

Дәріс. 3. Гетерогенді катализ реакциясының кинетикасы және теориялары, Ленгмюрдің адсорбциялық теориясы

Дәрістің мақсаты: гетерогенді катализ реакциясының кинетикасын математикалық түрде дәлелдеуді үйрену. Катализатор бетінде жүретін адсорбциялық құбылыстарды түсіне отырып, Ленгмюрдың адсорбциялық теориясын мәнін ашу, осы теорияның катализде қолданылуының артықшылығы мен кемшілігін бағалау.

Гетерогенді катализдік реакция күрделі реакцияға жатады. Мұндай реакциялар қатты катализатордың бетінде өтетіндіктен гетерогенді реакциялардың (катализаторсыз) барлық заңдылықтарына бағынады.

Катализатор қатты, ал реакцияласатын зат газ күйінде болатын реакцияны қарастырайық. Егер түзілетін өнімдер реакция жылдамдығына әсер етпейді (реакцияны тежемейді) деп есептесек, онда реакцияның жылдамдығын мына теңдеумен өрнектейміз:

$$W = \frac{dx}{dt} \frac{1}{S}, \quad (4.6)$$

мұнда S - катализатордың беті.

Химиялық кинетиканың негізгі постулаты бойынша, гетерогенді реакцияның жылдамдығы реакцияласатын заттың қатты фаза бетінің бірлігіндегі беттік концентрациясына тура пропорционал, ал беттік концентрация беттің ауданына (σ) тура пропорционал, яғни

$$W = K' \sigma, \quad (4.7)$$

мұнда K' - жылдамдық константасы. Енді (4.6) және (4.7) - теңдеулерді теңестірсек мына теңдеуді аламыз:

$$\frac{dx}{dt} \frac{1}{S} = K' \sigma \quad \text{немесе} \quad \frac{dx}{dt} = SK' \sigma = K \sigma, \quad \text{мұнда} \quad K = S \cdot K'.$$

Осыдан

$$\frac{dx}{dt} = K \sigma \quad (4.8)$$

Бұл (4.8) - теңдеу газ фазада жүретін гетерогенді катализдік реакцияның жылдамдығының теңдеуі.

Сөйтіп, реакцияның жылдамдығы әрекеттесетін заттар адсорбцияланған катализатор бетінің ауданына тура пропорционал болатынын көреміз.

Адсорбцияланған бетті әртүрлі әдістермен табуға болады, бірақ ең ыңғайлы әдіс Ленгмюрдің адсорбция теңдеуін қолданып табу.

Ленгмюр жалпы теориясы

Теорияның негізгі қағидалары мынадай.

1. Катализатор бетіндегі активті центрлердің саны шектеулі.
2. Әр активті центрге тек бір молекула адсорбцияланады.
3. Катализатор беті біркелкі және активті центрлердің энергиялары бірдей.
4. Адсорбцияланған молекулалардың бір - біріне әсері жоқ.
5. Адсорбаттың адсорбцияланған молекулалары оның адсорбцияланбаған молекулаларымен динамикалық тепе - теңдікте болады.

Адсорбция жылдамдығы:

$$W_1 = K_1 P(1 - \sigma),$$

мұнда $(1 - \sigma)$ - беттің бос (адсорбцияға ұшырамаған) бөлігі; P - жүйедегі газдың қысымы.

Десорбция жылдамдығы:

$$W_2 = K_2 \sigma$$

Тепе - теңдік күйде $W_1 = W_2$ немесе $K_1 P(1 - \sigma) = K_2 \sigma$, сонда

$$\sigma = \frac{K_1 P}{K_2 + K_1 P} \quad (4.9)$$

Енді теңдеудің алымын да, бөлімін де K_2 - ге бөліп, $\frac{K_1}{K_2} = B$ десек (4.9)-теңдеуден Ленгмюрдің изотерма теңдеуін аламыз:

$$\sigma = \frac{BP}{1 + BP}, \quad (4.10)$$

мұнда B - адсорбциялық коэффициент.

$$\frac{K_1}{K_2} = K$$

Ал K (К - тепе - теңдік константасы), К-ны белгілі

$$\Delta G = -RT \ln K = \Delta H - T\Delta S$$

теңдеуінен табуға болады.

Жоғарыдағы (4.10) - теңдеуді талдап, шекті екі жағдайын қарастырайық.

