

# Kémiai technológia

Kémiai és Környezeti Folyamatmérnöki Tanszék

Kun Róbert



# A katalízis szerepe a kémiai technológiákban

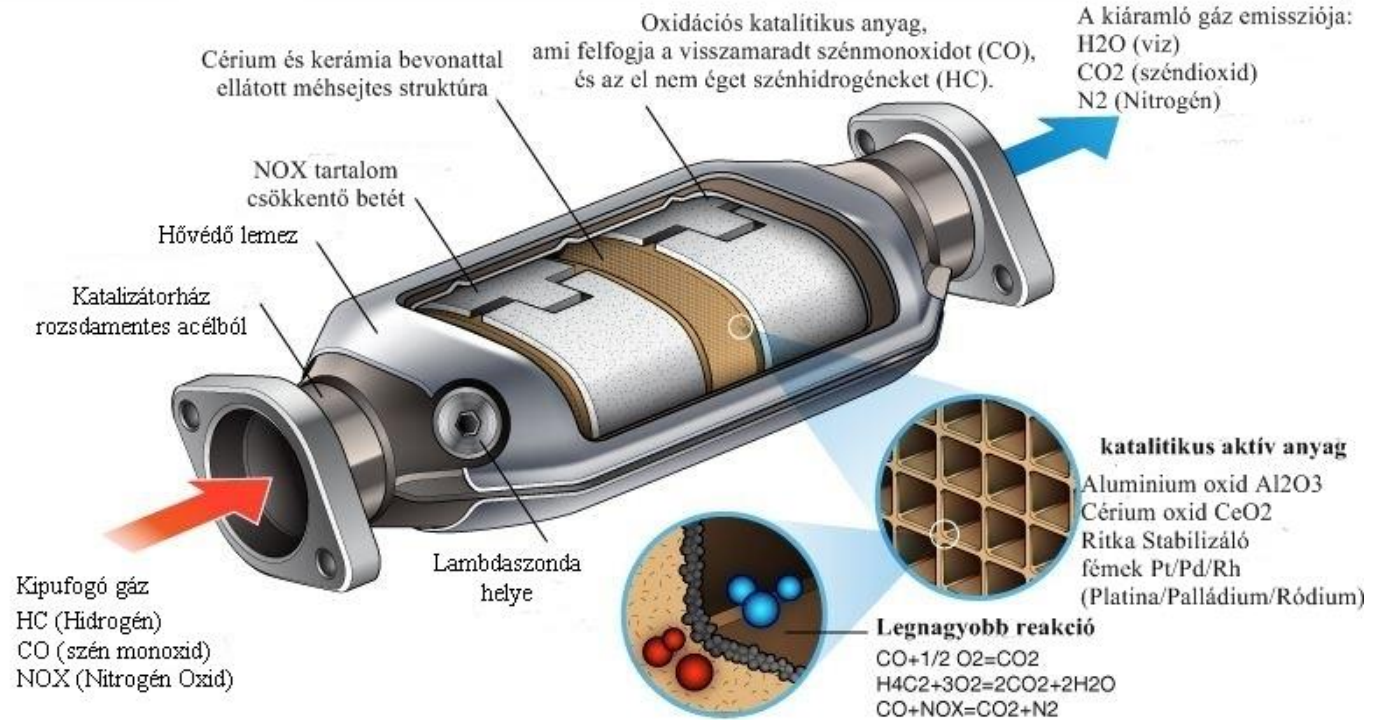
# Katalízis, katalizátorok

## Gépjárművek katalizátorai



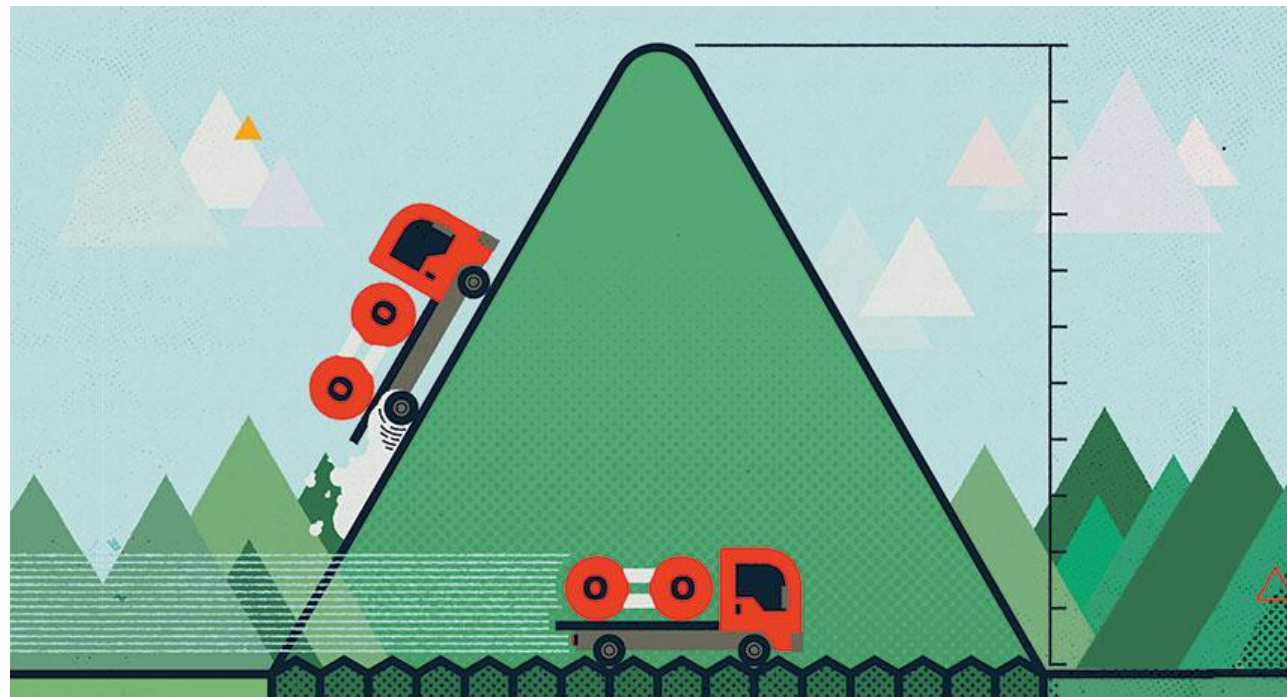
Opel Astra G katalizátora

### Katalizátor szerkezeti felépítése

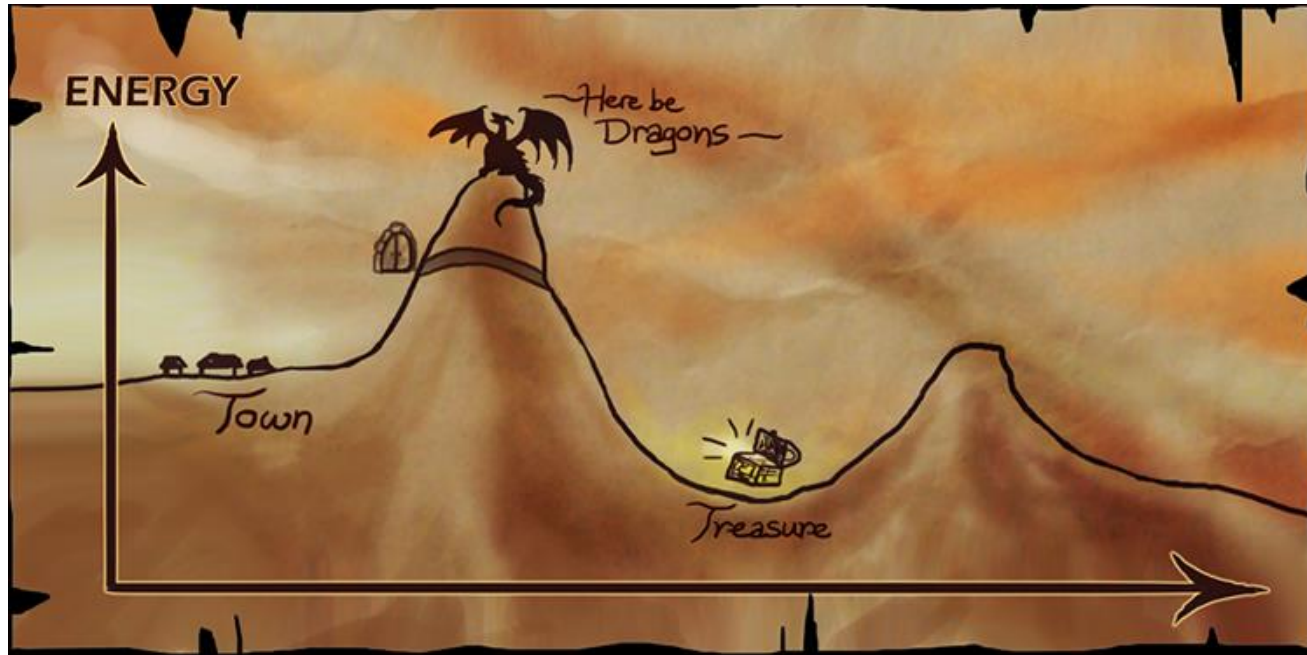


## Katalízis, katalizátorok

- Katalizátor: A reakcióközegben a reakciósebesség megváltozását előidéző anyag, amely nem vesz részt a reakcióban, de módosítja annak irányát vagy sebességét, mindemellett nem jelenik meg a reakció végtermékei között.
- Ha egy reakciónak az aktiválási energiája nagy, akkor csak jelentős energiabefektetéssel (magas hőmérséklet) hajtható végre a reakció.
- A katalizátorok csökkentik a reakció aktiválási energiáját (leggyakrabban úgy, hogy alternatív reakcióutat nyitnak, lehetővé téve a lassú, sebességmeghatározó lépés megkerülését), így azonos hőmérsékleten nagyobb lesz a reakció sebessége.



# Katalízis, katalizátorok

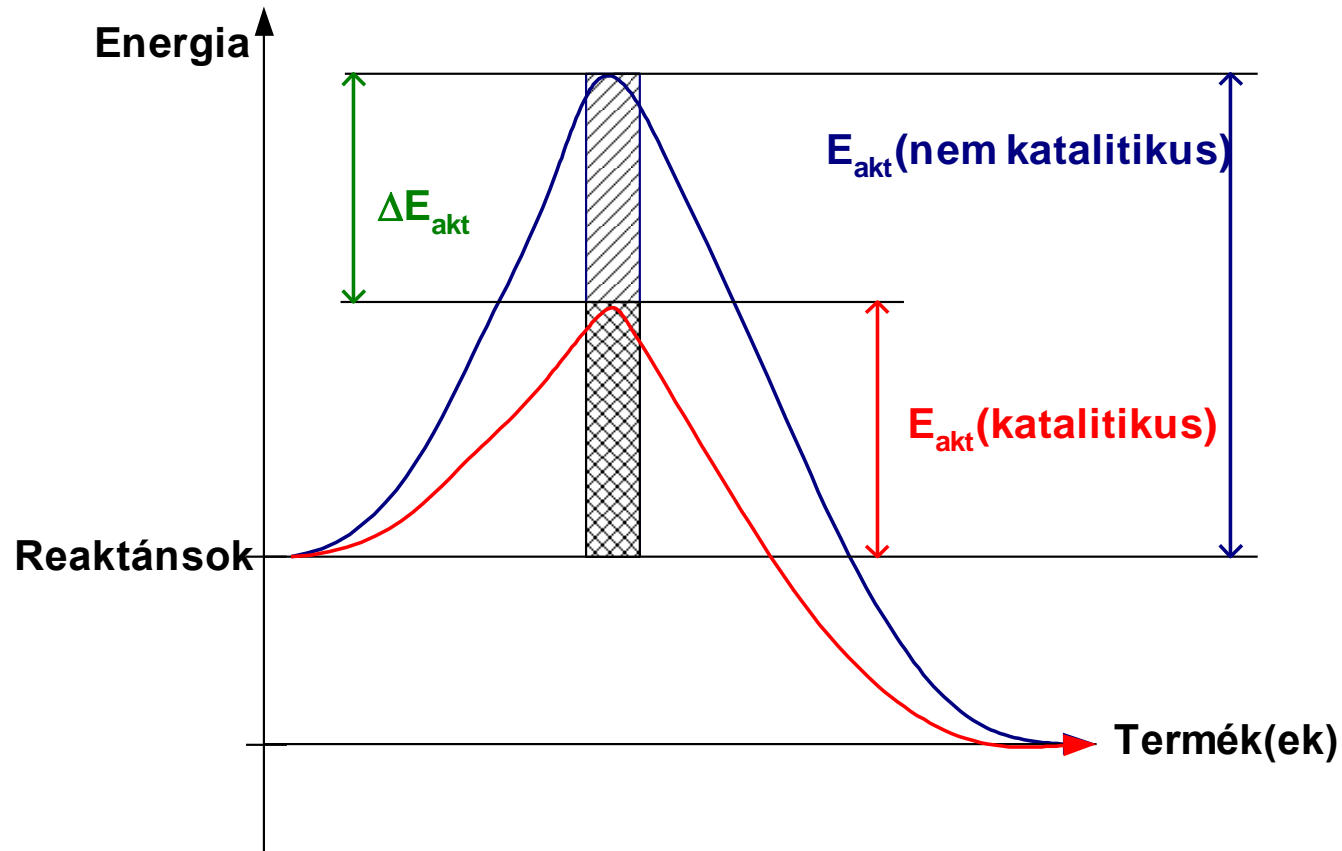


**Catalyst**  
speeds up chemical reactions



# Katalízis, katalizátorok

Energetikai skálán szemlélítve:



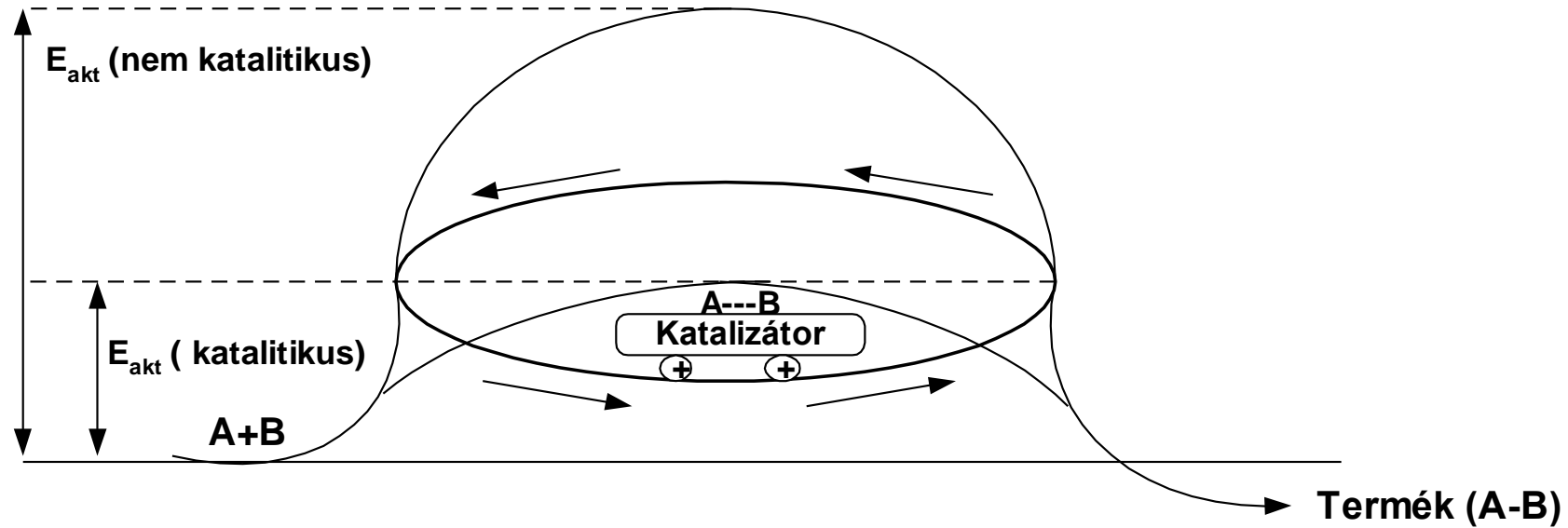
Az **aktivációs energia** ( $E_a$ ) meghatározza a reakció sebességét, minél magasabb a reakció gát, annál lassabb a reakció sebessége. Minél alacsonyabb az aktivációs energia (gát), annál gyorsabb a reakció.

