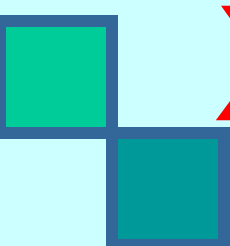





Раздел 5



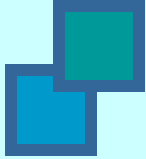
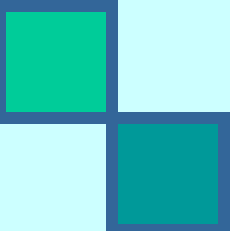
Химический процесс
на уровне
элементарного
объема





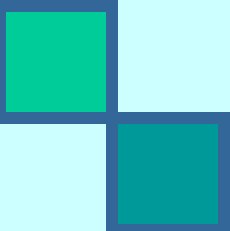
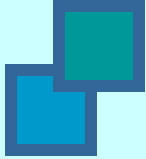
Тема 5.4.1

Адсорбционные явления в гетерогенных каталитических процессах






АДСОРБЦИЯ

- *Адсорбция* - процесс поглощения газов (паров) или жидкостей поверхностью или объемами пор твердых тел.
 - Твердое вещество, на поверхности или в порах которого происходит концентрирование поглощаемого вещества, называется *адсорбентом*.
- 
- 



АДСОРБЦИЯ

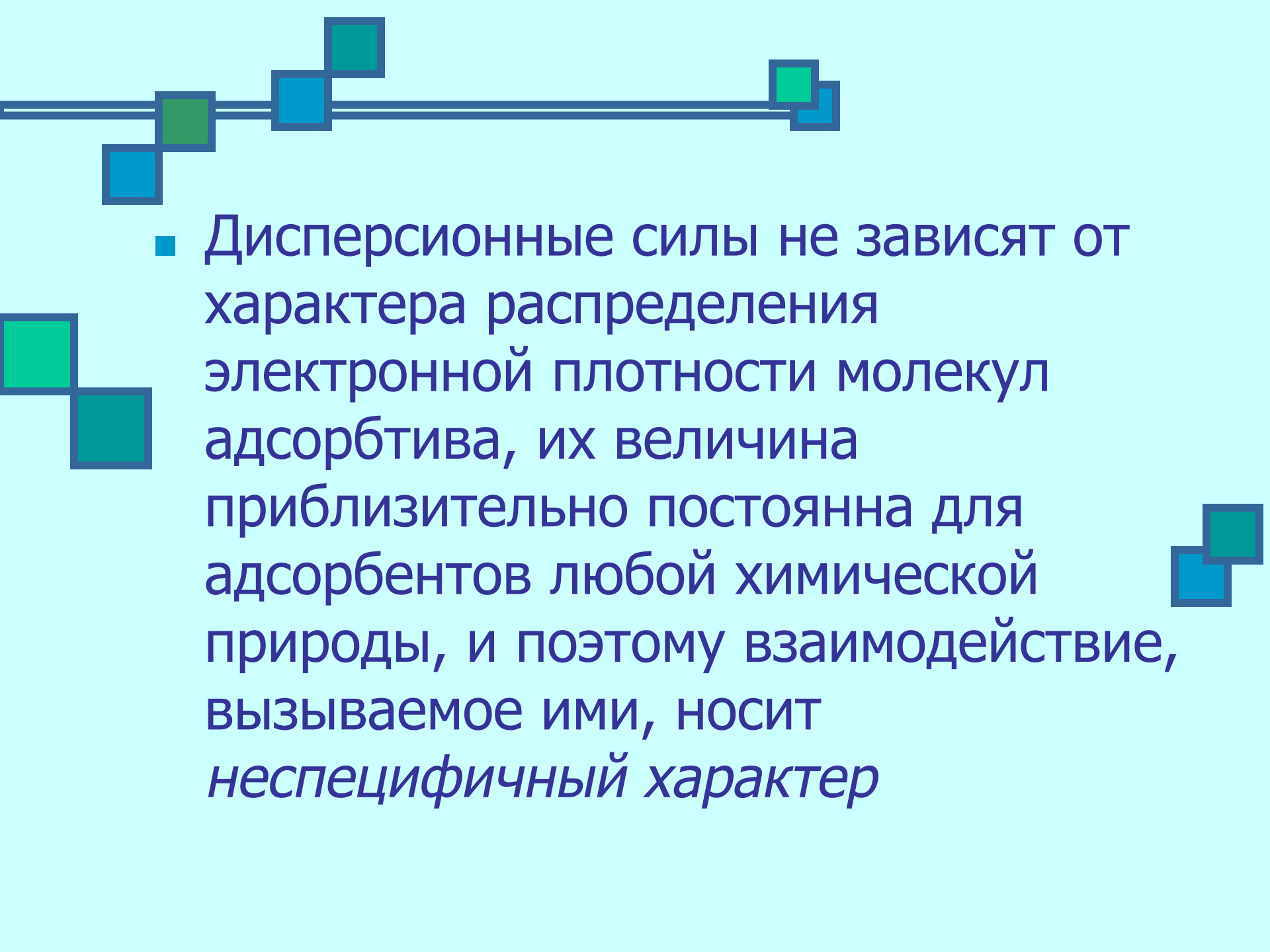
- Поглощаемое вещество, которое еще не поглощено адсорбентом, называется *адсорбтивом*.
 - Поглощаемое вещество, которое находится в адсорбированном состоянии, называется *адсорбатом*.
- 

