Дәріс 14.

Катализ және энергетикадағы адсорбцияның рөлі

Дәрістің жоспары:

1 Гетерогенді катализдегі адсорбцияның орны және беттік құбылыстар
2 Физикалық және химиялық адсорбцияның каталитикалық процестерге әсері
3 Катализаторлардың кеуектілігі, белсенді орталықтары және селективтілігі
4 Энергетикалық технологиялардағы газдарды адсорбциялық бөлу, сақтау және тазарту
5 Адсорбенттерді регенерациялау, энергия тиімділігі және перспективалық материалдар

Адсорбция – газ немесе сұйық фазадағы молекулалардың қатты дене бетінде жинақталу процесі. Катализде бұл құбылыс ерекше маңызға ие, себебі көптеген гетерогенді реакциялар реагент молекулаларының катализатор бетіне келуі, белсенді орталықтарда адсорбциялануы, беттік химиялық түрлердің түзілуі және өнімдердің десорбциялануы арқылы жүреді. Сондықтан адсорбция катализатордың белсенділігіне ғана емес, оның селективтілігіне, улануға төзімділігіне және жұмыс температурасына да тікелей ықпал етеді.

Энергетика саласында адсорбция газ қоспаларын бөлу, сутек пен метанды сақтау, көмірқышқыл газын ұстау, отындық газдарды тазарту, сондай-ақ төмен потенциалды жылуды жинақтау мен қайта пайдалануда қолданылады. Бұл технологиялардың тиімділігі адсорбенттің меншікті бет ауданына, кеуек өлшемдерінің таралуына, бет химиясына, адсорбция жылуына, селективтілігіне және регенерацияға қажет энергияға байланысты.

Гетерогенді катализдегі адсорбцияның негізгі рөлі

Гетерогенді катализаторда реакция қатты дене мен газ немесе сұйық фаза шекарасында жүреді. Реагент молекуласы алдымен катализатор түйіршігіне тасымалданады, сыртқы бетке және кеуектерге диффузияланады, белсенді орталыққа адсорбцияланады, содан кейін беттік реакцияға қатысады. Түзілген өнім беттен десорбцияланып, көлемдік фазаға қайтады. Осы сатылардың кез келгені жалпы процестің жылдамдығын шектеуі мүмкін.

Адсорбция молекуланы катализатор бетінде белгілі бір геометриялық күйде ұстап, химиялық байланыстардың әлсіреуіне немесе қайта бөлінуіне жағдай жасайды. Металл катализаторларда H_2, CO, көмірсутектер және оттекқұрамды молекулалар бет атомдарымен әрекеттесіп, диссоциацияланған немесе молекулалық адсорбаттар түзе алады. Қышқылдық катализаторларда, мысалы цеолиттерде, молекулалар Бренстед немесе Льюис қышқылдық орталықтарымен байланысады. Осыдан каталитикалық түрленудің бағыты мен өнімдердің таралуы анықталады.



Сурет 14.1 – Гетерогенді катализдегі адсорбция, беттік реакция және десорбция сатылары

Физикалық және химиялық адсорбция

Физикалық адсорбция әлсіз Ван-дер-Ваальс күштерімен анықталады және әдетте қайтымды болады. Ол төмен немесе орташа температураларда айқын байқалады және молекуланың электрондық құрылымын елеулі өзгертпейді. Химиялық адсорбция кезінде адсорбат пен бет арасында химиялық байланыс түзіледі; оның жылулық әсері жоғарырақ және ол каталитикалық реакциялардың тікелей бастапқы сатысы бола алады. Катализ үшін адсорбцияның шамадан тыс әлсіз де, шамадан тыс күшті де болмауы маңызды. Егер молекула бетпен өте әлсіз байланысса, активтену жеткіліксіз болады; тым берік байланысса, белсенді орталықтар адсорбатпен жабылып, өнімнің десорбциясы қиындайды. Бұл қағида каталитикалық белсенділікті түсіндіретін Сабатье принципімен сәйкес келеді.

