Д14. Катализ және энергетикадағы адсорбцияның рөлі

Катализатор беті • Энергия сақтау • Газдарды бөлу

Дәрістің мақсаты және күтілетін нәтижелер

Мақсаты

Адсорбцияның каталитикалық реакция механизмдеріндегі, газдарды бөлу және энергия тасымалдағыштарды сақтау технологияларындағы қызметін физика-химиялық тұрғыдан түсіндіру.

1. Беткі процестер

Адсорбция, беттік толу, активті орталық және десорбция.

2. Катализ механизмі

LH, ER, LHHW механизмдері және кинетикалық теңдеулер.

3. Энергетикалық жүйелер

H_2 және CO_2 адсорбциясы, PSA/TSA, батареялар.

4. ғылыми бағалау

Тиімділік, селективтілік, тұрақтылық, өлшеу тәсілдері.

Адсорбцияның технологиядағы үш негізгі қызметі

Катализ

Реагенттердің катализатор бетінде шоғырлануы.

Химиялық байланыстардың белсендірілуі.

Реакциядан кейін өнімнің десорбциясы.

Газды бөлу

CO_2/N_2, H_2/CO_2 және VOC қоспаларының селективті ұсталуы.

PSA, VSA және TSA циклдері.

Энергия сақтау

Сутекті кеуекті материалдарда қайтымды сақтау.

Электрод–электролит шекарасындағы иондардың адсорбциясы.

Гетерогенді катализдің беттік сатылары

Бірізді сатылар

1. Реагенттің сыртқы диффузиясы.
2. Кеуекке тасымалдануы.
3. Активті орталыққа адсорбциялануы.
4. Беткі химиялық реакция.
5. Өнімнің десорбциясы.
6. Өнімнің сыртқа диффузиясы.

Маңызды айырмашылық

Адсорбция — катализдің міндетті түрде жылдамдықты шектейтін сатысы емес.

Жалпы жылдамдық беткі реакциямен немесе масса тасымалдаумен шектелуі мүмкін.

Белсенді орталықтың шамадан тыс толуы реакцияны баяулатады.

Активті орталықтар және беттің толу дәрежесі

Белсенді орталық (*)

Газ молекуласы бос орталыққа байланысады: A(g) + * ⇌ A*

θ = Nбос емес / Nбарлық

0 ≤ θ ≤ 1

Ленгмюр тепе-теңдігі

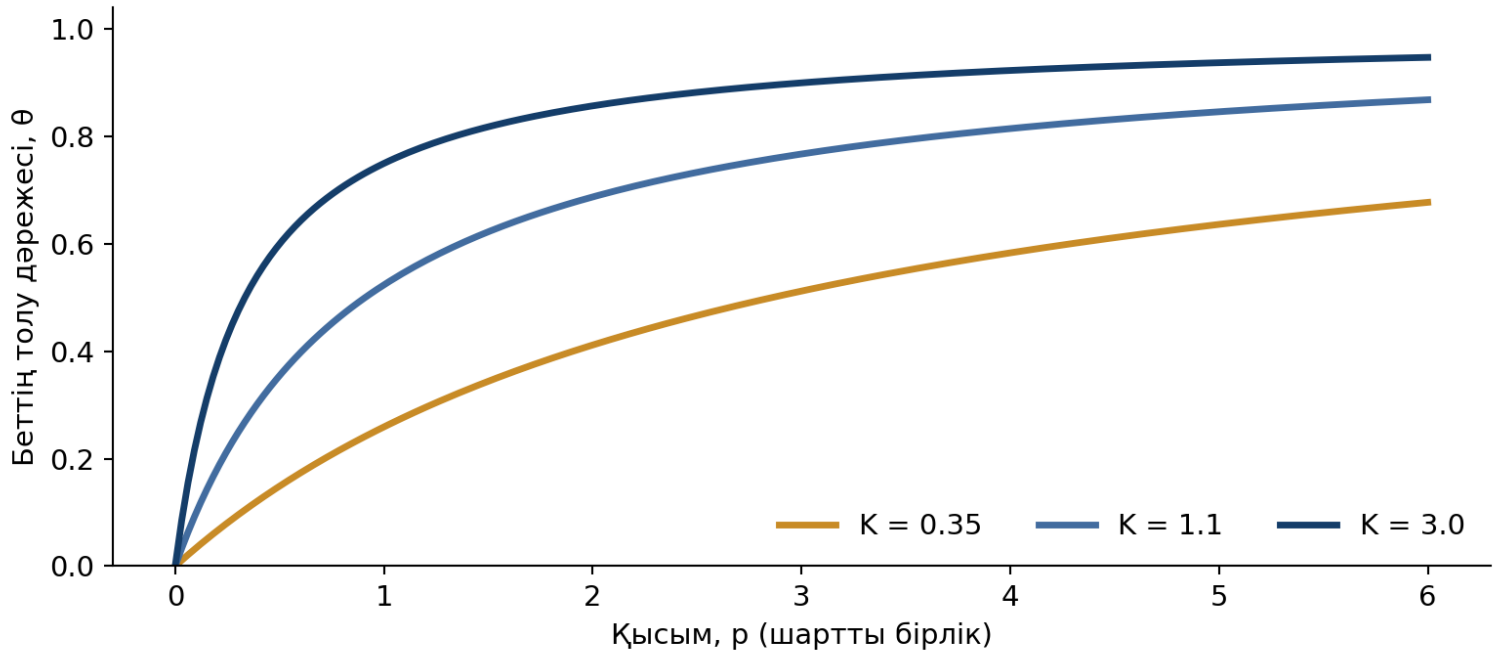
Бір типті орталықтар және моноқабатты жабылу үшін:

θA = K_A p_A / (1 + K_A p_A)

Бұл — идеалданған модель; нақты катализатор беті гетерогенді болуы мүмкін.

Ленгмюр теңдеуі: қысым мен беттік толу

Теориялық, иллюстрациялық график (эксперименттік дерек емес)



Талдау

Қысым өскен сайын θ қанығу шегіне жақындайды.

K мәні үлкен болған сайын бірдей қысымда беттің толуы жоғары болады.

Теңдеу беттік аралық өзара әрекеттесуді елемейді.

Ленгмюр–Хиншельвуд (LH) механизмі

Негізгі идея

Екі реагент те катализатор бетіне адсорбцияланады; реакция көршілес адсорбцияланған бөлшектер арасында жүреді.

$A + * \rightleftharpoons A^*$

$B + * \rightleftharpoons B^*$

$A^* + B^* \rightarrow P + 2*$

Қарапайым жылдамдық теңдеуі

Бәсекелес адсорбция, квазитеңдік және баяу беттік реакция кезінде:

$$r = k K_A p_A K_B p_B / (1 + K_A p_A + K_B p_B)^2$$

Өзге механизмдер үшін өрнек өзгереді.

Или–Ридил (ER) механизмі және оны тексеру

Механизм

Бір реагент бетте адсорбцияланған, ал екінші реагент газ фазасынан тікелей реакцияласады.

$A + * \rightleftharpoons A^*$

$A^* + B(g) \rightarrow P + *$

$r = k\,\theta_A\,p_B$ (қарапайым шекті жағдай)

Ғылыми ескерту

ER механизмін тек кинетикалық қисықтың сәйкестігі арқылы дәлелдеуге болмайды.

Изотоптық таңбалау, operando спектроскопия, дифференциалдық кинетика және DFT талдауы сияқты тәуелсіз дәлелдер қажет.

2024 жылғы шолуда жиі ER деп түсіндірілген бірқатар реакциялар қайта талданды.

Сабатье принципі: «вулкан» тәуелділігі

Теориялық, иллюстрациялық график (эксперименттік дерек емес)



Негізгі заңдылық

Реагент өте әлсіз адсорбцияланса — активтену ықтималдығы аз.

Өте күшті байланыс болса — өнім десорбциясы тежеліп, белсенді орындар бітеледі.

Оңтайлы аралық байланыс энергиясы жоғары белсенділікке жағдай жасайды.

Адсорбция энергиясы және белсенділік

Энергия балансы

$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads}$

$\Delta G_{ads} < 0$ — берілген стандарт күйде адсорбция термодинамикалық қолайлы.

ΔH_{ads} көбіне теріс, бірақ барлық жағдайға бірдей тұжырым жасауға болмайды.

Дизайн параметрлері

Металл табиғаты мен қорытпалар;

Координациясы төмен атомдар және ақаулар;

Тасымалдағышпен электрондық әсерлесу;

Кеуек өлшемі, температура және қысым.

Катализде адсорбцияны зерттеу құралдары

In situ / operando

DRIFTS/FTIR: адсорбцияланған CO, карбонат, формиат.

XPS/XAS: электрондық күй.

