

Heterogén katalízis

Katalízis

Egy katalitikus reakció általában több lépésben megy végbe. A katalizátor az első lépések egyikében reaktánsként, az utolsó lépések valamelyikében pedig termékként szerepel.

A homogén és heterogén katalízis jellemzőinek összehasonlítása

Homogén

1. A katalizátor minden egyes molekulája részt vehet a reakcióban.
Az aktív részecskék azonosak.
2. Alacsonyabb hőmérséklet.
3. Kisebb reakciósebesség (általában).
4. Kiváló szelektivitás.
5. Elválasztás nehéz.

Heterogén

1. A katalizátor nem minden atomja vesz részt a reakcióban. Az aktív helyek eltérőek.
2. Magasabb hőmérséklet.
3. Nagy reakciósebesség
4. Kisebb szelektivitás (főleg magasabb hőmérsékleten).
5. Elválasztás egyszerű.

Fontosabb heterogén katalitikus eljárások kidolgozásának időpontjai

Kén-dioxid oxidáció	1875
Ammónia oxidáció	1902
Ammónia szintézis	1905-1912
Fischer-Tropsch szintézis	1926
Metanol szintézis	1923
Krakkolás, reformálás	1930-1950
Zeolitok alkalmazása	1960-
Katalitikus finomkémiai szintézisek	1980-
Sztereoszelektív katalitikus reakciók	1985-

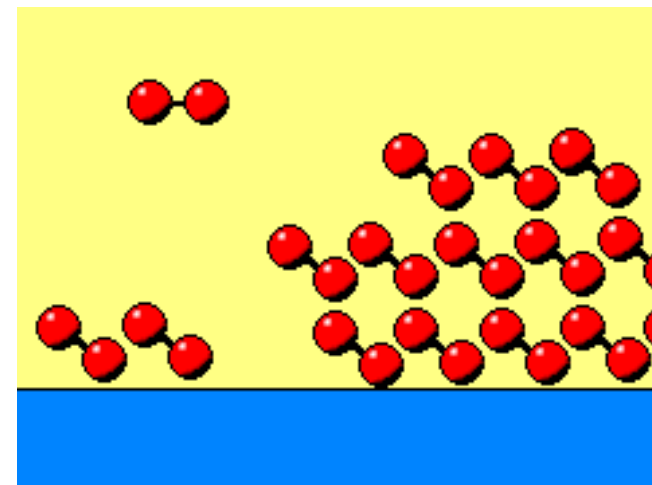
A heterogén katalízis lépései

- A reaktánsok diffúziója a katalizátor felülethez
- A reaktánsok adszorpciója (kemisorpciója)
- Felületi diffúzió
- A termék(ek) kialakulása
- A termékek deszorpciója
- A termékek eltávolodása a katalizátor felülettől (diffúzió útján)

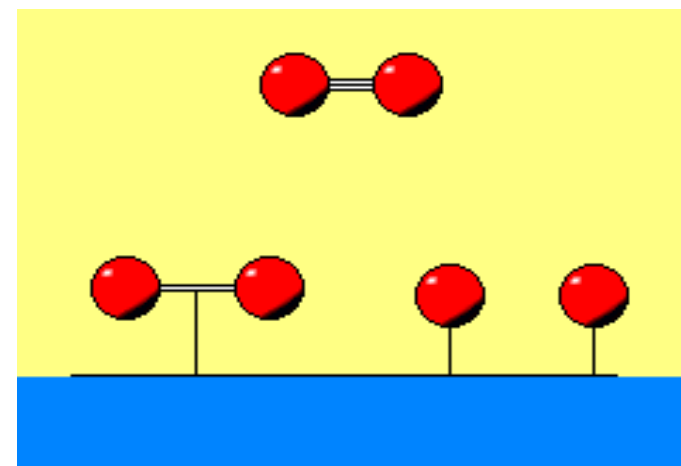
A heterogén katalízis a katalizátorok felületén megy végbe, ezért ismernünk kell a felületek sajátságait valamint a katalizátor felületén lévő atomok és a környezet részecskéi közötti kölcsönhatásokat.

Fizikai adszorpció és kemisorpció

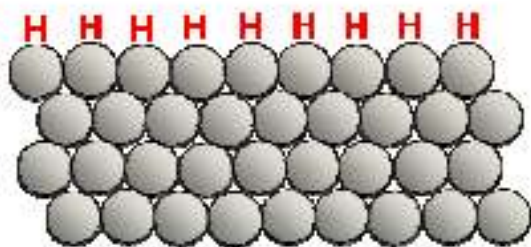
Ha az adszorbeált részecskék és a felület között csupán gyenge van der Waals-féle erők hatnak, akkor fizikai adszorpcióról (fizisorpcióról) beszélünk. Az adszorpciós entalpia $-\Delta H_{\text{adsz}} = 5\text{-}20$ kJ/mol, és az adszorbeált rétegek száma egynél nagyobb is lehet. A kölcsönhatás erőssége lényegében nem függ az adszorbens kémiai sajátosságaitól.



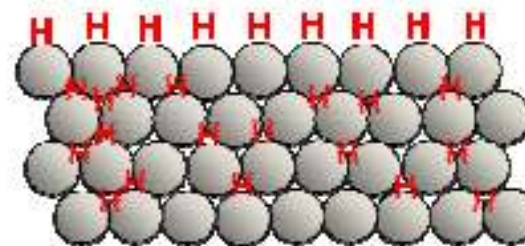
Amennyiben a felület atomjai és az adszorbeált részecske atomjai között kémiai kötések jönnek létre, akkor kemisorpcióról beszélünk. Az adszorpciós entalpia $-\Delta H_{\text{adsz}} = 40\text{-}800$ kJ/mol, és az adszorbeált rétegek száma csak egy lehet. A kölcsönhatás erőssége erősen függ az adszorbens kémiai sajátosságaitól. Egy molekula adszorbeálódhat változatlan formában, vagy disszociálhat is.



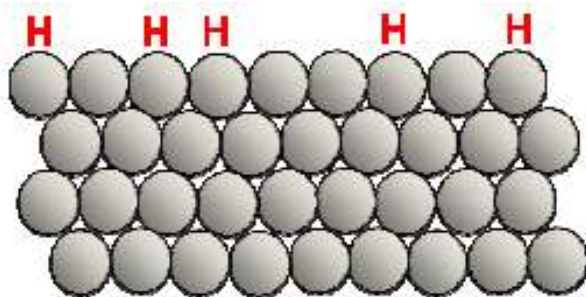
Adszorpció a felületen és a tömbfázisban



Hidrogén adszorpciója
Pd felületen



Hidrogén abszorpciója Pd
tömbfázisban , Pd-hidrid
egységek kialakulása



Az adszorbátum nem
teljesen borítja a
felületet, $\Theta < 1$.

A példák a hidrogén
disszociatív adszorpcióját
mutatják.

Fajlagos felület, porozitás

Minthogy a heterogén katalízis felületi jelenség, a katalizátorok fontos jellemzője a fajlagos felület (S) és a porozitás.

Henger alakú pórusokra: **$S = 2 V_p / r$**

S a belső fajlagos felület, V_p a pórustérfogat, r az átlagos pórussugár.

Az összefüggés alapján 2 nm-es sugár és 1 cm³/g pórustérfogat esetén a fajlagos felület 1000 m²/g méretűnek adódik.

Természetesen ez egy közelítő érték, mert a pórusok nem szigorúan henger alakúak és nem egyforma méretűek.