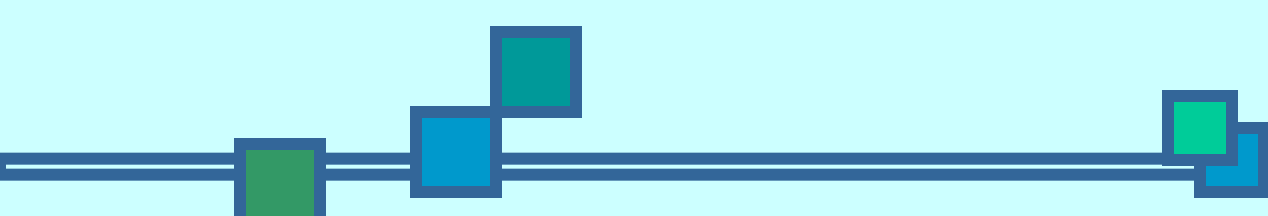
Силы межмолекулярного взаимодействия

дисперсионные


ориентационные
ε

индукционные

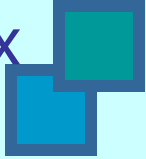
- 
- Дисперсионные силы не зависят от характера распределения электронной плотности молекул адсорбтива, их величина приблизительно постоянна для адсорбентов любой химической природы, и поэтому взаимодействие, вызываемое ими, носит *неспецифичный характер*



■ *Ориентационные* силы возникают при взаимодействии полярных молекул с поверхностью, содержащую электростатические заряды (ионы, диполи).



■ *Индукционные* силы вызываются изменением электронной структуры молекул адсорбтива и адсорбента под влиянием друг друга: возникновением в молекулах адсорбтива дипольных моментов, наведенных зарядами адсорбента, или возникновением дипольных моментов в адсорбенте под действием зарядов молекул адсорбтива.



■ Электростатическое взаимодействие зависит от химической природы адсорбента и адсорбтива и является *специфическим*.



адсорбция



Химическая
(хемосорбция)



физическая

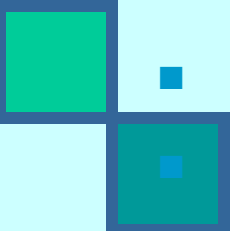
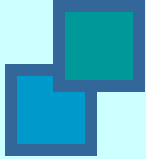


Хемосорбция

- Возникает за счет перераспределения электронов взаимодействующих компонентов с образованием *ковалентных, ионных* или *координационных* связей.
- Длины связей близки к соответствующим длинам связей в обычных химических превращениях
- Адсорбированные молекулы не могут перемещаться по поверхности адсорбента, их положение фиксировано (*локализованная адсорбция*)

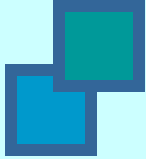


Хемосорбция

- Теплота хемосорбции одного моля вещества достигает нескольких сотен килоджоулей.
 - Протекает с небольшой скоростью.
 - Хемосорбция может протекать при высоких температурах, когда физическая адсорбция пренебрежимо мала.
 - Для хемосорбции является характерным резкое, скачкообразное изменение поглотительной способности по извлекаемому компоненту при переходе от адсорбента одной химической природы к адсорбенту другой природы.
- 
- 

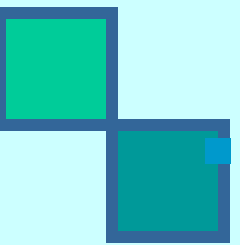
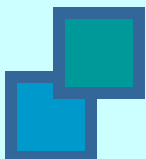


Хемосорбция

- Более чувствительна к кристаллической структуре катализатора.
 - В случае сложных молекул возникает их определённая ориентация к поверхности вследствие химического сродства атомов адсорбента и соответствующих групп атомов в адсорбирующихся молекулах.
 - Хемосорбция одного и того же вещества может осуществляться в различных формах, зависящих от характера связи, диссоциации, образования разных промежуточных соединений и т.д.
- 