Сипаттама	Физикалық адсорбция	Химиялық адсорбция	Катализдегі маңызы
Әсерлесу табиғаты	Молекулааралық әлсіз күштер	Химиялық байланыс түзілуі	Белсенді орталықпен әрекеттесу күшін анықтайды
Қайтымдылық	Көбіне оңай қайтымды	Қайтымдылығы төмендеуі мүмкін	Регенерация мен десорбция жағдайына әсер етеді
Температура әсері	Төмен температурада күштірек	Белсендіру тосқауылына тәуелді	Катализатордың жұмыс температурасын анықтауға көмектеседі
Қабат саны	Көпқабатты болуы мүмкін	Көбіне моноқабатты	Белсенді орталықтардың толу дәрежесін сипаттайды
Селективтілік	Салыстырмалы төмен	Бет химиясына күшті тәуелді	Нақты реагентті активтендіруге мүмкіндік береді

Кесте 14.1 – Физикалық және химиялық адсорбцияның салыстырмалы сипаттамасы

Беттік жабылу дәрежесі және адсорбциялық тепе-теңдік

Катализатор бетінің қандай үлесі адсорбатпен жабылғанын θ жабылу дәрежесі арқылы сипаттайды. Қарапайым біркомпонентті жүйе үшін Лэнгмюр моделі белсенді орталықтар саны шектеулі және олардың энергетикалық тұрғыдан ұқсас екенін қабылдайды. Газ фазасы үшін жабылу дәрежесі қысымға келесі тәуелділікпен өрнектеледі:

$$\theta = KP / (1 + KP)$$

мұндағы K – адсорбциялық тепе-теңдік константасы, P – компоненттің парциалдық қысымы. Төмен қысымда θ шамамен KP-ге пропорционал, ал жоғары қысымда бет қанығып, θ бірге жақындайды. Көпкомпонентті жүйеде әртүрлі молекулалар бір белсенді орталық үшін бәсекелеседі. Осы құбылыс каталитикалық селективтіліктің және каталитикалық уланудың маңызды себептерінің бірі болып табылады.

Екі адсорбцияланған реагент бетте реакцияға түсетін жағдайды Лэнгмюр–Хиншелвуд механизмімен түсіндіреді. Ал бір молекула бетте адсорбцияланып, екінші молекула газ немесе сұйық фазадан тікелей онымен әрекеттессе, Эли–Ридил механизмі орын алуы мүмкін. Нақты механизмді анықтау үшін кинетикалық тәуелділіктер, спектроскопиялық бақылаулар және адсорбция деректері бірге қарастырылады.

Катализатордың кеуектілігі және белсенді орталықтардың қолжетімділігі

Катализатордың жоғары меншікті бет ауданы белсенді орталықтардың санын арттыруға мүмкіндік береді, бірақ тек бет ауданының өзі жеткіліксіз. Микрокеуектер молекулалық өлшемге жақын болғанда пішін-селективті әсер береді, ал мезокеуектер ірі молекулалардың ішкі бетке диффузиясын жеңілдетеді. Цеолиттерде кеуек арнасының өлшемі және қышқылдық орталықтардың орналасуы көмірсутектердің крекингі, изомерленуі және алкилденуі сияқты процестерде өнім селективтілігіне әсер етеді. Мезокеуекті оксидтер мен көміртекті материалдар ірі молекулалар үшін қолжетімді бет береді және металл нанобөлшектерін дисперсті күйде ұстап тұратын тасымалдағыш ретінде қолданылады.

