

## Πρόλογος

Η εργασία αυτή εκπονήθηκε στο Τμήμα Χημείας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, στα πλαίσια του διατμηματικού διαπανεπιστημιακού μεταπτυχιακού προγράμματος: Διδακτική της Χημείας και Νέες Εκπαιδευτικές Τεχνολογίες (ΔιΧηNET), υπό την επίβλεψη των καθηγητών κο. Α.Ι. Μαρούλη και κα. Κ. Χατζηαντωνίου-Μαρούλη.

Το αντικείμενο της εργασίας αυτής είναι η κατάλυση, η οποία είναι από τα πιο σημαντικά εργαλεία της Πράσινης Χημείας. Η προσέγγιση που προτείνεται αφορά όχι τόσο στην εμβάθυνση στο φαινόμενο της κατάλυσης με την παράθεση περισσότερων λεπτομερειών, όσο στην αφομοίωση των βασικών αρχών της κατάλυσης με τη βοήθεια της ιστορίας της κατάλυσης σε πρώτη φάση και των σύγχρονων εφαρμογών των καταλυτών σε δράσεις που συντελούν στην αειφόρο ανάπτυξη μέσω των σύγχρονων μεθόδων της Πράσινης Χημείας

Η επιλογή του θέματος, η καθοδήγηση καθώς και η επιμέλεια των κειμένων έγινε από τους καθηγητές της οργανικής Χημείας κο. Α.Ι. Μαρούλη και κα. Κ. Χατζηαντωνίου-Μαρούλη.

## Περίληψη

Στην παρούσα εργασία παρουσιάζεται συνοπτικά η ιστορία της κατάλυσης. Μέσα από τα επιτεύγματα των επιστημόνων στο χώρο αυτό, αναδεικνύεται η σπουδαιότητα της κατάλυσης, αλλά και το πλήθος των εφαρμογών της.

Ακολουθεί μια σύντομη αναφορά σε βασικές έννοιες που βοηθούν στην κατανόηση του φαινομένου της κατάλυσης, καθώς και κάποιες από τις σημαντικότερες θεωρίες της, όπως η θεωρία των ενδιαμέσων προϊόντων και η θεωρία της προσροφήσεως. Στη σύντομη αυτή αναφορά, παρατίθενται επίσης τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα των διαφόρων ειδών της κατάλυσης, δηλαδή της ομογενούς, της ετερογενούς και της βιοκατάλυσης.

Στο επόμενο μέρος του πονήματος παρουσιάζονται οι διεργασίες στις οποίες εμπλέκεται η κατάλυση. Συγκεκριμένα, μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζουν η καταλυτική σύνθεση της αμμωνίας, αλλά και ο πολυμερισμός των ολεφινών με καταλύτες Ziegler Natta. Αναφέρονται επίσης και όλες οι εφαρμογές της βιοκατάλυσης σε βιομηχανικό επίπεδο, όπως στη χημική βιομηχανία, στη φαρμακοβιομηχανία αλλά και στις βιομηχανίες τροφίμων και πλαστικών.

Στο τελευταίο μέρος της εργασίας παραθέτουμε παραδείγματα όπου η κατάλυση έδωσε «Πράσινη λύση», όπως στην επεξεργασία αποβλήτων με φαινολικά, αλογονούχα και κυανιούχα παράγωγα, στην αποτοξικοποίηση διαφόρων συνθέσεων, στην παραγωγή του ζιζανιοκτόνου Roundup® , στη μείωση των ρυπαντών των εργοστασίων παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας κ.α.

## Περιεχόμενα

Πρόλογος.....	i
Περίληψη.....	ii
Πίνακας περιεχομένων.....	iii
<b>1. Εισαγωγή.....</b>	<b>1</b>
<b>2. Συνοπτική παρουσίαση της ιστορίας της κατάλυσης.....</b>	<b>2</b>
<b>3. Καταλυτικές δράσεις.....</b>	<b>13</b>
<b>4. Θεωρίες καταλύσεως.....</b>	<b>16</b>
<b>5. Είδη καταλύσεως.....</b>	<b>18</b>
5.1 Ομογενής κατάλυση.....	18
5.2 Ετερογενής κατάλυση.....	19
5.3 Βιοκατάλυση.....	20
<b>6. Παραδείγματα σημαντικών καταλυτικών δράσεων.....</b>	<b>22</b>
6.1 Καταλυτική Σύνθεση Αμμωνίας (Μέθοδος Bosch-Haber).....	22
6.2 Καταλυτικός πολυμερισμός ολεφινών με καταλύτες Ziegler Natta...	24
6.3 Εφαρμογές της βιοκατάλυσης στη βιομηχανία.....	28
6.3.1 Χημική βιομηχανία.....	28
6.3.2 Φαρμακοβιομηχανία.....	32
6.3.3 Βιομηχανία τροφίμων.....	34
6.3.4 Παρασκευή υδατανθράκων.....	35
6.3.5 Παραγωγή πολυμερών.....	39
<b>7. Τεχνικές που χρησιμοποιούνται στην έρευνα παρασκευής καταλυτών</b>	<b>42</b>
<b>8. Οι καταλύτες στην Πράσινη Χημεία.....</b>	<b>44</b>
8.1 Στερεοί όξινοι καταλύτες.....	44
8.1.1 Χρήση ζεολιθών για μείωση αποβλήτων και υλοποίηση της	44
οικονομία ατόμου.....	
8.2 Υποστηριζόμενα αντιδραστήρια.....	51
8.3 Ιονικά υγρά.....	51
8.4 Κατάλυση μεταφοράς φάσεως.....	51
8.5 Πράσινες βιοκαταλυτικές διαδικασίες.....	52
8.5.1 Η βιοκατάλυση σε υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα.....	53

8.5.2	Η βιοκατάλυση στην επεξεργασία αποβλήτων.....	53
8.6	Πρασίνισμα τοξικών συνθέσεων με τη βοήθεια καταλυτών.....	56
8.7	Συμβολή νέας καταλυτικής μεθόδου στη μείωση των ρυπαντών των εργοστασίων παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας.....	57
<b>9.</b>	<b>Παράρτημα.....</b>	<b>60</b>
<b>10.</b>	<b>Βιβλιογραφία.....</b>	<b>61</b>

## 1. Εισαγωγή

Περισσότερο από το 80% των βιομηχανικών διαδικασιών περιλαμβάνουν καταλυτικές δράσεις και τα μισά από τα στοιχεία του περιοδικού πίνακα συμμετέχουν με κάποιον τρόπο σε καταλυτικά συστήματα.

Στην βιομηχανία πετρελαίου και πετροχημικών η κατάλυση χρησιμοποιείται σχεδόν σε κάθε στάδιο καθαρισμού, διύλισης ή παρασκευής. Το 70% των κυριότερων χημικών ουσιών υψηλού τονάζ παρασκευάζονται με τη βοήθεια της κατάλυσης (Παράρτημα Σελ 60. ).

Η πλειοψηφία των μεθόδων παραγωγής των διάφορων ενδιάμεσων χημικών προϊόντων για την παραγωγή πλαστικών, ελαστομερών, ινών, φαρμακευτικών προϊόντων, βαφών, εντομοκτόνων, ρητινών και άλλων προϊόντων περιλαμβάνει στάδια καταλυτικών διαδικασιών. Η δέσμευση των ατμοσφαιρικών ρύπων από τις εξατμίσεις των αυτοκινήτων και τα αέρια της χημικής βιομηχανίας επιτυγχάνεται σε εκτεταμένη κλίμακα με καταλυτικούς μετατροπείς.

Η κατάλυση αποτελεί καθιερωμένο πεδίο επιστημονικής και βιομηχανικής έρευνας σε πολλά ερευνητικά ιδρύματα, πανεπιστήμια και ερευνητικά τμήματα μεγάλων βιομηχανιών.

Η κατάλυση βρίσκει εφαρμογή στην οικονομία ατόμου, μία από τις πιο σημαντικές αρχές της Πράσινης χημείας. Η κατάλυση επιδιώκει την παραγωγή προϊόντων με 100% απόδοση και 100% εκλεκτικότητα. Με την κατάλληλη επιλογή και σχεδίαση καταλυτών μπορούμε να παρασκευάζουμε χημικά με ελάχιστη ή ακόμη και μηδενική παραγωγή αποβλήτων.

## 2. Συνοπτική παρουσίαση της ιστορίας της κατάλυσης

Ο όρος «κατάλυση» χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά από τον Σουηδό χημικό Μπερζέλιους (Jöns Jacob Berzelius) το 1836 για να περιγράψει αντιδράσεις μετατροπής και διάσπασης που προκαλούνται από συγκεκριμένες ουσίες.



Εικόνα 1. Jöns Jacob Berzelius

Ο Μπερζέλιους θεώρησε υπεύθυνη για τις αντιδράσεις αυτές μία «καταλυτική δύναμη» που είχαν οι ουσίες αυτές και πίστευε ότι η δύναμη αυτή αποτελούσε μία απόδειξη της ηλεκτροχημικής συγγένειας της ύλης.

Ωστόσο δεν μπόρεσε να αναγνωρίσει την καταλυτική δράση θερμού σύρματος λευκόχρυσου στην οξείδωση, χωρίς φλόγα, του μονοξειδίου του άνθρακα και του αιθυλενίου, που είχε ανακαλύψει ο Ντέιβυ (Humphry Davy) αρκετά χρόνια νωρίτερα (1817).



Εικόνα 2: Humphry Davy

Ο Φίλιπς (Peregrine Philips) το 1831, κατοχύρωσε με ευρεσιτεχνία τη χρήση καταλύτη λευκόχρυσου για την οξείδωση του διοξειδίου του θείου προς τριοξείδιο, αντίδραση στην οποία στηρίχθηκε η βιομηχανική παρασκευή του θειικού οξέος με τη λεγόμενη «μέθοδο της επαφής», ενώ ο C.F. Kuhlman περιέγραψε την οξείδωση της αμμωνίας σε νιτρικό οξύ παρουσία λευκόχρυσου το 1847.

Το 1878 προτείνεται από τον Κούνε (Wilhelm Kuhne) ο όρος ένζυμο που έτσι ήθελε να δηλώσει ότι η ουσία που προκαλεί ζύμωση βρίσκεται «εν ζύμη».

Το 1897 οι Σαμπατιέ (Paul Sabatier) και Σεντεράν (Jean Baptiste Senderens) ανακάλυψαν την καταλυόμενη από Νικέλιο υδρογόνωση του αιθυλενίου και το 1902 συνέθεσαν μεθάνιο από μονοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο με καταλύτες Νικέλιο και Κοβάλτιο.



Εικόνα 3: Paul Sabatier

Οι εργασίες αυτές απέφεραν στον Σαμπατιέ το πρώτο Νόμπελ Χημείας για έρευνα πάνω στην κατάλυση το 1912.

Η άποψη για την ύπαρξη του συμπλόκου ενζύμου-υποστρώματος προτάθηκε για πρώτη φορά το 1902 από τους Μπράουν (Adrian Brown) και Ενρύ (Victor Henri). Το 1903 ο Όστβαλντ (Wilhelm Ostwald) μελετά την καταλυτική οξείδωση της Αμμωνίας σε οξείδια του Αζώτου με καταλύτη Λευκόχρυσο.



Εικόνα 4: Wilhelm Ostwald

Μερικά χρόνια αργότερα ο Ρώσος Βλαντιμίρ Ιπάτιεφ (Vladimir Nikolayevich Ipatieff) έδειξε ότι η καταλυτική υδρογόνωση μπορεί να γίνει ακόμη και στην υγρή φάση υπό πίεση.



Εικόνα 5: Vladimir Nikolayevich Ipatieff

Το 1909 ο Φριτς Χάμπερ (Fritz Haber) παρουσίασε την σύνθεση της Αμμωνίας από τα στοιχεία που την αποτελούν με καταλύτη αρχικά Όσμιο σε υψηλή πίεση.



Εικόνα 5: Fritz Haber



Εικόνα 6: Carl Bosch

Στη συνέχεια ο Καρλ Μπος (Carl Bosch) αναπτύσσει την βιομηχανική σύνθεση της Αμμωνίας στη Γερμανική εταιρεία Badische Anilin und Sodafabrik γνωστότερη και σαν BASF και το 1913 η ίδια εταιρεία παρουσίασε την καταλυτική μετατροπή μιγμάτων μονοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου σε οξυγονούχα παράγωγα. Η έρευνα αυτή οδήγησε στη σύνθεση της μεθανόλης με καταλύτες Ψευδαργύρου – Χρωμίου. Στα 1913 ξεκινά τις εργασίες της η πρώτη μονάδα καταλυτικής παραγωγής Αμμωνίας στο εργοστάσιο της BASF στο Οπάου (Oppau) της Γερμανίας.

Την ίδια χρόνια οι Μικαέλις (Leonor Michaelis) και Μέντεν (Maude Leonora Menten) δημοσιεύουν την εργασία τους πάνω στην κινητική των ενζυμικών αντιδράσεων, θεμελιώνοντας έτσι τη ομώνυμη θεωρία τους.





Εικόνα 7: Leonor Michaelis



Εικόνα 8: Maude Leonora Menten

Το 1913 επίσης ο Φρίντριχ Μπέργκιους (Friedrich Bergius) μετέτρεψε άνθρακα σε υγρό καύσιμο με υδρογόνωση σε υψηλή πίεση παρουσία καταλυτών από οξείδια του Σιδήρου.



Εικόνα 9: Friedrich Bergius

Το 1915 ο Ίρβιν Λανμύρ (Irwing Langmuir) ολοκληρώνει τη θεωρία της προσρόφησης την οποία είχε πρωτοδιατυπώσει ο Χάμπερ.

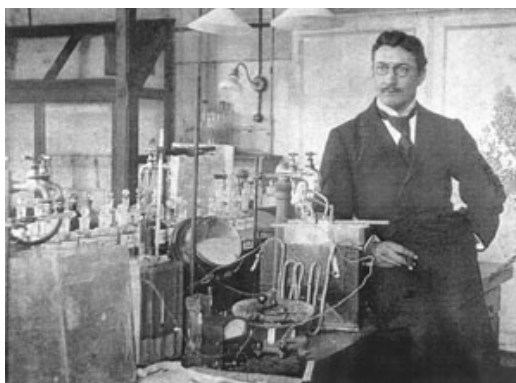


Εικόνα 10: Irwing Langmuir

Την ίδια χρονιά η BASF χρησιμοποιεί καταλύτη  $V_2O_5$  για την παρασκευή  $SO_3$  και κατ' επέκταση θειικού οξέος. Ο καταλύτης αυτός είναι φθηνότερος και ανθεκτικότερος σε δηλητήρια από τον Λευκόχρυσο με αποτέλεσμα τη ραγδαία πτώση της τιμής του οξέος.

Το 1920 οι Βάις (John Weiss) και Ντάουνς (Charles Downs) παρουσίασαν την καταλυόμενη από Οξείδιο του Βαναδίου οξείδωση του Βενζολίου και Ναφθαλινίου σε Μηλεϊνικό και Φθαλικό ανυδρίτη αντίστοιχα.

Λίγο μετά, το 1922 οι Φίσερ (Franz Fisher) και Τρόπς (Hans Tropsch) μετέτρεψαν μίγματα μονοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου σε οξυγονούχες ενώσεις με καταλύτες σιδήρου και με βελτιωμένους καταλύτες Σιδήρου, Νικελίου ή Κοβαλτίου σε υδρογονάνθρακες κατάλληλους για καύσιμα.



Εικόνα 11: Franz Fisher

Το 1926, γίνεται η κρυστάλλωση του πρώτου ενζύμου, της ουρεάσης και ακολουθεί πλήθος παρόμοιων επιτευγμάτων στην απομόνωση και μελέτη διαφόρων ενζυμικών συστημάτων.

Το 1928 ο Ουντρύ (Eugene Houdry) παρουσίασε στη Γαλλία την πυρόλυση, με βελτιωμένη απόδοση και ποιότητα, βαρέων κλασμάτων του πετρελαίου σε βενζίνη με τη χρήση αργιλικών καταλυτών ενεργοποιημένων με οξύ.

Ο Θεόντορ Λεφόρ (Theodore Lefort) παρουσίασε το 1931 την παραγωγή του αιθυλενοξειδίου με καταλυτική οξείδωση του αιθυλενίου με Άργυρο.

Η μέθοδος παραγωγής βενζίνης υψηλής ποιότητας με την προσθήκη ισοβουτανίου σε ολεφίνες παρουσία χλωριούχου αργιλίου ανακαλύφθηκε το 1932 από τους Ιπάτιεφ και Χέρμαν Πάινς (Herman Pines).



Εικόνα 12: Herman Pines

Η διαδικασία αλκυλίωσης με τη χρήση θειικού οξέος σαν καταλύτη, που περιγράφηκε πρώτα από τον Άρθουρ Μπέρτς (Arthur J. Birch) και συνεργάτες του, χρησιμοποιείται ευρέως από την βιομηχανία πετρελαιοειδών.

Στις αρχές του 1939 ερευνητές της Standard oil Co, βασισμένοι στις ιδέες του Λιούις (Gilbert Newton Lewis) ανέπτυξαν την υγρή καταλυτική διαδικασία πυρόλυσης η οποία βασίζεται στην συνεχή ροή του ρευστού καταλύτη σε υψηλή ταχύτητα μεταξύ του αντιδραστήρα και του αναγεννητή. Το επόμενο μεγάλο βήμα στην πετροχημική βιομηχανία ήταν η εισαγωγή μίας μεθόδου καταλυτικής αναμόρφωσης η οποία χρησιμοποιεί έναν όξινο καταλύτη λευκόχρυσου σε υπόστρωμα οξειδίου του Αργιλίου και δίνει αυξημένο αριθμό οκτανίου και απόδοση βενζίνης με έναν συνδυασμό αντιδράσεων αφυδρογόνωσης, ισομερείωσης και αρωματοποίησης.

Στα τέλη της δεκαετίας του 40 ο Ευγένιος Ουντρώ, που έχει στο μεταξύ μετοικήσει στις Η.Π.Α., αναπτύσσει ένα καταλυτικό σύστημα λευκόχρυσου για την επεξεργασία των καυσαερίων των μηχανών εσωτερικής καύσης.



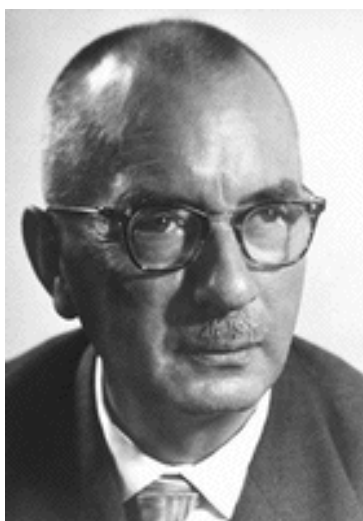
Εικόνα 13: Ο Eugene Houdry με τον καταλύτη που ανέπτυξε

Το 1951 ο Πωλ Έμετ (Paul Emmett) χρησιμοποιεί άνθρακα 14 για να μελετήσει τον μηχανισμό Φίσερ - Τρόπς. Οι New York Times αναφέρουν σε άρθρο τους ότι «επιστήμονας της Gulf Oil παρασκεύασε ραδιενεργό βενζίνη».



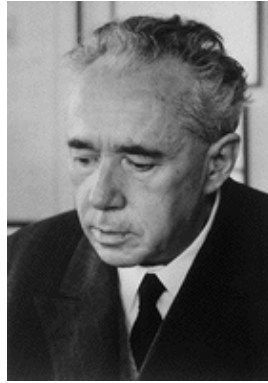
Εικόνα 13: Paul Emmett

Το 1953 ο Καρλ Τσίγκλερ (Carl Ziegler) ανακαλύπτει την καταλυτική δράση συνδυασμών αλογονιδίων του Τιτανίου και αλκυλοαργιλικών ενώσεων για τον πολυμερισμό του αιθυλενίου σε ήπιες συνθήκες.



Εικόνα 14: Carl Ziegler

Ένα χρόνο αργότερα ο Χούλιο Νάτα (Giulio Natta) χρησιμοποιεί παρόμοιους καταλύτες για τον πολυμερισμό του προπυλενίου και ανακαλύπτει τον στερεοεκλεκτικό πολυμερισμό.



Εικόνα 15: Giulio Natta

Οι εταιρείες Hercules στις Η.Π.Α. και Montecatini στην Ιταλία εφαρμόζουν πρώτες τους καταλύτες Τσίγκλερ - Νάτα σε βιομηχανική κλίμακα και το 1954 με παρόμοιου τύπου καταλύτες οι εταιρείες Gulf Oil και B.F. Goodrich θα παρασκευάσουν μέσω του πολυμερισμού του ισοπρενίου το πολυισοπρένιο με ιδιότητες παρόμοιες με το φυσικό καουτσούκ. Οι Τσίγκλερ και Νάτα μοιράζονται το βραβείο Νόμπελ το 1963.

