



مقدمه ای بر کاتالیزورهای هتروژن

Dr. Vahid Mahmoudi
Assistant Professor,
Department of Chemical Engineering,
University of Gonabad



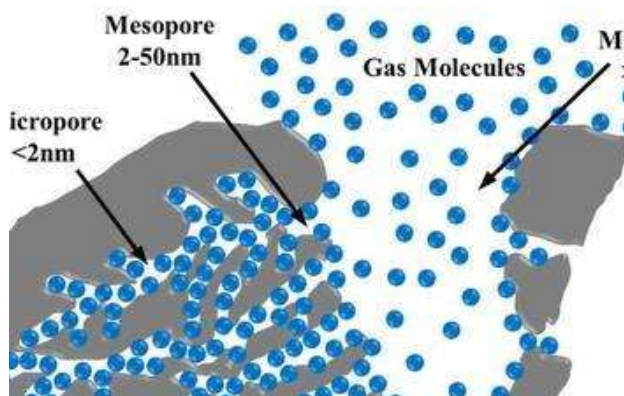
فصل سوم

مکانیسم فرآیند کاتالیزوری هتروژن



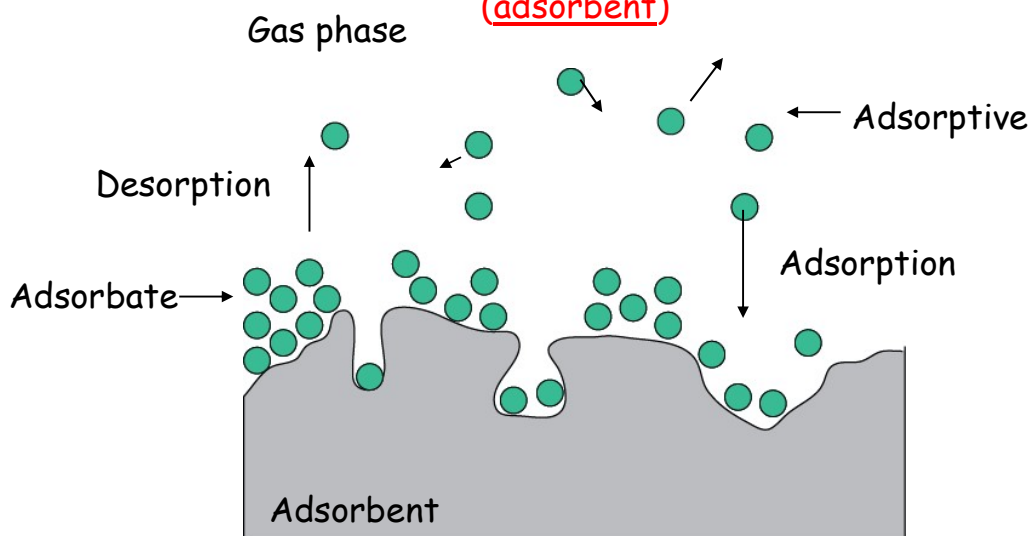
جذب سطحی (Adsorption)

- جذب سطحی یک فرآیند جداسازی است که در آن برخی از اجزاء فاز سیال به سطح یک جاذب سطحی جامد منتقل می‌شوند.
- معمولاً ذرات ریز جاذب در بستر ثابتی نگه داشته می‌شوند و سیال به صورت پیوسته از میان بستر عبور داده می‌شود تا جامد تقریباً سیر شود و دیگر نتوان به جداسازی مورد نظر دست یافت.
- جذب سطحی را می‌توان تمایل مولکول‌های فاز سیال برای چسبیدن به سطح جامد تعریف کرد.



جذب سطحی (اصطلاح‌شناسی)

Adsorption \equiv adhesion (binding) of a species (adsorptive) to an interface (adsorbent)

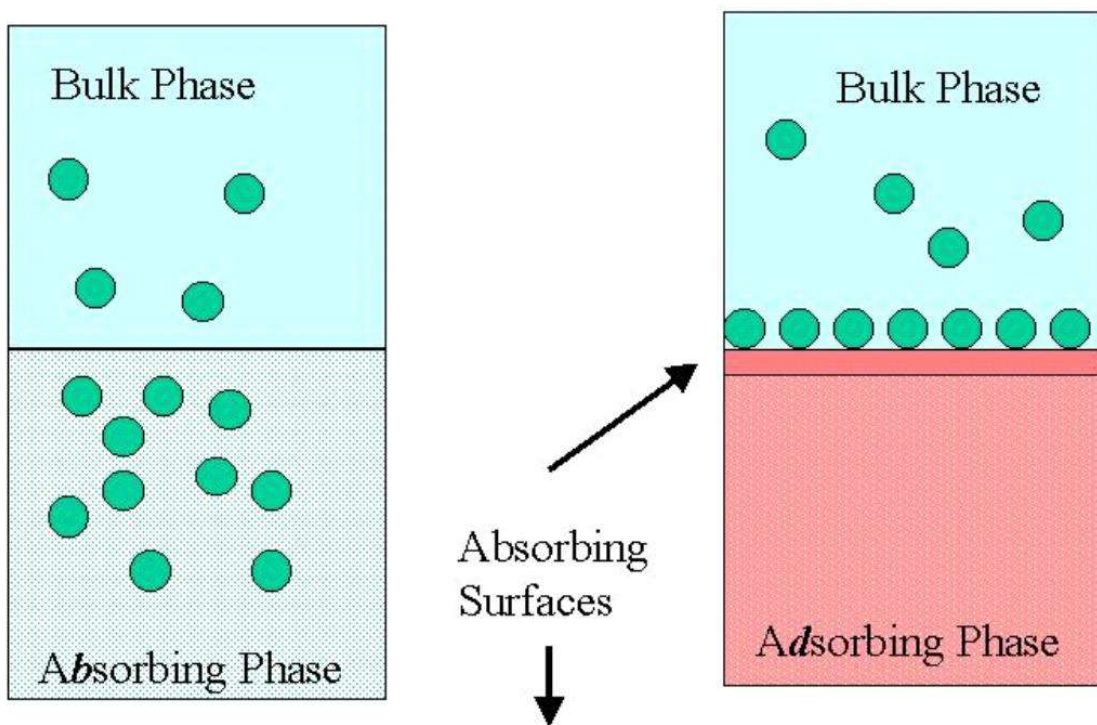


Adsorbent: Substance (usually solid) with an interface where the adsorption occurs

Adsorptive: Gas or Liquid compound that can adsorb at the interface of the solid

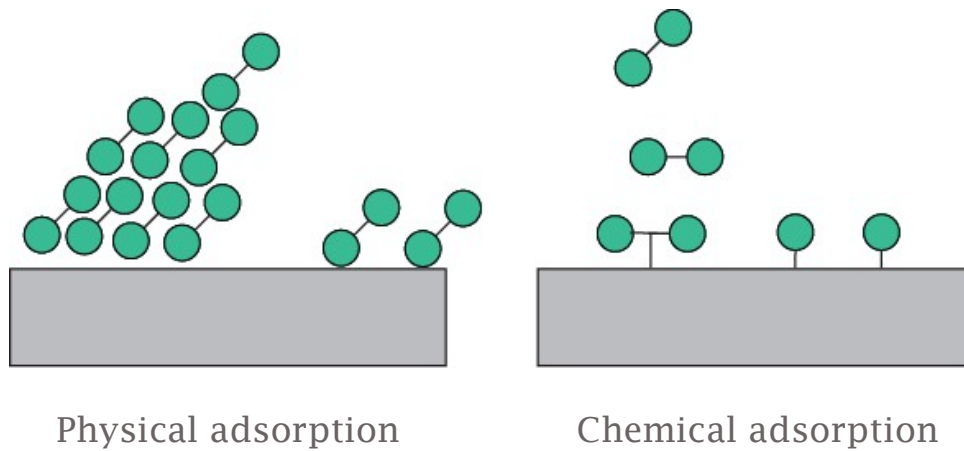
Adsorbate: Substance trapped at the interface

