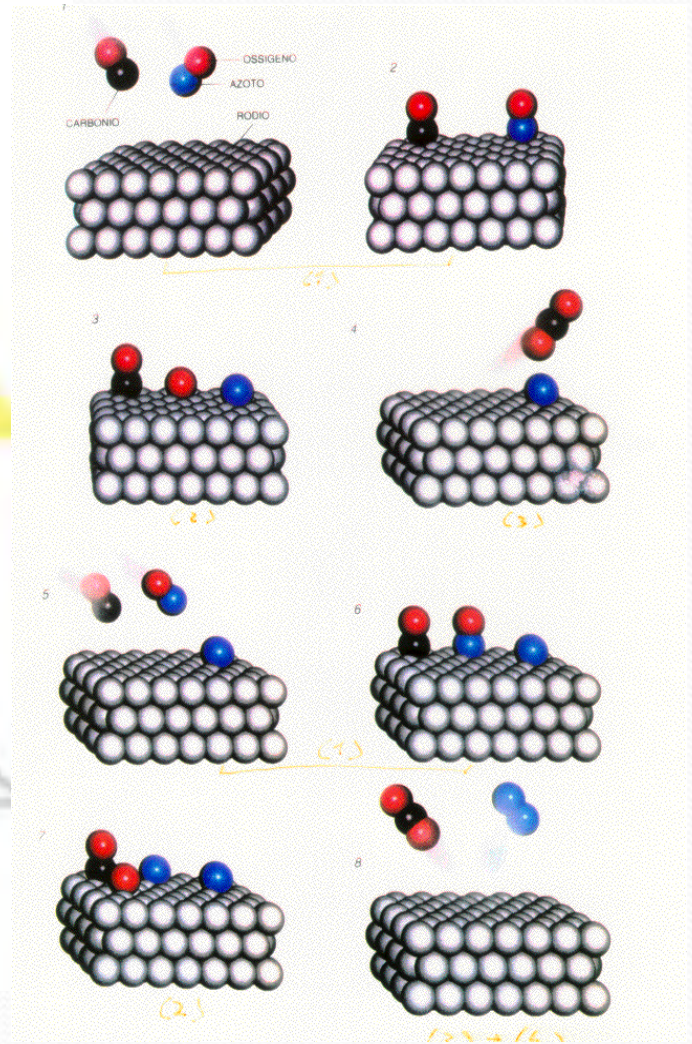
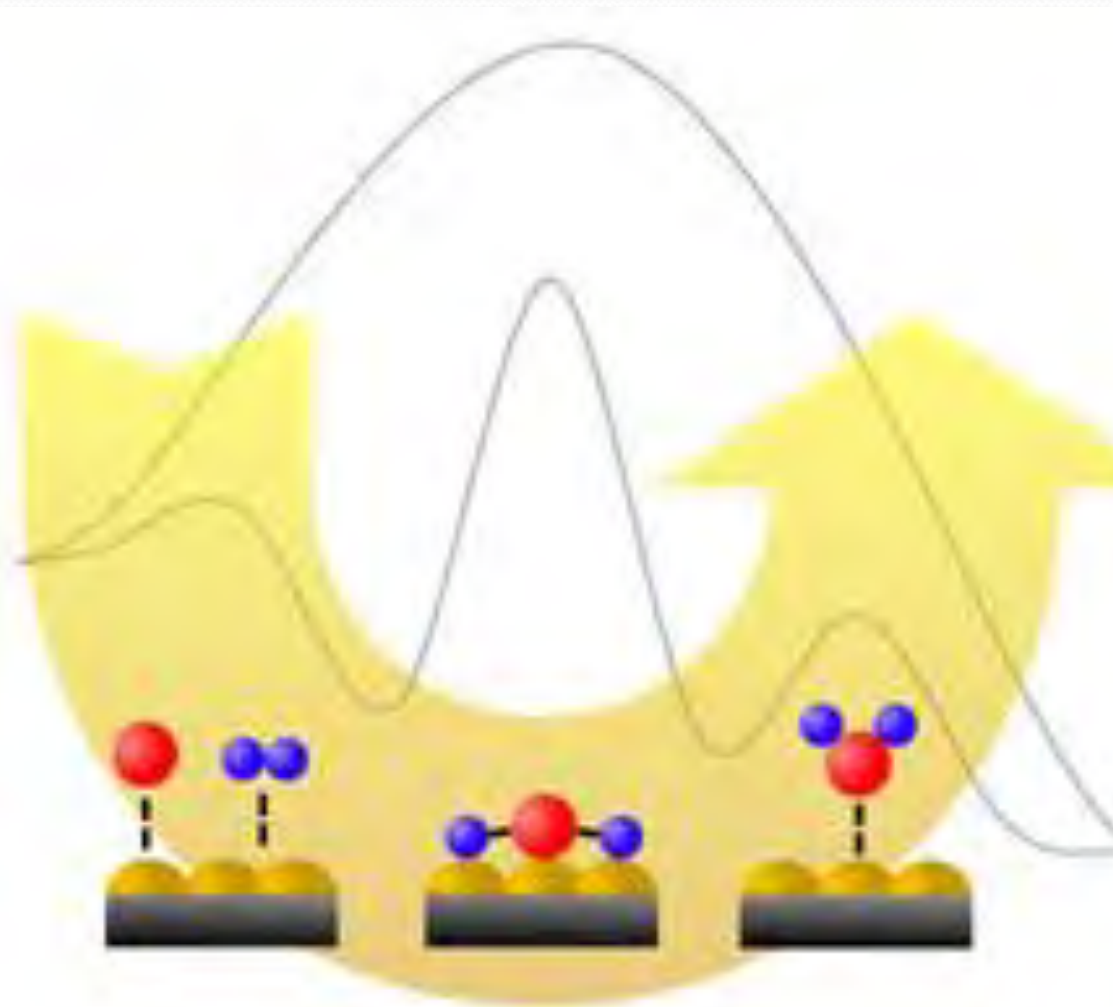