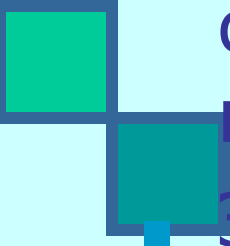
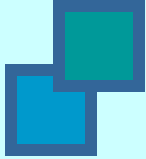


Физическая адсорбция

- Может быть как локализованной, так и не локализованной.
 - Природа связи обусловлена ван-дер-ваальсовыми (дисперсионными) или другими физическими взаимодействиями, обычно близкими по величине к энергии межмолекулярного взаимодействия в конденсированных жидких системах.
 - Адсорбент и адсорбированные молекулы трактуются как независимые компоненты.
- 
- 

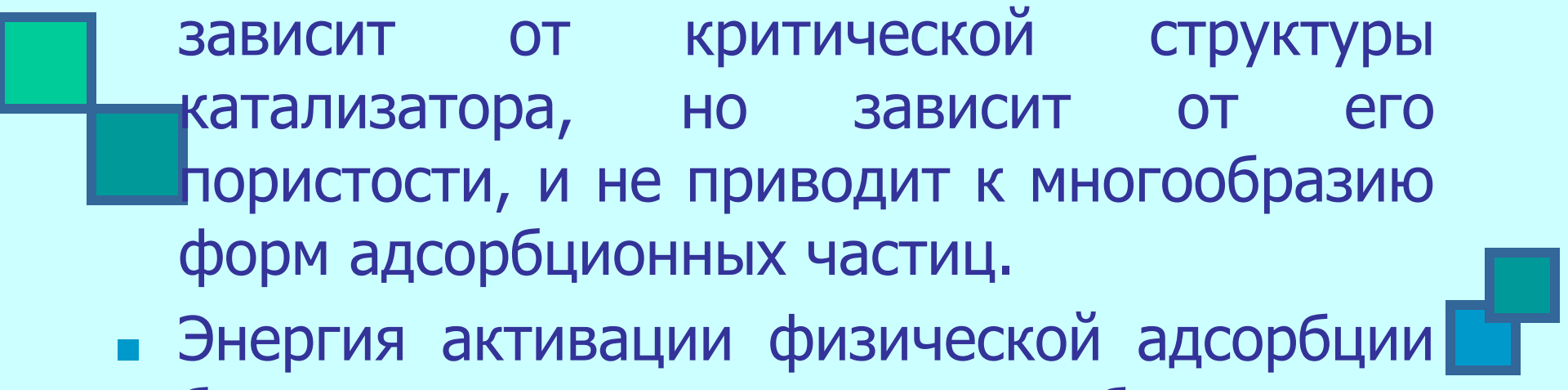


Физическая адсорбция

- Теплота физической адсорбции соизмерима с теплотой конденсации веществ и не превышает 80 – 120 кДж/моль.
 - Энергия физической адсорбции быстро убывает с расстоянием между молекулами адсорбируемого вещества и адсорбента r , изменяясь пропорционально r^{-n} , где $n \approx 6-12$ в зависимости от характера межмолекулярных сил.
- 
- 

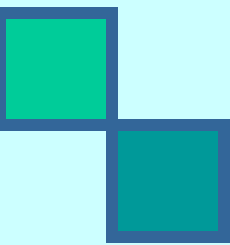
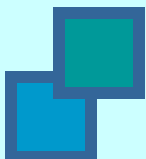


Физическая адсорбция

- Физическая адсорбция в меньшей степени зависит от критической структуры катализатора, но зависит от его пористости, и не приводит к многообразию форм адсорбционных частиц.
 - Энергия активации физической адсорбции близка к нулю, и она протекает быстро.
- 

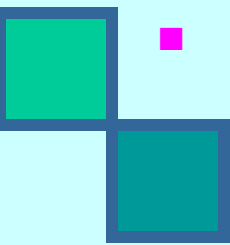
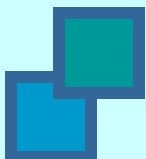


Активные центры адсорбента

- Это энергетически насыщенные участки поверхности.
 - В зависимости от компонентного состава и технологии формирования катализатора его активные центры могут иметь различную природу (кислотную или основную, электродонорную или электроакцепторную и т.д.).
 - От природы активного центра зависит вид взаимодействия молекулы адсорбтива с поверхностью катализатора и характер образующихся поверхностных соединений.
- 
- 

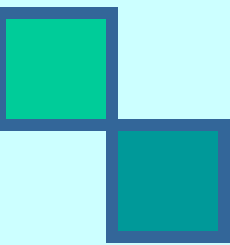
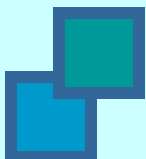