Масс-спектрометрия: өнімдер.

Хемосорбция

CO немесе H_2 хемосорбциясы арқылы қолжетімді металл орталықтарын бағалау.

Импульстік және көлемдік әдістер.

Металл стехиометриясы маңызды.

TPD / TPR

TPD — десорбция температурасының профилі.

TPR — тотықсыздану жүрісі.

Шың температурасы адсорбция энергиясына әрқашан тікелей тең емес.

Катализдегі практикалық мысалдар

CO тотығуы

$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$

Pt, Pd, Au негізді катализаторларда CO* және O* түрлерінің беттік қамтылуы маңызды.

Тым жоғары CO жамылғысы O_2-нің белсендірілуін тежеуі мүмкін.

CO_2 гидрогенизациясы

$CO_2 + 3H_2 \rightleftharpoons CH_3OH + H_2O$

Cu/ZnO және басқа катализаторларда CO_2-, H-, формиат және өзге аралық түрлер зерттеледі.

Механизм катализаторға және жағдайға байланысты.

Энергетикадағы адсорбция: технологиялық бағыттар

Сутек сақтау

H_2-нің активтелген көмірде, цеолитте және MOF материалдарында физикалық адсорбциясы.

CO_2 ұстау

Түтін газдарынан және технологиялық ағындардан CO_2-ні селективті бөлу.

Электрохимиялық жүйелер

Суперконденсатордағы электрлік қос қабат және электрокатализдегі беткі аралық бөлшектер.

Сутекті адсорбциялық сақтау негіздері

Физикалық адсорбция

H_2 молекулалары кеуек қабырғаларымен әлсіз өзара әрекеттеседі.

Адсорбция қайтымды, бірақ бөлме температурасында сақтау сыйымдылығы көбіне шектеулі.

77 K шамасында сыйымдылық арта алады.

Материалға қойылатын талаптар

Жоғары көлемдік және массалық жұмыс сыйымдылығы;

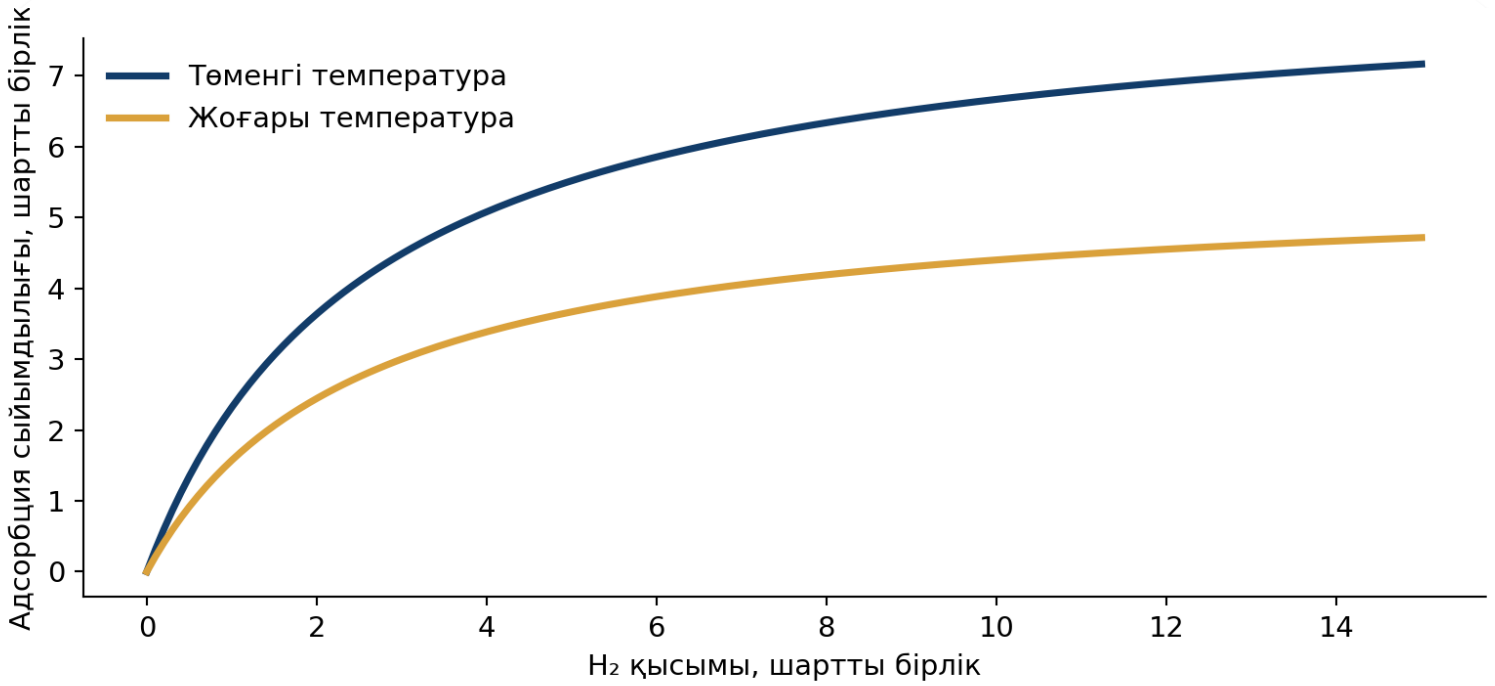
Циклдық тұрақтылық және жылдам кинетика;