Το 1959 οι Χάφνερ, Σμίτ και άλλοι ερευνητές θα παρουσιάσουν μία ομογενή καταλυτική διαδικασία οξειδωσης για την ποσοτική μετατροπή του αιθυλενίου σε ακεταλδεΐδη παρουσία υδατικού διαλύματος χλωριούχου παλλαδίου και χλωριούχου χαλκού. Η διαδικασία αυτή θα πάρει το όνομα της εταιρείας στην οποία εργάζονταν οι ερευνητές και είναι γνωστή σαν μέθοδος Βάκερ (Wacker Process).

Την ίδια χρονιά ο Άϊντολ (James Idol) περιέγραψε την οξειδωτική μετατροπή του προπενίου και της αμμωνίας σε ακρυλονιτρίλιο παρουσία καταλύτη φωσφομολυβδικού βισμούθιου. Η ανάπτυξη αμινικών και οργανοκασιτερικών καταλυτών υψηλής δραστηριότητας ήταν υπεύθυνη για την ταχύτερη ανάπτυξη της βιομηχανίας πολυουρεθάνης στην δεκαετία του 50.

Το 1962 αρουσιάστηκε η αντιστρεπτή δέσμευση υδρογόνου και αιθυλενίου στη σφαίρα συναρμογής του συμπλόκου  $\text{trans-IrCl(CO)(PPh}_3)_2$  γνωστού και σαν συμπλόκου Vasca.

Η χρήση σταθεροποιημένων με σπάνιες γαίες ζεολίθων σαν καταλυτών στην πυρόλυση του πετρελαίου προτάθηκε το 1964 από τους Τσαρλς Πλανκ (Charles Plank) και Έντουαρντ Ροσίνσκυ (Edward Rosinsky) και μέχρι το 1968 τα διωλιστήρια εξοικονομούσαν 300 εκ. δολάρια σε κόστος κεφαλαίων και 100 εκ. την ημέρα λόγω μείωσης εξόδων και αυξημένης αξίας προϊόντων εξαιτίας των ζεολίθων.



Εικόνα 16: Charles Plank



Εικόνα 17: Edward Rosinsky

Το 1964 περιγράφεται η ολεφινική μετάθεση από τους Μπάνκς (R. L. Banks) και Μπέϊλι (G. C. Bailey).

Το 1965 ο Γουΐλκινσον (Geoffrey Wilkinson) με τους συνεργάτες του ανακαλύπτει ότι ορισμένες σύμπλοκες ενώσεις του Ροδίου και του Ρουθηνίου με οργανοφωσφίνες δρουν σαν ομογενείς καταλύτες για έναν σημαντικό αριθμό αντιδράσεων υδρογόνωσης, ισομερείωσης και υδροφορμυλίωσης κάτι που δίνει στον Γουΐλκινσον το Νόμπελ Χημείας το 1973.



Εικόνα 18: Geoffrey Wilkinson

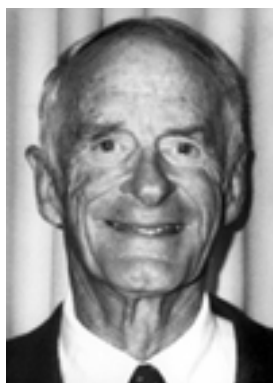
Το 1966 εισάγεται από τον Πήρσον (R.G. Pearson) η έννοια των σκληρών και μαλακών οξέων και βάσεων στην κατάλυση.

Την ίδια χρονιά ο Νογιόρι (Ryoji Noyori) παρουσιάζει την πρώτη ασύμμετρη καταλυτική αντίδραση με χρήση ένωσης συναρμογής με ασύμμετρη βάση Schiff ως καταλύτη.



Εικόνα 18: Ryoji Noyori

Το 1968 ο Νάουλς (William S. Knowles) παρουσιάζει ασύμμετρη υδρογόνωση και ο ίδιος παρουσιάζει το 1970 την ασύμμετρη παραγωγή της L-DOPA και η εταιρεία Monsanto θα εγκαινιάσει το 1971 την πρώτη μονάδα ασύμμετρης καταλυτικής σύνθεσης.



Εικόνα 19: William S. Knowles

Το 1980 ο Σάρπλες (K. Barry Sharpless) θα παρουσιάσει την ασύμμετρη εποξείδωση και το 1988 ο ίδιος θα αναπτύξει την ασύμμετρη καταλυτική διυδροξυλίωση των ολεφινών.



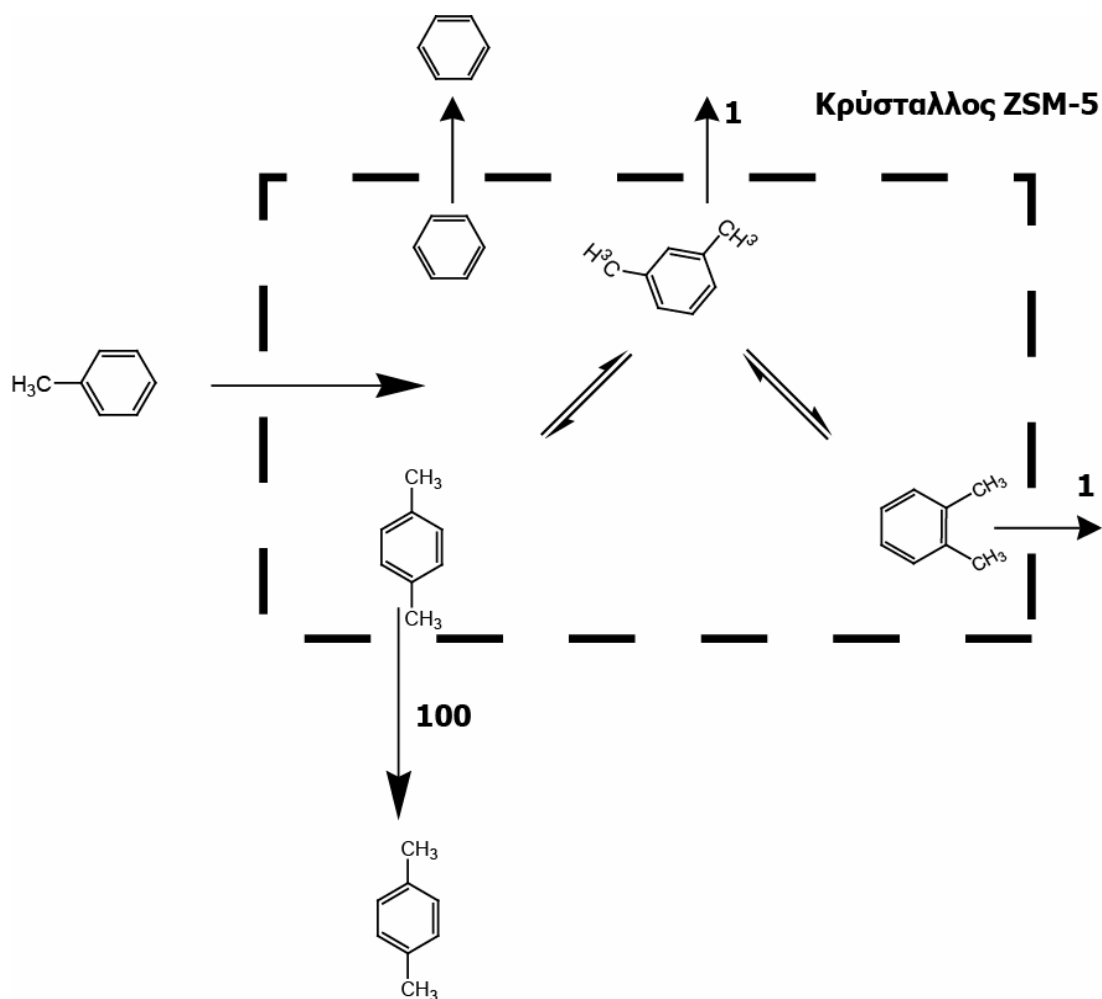
Εικόνα 20: K. Barry Sharpless

Για τις έρευνές τους αυτές οι τρεις επιστήμονες θα μοιραστούν το βραβείο Nobel του 2001.

Το 1980 λαμβάνει χώρα η ανακάλυψη ύπαρξης μορίων RNA με καταλυτικές ιδιότητες από τους Όλτμαν (Sidney Altman) και Κωχ (Thomas Coch). Με την ανακάλυψη αυτή, καταρρίπτεται ο μύθος πως όλοι οι βιοκαταλύτες είναι ένζυμα και γίνεται ευρέως αποδεκτό πως όταν αναφερόμαστε σε βιοκαταλύτες περιλαμβάνουμε όλα τα βιολογικά μακρομόρια που εμφανίζουν καταλυτική δράση.

Το 1976 η Mobil Oil παρουσιάζει την μετατροπή της μεθανόλης σε βενζίνη με τη χρήση ως καταλύτη του ζεολίθου ZSM-5.

Το 1988 μια μετατροπή του παραπάνω καταλύτη χρησιμοποιείται στην διαδικασία μη αναλογικής μετατροπής (disproportionation) του τολουολίου σε π-ξυλόλιο και βενζόλιο.

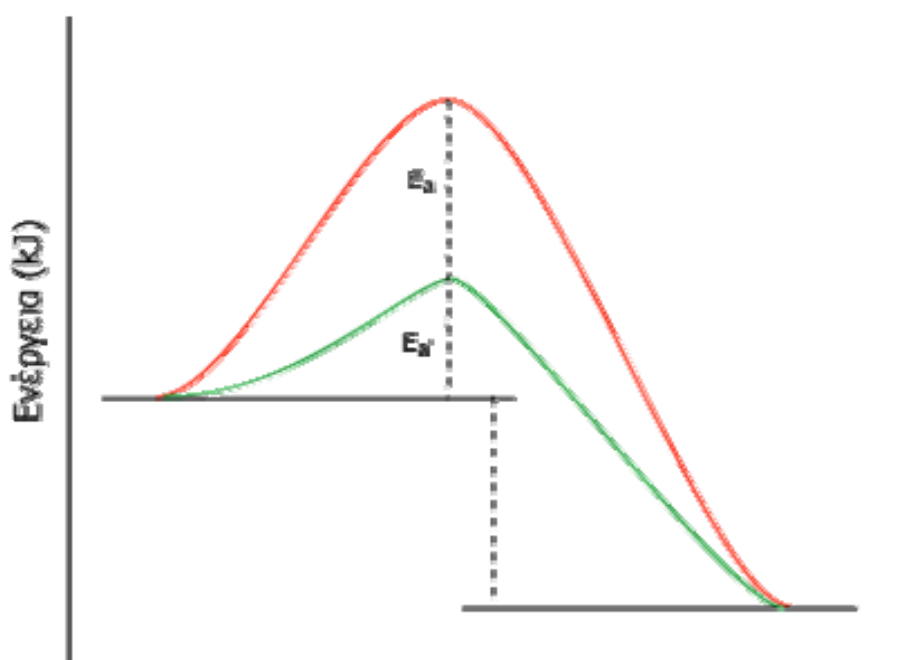




### 3. Καταλυτικές δράσεις

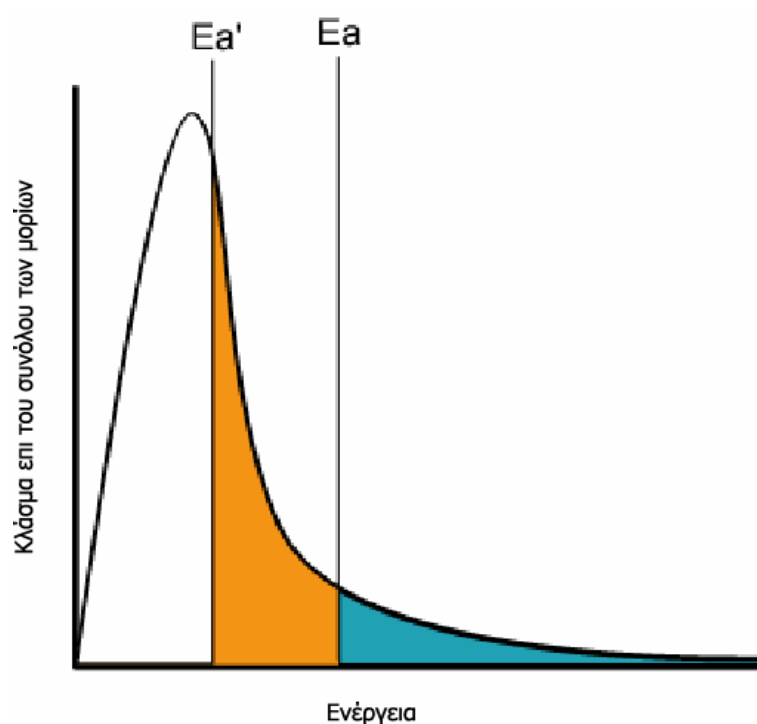
Καταλύτης είναι η ουσία η οποία αυξάνει την ταχύτητα μιας αντιδράσεως και η οποία μετά το τέλος της αντιδράσεως παραμένει ουσιαστικά αμετάβλητη τόσο σε ποσότητα όσο και σε χημική σύσταση.

Για να συμβεί μία αντίδραση πρέπει να σπάσουν δεσμοί των αντιδρώντων σωμάτων. Αυτό απαιτεί δαπάνη ενέργειας. Νέοι δεσμοί σχηματίζονται μεταξύ των προϊόντων και απελευθερώνεται ενέργεια. Έτσι λοιπόν χρειάζεται ενέργεια για να ξεκινήσει η αντίδραση (για να σπάσουν δηλαδή οι δεσμοί των αντιδρώντων) ακόμη και στην περίπτωση που η αντίδραση είναι εξώθερμη. Η ενέργεια αυτή ονομάζεται *ενέργεια ενεργοποίησης* ( $E_a$ ).



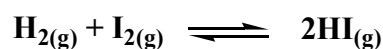
Σχήμα 1. Ενέργεια ενεργοποίησης με ( $E_a'$ ) και χωρίς καταλύτη ( $E_a$ )

Αυτό λοιπόν που κάνουν οι καταλύτες είναι να μειώνουν την ενέργεια ενεργοποίησης ( $E_a'$ ). Έτσι όπως φαίνεται και στο διάγραμμα κατανομής της κινητικής ενέργειας, μεγαλύτερος αριθμός μορίων έχουν πια την απαιτούμενη ενέργεια, οι αποτελεσματικές συγκρούσεις αυξάνουν και έτσι αυξάνει και η ταχύτητα της αντιδράσεως.



Σχήμα 2. Κατανομή κινητικής ενέργειας σε αντιδρώντα κατά Maxwell - Boltzmann

Έτσι, για παράδειγμα, αν εισάγουμε μία μικρή ποσότητα καταλύτη στο μίγμα της αντίδρασης



Τότε η ταχύτητα της αντιδράσεως αυξάνει κατά 1000 φορές. Ο καταλύτης προκάλεσε αυτήν την αύξηση στην ταχύτητα μειώνοντας την ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης περίπου 40 KJ/mol

Ένας καταλύτης υψηλής αποτελεσματικότητας μπορεί να μειώσει την ενέργεια ενεργοποίησης τόσο, έτσι ώστε να έχουν την δυνατότητα να αντιδράσουν τα περισσότερα μόρια. Έτσι από μία αντίδραση που προχωρεί πολύ αργά μπορούμε να φτάσουμε σε μία σχεδόν ακαριαία αντίδραση στην ίδια θερμοκρασία.

Μερικά ένζυμα μπορούν να πετύχουν αύξηση της ταχύτητας αντίδρασης μέχρι και  $10^{20}$  φορές.

Όσον αφορά τη θέση ισορροπίας, οι καταλύτες συμβάλλουν στην μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης και των δύο αντιδράσεων, αφήνοντας έτσι τη θέση ισορροπίας αμετάβλητη.

Μία αντίδραση μπορεί να καταλύεται και από περισσότερους από έναν καταλύτες με διαφορετική αποτελεσματικότητα για καθέναν από αυτούς. Για παράδειγμα, η διάσπαση του υπεροξειδίου του υδρογόνου



καταλύεται από μία ποικιλία ενώσεων με αντίστοιχη ενέργεια ενεργοποίησης για κάθε καταλύτη όπως φαίνεται παρακάτω:

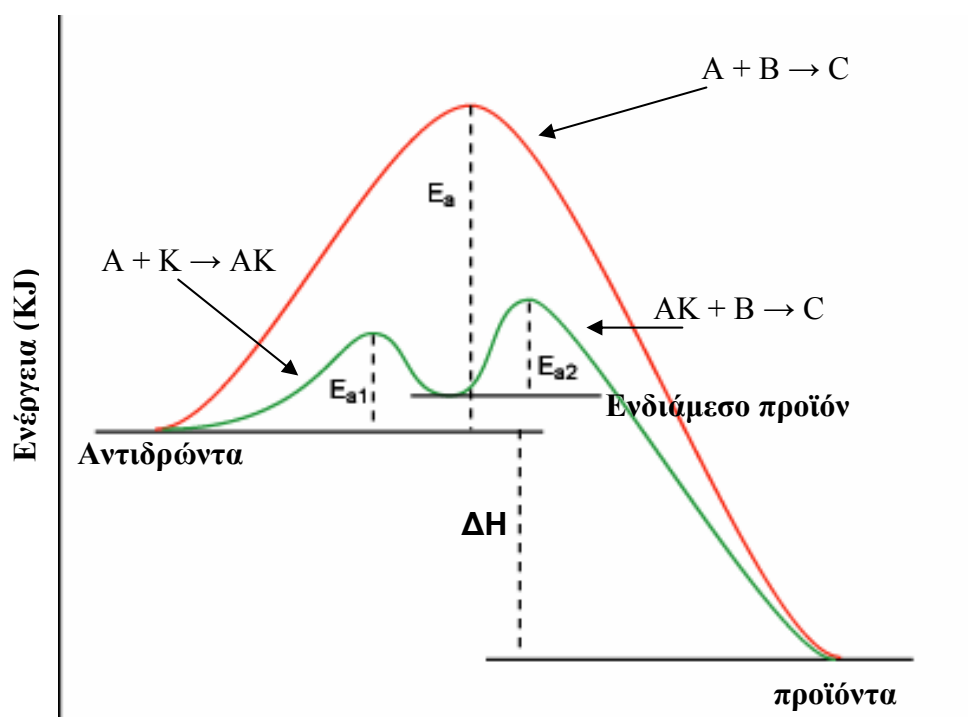
<b>Καταλύτης</b>	<b>Ea (KJ/mol)</b>
Χωρίς καταλύτη	73
Ιόν ιωδίου	54
Επιφανειακός Λευκόχρυσος	46
Τρισθενής Σίδηρος	40
Καταλάση	4

## 4. Θεωρίες καταλύσεως

Υπάρχουν αρκετές θεωρίες που ερμηνεύουν την καταλυτική δράση μέσω της μείωσης της ενέργειας ενεργοποίησης των αντιδράσεων. Δύο είναι οι πιο σημαντικές.

### A. Θεωρία ενδιάμεσων προϊόντων

Με τη δημιουργία δεσμών ενός από τα αντιδρώντα με τον καταλύτη, τη δημιουργία ενός ενδιάμεσου προϊόντος, το οποίο με τη σειρά του αντιδρά με το δεύτερο από τα αντιδρώντα για τη δημιουργία του τελικού προϊόντος και την αναγέννηση του καταλύτη. Οι ενέργειες ενεργοποίησης των δύο (ή και περισσότερων) σταδίων είναι σημαντικά χαμηλότερες όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα και έτσι οι δύο αντιδράσεις είναι τόσο γρήγορες που η συνολική ταχύτητα είναι σημαντικά μεγαλύτερη από την ταχύτητα της αντιδράσεως χωρίς καταλύτη.



