

Тема урока: " Структура и применение промышленных адсорбентов "

1. Задания: сделать конспект занятия по тексту.

Физическую адсорбцию и хемосорбцию можно отличить на основании численного значения теплоты адсорбции. Теплота адсорбции компонентов промышленных газов соизмерима с теплотой их конденсации и не превышает 85-125 кДж/моль. Теплота хемосорбции одного моля вещества достигает нескольких сотен кДж. Хемосорбция, как правило, протекает с небольшой скоростью, это обстоятельство часто используется для ее распознавания. Кроме того, хемосорбция может протекать при высоких температурах, когда физическая адсорбция пренебрежимо мала. При хемосорбции характерным является резкое, скачкообразное изменение поглотительной способности по извлекаемому компоненту при переходе от адсорбента одной химической природы к адсорбенту другой природы. При хемосорбции адсорбированные молекулы не могут перемещаться по поверхности адсорбента, их положение фиксировано, и такая адсорбция называется локализованной. Физическая адсорбция может быть как локализованной, так и не локализованной. Обычно, при повышении температуры молекулы приобретают подвижность, и характер процесса изменяется: локализованная адсорбция переходит в нелокализованную.

Большинство промышленных адсорбентов отличается «ажурной» внутренней структурой, включающей поры различного размера. При этом решающее влияние на адсорбционную способность и скорость поглощения оказывает содержание мелких пор в единице объема или массы адсорбента. В зависимости от размеров поры подразделяют на три типа: микро-, мезо- (переходные) и макропоры.

Микропоры – наиболее мелкие поры, имеют размеры, соизмеримые с размерами адсорбируемых молекул. Суммарный объем промышленных адсорбентов обычно не превышает 0,5 см³/г. Характерной чертой адсорбции в микропорах является существенное повышение энергии адсорбции по сравнению с адсорбцией в более крупных порах. Например, при одинаковом количестве поглощенного n-гексана активным углем с микропорами и макропористой активной сажей энергия адсорбции в первом случае в 1,6 раза больше, чем во втором. В случае поглощения паров (или газов) повышение энергии адсорбции в микропорах приводит к резкому возрастанию адсорбционной способности в области малых равновесных давлений. В таких промышленных адсорбентах, как активированные угли или синтетические цеолиты, размеры микропор соизмеримы с размерами промежутков между порами, образованных веществом адсорбента. Это приводит к тому, что все атомы или молекулы вещества адсорбента находятся во взаимодействии с молекулами адсорбата в микропорах, то есть во всем пространстве микропор существует поле адсорбционных сил. В этом заключается основное отличие адсорбции в микропорах от адсорбции в более крупных порах. Адсорбция в микропорах сводится к объемному заполнению адсорбционного пространства микропор адсорбируемыми молекулами. Основными параметрами микропор являются их объем и обобщенная характеристика их размеров.

Переходные поры. Эффективные радиусы мезопор гораздо больше размеров адсорбируемых молекул. Стенки таких пор образованы очень большим числом атомов или молекул вещества адсорбента. Для этого случая приобретает физический смысл понятие о поверхности раздела фаз, то есть о поверхности пор адсорбента. Обычно поверхность адсорбента относят к единице его массы и пользуются понятием удельной поверхности. Для мезопор действие адсорбционных сил проявляется не во всем их объеме, а только на небольшом расстоянии от стенок. Поэтому на поверхности пор происходит мономолекулярная или полимолекулярная адсорбция паров, то есть образование последовательных адсорбционных слоев, завершающееся заполнением пор по механизму капиллярной конденсации. Основными параметрами переходных пор являются удельная поверхность, объем пор и функция распределения объема пор по размерам. В зависимости от количества пор и их радиусов удельные поверхности мезопористых адсорбентов

могут находиться в интервале от 10 до 500 м²/г. С помощью переходных пор осуществляется подвод вещества к микропорам, и их еще называют транспортными порами.

Макропоры. Их удельная поверхность очень мала от 0,5 до 2 м²/г, вследствие чего адсорбцией на поверхности этих пор можно пренебречь. Объем макропор у активных углей составляет от 0,2 до 0,8 см³/г.

Все адсорбенты в соответствии с преобладающим размером пор делят на три класса: макропористые, мезопористые и микропористые. Некоторые макропористые адсорбенты применяются в хроматографии, где адсорбируются органические вещества, имеющие молекулы большого размера. К переходнопористым адсорбентам принадлежит большое число силикагелей, алюмогелей, алюмосиликатных катализаторов, а также многие виды природных глин, применяемых для удаления относительно крупных молекул из различных жидких сред, например, при очистке масел. Типичными представителями микропористых адсорбентов являются дегидратированные кристаллические алюмосиликаты – цеолиты и некоторые типы активных углей. Подавляющее большинство промышленных адсорбентов, применяемых для очистки газов и рекуперации паров, например, активные угли и силикагели, содержат широкую гамму пор различного размера и относятся к смешанным структурным типам.

Поскольку промышленные адсорбенты отличаются разнообразием пористой структуры, то это и определяет особенности механизма переноса в пористом теле.

- 1) В крупных порах, когда диаметр пор больше средней длины свободного пробега молекул адсорбента, преимущественным видом переноса является нормальная или объемная диффузия.
- 2) При малом размере пор, когда длина свободного пробега молекул намного больше радиуса пор, фактором, определяющим скорость диффузии, становится частота соударений со стенками пор. Такая диффузия называется молекулярной или кнудсеновской. При столкновении адсорбирующихся молекул с поверхностью они некоторый интервал времени фиксируются на активных центрах адсорбента, а после этого, благодаря тепловому движению, удаляются в газовую фазу.
- 3) Если поры по размерам соизмеримы с поглощаемыми молекулами, адсорбционный процесс приобретает активированный характер. По аналогии с представлениями Аррениуса, развитыми для химической реакции, при активированной адсорбции не все молекулы могут проникнуть в поры и быть там поглощенными, а лишь те, которые обладают некоторым избыточным запасом энергии. Этот избыток называют энергией активации.

Значение адсорбции

Адсорбция — всеобщее и повсеместное явление, имеющее место всегда и везде, где есть поверхность раздела между фазами. Наибольшее практическое значение имеет адсорбция [поверхностно-активных веществ](#) и адсорбция примесей из [газа](#) либо жидкости специальными высокоэффективными адсорбентами. В качестве адсорбентов могут выступать разнообразные материалы с высокой удельной поверхностью: пористый [углерод](#) (наиболее распространенная форма — [активированный уголь](#)), [силикагели](#), [цеолиты](#), а также некоторые другие группы природных [минералов](#) и синтетических веществ.

Адсорбция (особенно хемосорбция) имеет также важное значение в гетерогенном [катализе](#).

Установка для проведения адсорбции называется [адсорбер](#).

2. Отчет о выполнении заданий выслать преподавателю на электронную почту: shimakovskaia@mail.ru до 22 марта 2020.