Гетерогенный катализ

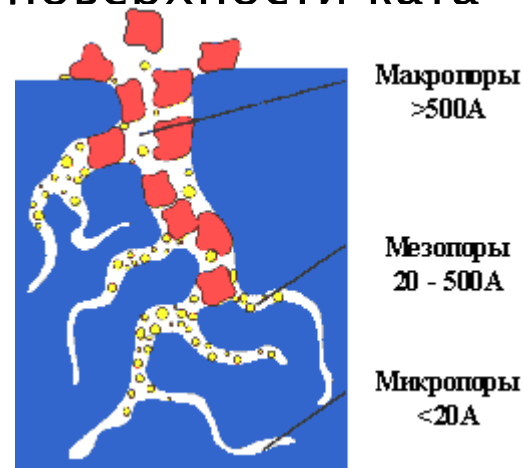
Диффузия и Адсорбция

ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС



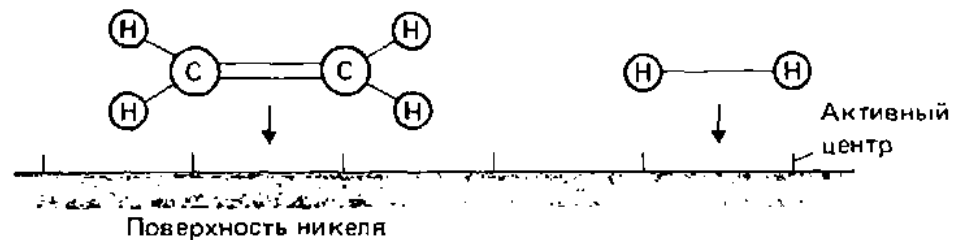
Гетерогенно–каталитические реакции – сложные многостадийные процессы, которые состоят из следующих стадий:

- диффузия исходных реагентов из объёма реакционной смеси к внешней поверхности катализатора;
- диффузия исходных реагентов от внешней поверхности в поры катализатора;
- адсорбция реагентов на поверхности катализатора;
- поверхностная химическая реакция;
- десорбция продуктов реакции с поверхности катализатора;
- диффузия продуктов реакции из пор к внешней поверхности катализатора;
- диффузия продуктов реакции от внешней поверхности катализатора в объём реакционной смеси.

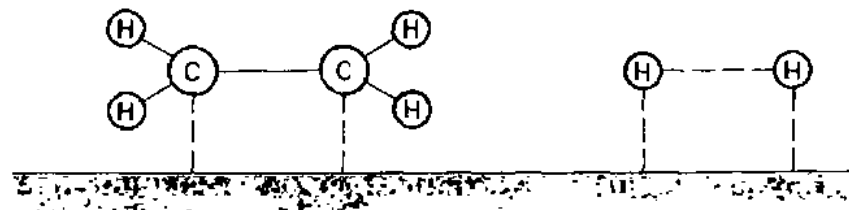


Схематическое изображение стадий каталитического процесса

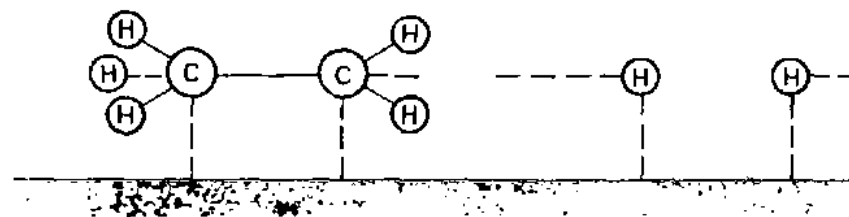
1. Диффузия



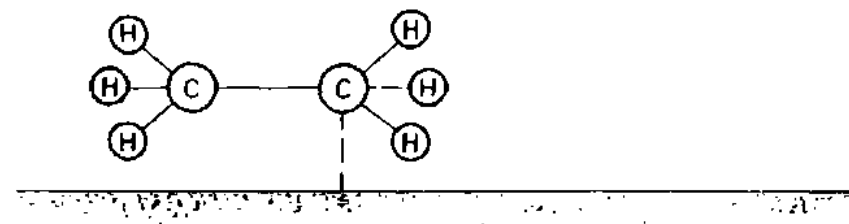
2. Адсорбция



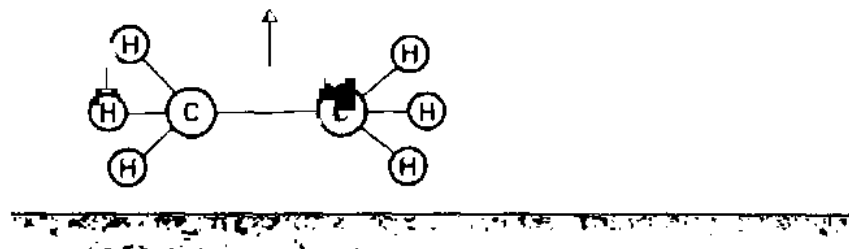
3. Реакция



4. Десорбция



5. Диффузия



Области протекания гетерогенно–каталитических процессов:

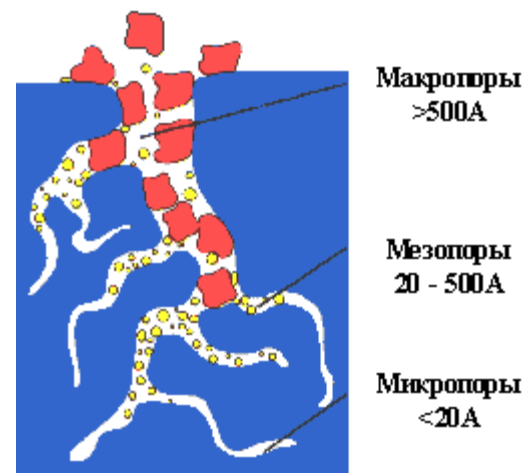
- **внешнедиффузионная** – скорость процесса в целом определяется скоростью диффузии реагентов из потока к внешней поверхности зерна катализатора (или диффузия продуктов от нее в поток);
- **внутридиффузионная** – скорость лимитируется диффузией реагентов из потока от внешней поверхности зерна катализатора к его внутренней поверхности (или наоборот – для продуктов реакции);
- **внешнекинетическая** – скорость процесса лимитируется самой химической реакцией на внешней поверхности зерна катализатора;
- **внутрикинетическая** – скорость процесса определяется скоростью химической реакции, причем реакция протекает на внутренней поверхности зерна катализатора (в порах).

Диффузия в гетерогенном катализе

Многие реальные гетерогенные катализаторы представляют собой пористые тела.

Если химическая реакция протекает достаточно быстро, скорость суммарного процесса катализа может лимитироваться скоростью переноса массы реагентов из газовой (жидкой) фазы к внешней поверхности зерна катализатора или диффузией реагентов в порах зерна катализатора.

В первом случае катализ протекает во **внешнедиффузионной области**, а во втором – во **внутридиффузионной области**.



Диффузия в гетерогенном катализе

Массоперенос вещества к катализатору происходит двумя способами: путем конвекции, вместе с движущимся потоком вещества, и путем молекулярной диффузии.

В условиях потока реакционной смеси через слой катализатора в основной части потока благодаря конвекции состав выравнивается, а молекулярная диффузия играет малую роль.

Вблизи активной поверхности создается тонкий пограничный слой, в котором концентрация изменяется от её значений в потоке до приповерхностных значений, определяемых соотношением массопереноса и скоростью химических процессов.

Диффузия в гетерогенном катализе

При рассмотрении гидродинамики потока различают ламинарный и турбулентный потоки.

