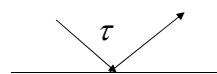
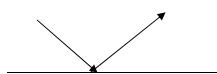


## A felületi folyamatok dinamikája

1

### Mozgékonyság a felületen

energiakülönbség a "kötőhelyek" között  
betöltött–betöltetlen helyek  $\rightarrow \Delta c \rightarrow$  diffúzió?



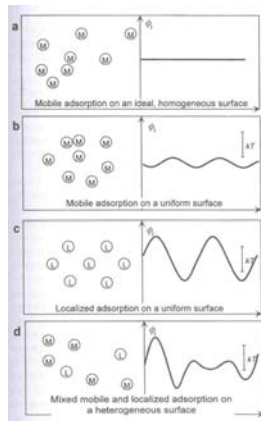
véletlenszerű  
a rezgési energia  $> E_{adsz}$

$$D = D_0 e^{-\frac{E_{diff}}{RT}}$$

**Mitől függhet?**

2

## A felületi mozgékonyaságot befolyásoló tényezők 1



kétdimenziós gáz ?

*nem lokalizált adszorpció*  $E_{diff} \leq kT$

Pl. H<sub>2</sub> fémfelületen (ált. protonként)

*lokalizált adszorpció*

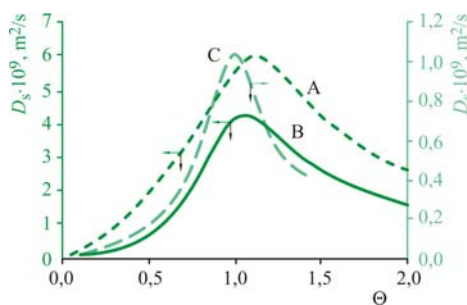
$E_{diff} > kT$  **a diffúzió aktivált**

Nagy adsz. energiájú  
helyek között is lehet kis aktiválási energia

$E_{adsz} = E_{diff}$  is lehet; tipikusan  $E_{diff} = 0,1 \div 0,8 E_{adsz}$

3

## A felületi mozgékonyaságot befolyásoló tényezők



A: argon/szilikagél 89 K  
B: argon/szilikagél 77 K  
C: N<sub>2</sub>/amorf szén 77 K

**anyagi tulajdonság**  
**hőmérséklet**  
**borítottság**

kis  $\Theta$ : random walk  $\tau$  ideig, 2D gáz  
 $\Theta$  nő  $\rightarrow$  folyadék jelleg

~Az adszorpciós energiát  
követi az aktiválási energia

4

## A KEMISZORPCIÓ

5

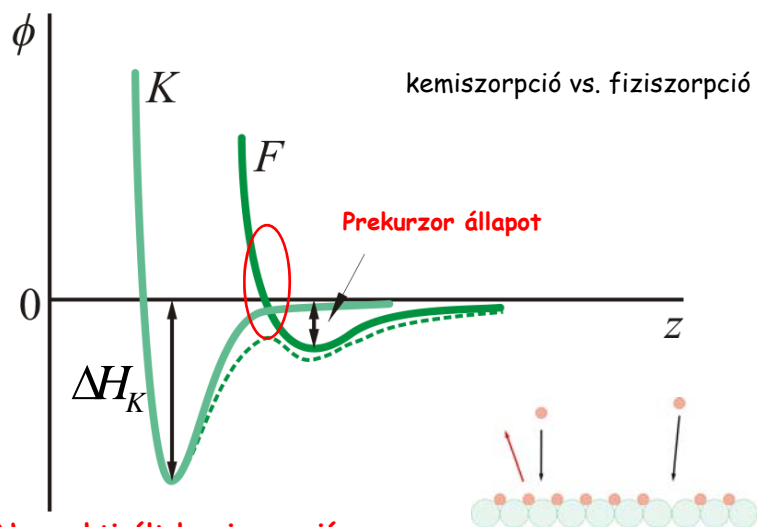
### Fizi- és kemiszorpció összehasonlítása