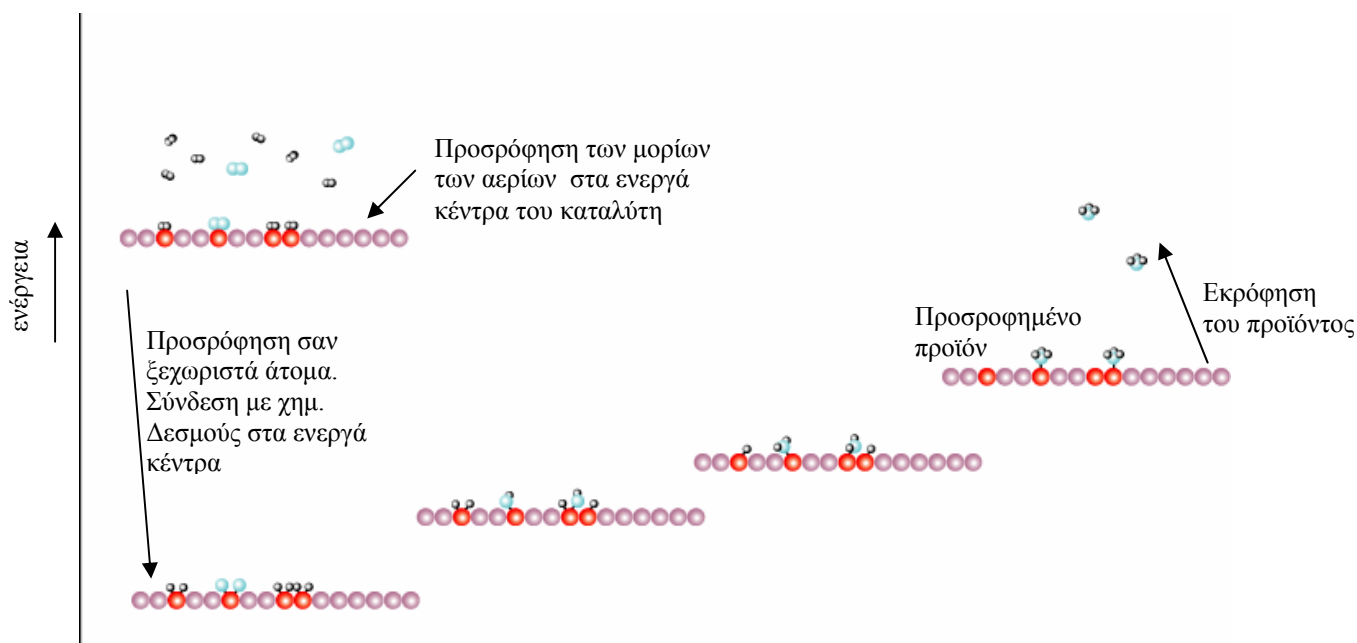
Σχήμα 3. Ενέργειες ενεργοποίησης και θεωρία ενδιάμεσων προϊόντων

## B. Θεωρία προσροφήσεως

Τα αντιδρώντα συγκρατούνται με τέτοιο τρόπο έτσι ώστε να αυξάνεται η πιθανότητα να συμβεί η αντίδραση. Όταν τα μόρια πλησιάζουν με τον προσανατολισμό που απαιτεί η αντίδραση, έχουμε μείωση της αταξίας και βέβαια μείωση της εντροπίας. Με την συγκράτηση όμως του καταλύτη η μείωση της εντροπίας δεν είναι μεγάλη και η πιθανότητα να συμβεί η αντίδραση γίνεται σαφώς μεγαλύτερη. Βέβαια η κατάλυση δεν αλλάζει τη μεταβολή της εντροπίας της συγκεκριμένης αντίδρασης.

Η συγκράτηση των μορίων των αντιδρώντων πάνω στην καταλυτική επιφάνεια γίνεται με προσρόφησή τους πάνω στα τμήματα της επιφάνεια του καταλύτη που είναι δραστικά (ενεργά κέντρα). Με τον τρόπο αυτόν έχουμε και εξασθένιση ή και διάσπαση των δεσμών στα μόρια των αντιδρώντων, μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης και αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης.

Σε γενικές γραμμές μπορούμε να πούμε ότι οι καταλύτες αλλάζουν την πορεία (ή καλύτερα τον μηχανισμό) μιας αντίδρασης.



Σχήμα 4. Στάδια καταλυτικής δράσεως κατά τη θεωρία της προσροφήσεως

## 5. Είδη καταλύσεως

Οι καταλυτικές δράσεις διακρίνονται σε δύο κατηγορίες με κριτήριο τη φάση που βρίσκεται ο καταλύτης σε σχέση με τα αντιδρώντα. Αυτές είναι:

### 5.1 Ομογενής κατάλυση

Στην ομογενή κατάλυση ο καταλύτης και τα αντιδρώντα είναι στην ίδια φάση, συνήθως στην υγρή. Στην περίπτωση αυτή οι καταλύτες είναι συνήθως χημικές ενώσεις λίγο πολύ καθορισμένης σύστασης ή ενώσεις συναρμογής, οι οποίες μπορούν να αναμιχθούν με ένα ή περισσότερα αντιδρώντα.

Παραδείγματα ομογενούς κατάλυσης είναι:

Ο συνδυασμός Παλλαδίου και χλωριούχου χαλκού για την οξειδωτική μετατροπή του αιθυλενίου σε ακεταλδεΐδη (μέθοδος Βάκερ).

Η χρήση μεταλλοκαρβονυλίων του Ροδίου και του Κοβαλτίου στην υδροφορμυλίωση των ολεφινών

Τα διαλυτά σε υδρογονάνθρακες άλατα μεταβατικών μετάλλων για την οξείδωση των υδρογονανθράκων στην υγρή φάση

Με βάση τον ορισμό, μπορούμε να εντάξουμε στην ομογενή κατάλυση και την βιοκατάλυση αν και συνήθως αντιμετωπίζεται σαν ξεχωριστό είδος κατάλυσης.

### Πλεονεκτήματα

Επειδή υπάρχει καλή επαφή του καταλύτη με τα αντιδρώντα η δραστική συγκέντρωση του καταλύτη είναι μεγαλύτερη από εκείνη των ετερογενών καταλυτικών δράσεων. Αυτό σημαίνει ότι χρησιμοποιούνται πιο ήπιες συνθήκες για να πετύχουμε ίδια ταχύτητα αντίδρασης και έτσι μπορούμε να πετύχουμε μεγαλύτερη εκλεκτικότητα.

Επειδή έχουμε πληρέστερη γνώση των μηχανισμών της ομογενούς κατάλυσης, είναι συνήθως πιο απλό και γρήγορο να δουλεύουμε με ομογενή κατάλυση σε εργαστηριακό επίπεδο και κατόπιν να βρούμε τρόπους να κάνουμε το σύστημα ετερογενές για βιομηχανικές εφαρμογές.

## **Μειονεκτήματα**

Ο καταλύτης χρειάζεται να διαχωριστεί από τα προϊόντα μετά το τέλος της αντίδρασης. Ο διαχωρισμός πολλές φορές είναι δύσκολος και ενεργοβόρος και υπάρχει κίνδυνος καταστροφής του καταλύτη κατά τη διαδικασία της παραλαβής του.

## **5.2 Ετερογενής κατάλυση**

Στην ετερογενή κατάλυση η φάση του καταλύτη είναι ξεχωριστή από την φάση των αντιδρώντων. Ο καταλύτης είναι συνήθως στη στερεά φάση ενώ τα αντιδρώντα είναι υγρά ή αέρια. Επειδή στην ετερογενή κατάλυση η αντίδραση πραγματοποιείται όταν τα αντιδρώντα έρθουν σε επαφή με τον καταλύτη, μερικές φορές το είδος αυτό της κατάλυσης ονομάζεται και κατάλυση επαφής.

Στην ετερογενή κατάλυση έχουμε τα παρακάτω φαινόμενα:

Τα μόρια των αντιδρώντων αντιδρούν με συγκεκριμένα σημεία της επιφάνειας του καταλύτη τα οποία ονομάζονται ενεργά κέντρα.

Οι δεσμοί στα μόρια των αντιδρώντων εξασθενούν και μερικές φορές σπάνε όταν αυτά αντιδρούν με τα ενεργά κέντρα του καταλύτη. Έχουμε δηλαδή το φαινόμενο της Προσρόφησης

Τα προσροφημένα μόρια αντιδρούν μεταξύ τους.

Κατόπιν έχουμε σπάσιμο των δεσμών των προϊόντων με τα ενεργά κέντρα. Το φαινόμενο ονομάζεται Εκρόφηση και τα ενεργά κέντρα είναι διαθέσιμα ξανά

Τα προϊόντα διαχέονται από την επιφάνεια του καταλύτη.

Παραδείγματα ετερογενούς κατάλυσης είναι:

Η οξείδωση της Αμμωνίας σε Νιτρικό οξύ με σύρμα Λευκοχρύσου ή Ροδίου.

Η υδρογόνωση των εδάδιμων ελαίων με τη χρήση Νικελίου σε διασπορά

Η πυρολυτική σχάση (cracking) των βαρέων κλασμάτων πετρελαίου με την χρήση άμορφων ή κρυσταλλικών ενώσεων του αργιλίου και πυριτίου (ζεόλιθοι).

## **Πλεονεκτήματα**

Ο διαχωρισμός και η ανακύκλωση του καταλύτη είναι ευκολότερος, πράγμα που κάνει την ετερογενή κατάλυση πιο αποδοτική σε βιομηχανικές εφαρμογές.

## Μειονεκτήματα

Έχουμε μικρότερη δραστική συγκέντρωση του καταλύτη επειδή η αντίδραση λαμβάνει μέρος μόνο στα ενεργά κέντρα του καταλύτη με αποτέλεσμα να χρειάζονται σχετικά μεγαλύτερες ποσότητες καταλύτη σε σχέση με την ομογενή κατάλυση.

Για βελτιστοποίηση της δράσης τους οι καταλύτες χρειάζονται διασπορά σε φτηνά συστήματα στήριξης που να παρέχουν την μέγιστη επιφάνεια επαφής.

**Πίνακας 1. Σύγκριση ομογενών και ετερογενών καταλυτών**

	Ομογενείς καταλύτες	Ετερογενείς καταλύτες
Δραστικότητα (σε σχέση με το μέταλλο που περιέχεται)	Υψηλή	Ποικίλη
Εκλεκτικότητα	Μεγάλη	Ποικίλη
Διάρκεια ζωής	Ποικίλη	Μεγάλη
Συνθήκες αντίδρασης	Ήπιες	Δραστικές
Ευαισθησία σε δηλητηρίαση	Χαμηλή	Υψηλή
Ανακύκλωση καταλύτη	Ακριβή	Μη απαραίτητη
Προβλήματα διάχυσης	Κανένα	Πιθανόν σημαντικά
Μεταβολή των στερεοχημικών και ηλεκτρονιακών ιδιοτήτων	Πιθανή	Απίθανη
Κατανόηση μηχανισμού	Σχετικά καλή	Σχετικά ελλιπής

## 5.3 Βιοκατάλυση

Με τον όρο βιοκατάλυση, εννοούμε τη χρήση βιολογικών συστημάτων που καταλύουν τη μετατροπή ενός συστατικού (υπόστρωμα) σε ένα συγκεκριμένο προϊόν και χρησιμοποιείται στη βιομηχανική παρασκευή εδώ και πολλά χρόνια.

Τα Βασικά χαρακτηριστικά των βιοκαταλυτών έχουν ως εξής:

Πρόκειται για πρωτεϊνικής φύσης μεγαλομόρια με σχετική μοριακή μάζα μεταξύ  $10^4$  και  $10^6$ .

Είναι πολύ πιο αποτελεσματικά από τους συνηθισμένους καταλύτες



Έχουν εξαιρετικά μεγάλη εξειδίκευση

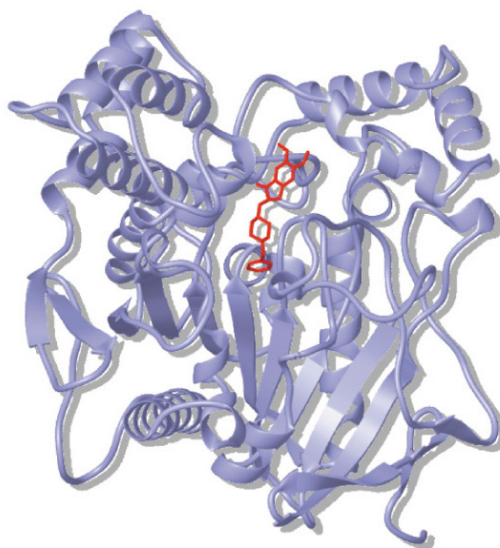
Η δράση τους επηρεάζεται από τη θερμοκρασία και το pH.

Ωστόσο έχουν τις βασικές ιδιότητες ενός καταλύτη, δηλαδή μειώνουν την ενέργεια ενεργοποίησης των αντιδρώντων κι έτσι επιταχύνουν την αντίδραση.

Η ικανότητα των ενζύμων να καταλύουν οργανικές αντιδράσεις σε τιμές pH 4-9 σε θερμοκρασίες 10-15 °C και χωρίς ακραίες τιμές πίεσης ή την προσθήκη μετάλλων, παρέχει μια περιβαλλοντικά αποδεκτή μέθοδο πραγματοποίησης πολλών αντιδράσεων, που διαφορετικά θα απαιτούσαν ιδιαίτερα όξινο ή αλκαλικό περιβάλλον, μεγάλα ποσά για θέρμανση ή κάποια τοξικά μέταλλα για καταλύτες.

Η συνεχιζόμενη μελέτη των ενζύμων ίσως οδηγήσει στην ανάπτυξη υπερκαταλυτών για τη βιομηχανία, στην απομάκρυνση τοξικών ουσιών από ρυπογόνα απόβλητα, σε φάρμακα για τη θεραπεία ασθενειών κ.α.

Στο σχήμα φαίνεται ένα από τα πολλά παραδείγματα βιοκαταλυτών (acetylcholinesterase) που χρησιμοποιούνται αυτή τη στιγμή στη βιομηχανία.



Σχήμα 5. Δομή του ενζύμου ακετοχολινεστεράση

Η επιστήμη της ενζυμολογίας έχει κάνει καταπληκτικές προόδους τα τελευταία 50 χρόνια, κυρίως λόγω της εφαρμογής της κρυσταλλογραφίας ακτίνων X στη διερεύνηση δομών και της ανάπτυξης διαφόρων τύπων φασματοφωτομετρίας για τη μελέτη κινητικών παραμέτρων. Τα ένζυμα αποτέλεσαν μοχλούς ανάπτυξης νέων επιστημονικών κλάδων, όπως η γενετική μηχανική του DNA, η πρωτεϊνική μηχανική, η ενζυμομηχανική και η μεταβολική μηχανική.

## 6. Παραδείγματα καταλυτικών αντιδράσεων

### 6.1 Καταλυτική Σύνθεση Αμμωνίας (Μέθοδος Bosch-Haber)

Στα τέλη του 19<sup>ου</sup> αιώνα υπήρχε μεγάλη αγωνία για το πόσο θα μπορούσε η αγροτική παραγωγή να υποστηρίξει τις αυξημένες απαιτήσεις σε γεωργικά προϊόντα. Η απαίτηση για αύξηση της παραγωγής σκόνταφτε στο πρόβλημα των περιορισμένων πηγών ενώσεων που περιείχαν δεσμευμένο άζωτο, άζωτο δηλαδή σε διαφορετική κατάσταση από τη στοιχειακή . Η συνηθισμένη πρώτη ύλη για λιπάσματα ήταν το Νίτρο της Χιλής (NaNO<sub>3</sub>) αλλά η πληθυσμιακή αύξηση δεν άφηνε περιθώρια για ασιόδοξες προβλέψεις.

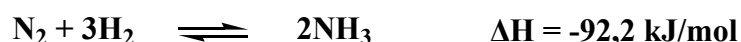
Ο Χάμπερ στις αρχές του αιώνα βρήκε την πρώτη καταλυτική μέθοδο σύνθεσης της αμμωνίας από τα στοιχεία που την αποτελούν.

Αρχικά οι καταλύτες ήταν το Όσμιο και το Ουράνιο οι οποίοι ήταν αρκετά ακριβοί. Η απόδοση της σύνθεσης σε πρώτη φάση δεν ξεπερνούσε το 8%.

Ο Μπος κατάφερε λίγο αργότερα μετά από δοκιμές περίπου 200.000 διαφορετικών καταλυτών να βελτιώσει τη μέθοδο.

Η βελτίωση συνίστατο καταρχήν στον καταλύτη όπου χρησιμοποίησε Σίδηρο ο οποίος προερχόταν από την επεξεργασία μαγνητίτη με θερμό αέριο υδρογόνο. Ο μαγνητίτης προερχόταν από ένα μέταλλευμα που εξορυσσόταν στην Νορβηγία και μετά από εκτεταμένες μελέτες διαπιστώθηκε ότι έδινε βελτιωμένες αποδόσεις εξαιτίας της συμμετοχής των CaO και Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> αφενός, τα οποία διατηρούσαν την πορώδη μορφή του καταλύτη στη θερμοκρασία της αντίδρασης και του K<sub>2</sub>O αφετέρου που αύξαινε την ηλεκτρονική πυκνότητα στην επιφάνεια του καταλύτη και βελτιώνει τη δραστηριότητα. Και τα τρία αυτά οξειδία υπήρχαν στο συγκεκριμένο μέταλλευμα και έτσι, σχεδόν τυχαία ανακαλύφθηκε και ο ρόλος των ενισχυτικών (promoters) στην κατάλυση.

Εκτός από τον καταλύτη έγινε και μελέτη της χημικής ισορροπίας και της χημικής κινητικής της αντίδρασης σύνθεσης της αμμωνίας.



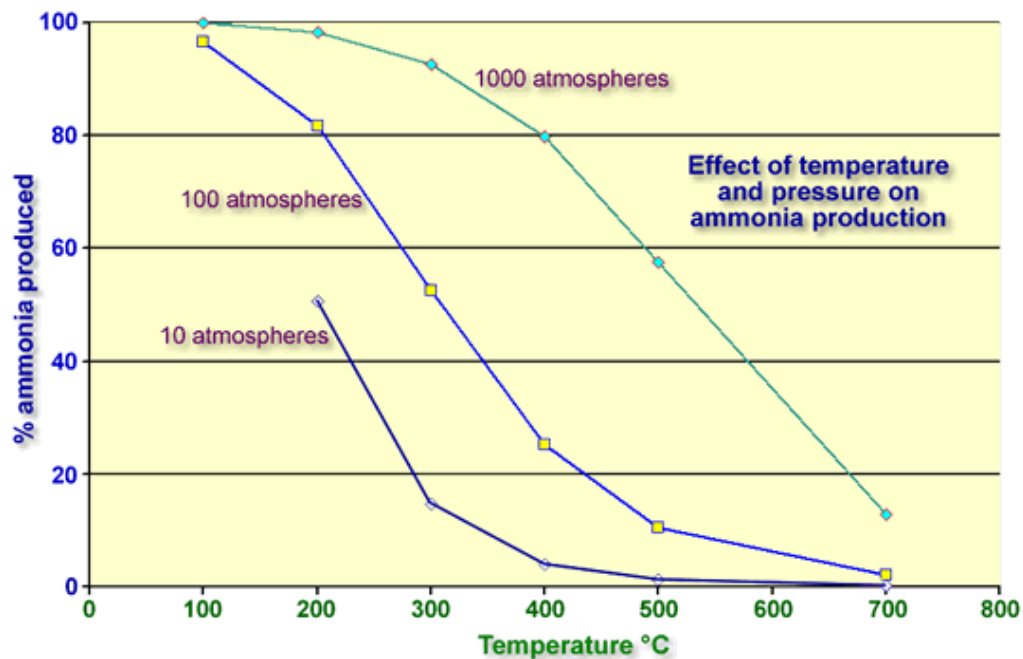
πράγμα που σημαίνει ότι η απόδοσή της ευνοείται από τις χαμηλές θερμοκρασίες και τις υψηλές πιέσεις.

Πράγματι έχουμε:

Στους 25 ° C και πίεση 1 atm απόδοση 96 %

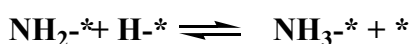
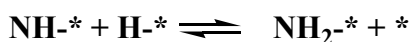
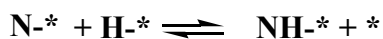
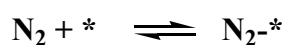
Στους 450 ° C και πίεση 1 atm: απόδοση 0,2 %

Στους 450 ° C και πίεση 300 atm: απόδοση 35 %



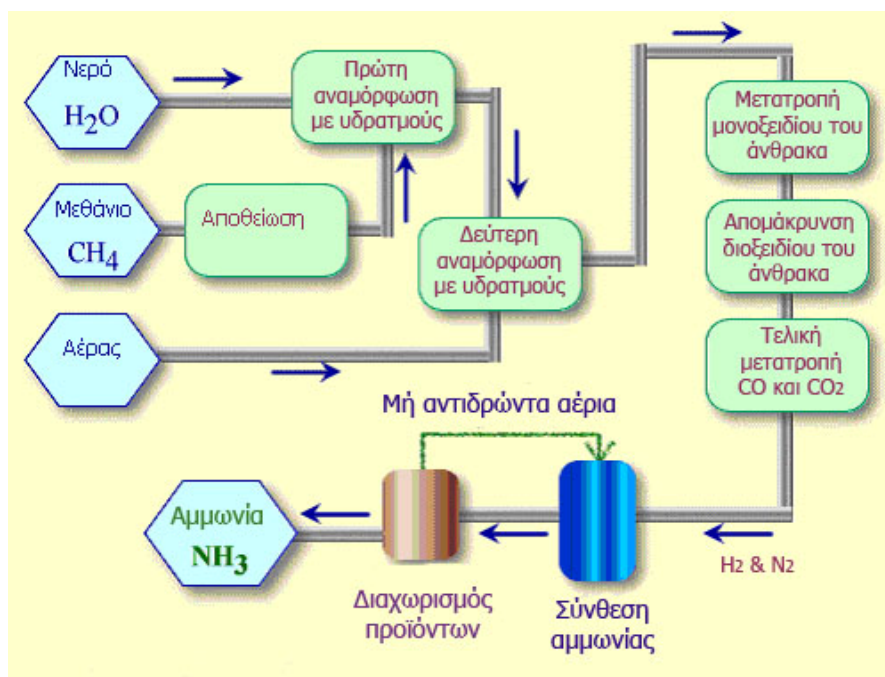
Σχήμα 6. Διάγραμμα Θερμοκρασίας – πίεσης και απόδοσης στην παραγωγή Αμμωνίας

Στις χαμηλές θερμοκρασίες όμως η ταχύτητα της αντίδρασης είναι μικρή λόγω της δυσκολίας διάσπασης του μοριακού αζώτου σε δύο άτομα αζώτου πάνω στα ενεργά κέντρα του καταλύτη όπως φαίνεται και στον προτεινόμενο μηχανισμό της καταλυόμενης αντίδρασης



Έτσι επιλέχθηκε ένας συνδυασμός μέτρια υψηλής θερμοκρασίας και υψηλής πίεσης που έδινε συγκρόνως καλή ταχύτητα αντίδρασης καθώς και απόδοση. Συνηθισμένες συνθήκες της σύνθεσης της Αμμωνίας είναι θερμοκρασία 450 – 500 °

C και πίεση 200 – 300 atm. Τα προϊόντα διαχωρίζονται από τα μη αντιδρώντα τα οποία ξαναμπάνουν στον κύκλο της αντίδρασης όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 6. Διάγραμμα παραγωγής Αμμωνίας κατά Bosch - Haber

Η μέθοδος Bosch - Haber θεωρείται από πολλούς σαν η σημαντικότερη επινόηση του 20<sup>ου</sup> αιώνα (π.χ., *V. Smil, Nature, July 29 1999, p 415*) αφού «πυροδότησε την πληθυσμιακή έκρηξη» βοηθώντας τον πληθυσμό της γης να φτάσει από τα 1,6 δισεκατομμύρια το έτος 1900 στα 6 δισεκατομμύρια το έτος 2000.