*Arrhenius egyenlet:*

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \text{or} \quad \ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$$

Where:

- $k$  = Chemical Reaction Rate
- $A$  = Pre-exponential Factor
- $E_a$  = Activation Energy
- $R$  = Gas Constant
- $T$  = Temperature in Kelvin



- A katalizátor nem befolyásolja a rendszer egyensúlyi helyzetét, csak a sebességet, amellyel az egyensúly beáll.
- A katalizátor olyan anyag, amely megnöveli valamely kémiai rendszer egyensúlyi helyzetéhez vezető sebességét anélkül, hogy a folyamatban elhasználna.
- A reakciók sebességének határa a molekulák diffúziója.
- A katalízis három fő típusa: homogén katalízis, heterogén katalízis, enzimkatalízis.

# A katalitikus rendszerek osztályozása

## Homogén

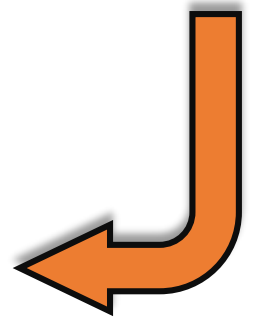


## Heterogén



## Enzim

**Mi kell ahhoz, hogy 100kg cefréből, kiváló pálinka legyen?**

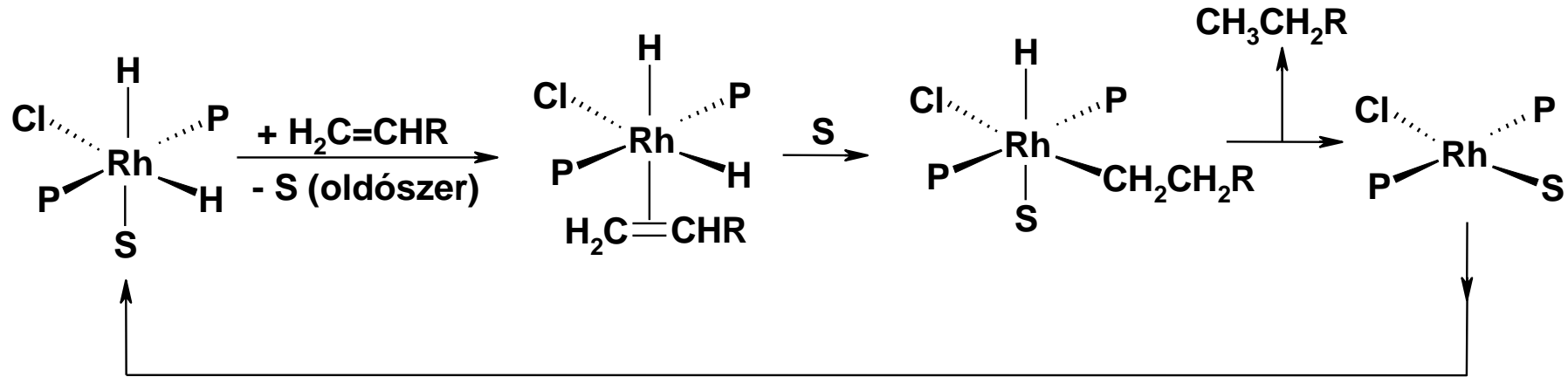




# Homogén katalízis

**A katalizátor és a reaktáns azonos fázisban vannak.**

*(pl.: sav-bázis katalizált folyamatok, átmenetifém-komplex katalizátorok reakciói)*

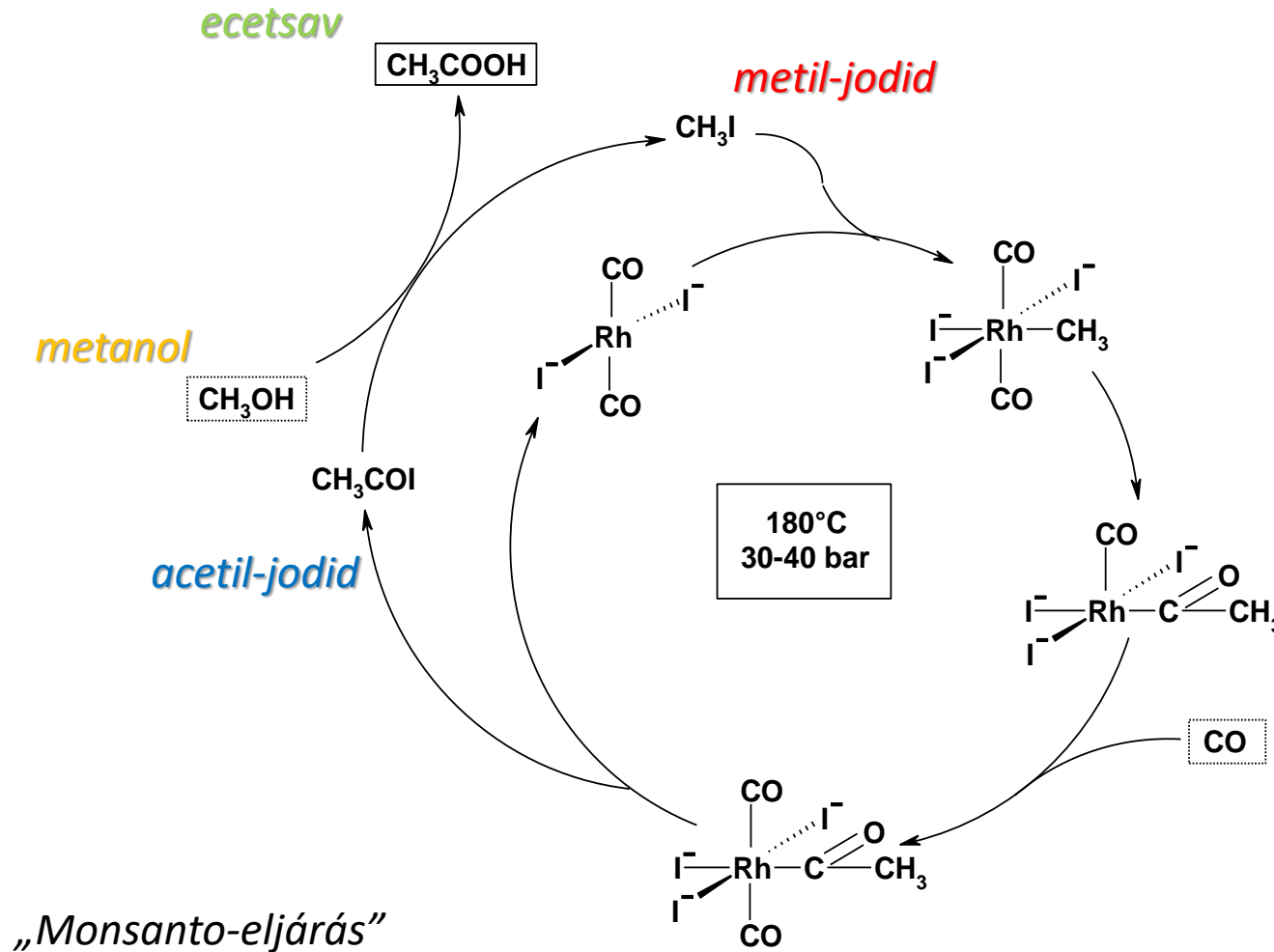


## A katalizátorok jellemzői:

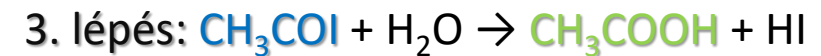
- Jellemzően meghatározott szerkezetű fémkomplexek.
- Előnyük, hogy rendkívül szelektívek.
- Hátrányuk, hogy nehezen visszanyerhetők és drágák.

# Homogén katalízis

## Az ecetsavgyártás katalitikus reakcióköre



A háromlépéses folyamatban metil-jodid is keletkezik. Az acetil-jodidot előállító karbonilezési lépésben katalizátorként általában valamilyen fém-komplexet használnak.

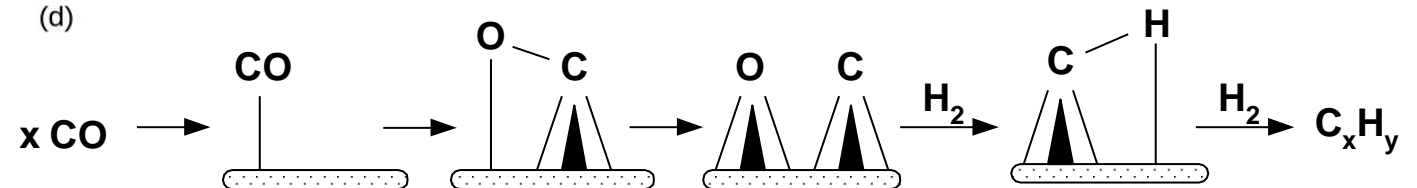
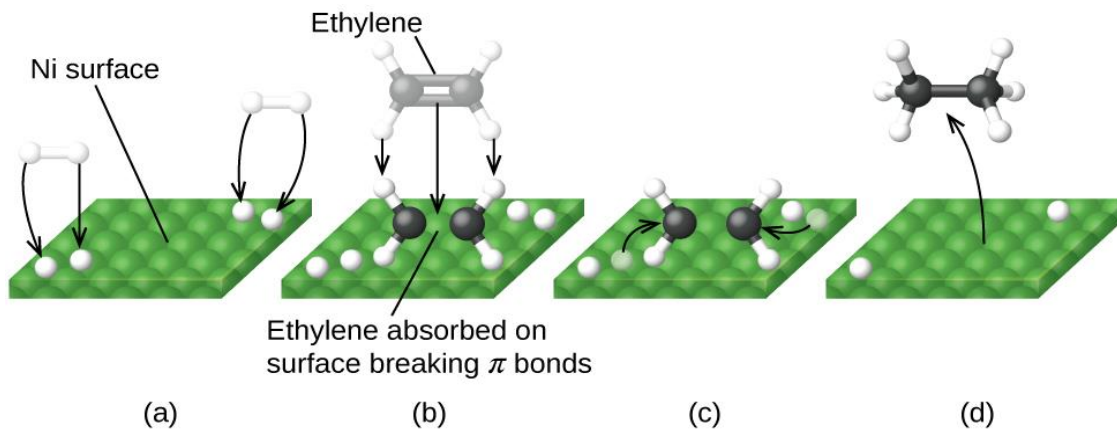


[D. Foster J. Am. Chem. 1976,98, 846.]



# Heterogén katalízis

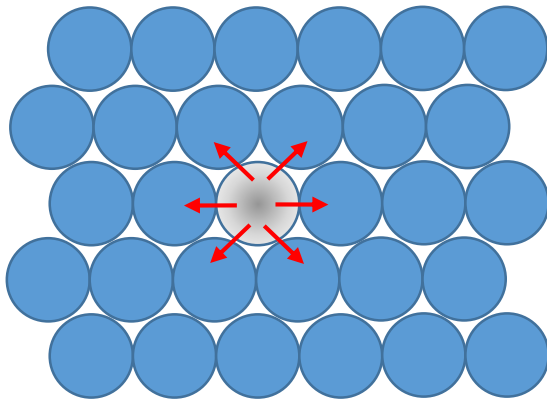
- A katalizátor és a reakcióelegy/reaktánsok külön fázisban vannak (szilárd/folyadék, szilárd/gáz)
- A katalizátor könnyen visszanyerhető a reakcióelegyből.
- Hátrányuk, hogy néhány kivételtől eltekintve nem szelektívek, bonyolult előállítás.
- **Szilárd felületen** lejátszódó katalitikus folyamat gáz (és/vagy folyadék) reagenssel és termékekkel:



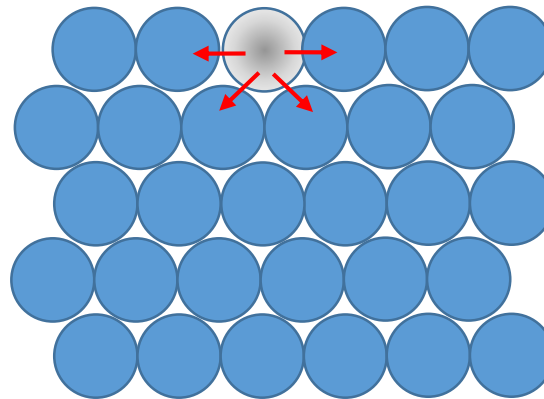
## Heterogén katalízis

- a katalitikus folyamat a határfelületen, a szilárd anyag felületén játszódik le
- a felületek „kitüntetett” szerepe:
  - a katalitikus folyamat bekövetkezéséhez a reaktánsoknak meg kell kötődnie a felületeken
  - felületen való megkötődés az „adszorpció”
  - az adszorpció hajtóereje a felületi szabadenergia, amely a felületi atomok kitüntetett helyzetéből adódik (koordinációs szám kisebb, mint a tömbi atomok esetében)

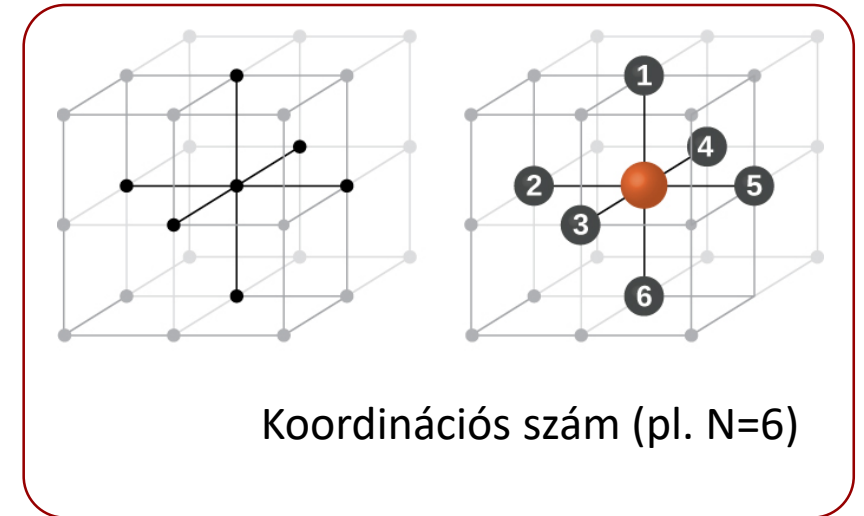
**tömbi atom**



**felületi atom**



(csak síkban ábrázolva)



Koordinációs szám (pl.  $N=6$ )

# Fizikai adszorpció (fiziszorpció) és kemiszorpció



Felületi atomok  $\leftrightarrow$  adszorbátum (adszorbeált molekula) kémiai kötés =  
**Kemiszorpció**

Felületi atomok  $\leftrightarrow$  adszorbátum (adszorbeált molekula) másodrendű kötések, pl. van der Waals/diszperziós =  
**Fiziszorpció** (erőssége kevésbé függ a szilárd anyag kémiai tulajdonságaitól)

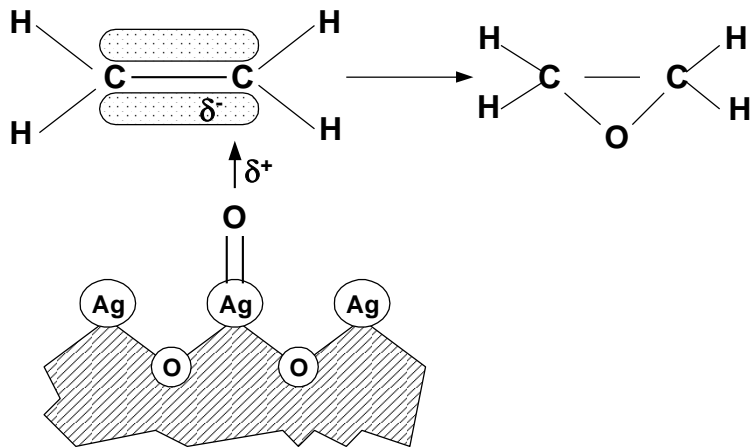
Jellemzők	Kemiszorpció	Fiziszorpció
adszorpció entalpia ( $-\Delta h_{\text{adsz}}$ )	40-800 kJ/mol	8-20 kJ/mol
aktiválási energia ( $E_a$ )	általában kicsi	nulla
előfordulás hőmérséklete	$E_a$ -tól függ, de általában kicsi, max. hőm. 600-800 °C	általában alacsony
adszorbeált rétegek száma	legfeljebb egy	lehet egynél több