	Fiziszorpció	Kemiszorpció
Kölcsönhatás	nem specifikus, másodlagos kölcsönhatások	kémiai reakció, elektronsere
Entalpia	tipikusan 5-80 kJ/mol (vö. kondenzációs hő) függ a molekula méretétől és polaritásától	tipikusan 40 - 800 kJ/mol (vö. reakcióhő, kémiai kötésekkel azonos nagyságrend)
Határfelületi réteg vastagsága	lehet többrétegű	egy réteg
Kinetika	gyors, nem aktivált folyamat	változó, gyakran aktiválási energia kell
Hőmérséklettartomány	a gáz forráspontja közelében (pl. Xe < 100 K, CO <sub>2</sub> < 200 K)	nincs hőmérsékleti korlát (a jellemző T az adott kémiai reakciótól függ)
Egyéb	nem-disszociatív, reverzibilis, nincs különbség a kristálytani helyek között	gyakran disszociációval jár irreverzibilis kristálytani pozícióra érzékeny

Kivételek!!!

6

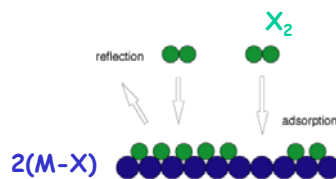
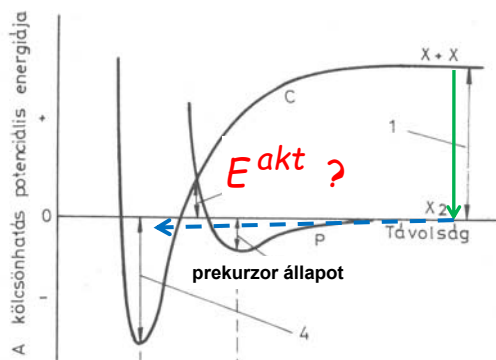
## A kemisorpció



1. Nem-aktivált kemisorpció  
 molekuláris  $O_2$ /szén;  $H_2$ /szén;  $Cl_2$ /szén; etilén/ezüst

$$E_{desz}^{akt} = -\Delta H_K$$

7



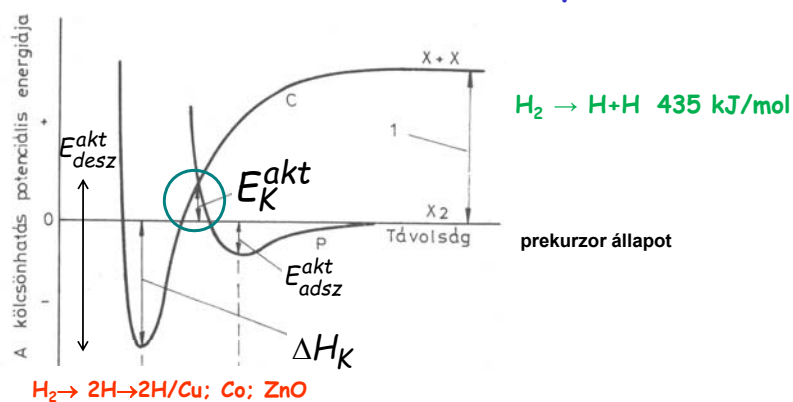
2. Disszociatív kemisorpció

$H_2, Hg_2, O_2$  fémfelületen

a. közvetlen

8

## b) prekursor-közvetített disszociatív adszorpció



↓  
20-40 kJ/mol

$$E_{desz}^{akt} = -\Delta H_K + E_K^{akt}$$

kemi vs fizi: a reakciósebesség nem döntő

$$k = A e^{-\frac{E_{akt}}{RT}}$$

9

## A deszorpció sebessége (elsőrendű)

$$k_d = A e^{-\frac{E_{desz}^{akt}}{RT}} \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_d} = \frac{\ln 2}{A} e^{\frac{E_{desz}^{akt}}{RT}} = \tau_0 e^{\frac{E_{desz}^{akt}}{RT}}$$