Металл катализаторларда бөлшек өлшемі, дисперстілік және металл–тасымалдағыш өзара әсері адсорбция энергиясын өзгертеді. Мысалы, сутектену, гидрогенолиз немесе реформинг реакцияларында реагенттің металға адсорбциясы алғашқы активтену сатысы болып саналады. Қышқылдық және металлдық функцияларды бір материалда біріктіру бифункционалды катализге мүмкіндік береді. Мұндай жүйелерде молекуланың бір орталықтан екіншісіне тасымалдануы және кеуектердегі диффузия да жалпы нәтижеге әсер етеді.

Энергетикадағы адсорбция: газдарды бөлу және тазарту

Энергетикалық ағындарда газдарды бөлу үшін қысымның ауыспалы адсорбциясы (PSA), температураның ауыспалы адсорбциясы (TSA) және вакуумдық адсорбциялық циклдер қолданылады. PSA процесінде жоғары қысымда бір компонент адсорбентте басым ұсталып, қысым төмендетілгенде десорбцияланады.

Бұл тәсіл сутекті көмірсутектерден, CO, CO_2 және басқа қоспалардан тазарту үшін, сондай-ақ ауадан белгілі газдарды бөлу үшін пайдаланылады. TSA циклінде регенерация температураны жоғарылату арқылы жүргізіледі; ол адсорбциясы күшті компоненттер үшін тиімді болуы мүмкін, бірақ жылу беру баяу болғандықтан цикл уақыты ұзарады.

Газ тазартуда адсорбент таңдау кезінде тек жоғары сыйымдылық емес, селективтілік пен жұмыс ылғалдылығы маңызды. Цеолиттер полярлы молекулалар мен CO_2-ге жоғары аффиндік көрсете алады, ал гидрофобты көміртекті адсорбенттер кейбір органикалық булар үшін тиімді. Аминдермен функционалданған қатты сорбенттер CO_2-мен қышқыл-негіздік әрекеттесу арқылы төмен парциалдық қысымдарда да ұстап қалуға бағытталған. MOF материалдарында кеуек химиясын және металл түйіндерін өзгерту арқылы газға аффинділікті мақсатты реттеуге болады.

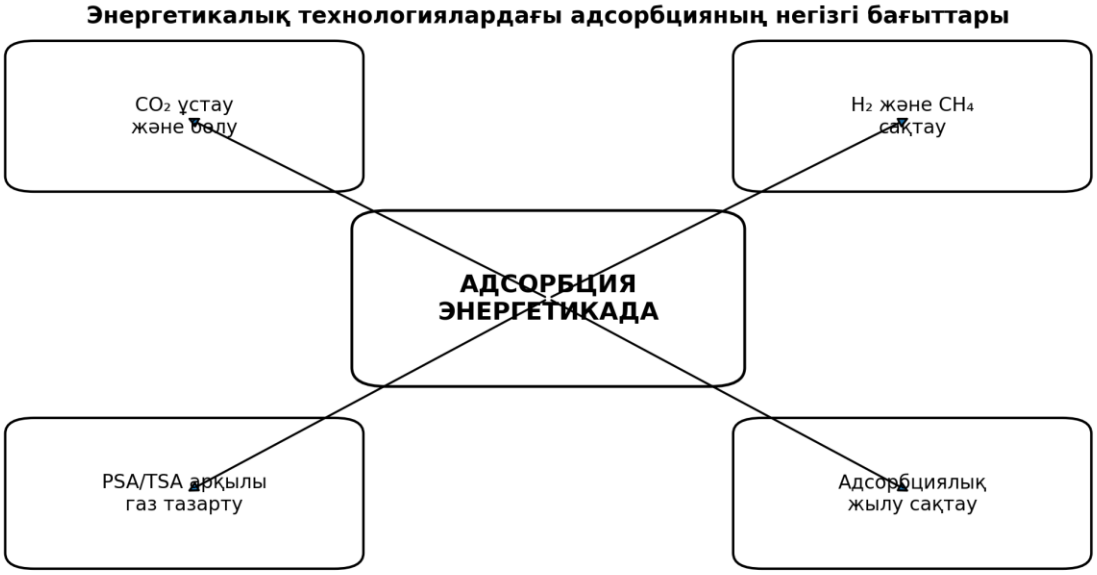
Көмірқышқыл газын ұстау және селективті адсорбция