Образование поверхностных соединений происходит

- 
- - *без разрыва исходных связей* – вследствие изменения характера электронных орбит и возникновения координационных и ионных связей;
 - - *с диссоциацией на атомы и радикалы*, с возникновением ковалентной или ионной связи;
 - - *с разрывом π -связей исходных веществ* с образованием бирадикалов;
 - - *с различной ориентацией циклических структур*, (рёберной или плоскостной).
- 

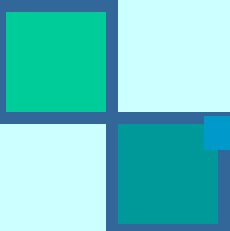


Селективность катализатора


- Поскольку одно и то же исходное вещество способно образовать разные поверхностные соединения, та или иная природа этих соединений или же возможность их превращений в желаемом направлении могут определять селективность химического превращения, т.е. *селективность катализатора*
- 
- 




Селективность катализатора

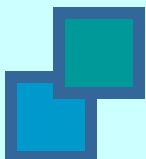



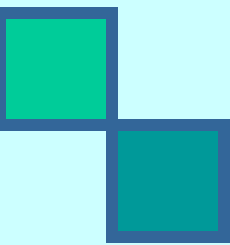
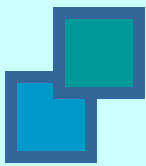
Природа образующегося промежуточного соединения с данным катализатором должна соответствовать направлению химического превращения.





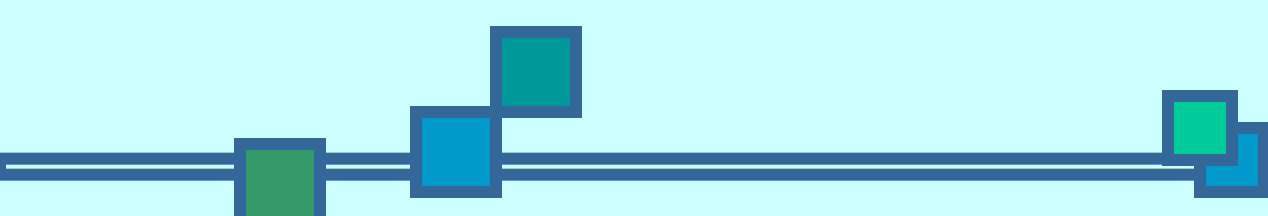
Степень подвижности адсорбированной частицы

- зависит от характера и формы адсорбции, прочности связи, свойств адсорбированных частиц, структуры и рельефа поверхности.
 - Если для реакции необходимо взаимодействие нескольких частиц, расположенных рядом на поверхности, то миграция может облегчить превращение поверхностных соединений.
- 

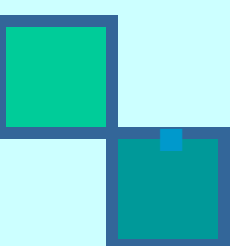
- 
- 
- 
- Для поверхностной диффузии необходима определенная энергия активации.
 - В некоторых случаях она мала, в других – достаточно велика, доходя до значительных величин, верхним пределом которой является энергия десорбции.
 - Отношение величин энергии активации и десорбции составляет обычно от 0,1 до 0,8.
 - При неподвижности адсорбционного слоя, перенос атомов (молекул, частиц) с одного места на другое может происходить через газовую (жидкую) фазу.

Теплота q_a или энтальпия адсорбции ΔH_a^o
- тепловой эффект адсорбции
(принимая энтропийный член постоянным для
разных мест поверхности)


- Теплота адсорбции зависит от межатомных расстояний на поверхности катализатора и в адсорбируемых молекулах.
- При их благоприятном соотношении величина q_a и прочность адсорбционной связи максимальные.
- При физической адсорбции q_a мала и близка к теплоте конденсаций реагента (10-40 кДж/моль), а при хемосорбции превышает 80 кДж/моль.



Адсорбционное взаимодействие катализатора с реагентом характеризуют *изотермами адсорбции*, энергией адсорбционных связей и *кривыми термодесорбируемости* продуктов реакции.

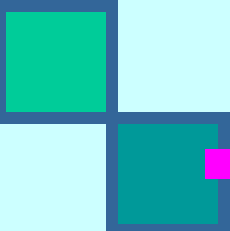
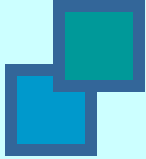


Количество реагента, адсорбированное единицей массы (объёма, поверхности) катализатора, зависит от температуры и концентрации сорбируемого реагента в реакционной смеси.