ABSORPTION , ADSORPTION



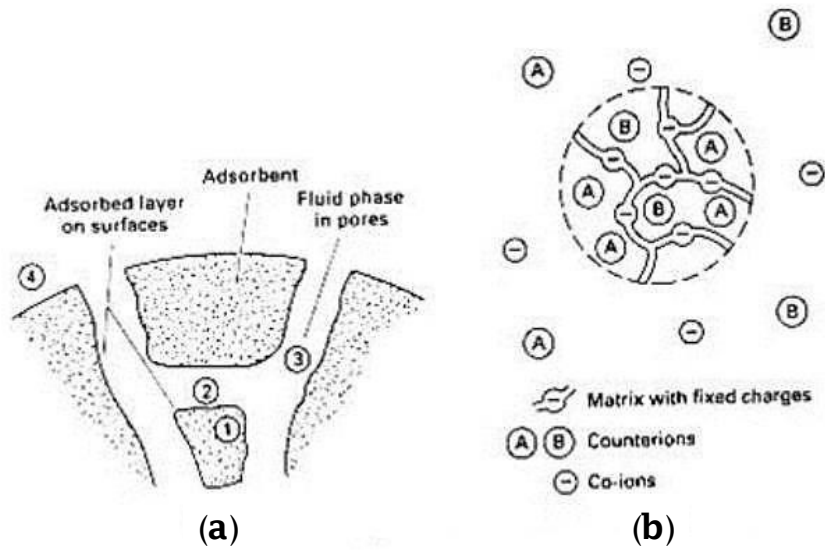
5

Physical Vs. Chemical Adsorption



6

عملیات جداسازی توسط سطح جامد



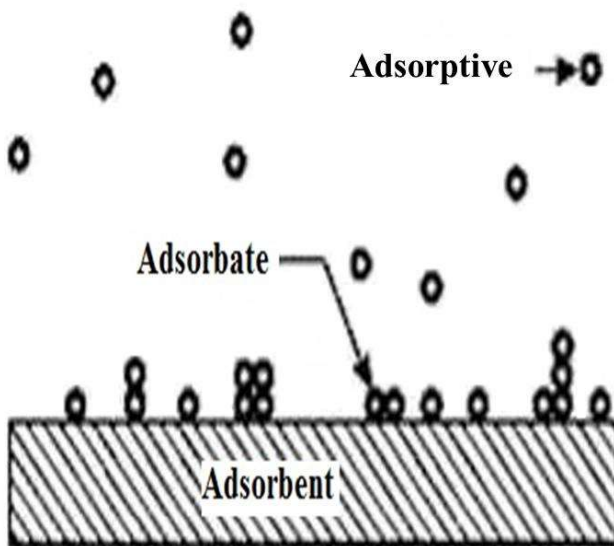
(a) جذب سطحی، (b) تعویض یونی

در فرآیند جذب سطحی:

جاذب: Adsorbent

ماده جذب شده: Adsorbate

مواد معلق: Adsorptive



جذب سطحی (Adsorption)

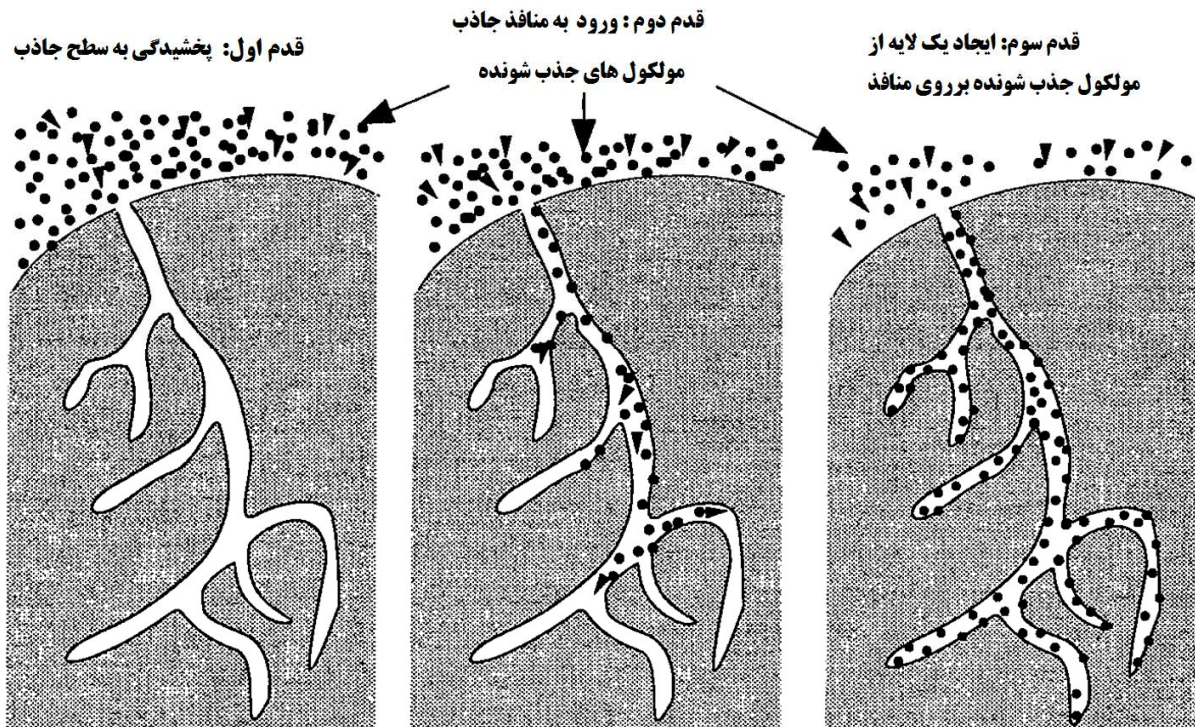
عامل اساسی در سیستم جذب، جاذب است. جاذب پدیدآورنده فناوری جذب سطحی است. در گذشته استفاده از جاذب‌ها بر مبنای سعی و خطا استوار بوده که با انجام آزمایش کیفیت آنها اندازه‌گیری می‌شد، اما امروزه در بررسی‌های انجام شده از لحاظ علمی ساختار منافذ، تخلخل، انرژی و بار سطحی و دیگر پارامترهای یک جاذب را از پیش تعیین می‌کنند و بر مبنای آن جاذب را استفاده می‌کنند. در ساختار مولکولی منظم مقدار جذب افزایش می‌یابد و میزان انتخاب پذیری نیز زیاد می‌شود. امروزه بشر قادر است مواد را در حد نانومتری از هم جدا کند.

9

اساس پدیده جذب سطحی

- پدیده جذب سطحی به خاطر خواص موجود بر روی سطح جامد اتفاق می‌افتد. این خواص دارای دو منشأ می‌باشد.
- (۱) پدیده **discontinuity**: به این مفهوم که خواص سطح جاذب از خواص بقیه جاذب متفاوت است در واقع اتم‌های سطح از اتم‌های توده متفاوت هستند.
- (۲) اتم‌های سطح جامد غیر اشباع (**Unsaturated**) هستند. این پدیده به این مفهوم است که در زیر سطح، اتم‌های جامد با اتم‌های مجاور پیوند سطحی ایجاد کرده است. اما در سطح اتم‌ها از بالا آزاد هستند و توانایی ایجاد پیوند با مولکول‌های دیگر را دارند. از این رو یک حالت تمایل برای رسیدن به حالت اشباع در مولکول‌های سطح وجود دارد. بنابراین خاصیت جذب سطحی در آن‌ها ایجاد می‌شود.