# Heterogén katalízis

Katalizátorfüggő termékprofil

## Az etilén epoxidációja oxidált ezüst felületen

[Van Santen, R.A., and Kuipers, H.P.C.E., Adv. Catal.,35,265 (1987)]

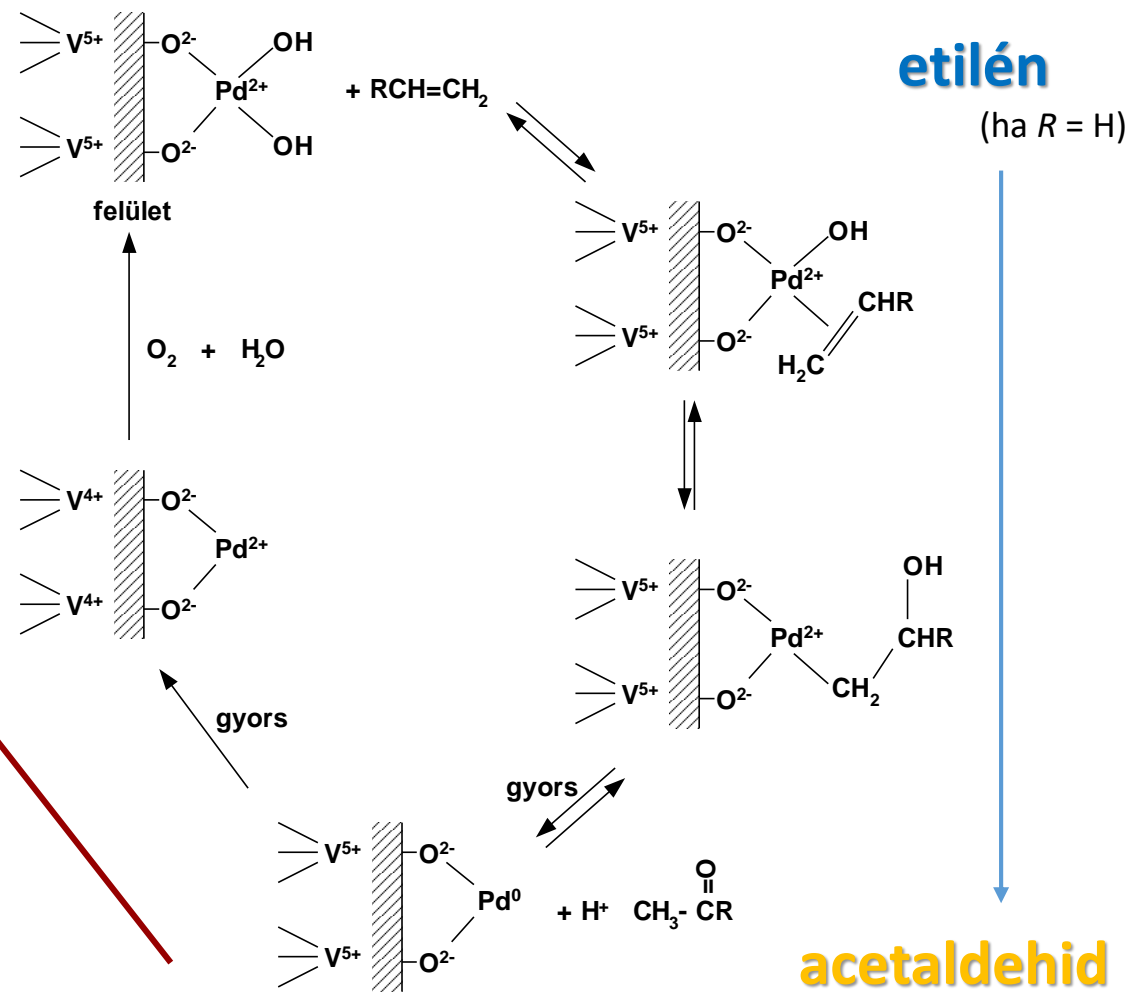


etilén

etilén-oxid

## Az etilén Wacker-oxidációja Pd-al aktivált V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> katalizátorral

[Envin, A.B., Rabo, J., and Kasai, P.H., J. Catal.,30,109 (1973)]



etilén

(ha R = H)

felület

O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O

V<sup>4+</sup>

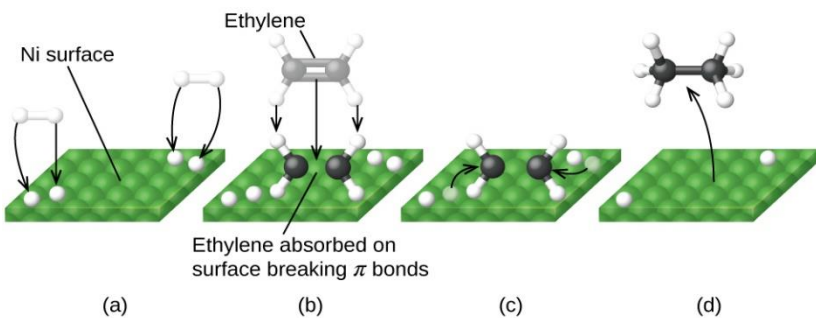
gyors

gyors

+ H<sup>+</sup> CH<sub>3</sub>-C(=O)-R

acetaldehid

## Az etilén hidrogénezése nikel katalizátoron

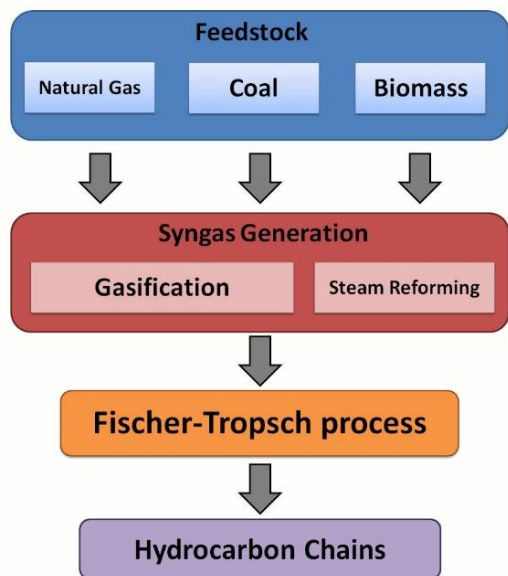
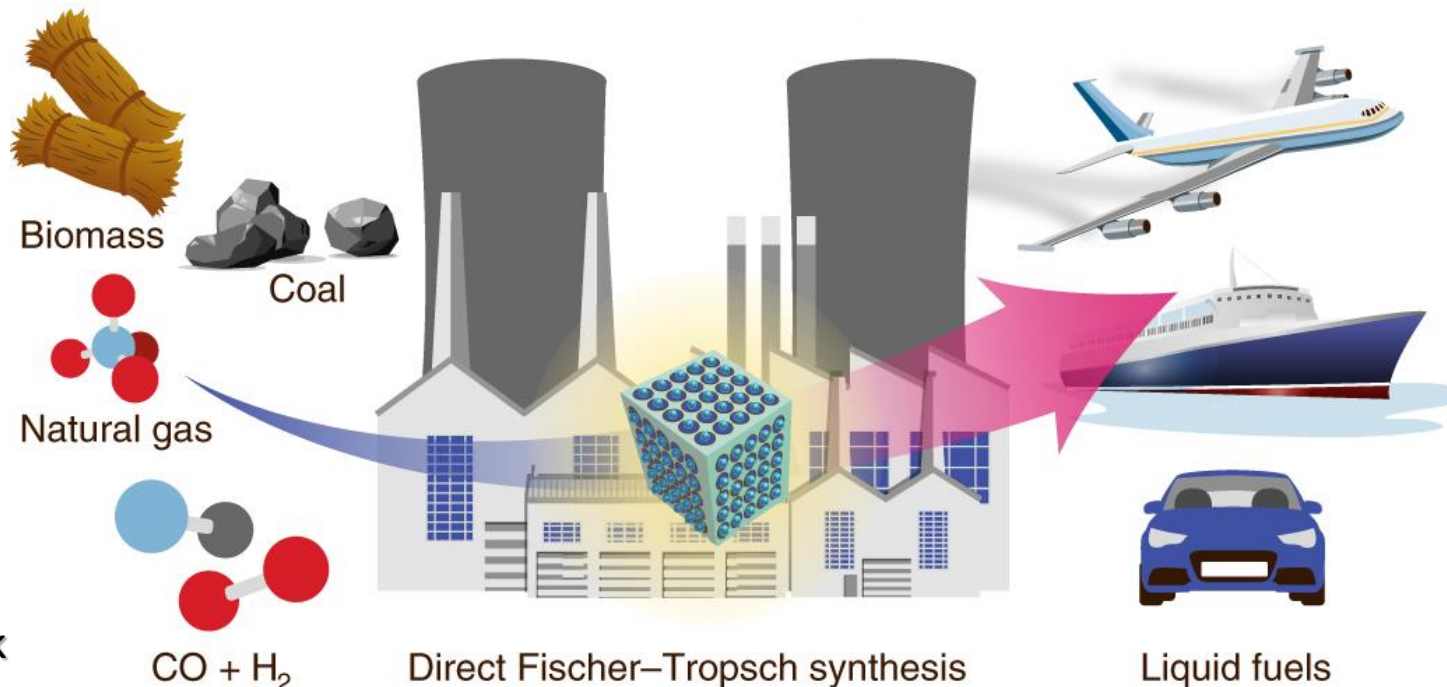


etilén

etán

### Fischer-Tropsch szintézis

„Katalitikus kémiai reakció, amelyben a szintézisgázt, a CO és H<sub>2</sub> elegyét alakítják át különböző folyékony szénhidrogénekké. A leggyakoribb katalizátor a Fe, Co, de a Ru és Ni szintén használatos. Az eljárás elsődleges célja, hogy **szintetikus kőolajszármazékokat** állítsanak elő – jellemzően **szénből, biogázból és biomasszából** –, hogy aztán azokat szintetikus kenőanyagként vagy hajtóanyag-ként használják.”



**Vas:** lineáris alkének

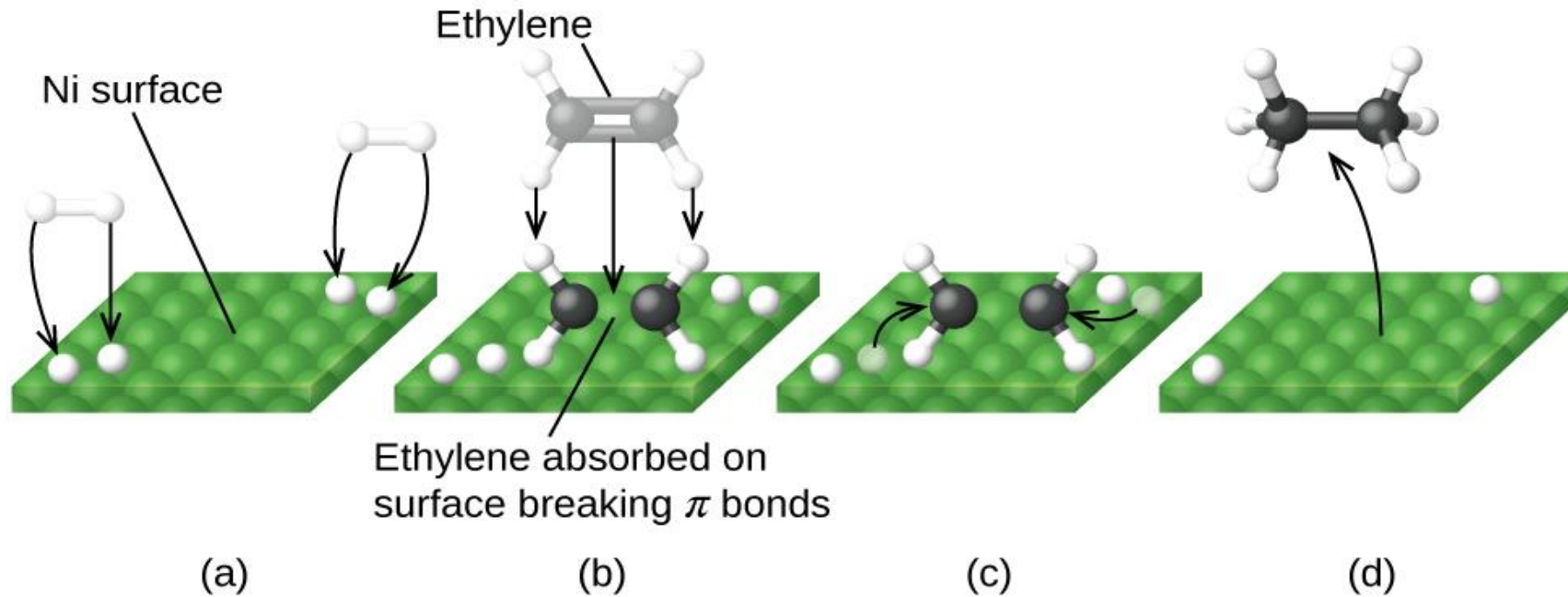
**Kobalt:** lineáris alkánok

**Ruténium:** nagy mólsúlyú szénhidrogének

**Nikkel:** metán

## Heterogén katalízis

A molekulák adszorbeált állapotai: a *disszociatív kemisorpció* (kötésszakadást követő kémiai reakciók)

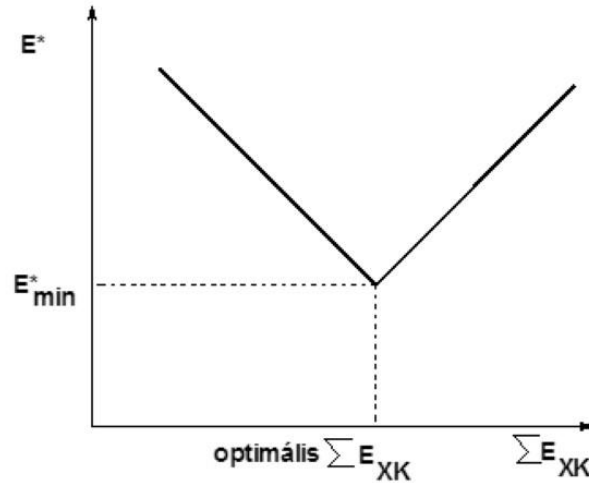


Etilén hidrogénezése nikkal katalizátoron

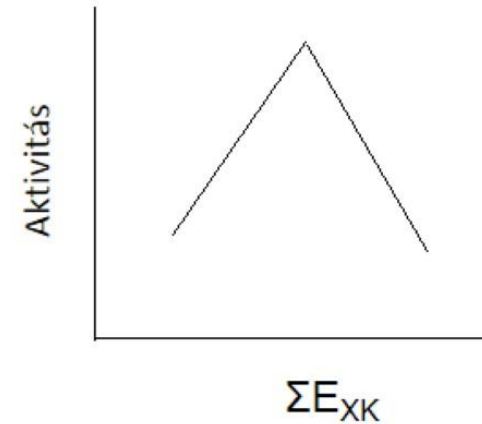
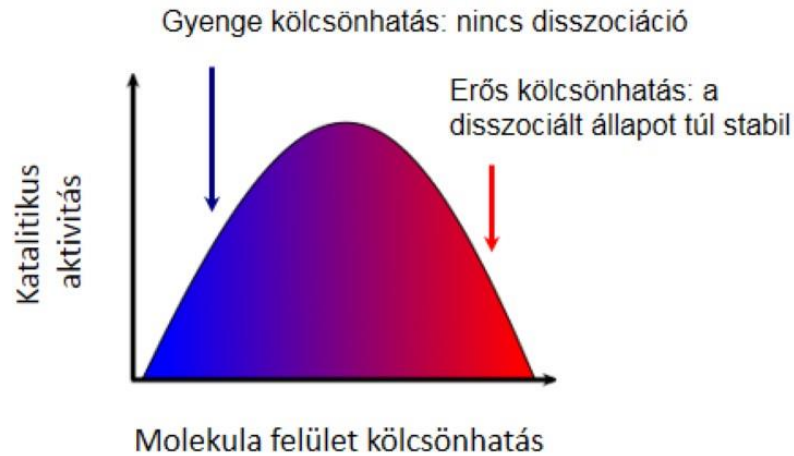