Méretük szerint a pórusokat három csoportba szokás osztani:

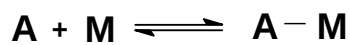
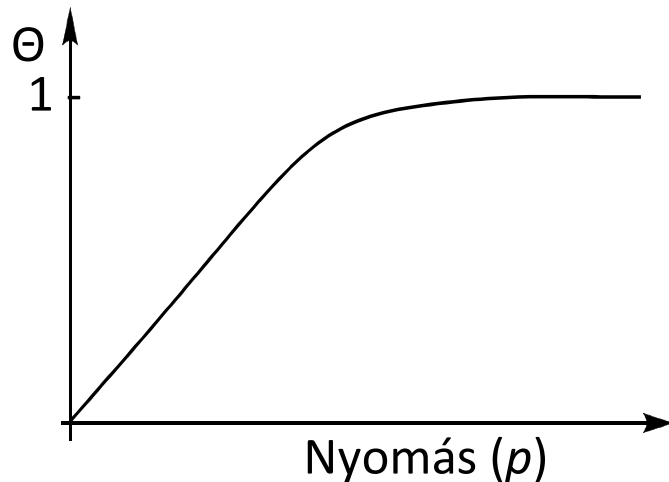
- *makropórusok* $r > 25 \text{ nm}$
- *mezopórusok* $25 \text{ nm} > r > 1 \text{ nm}$
- *mikropórusok* $1 \text{ nm} > r$

Adszorpciós izotermák

Az izotermák a szilárd test felületén adszorbeálódott anyag mennyisége és az anyag gázfázisban mutatott parciális nyomása (p) közötti összefüggést adják meg állandó hőmérsékleten.

Langmuir-féle izoterma

$$\Theta = bp / (1 + bp)$$



$$x/x_{\max} = \Theta$$

$$b = \frac{[A-M]}{[A][M]}$$

A nyomás növelésével a felület telítődik adszorbátummal, Θ 1-hez tart.

Tyomkin-izoterma

$$\Theta = k_1 \ln(k_2 bp)$$

k_1 és k_2 állandók, értékük az adszorpció kezdeti entalpiájától függ. Feltételezi, hogy az adszorpciós entalpia lineárisan csökken a borítottság növekedésével.

Freundlich-izoterma

$$\Theta = kp^{1/n}$$

k és n konstans, utóbbi egynél nagyobb. Feltételezi, hogy az adszorpciós entalpia logaritmikusan csökken a borítottság növekedésével.

A Langmuir-izoterma két anyag versengő adszorpciója esetén

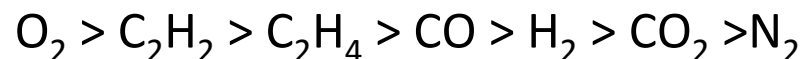
$$\Theta_A = b_A p_A / (1 + b_A p_A + b_B p_B) \text{ és } \Theta_B = b_B p_B / (1 + b_A p_A + b_B p_B)$$

Ha B sokkal erősebben kötődik, mint A, azaz $b_B \gg b_A$, akkor: $\Theta_A = b_A p_A / b_B p_B$.

Ez esetben B katalizátor méregként viselkedik, kis p_B parciális nyomásnál is maga foglalja el az adszorpció helyek túlnyomó részét.

Gázok kemiszorpciója fémeken

Az adszorbátumok kemiszorpció erősségének sorrendje:

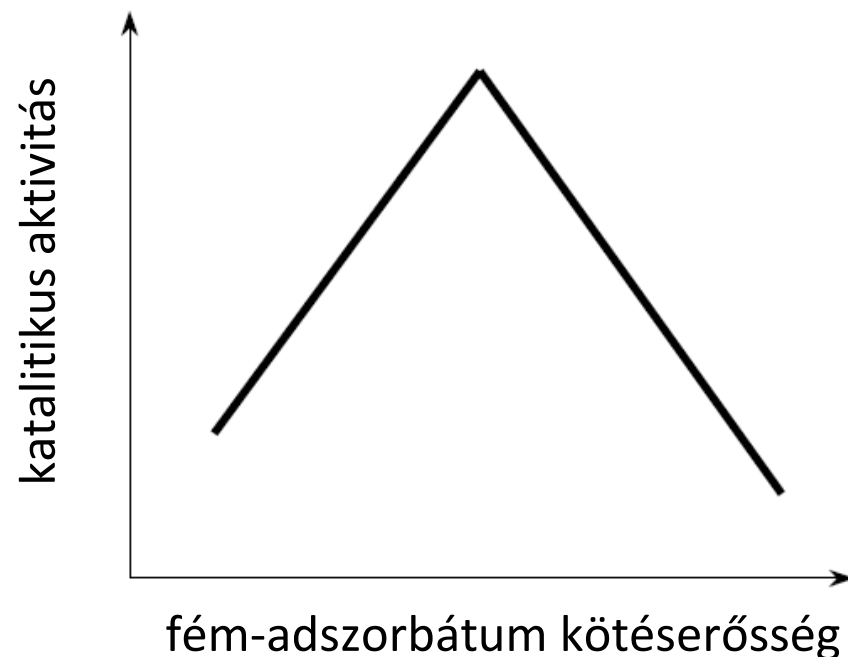
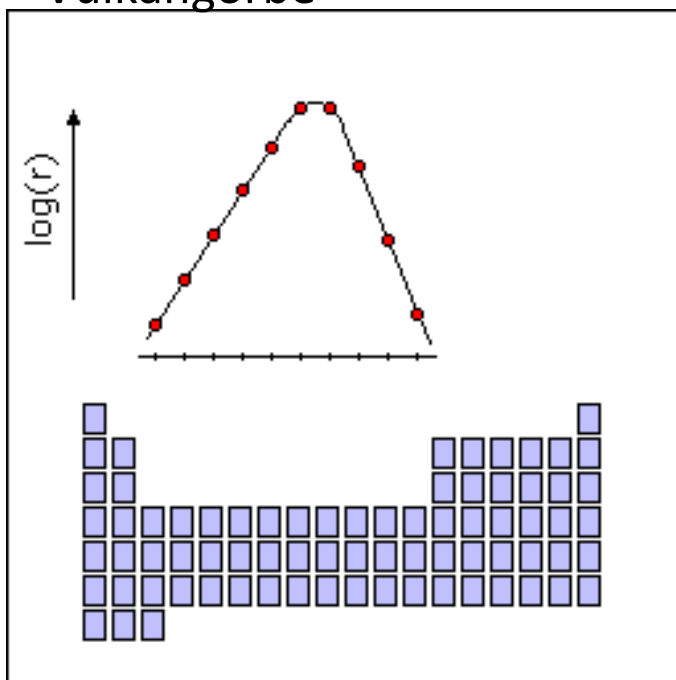


Gázok								
Csoport	Fém	O ₂	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	CO	H ₂	CO ₂	N ₂
A	Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Cr, V, Mo, W, Fe, Ru , Os	+	+	+	+	+	+	+
B ₁	Ni, Co	+	+	+	+	+	+	-
B ₂	Rh, Pd, Pt, Ir	+	+	+	+	+	-	-
B ₃	Mn, Cu	+	+	+	+	±	-	-
C	Al, Au	±	+	+	-	-	-	-
D	Li, Na, K	+	+	-	-	-	-	-
E	Mg, Ag , Zn, Cd, In, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi	+	-	-	-	-	-	-

A Sabatier-elv

Ha különféle fémek katalizálják ugyanazt a reakciót, akkor a katalitikus aktivitás és a fémnek a periódusos rendszerben elfoglalt helyzete között összefüggés található.