Η μέθοδος Bosch - Haber ήταν επίσης η πρώτη βιομηχανική χημική διαδικασία που χρησιμοποίησε υψηλή πίεση για μία χημική αντίδραση.

## 6.2 Καταλυτικός πολυμερισμός ολεφινών με καταλύτες Ziegler Natta

Το πολυαιθυλένιο ανακαλύφθηκε τυχαία το 1932 αλλά η μέθοδος παρασκευής που προτάθηκε τελικά ήταν δαπανηρή λόγω της υψηλής πίεσης που ήταν απαραίτητη για την αντίδραση.

Το 1953, στη Γερμανία ο Τσίγκλερ βρίσκει ότι συνδυασμοί μίας ένωσης μεταβατικού μετάλλου από τις ομάδες IVB έως VIII με μία οργανομεταλλική ένωση με μέταλλο των ομάδων IA έως IIIA δρουν σαν καταλύτες πολυμερισμού του

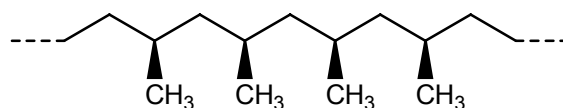
αιθυλενίου σε πολυαιθυλένιο σε χαμηλές θερμοκρασίες και πιέσεις. Στην περίπτωση αυτή έχουμε τον συνδυασμό 2 ενώσεων. Του καταλύτη που στην περίπτωση αυτή είναι η ένωση του μεταβατικού μετάλλου και του συνκαταλύτη που στην περίπτωση αυτή είναι η οργανομεταλλική ένωση.

Ο πιο συνηθισμένος εκπρόσωπος είναι ο συνδυασμός  $TiCl_3 - Al(C_2H_5)_2Cl$

Ένα χρόνο αργότερα, στην Ιταλία ο Νάτα, βρίσκει ότι καταλύτες σαν κι αυτούς που περιέγραψε ο Τσίγκλερ είχαν την ικανότητα πολυμερισμού και των 1-υποκατεστημένων ολεφινών σε στερεοκανονικά πολυμερή. Εισάγει την έννοια του στερεοεκλεκτικού πολυμερισμού και επιτυγχάνει την παραγωγή κρυσταλλικού πολυπροπυλενίου υψηλής ισοτακτικότητας.

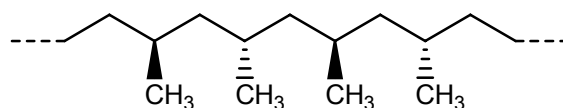
Τακτικότητα είναι ο τρόπος που οι υποκαταστάτες τοποθετούνται στην αλυσίδα του πολυμερούς. Η τακτικότητα παίζει σημαντικότερο ρόλο στις φυσικές ιδιότητες του πολυμερούς. Έτσι έχουμε:

Τα ισοτακτικά πολυμερή με τους υποκαταστάτες να βρίσκονται από την ίδια πλευρά σε σχέση με το επίπεδο που ορίζει η αλυσίδα του πολυμερούς.



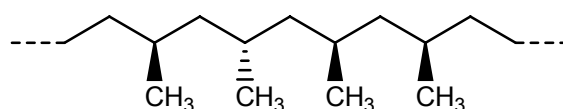
Σχήμα 7. Ισοτακτικό πολυπροπυλένιο

Τα συνδιοτακτικά πολυμερή με τους υποκαταστάτες να βρίσκονται εναλλάξ από την μία και την άλλη πλευρά σε σχέση με το επίπεδο που ορίζει η αλυσίδα του πολυμερούς.



Σχήμα 8. Συνδιοτακτικό πολυπροπυλένιο

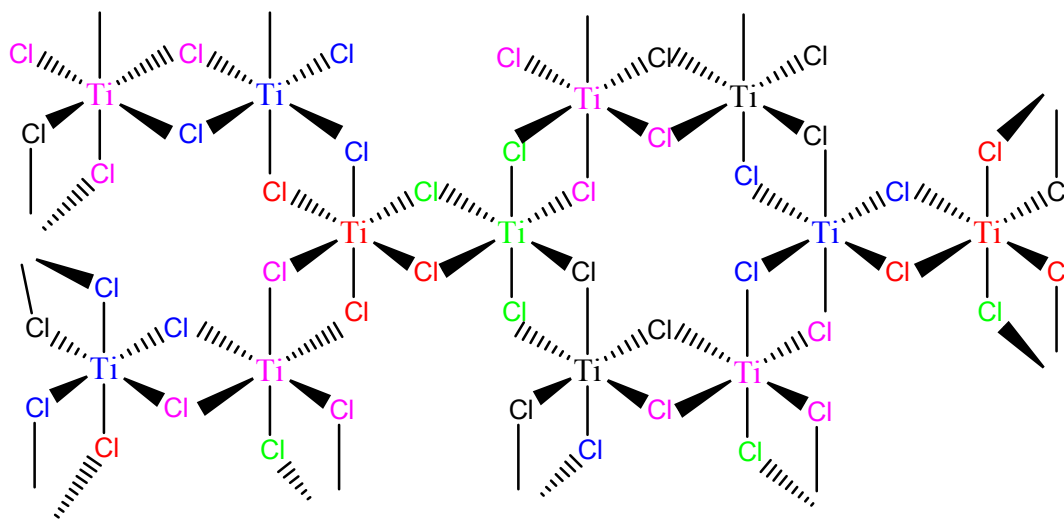
Τα ατακτικά πολυμερή με τους υποκαταστάτες να βρίσκονται σε τυχαία θέση σε σχέση με το επίπεδο που ορίζει η αλυσίδα του πολυμερούς.



Σχήμα 9. Ατακτικό πολυπροπυλένιο

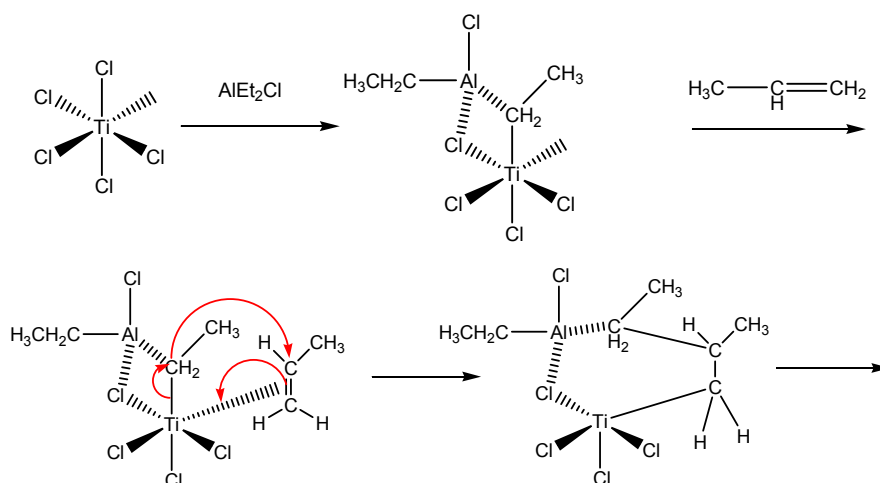
Πιο χρήσιμα είναι τα ισοτακτικά πολυμερή. Στην περίπτωση του πολυπροπυλενίου μπορούμε να το πάρουμε σε κρυσταλλική μορφή. Και το συνδιοτακτικό έχει εμπορικές εφαρμογές ενώ το ατακτικό είναι μαλακό και κολλώδες και η χρησιμότητά του είναι σχεδόν μηδαμινή.

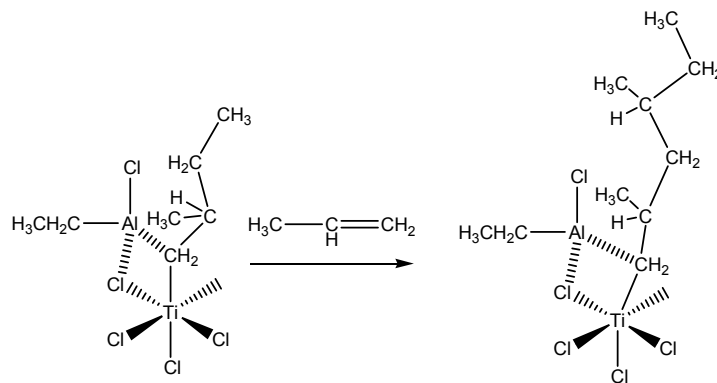
Μία σύντομη μελέτη του μηχανισμού του πολυμερισμού Τσίγκλερ Νάτα για την διαπίστωση της τακτικότητας ξεκινά με τη διαπίστωση ότι το  $TiCl_3$  βρίσκεται στις κρυσταλλικές μορφές: α, β, γ, δ. Από τις μορφές αυτές η β μορφή έχει γραμμική μορφή και δίνει μόνο ατακτικό πολυμερές. Επίσης -H επιφάνεια της κρυσταλλικής μορφής του καταλύτη  $TiCl_3$ , παίζει μεγάλο ρόλο στον έλεγχο της στερεοχημείας του πολυμερούς. Έτσι για παράδειγμα όπως φαίνεται στο σχήμα 10 στο α- $TiCl_3$ , τα επιφανειακά άτομα Ti έχουν ένα κενό d τροχιακό.



Σχήμα 10. Δομή α-  $TiCl_3$

Και ο προτεινόμενος μηχανισμός απεικονίζεται στο παρακάτω σχήμα:





Σχήμα 11. Μηχανισμός ισοτακτικού πολυμερισμού προπυλενίου

Επειδή οι οργανομεταλλικές ενώσεις είναι πολύ δραστικές και πολλές από αυτές αναφλέγονται ακαριαία με έκθεση στον ατμοσφαιρικό αέρα, η σύνθεση των καταλυτών Ziegler Natta γίνεται με ανάμιξη των ουσιών σε ξηρό και αδρανή διαλύτη (κυκλοεξάνιο, επτάνιο) απουσία οξυγόνου σε χαμηλή θερμοκρασία.

Αν οι καταλύτες είναι αδιάλυτοι στον διαλύτη έχουμε ετερογενή κατάλυση. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για παραγωγή ισοτακτικού πολυμερούς.

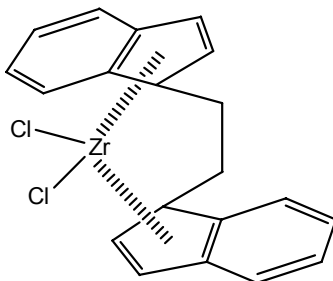
Σε περίπτωση καταλυτών που διαλύονται έχουμε ομογενή κατάλυση και απουσία στερεοχημικού ελέγχου. Η χρήση τους είναι περιορισμένη.

Η καταλυτική μέθοδος πολυμερισμού κατά Ziegler Natta πλεονεκτεί σε σχέση με προηγούμενες μεθόδους καταρχήν στο ότι ο πολυμερισμός γίνεται σε ήπιες συνθήκες (25 ° C, 1 atm). Είναι επίσης η πρώτη μέθοδος πολυμερισμού του αιθυλενίου με βιομηχανική εφαρμογή που δίνει γραμμικό πολυαιθυλένιο (Linear High density polyethylene, HDPE) με ιδιότητες σημαντικά βελτιωμένες σε σχέση με το διακλαδισμένο πολυαιθυλένιο (Branched Low density polyethylene, LDPE).

Εκτός από τα παραπάνω, είναι η πρώτη μέθοδος πολυμερισμού βινυλοπαραγώγων με δυνατότητα ελέγχου της στερεοειδικότητας του πολυμερούς (ισοτακτικά, συνδιοτακτικά).

Έτσι, το ισοτακτικό πολυπροπυλένιο είναι εκτός από πλαστικό και πολυμερής ίνα. Έχει σ.ζ. 160° C. Πράγμα που το κάνει κατάλληλο για δοχεία αποθήκευσης τροφίμων και είναι ανθεκτικό στις υψηλές θερμοκρασίες των πλυντηρίων πιάτων. Υπάρχουν όμως και μειονεκτήματα στην μέθοδο αυτή. Τα κυριώτερα είναι ότι δεν μπορεί να εφαρμοστεί στον πολυμερισμό του βινυλοχλωριδίου. Ο καταλύτης στην περίπτωση αυτή ξεκινά πολυμερισμό μέσω ελευθέρων ριζών. Δεν μπορεί επίσης να εφαρμοστεί στον πολυμερισμό του ακρυλικού οξέος. Στη συγκεκριμένη

περίπτωση ο καταλύτης ξεκινά ανιονικό πολυμερισμό. Το μοριακό βάρος του πολυμερούς δεν μπορεί να φτάσει σε πολύ υψηλά επίπεδα. Τέτοια επίπεδα επιτυγχάνονται με ένα νέο είδος οργανομεταλλικών καταλυτών, τα Ζιρκονοκένια



Σχήμα 12. Διχλωρο Ζιρκονοϊνδένιο

### 6.3 Εφαρμογές της βιοκατάλυσης στη βιομηχανία

Παρακάτω παρατίθενται μερικά από τα σπουδαιότερα παραδείγματα βιοκαταλυτών που χρησιμοποιούνται αυτή τη στιγμή, σε όλους τους τομείς της βιομηχανίας:

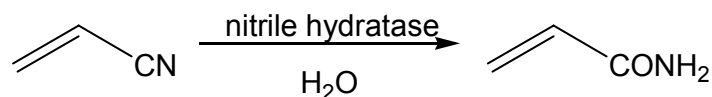
#### 6.3.1 Χημική βιομηχανία

Οι παράγοντες που λαμβάνονται υπόψη για την επιλογή μίας βιοκαταλυτικής διαδικασίας στην χημική βιομηχανία είναι η εκλεκτικότητα, αλλά και οι περιβαλλοντικές πιέσεις που ασκούνται από οικονομικούς παράγοντες ή από τη νομοθεσία που επιβάλλει τη χρήση καταλυτών που δρουν μέσω φιλικών για το περιβάλλον διαδικασιών.

Παρόλο που η παραγωγή οξικού οξέος από αιθανόλη με τη χρήση ενός στελέχους ιού του *Acetobacter* γίνεται εδώ και 200 περίπου χρόνια, σχετικά πρόσφατα η βιοκατάλυση άρχισε να χρησιμοποιείται για την παραγωγή και άλλων χημικών ενώσεων. Η ιστορική καμπή σ' αυτό τον τομέα έγινε με τη δημοσιοποίηση, το 1985, της χρήσης μιας υδρολάσης από το βακτήριο *Rhodococcus* για τη μετατροπή του ακρυλονιτριλίου σε ακρυλαμίδιο (σχήμα 13), μία διαδικασία που χρησιμοποιείται σήμερα για την παρασκευή του τελευταίου σε μια κλίμακα πολλών χιλιάδων τόνων ετησίως. Η βιοκαταλυτική μέθοδος για αυτή τη μετατροπή αντικατέστησε μια χημική

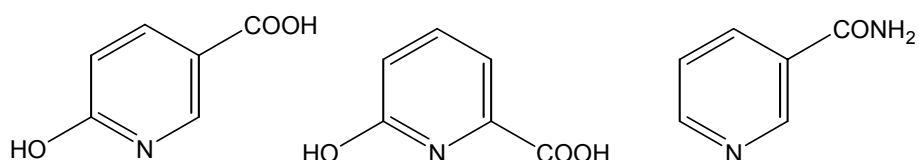


διαδικασία που περιλάμβανε όξινη κατάλυση και παρήγαγε και ακρυλικό οξύ ως παραπροϊόν.



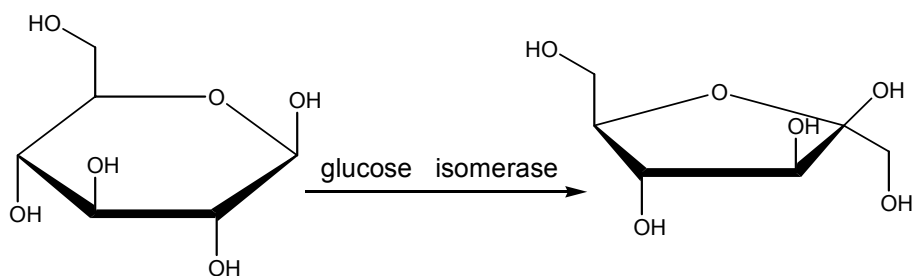
Σχήμα 13

Με τη βιοκαταλυτική υδρόλυση νιτριλίων, παρασκευάζονται επίσης νικοτινικά οξέα και νικοτιναμίδια, τα σημαντικότερα από τα οποία φαίνονται στο σχήμα 14.



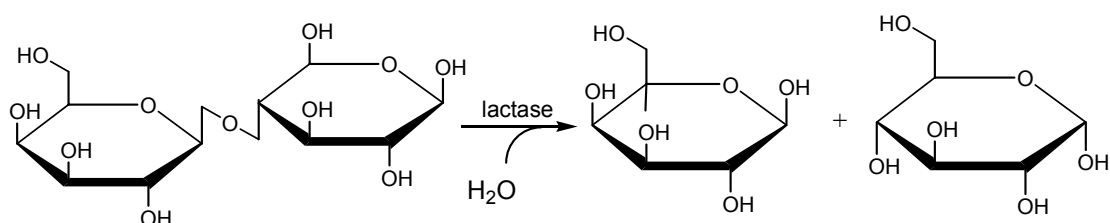
Σχήμα 14

Η μεγαλύτερης κλίμακας βιομηχανική βιομετατροπή είναι η μετατροπή της γλυκόζης σε φρουκτόζη με το ένζυμο ισομεράση της γλυκόζης (σχήμα 15), με την οποία παρασκευάζονται περίπου 10 εκατομμύρια τόνοι φρουκτόζης ετησίως. Από το 1960 η ισομερείωση της γλυκόζης χρησιμοποιείται για βιομηχανική παραγωγή σιροπιών που περιέχουν φρουκτόζη. Έχουν χρησιμοποιηθεί ισομεράσες της γλυκόζης από 6 διαφορετικούς μικροοργανισμούς που είναι σταθερές στη θερμοκρασία, αλλά ευαίσθητες στην παρουσία οξυγόνου.



Σχήμα 15

Η βιομηχανία τροφίμων χρησιμοποιεί το ένζυμο β-γαλακτοσιδάση ή λακτάση για την υδρόλυση της λακτόζης του γάλακτος στους μονοσακχαρίτες γλυκόζη και γαλακτόζη (σχήμα 16), μίγμα που δίνει πιο γλυκιά γεύση και κρυσταλλώνεται πιο δύσκολα απ' ότι η λακτόζη.



Σχήμα 16

Η λακτόζη είναι το κυριότερο συστατικό του τυρογάλακτος και αποτελεί το 70-80% του συνολικού του βάρους. Λόγω της μικρής γλυκαντικής αξίας και της διαλυτότητας της γλυκόζης, το μεγαλύτερο ποσό του τυρογάλακτος που παράγεται από τυροκομικές μονάδες όχι μόνο δεν αξιοποιείται, αλλά ρυπαίνει και το περιβάλλον. Η υδρόλυση της λακτόζης μετατρέπει το τυρόγαλο σε ένα πιο γλυκό και αξιοποιήσιμο μίγμα, τόσο ως πηγή υδατανθράκων όσο και πρωτεϊνών. Το τυρόγαλο του οποίου η γλυκόζη έχει υδρολυθεί χρησιμοποιείται στην παρασκευή παγωτών, γιαουρτιού, στην αρτοποιία, στην κονσερβοποιία φρούτων αντί της σουκρόζης, σε φρουτοχυμούς, στη ζαχαροπλαστική και τη σοκολατοποιία.