CO_2-ні түтін газдарынан, табиғи газдан немесе биогаздан бөлу энергетика мен көміртекті басқарудағы маңызды міндеттердің бірі. Посткомбустиондық газдарда CO_2 парциалдық қысымы төмен және су буы болады, сондықтан адсорбент ылғалға төзімді әрі төмен қысымда селективті болуы тиіс. Табиғи газды дайындауда CO_2 мен H_2S-ті метаннан бөлу өнімнің жылу шығару қабілетін және құбырлық талаптарға сәйкестігін арттырады. Адсорбциялық процестің энергия тиімділігі регенерация кезінде қанша жылу немесе қысым өзгерісі қажет болатынымен анықталады.

Газ қоспасындағы екі компонентті бөлу сапасын адсорбциялық селективтілікпен бағалауға болады. Қарапайым түрде ол адсорбциялық фазадағы және газ фазасындағы құрамдардың қатынасына негізделеді:

$$S_(A/B) = (qA / qB) / (yA / yB)$$

мұндағы qA және qB – адсорбенттегі компоненттердің мөлшері, yA және yB – газ фазасындағы үлестері. Селективтілік жоғары болған сайын бөлу жеңілдейді, бірақ нақты цикл өнімділігіне массаалмасу жылдамдығы, түйіршік өлшемі, қысым түсуі және регенерация шарттары да әсер етеді.



Сурет 14.2 – Энергетикалық технологиялардағы адсорбцияның негізгі қолданылу бағыттары

Сутек пен метанды адсорбциялық сақтау

Сутек пен метанды кеуекті материалдарда адсорбциялық сақтау газды тек бос көлемде сығуға қарағанда молекулаларды ішкі бетке жинақтауды көздейді. Белсендірілген көмірлер, көміртекті наноматериалдар, цеолиттер және MOF жүйелері жоғары бет ауданы мен реттелетін кеуектілігіне байланысты зерттеледі. Сутек молекуласының полярланғыштығы төмен болғандықтан бөлме температурасында физикалық адсорбция әлсіз, сондықтан жоғары қысым немесе төмен температура қажет болуы мүмкін. Метан үшін кеуек өлшемі мен бет потенциалын оңтайландыру адсорбциялық сыйымдылықты арттыруға мүмкіндік береді.

Энергетикалық сақтау материалын бағалағанда массалық сыйымдылықпен қатар көлемдік сыйымдылық, төгілмелі тығыздық, циклдік тұрақтылық, жылу бөлу және материал бағасы ескеріледі. Өте жоғары BET бет ауданы әрқашан жоғары көлемдік сақтау қабілетін білдірмейді, себебі тым жеңіл және бос құрылымдардың көлемдік тығыздығы төмен болуы мүмкін. Сондықтан зертханалық көрсеткіштерді практикалық резервуар жағдайларымен бірге бағалау қажет.

Адсорбциялық жылу сақтау және салқындату жүйелері

Адсорбция кезінде жылу бөлінеді, ал десорбция кезінде жылу жұтылады. Осы қайтымды эффект адсорбциялық жылу сорғылары, салқындатқыш қондырғылар және термохимиялық жылу сақтау жүйелерінде пайдаланылады. Жиі қолданылатын жұптарға цеолит–су, силикагель–су, белсендірілген көмір–метанол немесе көмір–аммиак жүйелері жатады. Жылу көзі арқылы адсорбат адсорбенттен десорбцияланып, кейін салқындаған кезде қайта адсорбцияланады және жылу бөледі.