Vulkángörbe



A katalitikus aktivitás maximuma azt jelzi, hogy abban az esetben a katalizátor fém és az adszorbátum közötti kölcsönhatás erőssége éppen optimális: sem nem túl erős, sem nem túl gyöngye.

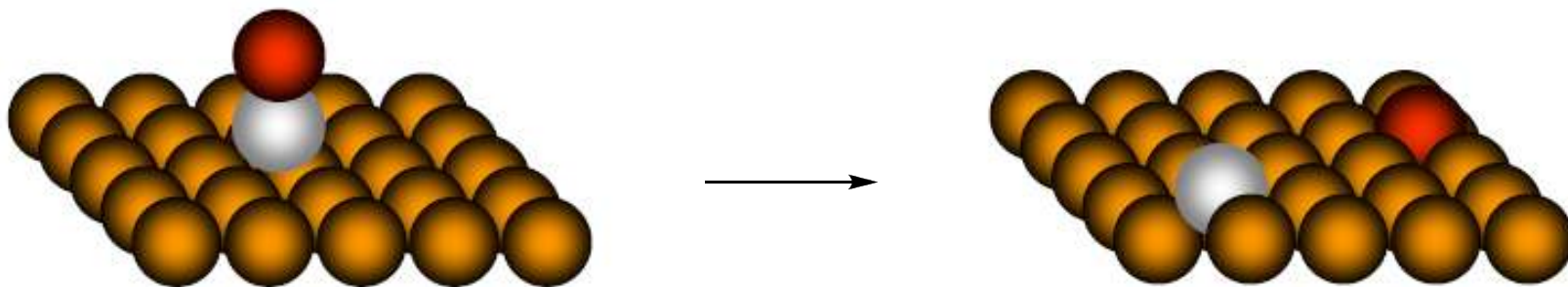
Az adszorpció jellege fémfelületeken

- *Kationos adszorpció:*
az adszorbátum átad egy elektront a fém elektronrendszerének
- *Anionos adszorpció:*
az adszorbátum felvesz egy elektront a fémből
- *Kovalens kötés* alakul ki az adszorbátum és a fém között

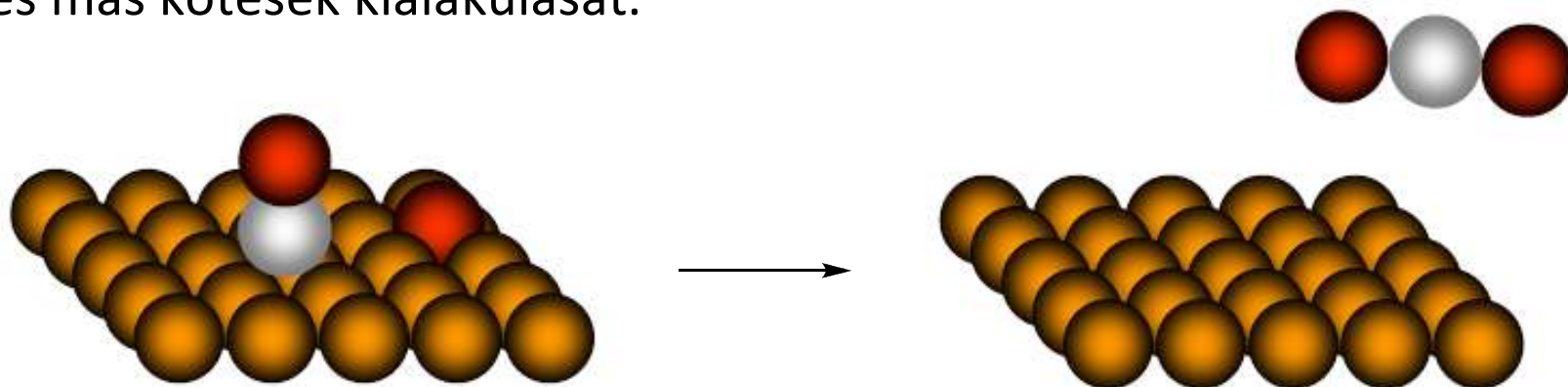
A katalizátor szelektivitásának feltételei

1. A megfelelő *kötéserősség* a reaktáns(ok) és a katalizátorfelület közötti kötésekben. Ez az ún. *”elektronos”* faktor, mivel a kötéserősséget a katalizátorfelület és a reaktáns elektronszerkezete szabja meg.
 2. Az optimális *koordináció*, azaz a megfelelő szabad koordinációs helyek száma felületi atomonként.
 3. A *halmaz (ensemble)* feltétel, azaz hogy mekkora a reakció átmeneti komplexében szereplő adszorbátummal kapcsolatban lévő szomszédos felületi atomok legkisebb szükséges halmaza.
 4. *Lenyomat (minta, template)* feltétel azokat a sztereokémiai viszonyokat jelenti, amik az aktív centrumban létrejönnek, amennyiben a reakció alak-szelektív (shape-selectivity), vagy sztereoszelektív (diasztereo- vagy enantioszelektív).
- Az utóbbi három ún. *”geometriai”* faktor.

A katalizátor szerepe az, hogy elősegíti egyes kötések felbomlását



és más kötések kialakulását.



Milyen mechanizmussal történhet mindez?

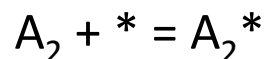
A heterogén katalízis két alapvető mechanizmusa I.

Langmuir-Hinshelwood mechanizmus:

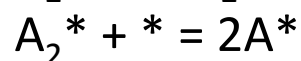
A kémiai reakció az adszorbeált reaktánsok között játszódik le.

Példa

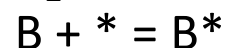
Az $A_2 + 2B = 2AB$ reakció mechanizmusa lehet a következő (* azt a felületi atomot jelenti, melyen az adszorpció bekövetkezik).



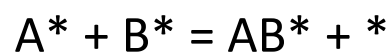
A_2 molekuláris adszorpciója



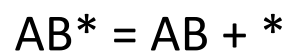
A_2 felületi disszociációja



B adszorpciója

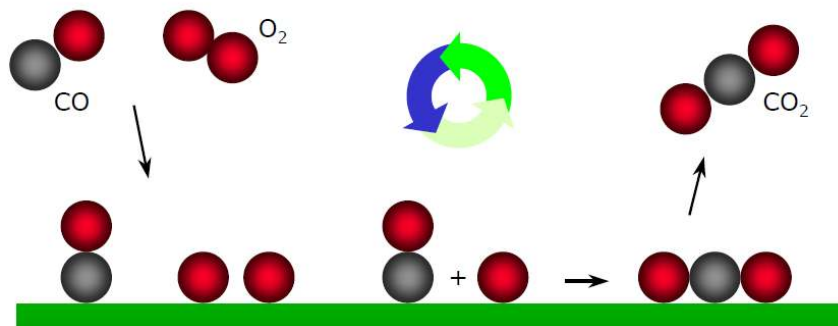


az adszorbeált A és B felületi reakciója



az AB termék deszorpciója

A CO Langmuir-Hinshelwood mechanizmus szerint lejátszódó oxidációja O_2 -vel:



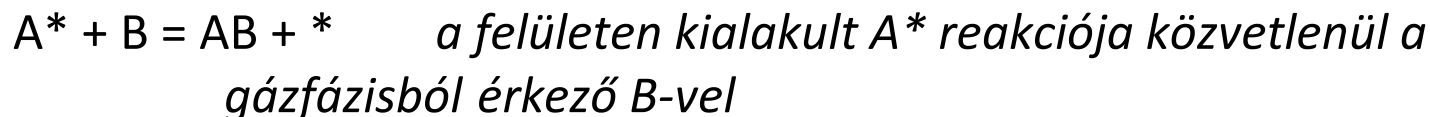
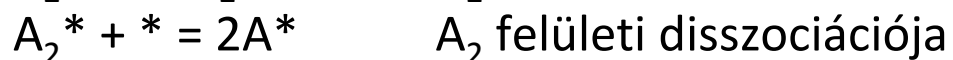
A heterogén katalízis két alapvető mechanizmusa II.