# Heterogén katalízis

## A vulkángörbe

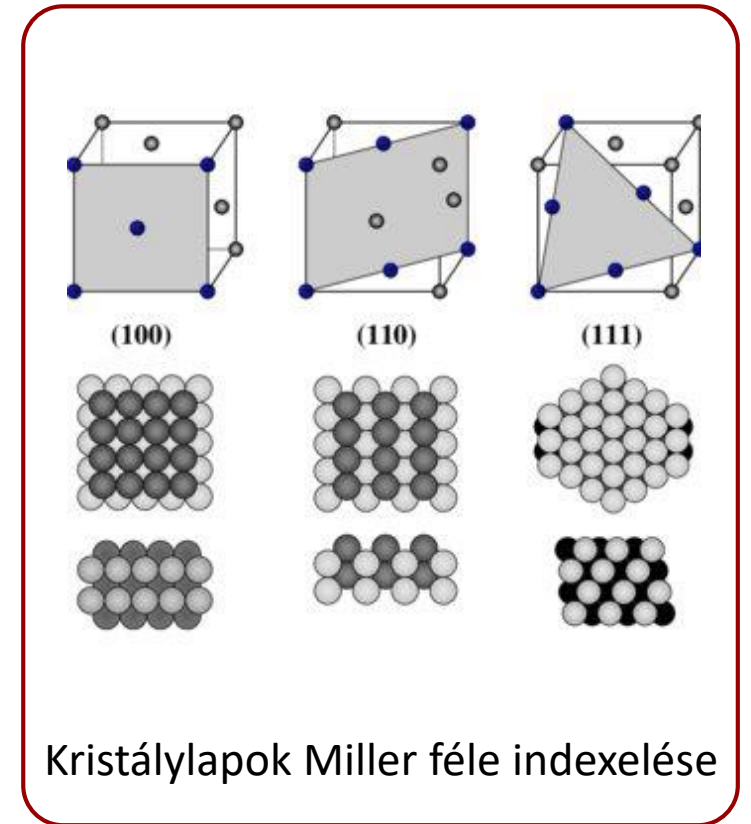
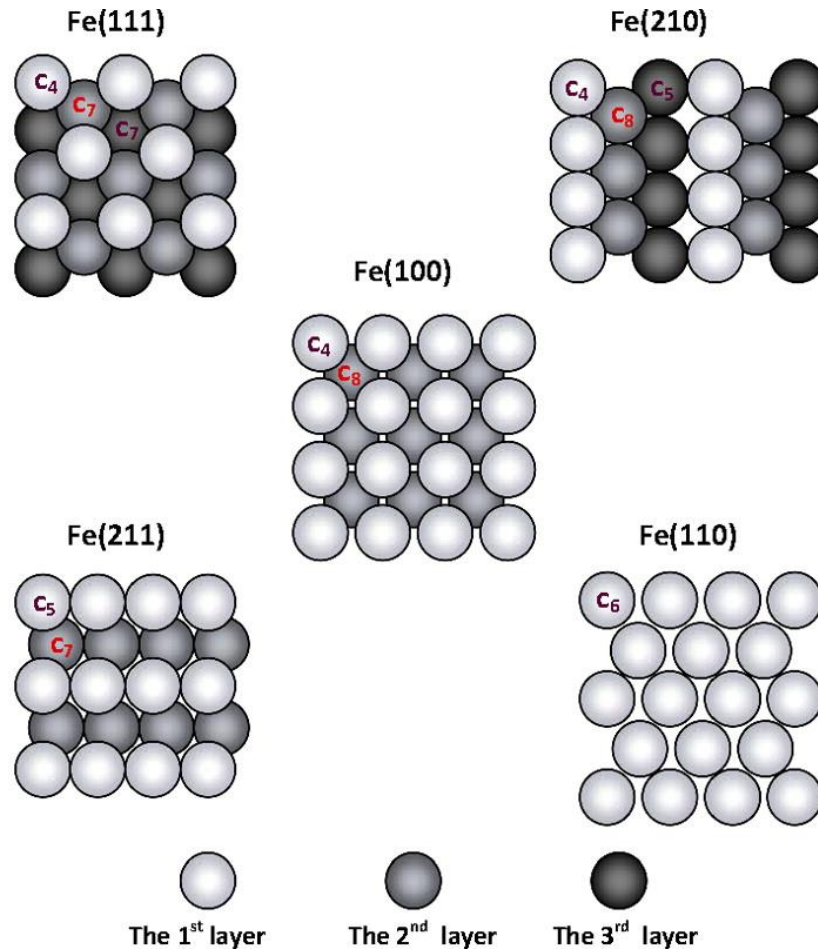
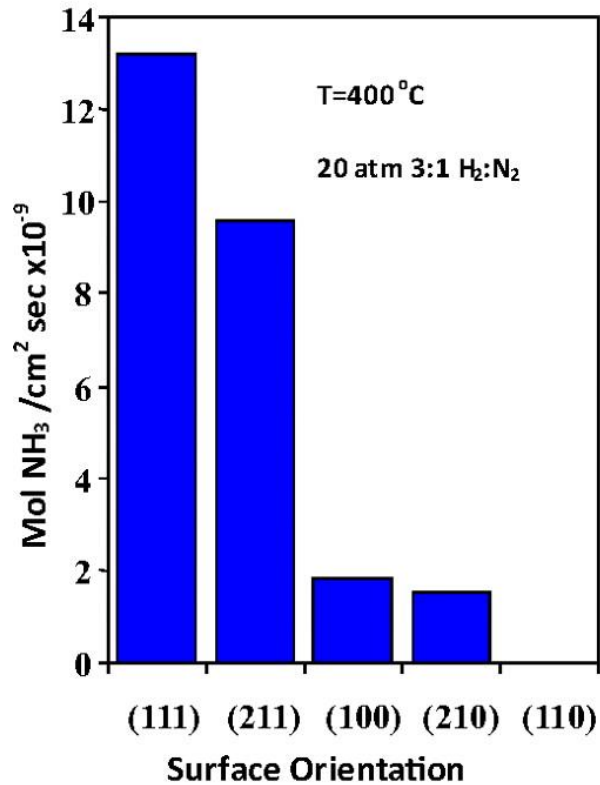


Különböző katalizátorokon mért aktiválási energia (aktivitás) a szubsztrátum (adszorbátum) és a katalizátor felület között létrejött kötések összenergiája függvényében.



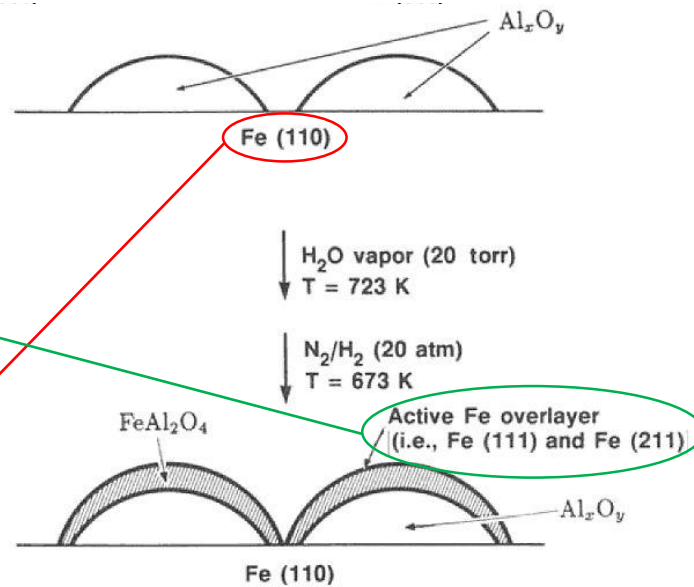
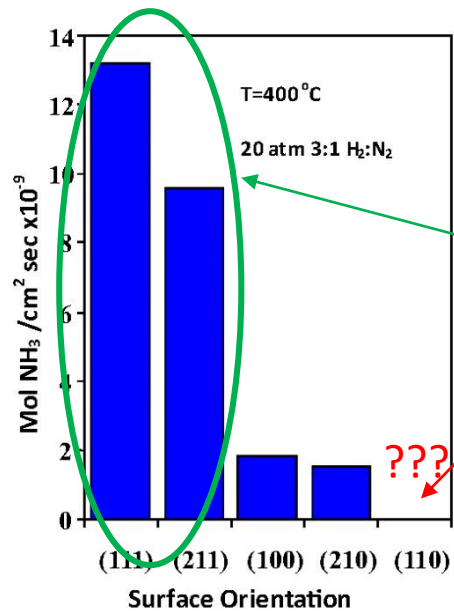
# Heterogén katalízis

A felületi kémiai/kristályszerkezeti minőségének szerepe:  
*egykristály felületek katalitikus aktivitása*



## Heterogén katalízis

A felületi kémiai/kristályszerkezeti minőségének szerepe:  
*egykristály felületek katalitikus aktivitása,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hordozó hatása a vas kristallitokra (felületi rekonstrukció)*



**Figure 4.22.** A schematic depicting the restructuring process of iron, induced by water vapor, and in the presence of aluminum oxide. The oxidation of the iron allows iron oxide to migrate on top of aluminum oxide. An interaction between the aluminum oxide and iron oxide might enhance this step. Upon reduction in nitrogen and hydrogen the iron is left in active and stable orientations for ammonia synthesis. The formation of iron aluminate might be responsible for this stability.

Az (110) koordinációjú felületi vasatomok átalakíthatók (111) koordinációjúvá a felületre felvitt  $\text{Al}_2\text{O}_3$  segítségével, vízgőzös kezeléssel. Az oxidált vas atomok kidiffundálnak az  $\text{Al}_2\text{O}_3$  szigetek felületére ( $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  keletkezése közben), majd a redukciót követően ( $\text{N}_2/\text{H}_2$  @  $400^\circ\text{C}$ ) kialakul az (111) orientáció.

164

D. R. STRONGIN AND G. A. SOMORJAI

The formation of iron aluminate (i.e.,  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ ) in the presence of an oxygen source was also postulated<sup>(51)</sup> on the basis of microelectron diffraction data.

While 20 torr of water vapor was needed to restructure clean iron single crystals, only 0.4 torr of water vapor is needed to restructure an  $\text{Al}_x\text{O}_y/\text{Fe}$  surface. It therefore seems that  $\text{Al}_x\text{O}_y$  provides an alternate and apparently more facile mechanism for the migration of iron. Upon reduction, metallic iron is left in a highly active orientation [such as Fe(111) and Fe(211)] for the ammonia synthesis reaction, and the  $\text{Al}_x\text{O}_y$  stabilizes the active iron, since if the  $\text{Al}_x\text{O}_y$  were not present the iron would move to positions coincident with the bulk periodicity (see Fig. 4.22 for a schematic representation of the restructuring).

The formation of an iron aluminate during reconstruction of the iron surface may be responsible for the stability of the restructured  $\text{Al}_x\text{O}_y/\text{Fe}$  surfaces. The presence of iron aluminate has been postulated from XPS studies on Fe- $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  systems<sup>(52,53)</sup> as well as in numerous studies on the industrial ammonia synthesis catalyst.<sup>(54-56)</sup> The volume of an  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  molecule is approximately equal to the volume of seven iron atoms in a bcc lattice<sup>(54)</sup> so that  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  can exist as a skeleton in the iron lattice with little distortion. The low coverages of  $\text{Al}_x\text{O}_y$  on the restructured surfaces suggest that the support effect might be coming through inclusions of  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  in the near-surface region. This is supported by the fact that ions sputtering the restructured surfaces reveal subsurface  $\text{Al}_x\text{O}_y$ .