Ламинарный поток – это однородное упорядоченное движение всех частиц с неизменяющейся во времени линейной скоростью. Перенос вещества из любой точки ламинарного потока к твердому телу осуществляется путем молекулярной диффузии.

Турбулентный поток – сложное неупорядоченное во времени и пространстве движение, детали которого не могут быть воспроизведены при сколь угодно точном задании начальных и граничных условий.

Диффузия в гетерогенном катализе

Критерии внешнедиффузионной области:

малый температурный коэффициент скорости реакции;

зависимость скорости процесса от линейной скорости потока газа или жидкости от скорости перемешивания;

наблюдаемый первый порядок реакции;

пропорциональность наблюдаемой скорости реакции (производительности) размеру внешней поверхности зерен, в кинетической области она пропорциональна объему зерен;

наличие значительного перепада температур между катализатором и реакционной смесью, а также разогрев катализатора;

Диффузия в гетерогенном катализе

Критерии внешнедиффузионной области:

для экзотермической реакции наличие значительного перепада температур между катализатором и реакционной смесью, а также разогрев катализатора;

отсутствие до некоторого предела влияния изменения активности катализатора на скорость реакции;

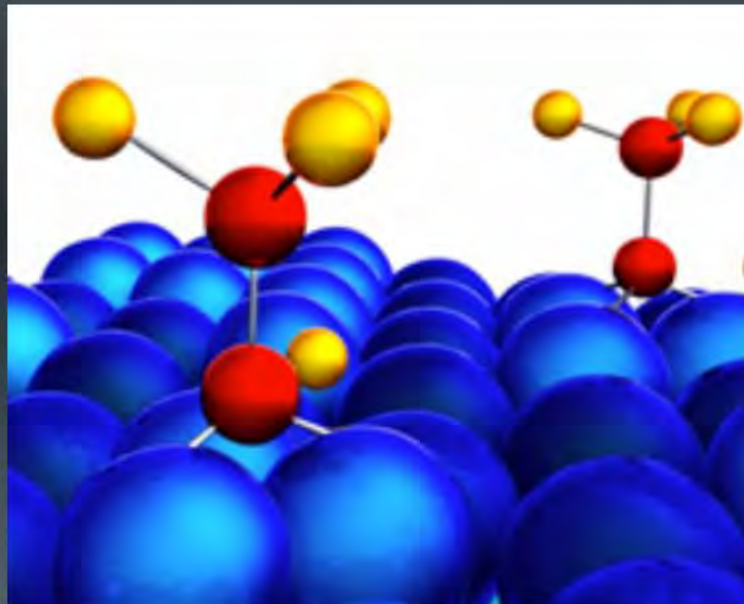
в ряде случаев влияние на селективность реакции; это особенно существенно, когда лимитирует внешняя диффузия одного из участников или продуктов реакции.

Диффузия в гетерогенном катализе

Критерии области внутренней диффузии:

- наличие изломов на зависимости константы скорости от температуры;
- влияние изменения пористости катализатора на активность и селективность;
- влияние размеров гранул катализатора на скорость реакции;
- для нанесенных катализаторов в кинетической области скорость пропорциональна количеству нанесенного вещества, в диффузионной области – обычно не пропорциональна.

Адсорбция - явление поглощения
одним веществом других веществ.



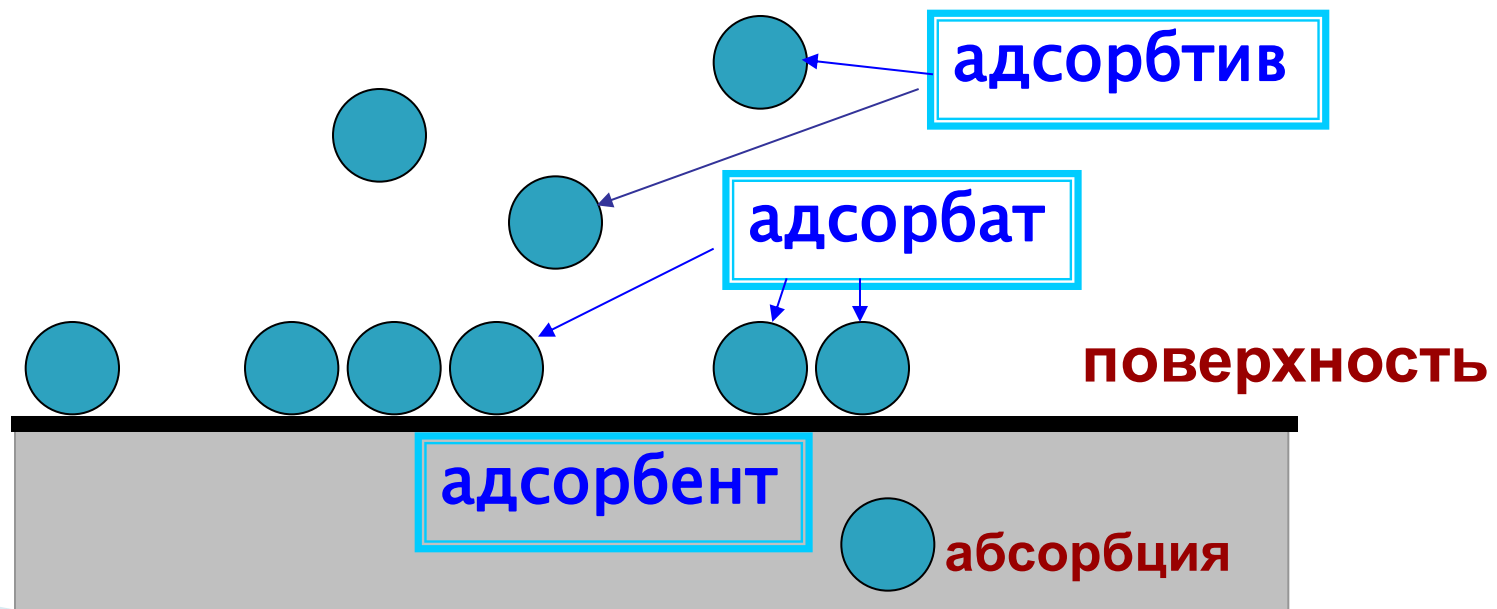
Адсорбция в гетерогенном катализе

- ▶ **Адсорбция** - поглощение частиц какого-либо вещества поверхностью другого вещества
- ▶ **Абсорбция** - поглощение частиц какого-либо вещества объемом другого вещества
- ▶ **Адсорбент** – твёрдое тело, на поверхности которого происходит процесс поглощения
- ▶ **Адсорбат** – адсорбированное (поглощённое) вещество
- ▶ **Адсорбтив** – поглощаемое вещество, находящееся в объёме фазы
- ▶ **Десорбция** – процесс, обратный адсорбции
- ▶ **Сорбция, сорбент, сорбат, сорбтив** – термины применяют, когда механизм поглощения не ясен