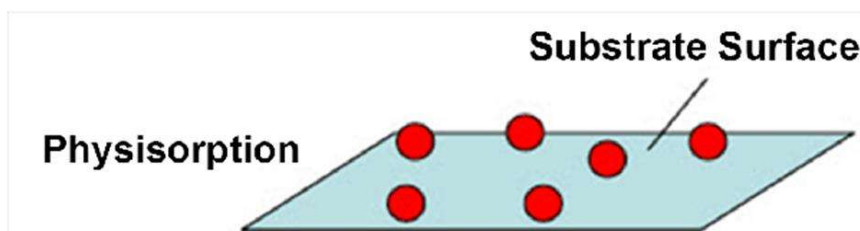
10



انواع جذب سطحی

۱- جذب فیزیکی یا جذب واندروالس (Physical Adsorption):

یک پدیده برگشت پذیر است که نتیجه نیروهای جاذبه بین مولکول‌های جامد و ماده جذب شده است. بین مولکول‌ها انواع نیروهای درونی وجود دارد و یکی از این نیروها، نیروهای واندروالس است. این نیروی بسیار ضعیفی است که دو مولکول را به همدیگر جذب می‌کند، اما این نیرو تبادل الکترون و تشکیل پیوند شیمیایی را شامل نشده و یک نیروی فیزیکی بسیار ضعیف است. برای مثال، وقتی نیروی جاذبه بین یک جامد و یک گاز بیشتر از نیروهای بین مولکول‌های گاز باشد، گاز روی سطح جامد جمع و متراکم می‌شود. ماده جذب شده در شبکه کریستالی جامد نفوذ نمی‌کند و در آن حل نمی‌شود، بلکه در سطح باقی می‌ماند. در هر حال اگر جامد دارای تخلخل و لوله‌های موئین زیادی باشد، ماده جذب شده، در صورتی که جامد را تر کند، به داخل این شکاف‌ها نفوذ نمی‌کند.



۲- جذب شیمیایی یا جذب سطحی فعال شده (Chemical Adsorption)

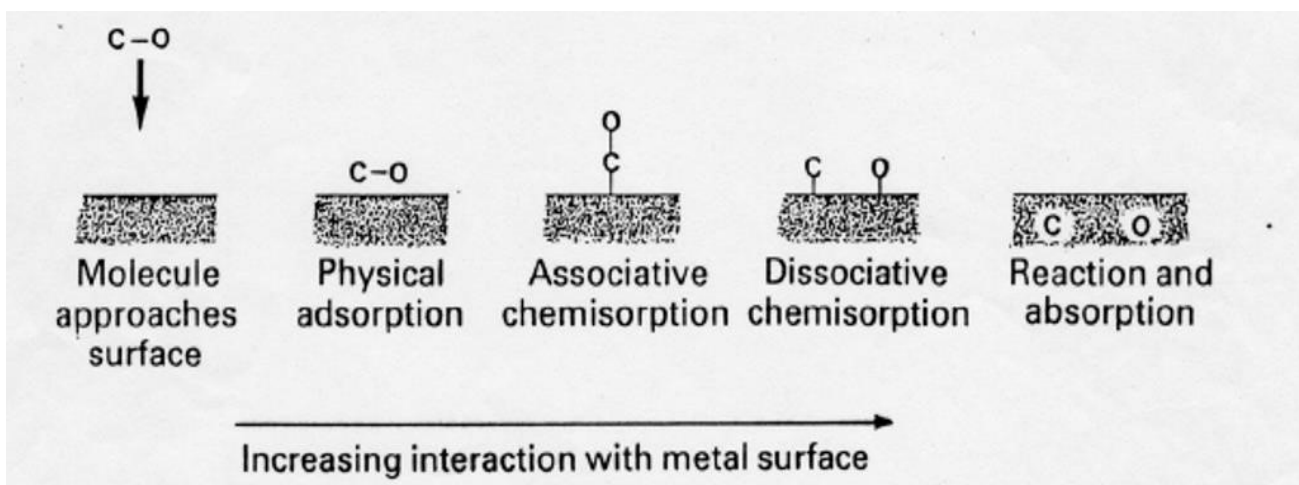
جذب شیمیایی یا جذب سطحی فعال شده نتیجه فعل و انفعالات شیمیایی جامد و ماده جذب شده است. قدرت پیوند شیمیایی حاصل به طور قابل توجهی در حالات مختلف تغییر می کند و شناسایی ترکیبات شیمیایی عملاً مشکل است. ولی نیروهای چسبندگی معمولاً بیشتر از آن چیزی است که در جذب فیزیکی وجود دارد. این پیوند شیمیایی قوی است و حدود ۱۰۰ برابر جذب فیزیکی انرژی جذب دارد. حرارت آزاد شده در جذب شیمیایی معمولاً زیاد و در حدود حرارت یک واکنش شیمیایی است. فرآیند عموماً برگشت ناپذیر است و با دفع و جداسازی اولیه ماده جذب شده، تغییر شیمیایی در آن مشاهده می شود.

جذب شیمیایی

دو نوع جذب شیمیایی وجود دارد:

۱- مولکولی : Associative chemical adsorption

۲- تفکیک شده: Dissociative chemical adsorption: بسیار قویتر از جذب شیمیایی مولکولی



انواع مختلف جذب سطحی کربن مونو اکسید بر روی سطح جامد

مقایسه جذب سطحی فیزیکی و جذب سطحی شیمیایی

جذب فیزیکی یا جذب واندروالس (van der Waals adsorption):

پیوند ضعیف مولکولهای سیال به سطح جامد

گرمازا ($\sim 0.1 \text{ Kcal/mole}$)

برگشت پذیر

جذب شیمیایی (Chemisorption):

پیوند شیمیایی قوی

گرمازا (10 Kcal/mole)

برگشت نا پذیر

15

جاذب ها و پدیده جذب سطحی

اکثر جاذب ها موادی بسیار متخلخل هستند و جذب سطحی عمدتاً روی دیواره حفره ها و یا مکان های مشخص در داخل ذره صورت می پذیرد. از آنجا که حفره ها بسیار کوچک هستند، مساحت سطح داخلی چندین مرتبه بزرگتر از مساحت خارجی است و ممکن است به $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ برسد. اختلاف در جرم مولکولی، شکل و یا قطبیت باعث می شود برخی از مولکول ها محکم تر از سایرین روی سطح حفظ شوند یا ممکن است حفره ها کوچکتر از آن باشند که مولکول های درشت تر را بپذیرند، در نتیجه مواد از هم جدا می شوند. در بسیاری از موارد، اجزاء جذب شونده (یا جذب شده) به اندازه کافی محکم نگه داشته می شوند تا جداسازی کامل آن جزء از سیال همراه با جذب بسیار کم سایر اجزا ممکن باشد آنگاه می توان احیاء جاذب را انجام داد تا ماده جذب شده به صورت غلیظ یا تقریباً خالص بدست آید.

