gamma \cdot C_\Gamma)^2} \quad (15.14)$$

Ο διμοριακός μηχανισμός που υποθέσαμε κατά τον οποίο προσροφώνται και οι δύο αντιδρώσες ουσίες στις δραστικές θέσεις ονομάζεται **μηχανισμός Langmuir – Hinshelwood**. Ο μηχανισμός αυτός ακολουθείται από αρκετές καταλυτικές αντιδράσεις.

Παραγωγή της εξίσωσης ρυθμού για τη διμοριακή αντίδραση $A+B \rightarrow \Gamma$: Μηχανισμός Eley-Rideal

Ας επιχειρήσουμε πάλι να παράγουμε την εξίσωση ρυθμού για τη διμοριακή αντίδραση $A+B \rightarrow \Gamma$ υποθέτοντας όμως ότι μόνο η ουσία A προσροφάται στις δραστικές θέσεις και ότι η ουσία B αντιδρά με την προσροφημένη ουσία A από τη φάση του ρευστού. Ο **μηχανισμός** αυτός ονομάζεται **Eley – Rideal**. Στην περίπτωση αυτή η εξίσωση ρυθμού εκφράζεται σε όρους επιφανειακής συγκέντρωσης για την ουσία A και συγκέντρωσης στο ρευστό για την ουσία B.

$$r = k' \cdot C_{SA} \cdot C_B \quad (15.15)$$

Χρησιμοποιώντας τη σχέση ορισμού $C_{SA} \equiv C_{S0} \cdot \Theta_A$ μετασχηματίζουμε τη σχέση (15.15) στη σχέση (15.16)

$$r = k' C_{S0} \cdot \Theta_A C_B = k \Theta_A C_B, \quad (15.16)$$

όπου $k = k' \cdot C_{S0}$.

Συνδυάζοντας τη σχέση (15.15) με τη σχέση που προκύπτει για το Θ_A από την εφαρμογή της σχέσης (15.8) προκύπτει η εξίσωση ρυθμού

$$r = k \frac{K_A \cdot C_A \cdot C_B}{1 + K_A \cdot C_A + K_B \cdot C_B + K_\Gamma \cdot C_\Gamma} \quad (15.17)$$

Για να ελέγξουμε κατά πόσον η εξίσωση ρυθμού (15.14) ή η εξίσωση ρυθμού (15.17) συμβιβάζεται με την πειραματική εξάρτηση του ρυθμού από τις συγκεντρώσεις που ακολουθεί μια συγκεκριμένη αντίδραση, υιοθετούμε παρόμοια πορεία με εκείνη που αναφέραμε για τη σχέση (15.10). Κατά τη μελέτη της κινητικής διμοριακών αντιδράσεων επιδιώκουμε κυρίως να διευκρινίσουμε κατά πόσον η αντίδραση ακολουθεί μηχανισμό L-H ή E-R.

Βιβλιογραφία για περαιτέρω μελέτη

1. G. M. Schwab: Catalysis from the stand point of chemical kinetics, van Nostrand, New York, 1937.
2. J. E. Germain: La Catalyse heterogene, Dunod, Paris, 1959.
3. M. Prettre: Catalysis and Catalysts, Dover, New York, 1963.
4. R. Montarnal and J. F. Le Page: La catalyse au laboratoire et dans l' industrie, Masson, Paris, 1967.
5. J. M. Thomas and W. J. Thomas: Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis, Academic Press, New York, 1967.
6. S. J. Thomson and G. Webb: Heterogeneous Catalysis, Oliver and Boyd, London, 1968.
7. E. K. Rideal: Concepts in Catalysis, Academic Press, London, 1968.
8. C. L. Thomas: Catalytic Processes and Proven Catalysts, Academic Press, New York, 1970.
9. O. V. Krylov: Catalysis by Non Metals, Rules for Catalyst Selection, Academic Press, New York, 1970.
10. J. Fripiat, J. Chaussidon and A. Jelli: Chimie – Physique des Phenomenes de Surface (applications aux oxydes et aux silicates), Masson, Paris, 1971.
11. I. Mukhlyonov, E. Dobkina, V. Deryujhkina and V. Soroko: Catalyst Technology, Mir Publishers, Moscow, 1976.
12. Z. Szabo and Kallo: Contact Catalysis, Elsevier, Amsterdam, 1976.
13. K. Tamaru: Dynamic Heterogeneous Catalysis, Academic Press, London, 1978.
14. J. F. Le Page: Catalyse de Contact, Technip, Paris, 1978.
15. C. N. Satterfield: Heterogeneous Catalysis in Practice, McGraw – Hill, New York, 1980.
16. B. C. Gates, J. R. Katzer and G. C. A Schuit: Chemistry of Catalytic Processes, McGraw – Hill, New York, 1979.
17. B. E. Leach (ed): Applied Industrial Catalysis, Academic Press, New York, 1983-1984.
18. G. C. Bond: Heterogeneous Catalysis (2nd edition), Oxford University Press, Oxford, 1987.
19. Α. Σ. Λυκουργιώτη: Εισαγωγή στην Κατάλυση Επαφής, Α. Σταμούλης, Πειραιάς, 1987.
20. I. M. Campbell: Catalysis at Surfaces, Chapman and Hall, New York, 1988.
21. R. A. Van Santen: Theoretical Heterogeneous Catalysis, World Scientific, 1991.
22. B. C. Gates: Catalytic Chemistry, Wiley, New York, 1992.
23. J. A. Moulijn, P. W. N. M. van Leeuwen and R. A. van Santen (ed.): Catalysis, Elsevier, Amsterdam, 1993.
24. J. M. Thomas and W. J. Thomas: Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis, Wiley, 1996.
25. G. Ertl, H. Knozinger and J. Weitkamp (eds): Handbook of Heterogeneous Catalysis, Wiley, New York, 1997 (σειρά 5 τόμων).

26. R. I. Wijngaarden, K. R. Westerterp and A. Kronenberg: *Industrial Catalysis*, Wiley, New York, 1998.
27. B. Cornils and W. A. Herrmann (eds): *Catalysis from A to Z*, Wiley, New York, 1999.
28. J. Hagen: *Industrial Catalysis*, Wiley, New York, 1999.
29. Α. Σ. Λυκουργιώτης, Χ. Κορδούλης: *Κατάλυση*, Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, Πάτρα, 2003
30. Χ. Α. Κορδούλης, Α. Σ. Λυκουργιώτης: *Καταλυτικές Επιφάνειες*, Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, Πάτρα, 2003