## Catalytic Ammonia Synthesis

Fundamentals and Practice

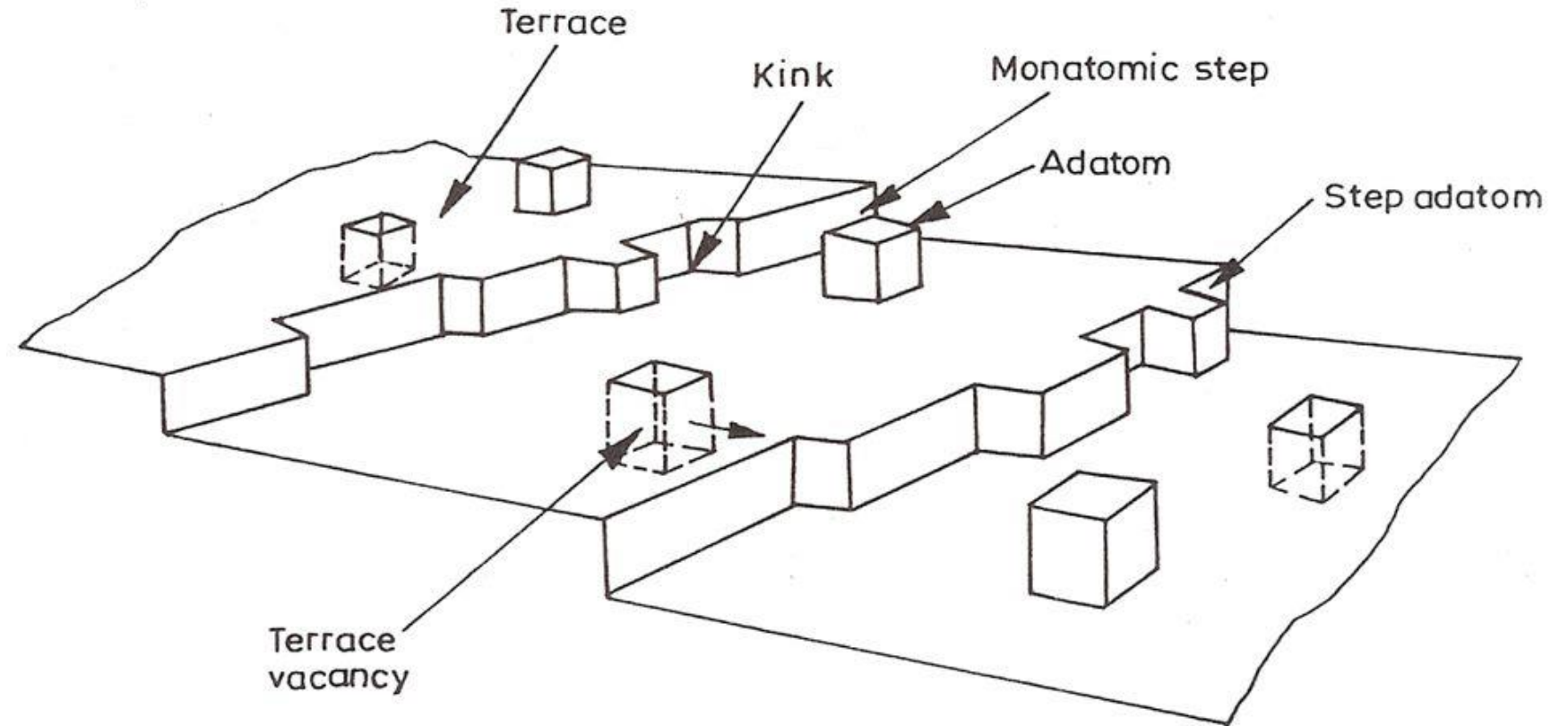
Edited by J. R. Jennings

# Heterogén katalízis

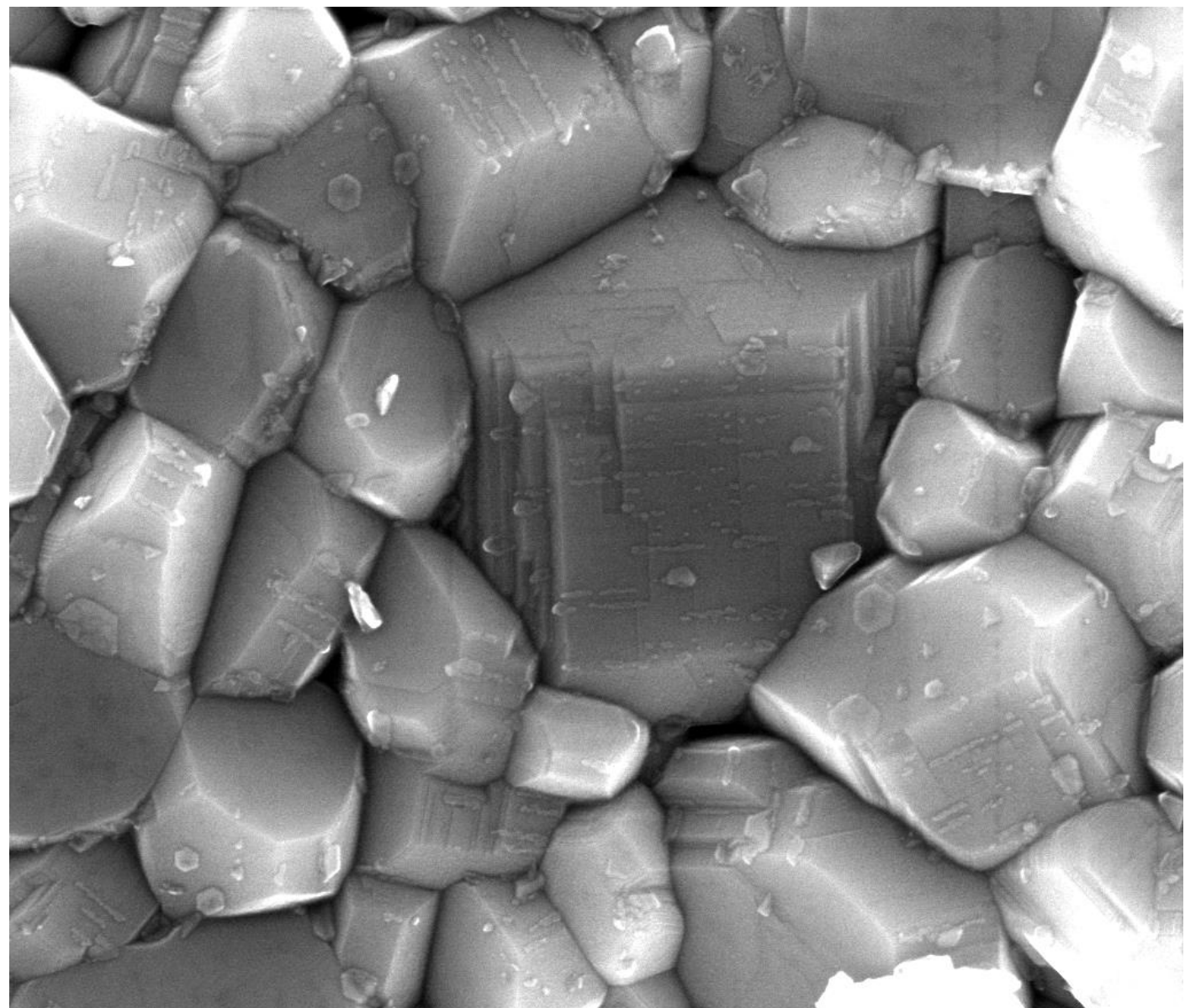
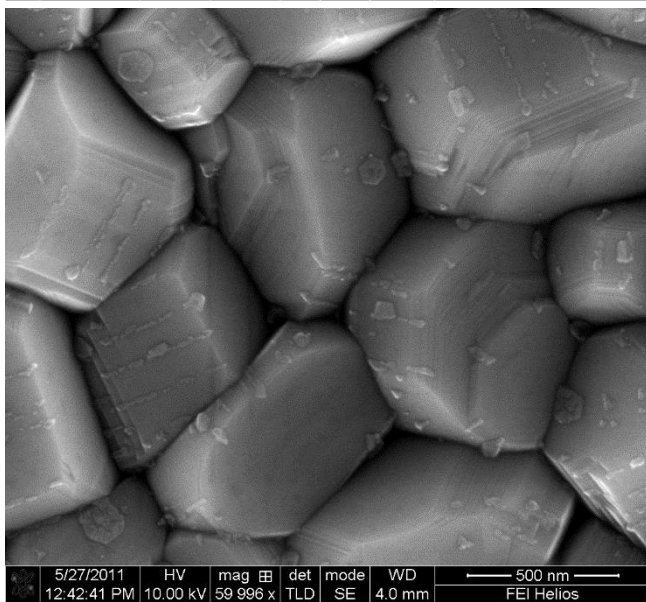
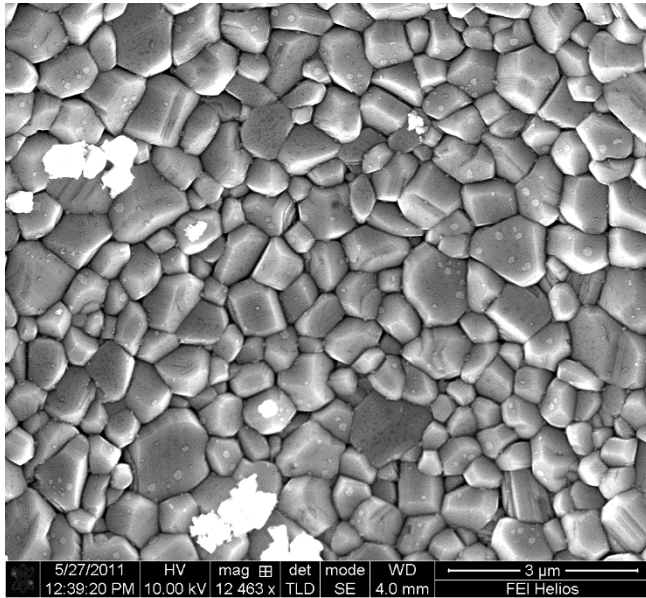
Felületi hibahelyek szerepe

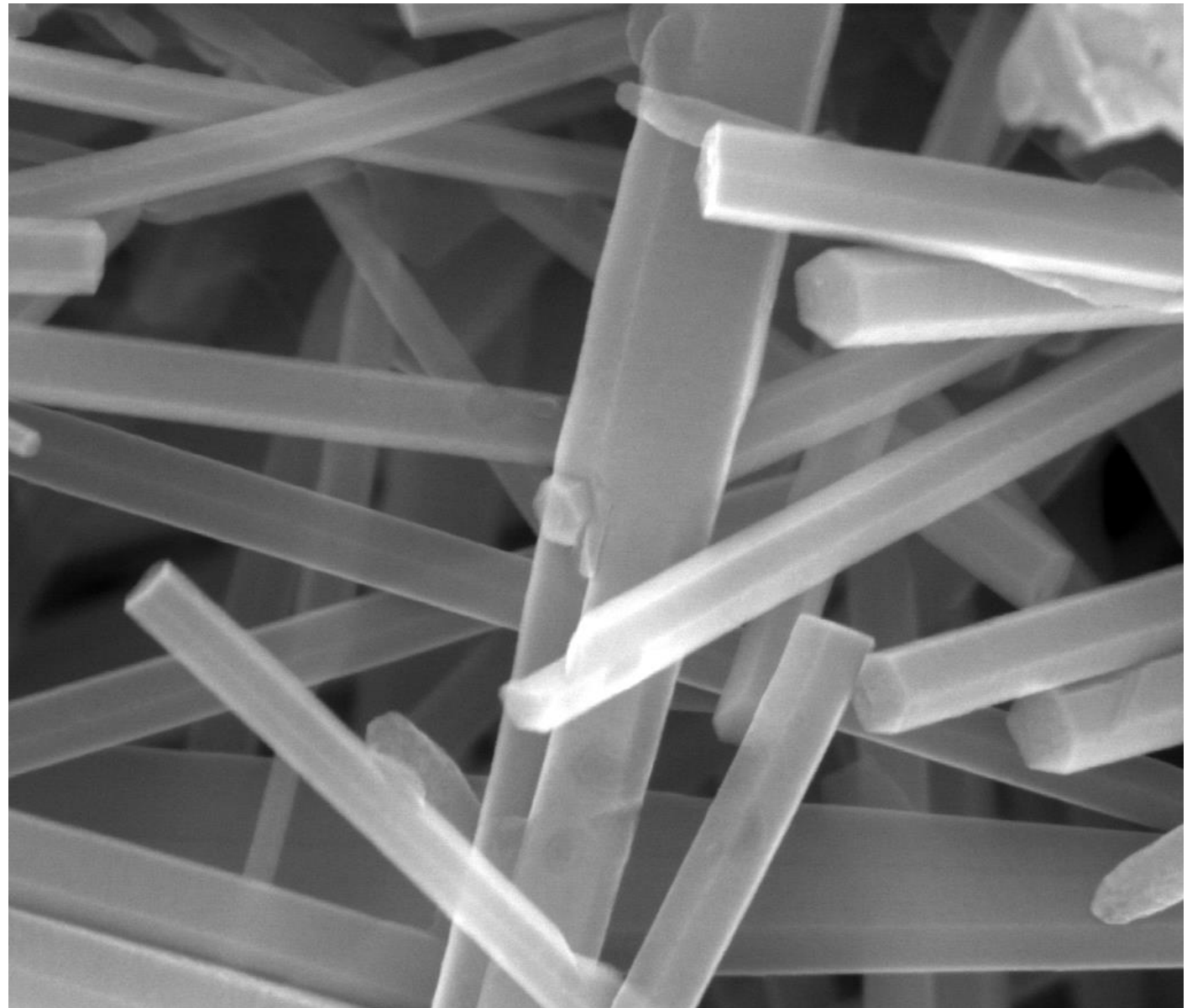
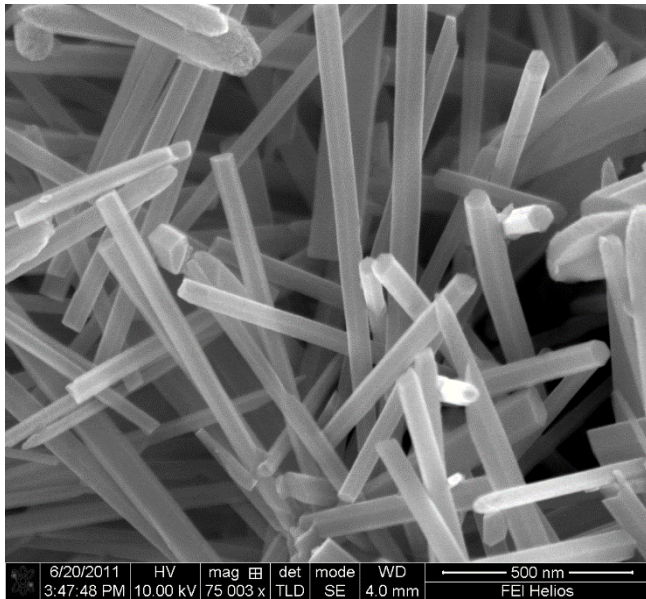
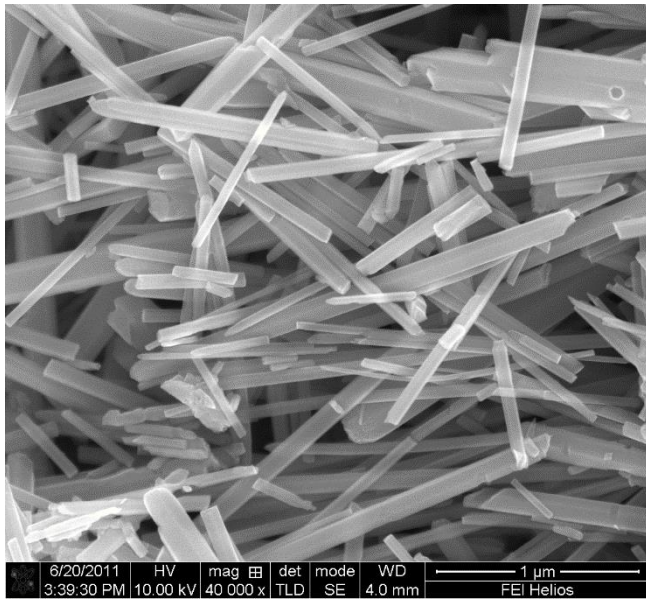
## Model of a heterogeneous solid surface, depicting different surface sites.

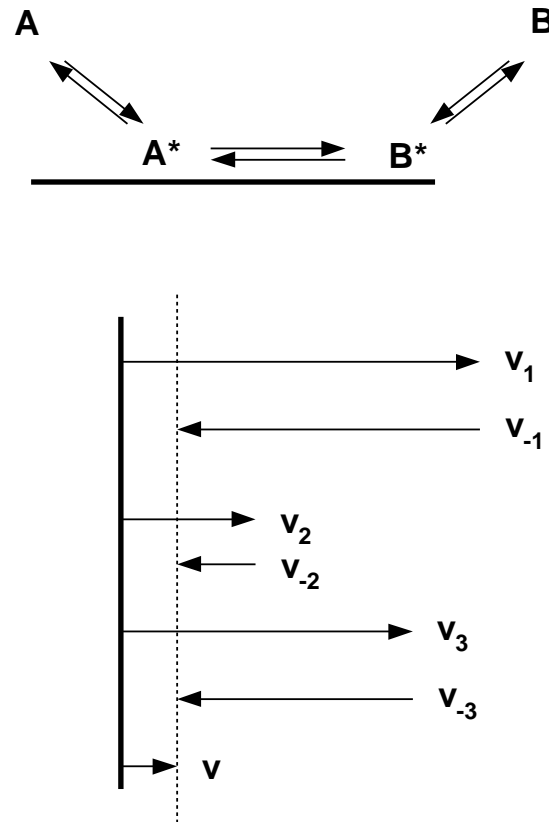
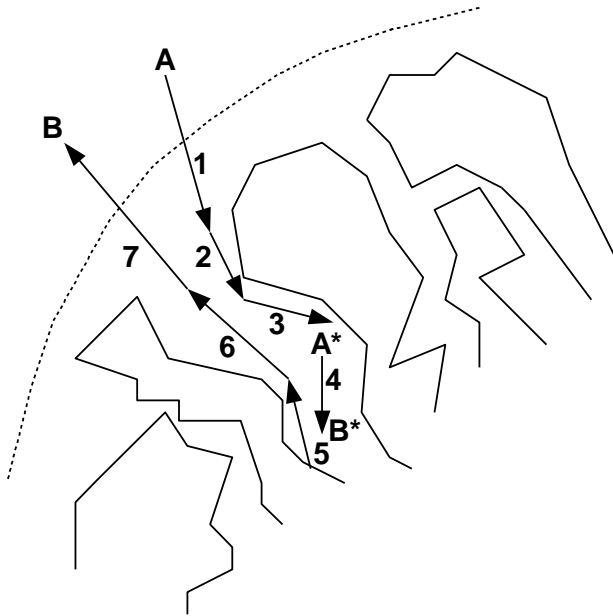
These sites are distinguishable by their number of nearest neighbours.



Katalizátor mérgek!