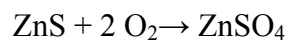
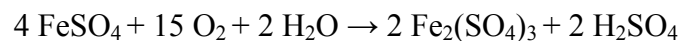
Σήμερα η υδρόλυση της λακτόζης γίνεται ενζυμικά σε pH 4-8 και θερμοκρασία 50-60 °C, σε αντίθεση με την παλιά μέθοδο υδρόλυσης που γινόταν σε συνθήκες pH 1-2 και θερμοκρασία 100-150 °C. Ως πηγές του ενζύμου χρησιμοποιούνται κυρίως οι μύκητες *Aspergillus niger* και *Aspergillus oryzae* και οι ζυμομύκητες *Saccharomyces lactis* και *Saccharomyces fragilis*. Στην εικόνα 21, φαίνεται ο βιοαντιδραστήρας με καθλωμένη β-γαλακτοσιδάση που λειτουργεί σε κλίμακα 10 τόνων ημερησίως.



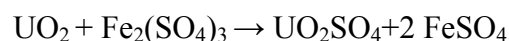
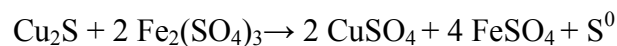
Εικόνα 21

Μια άλλη σημαντική χρήση βιοκαταλυτών στη χημική βιομηχανία είναι η μικροβιακή ανάκτηση των μετάλλων. Οι οξειδωτικές ιδιότητες πολλών μικροοργανισμών μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον εύκολο διαχωρισμό του χαλκού από χαμηλής περιεκτικότητας μεταλλεύματα.

Οι μικροοργανισμοί που χρησιμοποιούνται είναι *Thiobacillus ferroxidous*, *T. Thiooxidous*, *T. acidophilus* και *T. organoporus*. Οι αντιδράσεις που γίνονται είναι οι εξής:



Ο θειικός σίδηρος που παράγεται με το βιολογικό τρόπο οξείδωσης στη συνέχεια μπορεί να οξειδώσει άλλα μέταλλα.

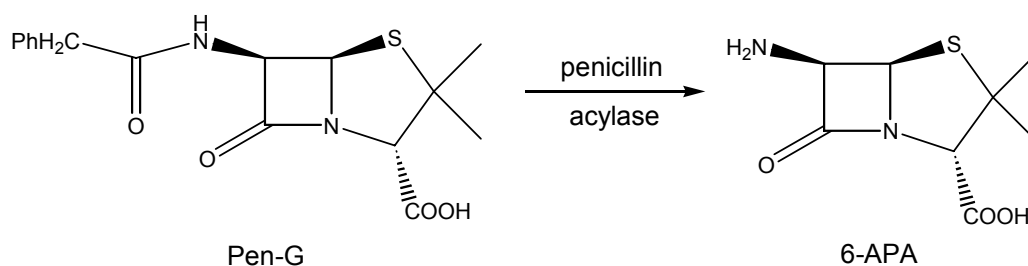


Επίσης με βάση την ικανότητα τους να συγκεντρώνουν εκλεκτικά ορισμένα μέταλλα π.χ. ουράνιο, μπορούν να χρησιμοποιηθούν συγκεκριμένοι μικροοργανισμοί για το σκοπό αυτό. Τέλος, βιολογικές αντιδράσεις μπορεί να γίνουν για αποθείωση του πετρελαίου. Με τις πιο πάνω παρατηρήσεις οι βιολογικές διεργασίες ίσως

αποδειχτούν ως οικονομικότερος και αποδοτικότερος τρόπος διεργασίας των μετάλλων.

### 6.3.2 Φαρμακοβιομηχανία

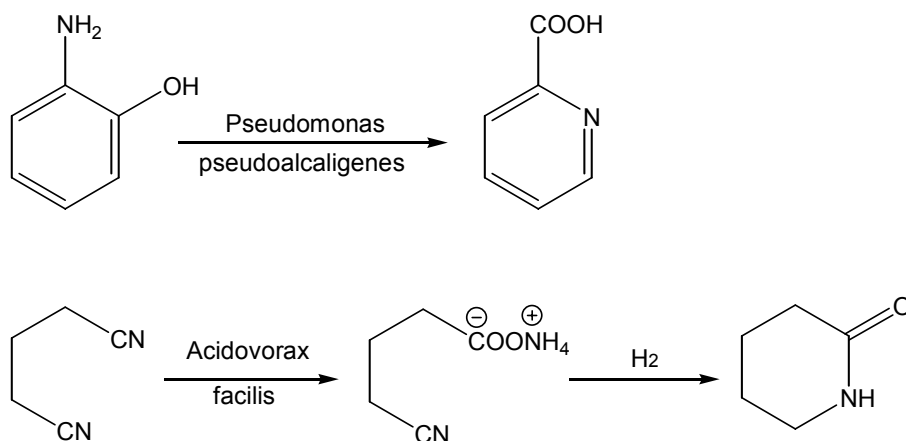
Στη φαρμακευτική βιομηχανία, η μεγαλύτερης κλίμακας βιοκαταλυτική διαδικασία είναι η μετατροπή του προϊόντος ζύμωσης, πενικιλίνης G στο 6-αμινο-πενικιλαμικό οξύ με το ένζυμο ακυλολυάση της πενικιλίνης (σχήμα 17).



Σχήμα 17

Το 6-APA χρησιμοποιείται για την παρασκευή πενικιλίνης σε κλίμακα 16000 τόνων το χρόνο. Αυτή η βιομετατροπή γίνεται σε ουδέτερες συνθήκες και χωρίς την ανάγκη υψηλών θερμοκρασιών. Η χημική διαδικασία την οποία αντικατέστησε, γινόταν με χαμηλές θερμοκρασίες, αλλά απαιτούσε άνυδρες συνθήκες και οργανικούς διαλύτες για την αποφυγή αποσύνθεσης του προϊόντος, γεγονός που είχε ως συνέπεια την παραγωγή ρύπων, ιδιαίτερα επιβαρυντικών για το περιβάλλον.

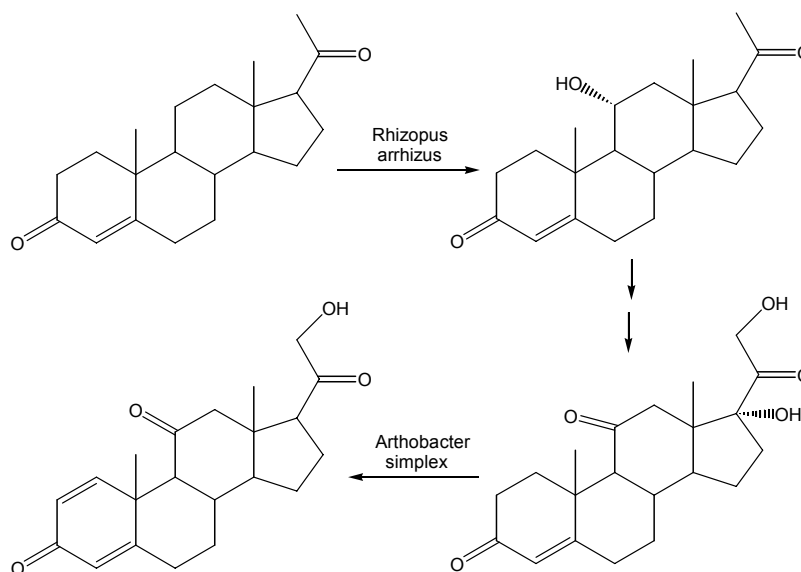
Ανάμεσα στις χημικές διαδικασίες που αντικαταστάθηκαν από τη βιοκατάλυση, είναι η παραγωγή πικολινικών οξέων από 2-αμινοφαινόλες από την διοξυγονάση που παράγεται από το *Pseudomonas pseudoalcaligenes* και η χρήση του μικροβιακού βιοκαταλύτη *Acidovorax facilis* ATCC 55746 που με αναγωγή δίνει λακτάμες από αλειφατικά δινιτρίλια (σχήμα 18,19).



Σχήμα 18,19

Η παραπάνω διαδικασία μπορεί να αντικαταστήσει παραδοσιακές χημικές τεχνικές για την παρασκευή ενός μεγάλου αριθμού υποκατεστημένων πικολινικών οξέων που χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη για φάρμακα, ζιζανιοκτόνα και χρωστικές. Οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται έως σήμερα απαιτούσαν υψηλές θερμοκρασίες, όξινη κατάλυση και παρουσία οργανικών διαλυτών.

Από το 1950 η παρασκευή κορτιζόνης και άλλων αντιφλεγμονοδών στεροειδών, γίνεται με την εισαγωγή στη θέση 11 του στερανικού σκελετού της προγεστερόνης, μιας υδροξυλικής ομάδας (-OH) και στη συνέχεια οξείδωση της προς κετονομάδα (>C=O). Οι εκλεκτικές αυτές αντιδράσεις γίνονται με την επίδραση του μύκητα *Rhizopus* (σχήμα 20).



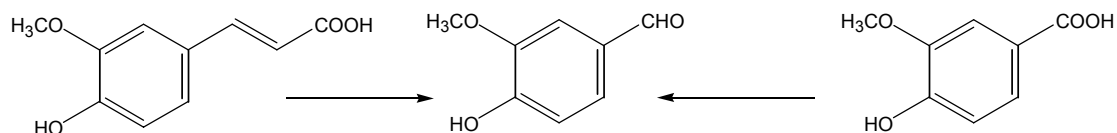
Σχήμα 20

Η παρασκευή του συγγενούς στεροΐδους, πρεντισόνη, βασίζεται επίσης σε μια βιοκαταλυτική αντίδραση οξείδωσης του δακτυλίου A στη θέση 2, χρησιμοποιώντας το *Arthobacter*. Έτσι δημιουργείται μια μεγάλη ποικιλία οξυγονούχων στεροΐδων, χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη το υδροξυλιωμένο προϊόν.

### 6.3.3 Βιομηχανία τροφίμων

Υπήρχαν δύο κυρίως λόγοι που έδωσαν την ώθηση για τη χρήση της βιοκατάλυσης στη βιομηχανία τροφίμων και αρωμάτων. Ο πρώτος είναι η αναγκαιότητα του ελέγχου της απόλυτης στερεοχημείας στο προϊόν και ο δεύτερος είναι η δυνατότητα τα υλικά που παράγονται με αυτό τον τρόπο να μπορούν να περιγραφούν ως «φυσικά» παρά σαν «παράγωγα φυσικών», πράγμα που θα έριχνε και την τιμή του προϊόντος στην αγορά. Η χρήση βιολογικών συστημάτων για την παρασκευή ευχυμικών συστατικών με ζύμωση έχει μια μεγάλη ιστορία, αλλά η εφαρμογή της βιοκατάλυσης είναι μια πρόσφατη εξέλιξη. Σ' αυτό τον τομέα, ένας πρωταρχικός στόχος είναι η ευρέως χρησιμοποιούμενη ευχυμική χημική ένωση βανιλίνη, η οποία μπορεί να παρασκευαστεί είτε από το φερουλικό οξύ είτε από βανιλικό οξύ με βιοκατάλυση χρησιμοποιώντας μια πληθώρα μικροβιακών συστημάτων (σχήμα 21).

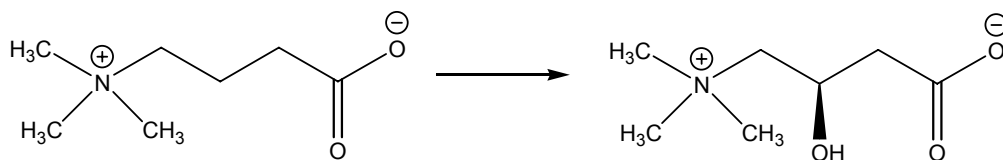
Ένα από αυτά, ο μύκητας *Pycnoporus cinnabarinus*, χρησιμοποιήθηκε ως βιοκαταλύτης για τη μετατροπή του βανιλικού οξέος σε βανιλίνη σε επίπεδα πάνω από 1 gr/Lit σε κλιμακωτές συνθήκες.



Σχήμα 21

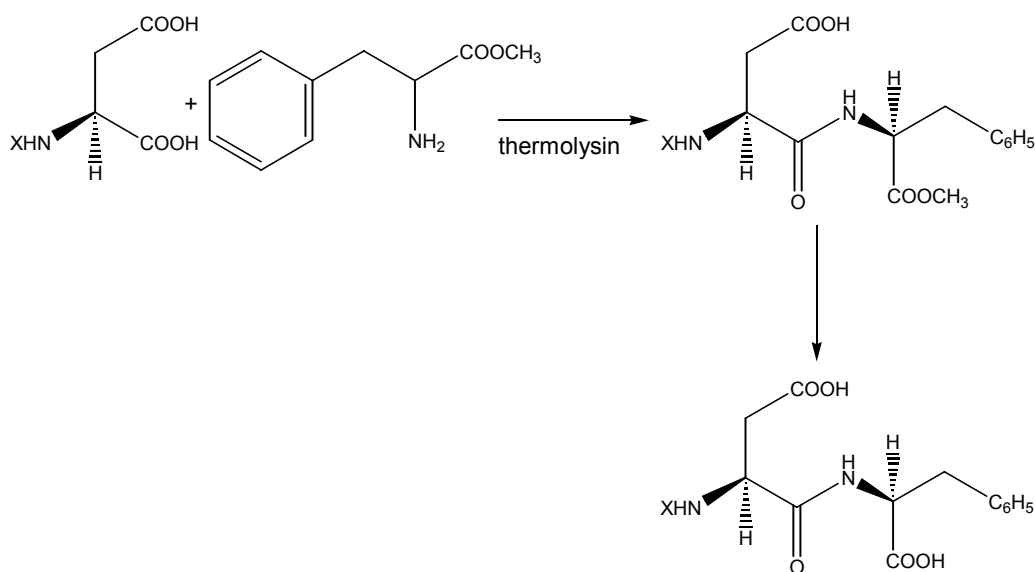
Η χημική ένωση L-καρνιτίνη, που χρησιμοποιείται ως συμπλήρωμα διατροφής, παράγεται σε μια κλίμακα πολλών εκατοντάδων τόνων ετησίως. Ένας

τρόπος παρασκευής είναι η υδροξυλίωση της  $\gamma$ -βουτυλοβουταϊνης, χρησιμοποιώντας ένα βακτηριακό στέλεχος, στο οποίο η ενζυμική μέθοδος διάσπασης του προϊόντος, απουσιάζει (σχήμα 22). Αυτή η διαδικασία είναι ακόμη υπό έρευνα, αλλά αναμένονται επίπεδα παραγωγής προϊόντος, περίπου 100 gr/Lit.



Σχήμα 22

Μια άλλη εφαρμογή υψηλής κλίμακας – η περασσκευή του τεχνητού γλυκαντικού ασπαρτάμη που αναπτύχθηκε από την εταιρία Tosoh στην Ιαπωνία, χρησιμοποιεί το απομονωμένο ένζυμο θερμολυσίνη για να συνδέσει τη φαινυλαλανίνη με πρόδρομες ενώσεις της προστατευμένης ασπαρτάμης (σχήμα 23). Με αυτή τη διαδικασία θα γίνει εφικτή η παραγωγή του φυσικού L-ισομερούς.

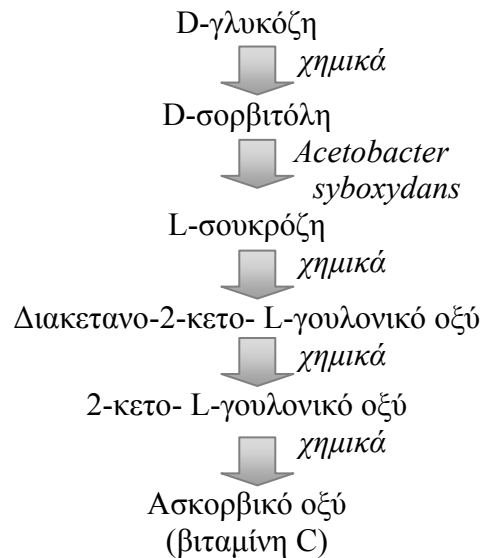


Σχήμα 23

### 6.3.4 Παρασκευή υδατανθράκων

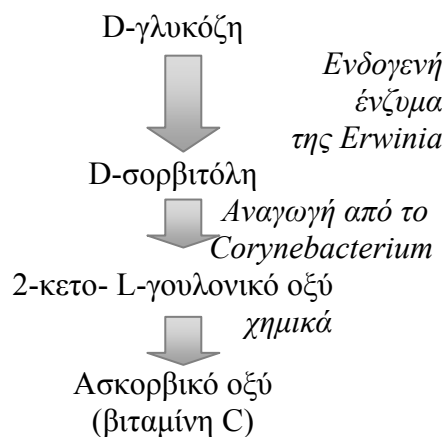
Το κλασικό παράδειγμα παραγωγής υδατανθράκων με βιοκατάλυση είναι η παρασκευή της βιταμίνης C (ασκορβικό οξύ). Η κανονική διεργασία αρχίζει με D-γλυκόζη και χρησιμοποιεί ένα στάδιο βιοκατάλυσης με τη συμμετοχή του

ακετοβακτηρίου *syboxydans* όπου γίνεται η οξείδωση της D-σορβιτόλης σε L-σουκρόζη και τέσσερα χημικά στάδια, τα οποία καταλήγουν στο σχηματισμό του ασκορβικού οξέος (σχήμα 24).



Σχήμα 24

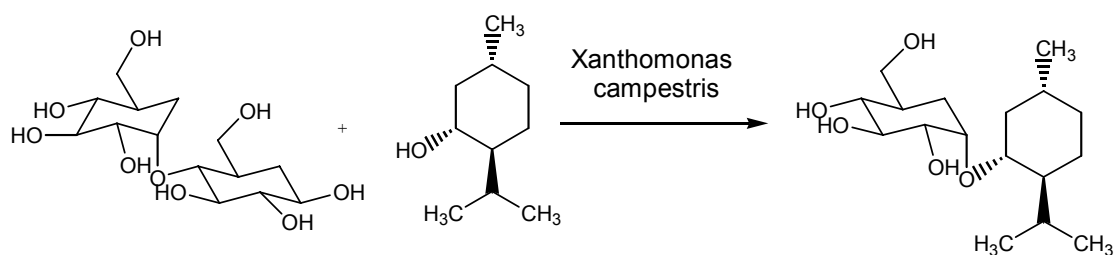
Με κλωνοποίηση ενός γονιδίου από το *Corynebacterium* στο *Erwinia herbicola* η διαδικασία απλοποιείται σε ένα χημικό στάδιο, όπου η D-γλυκόζη μετατρέπεται σε 2-κετο- L-γουλονικό οξύ, στην έμεσα πρόδρομη ένωση της βιταμίνης C σε επίπεδα 120 gr/lit και απόδοση μεγαλύτερη από 60% (σχήμα 25), ενώ γίνονται προσπάθειες για την παραγωγή της L-σουκρόζης από D-σορβιτόλη με το *Gluconobacter oxydans* σε επίπεδα 200 gr/lit.



Σχήμα 25



Ο σχηματισμός γλυκοσιδικών παραγώγων είναι μια διαδικασία στην οποία η βιοκατάλυση παρέχει πολύτιμη regio- και στερεοεξειδίκευση και έχει προοπτική χρήσης στην παραγωγή υδατανθράκων. Η χρήση της μέντας ως πρόσθετο τροφίμων, συχνά περιορίζεται από τη διαλυτότητα και την τάση της να εξαχνώνεται, αλλά η μη πτητικότητα των α-γλυκοκυρανοζυλο παραγώγων, που εύκολα μετατρέπονται σε μέντα με τη δράση γλυκοσιδασών σε φυσιολογικούς μεταβολισμούς, εμφανίζει μια εναλλακτική πηγή μέντας. Αυτό το παράγωγο παρασκευάζεται στερεοεκλεκτικά από μαλτόζη και μέντα με βιοκατάλυση, χρησιμοποιώντας το εγκεκριμένο για χρήση σε τρόφιμα μικροοργανισμό, *Xanthomonas campestris*, όπως φαίνεται στο σχήμα 26. Το προϊόν παραλαμβάνεται απ' ευθείας σε κρυσταλλική μορφή και υψηλή απόδοση (>99%) μέσω μιας βιοκαταλυτικής αντίδρασης.