Мұндай жүйелердің артықшылығы – төмен температуралы қалдық жылуды және күн жылуын пайдалануға мүмкіндік беруі. Негізгі шектеулерге адсорбент қабатындағы жылу және масса тасымалының баяулығы, циклдік көлем өзгерістері және жылу алмастырғыш конструкциясының күрделілігі жатады. Сондықтан жоғары адсорбциялық сыйымдылықпен қатар жылуөткізгіштік пен механикалық беріктік те маңызды материалдық параметрлер болып табылады.

Энергетикалық міндет	**Адсорбцияның қызметі**	**Қолданылатын материалдар**	**Негізгі талап**
Сутекті тазарту	Қоспаларды селективті ұстап қалу	Цеолиттер, белсендірілген көмір, оксидтер	Жоғары селективтілік және жылдам цикл
CO_2 ұстау	CO_2-ні газ қоспасынан бөлу	Цеолиттер, аминденген сорбенттер, MOF	Төмен регенерация энергиясы, ылғалға төзімділік
CH_4/H_2 сақтау	Газды кеуек көлемінде тығыз жинақтау	Кеуекті көмір, MOF, цеолиттер	Жоғары массалық және көлемдік сыйымдылық
Табиғи газды тазарту	CO_2, H_2S және су буын бөлу	Молекулалық електер, көмір, функционалды сорбенттер	Селективтілік, химиялық тұрақтылық
Жылу сақтау/салқындату	Адсорбция-десорбция жылуын пайдалану	Цеолит–су, силикагель–су, көмір–метанол	Циклдік тұрақтылық және жақсы жылуалмасу

Кесте 14.2 – Энергетикадағы адсорбциялық технологиялардың мысалдары

Регенерация және энергия тиімділігі

Өнеркәсіптік адсорбциялық процесте адсорбентті бір рет пайдалану экономикалық жағынан тиімсіз. Сондықтан қаныққан материалды қысымды төмендету, температураны көтеру, вакуум қолдану, инертті газбен үрлеу немесе бу арқылы регенерациялайды. Қай әдіс тиімді екені адсорбция күшіне және адсорбаттың қасиетіне байланысты. Әлсіз физикалық адсорбция қысымды өзгерту арқылы оңай қайтымды болуы мүмкін, ал күшті химиялық байланысқан компоненттер жоғары температура немесе реактивтік регенерацияны қажет етеді.

Регенерация энергиясы материалды таңдаудағы шешуші көрсеткіштердің бірі. Адсорбенттің өте күшті байланысуы жоғары сыйымдылық берсе де, десорбция шығынын арттыруы мүмкін. Сондықтан практикалық материалда сыйымдылық, селективтілік, кинетика және регенерация энергиясы арасында тепе-теңдік қажет. Сонымен бірге мыңдаған адсорбция-десорбция циклінен кейін кеуек құрылымының, химиялық құрамының және механикалық беріктігінің сақталуы бағаланады.

Катализ және энергетика үшін перспективалық адсорбенттер

Қазіргі зерттеулер иерархиялық кеуекті материалдарға, функционалданған көмірлерге, цеолит–мезокеуекті композиттерге, тұрақты MOF жүйелеріне және әртүрлі фазаларды біріктіретін гибридті материалдарға бағытталған. Иерархиялық құрылым микрокеуектердегі жоғары селективтілікті мезокеуектердегі жылдам диффузиямен ұштастырады. Катализде бұл қасиет ірі молекулаларды өңдеуде маңызды, ал газ бөлу жүйелерінде массаалмасу кедергісін азайтады.

Материалдарды компьютерлік модельдеу және машиналық оқыту арқылы скрининг жасау да маңызды бағытқа айналды. Үлкен кеуекті материалдар деректер қорынан белгілі газ үшін селективтілігі жоғары кандидаттарды алдын ала таңдап, кейін оларды экспериментте тексеруге болады. Дегенмен өнеркәсіптік қолдану үшін синтездің масштабталуы, бастапқы шикізат бағасы, түйіршіктеу, ылғал мен қоспаларға төзімділік және қауіпсіз кәдеге жарату міндетті түрде есепке алынуы тиіс.