- Зависимость, связывающая при $T = \text{const}$ количество адсорбированного катализатором реагента с его содержанием в равновесной смеси реагентов, представляет собой уравнение линии равновесия при адсорбции и называется *изотермой адсорбции реагента*.
- 



Допущения:

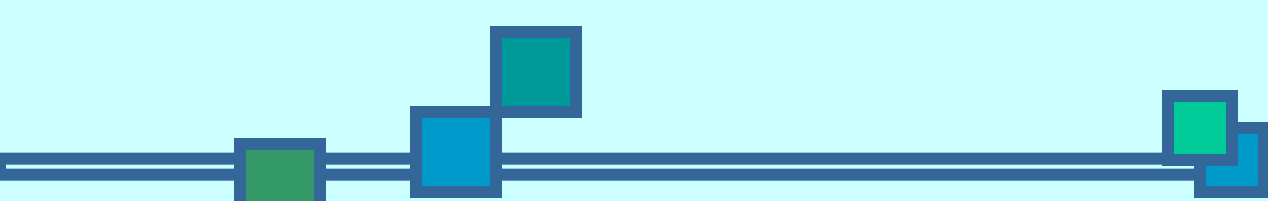
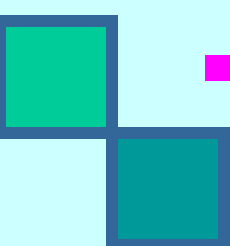

- Все адсорбционные центры энергетически равноценны
 - На каждом адсорбционном центре сорбируется только одна молекула
 - Отсутствует взаимодействие между адсорбированными молекулами
- 
- 


Уравнение изотермы адсорбции
Лэнгмюра для двухкомпонентной
смеси

$$a = \frac{a_m b P}{1 + b P}$$

- Уравнение изотермы адсорбции
Лэнгмюра для многокомпонентной
смеси

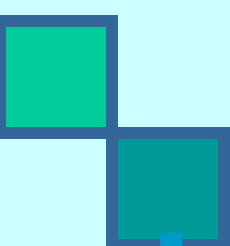
$$\theta_i = \frac{b_i C_i^{1/n_i}}{1 + \sum b_i C_i^{1/n_i}} = \frac{b_i P_i^{1/n_i}}{1 + \sum b_i P_i^{1/n_i}}$$

- 
- Разные центры поверхности катализатора энергетически неоднородны
 - В ходе адсорбции дифференциальные теплоты сорбции постепенно уменьшаются из-за преимущественного заполнения более активных мест поверхности.
 - Уравнение Лэнгмюра пригодно для малых заполнений поверхности, когда энергетическая неоднородность её наименее заметна.
- 
- 




Изотерма адсорбции на энергетически неоднородной поверхности

$$\theta = \frac{RT}{q_0 - q_1} \ln \frac{1 + b_0 P}{1 + b_1 P}$$



При условии среднего заполнения поверхности $b_1 P \ll 1$, а $b_0 P \gg 1$


$$\theta = \frac{RT}{q_0 - q_1} \ln b_0 P$$


- Изотерма адсорбции Фрумкина-Тёмкина:

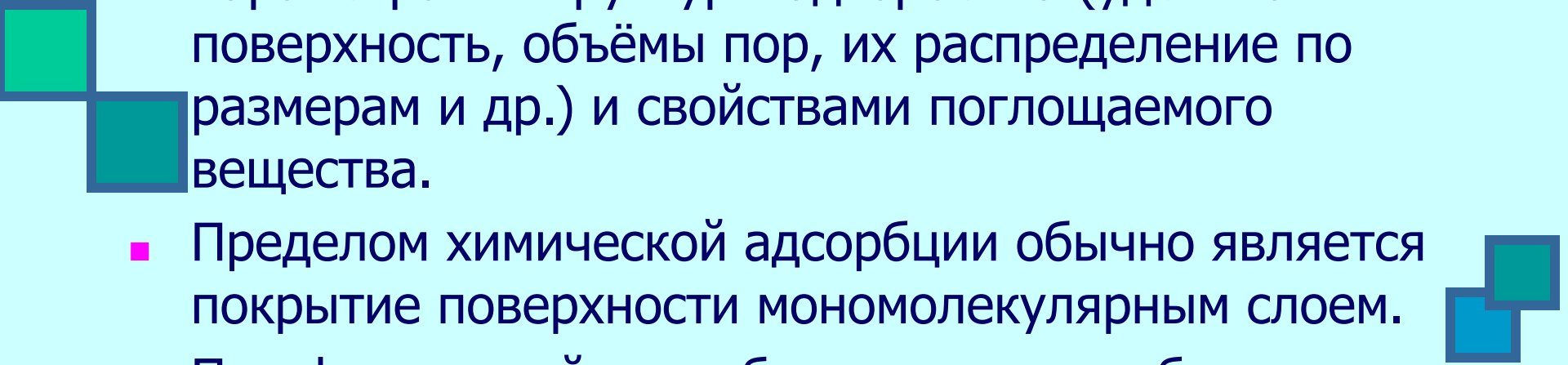
$$\theta = C_1 \lg P + C_2$$

- Изотерма Фрейндлиха

$$\theta = CP^{1/n}$$

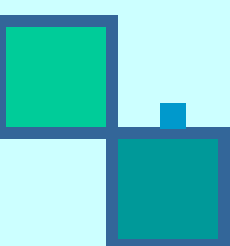


Изотермы адсорбции


- Вид изотермы адсорбции определяется параметрами структуры адсорбента (удельная поверхность, объёмы пор, их распределение по размерам и др.) и свойствами поглощаемого вещества.
 - Пределом химической адсорбции обычно является покрытие поверхности мономолекулярным слоем.
 - При физической адсорбции возможно образование полимолекулярных слоёв;
 - Пределом физической адсорбции является конденсация насыщенного пара адсорбируемого вещества.
- 



Деактивация катализатора




Это частичное или полное блокирование поверхности катализатора прочным химически адсорбированным слоем в результате образования слишком прочных поверхностных соединений с побочными продуктами процесса.





Деактивация катализатора

- Деактивация катализатора может быть:
 - *обратимой*, когда после выжигания кокса с поверхности активность катализатора полностью восстанавливается
 - *необратимой*, в результате образования стабильных поверхностных соединений частично или полностью приводящих поверхностный слой катализатора в неактивную форму, т.е. происходит отравление катализатора
- 



Закон


действующих поверхностей

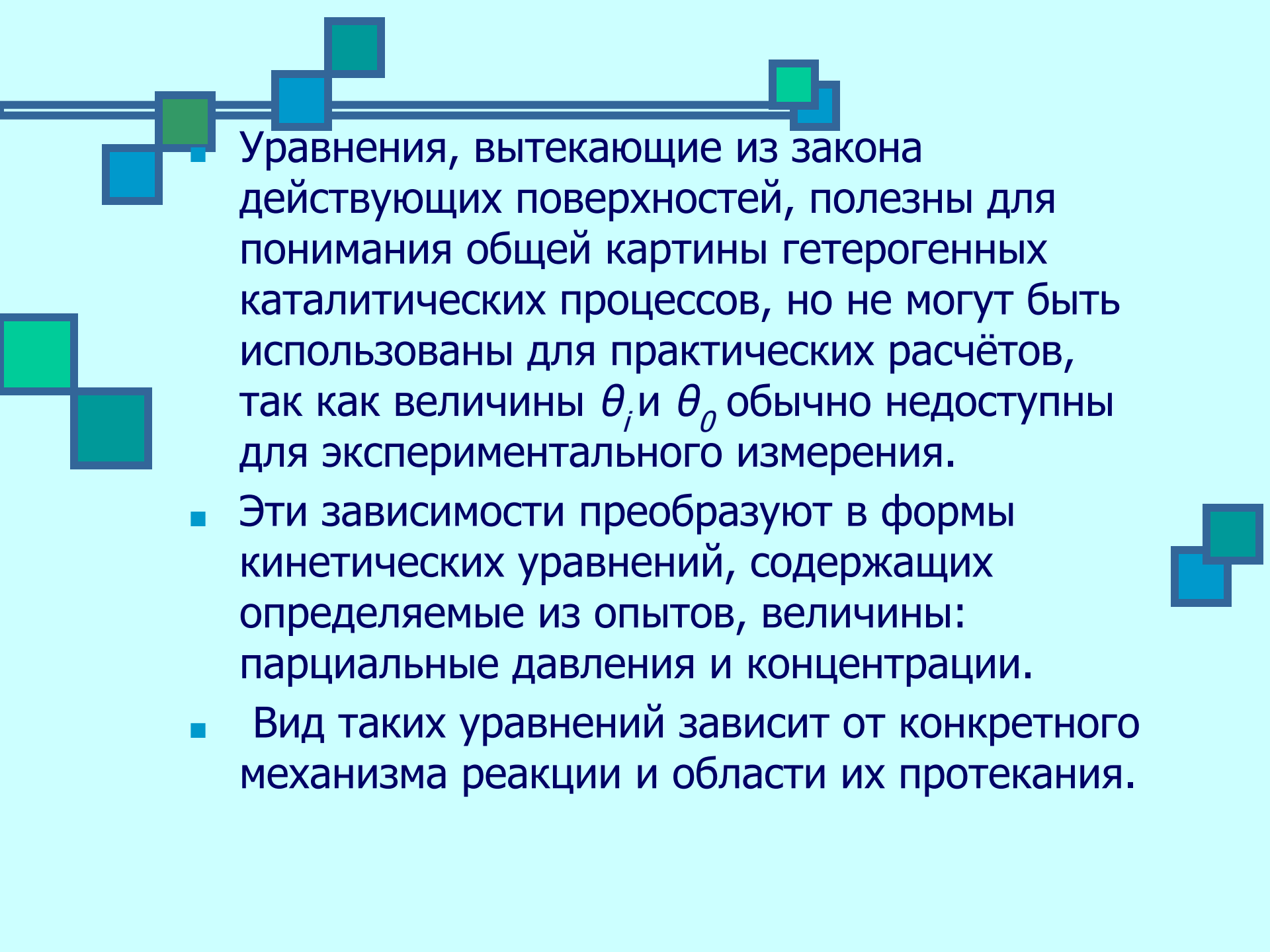
- для реакций, идущих в поверхностном слое, скорость r пропорциональна долям поверхности, занятым реагирующими веществами θ , в степенях, соответствующих их стехиометрическим коэффициентам ν :