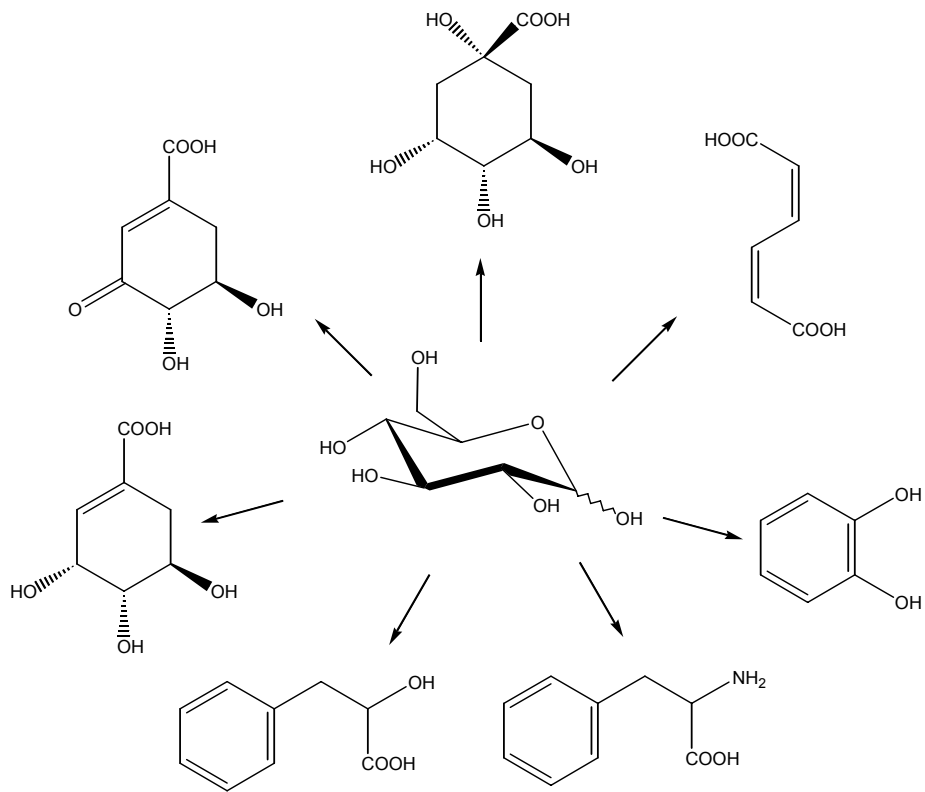


Σχήμα 26

Η επαναχρησιμοποίηση των υδατανθράκων ως ανανεώσιμη πρώτη ύλη για την παρασκευή άλλων χημικών ενώσεων, ερευνήθηκε χρησιμοποιώντας τη μεταβολική μηχανική. Έχουν παραχθεί στελέχη από το *Escherichia coli* (εικόνα 22) που μετατρέπουν τη D-γλυκόζη στα διάφορα παράγωγα που φαίνονται στο σχήμα 27. Παρόλο που η συναπαίτηση για γλυκόζη ως πρώτη ύλη σ' αυτές τις μετατροπές, περιορίζει την απόλυτη απόδοσή τους, ωστόσο η εκμετάλλευση των βιοσυνθετικών σταδίων, έφερε αποτέλεσμα σε πολλές από αυτές, πλησιάζοντας το θεωρητικό μέγιστο για παραγωγή του κατάλληλου τελικού προϊόντος από γλυκόζη.



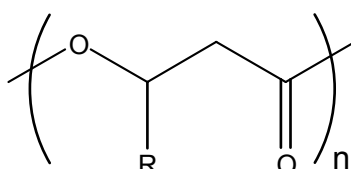
Εικόνα 22



Σχήμα 27

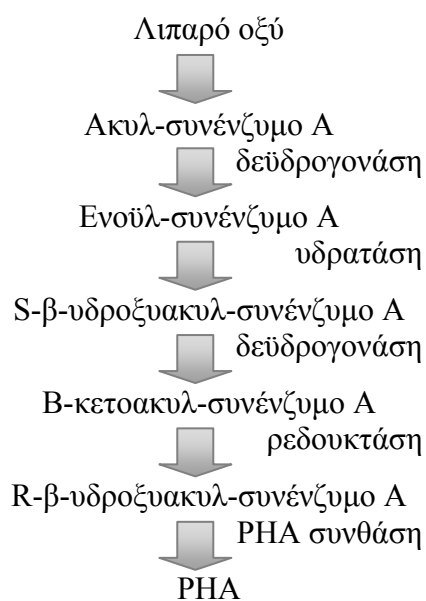
### 6.3.5 Παραγωγή πολυμερών

Η παραγωγή βιοαποικοδομήσιμων πλαστικών παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον μια και τα μέσα ενημέρωσης και το κοινό έχουν δείξει τελευταία ιδιαίτερο ενδιαφέρον για το περιβάλλον. Τα πολυδροξυαλκανοϊκά οξέα (PHA) είναι βιοαποικοδομήσιμα θερμοπλαστικά ελαστομερή και μοιάζουν σε πολλές ιδιότητες με τα πολυπροπυλένια. Ο γενικός τύπος των PHA είναι:



Σχήμα 28.

Η σύνθεση τους αρχίζει με τη μετατροπή της πρόδρομης πηγής άνθρακα σε ακυλ-συνένζυμο A το οποίο εισέρχεται στον κύκλο της β-οξείδωσης (σχήμα 29).



Σχήμα 29

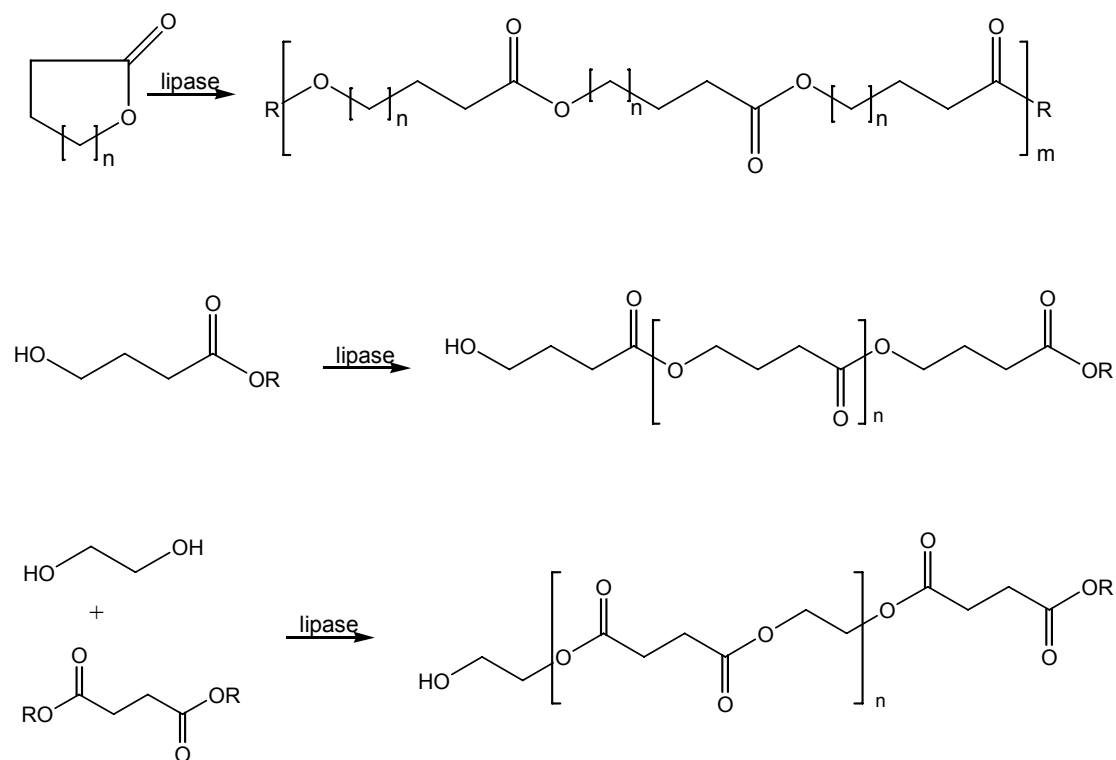
Τα βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή παρουσιάζουν τις εξής βιομηχανικές εφαρμογές:

Στο περιβάλλον, όπου μελετάται ενεργά η χρήση των πολυμερών σαν πρόσθετα καλλιεργειών καθώς και καψυλλίων που επιτρέπουν την παρατεταμένη απελευθέρωση του περιεχομένου (μυκητοκτόνα, λιπάσματα, κοπριές κ.α.)

Στον τομέα της υγείας εξετάζεται ώστε να χρησιμοποιηθούν για συγκολλήσεις τραυμάτων, βιοαποικοδομήσιμα ράμματα εγχειρήσεων και βελόνες.

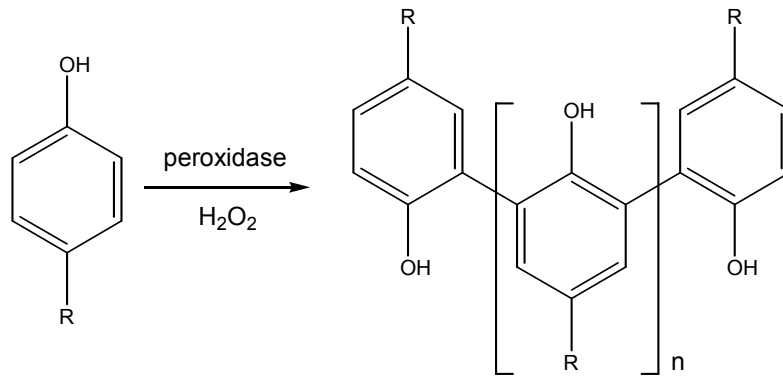
Στον τομέα της βιοτεχνολογίας έχει προταθεί παραγωγή βιοπολυμερών με λογικό κόστος για την παραγωγή διαγονιδιακών φυτών.

Η χρήση ενζύμων ως καταλύτες για αντιδράσεις πολυμερισμού, έχει πολλές εφαρμογές. Πρόσφατα, έχει μελετηθεί η χρήση της κελουλάσης στον ενζυμικό πολυμερισμό ενεργών γλυκοσιδικών μονομερών, για την παραγωγή πολυσακχαριτών με συγκεκριμένη δομή, όπως επίσης και η χρήση των λιπασών στην παραγωγή πολυεστέρων. Η τελευταία, γίνεται με πολυμερισμό λακτονών, την καρβονυλική συμπύκνωση υδροξυεστέρων ή με τον πολυμερισμό ενός μίγματος από διόλη/διεστέρα ή διόλη/δικαρβονυλικά οξέα, όπως φαίνεται στο σχήμα 30.



Σχήμα 30

Οι υπεροξειδάσες είναι αιμοπρωτεΐνες και σε συνδυασμό με το  $H_2O_2$  μπορούν να αντικαταστήσουν μεταλλικά ιόντα για τον πολυμερισμό φαινολικών και ανιλινικών παραγώγων σε παρα-υποκατεστημένα παράγωγα (σχήμα 31).



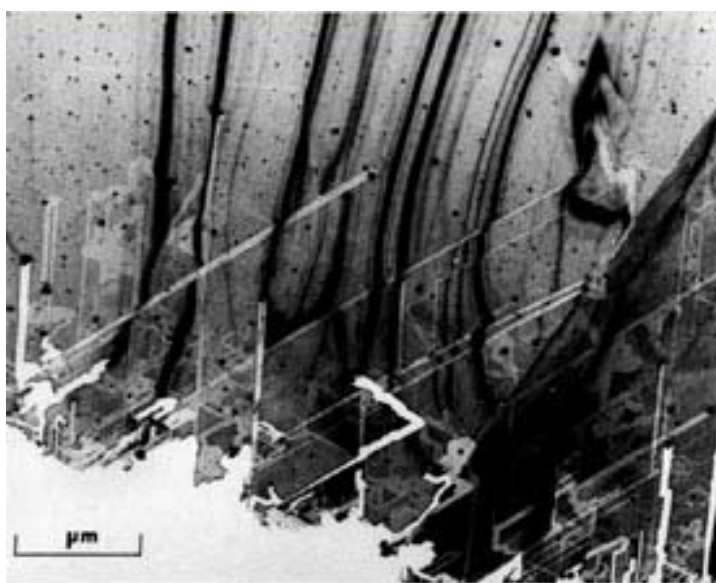
Σχήμα 31

## 7. Τεχνικές που χρησιμοποιούνται στην έρευνα παρασκευής καταλυτών

Στα πρώτα χρόνια στην έρευνα για βελτίωση της απόδοσης των καταλυτών χρησιμοποιούνταν ελαφρά προχωρημένες μέθοδοι δοκιμής και λάθους. Για παράδειγμα στην έρευνα για βελτίωση της απόδοσης της σύνθεσης της Αμμωνίας δοκιμάστηκαν περίπου 200.000 πιθανοί καταλύτες. Βασικοί λόγοι για αυτό ήταν η απουσία γνώσης του τρόπου που λειτουργούν οι καταλύτες και κυρίως οι ελλείψεις στη γνώση της δομής και συμπεριφοράς των επιφανειών των υλικών.

Μετά το 1960 αναπτύσσονται χρήσιμες τεχνικές που βοηθούν να χαρακτηρίσουμε επακριβώς τη δομή του καταλύτη και να διακρίνουμε τις διεργασίες που συμβαίνουν κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Η κατανόηση αυτή βοηθά στην ανάπτυξη όλο και πιο αποτελεσματικών καταλυτών

Ένα τέτοιο παράδειγμα είναι το Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο ελεγχόμενης ατμόσφαιρας μία φωτογραφία από το οποίο φαίνεται στην εικόνα.



Εικόνα 23

Ένας συγκεντρωτικός πίνακας τέτοιων τεχνικών με μία σύντομη περιγραφή τους φαίνεται παρακάτω

**Πίνακας 2. Συγκεντρωτικός πίνακας τεχνικών στην έρευνα των καταλυτών**

Περίθλαση ηλεκτρονίων χαμηλής ενέργειας	Από τις παλιότερες τεχνικές. Παρέχει πληροφορίες για τη θέση των ατόμων πάνω σε ένα μονοκρυσταλλο. Συνεχίζει να είναι σημαντική τεχνική
Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης	Σε χρήση από το 1960. Επιτρέπει να βλέπουμε εικόνες πολύ μικρών σωμάτων με αποτέλεσμα να μελετούμε τη συμπεριφορά τους
Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο ελεγχόμενης ατμόσφαιρας	Πολύ ευαίσθητη τεχνική όπου δέσμη ηλεκτρονίων χαμηλής ενέργειας ανακλάται από την επιφάνεια και δίνει λεπτομερείς εικόνες. Η ελεγχόμενη ατμόσφαιρα εξασφαλίζει την καθαρότητα της επιφάνειας
Φασματοσκοπία ακτινών X και υπεριώδους	Ανάλυση των ηλεκτρονίων που εκπέμπονται από επιφάνειες μετά από επίδραση ακτινών X ή υπεριωδών
Φασματοσκοπία υπερύθρου	Μελετάει τα μόρια που είναι συνδεδεμένα στην επιφάνεια ενός υλικού
Μικροσκόπιο σάρωσης σήραγγας	Αναπτύχθηκε την τελευταία δεκαετία. Δημιουργεί χάρτες ισοηλεκτρονικής πυκνότητας της επιφάνειας με ανάλυση τέτοια ώστε να δείχνει και μεμονωμένα άτομα
Ακτινοβολία επιταχυντών	Μπορούν να παρέχουν ακτινοβολία πολύ υψηλής ενέργειας η οποία δίνει πολύ λεπτομερή στοιχεία για την επιφανειακή δομή

## 8. Οι Καταλύτες στην Πράσινη Χημεία

### 8.1 Στερεοί όξινοι Καταλύτες

Υπάρχουν πάνω από 100 γνωστές βιομηχανικές διαδικασίες που χρησιμοποιούν στερεούς όξινους καταλύτες. Σε αυτούς συμπεριλαμβάνονται οι ζεόλιθοι, τα οξείδια, οι ιοντοανταλλακτικές ρητίνες, τα φωσφορικά, οι πηλοί, τα σύμπλοκα οξείδια, τα ετεροπολυζέα και η σουλφουρωμένη ζιρκονία.

#### 8.1.1 Χρήση ζεολίθων για μείωση αποβλήτων και υλοποίηση της οικονομία ατόμου

Οι ζεόλιθοι είναι κρυσταλλικά, ένυδρα αργιλοπυριτικά τεκτοπυριτικά ορυκτά με δομές ανοιχτού σκελετού που περιέχουν αλκάλια και αλκαλικές γαίες. Μπορούν να χάνουν και να επανακτούν πλήρως το νερό τους με θέρμανση και απλή έκθεση στην υγρασία του αέρα αντίστοιχα, καθώς και να ανταλλάσσουν ορισμένα ιόντα, χωρίς μεταβολές στη δομή τους. Η διάταξη των πυριτικών τετραέδρων γίνεται με τέτοιο τρόπο που δημιουργεί κενούς χώρους γνωστοί ως διάλυοι. Σε αυτούς οφείλεται το μικροπορώδες και το μικρό ειδικό βάρος των ζεολίθων. Μέχρι σήμερα έχουν προσδιοριστεί πάνω από 45 είδη φυσικών ζεολίθων και αρκετοί παρασκευάζονται συνθετικά. Χρησιμοποιούνται περίπου 200 χιλιάδες τόνοι ζεολίθων σαν καταλύτες.

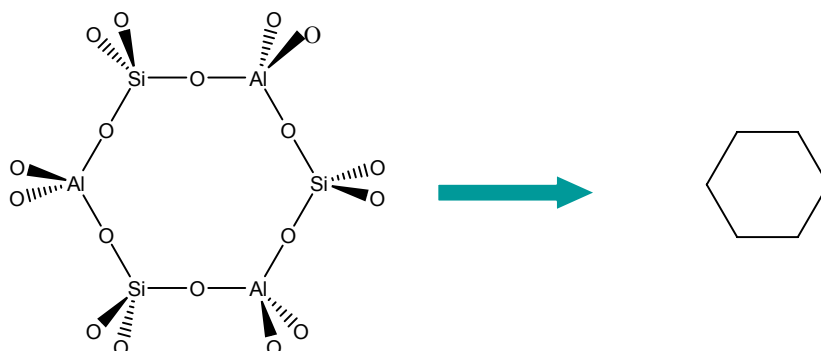
Οι φυσικοί ζεόλιθοι είναι φθηνότεροι. Οι συνθετικοί ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται κατά κόρον σε βιομηχανικές εφαρμογές, όπως η κατάλυση του πετρελαίου και η απορρόφηση διαφόρων τύπων αερίων και έχουν σταθερή χημική σύσταση και μεγαλύτερους διαύλους από ότι οι φυσικοί. Το σταθερό μέγεθος διαύλων τα καθιστά ως μοριακά κόσκινα, αφού απορροφούν μόρια συγκεκριμένου μεγέθους.

Τα κύρια δομικά συστατικά των ζεολίθων είναι οι τετραεδρικές ομάδες  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  και  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  τα οποία συνδέονται στις άκρες τους για να σχηματίσουν κανάλια και κοιλότητες με μεγέθη από 3 μέχρι 20 Å.



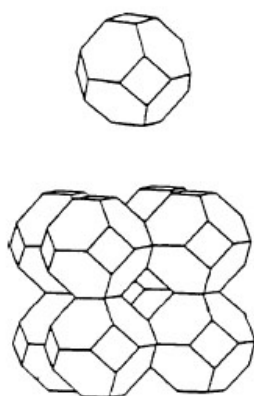
Το συνολικό φορτίο των ζεόλιθων είναι αρνητικό και έτσι εξισορροπείται από κατιόντα ή πρωτόνια. Η σημασία των ζεόλιθων έγκειται στη μεγάλη ποικιλομορφία και συγχρόνως καλό έλεγχο της δομής τους. Οι ζεόλιθοι προσφέρουν ποικίλα συστήματα καναλιών και κοιλοτήτων για να τοποθετηθούν τα μόρια των αντιδρώντων. Ο αργιλοπυριτικός σκελετός ενός ζεόλιθου μπορεί να αναπαρασταθεί με πολλούς τρόπους.

Τα δομικά τους συστατικά είναι οι ομάδες  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  και  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  οι οποίες συνδέονται μεταξύ τους και σχηματίζουν κανονικά πολύγωνα όπως στο σχήμα 33.

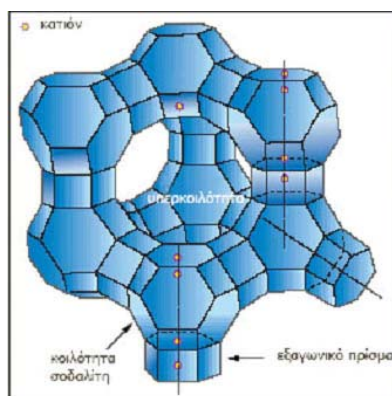


Σχήμα 32

Αν τα αναπαραστήσουμε το απλό σχήμα του πολυγώνου τότε με τη σύνθεση της απλής μορφής μπορούμε να πάρουμε τις σημαντικότερες δομές ζεολίθων που μας ενδιαφέρουν όπως είναι του σοδαλίτη και του φαγιαζίτη.