Қауіпсіздік, құн және тығыздап орналастыру;

Адсорбция жылуын басқару.

Сутек адсорбциясына температураның әсері

Теориялық, иллюстрациялық график (эксперименттік дерек емес)



Физикалық түсіндірме

Бұл — тек теориялық қисық.

Экзотермиялық физикалық адсорбцияда бірдей қысымда төмен температура сыйымдылықты жоғарылата алады.

Нақты нәтиже материалға, қысым мен өлшеу түріне тәуелді.

Сақтау сыйымдылығының негізгі көрсеткіштері

Массалық және көлемдік сыйымдылық

$q_{grav} = m(H_2) / m(адсорбент)$

$q_{vol} = m(H_2) / V(жүйе немесе адсорбент)$

Сондықтан көрсеткіштің бөлімінде не алынғаны анық жазылуы керек.

Жұмыс сыйымдылығы

$\Delta q_{work} = q(P_{high}, T_{charge}) - q(P_{low}, T_{discharge})$

«Артық» (excess) және «абсолюттік» (absolute) адсорбцияны шатастырмау қажет.

Материалдың рекордтық мәні бүкіл сақтау жүйесінің сыйымдылығына тең емес.

CO_2 адсорбциялық ұстау және бөлу

Технологиялық міндет

CO_2-ні түтін газынан (көбіне N_2, H_2O қатысында) немесе H_2-ге бай ағыннан бөлу.

Негізгі материалдар: цеолит 13X, аминмен функционалданған сорбенттер, активтелген көмір және MOF.

Іріктеу критерийлері

CO_2 сыйымдылығы және CO_2/N_2 селективтілігі;

Судың әсері, регенерация энергиясы;

Механикалық және циклдық тұрақтылық;

Нақты қоспадағы динамикалық жұмыс.

PSA, VSA және TSA адсорбциялық циклдері

PSA

Қысым жоғарылағанда адсорбция; қысым төмендегенде десорбция.

H_2 тазарту және газдарды бөлу.

VSA

Вакуум көмегімен регенерация.

Құрамы мен қысымына қарай энергия тиімділігі өзгереді.