16

طبیعت جاذب ها

جامدهای جاذب معمولاً به شکل گرانول مصرف شده و قطر آنها از ۱۲ میلیمتر تا ۵۰ میکرومتر متغیر است. جامدها باید براساس کاربرد و موقعیت مصرف بعضی خواص مهندسی را داشته باشند. آنها باید **مقاومت و سختی** خوبی داشته باشند تا در اثر حمل و نقل و همچنین وزن خود در بستر خرد نشوند. خاصیت جذب جاذبها یک مسئله دیگر است. جذب یک پدیده عمومی است و تمام جامدها، گازها و بخارات را به مقداری جذب می کنند. ولی در اهداف صنعتی فقط برخی از جامدات ظرفیت جذب لازم را دارند. از آنجا که جامدات در خواص مربوط به جذب مواد خاص بسیار اختصاصی و ویژه عمل می کنند، به نظر می رسد که طبیعت شیمیایی جامدات با خواص جذب آنها ارتباط داشته باشد. وجود سطح زیاد در واحد جرم برای جاذبهای مفید ضروری است. در جذب گازی، سطح واقعی، سطح ذرات گرانول نیست بلکه سطح بزرگتری است که داخل سوراخها و یا شکافها را شامل می شود. این سوراخها معمولاً خیلی کوچک هستند و در حدود چند مولکول قطر دارند ولی تعداد زیاد آنها باعث تولید سطح بزرگتری برای جذب می شود.

جاذب ها

- جاذبها با خصوصیات سطح از قبیل **مساحت سطح ویژه** و **قطبیت سطح** شناخته می شوند .
- وجود سطح زیاد در واحد جرم برای جاذب ضروری است .
- جاذبهایی که در صنعت به کار می روند ابعادی ما بین ۵۰ میکرون تا ۱۲۰ میلیمتر دارند .
- جاذب ها بایستی دارای خصوصیات مهندسی باشند .

طراحی آزمایش‌های جذب

▪ یک سیستم جذب متشکل از جاذب و یک سیال ورودی و یک محصول است که از سیستم خارج می‌شود.

▪ فاکتورهایی که در آزمایش جذب تأثیر دارند، عبارتند از:

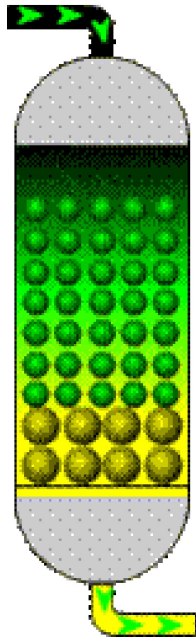
(الف) خصوصیات و مقدار جاذب

(ب) خصوصیات و مقدار جذب شونده

(ج) خصوصیات محیط جذب (از جمله دما، pH محیط)

(د) وجود ترکیبات اضافی در محیط

(ه) زمان فرآیند



19

برخی از پرکاربردترین جاذب‌ها: ۱- کربن فعال

کربن فعال از سوختن برخی مواد از قبیل چوب، زغال سنگ هسته یا پوست بعضی میوه‌ها، استخوان و... به دست می‌آید. این جاذب از دسته غیر قطبی‌ها می‌باشد و تمایل کمی به جذب آب و قدرت بالایی در جذب هیدروکربن‌ها دارد.



Some properties of the activated carbon

Parameter	Value	
	AC1	AC2
Specific surface area (m ² /g)	962.5	956.52
Porous volume (cm ³ /g)	0.312	0.791
Carbon (%)	52.49	49.41
Oxygen (%)	31.3	34.13
Potassium (%)	0.432	8.977
Si (%)	1.739	1.321
Ash content (%)	4.8	2
Iodine number (mg/g)	815.525	735.24

20

برخی از پرکاربردترین جاذب ها:

۲- آلومینای فعال

آلومینای فعال از آلومینیوم اکساید ساخته می شود و در شکل های مختلفی از دانه های کوچک تا دانه های منظم صاف موجود می باشد. این جاذب از دسته قطبی ها می باشد و در میان جاذب های محکم و قوی قرار دارد.

Sample	BET-surface area (m ² /g)	Pore diameter (nm)	Pore volume (cm ³ /g)
Mesoporous Al ₂ O ₃	312	4.2	0.36
Cu-Mn/Al ₂ O ₃	150.9	3.4	0.28



21

برخی از پرکاربردترین جاذب ها:

۳- سیلیکاژل

سیلیکاژل یا اکسید سیلیسیوم یک جسم پرمفد گرانول بوده، از واکنش شیمیایی بین سیلیکات سدیم (شیشه مایع) و اسید سولفوریک ساخته می شود. این جاذب هم از دسته قطبی ها است. سیلیکاژل از نظر ساختاری بدون شکل است ولی از نظر ظاهری شبیه دانه های کریستال به نظر می آید. سیلیکاژل یک جاذب بی بو، بی مزه و غیر سمی می باشد.

pH	BET surface area (m ² /g)	BJH desorption values		
		Surface area (m ² /g)	Pore volume (cc/g)	Average pore radius (°)
2	477.8	150.4	0.2	17.7
6	316.4	347.7	0.4	24.9
8	179.9	175.4	0.3	29.9



22

برخی از پرکاربردترین جاذب ها:

۴- غربال های مولکولی

غربال های مولکولی از لحاظ شیمیایی شبیه به آلومینا بوده و دارای حفره‌هایی یکسان می باشد، در حالی که آلومینا دارای حفره‌هایی با اندازه و شکل متفاوت است.

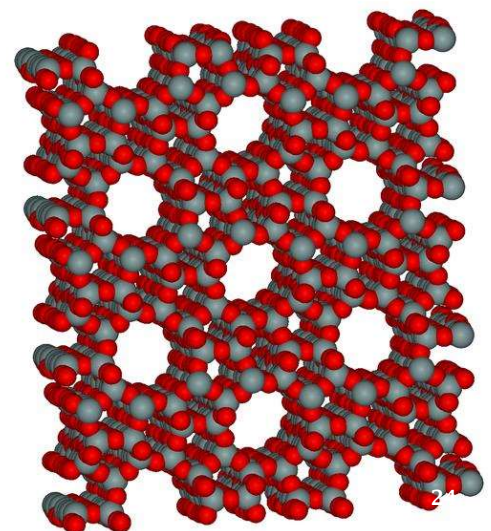


23

برخی از پرکاربردترین جاذب ها:

۵- زئولیتها

از سیلیکات‌های آبدار نوع داربستی شمرده می‌شوند و به صورت شبکه کریستالی شامل اکسیژن و آلومینیوم یا سیلیس هستند که به صورت ساختمانی چهار بعدی درآمده اند. قابلیت تعویض یونی زئولیت‌ها بسیار زیاد است.