Σχήμα 33. Δομή σοδαλίτη



Σχήμα 34. Δομή φαγιαζίτη

Παρέχουν μία ποικιλία δομών και μεγεθών δακτυλίων από τους οκταμελείς στους δεκαμελείς και τον φαγιαζίτη όπου ο μεγαλύτερος πόρος έχει δομή δωδεκαμελούς δακτυλίου. Παρόμοιας δομής καταλύτης είναι ο HZSM-5 ο οποίος έχει δομή μορντενίτη. Από την δομή αυτών των ενώσεων είναι φανερή και η δυνατότητά τους να καταλύουν αντιδράσεις με μεγάλη εκλεκτικότητα ως προς τη δομή των κέντρων κατάλυσης.

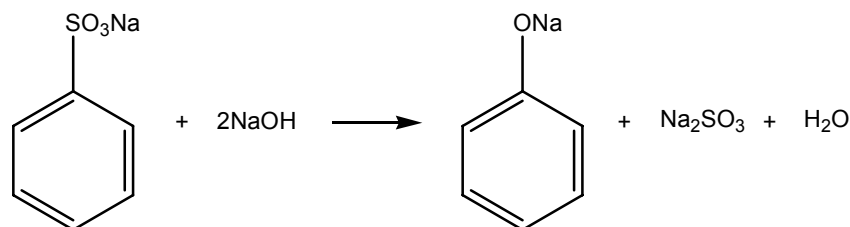
**Εφαρμογή των ζεολίθων στη μείωση των αποβλήτων σε συνδυασμό με την οικονομία ατόμου.**

Οι βασικοί στόχοι ενός Χημικού στην σχεδίαση μιας μεθόδου παρασκευής παραμένουν για δεκαετίες η υψηλή απόδοση και η καθαρότητα του προϊόντος. Αν και αυτοί είναι σημαντικοί στόχοι, η επίτευξή τους δεν σημαίνει ότι δεν παράγονται μεγάλες ποσότητες αποβλήτων και παραπροϊόντων.

Η έννοια της οικονομίας ατόμων προτάθηκε από τον Trost και με λίγα λόγια σημαίνει πως για λόγους περιβαλλοντικούς και οικονομικούς οι αντιδράσεις πρέπει να σχεδιάζονται έτσι ώστε όσο το δυνατόν περισσότερα από τα άτομα που αντιδρούν να βρίσκονται στα τελικά προϊόντα.

Η παραπάνω έννοια έχει επεκταθεί από τον Sheldon με την εισαγωγή του όρου «παράγοντας E» ο οποίος είναι ο λόγος της μάζας των παραπροϊόντων ανά μονάδα μάζας τελικού προϊόντος. Στην συνολική ποσότητα συμπεριλαμβάνονται και οι τυχόν διαλύτες.

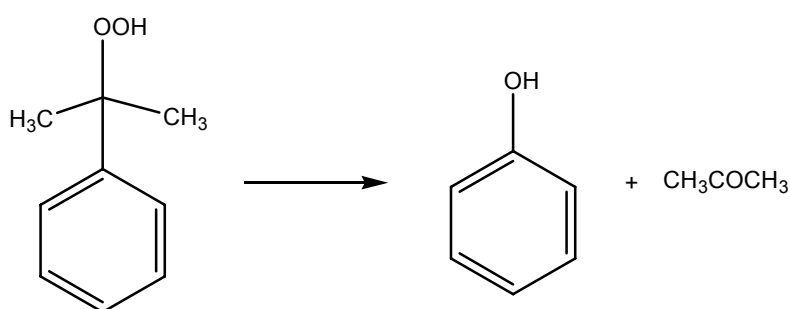
Μία εφαρμογή της έννοιας αυτής μπορεί να γίνει συγκρίνοντας δύο μεθόδους παρασκευής της φαινόλης. Η παραδοσιακή μέθοδος συνίσταται στην επίδραση καυστικού νατρίου στο βενζολοσουλφονικό Νάτριο



Σχήμα 35

με προϊόντα το φαινολικό Νάτριο (το οποίο παραπέρα υδρολύεται σε φαινόλη), το θειώδες Νάτριο και Νερό. Υποθέτοντας ότι έχουμε απόδοση 100% στην παραπάνω αντίδραση και με βάση τις σχετικές μοριακές μάζες παίρνουμε έναν παράγοντα E ίσο με 144/116 ή 1,24. Τέτοιοι αριθμοί για τον παράγοντα E κατά τον Sheldon είναι τυπικοί μίας βιομηχανικής μεθόδου παρασκευής χημικών πρώτων υλών, ενώ σε βιομηχανίες χημικών προϊόντων υψηλής καθαρότητας και στις φαρμακοβιομηχανίες μπορεί να φτάσει και να ξεπεράσει το 50.

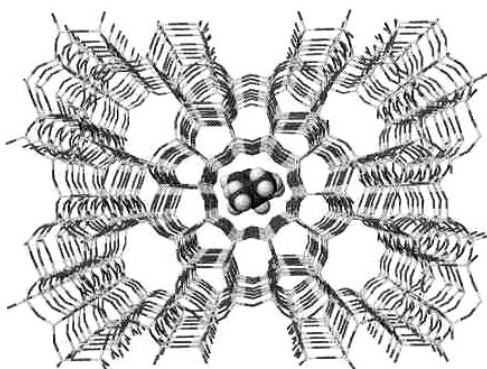
Το κόστος της παραπάνω μεθόδου και τα περιβαλλοντικά προβλήματα της απόρριψης του θειώδους Νατρίου έχουν οδηγήσει στην αντικατάσταση της μεθόδου αυτής με την μέθοδο του κουμολίου.



Σχήμα 36. Παρασκευή φαινόλης

Το τελευταίο στάδιο της μεθόδου αυτής συνίσταται στην αποσύνθεση του υδροϋπεροξειδίου του κουμολίου σε φαινόλη και ακετόνη, προϊόντα χρήσιμα και τα δύο, κάτι που δίνει παράγοντα E ίσο με το 0. Η συγκεκριμένη διάσπαση γίνεται με όξινη κατάλυση. Εδώ η συμβολή των ζεολίθων είναι καθοριστική. Παραδοσιακά η αλκυλίωση του βενζολίου με προπάνιο καταλύεται από στερεό φωσφορικό οξύ ή

τριχλωριούχο αργίλιο. Οι καταλύτες αυτοί είναι διαβρωτικοί και ανήκουν στα επικίνδυνα απόβλητα. Η διαδικασία αυτή έχει βελτιωθεί με την χρήση της μεθόδου Mobil – Badger όπου ο ζεόλιθος που χρησιμοποιείται ως καταλύτης είναι περιβαλλοντικά αδρανής και δίνει υψηλές αποδόσεις προϊόντος. Η μέθοδος Mobil Badger για την παραγωγή κουμολίου στηρίζεται στον ζεόλιθο MCM-22 (φωτογραφία).



Σχήμα 37. Ζεόλιθος MCM-22

Με τον καταλύτη αυτόν πετυχαίνουμε σχεδόν στοιχειομετρικές αποδόσεις, μετατροπή των πολυακυλοβενζολίων σε κουμόλιο με σχεδόν μηδενική παραγωγή βαρύτερων παραπροϊόντων. Ο καταλύτης είναι περιβαλλοντικά αδρανής μπορεί εύκολα να αφαιρεθεί από τον αντιδραστήρα και να αναγεννηθεί. Η χαμηλή θερμοκρασία συνεισφέρει και αυτή στην χαμηλή παραγωγή παραπροϊόντων. Η καθαρότητα του παραγόμενου κουμολίου μπορεί να ξεπεράσει και το 99,97%. Τα 7 εργοστάσια που παράγουν κουμόλιο με τη μέθοδο αυτή καλύπτουν το 55% της παγκόσμιας ζήτησης κουμολίου.

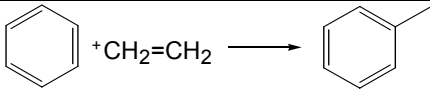
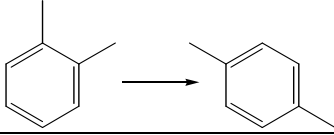

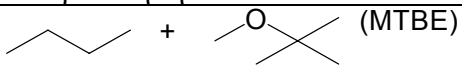
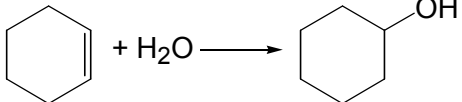
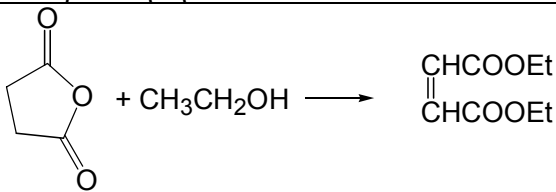
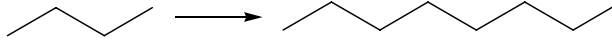
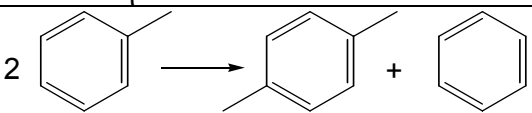
Οι στερεοί όξινοι καταλύτες μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν εναλλακτικές λύσεις των ομογενών όξινων καταλυτών όπως το υδροφθορικό οξύ, το χλωριούχο αργίλιο και το θειικό οξύ. Η κύρια πρόκληση είναι η ανάπτυξη φτηνών, δραστικών επιλεκτικών και σταθερών στερεών όξινων καταλυτών για να τους αντικαταστήσουμε.

Κάποιες από τις γνωστότερες χημικές διεργασίες σήμερα χρησιμοποιούν ομογενείς όξινους καταλύτες και η τάση είναι να επικρατήσει η χρήση των στερεών σε σχέση με τους υγρούς.

Πέρα από τη σημαντική συμβολή της χρήσης στερεών οξέων στη μείωση των αποβλήτων, υπάρχουν πολλοί ακόμα λόγοι που οδήγησαν τις βιομηχανίες στην

υιοθέτηση των τεχνικών που περιλαμβάνουν τέτοιους καταλύτες. Ο σημαντικότερος ίσως λόγος είναι η μεγάλη οξύτητα που εμφανίζουν. Πρέπει να σημειωθεί, πως η μέτρηση της οξύτητας των στερεών οξέων, τα οποία είναι επί το πλείστον αδιάλυτα, είναι μία πολύ δύσκολη διαδικασία και γι' αυτό έχουν αναπτυχθεί πολλές τεχνικές που βασίζονται στο χρώμα, τις απορροφήσεις IR, FTIR, NMR και άλλα. Η οξύτητα των στερεών οξέων είναι τόσο μεγάλη που συγκρίνεται μόνο με αυτή των σουπεροξέων, για τα οποία η τιμή της σταθεράς οξύτητας Hammett,  $H_o$  είναι μεγαλύτερη κατά απόλυτη τιμή από -12, τιμή που αντιστοιχεί στο  $H_2SO_4$ . Ένα παράδειγμα στερεού οξέος είναι το ετεροπολυοξύ (HPA)  $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$  με  $H_o = -13,16$ , που χρησιμοποιείται στην υδρόλυση της 2-μεθυλοφαινυλοακετόνης. Στον πίνακα που ακολουθεί, παρατίθενται τα είδη των αντιδράσεων που χρησιμοποιούν ως καταλύτη κάποιο στερεό οξύ, ένα παράδειγμα καταλύτη αλλά και η κλίμακα της βιομηχανικής παρασκευής.

**Πίνακας 3. Παραδείγματα χρήσης καταλυτών σε βιομηχανικές διαδικασίες**

A/A	Βιομηχανική διαδικασία	Καταλύτης	Κλίμακα
1	Αλκυλίωση 	H-ZSM-5	10 <sup>9</sup> lb/ έτος Hoechst Ag
2	Ισομερείωση 	H-ZSM-5	12 10 <sup>4</sup> t/ έτος Mobil
3	Αφυδάτωση HOCH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH → 	Ιοντ/κτική ρητίνη	2 10 <sup>4</sup> t/ έτος
4	Καταλυτική διάσπαση Βαριά κλάσματα	Αποτεφρωμένη καολίνη	5 10 <sup>4</sup> bpd
	Ελαφριά και μεσαία κλάσματα	Υπερσταθερός ζεόλιθος US-Y	4 10 <sup>4</sup> bpd
5	Αιθεροποίηση  (MTBE)	Ιοντ/κτική ρητίνη	7 10 <sup>5</sup> t/ έτος Sabric/ Shell
6	Υδρογονοδιάσπαση Έλαια κήρων + H <sub>2</sub> →	ZSM-5	15 10 <sup>3</sup> bpd
7	Υδρόλυση 	H-ZSM-5	8 10 <sup>4</sup> t/ έτος
8	Εστεροποίηση 	Ιοντ/κτική ρητίνη	2 10 <sup>4</sup> t/ έτος
9	Ολιγομερισμός 	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> / SiO <sub>2</sub>	
10	Μετάθεση 	ZSM-5	>14 10 <sup>3</sup> bpd

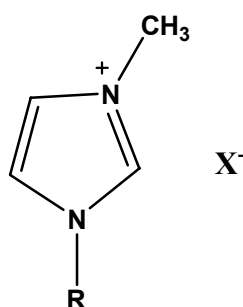
Όπου bpd βαρέλια ανά ημέρα  
Lb λίβρες (1 kg = 2.246 lb)  
t τόνοι

## 8.2 Υποστηριζόμενα αντιδραστήρια

Αυτά αποτελούνται από ένα ενεργό αντιδραστήριο χρησιμοποιούμενο συνήθως κάτω από ομογενείς συνθήκες που σταθεροποιείται σε αδρανές στερεό υπόστρωμα. Το υπόστρωμα μπορεί να είναι οργανικό (Ιοντοανταλλακτικές ρητίνες) ή ανόργανο (ενεργός άνθρακας, αλουμίνα, ζεόλιθοι) να έχει μεγάλη ειδική επιφάνεια ( $>100\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ) και η ποσότητα του αντιδραστηρίου να φτιάχνει μονομοριακό στρώμα στην επιφάνεια του υποστρώματος

## 8.3 Τα Ιονικά υγρά

Είναι σταθερές ενώσεις οι οποίες έχουν ελάχιστη τάση ατμών, διαλύουν οργανικές και ανόργανες ενώσεις και έχουν καταλυτικές ιδιότητες σε πολλές αντιδράσεις. Τέτοιες ενώσεις είναι και τα παράγωγα του ιμιδαζολίου στο σχήμα 39.



R: CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>

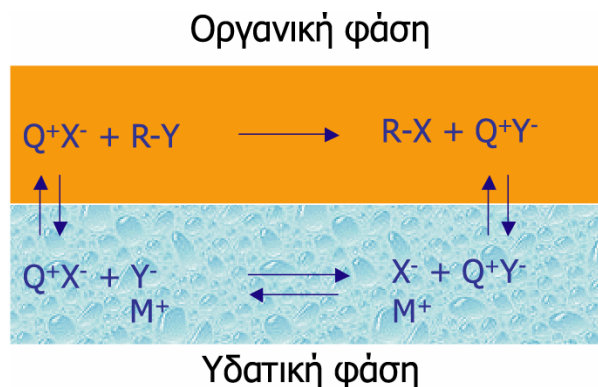
X : CH<sub>3</sub>OSO<sub>3</sub><sup>-</sup>, BR<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>

Σχήμα 38

## 8.4 Κατάλυση μεταφοράς φάσης

Η κατάλυση μεταφοράς φάσης είναι χρήσιμη σε αντιδράσεις μεταξύ ανιόντων αλλά και ουδέτερων μορίων όπως H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ή ενώσεις συναρμογής μεταβατικών μετάλλων και οργανικών ουσιών αδιάλυτων στο νερό. Ο καταλύτης μεταφέρει το ανιόν ή την ουδέτερη ένωση από την υδατική φάση στη διαφασική περιοχή όπου μπορεί ελεύθερα να αντιδράσει με την οργανική ουσία. Έτσι έχουμε αύξηση δραστηριότητας λόγω μικρής ή και καθόλου επιδιαλύτωσης με συνέπεια μείωση της

Eα

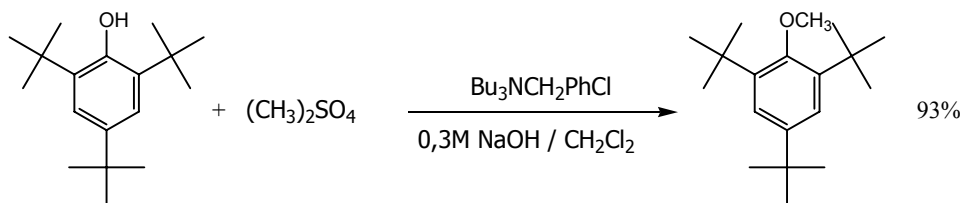


Σχήμα 39. Σχηματική απεικόνιση κατάλυσης μεταφοράς φάσης

Ο καταλύτης είναι συνήθως τεταρτοταγές αμμωνιακό άλας και συνήθως συμβολίζεται με  $Q^+$ . Το  $Q^+$  συνδέεται πολύ πιο χαλαρά με το ανιόν  $X^-$  που θέλουμε να αντιδράσει κάτι που αυξάνει επίσης τη δραστηριότητα.

Στο τέλος της αντίδρασης δημιουργείται συνήθως μία ανιονική αποχωρούσα ομάδα η οποία μεταφέρεται στην υδατική φάση από τον καταλύτη, κάτι που διευκολύνει τον διαχωρισμό των αποβλήτων από τα προϊόντα

Παραδείγματα τέτοιου είδους καταλυτικής αντίδρασης είναι οι παρασκευές αιθέρων από αλκυλίωση αλκοολικού οξυγόνου (συνθέσεις Williamson) όπως η σύνθεση του σχήματος 40.



Σχήμα 40. Αλκυλίωση με κατάλυση μεταφοράς φάσης

## 8.5 Πράσινες βιοκαταλυτικές διαδικασίες

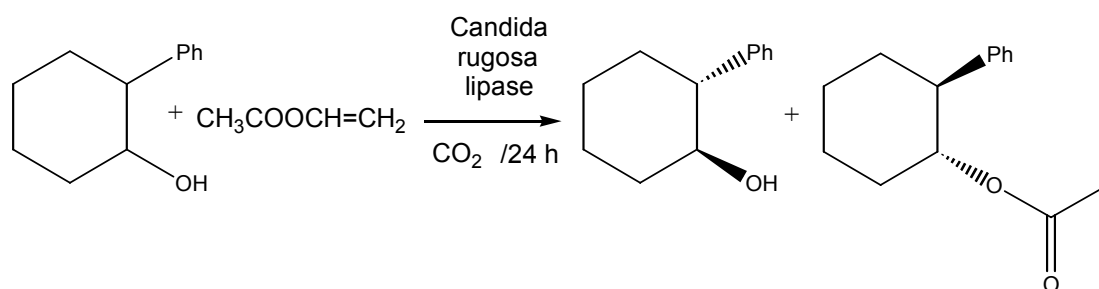
Η αντικατάσταση χημικών ενώσεων από ένζυμα στο τομέα της κατάλυσης, δεν λύνει όλα τα προβλήματα που απασχολούν την πράσινη χημεία. Παρόλο λοιπόν που τα ένζυμα λειτουργούν στο νερό, σαν να είναι στο φυσικό τους περιβάλλον, είναι παράδοξο το ότι κάποιες από τις επιθυμητές τους ιδιότητες, όπως για παράδειγμα η ικανότητα των υδρολασών να σχηματίζουν και όχι να διασπούν εστερικούς ή αμιδικούς δεσμούς, παρατηρείται μόνο σε άνυδρες συνθήκες, δηλαδή τυπικά παρουσία κάποιου οργανικού διαλύτη. Παρακάτω αναφέρεται μια εναλλακτική



διαδικασία, η χρήση δηλαδή υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα, ως διαλύτη για ενζυμικές αντιδράσεις, αλλά και κάποιες ενζυμικές τεχνικές για την απομάκρυνση συγκεκριμένων χημικών ενώσεων από υγρά απόβλητα αλλά και από καύσιμα.

### 8.5.1 Η βιοκατάλυση σε υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα

Τα υδρολυτικά ένζυμα και ιδιαίτερα οι λιπάσες, εμφανίζουν συχνά μεγάλο βαθμό δραστηριότητας αλλά και σταθερότητας, όταν χρησιμοποιούνται σε διαλύτη υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα. Ο μεγαλύτερος αριθμός των ενζύμων που μελετήθηκαν μ' αυτό τον τρόπο είναι οι λιπάσες, όπου διαπιστώθηκε πως σε χαμηλές συγκεντρώσεις νερού πραγματοποιούνται οι συνθετικές αντιδράσεις (σχηματισμός εστέρα και αμιδίου), όπως φαίνεται στο σχήμα 41, ενώ σε υψηλότερες συγκεντρώσεις νερού, προτιμάται η αντίδραση υδρόλυσης.