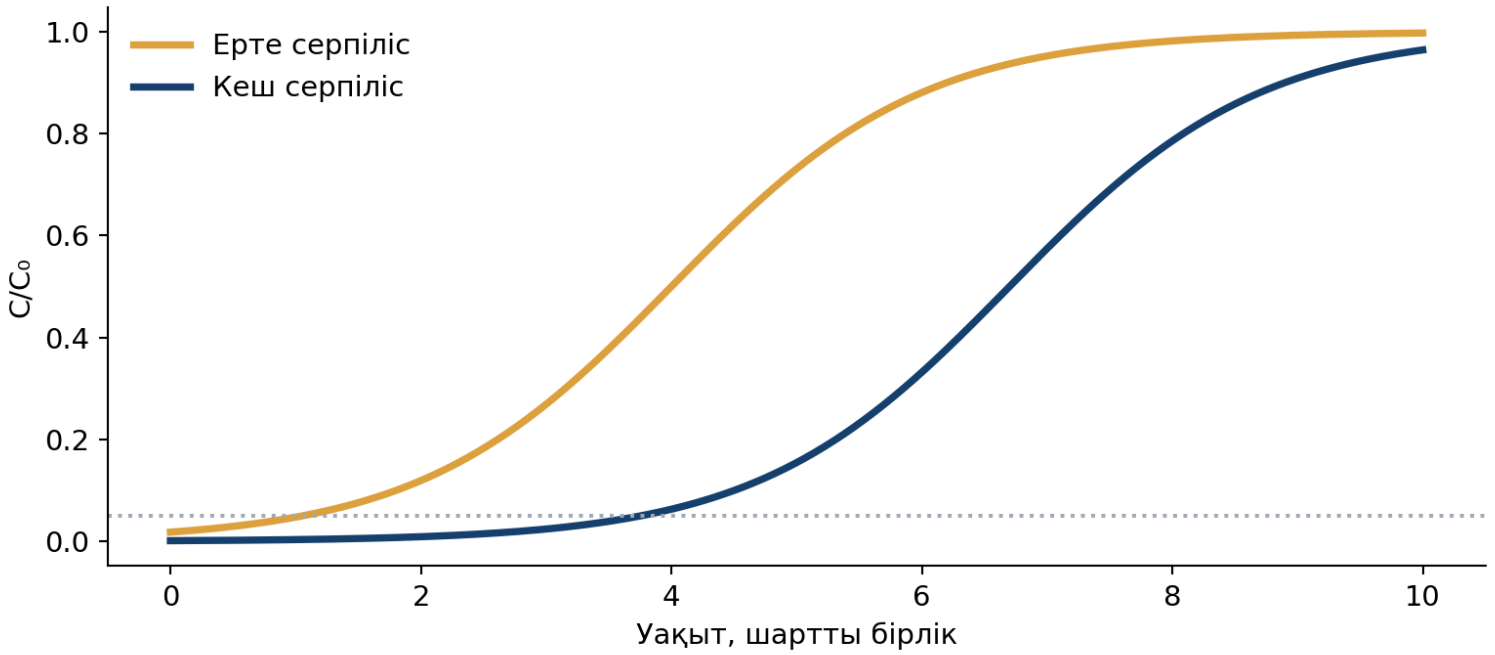
TSA

Температураны көтеру арқылы десорбция.

Ылғал және CO_2 сорбенттерінде қолданылады.

Бекітілген қабаттың серпіліс (breakthrough) қисығы

Теориялық, иллюстрациялық график (эксперименттік дерек емес)



Динамикалық талдау

C/C_0 шығатын газдағы концентрация қатынасын білдіреді.

Серпіліс уақыты сорбенттің жұмыс ресурсын сипаттайды.

Шынайы жағдайда ағын, қабат ұзындығы, ылғалдылық пен диффузия маңызды.

Адсорбция мен электрохимиялық энергия сақтау

Электрлік қос қабат

Суперконденсатордағы заряд электрод–электролит интерфейсінде иондардың жинақталуымен байланысты.

$C = Q / \Delta V$

Екі электродты жүйе үшін өлшеу конфигурациясы көрсетіледі.

Электрокатализ

HER, OER, ORR сияқты реакцияларда H*, O*, OH* тәрізді адсорбцияланған аралық түрлердің тұрақтылығы маңызды.

Тиімді катализатор адсорбция мен десорбция арасындағы тепе-теңдікті қамтамасыз етеді.

Ғылыми мысал: адсорбциялық тепе-теңдікті есептеу

Берілгені

Бір компонентті газдың адсорбциясы:

$K = 0{,}80$ бар$^{-1}$; $p = 2{,}0$ бар.

Ленгмюр моделі: $\theta = Kp / (1 + Kp)$.

Есептеу және жауап

$Kp = 0{,}80 \times 2{,}0 = 1{,}60$

$\theta = 1{,}60 / 2{,}60 = 0{,}615$

Жауап: $\theta \approx 61{,}5$ %.

Бұл есеп идеалды моноқабатты адсорбция жағдайына ғана сәйкес келеді.

Беттік реакция жылдамдығына есептеу мысалы

Берілгені (оқу мысалы)

A және B бетке бәсекелі адсорбцияланады.

$K_{Ap_A} = 1{,}0$; $K_{Bp_B} = 0{,}5$; $k = 4{,}0$ шартты бірлік.

$r = k\,(K_{Ap_A})(K_{Bp_B})/(1 + K_{Ap_A} + K_{Bp_B})^2$

Шешуі

$r = 4{,}0 \times 1{,}0 \times 0{,}5 / (1+1+0{,}5)^2$

$r = 2{,}0/6{,}25 = 0{,}32$ шартты бірлік.

Бұл — қабылданған LH моделінің шекті жағдайы; нақты бірліктер мен параметрлер экспериментке тәуелді.