tartózkodási idő

$$E_{desz}^{akt}, \text{kJ/mol} \quad \tau_0 = \frac{\ln 2}{A}, \text{s}$$

0,4  $6 \cdot 10^{-14}$

4,0  **$2,7 \cdot 10^{-13}$  tipikus**

40  $1,6 \cdot 10^{-6}$

60  $9 \cdot 10^{-3}$

80 50

100  $3 \cdot 10^5$

120  $2 \cdot 10^9$

$$\tau_0 = f(\Theta)$$

~ borított helyre

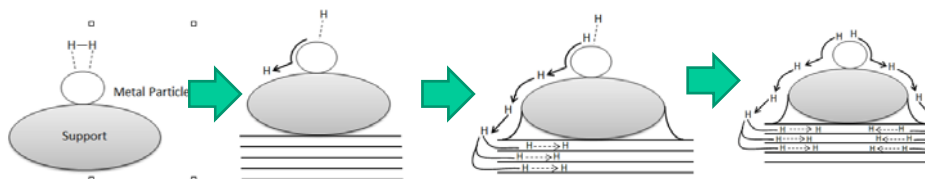
~ szomszéddal laterális kölcsönhatás <sup>10</sup>

### Spillover jelensége

Az adott felületen adszorbeált molekula transzportja egy másik felületre (indirekt adszorpció a hordozóra)

A hidrogén spillover fő lépései:

- 1) A hidrogénmolekula disszociatív kemisorpciója az átmeneti fém katalizátor felületére
- 2) A hidrogénatomok vándorlása a katalizátorról a hordozóra
- 3) A hidrogénatomok diffúziója a hordozó felületén ill. annak belsejében



Heterogén katalízis: hátrány  
Hidrogéntárolás: előny

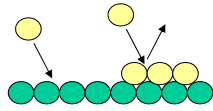
11

## A FELÜLETI REAKCIÓK SEBESSÉGE

12

$$V_{adsz} = \text{ütközések gyakorisága} \cdot \text{megkötődés valószínűsége}$$

mérhető



Az ütközések gyakorisága

$$z = \frac{p}{\sqrt{2\pi mkT}}$$

számítható

$10^{18} - 10^{19}$  felületi fématom/ $m^2$

légkör, 25 °C

$3 \times 10^{27}$  ütközés/ $m^2s$

felületi helyenként

$\sim 10^8$  ütközés/s

13

**S megkötődési valószínűség:**

a felületbe ütköző molekula sebessége hogyan disszipálódik

pl.  $p = f(t)$ -ből, méréssel

$$S = \frac{V_{adsz}}{\text{felületi ütközés gyakorisága}}$$

kinetikus gázelméletből  $z = \frac{p}{\sqrt{2\pi mkT}}$

$S_0$  a potenciálfv-től függ

RT

CO/átmeneti fém

0,1-1

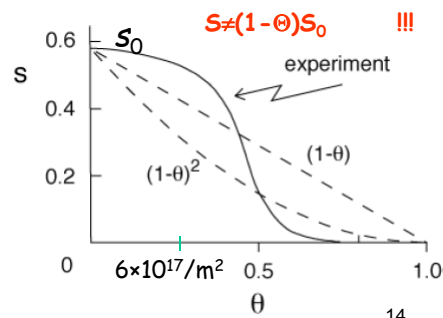
$N_2$ /rénium

$O_2$ /ezüst

<0,01

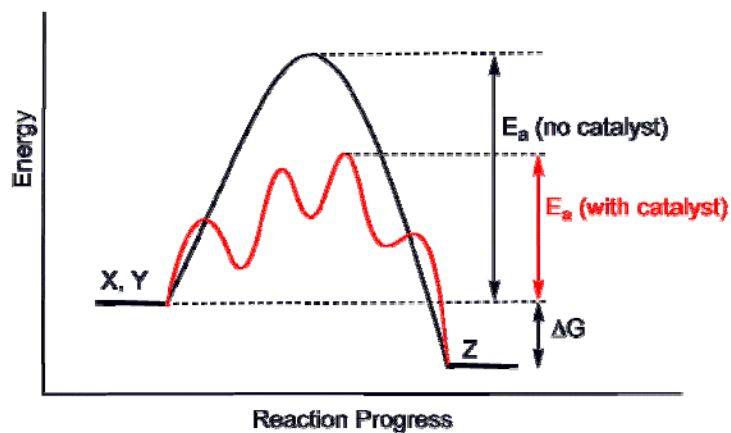
0,0001

kristálysíkok !



