

FOLYAMATOK SZILÁRD FELÜLETEKEN

– HETEROGÉN REAKCIÓK

HETEROGÉN REAKCIÓK

- (Eddig a g és a l fázisú homogén reakcióktól volt szó.)
- A heterogén reakciók két fázis határán játszódnak le.
- A változás lehet fizikai vagy kémiai,
- lehet nukleációs vagy nukleáció-mentes,
- lehet katalitikus vagy nem katalitikus.
- Kombinációk: **s-l**, **s-g**, **s-s**, **l-l** (itt csak példák, részletek majd a kolloidikában):
 - olvadás, fizikai oldódás, adszorpció (derítés)
 - kilúgozás, felületkezelés (eloxálás, foszfátózás)
 - elektróde reakciók (később)
 - korrózió
 - csapadékképződés, kristályosodás, stb.

2

FELÜLETI JELENSÉGEK – ALKALMAZÁSI PÉLDÁK

- A heterogén (kontakt) katalízis (gáz/szilárd) a vegyiparban nagyon jelentős (>90%) [kinetika]
- Elválasztástechnikai módszerek [egyensúly]:
 - kromatográfiák (oszlop-, papír-, vékonyréteg-, gáz-, folyadék-, igen sok változatban),
 - ioncserélők (természetes [zeolitok stb.] és mesterséges [műgyanták]),
 - carbo medicinalis-tól a talajműködésen át a szennyvíztisztítókig – rengeteg helyen
 - Elektrolízis, galvánelemek

3

ÁTTEKINTÉS:

I. A felület

- a) fogalma, jellege;
- b) keletkezése, növekedése, nagysága;
- c) összetétele, szerkezete. Vizsgálómódszerek.

II. Az adszorpció

- a) jellege: fizisorpció és kemisorpció
- b) mértéke: egyensúly – adszorpciós izotermák: Langmuir-, BET- és más egyenletek
- c) sebessége: az adszorpció, a deszorpció és a felületi diffúzió kinetikája

III. Felületek katalitikus aktivitása

- a) heterogén katalízis
- b) adszorpció és katalízis, Langmuir-Hinshelwood és Eley-Rideal-mechanizmus.

4

I. A FELÜLET

a) A felület fogalma, jellege

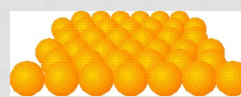
- makroszkopikus tapasztalat – a geometriai nagyság nem reális érték (NaCl vs. kréta)
- ma: atomi-molekuláris dimenzióban kezeljük
- kristályok felületét vizsgáljuk és használjuk (az amorf anyagok is vizsgálhatók)
- a kristályokat atomok, ionok vagy molekulák alkotják: atom-, ion-, molekularácsok
- a kristályok *elemi cellákból* épülnek fel, ezek alapján van 7 kristályrendszer,
- fontos a rácsfelület geometriai szerkezete, az atomok távolsága, stb.

5

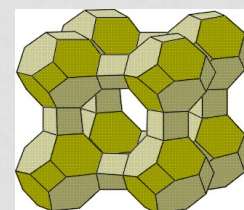
I. A FELÜLET

a) A felület fogalma, jellege

- Az atomok elhelyezkedése nagyon változatos:



sík kristályfelületen



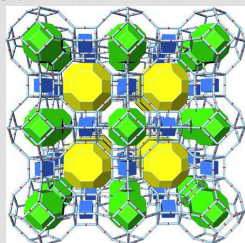
egy zeolit típusú anyagban

6

I. A FELÜLET

a) A felület fogalma, jellege

- Az atomok elhelyezkedése nagyon változatos:
- Jellegzetes zeolit-szerkezet:
 - levágott oktaéderek,
 - kis, kocka alakú üregek és
 - egy nagy központi üreg.
- Ez a szerkezet igen nagy fajlagos felületet eredményez.



7

I. A FELÜLET

b) A felület kialakulása, növekedése

- A felület a néhány molekulányi (atomnyi) kristálygóc növekedése során alakul ki (olvadékból, oldatból, gázkondenzálással).
- Kialakulhat (növeszthető):
 - **tökéletes egykristály**,
 - de általános (és szinte fontosabb) a (kristály)-hibás **reális kristály** (gyakran **polikristály**), és az ilyen „hibás” felület
 - kialakulhat aprítással (kristály eltörésével).
- [A felület nagyságának meghatározását lásd később.]