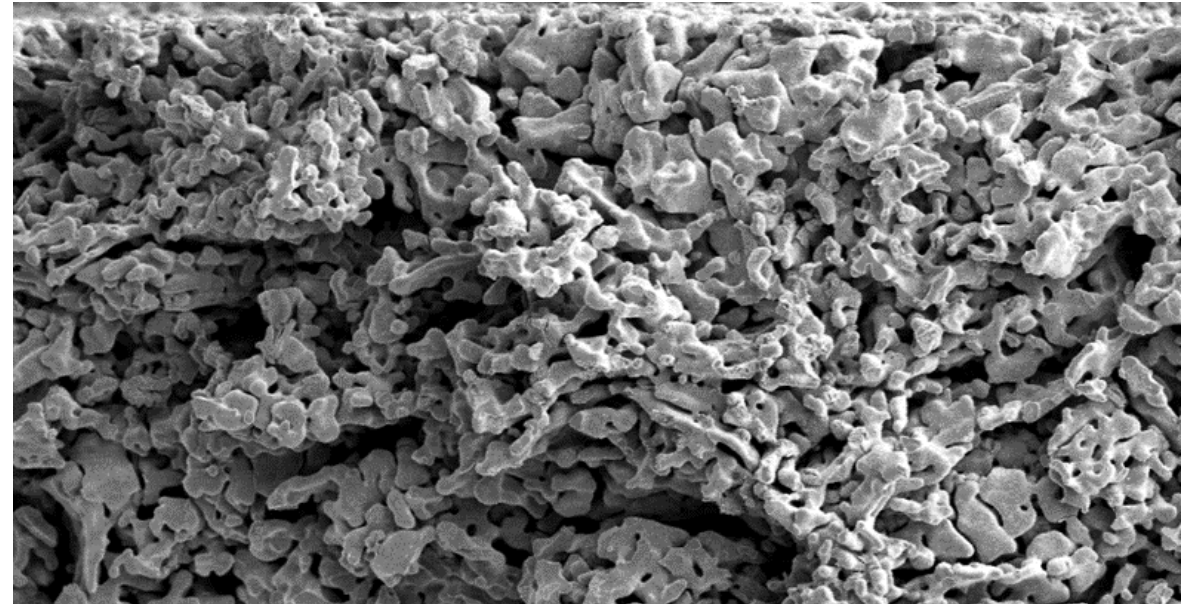
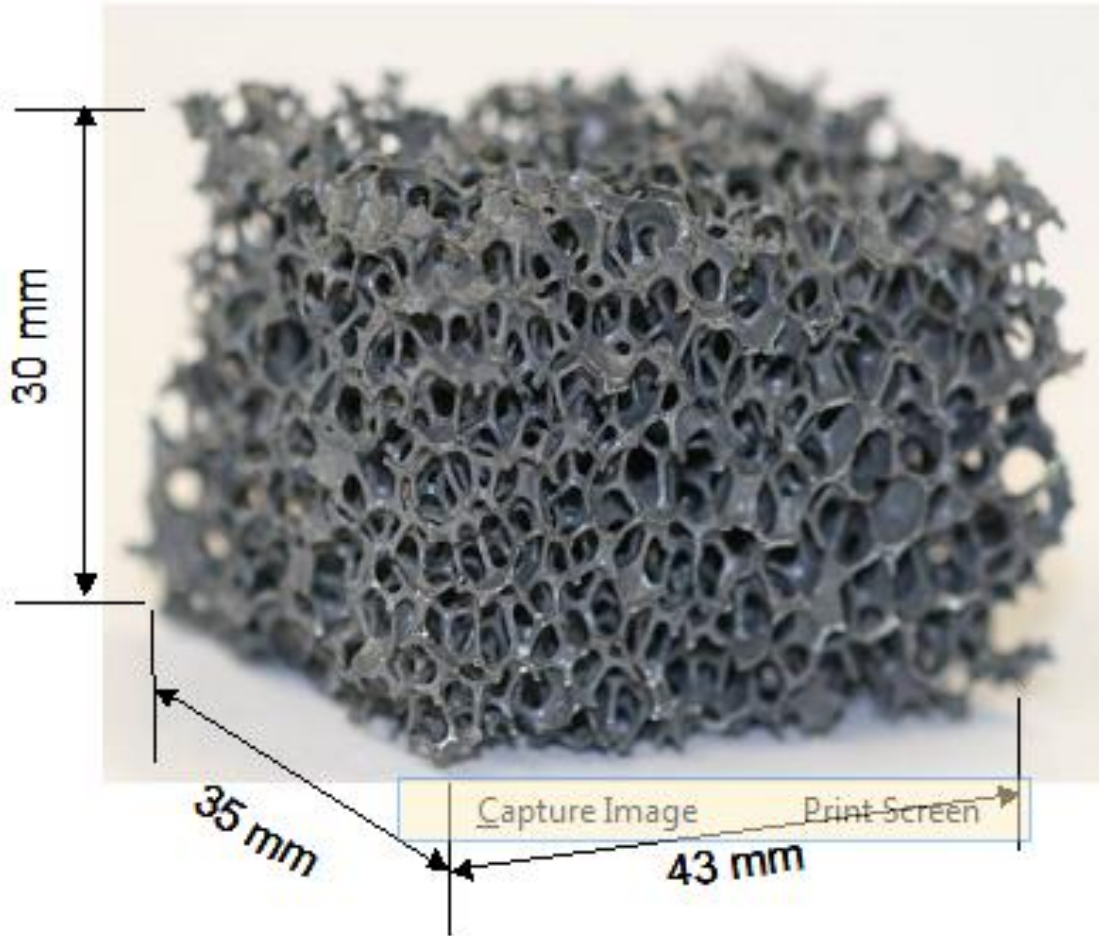
1. Az 'A' anyag diffúziója a határrétegen keresztül. Folyadékok esetében ezt a réteget Nernst-féle diffúziós határrétegnek nevezzük.
2. Diffúzió a makro- ill. mikropórusokba.
3. Adszorpció.
4. Katalitikus reakció.
5. Deszorpció.
6. Ellentétes irányú diffúzió a makro- ill. mikropórusokban.
7. Külső diffúzió a határrétegen keresztül a folyadék, vagy gázfázisba.

A pórusok miatt a katalizátor rendkívül nagy aktív felülettel rendelkezik.

**Az adott reakció sebességét a fenti folyamatok közül a legkisebb sebességű rész fogja meghatározni.**

## Heterogén katalízis

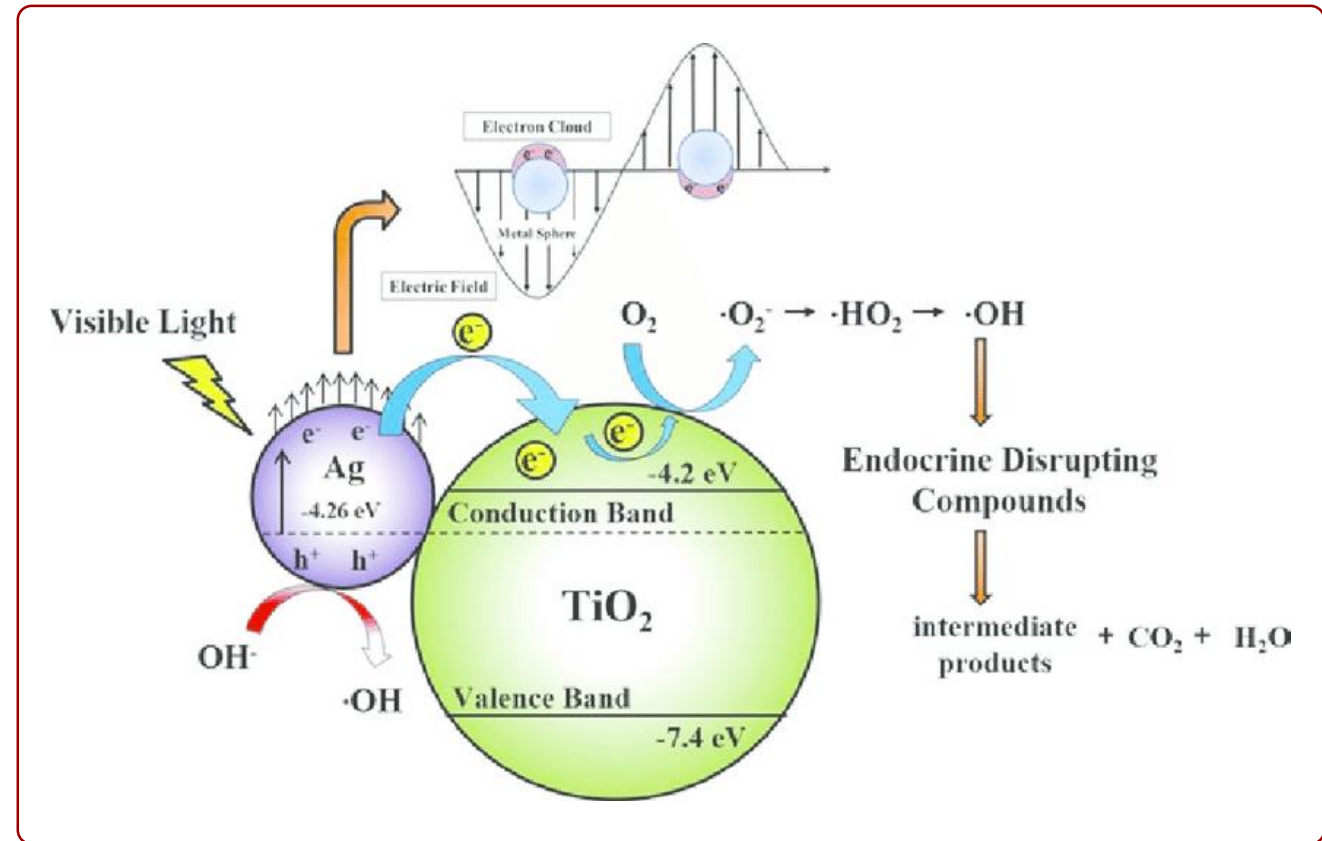
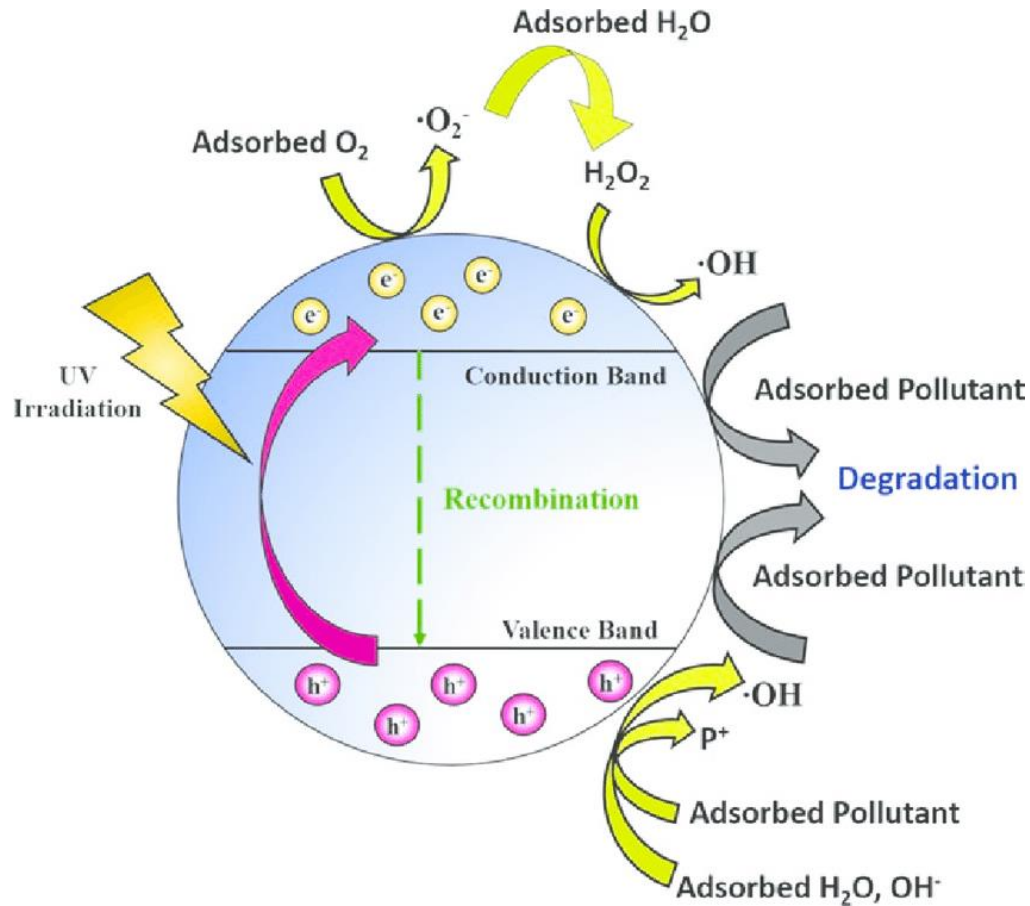
A pórusok miatt a katalizátor rendkívül nagy aktív felülettel rendelkezik.

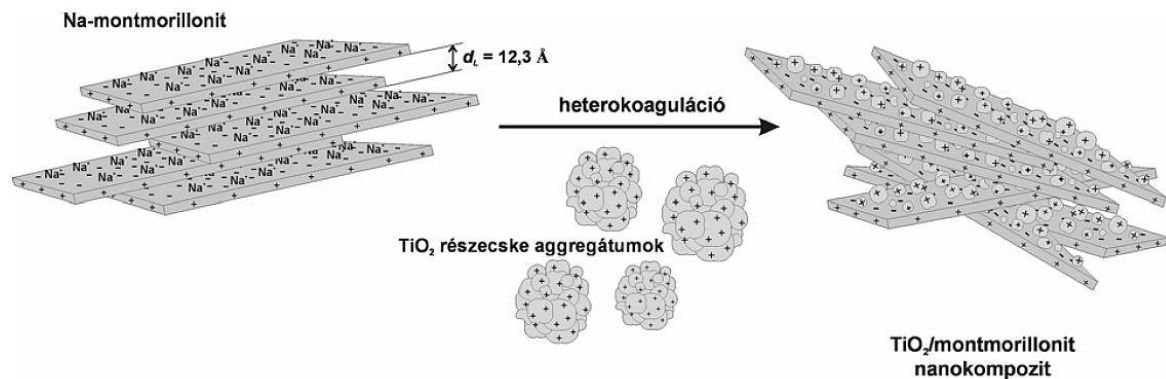




# Heterogén katalízis

## Heterogén fotokatalízis





Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

SCIENCE @ DIRECT®

Applied Clay Science 32 (2006) 99–110

Applied  
CLAY  
Science

[www.elsevier.com/locate/clay](http://www.elsevier.com/locate/clay)

### Synthesis and structural and photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub>/montmorillonite nanocomposites

Robert Kun<sup>a</sup>, Károly Mogyorósi<sup>a</sup>, Imre Dékány<sup>a,b,\*</sup>

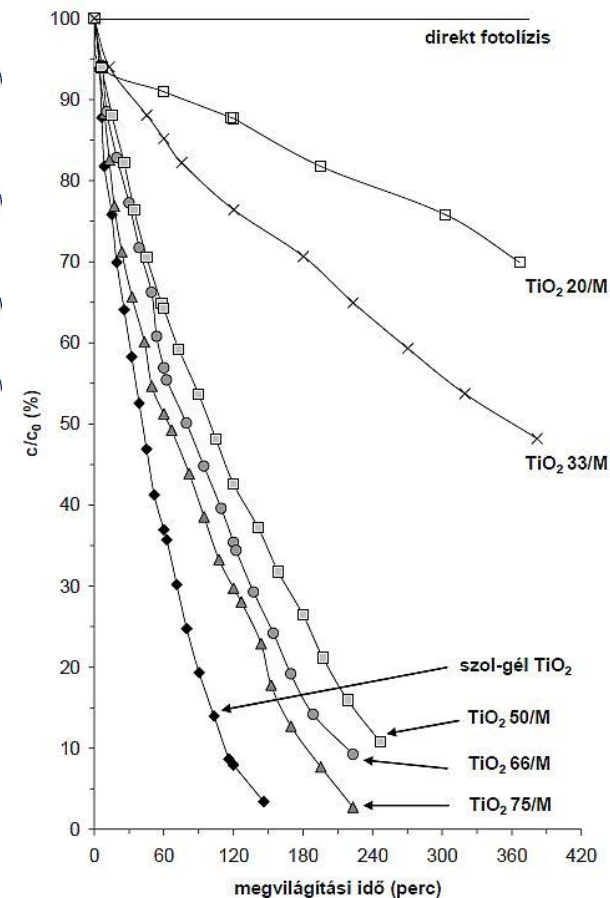
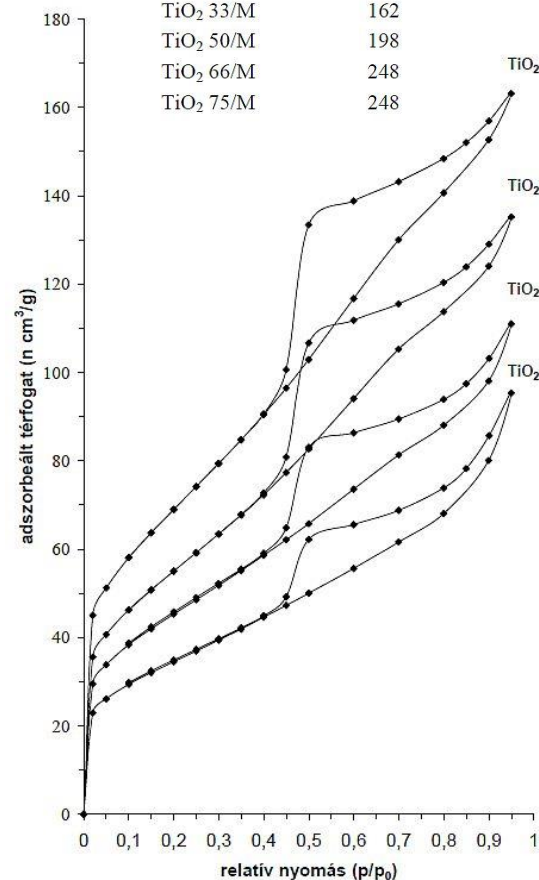
<sup>a</sup> Department of Colloid Chemistry, University of Szeged, Aradi Vértanúk tere 1, H-6720 Szeged, Hungary