Eley-Rideal mechanizmus:

A kémiai reakcióban egy adszorbeált reaktáns és egy kívülről (a gáz- vagy folyadékfázisból) érkező reaktáns vesz részt.

Példa

Az előző ábrán tárgyalt $A_2 + 2B = 2AB$ reakció mechanizmusa lehet a következő is (* azt a felületi atomot jelenti, melyen az adszorpció bekövetkezik).



Egy unimolekulás reakció Langmuir-Hinshelwood modellje I.



Az átalakulás a felület minden helyén egyformán játszódik.

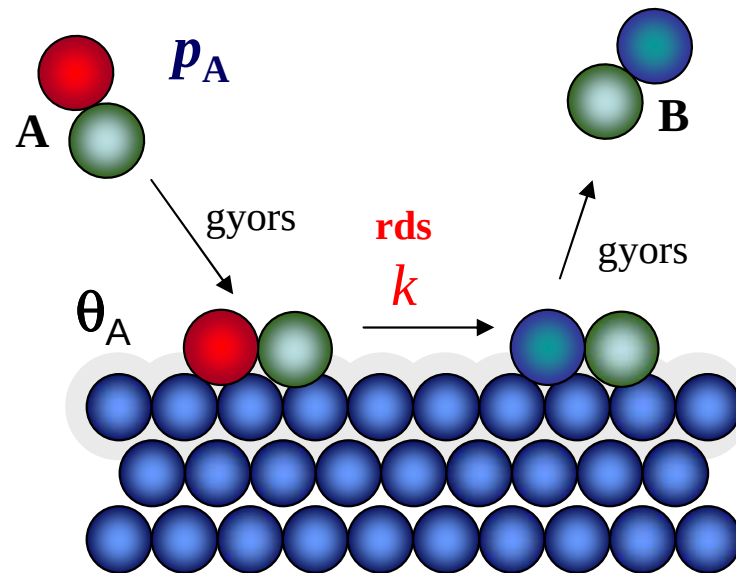
A termék lazán kötődik és gyorsan deszorbeálódik.

A sebességmeghatározó lépés (rds) a felületi reakció.

$$v = k \theta_A$$

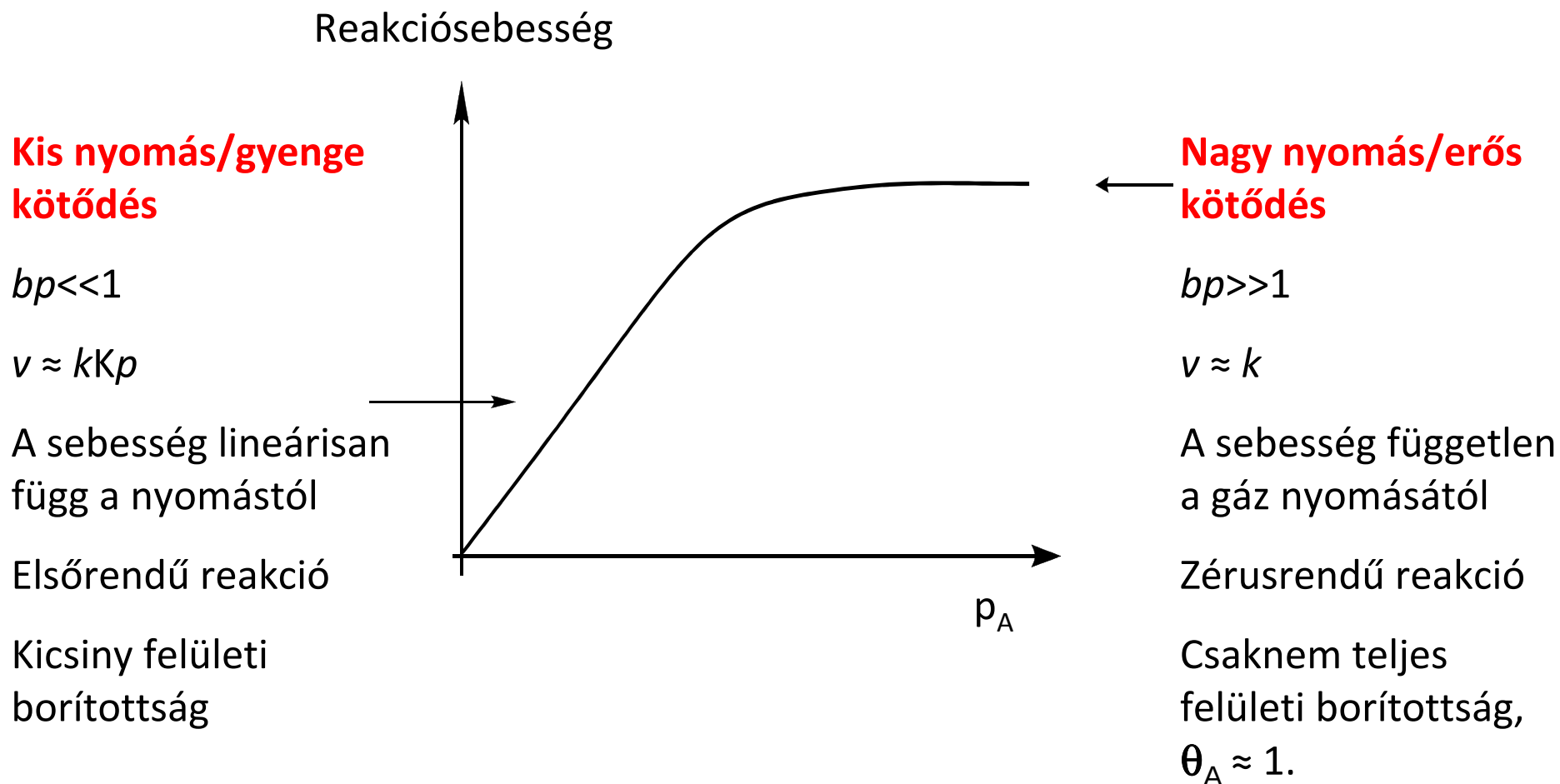
Langmuir-típusú adszorpció esetén:

$$v = \frac{kbp}{1+bp}$$



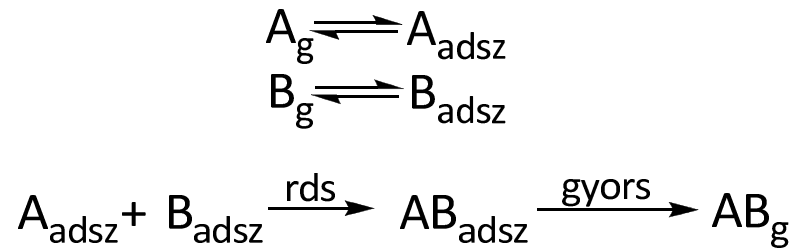
Egy unimolekulás reakció Langmuir-Hinshelwood modellje II.