8

I. A FELÜLET

b) A felület kialakulása, növekedése

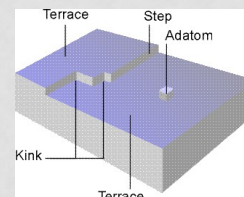
- Kulcsfogalom: a **hibahely** (eltérés a tökéletestől).
- Annyira fontos, hogy gyakran mesterségesen idézik elő (pl. a tökéletes AgBr nem fényérzékeny.)
- Nyilvánvaló a lap, az él és a csúcs közötti különbség: más-más az atomok/ionok környezete, ennek révén potenciális energiája.
- Kétszer kétféle típus/fajta (gyakran keverednek):
 - geometriai ill. kémiai hibák,
- amik megjelenhetnek
 - a felületen vagy a kristály belsejében.

9

I. A FELÜLET

b) A felület kialakulása, növekedése

- Geometriai hibák: felületen vagy a kristályban
- A felületi geometriai hibák néhány típusa:
 - sík terasz (ez igazából nem hiba)
 - lépcső
 - beszőgellés
 - csúcs
 - egyedi atom

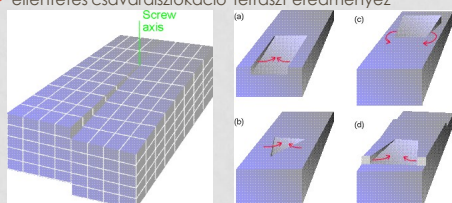


10

I. A FELÜLET

b) A felület kialakulása, növekedése

- Belső (geometriai) hibák: a diszlokációk a növekedés során alakulnak ki, együtt nőnek a kristállal,
 - pl. csavardiszlokáció a csavartengely körül;
 - ellentétes csavardiszlokáció terraszt eredményez



11

I. A FELÜLET

b) A felület kialakulása, növekedése

- Kémiai hibák: kis eltérés az összetételben
 - egyszerű lyuk = ponthiba = vakancia: hiányzik egy atom/ion egy rácsponton
 - beékelődik a rácsba egy többlet atom/ion: ez egy intersticiális rácselem (együttal gyakran geometriai rácshibát is okoz)
- pl. fotoemulzióknál: Ag^+ lecsapás sok Br^- -dal, kevés I^- jelenlétében
- pl. félvezetőket mesterséges szennyezőkkel állítanak elő: ezeket bediffundáztatják, beelövik, stb. a rácsba (szilárdtest-fizika)

12

I. A FELÜLET

c) A felület összetétele és szerkezete

- A szilárd anyag friss felületét a gázmolekulák – gyors ütközések révén – „azonnal” beborítják.
- Ez a kinetikus gázelmélet alapján számolható:

$$Z_w = \sqrt{\frac{p}{2\pi m k_B T}}$$

- Levegőben ($M \sim 29 \text{ g/mol}$, 1 atm , $25 \text{ }^\circ\text{C}$): $Z_w = 3 \times 10^{27} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$.
- Mivel 10^{19} atom/ m^2 van, ezért minden egyes rácscatomon 10^8 /s ütközés történik,
- azaz a friss kristályrács-felületet a gázmolekulák gyakorlatilag rögtön ellepik (adszorbeálódnak).

13

II. AZ ADSZORPCIÓ

a) jellege

- Az **adszorpció** tehát mennyiségi többlet a felületen és egyúttal – a kölcsönhatás révén – „valamilyen” minőségi (szerkezeti, energetikai) változás is.
- CO molekulák adszorpciója platina (111) felületen:

- a) kis borítottságnál az eredeti rács szerkezet megmarad
- b) nagyobb borítottságnál metastabilis fémrács alakul ki

[Az **abszorpció**: elnyelődés (feldúsulás) egy másik fázisban.]

(a) (b)

14

II. AZ ADSZORPCIÓ

a) jellege

- Az adszorpció fogalmait:
 - adszorbens: a megkötő anyag (nagy felülettel)
 - adszorbívum: a megkötött anyag (adszorbát)
- A deszorpció: az adszorpcióval ellentétes irányú folyamat, az adszorbívum leválása a felületről.
- Az adszorpció mennyiségi jellemzője, mértéke:
 - a Θ relatív borítottság: $\Theta = \frac{\text{elfoglalt adszorpciós helyek száma}}{\text{összes adszorpciós helyek száma}}$
- Θ az adszorpciós folyamat során változik és adott körülmények (anyagok, p , T) között egyensúlyi állapotot, értéket ér el. $\Theta = V/V_{\text{max}}$ (V_{max} 1 rétegre)
- Az adszorpció sebessége: Θ változása az időben.