<sup>b</sup> Nanostructured Materials Research Group of the Hungarian Academy of Sciences, University of Szeged, Aradi Vértanúk tere 1, H-6720 Szeged, Hungary

Received 10 April 2005; received in revised form 6 August 2005; accepted 13 September 2005

Available online 13 December 2005

minta	<sup>(1)</sup> <i>a</i> <sub>BET</sub> <sup>S</sup> , m <sup>2</sup> /g
Na-montmorillonit	28
Savazott mont.	47
TiO <sub>2</sub> 20/M	123
TiO <sub>2</sub> 33/M	162
TiO <sub>2</sub> 50/M	198
TiO <sub>2</sub> 66/M	248
TiO <sub>2</sub> 75/M	248



*Chem. Mater.* 2008, 20, 84–91

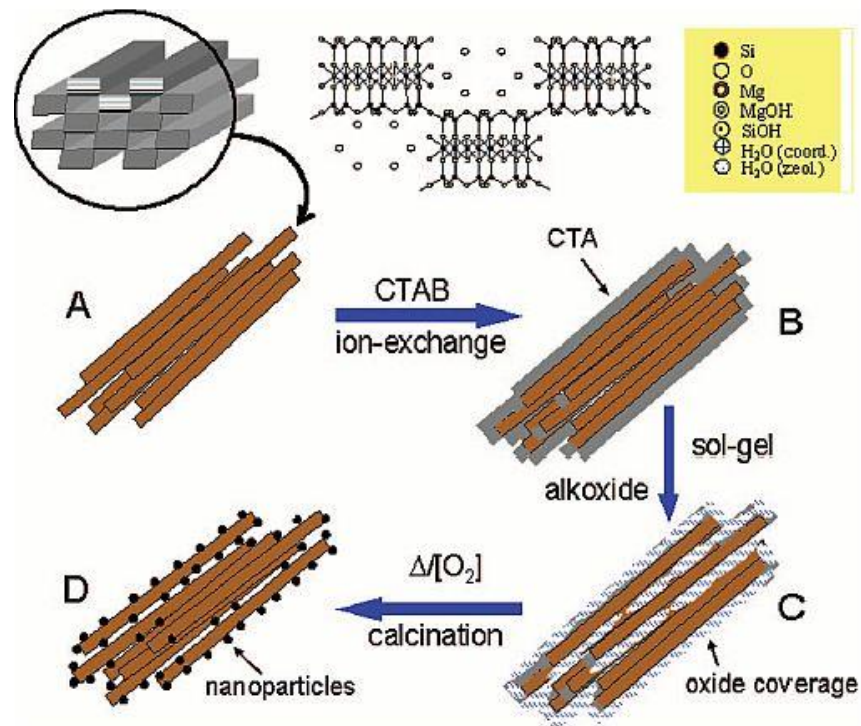
### Titania–Sepiolite Nanocomposites Prepared by a Surfactant Templating Colloidal Route

Pilar Aranda,<sup>†</sup> Robert Kun,<sup>‡</sup> M. Angeles Martín-Luengo,<sup>†</sup> Sadok Letaïef,<sup>†,§</sup>  
Imre Dékány,<sup>‡,Δ</sup> and Eduardo Ruiz-Hitzky<sup>\*,†</sup>

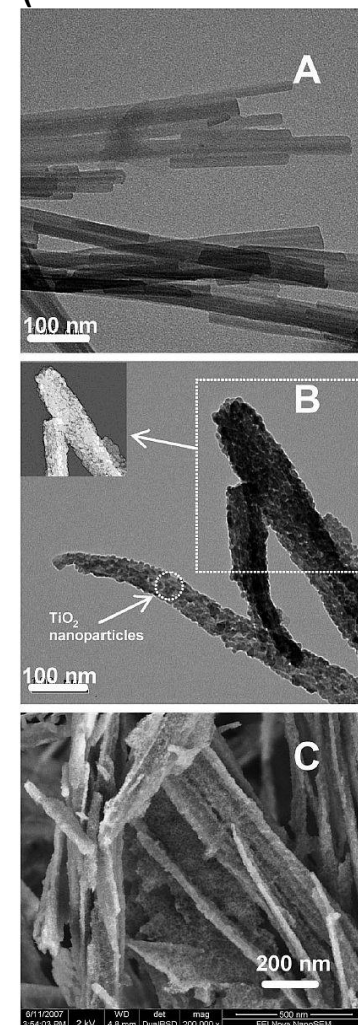
*Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC, Cantoblanco, E-28049 Madrid, Spain, Supramolecular and Nanostructured Materials Research Group, Hungarian Academy of Sciences, and Department of Colloid Chemistry, University of Szeged, Aradi Vértanúk tere 1, H-6720 Szeged, Hungary*

Received August 9, 2007. Revised Manuscript Received October 9, 2007

Microfibrous TiO<sub>2</sub>–sepiolite and TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>–sepiolite nanocomposites were prepared following a colloidal route based on the controlled hydrolysis of alkoxides in the presence of cetyltrimethylammonium–sepiolite gel. In this way, titanium(IV) isopropoxide and tetramethoxysilane were used as titania and silica precursors, respectively, being incorporated within the organophilic layer developed on the surface of the silicate microfibrils and further hydrolyzed in this region. The hydrolysis of the precursor gives highly viscous colloidal systems leading to a spontaneous heterocoagulation process of the colloidal system. Drying and thermal treatments of the resulting gels ensure the elimination of water and organic matter, driving to the formation of TiO<sub>2</sub> nanoparticles homogeneously distributed on the surface of the sepiolite microfibrils. The nanocomposites were characterized by chemical analyses, transmission electron microscopy, field emission scanning electron microscopy, X-ray diffraction, thermogravimetric/differential thermal analysis, and N<sub>2</sub> adsorption. They were tested as photocatalysts in the photo-oxidation of phenol in an aqueous medium, showing the efficiency of the anatase containing nanocomposites in the removal of this selected pollutant model molecule. Thiourea was incorporated to increase the TiO<sub>2</sub> anatase phase stability, improving in this manner the photocatalytic activity of the TiO<sub>2</sub>–sepiolite nanocomposites. It has been shown that sepiolite has a positive synergistic effect on the TiO<sub>2</sub> photocatalysis.



**Figure 1.** Schematic representation of the procedure leading to TiO<sub>2</sub>–sepiolite nanocomposites by the reaction of TIPOTI with controlled amounts of water at the CTA–sepiolite interphase and further calcinations to promote the TiO<sub>2</sub> nanoparticles formation.



**Figure 7.** TEM images of starting CTA–sepiolite microfibrils (A) and S-doped TiO<sub>2</sub>/sepiolite nanocomposite (sample calcined at 500 °C for 4 h in air, B) and an FE-SEM image of sample B (C). The inset in B represents the negative picture to remark the presence of nanoparticles covering the sepiolite fiber.

## Katalízis és szelektivitás

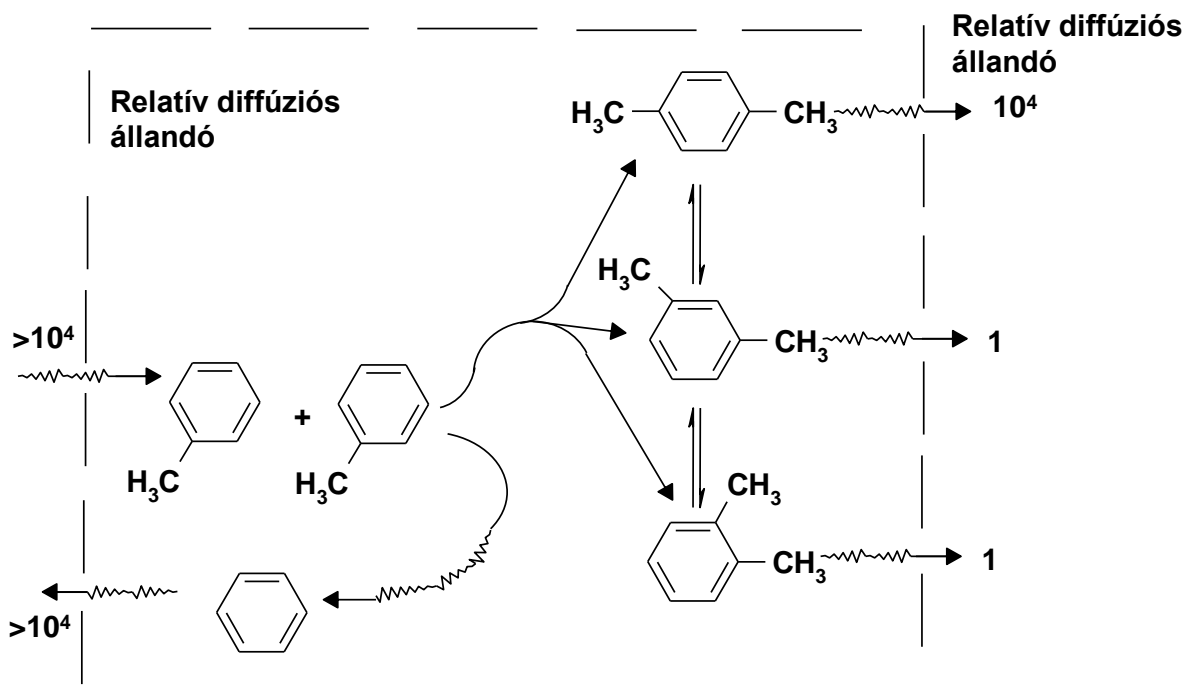
*Szelektivitás: termodinamikailag több lehetséges reakció közül csak egyet katalizál a katalizátor.*

**„a szelektivitás fajtái”:**

- **kemo-szelektivitás**
- **regio-szelektivitás**
- **sztereo-szelektivitás**

# Heterogén katalízis

## Katalízis és alakszelektivitás



A Mobil (Exxon Mobil) STDP (*Selective Toluene Disproportionation Process*) eljárásban a toluolt 87% p-xilol tartalmazó xiloleggyé alakítják **ZSM-5 zeolit katalizátor** jelenlétében.

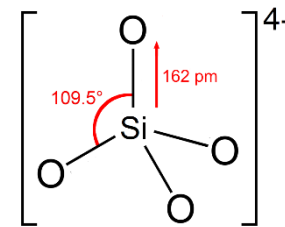
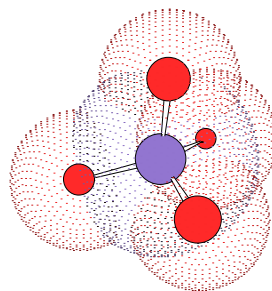
A p-xilol kifer a molekulaszitán az egyensúlyok eltolódnak és a reakciók a p-xilol képződésének irányába játszódnak le.

### Szerkezetük:

Jól definiált kristályszerkezet.  
Meghatározott pórusméret.  
Egy zeolitkristály molekulamodellje:

### Építő kövei:

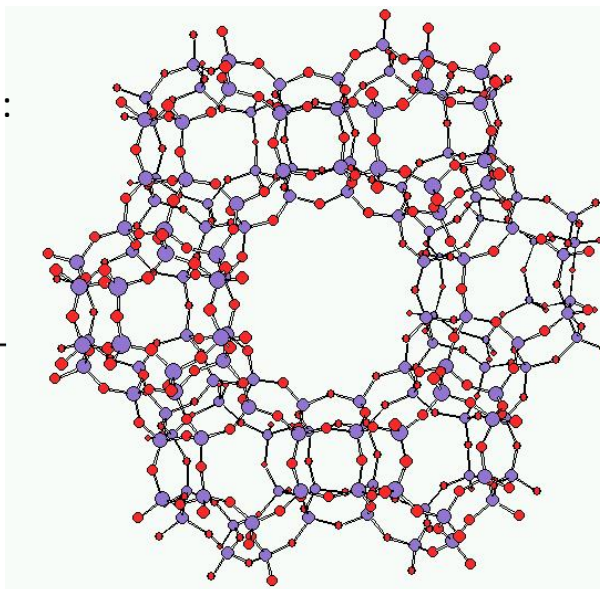
$\text{SiO}_4^{4-}$  (ortoszilikát)



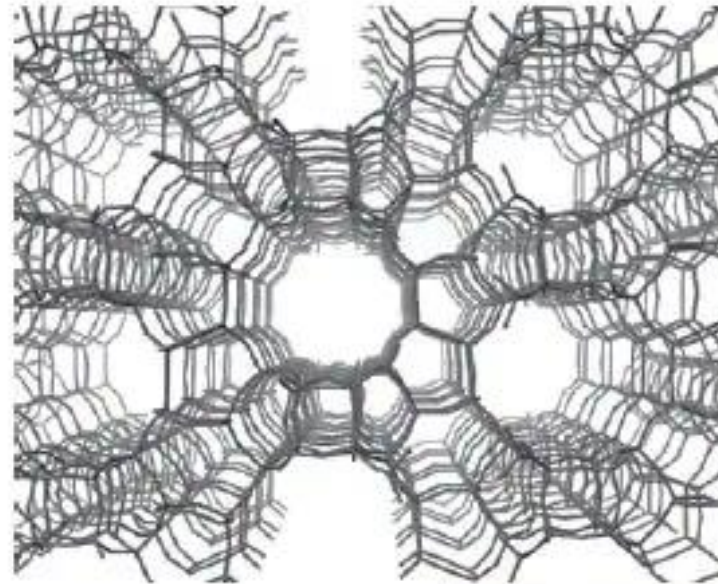
### Csoportosításuk:

*Természetes* (vulkanikus): Klinoptirolit, Mordenit (mikrokristályos, szűk pórusú kőzetek), *Mesterséges*: A-, X-, Y- és ZSM-család