Határesetek

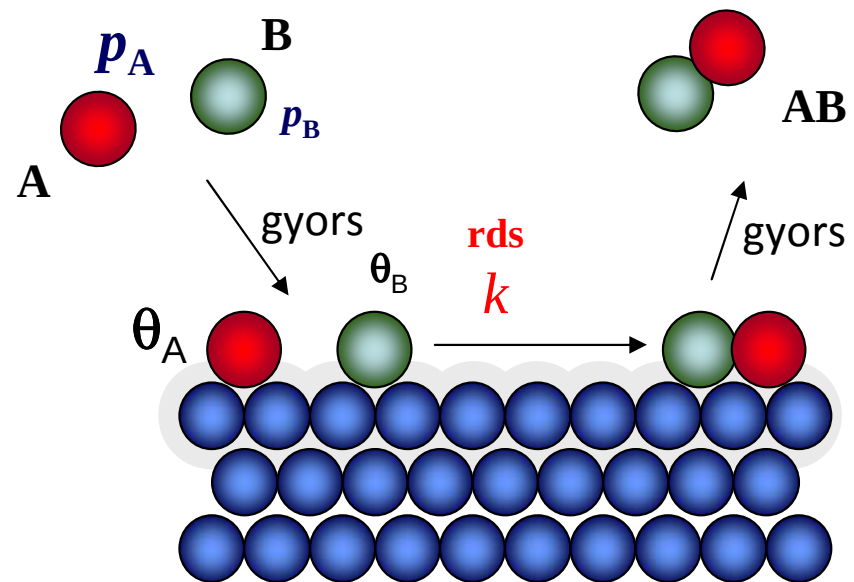


Egy bimolekulás katalitikus reakció Langmuir-Hinshelwood modellje I.

A sebességmeghatározó lépés (rds) a felületi reakció



$$v = k \theta_A \theta_B$$



Egy bimolekulás katalitikus reakció Langmuir-Hinshelwood modellje II.

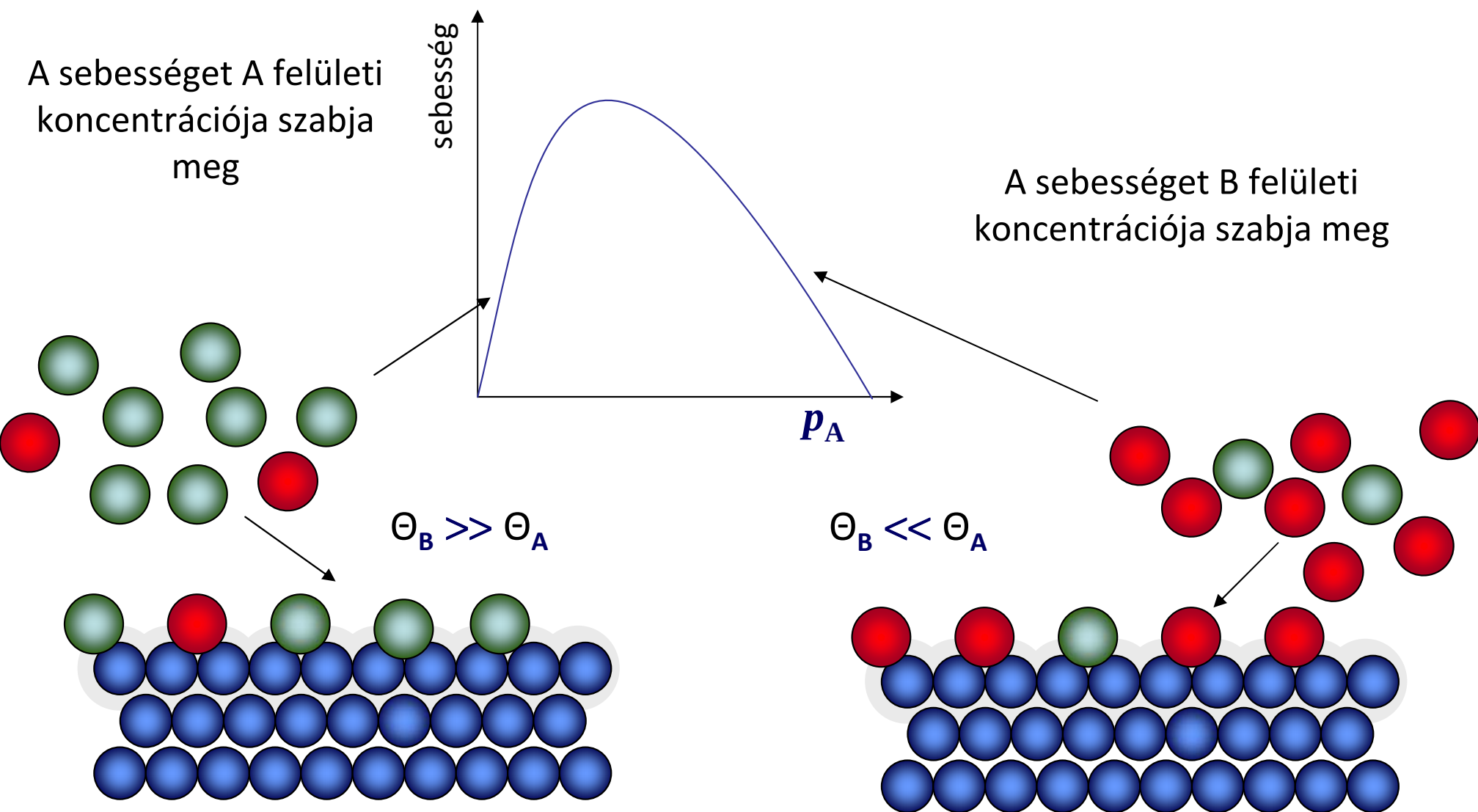
A két adszorbeált reakciópartner közötti reakció sebessége:

$$v = k \Theta_A \Theta_B$$

A két anyagféleség versengő adszorpciójára vonatkozó Langmuir izoterma alapján:

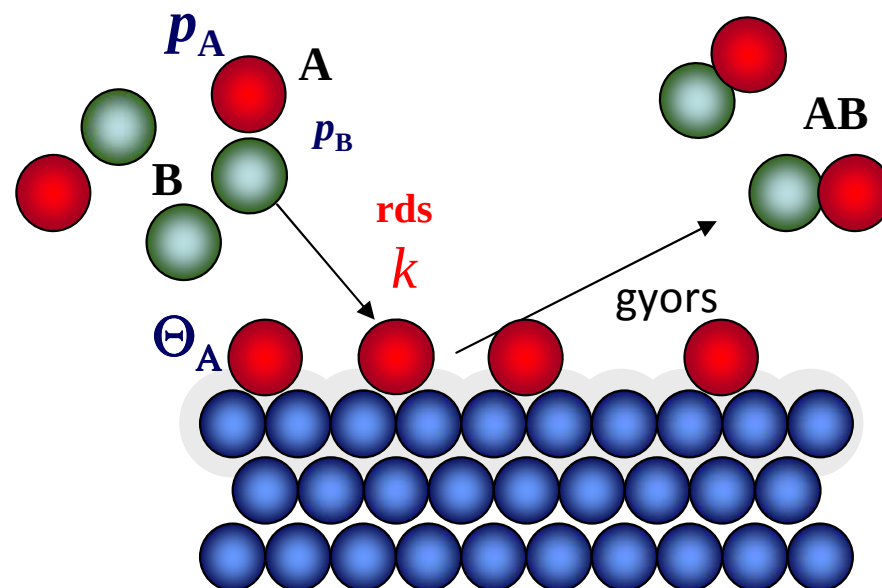
$$v = \frac{k b_A p_A b_B p_B}{(1 + b_A p_A + b_B p_B)^2}$$

Egy bimolekulás katalitikus reakció Langmuir-Hinshelwood modellje (állandó p_B nyomás esetén) III.