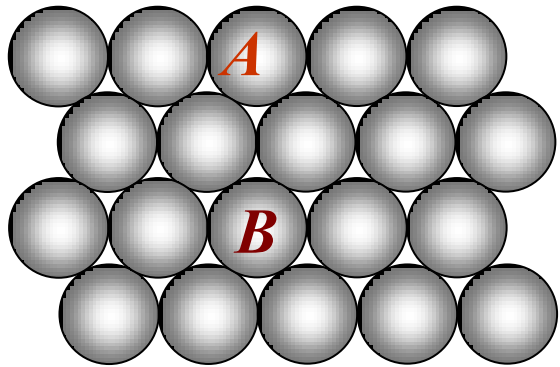


Адсорбционная терминология

- ▶ В такой терминологии
- ▶ *Адсорбтив адсорбируется на адсорбенте, превращаясь в адсорбат*



Избыточная поверхностная энергия



Разница энергий атома А на поверхности и атома В в объеме

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

Адсорбция снижает избыточную поверхностную энергию ΔG и поэтому происходит самопроизвольно ($\Delta G < 0$);
Обычно $\Delta S < 0$ и $\Delta H < 0$, т.е. происходит выделение тепла

Два типа адсорбции

Физическая адсорбция

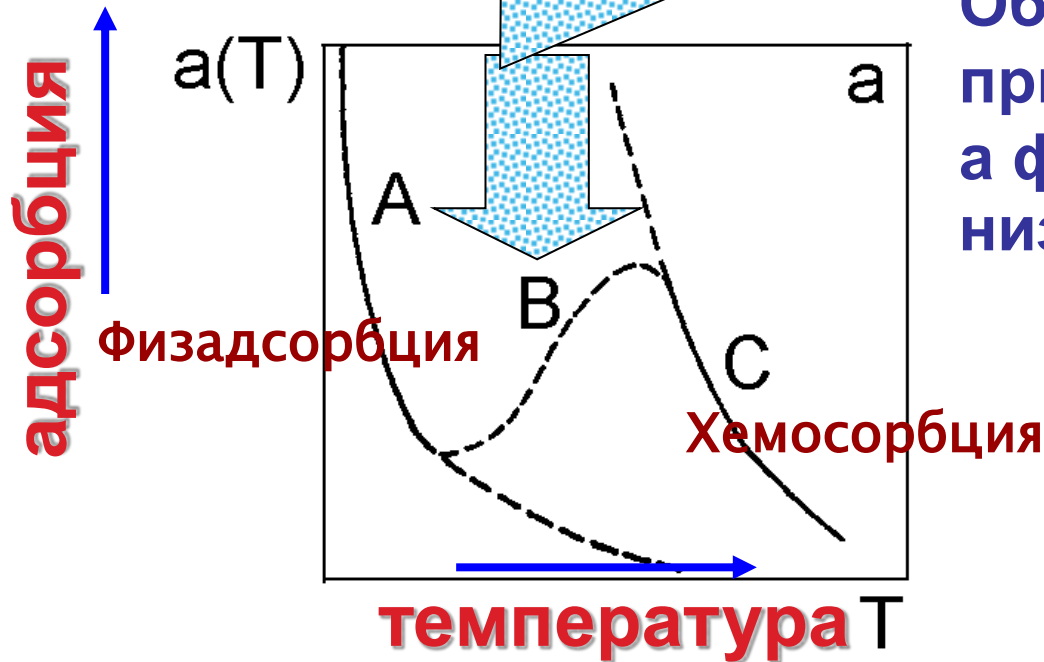
- ▶ Молекулярная адсорбция
- ▶ Обусловлена силами межмолекулярного взаимодействия (ван-дер-ваальсовыми силами)
- ▶ Прочность возникающих связей невелика и составляет не более 25 кДж/моль
- ▶ Теплота адсорбции менее 30–40 кДж/моль
- ▶ Как правило обратима
- ▶ Уменьшается с ростом температуры

Химическая адсорбция

- ▶ Хемосорбция
- ▶ Поглощение сопровождается химической реакцией
- ▶ Обусловлена действием сил химического сродства, приводящих к химической связи (ионной, ковалентной, или их комбинации)
- ▶ Прочность таких связей достаточно велика и иногда составляет величины до 800 кДж/моль
- ▶ Теплота адсорбции более 40 кДж/моль
- ▶ Может быть обратимой и необратимой
- ▶ Увеличивается с ростом температуры (до определенного предела)

Физическая и химическая адсорбция

Область сосуществования
физ. и хим. адсорбции.



Обычно хемосорбция
при высоких,
а физадсорбция – при
низких температурах

Изобары адсорбции ($P = \text{Const}$)

Адсорбция в гетерогенном катализе

При **физической адсорбции** атомы или молекулы адсорбата сохраняют свою индивидуальность, а силы, ответственные за адсорбцию, аналогичны ван-дер-ваальсовым силам в реальных газах.

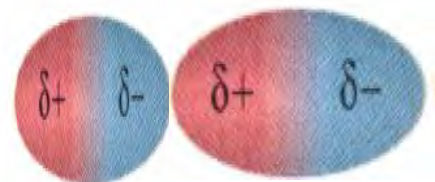
Особенности физической адсорбции

- Обратимость (сорбция \leftrightarrow десорбция);
- малая специфичность;
- незначительная теплота адсорбции;
- с повышением температуры адсорбция уменьшается.

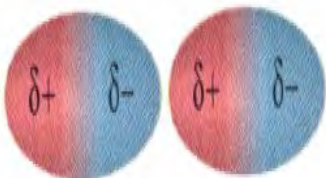
Основные составляющие потенциала межмолекулярного Ван-дер-ваальсовского взаимодействия



Ориентационные силы Keesom
между постоянными диполями



Индукционные силы Debye
(диполь-индуцированный диполь)



Дисперсионные силы Лондона
(индуцированные диполи)