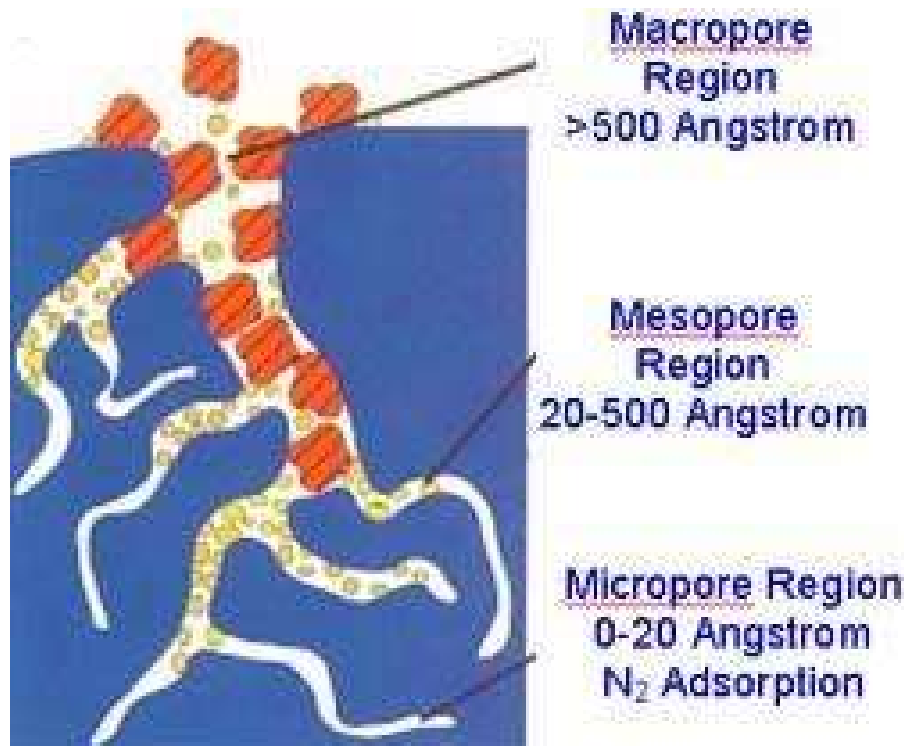
انواع سیستمهای جذب

1. پیمانه ای (Slurry)

2. ستونی (Column)

- در آزمایش‌های پیمانه‌ای جذب به صورت پودر است، با محلول مخلوط شده و پس از انجام عمل جذب، جذب فیلتر می‌شود. مزایای آن عبارتند از: ۱- استفاده از مقدار دلخواه جذب برای رسیدن به غلظت مورد نظر، ۲- جذب به صورت انتخابی است، ۳- سرمایه گذاری اولیه کمتر است. ۴- به شیوه های مختلف قابل اجرا هستند.
- سیستم‌های پیمانه‌ای بسیار ساده هستند و در مقیاس تجاری و بزرگ اجرا نمی‌شوند. از این روش بیشتر برای ایده گرفتن از اطلاعات جذب جهت طراحی‌های دیگر استفاده می‌شود.
- در آزمایش‌های ستونی سیال با جذب درون یک ستون تماس دارند و جذب به صورت گرانول است. یک عیب سیستم‌های ستونی این است که اگر سیال ورودی دارای مواد معلق زیادی باشد، باعث ایجاد انسداد در ستون و افت فشار می‌شود.

25



26

Physical Vs. Chemical Adsorption

Physical Adsorption (Physisorption)

- no barrier (not activated)
- fast
- vdW/dipole interactions
- weak (<0.4 eV)
- reversible
- surface symmetry insensitive
- may form multilayers

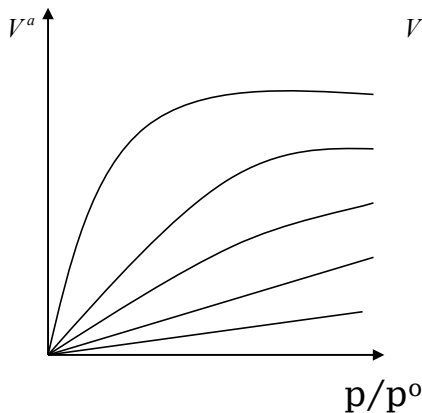
Chemical Adsorption (Chemisorption)

- may have barrier
- variable uptake kinetics
- covalent/metallic/ionic
- strong (>0.4 eV)
- may be dissociative
- often irreversible
- surface symmetry specific
- limited to monolayer

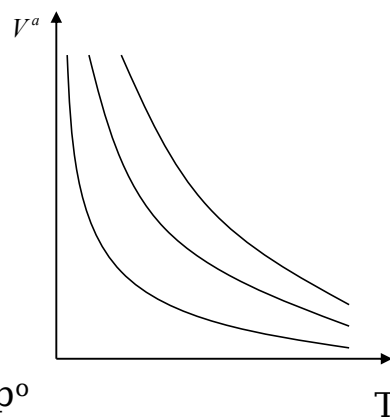
27

Physical adsorption

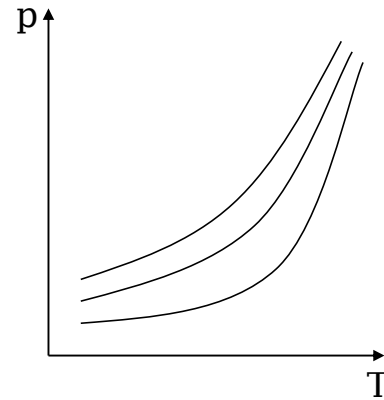
Isotherm: $T = \text{const.}$



Isobar: $p = \text{const.}$



Isochore: $\frac{V^a}{m^s} = \text{const.}$

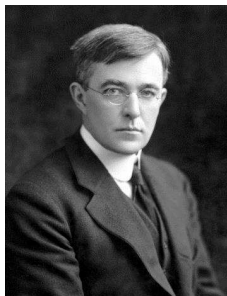


Adsorption Isotherm

Plot of the adsorption isotherm: Measure of the amount of gas adsorbed for different increasing values of p/p^0 until saturation ($p/p^0=1$).



Isotherm models:



Langmuir Model 1916

Determination of the monolayer volume

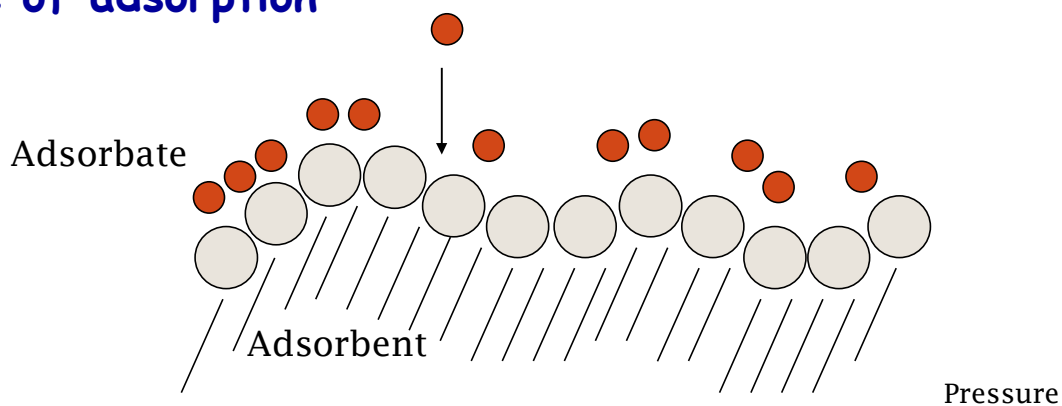
Assumptions and Limitations

1. Adsorption does not proceed beyond monolayer coverage
2. All Adsorption sites are equivalent, and the surface is completely uniform
3. Adsorption to a given adsorption site is independent of the surface coverage (No lateral interactions between adsorbate molecules)
4. No surface diffusion among localized adsorbate molecules
5. Completely reversible adsorption

29

Langmuir Model

Rate of adsorption



The rate of adsorption r_{ads} is then:

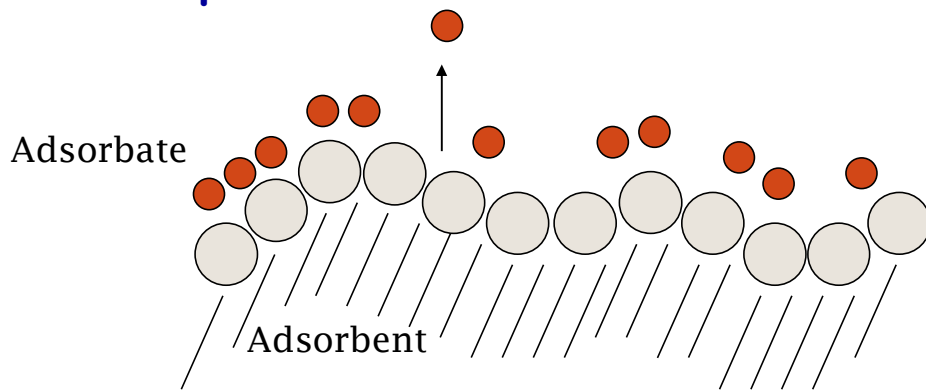
$$r_{ads} = k_{ads} (1-\theta) p$$

with $\theta = \frac{\text{No. of molecules adsorbed onto surface}}{\text{No. of molecules adsorbed at monolayer coverage}} = \frac{V^a}{V_m^a}$

30

Langmuir Model

Rate of desorption



The rate of desorption r_{des} is then:

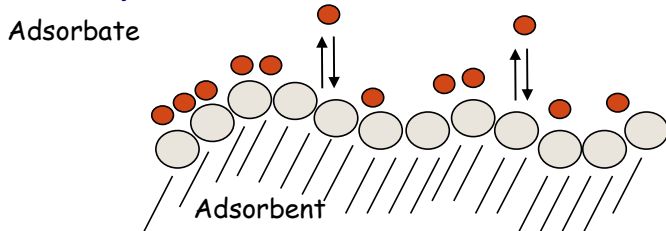
$$r_{des} = k_{des} \theta$$

with $\theta = \frac{\text{No. of molecules adsorbed onto surface}}{\text{No. of molecules adsorbed at monolayer coverage}} = \frac{V^a}{V_m^a}$

What happens at equilibrium?

Langmuir Model

At Equilibrium, two rates are equal:

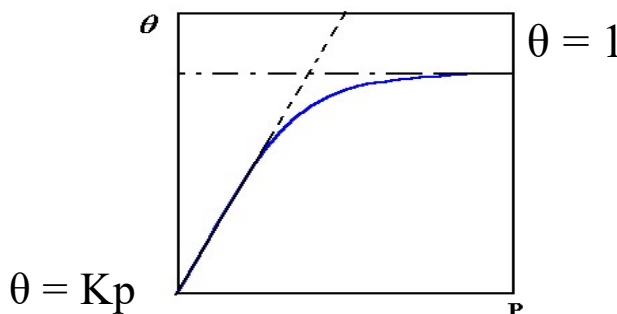


$$r_{ads} = r_{des}$$

Yielding: $k_{ads} (1-\theta) p = k_{des} \theta$

$$\theta = \frac{pk_{ads}}{k_{des} + pk_{ads}}$$

If we define $K = \frac{k_a}{k_d}$ and, after transformation we get:



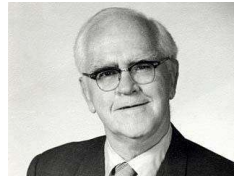
$$\theta = \frac{Kp}{1 + Kp} \quad \text{The Langmuir isotherm}$$

Isotherm models:



Stephen Brunauer

BET Model: 1938



Paul H. Emmett

Edward Teller



Assumptions and limitations

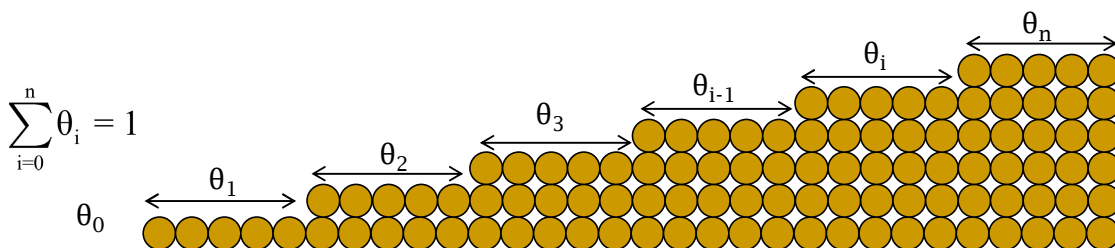
1. All adsorption sites have the same energy (homogeneous surface).
2. No lateral interactions between adsorbate molecules.
3. The evaporation rate on a layer is equal to the condensation rate on the previous layer.
4. The surface is covered by 0, 1, 2, ..., i, n layers; molecules occupy a fraction of surface $\theta_0, \theta_1, \theta_2, \dots, \theta_i, \theta_n$.

33

BET Model

The surface is covered by 0, 1, 2, I, n layers

Molecules occupy a surface fraction $\theta_0, \theta_1, \theta_2, \theta_i, \theta_n$



BET equation :

$$\frac{\frac{p}{p^0}}{V^a \left(1 - \frac{p}{p^0}\right)} = \frac{1}{V_m^a C} + \frac{C-1}{V_m^a C} \frac{p}{p^0}$$

34

Adsorption On Solid Surface

Summary of adsorption isotherms

Name	Isotherm equation	Application	Note
Langmuir	$\theta = \frac{C_s}{C_\infty} = \frac{B_0 P}{1 + B_0 P}$	Chemisorption and physisorption	Useful in analysis of reaction mechanism
Temkin	$\theta = c_1 \ln(c_2 P)$ $\theta = c_1 p^{1/c_2}$	Chemisorption	Chemisorption
Freundlich	$\frac{P/P_0}{V(1-P/P_0)} = \frac{1}{cV_m} + \frac{c-1}{cV_m} (P/P_0)$	Chemisorption and physisorption	Easy to fit adsorption data
BET		Multilayer physisorption	Useful in surface area determination

35

Isotherm models:

Determination of the morphology of a material : Characterization of its surface

related to its extension → **specific area**

related to its form → **porosity, pores volume...**

The **specific surface area** is the accessible internal and external surface to an adsorptive for 1 gram of solid.

$$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$$

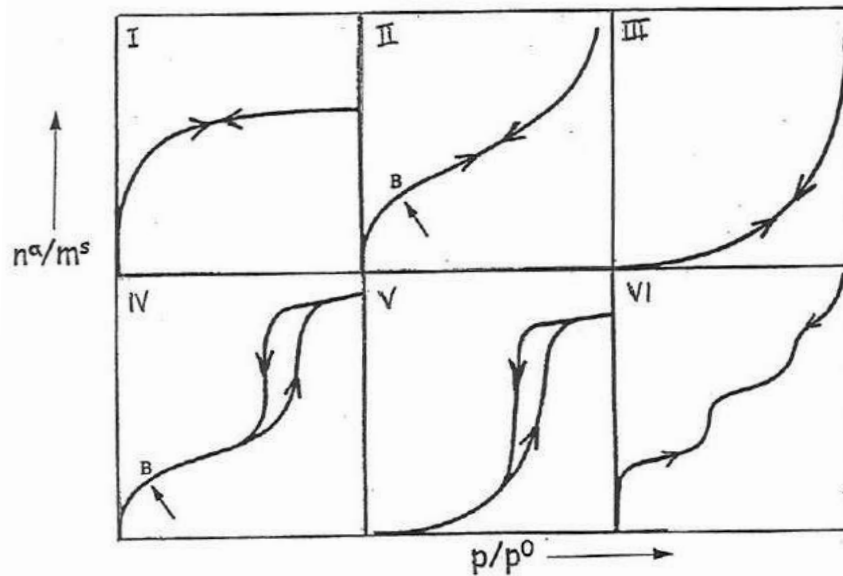
The measure of the **total pore volume** gives the volume of the accessible pores from the adsorbed quantity for 1 gram of solid.

$$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$$

36

Isotherms classification

The shape of the adsorption-desorption isotherms is characteristic of the texture of the adsorbent (physical bonds).