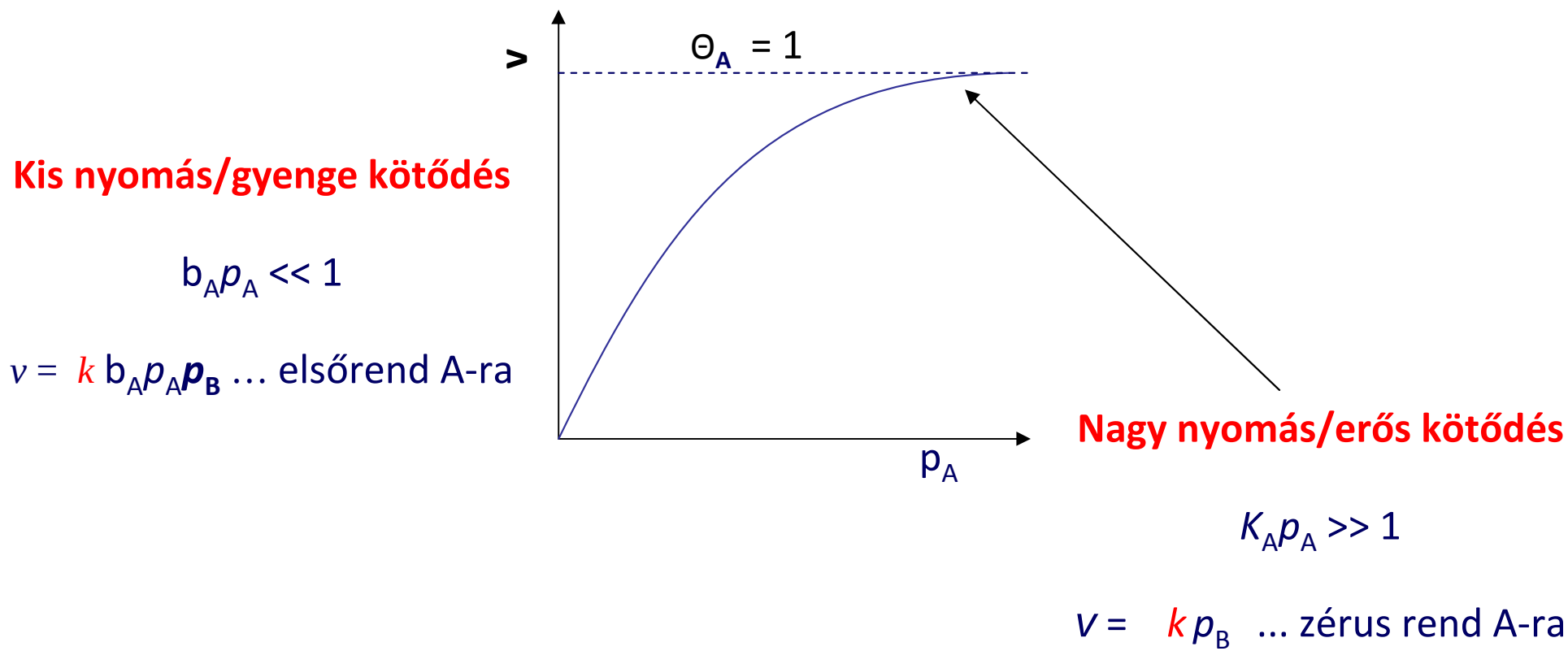
Egy bimolekulás felületi reakció Eley-Rideal mechanizmusa I.

Egy adszorbeált molekula ütközés révén közvetlenül reagálhat a gázfázisból érkező reakciópartnerrel.



Egy bimolekuláris felületi reakció Eley-Rideal mechanizmusa (állandó p_B esetén) II.

reakciósebesség: $v = k \Theta_A p_B = k b_A p_A p_B / (1 + b_A p_A)$



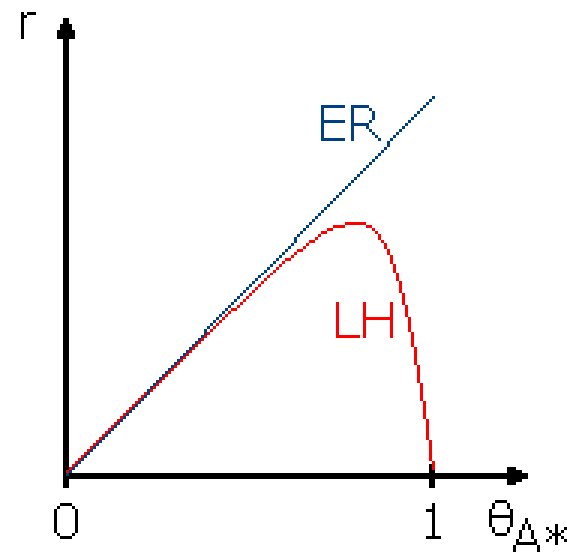
Választás a mechanizmusok között

Mindkét mechanizmus szerint kezdetben nő a reakciósebesség A felületi borítottságának (Θ_A) növekedésével.

Eley-Rideal: a reakciósebesség mindaddig nő, amíg végül a teljes felületet A borítja.

Langmuir-Hinshelwood: a reakciósebesség maximumon megy át és végül zérussá válik, amikor a teljes felületet A borítja.

Amikor A minden adszorpciós helyet elfoglal,
akkor a B reaktáns már nem képes adszorbeálódni
és így nem tud reagálni az adszorbeálódott A-val.



Példák a heterogén katalízis ipari alkalmazására

Haber-Bosch ammónia szintézis I.

A reaktánsok előállítása

Metán nedves reformálása

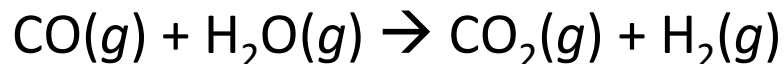


15-40% NiO/kevés SiO₂/Al₂O₃ katalizátor (760-816°C)

A termék gázelegyet gyakran szintézis gáznak vagy szingáz-nak nevezik.