14

## Heterogén katalízis



homogén ↔ heterogén  
 v-t befolyásolja, egyensúlyt nem  
 kisebb aktiválási energiájú út

15

## Ipari jelentőség

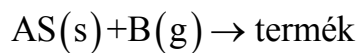
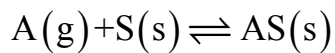
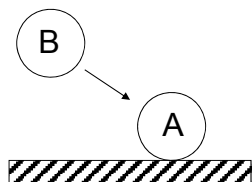
Folyamat	reagensek	katalizátor	termék
ammónia-szintézis (Haber-Bosch)	$N_2 + H_2$	$Al_2O_3$ hordozós vasoxidok	$NH_3$
etilén-oxid szintézis	$C_2H_4 + O_2$	$Al_2O_3$ hordozós ezüst	$C_2H_4O$
kőolaj kéntelenítése	$H_2 + R_2S$	$Al_2O_3$ hordozós Mo-Co	$RH + H_2S$
Olefinpolimerizáció (Ziegler-Natta)	propilén	$MgCl_2$ hordozós $TiCl_3$	polipropilén

16



## Felületi reakciók mechanizmusa

### 1. Eley-Rideal



$$v = kp_B \cdot \Theta_A$$

ha  $\Theta_A = f(p_A)$  Langmuir

$$v = \frac{kKp_A p_B}{1 + Kp_A}$$

1) kis  $p_A$ :  $Kp_A \ll 1$

2) nagy  $p_A$ :  $Kp_A \gg 1$   $v \approx kp_B$

17

### Eley-Rideal mechanizmus, példák

reagensek	katalizátor	termék
$\text{CO}_2 + \text{H}_2(\text{s})$		$\text{H}_2\text{O} + \text{CO}$
$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2(\text{s})$	vas vagy nikkel	$\text{C}_2\text{H}_4$
$2 \text{NH}_3 + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{s})$	platina	$\text{N}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$
$\text{C}_2\text{H}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{s})$		$\text{H}_2\text{COCH}_2$

18

**2. Langmuir - Hinshelwood**

**adszorpció a felületre**  
 $A(g) + S(s) \rightleftharpoons AS(s)$   
 $B(g) + S(s) \rightleftharpoons BS(s)$

**diffúzió a felületen**

**reakció**  
 $AS(s) + BS(s) \rightarrow T(s)$

**deszorpció**  
 $T(s) \rightarrow T(g)$

19

$$\Theta_A + \Theta_B + \Theta_{szabad} = 1$$

$$v = k \cdot \Theta_A \cdot \Theta_B$$

Langmuir  $\Theta_A = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_B p_B}$

$$\Theta_B = \frac{K_B p_B}{1 + K_A p_A + K_B p_B}$$

$$v = \frac{k K_A p_A K_B p_B}{(1 + K_A p_A + K_B p_B)^2} \quad \text{komplex T-függés}$$

20

$$v = \frac{kK_A p_A K_B p_B}{(1 + K_A p_A + K_B p_B)^2}$$

a) mindkét molekula szorpciója gyenge

$$v = kK_A p_A K_B p_B$$

b) B molekula szorpciója gyenge

$$v = \frac{kK_A p_A K_B p_B}{(1 + K_A p_A)^2}$$

c) A molekula szorpciója igen erős

$$v = \frac{kK_B p_B}{1 + K_A p_A}$$

21

### Langmuir - Hinshelwood példák

reagensek	katalizátor	termék
$2 \text{ CO} + \text{O}_2$	platina	$2\text{CO}_2$
$\text{CO} + 2\text{H}_2$	ZnO	$\text{CH}_3\text{OH}$
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	réz	$\text{C}_2\text{H}_6$
$\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2$	platina	$\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$
$\text{C}_2\text{H}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2$	palládium	$\text{CH}_3\text{CHO}$
$\text{CO} + \text{OH}$	platina	$\text{CO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^-$

22