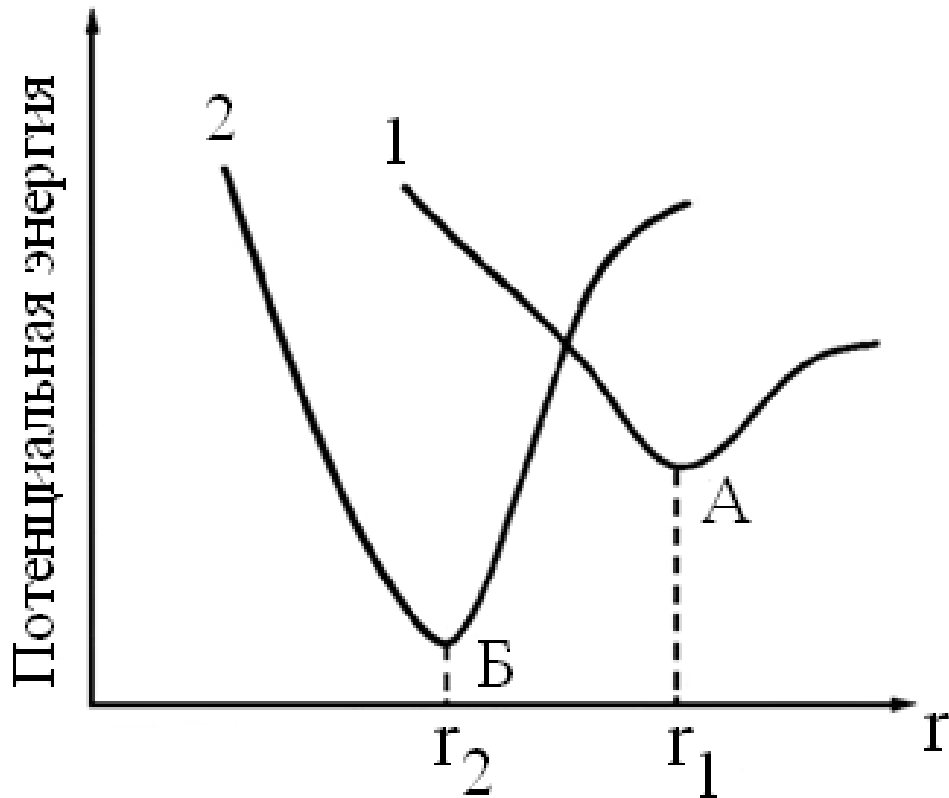
Адсорбция в гетерогенном катализе

При *химической адсорбции* адсорбируемая молекула образует химическое соединение с твердым телом, обычно с атомами поверхности. При этом возникают ковалентная, ионная или координационная связи.

Особенности хемосорбции

- Необратимость;
- специфичность;
- высокая теплота адсорбции;
- повышение температуры приводит к увеличению хемосорбции.

Адсорбция в гетерогенном катализе



Потенциальные кривые
1 – для физической адсорбции
2 – для хемосорбции

Адсорбция в гетерогенном катализе

Критерии адсорбции

Теплота адсорбции.

Малые теплоты (2 – 6 ккал/моль для простых молекул, 10 – 20 ккал/моль для сложных молекул) соответствуют физической адсорбции, большие теплоты (20 – 100 ккал/моль) – химической адсорбции.

Этот наилучший критерий трудно применять, когда теплоты находятся на границе (10 – 20 ккал/моль).

Теплоты химической адсорбции могут быть малы, если при адсорбции происходит диссоциация молекулы.

Адсорбция в гетерогенном катализе

Критерии адсорбции

Скорость адсорбции.

Физическая адсорбция происходит быстро, без энергии активации, а химическая адсорбция – медленно, с энергией активации.

Однако известно, что химическая адсорбция кислорода и водорода на чистых металлах протекает при температуре жидкого азота практически мгновенно.

Физическая адсорбция на пористых телах может быть медленной вследствие медленности диффузии в порах.

Адсорбция в гетерогенном катализе

Критерии адсорбции

Температурный интервал адсорбции.

Чаще всего физическая адсорбция происходит вблизи точки кипения адсорбата, а химическая адсорбция – при более высоких температурах.

Однако этот критерий трудно применять для высокопористых тел.

Капиллярная конденсация в порах происходит при значительно более высоких температурах, чем физическая адсорбция на плоской поверхности.

Адсорбция в гетерогенном катализе

Количественная оценка адсорбции

Избыточная адсорбция (a_i) – это избыток i -го компонента в поверхностном слое по сравнению с его количеством в объёме фазы, приходящийся на единицу площади поверхности.

$$a_i = \frac{V_s \times (C_i^S - C_i)}{S_{1,2}}$$

где C_i^S и C_i – молярная концентрация i -го компонента соответственно в поверхностном слое и в объёме фазы;

V_s – объём поверхностного слоя, который принято считать двухмерным и равным 1 см^2 ;

$S_{1,2}$ – площадь поверхностного слоя.

Адсорбция в гетерогенном катализе

Количественная оценка адсорбции

Абсолютная адсорбция (A_i)

В тех случаях, когда способность вещества к адсорбции резко выражена, и вследствие этого $C_i^S \gg C_i$ адсорбцию характеризуют величиной A_i , называемой абсолютной адсорбцией.

$$A_i = \frac{v_i^S}{S_{1,2}}$$

где v_i^S – количество вещества в поверхностном слое.

Адсорбция в гетерогенном катализе

Количественная оценка адсорбции

Удельная адсорбция.

В тех случаях, когда измерить площадь поверхности $S_{1,2}$ трудно, количество i -го компонента (или его массу) относят к массе адсорбента m , используя величину удельной адсорбции α_i :


$$\alpha_i = \frac{v_i^S}{m} \quad \text{или} \quad \alpha_i = \frac{m_i^S}{m}$$

Если $a_i, A_i, \alpha_i > 0$, адсорбция называется положительной.

Если $a_i, A_i, \alpha_i < 0$, то имеет место отрицательная адсорбция.

Адсорбция в гетерогенном катализе

Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра

- адсорбция происходит не на всей поверхности адсорбента, а на активных центрах. Активные центры считаются независимыми и тождественными;
 - в результате адсорбции образуется мономолекулярный слой;
 - каждый активный центр способен взаимодействовать только с одной молекулой адсорбата;
 - Отсутствуют силы взаимодействия между соседними адсорбированными молекулами
 - процесс адсорбции является обратимым и равновесным.
- 

Адсорбция в гетерогенном катализе

Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра

Уравнение изотермы мономолекулярной адсорбции

$$a = a_{\infty} \times \frac{Kc}{1 + Kc}$$

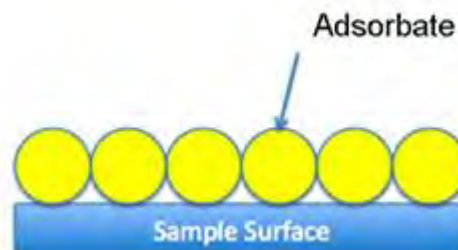
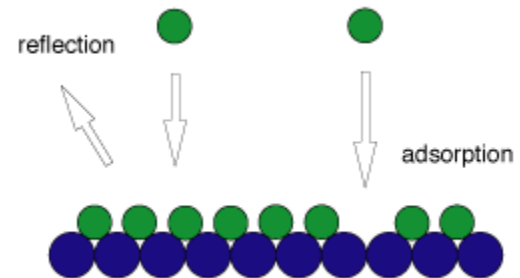
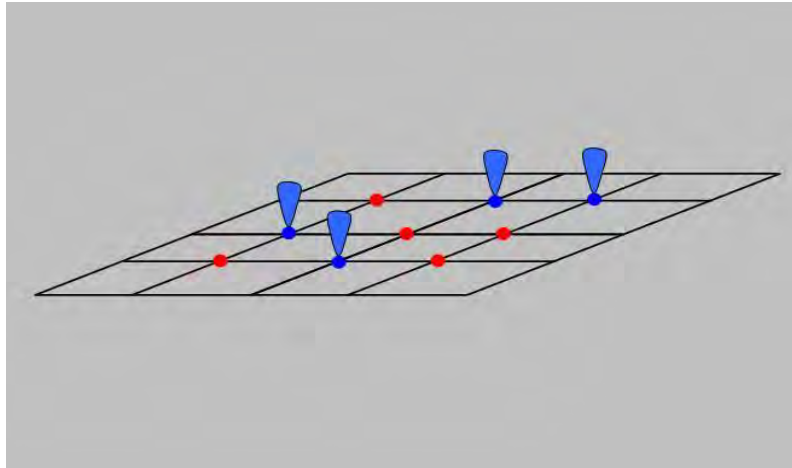
a – величина адсорбции;