- Для $\nu_i \leq 0$ (с уменьшением числа молекул или без его изменения)

$$r = k\theta_1^{\nu_1}\theta_2^{\nu_2} \dots$$

- Для $\nu_i \geq 0$ (с увеличением числа частиц)

$$r = k\theta_1^{\nu_1}\theta_2^{\nu_2} \dots \theta_0^{\Delta\nu_i}$$


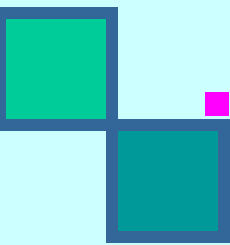
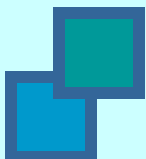


Уравнения, вытекающие из закона действующих поверхностей, полезны для понимания общей картины гетерогенных каталитических процессов, но не могут быть использованы для практических расчётов, так как величины θ_i и θ_0 обычно недоступны для экспериментального измерения.

- Эти зависимости преобразуют в формы кинетических уравнений, содержащих определяемые из опытов, величины: парциальные давления и концентрации.
- Вид таких уравнений зависит от конкретного механизма реакции и области их протекания.

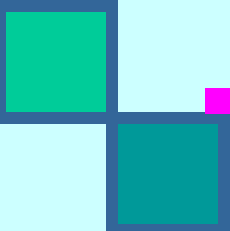
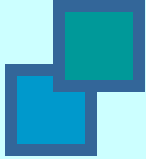


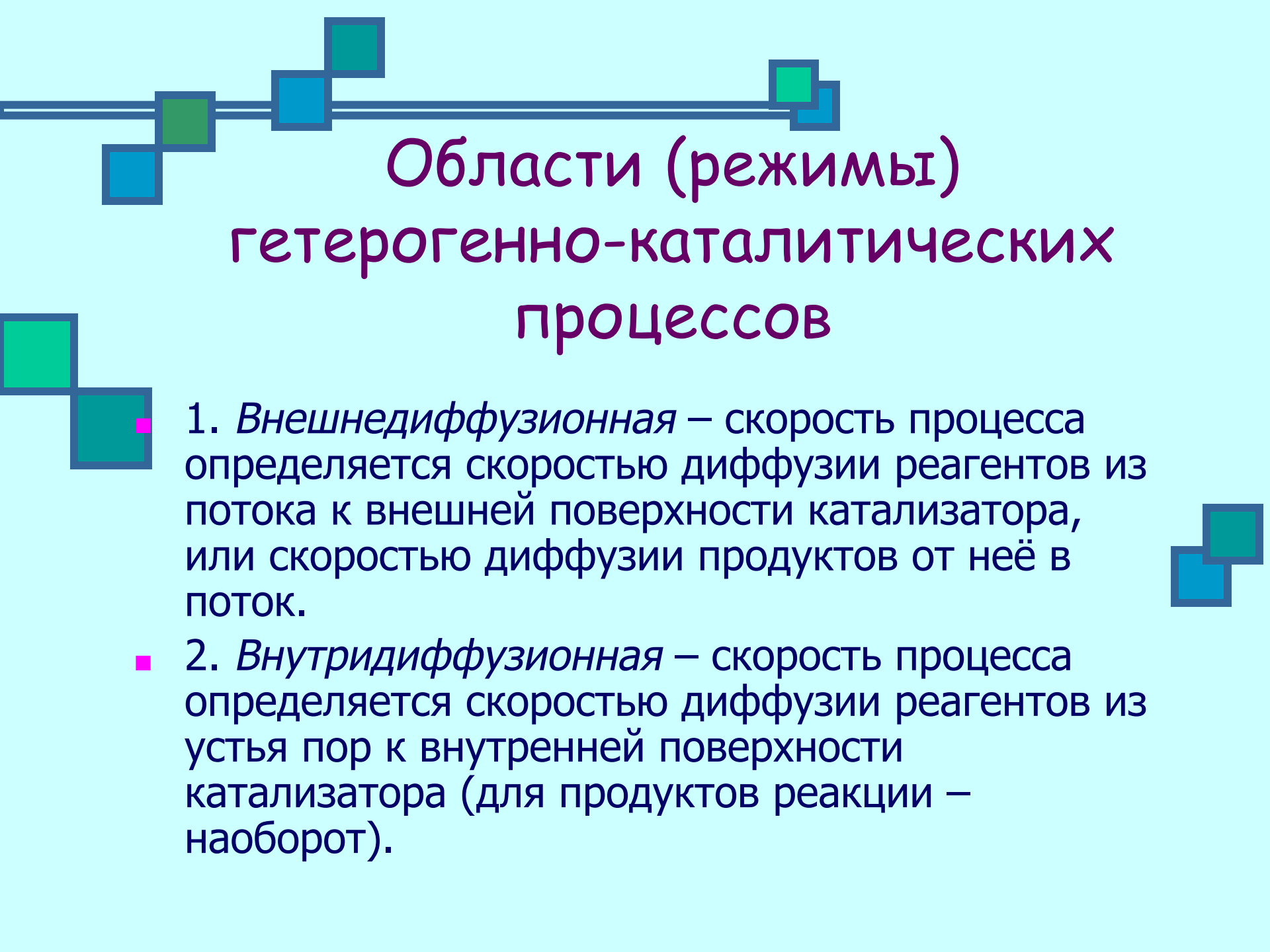
Общие стадии гетерогенно-каталитического процесса