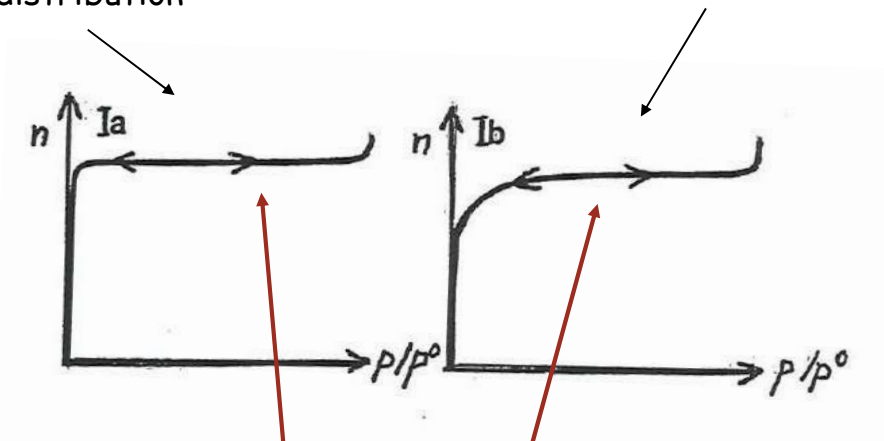
Sing et al., *Pure Appl. Chem.* 1985, 57, 603

37

Type I Isotherms

Small micropores with a narrow distribution

Big micropores



Plateau with a low slope on a large pressure scale



Weak external surface : Negligible adsorption

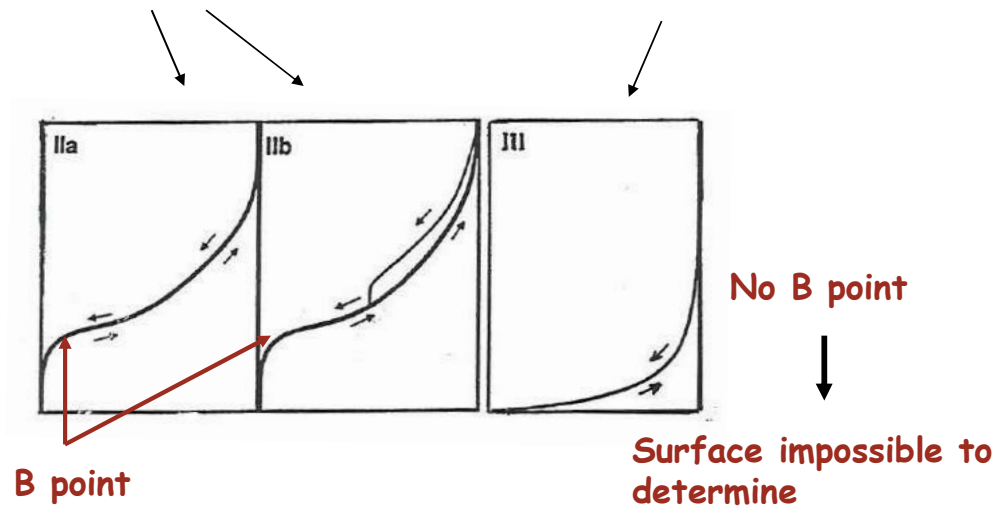
Characteristic of MICROPOROUS Materials

38

Type II and III Isotherms

Adsorption mono-multilayer on an open surface

Very weak adsorbate-adsorbent interactions



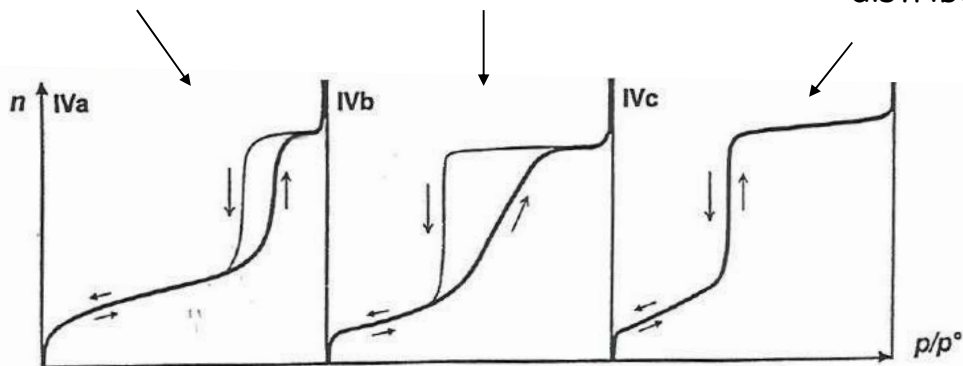
Characteristics of NON POROUS Materials

Type IV Isotherms

Tubular pores, open at both ends

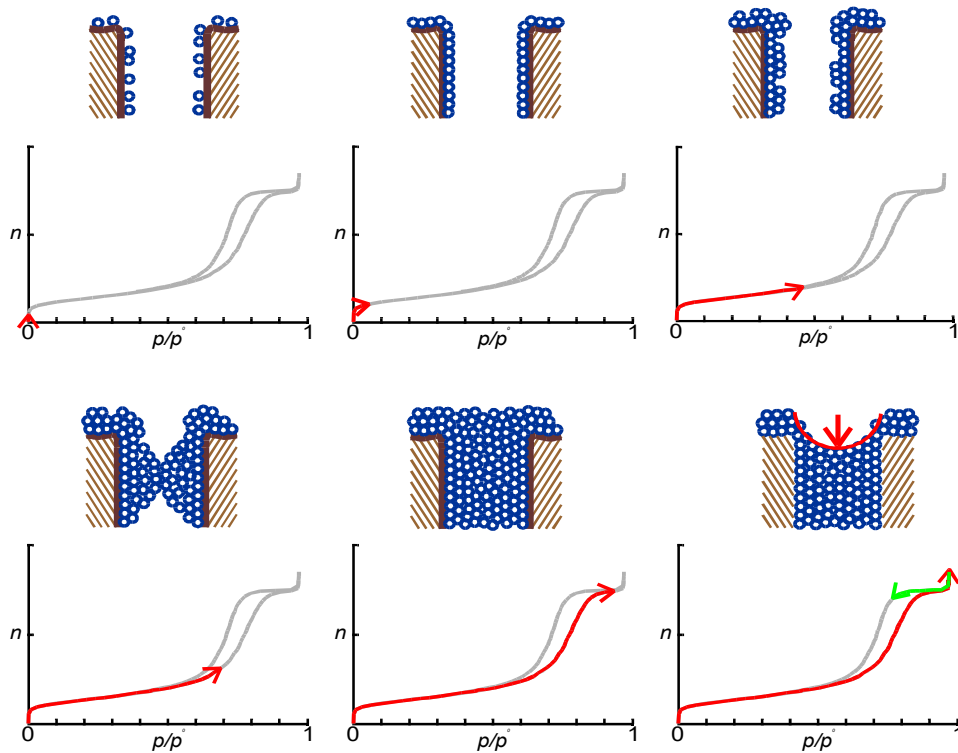
wide pores, narrow apertures

Cylindrical pores, uniform dimension, narrow distribution



Characteristic of MESOPOROUS Materials

Adsorption on mesoporous samples: capillary condensation

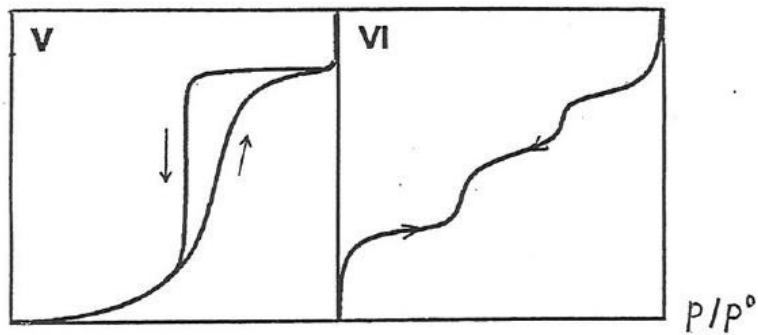


Type V and VI Isotherms

Very weak adsorbate-adsorbent interactions but hysteresis so presence of mesopores