a_{∞} – ёмкость адсорбционного монослоя, или число адсорбционных центров, приходящихся на единицу площади поверхности или на единицу массы адсорбента;

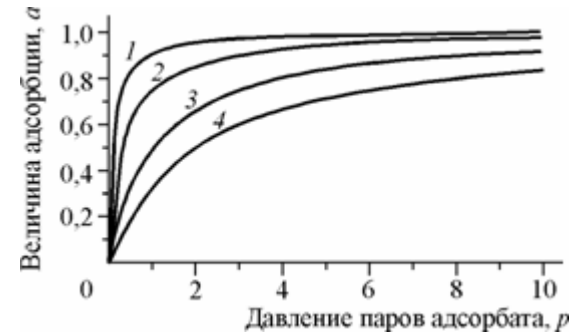
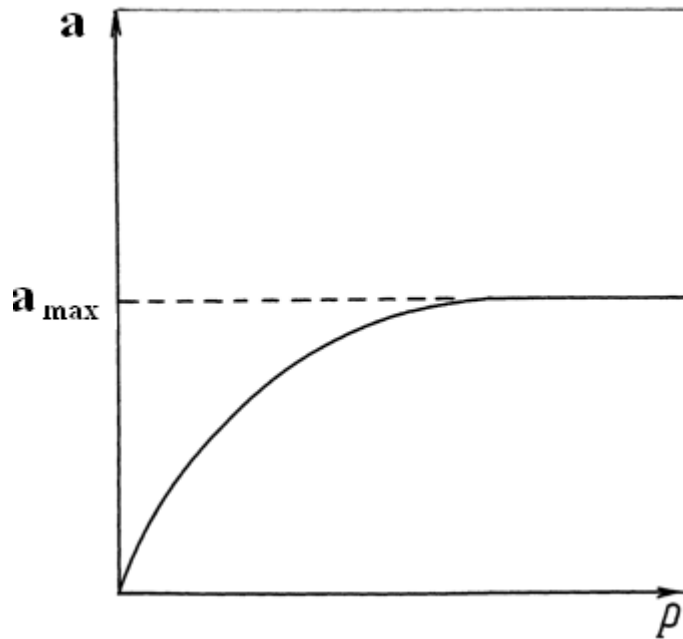
K – константа адсорбционного равновесия;

c – концентрация.

Модель Ленгмюра



Типичная изотерма адсорбции Ленгмюра



Изотермы адсорбции при разных температурах
 $T_1 < T_2 < T_3 < T_4$

- ▶ Уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра:

a – количество адсорбата, приходящееся на 1 г адсорбента

a_{\max} – предел адсорбции, максимально возможная концентрация адсорбированного вещества на поверхности

K – константа адсорбции

c – концентрация адсорбата

$$a = \frac{a_{\max} K \cdot c}{1 + K \cdot c}$$

Теория Поляни

- ▶ Теория полимолекулярной адсорбции:
 1. Адсорбция обусловлена физическими силами (дальнодействующими)
 2. На поверхности адсорбента нет активных центров, а молекулы удерживаются вблизи поверхности силовым полем
 3. Адсорбционные силы действуют на значительном расстоянии, поэтому на поверхности адсорбента существует некоторый адсорбционный объем, по толщине больший, чем размер отдельной молекул
 4. Действие адсорбционных сил по мере удаления от адсорбента уменьшается, а на некотором расстоянии прекращается

Модель Поляни

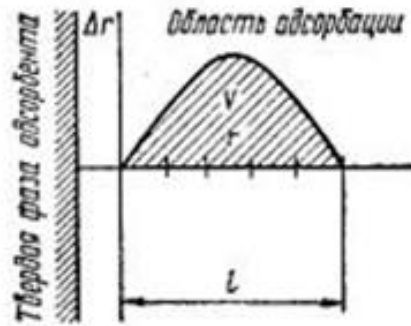


Рис. Изотерма поли-
молекулярной адсорб-
ции, по Поляни:

V — адсорбционный объем; l —
глубина адсорбционного слоя,
равная lr ; r — молекулярный ра-
диус; Δr — область межмолекуляр-
ного отталкивания:



Рис. Адсорбционное поле эк-
випотенциальных поверхностей
семейства изотерм $\epsilon-V$

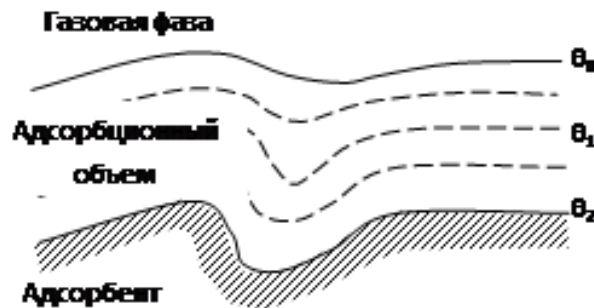
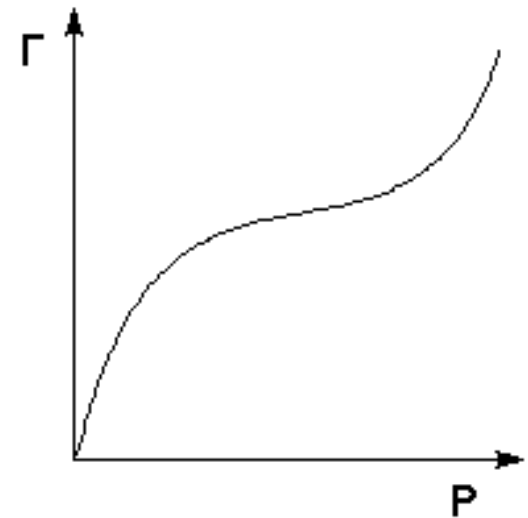