Σχήμα 41

### 8.5.2 Η βιοκατάλυση στην επεξεργασία αποβλήτων

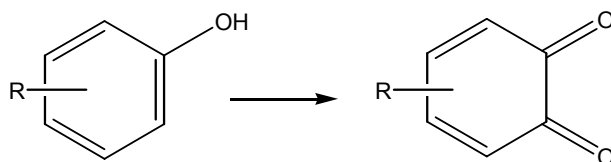
Η χημική επεξεργασία οργανικών αποβλήτων, συχνά περιλαμβάνει υδρόλυση με όξινους ή βασικούς καταλύτες, αποτέφρωση σε υψηλές θερμοκρασίες ή ακόμα και οξείδωση παρουσία κάποιου μετάλλου. Η βιοκαταλυτική επεξεργασία οργανικών αποβλήτων παρέχει μια περιβαλλοντικά αποδεκτή λύση στη διαχείριση των αποβλήτων, αφού μπορεί να οδηγήσει στη πλήρη αποσύνθεση τους σε διοξείδιο του άνθρακα και ανόργανα ιόντα (βιοδιάσπαση) ή στη μετατροπή κάποιων τοξικών αποβλήτων σε κάποια μη τοξικά συγκεκριμένης δομής (βιομετατροπή). Οι περιορισμοί και οι παράμετροι της μικροβιακής επεξεργασίας πολύπλοκων βιομηχανικών αποβλήτων έχουν θεσμοθετηθεί εδώ και πολύ καιρό και τώρα το

ενδιαφέρον επικεντρώνεται στη βιοκαταλυτική επεξεργασία συγκεκριμένων υλικών στα απόβλητα.

### Φαινολικά συστατικά

Η τοξικότητα της φαινόλης και των φαινολικών παραγώγων στα υγρά βιομηχανικά απόβλητα ανέρχονται σε συγκεντρώσεις της τάξης των 1,5 g/lit και μπορούν να βρεθούν σε απόβλητα διυλιστηρίων μέχρι και χαρτοβιομηχανιών. Η φαινόλη μπορεί να απομακρυνθεί αποτελεσματικά από υδατικά διαλύματα με βιοκαταλυτική οξείδωση χρησιμοποιώντας μια ποικιλία από μικροοργανισμούς. Καθλωμένα κύτταρα του μικροοργανισμού *Aseudomonas putida* μπορούν να οξειδώσουν τη φαινόλη σε επίπεδα 1,5 g/lit και εφόσον υπάρχουν υψηλές συγκεντρώσεις άλατος τις ίδιες συγκεντρώσεις μπορούν να οξειδώσουν και οι μικροοργανισμοί *Candida tropicalis* και *Alcaligenes faecalis*.

Έχουν αναπτυχθεί και άλλες εναλλακτικές μέθοδοι απομάκρυνσης φαινόλης με απομονωμένα ένζυμα. Ένας βιοαντιδραστήρας που περιέχει το καθλωμένο ένζυμο οξειδάση της πολυφαινόλης από το κοινό μανιτάρι *Agaricus bisporus*, μπορεί να οξειδώσει φαινολικά συστατικά που προέρχονται βιομηχανικές εγκαταστάσεις παραγωγής φωταερίου, σε συγκεντρώσεις μέχρι και 2 mM, με μια διαδικασία δύο σταδίων. Μια παρόμοια διαδικασία δύο σταδίων, εφαρμόζεται στην απομάκρυνση ενός μεγάλου αριθμού φαινολικών συστατικών από υδατικά διαλύματα με ενζυμική οξείδωση των φαινολών σε ο-κινολίνες, αυθόρμητο πολυμερισμό των κινολινών στο νερό και απομάκρυνση του αδιάλυτου προϊόντος πολυμερισμού με προσρόφηση ή διήθηση (σχήμα 43).



Σχήμα 42

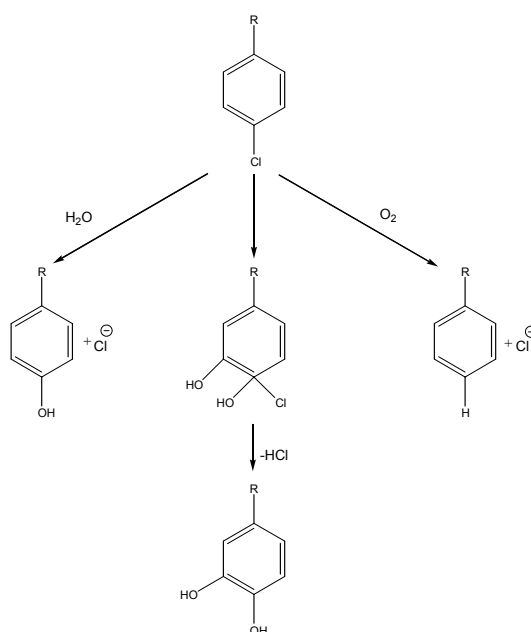
### Κυανιούχα παράγωγα

Το κυανιούχο ιόν είναι ένας ισχυρός αναστολέας του οξειδωτικού μεταβολισμού και η απομάκρυνση του από τα απόβλητα είναι ένα βασικό τμήμα

πολλών πρωτοκόλλων επεξεργασίας λυμάτων, ειδικά στα μεταλλεία και τις βιομηχανίες μετάλλων. Έχει διαπιστωθεί πως καθηλωμένα κύτταρα από το μικροοργανισμό *Pseudomonas putida* μπορούν να μετατρέψουν κυανιούχα ιόντα σε υδατικά διαλύματα μέχρι και 120 mM, σε διοξείδιο του άνθρακα και αμμωνία και θειοκυανιούχα ιόντα σε διοξείδιο του άνθρακα, αμμωνία και μια απροσδιόριστης δομής ένωση που περιείχε θείο. Ένας μεγάλος αριθμός από οργανικά νιτρίλια, όπως το ακρυλονιτρίλιο, μπορούν επίσης να μετατραπούν σε καρβοξυλικά οξέα με ένα μικροοργανισμό της οικογένειας *Pseudomonas*, που κανονικά έχει την ιδιότητα να μεταβολίζει κυανιούχα παράγωγα.

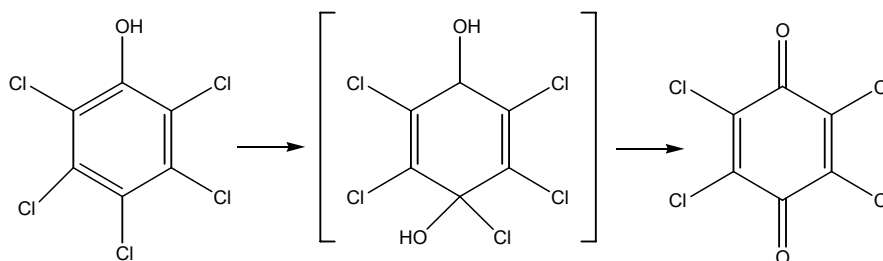
### Αλογονούχα παράγωγα

Τα αλογονούχα συστατικά αποτελούν το μεγαλύτερο μέρος πολλών βιομηχανικών αποβλήτων και η απομάκρυνση τους με βιομετατροπή μελετάται εδώ και πολλά χρόνια. Τα αλογονούχα συστατικά δεν απομακρύνονται από το περιβάλλον, τόσο εύκολα όσο τα μη αλογονούχα ανάλογα τους και ο κύριος στόχος των χημικών είναι τα χλωριωμένα αρωματικά παράγωγα. Παρόλο που αυτή η κατηγορία αλογονούχων ενώσεων ανθίσταται ισχυρά στην βιοδιάσπαση, ωστόσο είναι ευπαθείς ενώσεις στην υδρόλυση, την οξείδωση και την αναγωγή, όπως φαίνεται στο σχήμα 43. Καμία από αυτές τις αντιδράσεις δεν αποτελεί μία γενική διαδικασία και κάθε μία από αυτές εφαρμόζεται σε ένα περιορισμένο αριθμό ενώσεων.



Σχήμα 43

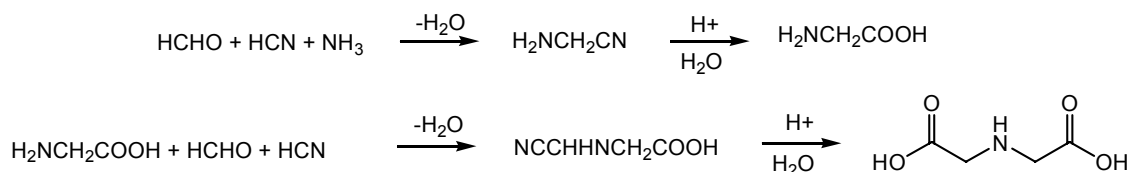
Ένας άλλος τρόπος για απομάκρυνση του αλογόνου με οξείδωση αρωματικών ενώσεων είναι η μετατροπή της πενταχλωροφαινόλης σε τετραχλωροκινολίνη με τους μικροοργανισμούς *Pseudomonas*, *Flavobacterium* και *Mycobacterium* που εξαρτάται από τη δραστηριότητα του ενζύμου που χρησιμοποιείται (σχήμα 44).



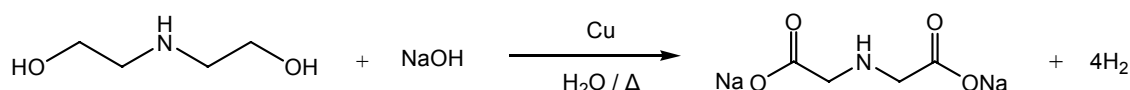
Σχήμα 44

## 8.6 Πρασίνισμα τοξικών συνθέσεων με τη βοήθεια καταλυτών

Η αντίδραση Strecker είναι μία από τις αντιδράσεις που απαιτεί την παρουσία τοξικών αντιδραστηρίων όπως το υδροκυάνιο, η αμμωνία, το υδροχλωρικό οξύ και η φορμαλδεΰδη. Την αντίδραση αυτή χρησιμοποιούσαν παραδοσιακά η Monsanto και άλλες εταιρείες για την παραγωγή του δινάτριου άλατος του ιμινοδιοξικού οξέος (DSIDA) το οποίο είναι σημαντικό ενδιάμεσο για την παραγωγή του ζιζανιοκτόνου Roundup®.



Μία εναλλακτική αντίδραση παραγωγής του DSIDA προτάθηκε από την Monsanto και συνίσταται στην καταλυτική αφυδρογόνωση της διαιθανολαμίνης παρουσία χαλκού.



Οι πρώτες ύλες έχουν μικρή πτητικότητα και είναι πολύ λιγότερο τοξικές. Η διαδικασία είναι επίσης ασφαλέστερη διότι η αντίδραση αφυδρογόνωσης είναι ενδόθερμη και έτσι δεν υπάρχει κίνδυνος διαροών. Τα στάδια είναι λιγότερα και η

οικονομία ατόμου σημαντικά βελτιωμένη σε σχέση με την αντίδραση Strecker. Μετά από την απομάκρυνση του καταλύτη το προϊόν μπορεί να χρησιμοποιηθεί κατευθείαν στα επόμενα στάδια της παρασκευής του ζιζανιοκτόνου. Εδώ μπορούμε να διακρίνουμε την ταυτόχρονη εφαρμογή τουλάχιστον επτά από τις αρχές της Πράσινης Χημείας.

### **8.7 Συμβολή νέας καταλυτικής μεθόδου στη μείωση των ρυπαντών των εργοστασίων παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας.**

Μία ελκυστική πηγή ηλεκτρικού ρεύματος για τις παγκόσμιες ανάγκες στο άμεσο μέλλον είναι το φυσικό αέριο. Τροφοδοτώντας με φυσικό αέριο μεγάλες τουρμπίνες που συνδέονται με γεννήτριες μπορούμε να έχουμε ενέργεια από μία πηγή που δεν είναι ανανεώσιμη μεν αλλά υπάρχει ακόμη σε αρκετή αφθονία και τα προϊόντα καύσης είναι μόνο το διοξείδιο του άνθρακα και το νερό.

Το βασικό πρόβλημα με το φυσικό αέριο είναι η παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων οξειδίων του αζώτου ( $\text{NO}_x$ ) τα οποία παράγονται από την οξείδωση του αζώτου του αέρα στις υψηλές θερμοκρασίες καύσης του φυσικού αερίου που φθάνουν τους  $1800\text{ }^\circ\text{C}$ . Η συγκέντρωση των  $\text{NO}_x$  φτάνει τα 150 με 200 ppm κάτι το οποίο έρχεται σε αντίθεση με τις επιτρεπόμενες εκπομπές  $\text{NO}_x$  που είναι κάτω των 10 ppm.

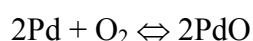
Η μείωση του ποσοστού των  $\text{NO}_x$  με επιλεκτική καταλυτική αναγωγή (SCR) είναι ακριβή και αφενός απαιτεί αμμωνία για την αναγωγή κάτι που φυσικά επιφέρει τον κίνδυνο διαρροής στο περιβάλλον, αφετέρου το επίπεδο των  $\text{NO}_x$  δεν πέφτει κάτω από τα 15-40 ppm.

Η λύση έγκειται στην καύση του φυσικού αερίου σε χαμηλότερη θερμοκρασία μια και η ταχύτητα σχηματισμού των οξειδίων του αζώτου σε θερμοκρασίες κάτω από τους 1500 είναι πρακτικά μηδενική. Επομένως η λύση είναι να αντικατασταθεί η καύση με φλόγα του αερίου στους  $1800\text{ }^\circ\text{C}$  σε καταλυτική καύση χωρίς φλόγα στους  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ . Αλλά ακόμη και στις θερμοκρασίες αυτή δημιουργείται πρόβλημα στον καταλύτη διότι το κεραμικό υπόστρωμα του σπάει στη φάση της έναρξης και της σβέσης της γεννήτριας λόγω των μεγάλων και ταχύτατων μεταβολών της θερμοκρασίας. Παρόμοια καταστροφή καταλύτη συμβαίνει και στην περίπτωση των μονολιθικών μεταλλικών υλικών στήριξης. Στην περίπτωση αυτή έχουμε τήξη του μετάλλου. Και στις δύο περιπτώσεις εκτός από την καταστροφή του καταλυτικού

υποστρώματος έχουμε και μεγάλης πιθανότητας φθορών της τουρμπίνας επειδή τα κομμάτια του υποστρώματος εισέρχονται στις φτερωτές.

Σαν λύση του προβλήματος αυτού έχει προταθεί ένα σύστημα «καταλυτικού θερμοστάτη» που ελέγχει την θερμοκρασία της επιφάνειας του καταλύτη. Βασίζεται σε έναν συνδυασμό κινητικών και θερμοδυναμικών ιδιοτήτων του ζεύγους Pd-PdO.

Η κατανομή φάσης του συστήματος Pd-PdO καθορίζεται από την θερμοδυναμική και για κάθε τιμή της μερικής πίεσης του οξυγόνου (δηλαδή και της αναλογίας αέρα /καυσίμου) η θερμοκρασία καθορίζει αν το Pd είναι στη στοιχειακή μορφή ή σε αυτή του οξειδίου.



Διαπιστώθηκε κατόπιν ότι το PdO έχει πολύ μεγαλύτερη καταλυτική δράση στην καύση του μεθανίου από το Pd. Έτσι με την οξείδωση του μεθανίου πάνω από τοPdO ή θερμοκρασία ανεβαίνει περίπου στους 780 °C όπου το επιφανειακό PdO μετατρέπεται ταχύτατα σε μεταλλικό Pd. Το Pd έχει πολύ μικρότερη καταλυτική δράση οπότε η ταχύτητα της καύσης και η θερμοκρασία πέφτουν. Με την πτώση της θερμοκρασίας επανασηματίζεται PdO από το οξυγόνο του αέρα και η ταχύτητα της καύσης αυξάνει ξανά.

Ο καταλύτης έχει σχεδιαστεί να διατηρεί την θερμοκρασία στην επιφάνειά του μέσα σε θερμοκρασιακό εύρος αρκετών βαθμών χωρίς όμως να φτάνει στους 800 °C. Και αυτό διότι στη θερμοκρασία αυτή η αντίδραση είναι τόσο γρήγορη ώστε συμβαίνει πλήρης καταλυτική καύση χωρίς φλόγα με μηχανισμό ομογενούς κατάλυσης ελευθέρων ριζών και η θερμοκρασία εκτοξεύεται στους 1300°C με τα αποτελέσματα που αναφέραμε παραπάνω. Ο σχεδιασμός του καταλύτη έτσι ώστε να μην ανεβαίνει η θερμοκρασία πάνω από τον καταλύτη τους 800 °C επιτρέπει την χρήση διαθέσιμων υλικών στήριξης (αφού τέτοιες θερμοκρασίες είναι συνηθισμένες και στους καταλύτες που χρησιμοποιούνται στην αυτοκινητοβιομηχανία) και την διατήρηση της καύσης στους 1300 °C για αρκετές χιλιάδες ώρες, ενώ συγχρόνως έχουμε λιγότερο από 1 ppm NO<sub>x</sub> και λιγότερο από 2 ppm CO και μη αντιδράσαντες υδρογονάνθρακες. Τα μόνα προϊόντα είναι το H<sub>2</sub>O και το αναπόφευκτο δυστυχώς CO<sub>2</sub>.

Αν και στην περίπτωση αυτή δεν εφαρμόζεται κάποια από τις αρχές τις Πράσινης Χημείας, σε πιθανή εφαρμογή της, η συνεισφορά της στη μείωση των εκπομπών ρύπων θα είναι σημαντική.

## 9. Παράρτημα

Ουσίες υψηλού τονάζ που παρασκευάζονται με τη βοήθεια της κατάλυσης

---

Αδιπικό οξύ	Ισοπροπανόλη
Ακεταλδεΐδη	Καπρολακτάμη
Αιθανόλη	Κουμόλιο
Αιθυλενογλυκόλη	Κυκλοεξάνιο
Αιθυλενοξειδίο	Κυκλοεξανόλη
2-αιθυλο-1-εξανόλη	Κυκλοεξανόνη
Αιθυλοβενζόλιο	Μηλεϊνικός ανυδρίτης
Αιθυλοχλωρίδιο	Μεθανόλη
Ακετόνη	Μεθυλαμίνες
ακρυλονιτρίλιο	Μεθυλοχλωρίδιο
Αμμωνία	Νιτρικό οξύ
Ανιλίνη	ο-ξυλόλιο
Βενζόλιο	π- ξυλόλιο
Βινυλοχλωρίδιο	Οξικό οξύ
1,3-Βουταδιένιο	Οξικός βινυλεστέρας
1-Βουτανόλη	Προπυλενογλυκόλη
2-Βουτανόλη	Προπυλενοξειδίο
Τριτοταγής βουτανόλη	Στυρόλιο
2-Βουτανόνη	Τερεφθαλικό οξύ
Διμεθυλο τερεφθαλικός εστέρας	Τολουόλιο
Δισοδεκυλο φθαλικός εστέρας	Υδρογόνο
Διγλωροαιθένιο	Υδροξυλαμίνη
Δωδεκυλοβενζόλιο	Υπεροξειδίο του υδρογόνου
Θείο	Φαινόλη
Θειικό οξύ	Φθαλικός ανυδρίτης
Ισοπρένιο	Φορμαλδεΐδη

---



## 10. Βιβλιογραφία

1. Ulmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, (Eds.); Wiley-VCH; 1994 Vol. A5, pp. 316-317
2. Clark J.H.; Macquarrie D. *Handbook of green chemistry and technology*, Blackwell Pub, 2002, p 198
3. Environmentally Sustainable Growth in the 21<sup>st</sup> Century – The Role of Catalytic Science and Technology, J. A. Cusumano, *Journal of Chemical Education*, 1995, **72** (11), 959-963
4. Anastas, P. T.; Warner, J. C. *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press: New York, 1998, p.30.
5. The Presidential Green Chemistry Challenge Awards Program: Summary of 1996 Award Entries and Recipients; EPA744-K-96-001; U.S. Government Printing Office: Washington, DC, 1996.
6. Sheldon, R. A. *Chemtech*, 1994, March, 38
7. Δ.Α.Κυριακίδη, “Βιοτεχνολογία” Θεσσαλονίκη 2000
8. Ι.Γ. Γεωργιάτσου, Π.Ι. Αρζόγλου, “Αρχές κλινικής χημείας” Θεσσαλονίκη 1999
9. Ι.Γ. Γεωργιάτσου, Τ.Α. Γιουψάνη, Δ.Α.Κυριακίδη, “Ενζυμολογία” 2001

### Δικτυακοί τόποι

<http://crtc.caer.uky.edu/history.htm>

[http://www.uyseg.org/greener\\_industry/index.htm](http://www.uyseg.org/greener_industry/index.htm)

[http://www.uyseg.org/catalysis/pages/cat\\_frames.htm](http://www.uyseg.org/catalysis/pages/cat_frames.htm) (Univ. of York Science Education Group)