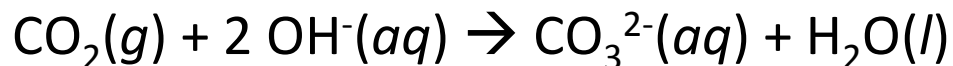


Vízgáz konverzió

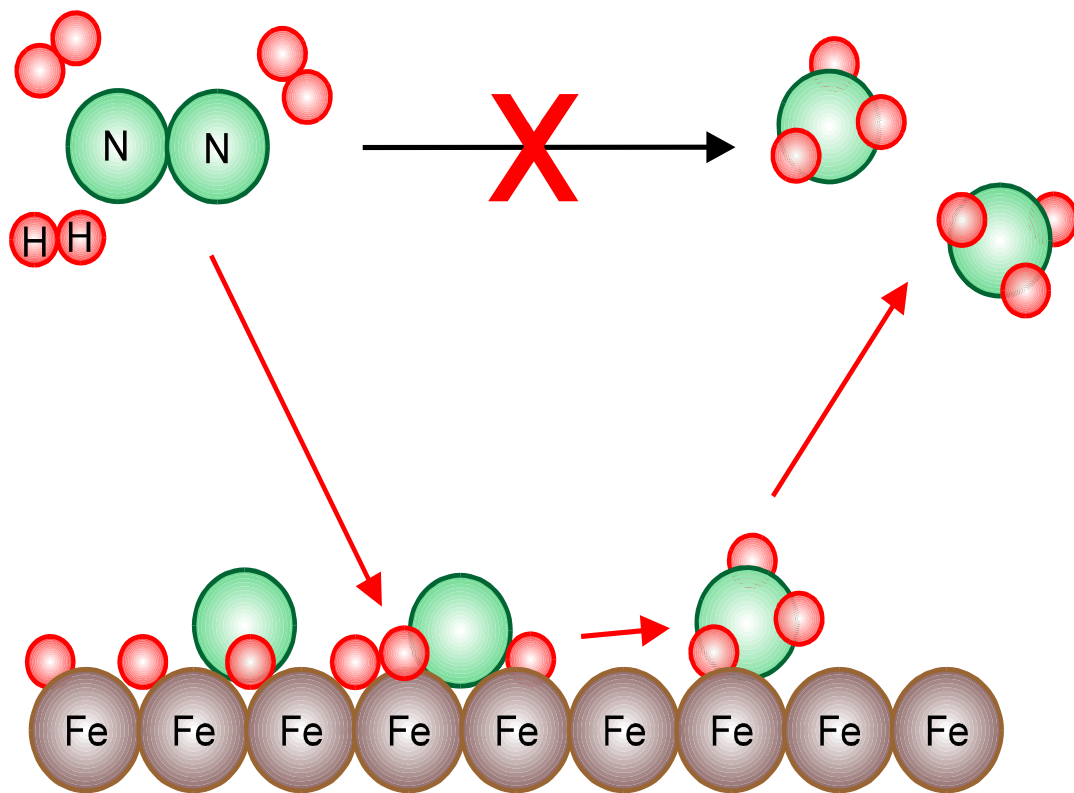
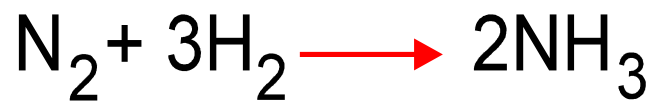


Cr₂O₃ és Fe₂O₃ katalizátor

a szén-dioxidot nátrium-hidroxidos mosással távolítják el:



Haber-Bosch ammónia szintézis II.



Fe/K katalizátor

Exoterm reakció

Haber-Bosch ammónia szintézis III. A reakció mechanizmusa.

1	$\text{N}_2(\text{g}) + *$	$\rightleftharpoons$	N_2^*
2	$\text{N}_2^* + *$	$\rightleftharpoons$	2N^*
3	$\text{N}^* + \text{H}^*$	$\rightleftharpoons$	$\text{NH}^* + *$
4	$\text{NH}^* + \text{H}^*$	$\rightleftharpoons$	$\text{NH}_2^* + *$
5	$\text{NH}_2^* + \text{H}^*$	$\rightleftharpoons$	$\text{NH}_3^* + *$
6	NH_3^*	$\rightleftharpoons$	$\text{NH}_3(\text{g}) + *$
7	$\text{H}_2(\text{g}) + 2*$	$\rightleftharpoons$	2H^*

A katalizátor aktív helyeit * jelöli.

Rendszerint a 2. lépés a sebességmeghatározó. Ennek megfelelően a d-mező fémeknek katalitikus aktivitását vulkángörbe jellemzi.

A legnagyobb katalitikus aktivitást a Ru és Os mutatja, de a gyakorlatban Fe katalizátort használnak.

Zeolitok

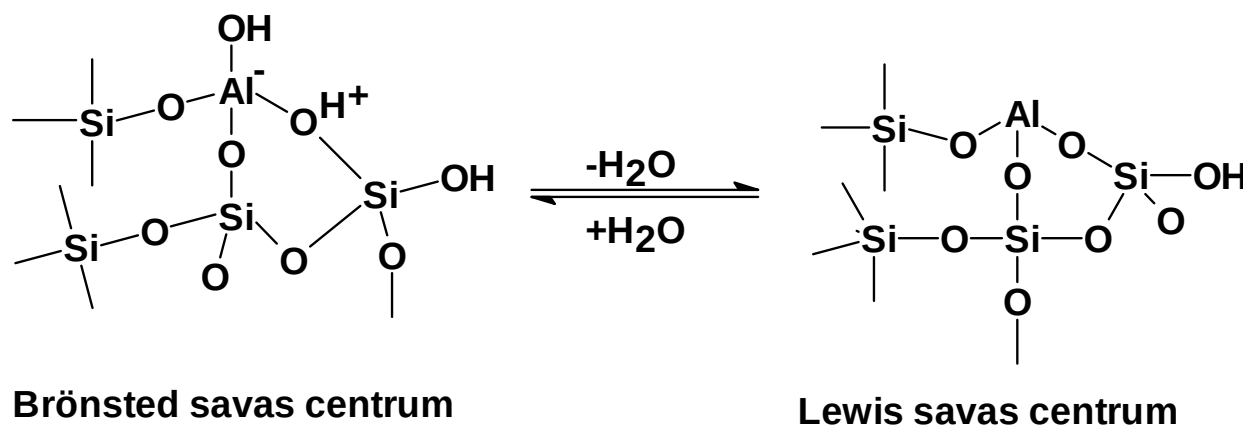
Általános képlet: $M_p O_q [Al_{p+2q} Si_r O_{2p+4q+2r}] \cdot sH_2O$

A-típusú zeolit: $Na_{12} Al_{12} Si_{12} O_{48} \cdot 27H_2O$ (kübös)

L-típusú zeolit: $K_9 Al_9 Si_{27} O_{72} \cdot 22H_2O$ (hexagonális)

Mordenit: $Na_8 Al_8 Si_{40} O_{96} \cdot 24H_2O$

A zeolitok olyan kristályos szerkezetű aluminoszilikátok, amelyek szabályos szerkezetű molekuláris méretű üregeket és ezeket összekötő csatornákat, az alumínium negatív töltését kiegyenlítő kationokat és szerkezetileg kötött vizet tartalmaznak.



Zeolitok

A zeolitok fontosabb jellemzői: Si-Al arány, kristályforma, beépült kation.

Katalitikus alkalmazásukra a következő reakciókban kerül sor:

izomerizálás

krakkolás

alkilezés

polimerizálás

dehidratálás

oxidáció

ciklizálás

A zeolitok ma a *petrolkémiai nagyipar* talán *legfontosabb* katalizátorai.

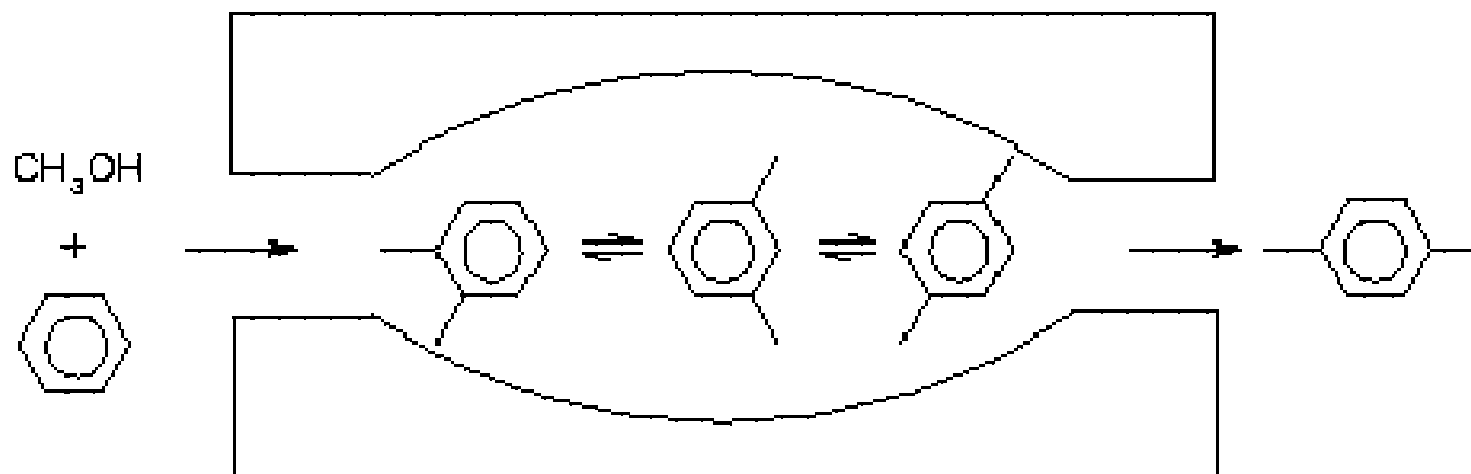
A zeolitok katalizátorként való alkalmazásánál három fő szempont van:

- geometriai-sztérikus *molekulaszűrő* hatás
- anyagtranszport a pórusokban - *alak-szelektivitás*
- felületi aktív centrumok - *savas* helyek

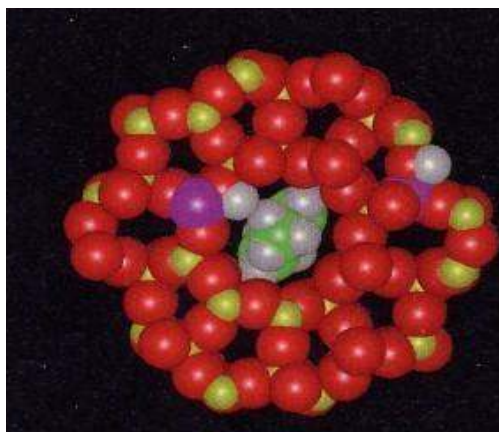
Mesterséges zeolitok előállítására az ún. hidrotermális kristályosítást alkalmazzák. Gyakran használnak ún. templátokat. A zeolitok szintézise során kvaterner ammónium vegyületeket vagy tercier aminokat adnak a reakcióelegyhez, s ezek elősegítik a kívánt kristályszerkezetű termék kialakulását.

Példa a zeolitok alak-szelektív katalitikus hatására

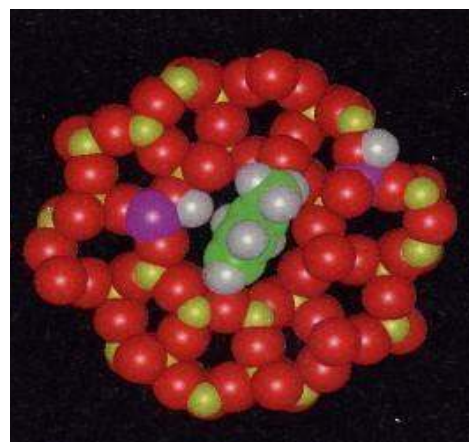
A főtermék a *p*-xilol, mert méreténél (alakjánál) fogva gyorsan el tudja hagyni a zeolit üregét, míg az *o*- és *m*-xilol hosszabb ideig benn tartózkodik és *p*-xilollá izomerizálódik.



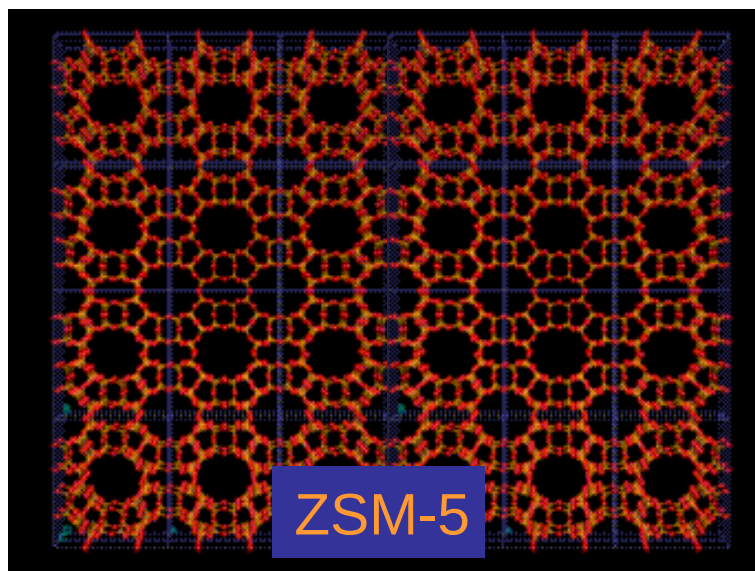
p-xilol



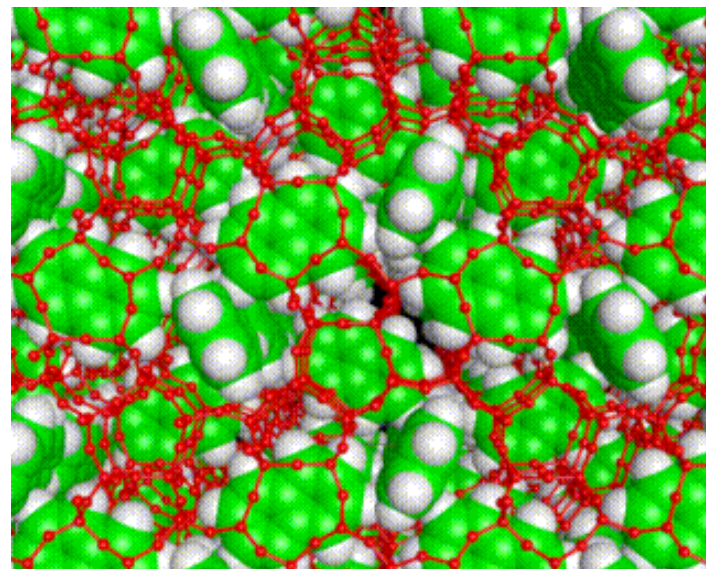
m-xilol



Az alak-szelektivitás eredete



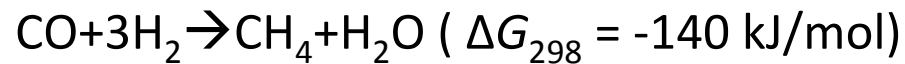
+ *p*-xilol



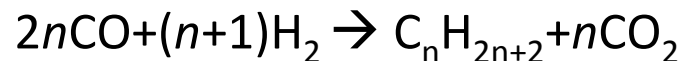
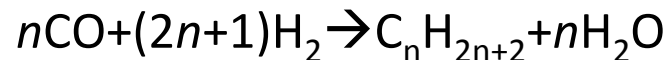
Vegyület	Relatív diffúzióállandó
<i>p</i> -Xilol	> 10000
<i>o</i> -Xilol	1
<i>m</i> -Xilol	1

CO hidrogénezés

A CO hidrogénezése termodinamikailag kedvezményezett folyamat. Elsőként Sabatier és Senderens valósította meg 1902-ben (Ni-katalizált metanálás):



1926-ban megjelent klasszikus közleményeikben Fischer és Tropsch leírták, hogy Co vagy Fe katalizátorokon 200–300°C hőmérsékleten és atmoszférikus nyomáson a szénmonoxid hidrogénezésekor egyenes láncú alkének és alkánok képződtek:



Mint hogy a szintézis gáz ($\text{CO} + \text{H}_2$) különféle fosszilis alapanyagokból, köztük szénből könnyen nyerhető, a Fischer-Tropsch eljárás fontos ipari alkalmazást nyert azokban az országokban, melyek bővelkedtek olcsó szénben, de híján voltak a nyersolajnak.