Схема адсорбционного объёма



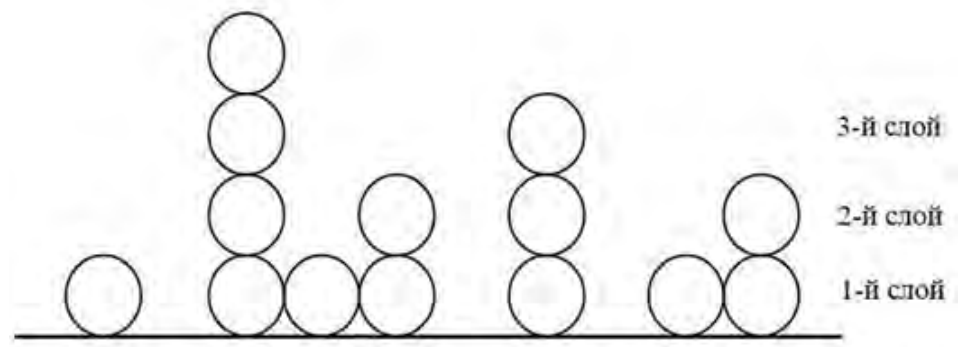
Изотерма адсорбции Поляни

Теория БЭТ

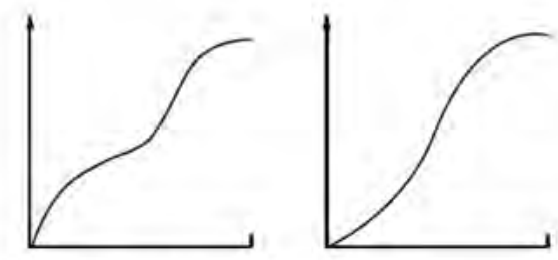
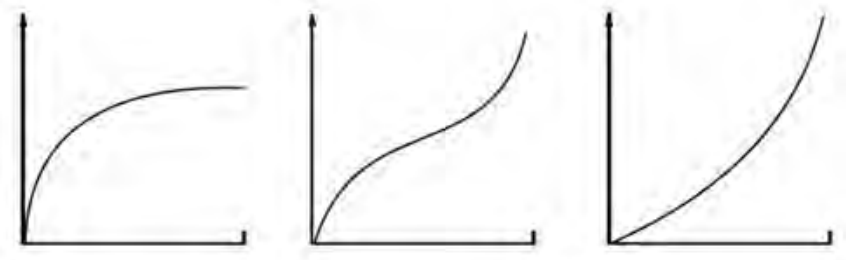
- ▶ БЭТ – Брунауэр, Эммет, Теллер (полимолекулярная теория):
 - На поверхности существуют эквивалентные активные центры, удерживающие адсорбированные молекулы
 - Взаимодействие между соседними адсорбированными молекулами пренебрежимо мало
 - Молекулы первого слоя служат активным центром для последующих слоев и возникают полислои адсорбата
 - Число адсорбированных слоёв может быть бесконечно большим

Модель БЭТ

7-й слой



Модель многослойной адсорбции по Брунауэру, Эммету и Теллеру

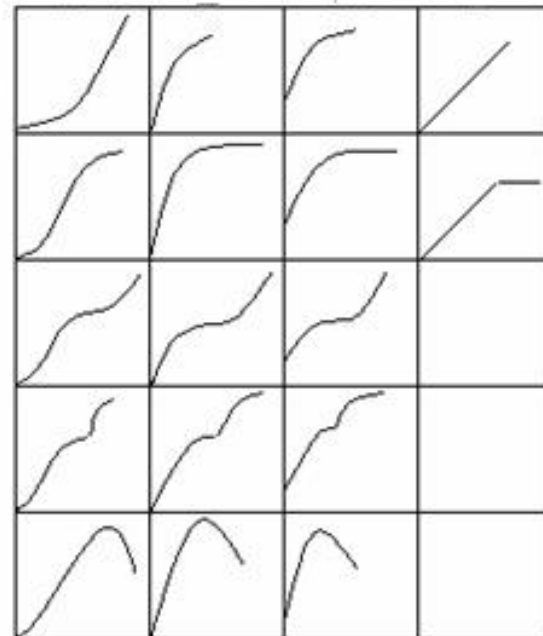


Пять типов изотерм адсорбции

Адсорбция из растворов

- ▶ По сравнению с газовой адсорбцией более сложна
- ▶ При контакте с поверхностью адсорбента возможна адсорбция как растворённого вещества, так и растворителя
- ▶ Это влияет на характер изотермы адсорбции
- ▶ Для каждого компонента раствора будет своя индивидуальная изотерма
- ▶ Совокупность индивидуальных изотерм определяет вид обобщённой изотермы
- ▶ Из раствора сильнее адсорбируются обычно те вещества, которые обладают меньшей растворимостью в данном растворителе

Изотермы адсорбции из растворов



Десорбция в гетерогенном катализе

Десорбция – отрыв (испарение) частиц от поверхности в газовую фазу или в раствор.

В большинстве каталитических реакций десорбция приводит к образованию конечного продукта.

Скорость десорбции на однородной поверхности:

$$w_d = k_0 n^x \exp(-E_d/RT)$$

где k_0 – пред экспоненциальный множитель;

E_d – энергия активации десорбции;

n – число адсорбированных молекул на 1 см^2 ;

$x = 1$ или 2 – порядок десорбции.

Десорбция в гетерогенном катализе

При мономолекулярной десорбции ($x=1$) молекула десорбируется непосредственно с активного центра.

При бимолекулярной десорбции происходит рекомбинация двух адсорбированных частиц.

Десорбция всегда эндотермична, потому что энергия активации десорбции равна сумме энергии активации адсорбции E_a и теплоты адсорбции Q_a :

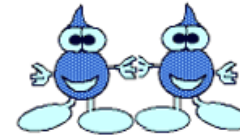
$$E_d = E_a + Q_a$$

Адгезия и когезия



Adhesion

- ▶ Адгезия (лат. adhaesio – прилипание) - сцепление поверхностей, сцепление молекул разных материалов
- ▶ Процесс адгезии обусловлен межмолекулярным взаимодействием (вандерваальсовым либо полярным, иногда созданием взаимной диффузии либо химических связей) в поверхностных слоях
- ▶ По физическому смыслу явление, близкое к явлению адсорбции,



Cohesion

- ▶ Когезия (лат. cohaesus – связанный, сцеплённый) – сцепление частей одного и того же однородного тела
- ▶ Обусловлена химической связью между составляющими тело частицами (атомами, ионами) и межмолекулярными взаимодействиями
- ▶ Определяет агрегатное состояние вещества:
 - ▶ твердое: молекулы остаются на месте, так как действует большая когезия;
 - ▶ жидкое: молекулы могут изменять свое местоположение, так как когезия незначительная;
 - ▶ газообразное: молекулы отталкиваются друг от друга, так как никакой когезии в наличии не имеется. Вызванное по этой причине стремление к расширению в газах называют экспансией

Практическое значение адгезии

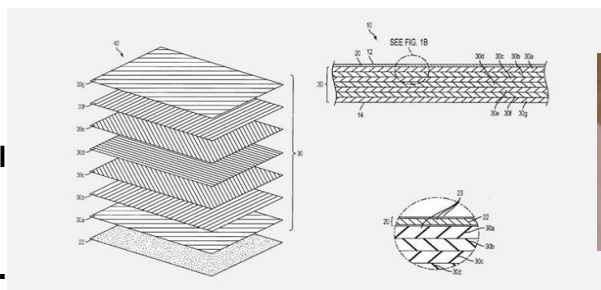
▶ Адгезия имеет место в процессах:

- склеивания
- сварки
- нанесения покрытий



▶ Композиционные материалы (состоящие из нескольких компонентов):

- клееная фанера
- железобетон
- металлокомпозиты
- стеклопластики
- углепластики и др.