- 
- 1) диффузия реагентов из ядра потока к внешней поверхности зерна катализатора;
 - 2) диффузия реагентов к внутренней поверхности катализатора (в поры);
 - 3) активированная адсорбция реагентов на поверхности катализатора с образованием поверхностных непрочных химических соединений – активированных комплексов ;
- 




Общие стадии гетерогенно-каталитического процесса

- 
- 4) химическое превращение реагентов в поверхностном слое;
 - 5) десорбция продуктов реакции с поверхности катализатора;
 - 6) диффузия продуктов с внутренней поверхности зерна катализатора;
 - 7) диффузия продуктов с внешней поверхности зерна в ядро потока.
- 

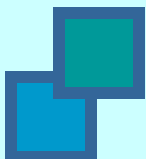


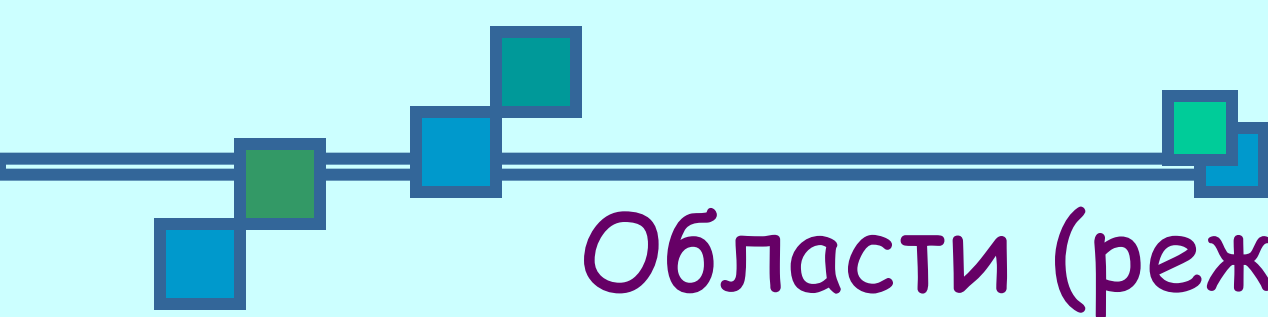
Области (режимы) гетерогенно-каталитических процессов

1. *Внешнедиффузионная* – скорость процесса определяется скоростью диффузии реагентов из потока к внешней поверхности катализатора, или скоростью диффузии продуктов от неё в поток.
- 2. *Внутридиффузионная* – скорость процесса определяется скоростью диффузии реагентов из устья пор к внутренней поверхности катализатора (для продуктов реакции – наоборот).



Области (режимы) гетерогенно-каталитических процессов

- 3. *Внешнекинетическая* – лимитируется скоростью химического процесса на внешней поверхности зерна катализатора. Это возможно, если скорость химического превращения меньше скорости внешней диффузии, но существенно превосходит скорость диффузии внутри пор катализатора.
 - 4. *Внутрикинетическая* – скорость процесса определена скоростью химического превращения на внутренней поверхности зерна катализатора, что возможно, когда химическое превращения идёт значительно медленнее как внешней, так и внутренней диффузии.
- 



Области (режимы) гетерогенно-каталитических процессов

- 5. *Сорбционная* – скорость определяется скоростью адсорбции реагентов или десорбции продуктов реакции.
- 