1. Қысымның (P) аз мөлшерінде $\sigma \ll 1$ және $B \ll 1$, сонда (4.10) - теңдеу мына түрге келеді:

$$\sigma = BP, \quad (4.11)$$

бұл сызықты адсорбция теңдеуі деп аталады.

2. Қысымның жоғары мәндерінде $\sigma \gg 1$ және $B \gg 1$, сонда (4.10) - теңдеу: $\sigma = 1$ (4.12), бұл Ленгмюр теңдеуінің асимптотасы.

Жылдамдық константасын есептейтін формуланы табайық. Ол үшін $\frac{dx}{dt} = K\sigma$ теңдеуіне (4.6- теңдеу) σ -ның 1) және 2) жағдайлардағы мәндерін қоямыз:

1) адсорбция аз (P төмен) болған жағдайда

$$\frac{dx}{dt} = KPB = KB = K^* P \quad (4.13)$$

(1 - реттіліктің теңдеуі).

Қысымды (P) идеал газдар теңдеуінен табамыз:

$$PV = \Delta nRT, \quad \Delta n = n_0 - n_x \quad P = \frac{n_0 - n_x}{V} \cdot RT \quad (4.14)$$

Сонда $\frac{dx}{dt} = \frac{n_0 - n_x}{V} \cdot RT \cdot K^*$, айнымалыларды бөліп жазсақ:

$$\frac{dx}{n_0 - n_x} = \frac{RT}{V} \cdot K^* dt$$

Алынған теңдеуді интегралдасақ:

$$-\ln\left(\frac{n_0}{n_0 - n_x}\right) = \frac{RT}{V} \cdot K^* \cdot t + C, \quad c=0 \text{ десек, бұдан} \quad K^* = \frac{1}{t} \frac{V}{RT} \ln \frac{n_0}{n_0 - n_x} \quad (4.15)$$

Бұл (4.15) - теңдеумен реакцияның байқалмалы жылдамдық константасы есептеледі.

2) адсорбция көп (P жоғары) болған жағдайда

$$\sigma=1 \text{ және } \frac{dx}{dt} = K \text{ немесе } \frac{dx}{dt} = KP^0 \quad (4.16)$$

демек, бұл жағдайда реакция нөлінші реттілікті, ал Р-ның орташа мәндерінде реакцияның реттілігі бөлшек сандарға тең болады. Реакцияның реттілігі газ фазасында өтетін гетерогенді катализдік реакция үшін 0 -ден 1-ге өзгеруі мүмкін.

$$\lg K = f\left(\frac{1}{T}\right) - \text{тәуелділігі бойынша байқалмалы (немесе тәжірибелік)}$$

активтену энергиясын (E_a^*) табуға болады. $E_a^* = E_a^{\text{шын}} - \Delta H_{\text{адс}}$ тендеуі шын және тәжірибелік активтену энергиялары арасындағы байланысты береді.

$\Delta H_{\text{адс}}$ -ты эксперименталды жолмен анықтау мүмкін емес, сондықтан гетерогенді катализдік реакцияның шын активтену энергиясын ($E_a^{\text{шын}}$) іс жүзінде анықтау қиынға түседі.

Бақылау сұрақтары:

- 1) Лэнгмюрдың изотермасы бойынша газ фазадағы реагенттің қысымы жоғары болғанда, мономолекулалы гетерогенді-каталитикалық реакция қандай реттілікпен жүреді?
- 2) Гетерогенді катализдегі катализаторлардың меншікті катализдік активтік ұғымын түсіндіріңіз.
- 3) Ленгмюр теориясының негізгі қағидалары мынадай?
- 4) Ленгмюр теориясын қорытып шығарыңыз және осы теория арқылы катализатордың меншікті беттік ауданын қалай есептейді?

Әдебиеттер:

- 1) Panarin V. Y., Baum E. A., Lanin S. N. Появление первых теорий адсорбции в 20 веке //Сорбционные и хроматографические процессы. – 2019. – Т. 19. – №. 3. – С. 367-375.
- 2) Ланин С. Н., Панарин В. Ю., Баум Е. А. ТЕОРИИ АДСОРБЦИИ НАЧАЛА XX ВЕКА //Кинетика и динамика обменных процессов. – 2018. – С. 44-46.
- 3) И.В. Мишаков, В.А. Лихолобов. Введение в катализ. – Новосибирск : Изд-во НГУ, 2015. – 67 с.