Бағалау критерийі	**Катализ және энергетика үшін маңызы**
Меншікті бет ауданы және кеуек көлемі	Адсорбцияға қолжетімді орындардың жалпы санын анықтайды
Кеуек өлшемдерінің таралуы	Молекулалық елеу, диффузия және пішін-селективтілікке әсер етеді
Адсорбция энергиясы	Байланысу беріктігі мен регенерация шығынын анықтайды
Селективтілік	Қоспадан мақсатты компонентті бөліп алуды немесе нақты реагентті активтендіруді қамтамасыз етеді
Кинетика және массаалмасу	Цикл ұзақтығына, реакция жылдамдығына және аппарат өлшеміне әсер етеді
Термиялық және химиялық тұрақтылық	Жоғары температурада, ылғалды немесе реакциялық ортада құрылымды сақтайды
Циклдік тұрақтылық	Қайта-қайта адсорбция-десорбция немесе реакция циклдерінде қасиеттердің сақталуын көрсетеді
Бағасы және масштабтау мүмкіндігі	Зертханалық материалды өнеркәсіптік технологияға енгізудің орындылығын анықтайды

Кесте 14.3 – Адсорбциялық материалдарды практикалық таңдау критерийлері

Қорытынды

Адсорбция гетерогенді катализдің фундаменттік сатысы және көптеген энергетикалық технологиялардың инженерлік негізі болып табылады. Катализде ол реагенттердің белсенді орталықтармен әрекеттесуін, реакция жылдамдығын және селективтілікті анықтайды. Энергетикада адсорбция газдарды тазарту мен бөлуге, CO_2 ұстауға, сутек пен метанды сақтауға және жылулық энергияны басқаруға мүмкіндік береді. Тиімді технология үшін адсорбенттің жоғары сыйымдылығы ғана емес, оның селективтілігі, диффузиялық қасиеттері, регенерация энергиясы, циклдік

тұрақтылығы және өнеркәсіптік масштабта өндірілу мүмкіндігі бірге бағалануы қажет.

Дәрісті бекіту сұрақтары:

1. Гетерогенді катализдегі адсорбция қандай негізгі сатылардан тұрады?
2. Физикалық және химиялық адсорбцияның айырмашылығы неде?
3. Сабатье принципі каталитикалық белсенділікті қалай түсіндіреді?
4. Лэнгмюр изотермасындағы θ және K шамалары нені білдіреді?
5. Цеолиттердегі кеуек өлшемі каталитикалық селективтілікке қалай әсер етеді?
6. PSA және TSA процестерінің принциптік айырмашылығы неде?
7. CO_2 адсорбциялық ұстауда материалға қандай талаптар қойылады?
8. Сутек пен метанды адсорбциялық сақтауда массалық және көлемдік сыйымдылық не үшін бірге бағаланады?
9. Адсорбциялық жылу сақтау жүйелерінің жұмыс принципін түсіндіріңіз.
10. Адсорбент регенерациясының энергия шығыны не себепті маңызды?

Әдебиеттер:

1. Ruthven D.M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. New York: Wiley, 1984.
2. Thomas W.J., Crittenden B. Adsorption Technology and Design. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1998.
3. Somorjai G.A., Li Y. Introduction to Surface Chemistry and Catalysis. 2nd ed. Wiley, 2010.
4. Ertl G., Knözinger H., Schüth F., Weitkamp J. Handbook of Heterogeneous Catalysis. 2nd ed. Wiley-VCH, 2008.
5. Yang R.T. Gas Separation by Adsorption Processes. Butterworths, 1987.
6. Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K.S.W., Llewellyn P., Maurin G. Adsorption by Powders and Porous Solids. 2nd ed. Academic Press, 2014.