15

II. AZ ADSZORPCIÓ

a) jellege

Az adszorpció minőségi jellemzője a felületi kötődés jellege és erőssége. Ennek alapján van:

<p>fiziszorpció</p> <ul style="list-style-type: none"> kis $\Delta_{\text{ad}}H^\theta$ [kJ/mol] < 0 nagy távolság többrétegű nem specifikus molekulaszerkezet marad mobilis molekulák van der Waals kölcsönhatás 	<p>kemiszorpció</p> <ul style="list-style-type: none"> nagy $\Delta_{\text{ad}}H^\theta < < 0$ kis távolság egyrétegű rendszerint specifikus molekulaszerkezet változik lokalizált (kötött) molekulák kémiai [kovalens] kötés
--	--

II. AZ ADSZORPCIÓ

a) jellege

- A kétféle adszorpció sematikus ábrázolása (az ábra egy hasonló jelenségre vonatkozik, de a fizi- és a kemiszorpció lényegét is jól tükrözi.)

- A **fiziszorpció (P)** a felülettől nagyobb távolságon és kisebb energiájú kötődést jelent,
- a **kemiszorpcióra (C)** a felülethez közelebb és erősebben kötődő adszorbátum jellemző.

17

II. AZ ADSZORPCIÓ

b) mértéke

- Kétirányú, egyensúlyi folyamat (ellenirány: deszorpció): dinamikus egyensúly áll fenn a gáztéri adszorbens és az adszorbátum között.
- Az egyensúly (az adszorpció mértéke) függ:
 - a felület és a gáz kémiai minőségétől,
 - a p nyomástól és
 - a T hőmérséklettől.
- Az egyensúly leírasi módja: az adszorpciós izoterma (Θ függése a nyomástól állandó hőmérsékleten)
- Langmuir-, BET-, Tyomkin-, Freundlich-féle izotermák
- Irreverzibilis adszorpció: nagyon jobbra tolt egyensúly!?

18

II. AZ ADSZORPCIÓ

b) mértéke

- Az egyensúly függése a gáz nyomásától.
- A **Langmuir-féle adszorpciós izoterma** levezetése: (Ez az egyrétegű kemisorpcióra érvényes – a többrétegű fizisorpciót a BET-izoterma írja le.)
- Négy feltevésen alapszik:
 - az adszorpció reverzibilis egyensúlyi folyamat,
 - csak monomolekuláris réteg adszorbeálódik,
 - a felület minden aktív helye egyenértékű,
 - a megkötődés „szomszéd-független”.
- Ez a négy feltevés gyakran igen jól teljesül, máskor csak részlegesen érvényes.

19

II. AZ ADSZORPCIÓ

b) mértéke

- A dinamikus egyensúlyt az adszorpciós (k_a) és a deszorpciós (k_d) folyamat hozza létre, tartja fent:

$$A(g) + M(s, \text{felület}) \rightleftharpoons AM(s, \text{felület})$$
- Az adszorpció sebessége (\propto a borítatlan felülettel):

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a p [N(1-\theta)] \quad [N = \text{az összes helyek száma}]$$
- A deszorpció sebessége (\propto a borított felülettel):

$$\frac{d\theta}{dt} = -k_d [N\theta]$$
- Egyensúlyban a két sebesség egyenlő. Ebből:

$$\theta = \frac{Kp}{1+Kp} \quad \text{ahol } K = \frac{k_a}{k_d}$$

20

II. AZ ADSZORPCIÓ

b) mértéke

- A **Langmuir-izoterma** egyenlet ábrázolása különböző K értékekre:
- Linearizálása:** $\frac{p}{V} = \frac{p}{V_\infty} + \frac{1}{KV_\infty}$ ahol $\theta = \frac{V}{V_\infty}$

21

II. AZ ADSZORPCIÓ

b) mértéke

- Az adszorpció a molekula disszociációjával is járhat [$X_2 \rightleftharpoons 2X$]. Ekkor a **Langmuir-egyenlet**:
 - adszorpció: $\frac{d\theta}{dt} = \dots$
 - deszorpció: $\frac{d\theta}{dt} = \dots$
 - Egyensúlyban ezek: $\theta = \frac{\sqrt{Kp}}{1 + \sqrt{Kp}}$
 - Ilyen esetben a borítottság kevésbé függ a nyomástól.