Әдістер мен материалдарды салыстыру

Материал	Артықшылығы	Шектеуі
Pt, Pd, Ni катализаторлары	Хемосорбция және белсенді орталықтар	Улану, агломерация, құн
Цеолиттер	Газ селективтілігі, тұрақты тор	Суға сезімталдық; диффузия
Активтелген көмір	Құны және тұрақтылығы	Селективтілігі шектеулі болуы мүмкін
MOF материалдары	Реттелетін кеуек және функционалдық топтар	Өндіру құны, тұрақтылық, формалау
Аминді сорбенттер	CO_2-ге жоғары аффиндік	Тотығу және жылулық деградация

Қазіргі зерттеулердегі негізгі міндеттер

Селективтілік

Көпкомпонентті нақты қоспаларды, су буы мен қоспа қоспаларын есепке алу.

Тұрақтылық

Ұзақ цикл, температура, улы қоспалар және регенерация әсерін бағалау.

Жүйелік тиімділік

Тек S_BET емес, жұмыс сыйымдылығы, энергия шығыны және шығынды ескеру.

Валидация

In situ өлшеу, тәуелсіз кинетика және динамикалық модельдерді біріктіру.

Қорытынды: басты ғылыми тұжырымдар

1	Катализ	Адсорбция активті орталыққа реагент әкеледі және аралық бөлшектерді тұрақтандырады.
2	Оңтайлы байланыс	Әлсіз не шамадан тыс күшті адсорбция каталитикалық белсенділікті шектеуі мүмкін.
3	Механизм	LH және ER модельдері — тек эксперименттік деректермен тексерілетін гипотезалар.
4	Энергетика	H_2 сақтау, CO_2 бөлу және электрохимиялық процестерде адсорбция маңызды.
5	Технологиялық бағалау	Жұмыс сыйымдылығы, тұрақтылық, селективтілік және регенерация энергиясы бірге қаралады.

Бақылау сұрақтары

Теориялық сұрақтар

1. Каталитикалық циклдегі адсорбция мен десорбцияның қызметі қандай?

2. LH және ER механизмдерінің айырмашылығы неде?

3. Сабатье принципін түсіндіріңіз.

4. Неліктен беттің шамадан тыс толуы реакцияны тежейді?

Қолданбалы сұрақтар

5. H_2 сақтау кезінде 77 K және 298 K айырмашылығын талдаңыз.

6. PSA мен TSA қай жағдайда тиімді?

7. CO_2 сорбенттерін салыстыру үшін қандай көрсеткіштер қажет?

8. Адсорбция механизмін растау үшін қандай тәжірибелер қолданылады?

Негізгі ғылыми әдебиеттер және DOI

1. Langmuir I. Chemical reactions on surfaces. Trans. Faraday Soc. (1922). DOI: 10.1039/TF9221700607

2. Practical Considerations for Understanding Surface Reaction Mechanisms Involved in Heterogeneous Catalysis. ACS Catalysis (2024). DOI: 10.1021/acscatal.4c05188

3. Langmuir's Theory of Adsorption: A Centennial Review. Langmuir (2019). DOI: 10.1021/acs.langmuir.9b00154

4. Murzin D.Y. From isotherms to modern kinetics. Nature Catalysis (2025). DOI: 10.1038/s41929-025-01401-x

5. Peng P. et al. Long Duration Energy Storage Using Hydrogen in Metal-Organic Frameworks. ACS Energy Lett. (2024). DOI: 10.1021/acsenergylett.4c00894

6. Kong F., Chen W. Carbon Dioxide Capture and Conversion Using MOFs. Nanomaterials (2024). DOI: 10.3390/nano14161340

Қосымша әдебиеттер мен оқу ескертпелері

Ғылыми әдебиеттер

7. Li Y. et al. MOFs-Based Materials for Solid-State Hydrogen Storage: Strategies and Perspectives. Chemical Engineering Journal (2024). DOI: 10.1016/j.cej.2024.149665

8. Review of hydrogen adsorption on porous materials (2026). International Journal of Hydrogen Energy. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2026.156054

Оқу-әдістемелік ескерту

Дәрістегі графиктер мен сандық есептер теориялық және иллюстрациялық сипатта берілді. Нақты катализатор немесе сорбент үшін модель параметрлері тәжірибелік деректер, өлшеу бірліктері және зерттеу жағдайлары арқылы анықталады.