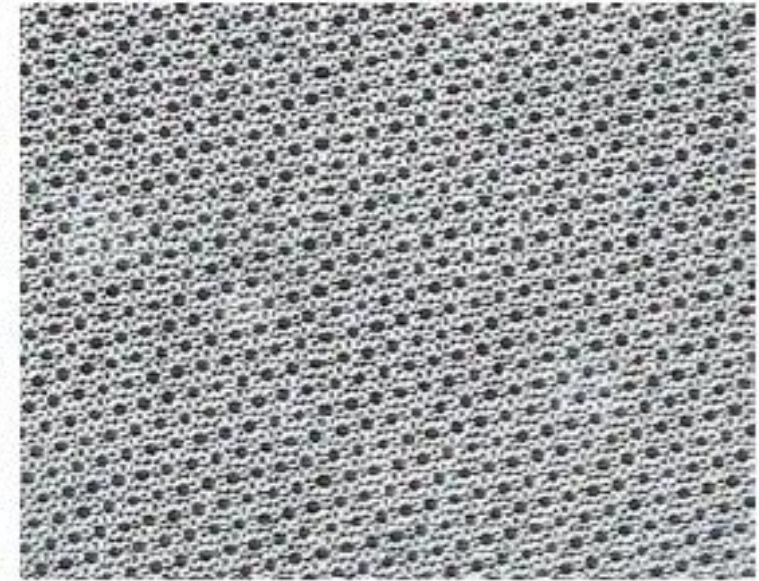
### Zeolitok



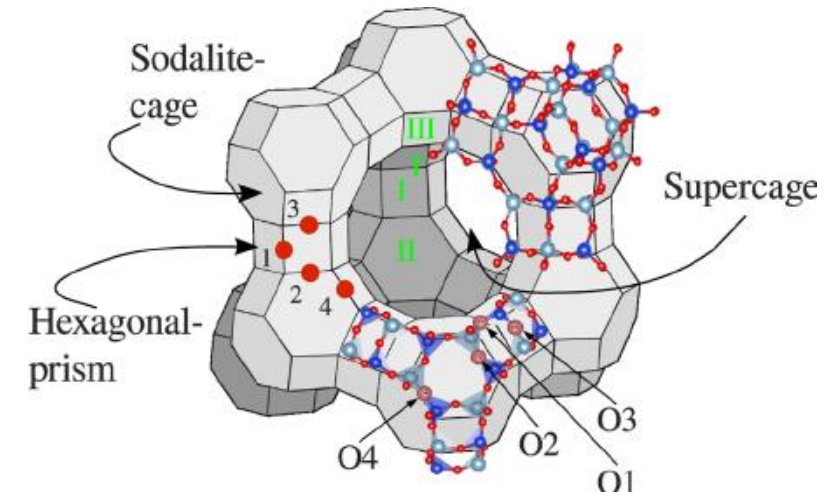
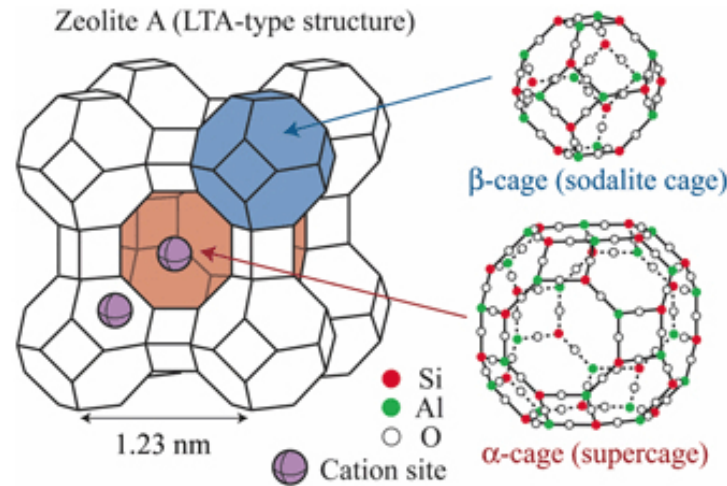
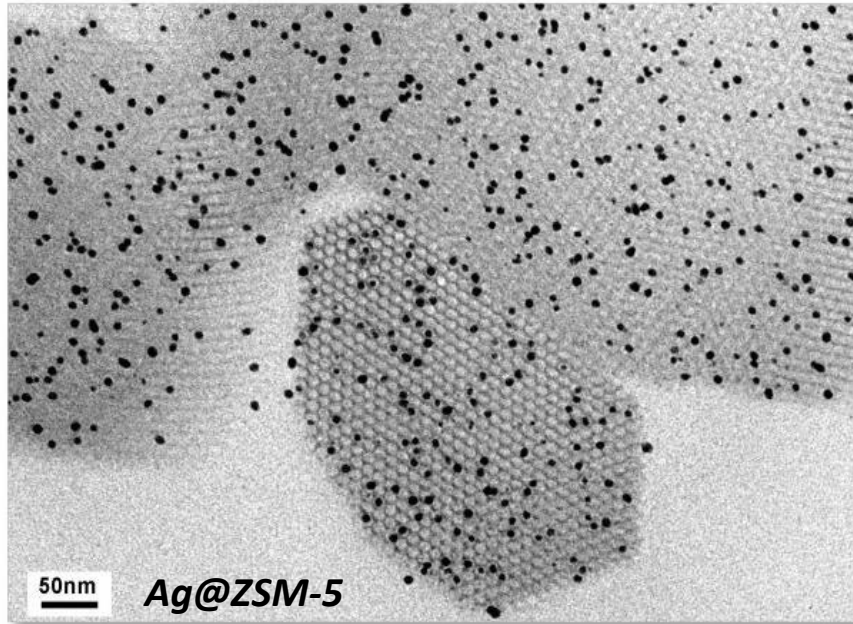
# Zeolitok



1 nm



10 nm



(image from <http://www.sssj.org/ejssnt/duan-small.jpg>)

## Hordozós katalizátorok

### A hordozó jellemzői

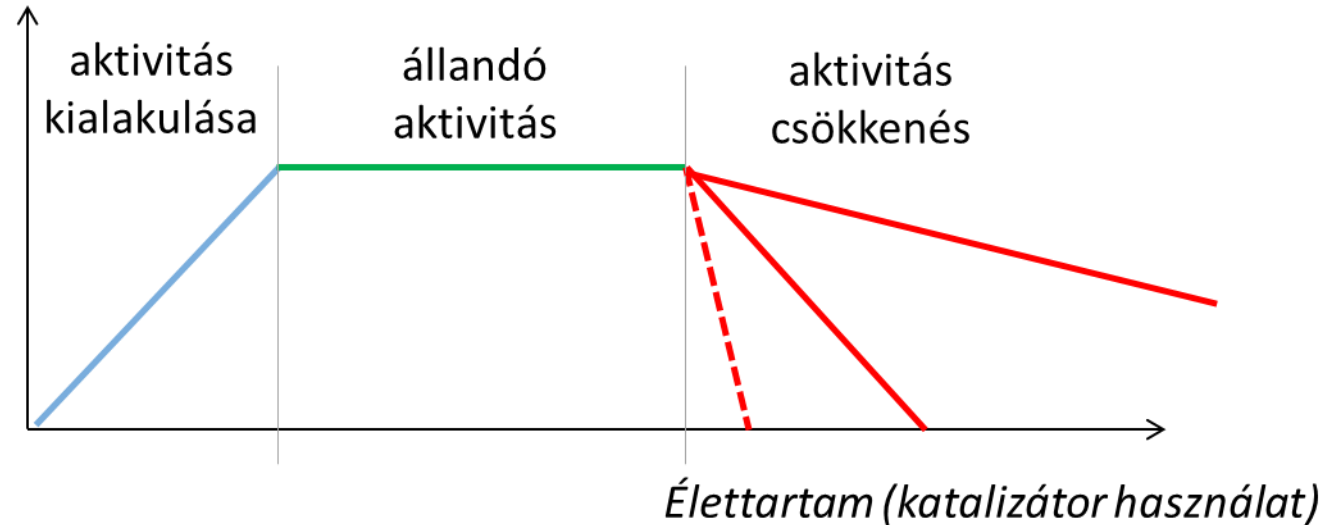
- Katalitikus aktivitásuk kicsi, vagy nincs
- Mennyiségük nagyobb, mint az aktív komponensé
- Befolyásolhatja a katalizátor élettartamát, szelektivitását, mérgeződésre való hajlamot

### A hordozó szerepe/hatása

- Az aktív komponens felületének növelése
- Nagy diszperzitásfok fenntartása
- Aktivitás, szelektivitás befolyásolása
- Promotorként viselkedhet

## Katalizátorok fáradása és regenerálása

Katalitikus aktivitás



### Aktivitás csökkenésének okai:

- Mérgeződés
- Aktív felület csökkenése (szintereződés, koagulálás, stb.)
- Aktív komponens leválása, kioldódása/leoldódása

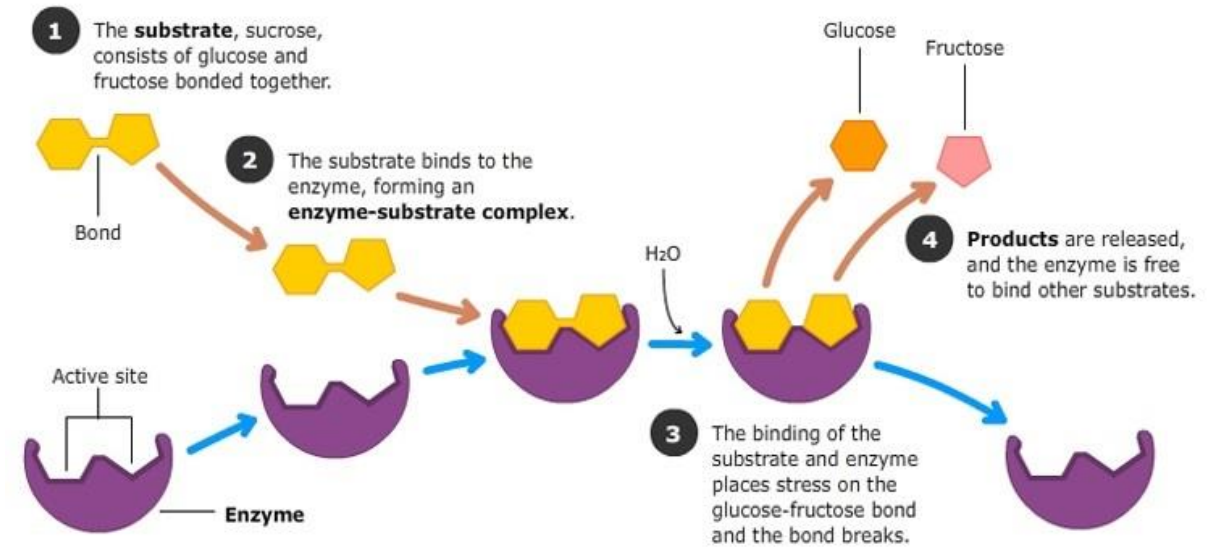
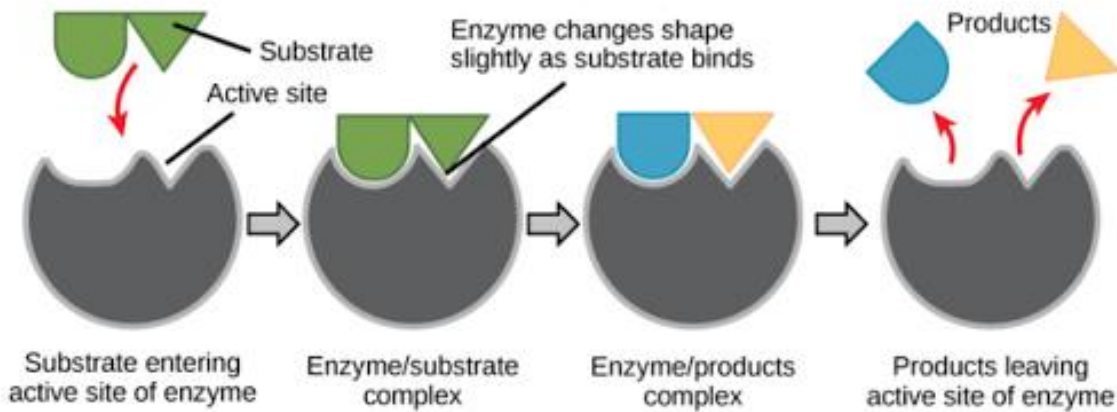
### Regenerálás módszerei:

- Szennyezők leoldása/leégetése
- Redukálás



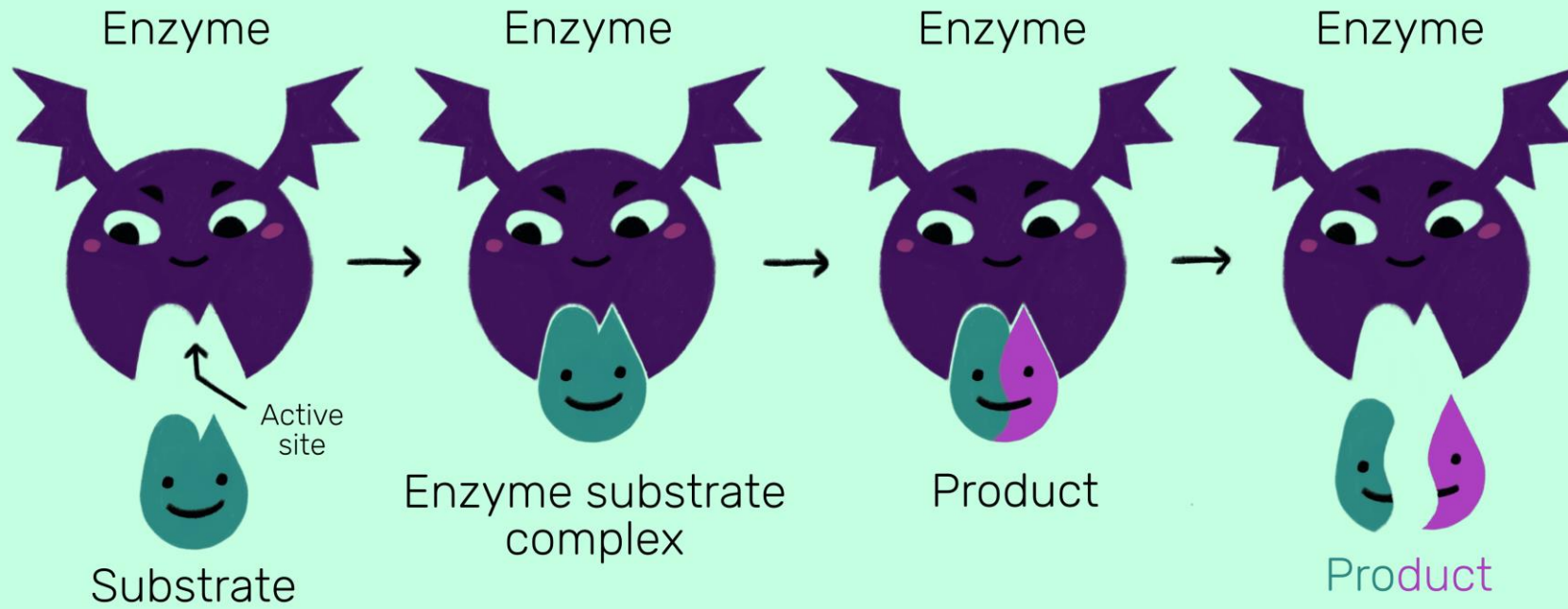
# Enzimkatalízis

- A katalizátorok speciális ún. aktív **centrummal rendelkező** fajlagos aktivitású **fehérjemolekulák**.
- Az enzimkatalízisnek mind, homogén mind heterogén rendszerekben működő változatai ismeretesek.
- Előnyük, hogy **rendkívül specifikusak** és csak az enzimre jellemző reakciót katalizálják.
- Hátrányuk, hogy nagyon érzékenyek a környezeti paraméterek megváltozására, drágák



© 2007-2011 The University of Waikato | [www.sciencelearn.org.nz](http://www.sciencelearn.org.nz)

# How Enzymes Work



 the balance

Catalytic reaction	Catalyst	Discoverer or company/year
Sulfuric acid (lead-chamber process)	NO <sub>2</sub>	Désormes, Clement, 1806
Chlorine production by HCl oxidation	CuSO <sub>4</sub>	Deacon, 1867
Sulfuric acid (contact process)	Pt, V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Winkler, 1875; Knietzsch, 1888 (BASF)
Nitric acid by NH <sub>3</sub> oxidation	Pt/Rh nets	Ostwald, 1906
Fat hardening	Ni	Normann, 1907
Ammonia synthesis from N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub>	Fe	Mittasch, Haber, Bosch, 1908; Production, 1913 (BASF)
Hydrogenation of coal to hydrocarbons	Fe, Mo, Sn	Bergius, 1913; Pier, 1927
Oxidation of benzene, naphthalene to MSA or PSA	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Weiss, Downs, 1920
Methanol synthesis from CO/H <sub>2</sub>	ZnO/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mittasch, 1923
Hydrocarbons from CO/H <sub>2</sub> (motor fuels)	Fe, Co, Ni	Fischer, Tropsch, 1925
Oxidation of ethylene to ethylene oxide	Ag	Lefort, 1930
Alkylation of olefins with isobutane to gasoline	AlCl <sub>3</sub>	Ipatieff, Pines, 1932
Cracking of hydrocarbons	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	Houdry, 1937
Hydroformylation of ethylene to propanal	Co	Roelen, 1938 (Ruhchemie)
Cracking in a fluidized bed	aluminosilicates	Lewis, Gilliland, 1939 (Standard Oil)
Ethylene polymerization, low-pressure	Ti compounds	Ziegler, Natta, 1954
Oxidation of ethylene to acetaldehyde	Pd/Cu chlorides	Hafner, Smidt (Wacker)
Ammoxidation of propene to acrylonitrile	Bi/Mo	Idol, 1959 (SOHIO process)
Olefin metathesis	Re, W, Mo	Banks, Bailey, 1964
Hydrogenation, isomerization, hydroformylation	Rh-, Ru complexes	Wilkinson, 1964
Asymmetric hydrogenation	Rh/chiral phosphine	Knowles, 1974; L-Dopa (Monsanto)
Three-way catalyst	Pt, Rh/monolith	General Motors, Ford, 1974
Methanol conversion to hydrocarbons	Zeolites	Mobil Chemical Co., 1975
α-olefines from ethylene	Ni/chelate phosphine	Shell (SHOP process) 1977

## History of the catalysis of industrial processes