22

II. AZ ADSZORPCIÓ

b) mértéke

- Az egyensúly függése a hőmérséklettől:
 - Az adszorpció rendszerint exoterm folyamat, ezért mértéke csökken a T emelésével.
 - Mint egyensúlyi folyamatra, a van't Hoff-egyenlettel a K hőmérsékletfüggéséből számítható a $\Delta_{ads}H^\theta$ izoszter adszorpciós entalpia (hétköznapi nevén: adszorpciós hő):

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_\theta = -\frac{\Delta_{ads}H^\theta}{RT^2} \quad \text{ebből} \quad \left(\frac{\partial \ln p}{\partial(1/T)}\right)_\theta = -\frac{\Delta_{ads}H^\theta}{R}$$

23

II. AZ ADSZORPCIÓ

b) mértéke

- A többrétegű fizisorpcióra a **BET (Brunnauer-Emmett-Teller) -izoterma** érvényes:

$$\frac{V}{V_{mon}} = \frac{cz}{(1-z)[1-(1-c)z]} \quad \text{ahol } z = \frac{p}{p^*}$$
 - p^* : makroszkopikus vastag adszorbeált folyadékfázis fölötti gőznyomás
 - V : az adszorbeált gáz térfogata
 - V_{mon} : az egyrétegű teljes borítottságot jellemző térfogat
 - c : a rendszerre jellemző állandó
- Szilárd felületek meghatározására BET-készülékeket alkalmaznak.

24

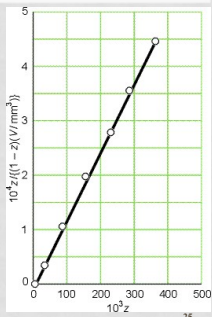
II. AZ ADSZORPCIÓ

b) mértéke

- A BET izoterma is **linearizálható**:

$$\frac{z}{(1-z)V} = \frac{1}{cV_{mon}} + \frac{(c-1)}{cV_{mon}}z$$

- A V_{mon} értékéből a felület (molekuláris dimenziójú) nagysága számolható. Ilyen mérések alapján a (porózus) szilárd anyagok felülete több (tíz) m^2/g érték (ami kb. 10^6 -szorosa az 1 g-os tömör gömb geometriai felületének).



II. AZ ADSZORPCIÓ

c) A felületi folyamatok sebessége

- (most csak az adszorpció, a deszorpció és a felületi mozgás, tehát még nem a heterogén katalízis)
- Jellemző adat a megkötődési valószínűség (s):

$$s = \frac{\text{a részecskék adszorpciójának sebessége}}{\text{a felülettel való ütközés gyakorisága}}$$

- a számláló a nyomásváltozás sebességével mérhető,
- a nevező a kinetikus gázelméletből számolható.
- Következtetés: a felületre érkezést, az ütközést a diffúziós helykeresés, majd megkötődés követi.
- A deszorpció aktiválást igénylő, kinetikailag elsődrendű folyamat. Vizsgálata nagyon tanulságos.

III. FELÜLETEK KATALITIKUS AKTIVITÁSA

- Heterogén katalízis – ez már kémiai változást, azaz reakciót jelent!
- Katalizátor (mint korábban tárgyaltuk, itt is):
 - sebességet növel (oda-vissza azonosan),
 - egyensúlyt nem módosít,
 - új reakció utat nyit kisebb aktiválási energiával,
 - önmaga visszaképződik.
- Heterogén katalízis: rendszerint a katalizátor van a reaktáns(ok)tól és termék(ek)től eltérő fázisban.
- Formálkinetikailag a szokásos sebességi egyenletekkel ezek a heterogén folyamatok is leírhatók.
- A molekuláris mechanizmus tisztázása itt is fontos.

III. FELÜLETEK KATALITIKUS AKTIVITÁSA

- Példák katalizált reakciók aktiválási energiáira:

Reakció	Katalizátor	E_a (kJ/mol)
$2 \text{ HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$	-	184
	Au	105
$2 \text{ NO}_2 \rightarrow 2 \text{ NO} + \text{O}_2$	Pt	59
	-	245
	Au	121
$2 \text{ NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3 \text{ H}_2$	Pt	134
	-	350
W	-	162

III. FELÜLETEK KATALITIKUS AKTIVITÁSA

- A **mechanizmus**: a reakció nyilván a szilárd felületen játszódik le (kontakt katalízis). Két eset:
 - mindkét reaktáns adszorbeálódik a felületen és az ott lejátszódó reakció után távozik a termék(ek),
 - csak az egyik reaktáns adszorbeálódik és a másik ezzel reagál, majd a termék(ek) eltávozik.
- Eközben gyakran a szilárd felület szerkezete is átalakul – legalábbis átmenetileg.
- A heterogén katalízisre általánosan érvényes elmélet még nem született, sokféle megközelítés ismert. Ezek adott esetben (nagyon) jók, pontosak, de nem általánosíthatók minden esetre.