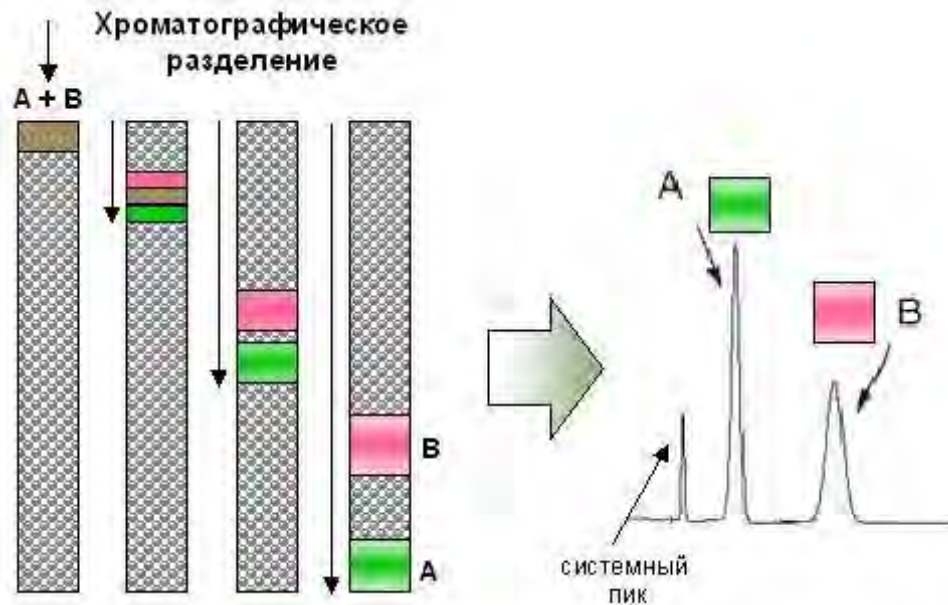


Хроматографический анализ

- ▶ Хроматография – метод анализа и разделения многокомпонентных смесей в результате сорбционных процессов при направленном движении одной из фаз
- ▶ По характеру стационарной (неподвижной) фазы хроматография подразделяется на два типа – адсорбционную и распределительную
- ▶ В *адсорбционной* хроматографии стационарной фазой является твёрдое вещество; оно адсорбирует каждый компонент из смеси
- ▶ В *распределительной* хроматографии стационарной фазой является жидкость; компоненты смеси распределяются между этой жидкостью и подвижной фазой
- ▶ Принцип хроматографического разделения заключается в том, что подвижная фаза непрерывно перемещается над стационарной фазой и по мере этого под влиянием стационарной фазы происходит разделение компонентов смеси на ней

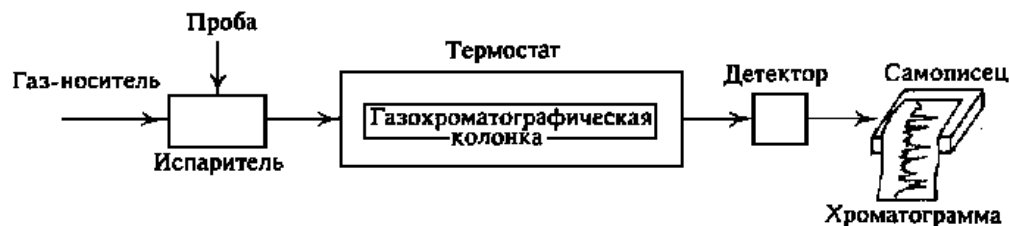
Хроматографическое разделение

- ▶ Хроматографическим методом можно разделить близкие по свойствам вещества
- ▶ Если вещество хроматографическим методом не разделилось, его считают однородным



Виды хроматографии

- ▶ **Газовая хроматография** – подвижной фазой является газ; применяется для определения примесей вредных веществ в воздухе, воде, почве, промышленных продуктов, определения состава органических и нефтехимических продуктов, лекарственных препаратов, в криминалистике и др.

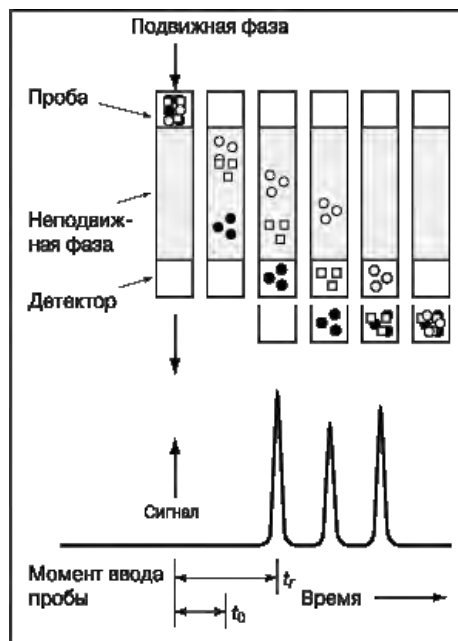
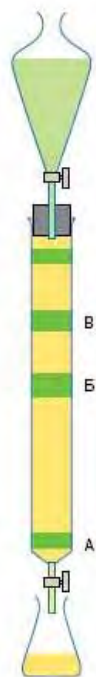


- ▶ **Жидкостная хроматография** – подвижной фазой является жидкость; используется для анализа, разделения и очистки синтетических полимеров, лекарственных препаратов, белков, гормонов и других биологически важных соединений



Виды хроматографии

- ▶ **Колоночная хроматография** – сорбентом заполняют специальные трубки-колонки
- ▶ Подвижная фаза движется внутри колонки благодаря перепаду давления



- ▶ **Плоскостная хроматография**
- ▶ Подразделяется на тонкослойную и бумажную
- ▶ В тонкослойной хроматографии тонкий слой сорбента или пористая плёнка наносится на стеклянную или металлическую пластинки
- ▶ В бумажной хроматографии используют специальную хроматографическую бумагу