Layer by layer adsorption

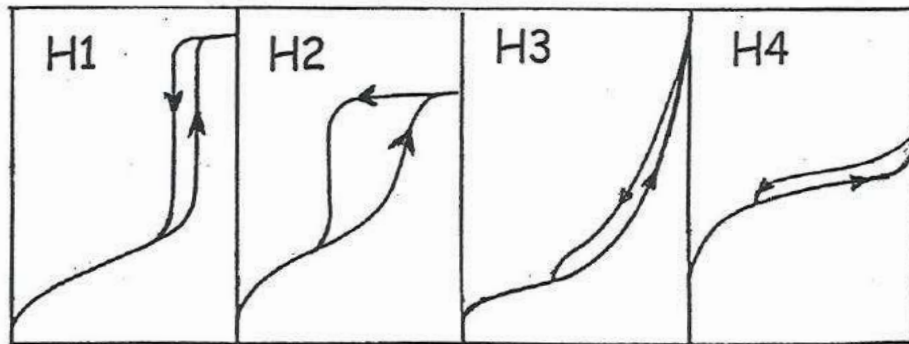
No B point



Hysteresis Attributions

Hysteresis phenomenon between adsorption and desorption is often observed for type IV and V isotherms

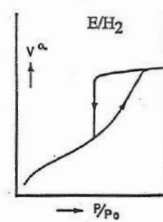
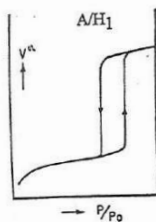
Classification proposed by IUPAC in 1985



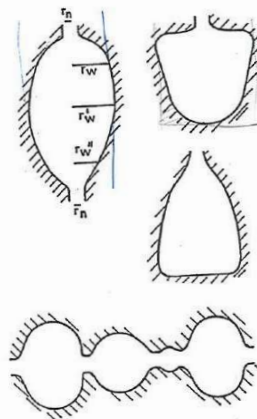
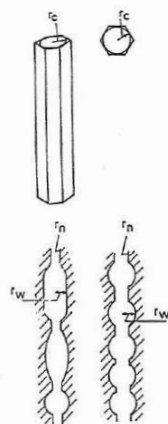
Sing et al., *Pure Appl. Chem.* 1985, 57, 603

43

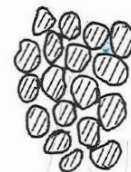
H1 and H2 Types



Tubular pores, open at both ends
Narrow distribution

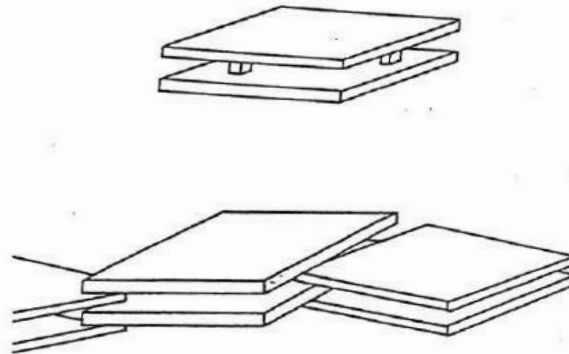
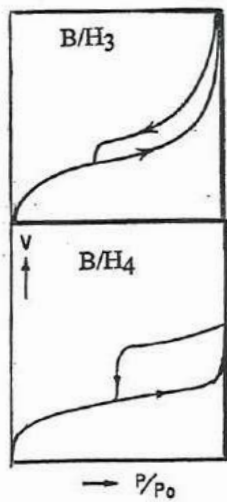


Wide pores
Narrow apertures called neck of bottle or ink bottle



44

H3 and H4 Types

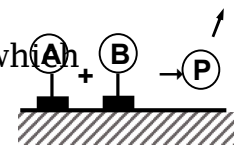


Parallel corrugated platelets (clays)

Mechanism Of Surface Catalysed Reaction

Langmuir-Hinshelwood mechanism

- This mechanism deals with the surface-catalysed reaction in which 2 or more reactants adsorb on surface without dissociation



- The rate of reaction $r_i = k[A][B] = k\theta_A\theta_B$

From Langmuir adsorption isotherm (the case III) we know

- We then have

$$\theta_A = \frac{B_{0,A}P_A}{1 + B_{0,A}P_A + B_{0,B}P_B}$$

$$\theta_B = \frac{B_{0,B}P_B}{1 + B_{0,A}P_A + B_{0,B}P_B}$$

$$r_i = k \left(\frac{B_{0,A}P_A}{1 + B_{0,A}P_A + B_{0,B}P_B} \right) \left(\frac{B_{0,B}P_B}{1 + B_{0,A}P_A + B_{0,B}P_B} \right) = \frac{kB_{0,A}B_{0,B}P_AP_B}{1 + B_{0,A}P_A + B_{0,B}P_B}$$

- When both A and B are weakly adsorbed ($B_{0,A}P_A \ll 1$, $B_{0,B}P_B \ll 1$),

$$r_i = kB_{0,A}B_{0,B}P_AP_B = k'P_AP_B \quad \text{2nd order reaction}$$

- When A is strongly adsorbed ($B_{0,A}P_A \gg 1$) and B weakly adsorbed ($B_{0,B}P_B \ll 1$)

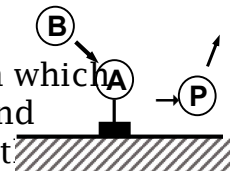
$$r_i = \frac{kB_{0,A}B_{0,B}P_AP_B}{B_{0,A}P_A} = kB_{0,B}P_B = k''P_B$$

1st order w.r.t. B

Mechanism Of Surface Catalysed Reaction

▪ Eley-Rideal mechanism

- This mechanism deals with the surface-catalysed reaction in which one reactant, A, adsorbs on a surface without dissociation and other reactant, B, approaches from the gas phase to react with it.



- The rate of reaction $r_i = k[A][B] = k\theta_A P_B$

From Langmuir adsorption isotherm (the case I) we know $\frac{B_{0,A} P_A}{1 + B_{0,A} P_A}$

- We then have

$$r_i = k \left(\frac{B_{0,A} P_A}{1 + B_{0,A} P_A} \right) P_B = \frac{k B_{0,A} P_A P_B}{1 + B_{0,A} P_A}$$

- When both A is weakly adsorbed or the partial pressure of A is very low ($B_{0,A} P_A \ll 1$),


$$r_i = k B_{0,A} P_A P_B = k' P_A P_B$$

2nd order reaction

- When A is strongly adsorbed or the partial pressure of A is very high ($B_{0,A} P_A \gg 1$)

$$r_i = \frac{k B_{0,A} P_A P_B}{B_{0,A} P_A} = k P_B$$

1st order w.r.t. B

 Any Question?