III. FELÜLETEK KATALITIKUS AKTIVITÁSA

- Langmuir-Hinshelwood-mechanizmus**:
 - mindkét reaktáns (A és B) kemisorbeálódik
- sztoichiometria: $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{P}$
- kinetika: $v = k \theta_A \theta_B$
- Ha a Langmuir-izoterma érvényes (gyakran igen):

$$\theta_A = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_B p_B} \quad \theta_B = \frac{K_B p_B}{1 + K_A p_A + K_B p_B}$$

- Ebből következik a sebességi egyenlet alakja – ami kísérletileg mérhető, illetve ellenőrizhető:

$$v = k \cdot \theta_A \cdot \theta_B = \frac{k K_A K_B p_A p_B}{(1 + K_A p_A + K_B p_B)^2}$$

III. FELÜLETEK KATALITIKUS AKTIVITÁSA

- **Eley-Rideal-mechanizmus:**
 - a reakció egy adszorbeált (A) és egy gázfázisú (B) molekula között játszódik le:
- sztöchiometria: $A + B \rightarrow P$
- kinetika: $v = k \cdot \Theta_A \cdot p_B$
- Ha A-ra érvényes a Langmuir-izoterma (gyakran):

$$v = k \cdot \Theta_A \cdot p_B = k \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A} p_B$$
- Sokkal gyakoribb a Langmuir-Hinshelwood-mechanizmus, de vannak példák az Eley-Rideal-mechanizmusra is (pl. $H_2(\text{gáz}) + D_2(\text{ad})$).

31

III. FELÜLETEK KATALITIKUS AKTIVITÁSA

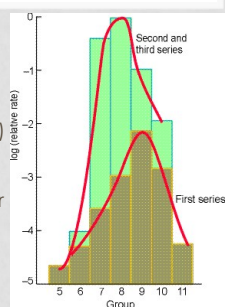
- Klasszikus **szerveetlen példák:** kontakt kénsavgyártás, ammóniaszintézis, salétromsavgyártás.
- Példák **szerves vegyipari** heterogén katalízisre:

Katalizátortípus	reakció típus	konkrét példák
Fémek	hidrogénezés	
	dehidrogénezés	Fe, Ni, Pt, Ag
Félvezető oxidok és szulfidok	oxidáció	NiO, ZnO, MgO
	deszulfurizálás	Bi_2O_3/MoO_3 , MoS_2
Szigetelő oxidok	dehidratálás	Al_2O_3 , SiO_2 , MgO
Savak	polimerizáció	H_3PO_4 , H_2SO_4
	izomerizáció	SiO_2/Al_2O_3
	krakkolás	zeolitok
	alkilezés	

32

III. FELÜLETEK KATALITIKUS AKTIVITÁSA

- A heterogén katalitikus aktivitás jellegzetes **vulkángörbéje** a három átmeneti fémsorra:
- Az elég erős kötődés (a molekula kötéseinek fellazulása) és a még elégséges mozgékonyság aránya az átmeneti fémeknél a periódusos rendszer egyes soraiban az oszlopszám függvényében „vulkánalakú” maximumot mutat.



33

III. FELÜLETEK KATALITIKUS AKTIVITÁSA

- A heterogén (kontakt) katalízis gyakorlata:
 - Rendszerint hordozós katalizátorokat alkalmaznak (sok katalizátor igen drága, és a porózus hordozóval nagy fajlagos felület érhető el),
 - nyílt, áramlásos reaktorokban dolgoznak,
 - kokatalizátorok még gyorsítanak.
 - A katalizátorokat időnként regenerálják, mert vannak inhibitorok, sőt katalizátormérgek is,
 - ezért fontos a reaktánsok előtisztítása.
 - A katalizátor gyakran nem csak gyorsít, hanem irányít is (*orto*- helyett *meta*-szubsztitúció; a C-oxidációja meddig menjen (C-OH, C=O, COOH)).
 - Gyakori a gyökös mechanizmus (az erős kemisorpció homolitikus kötéshasítást idéz elő).

34