

A felületkémia és katalízis tématerület bemutatása: Katalizátorok és katalitikus folyamatok vizsgálata

MTA IKI

2010 október 5-7.

Tungler Antal

Miért volt és van katalízis az Izotópkutató Intézetben?

1. Az izotópos jelzéstechnika egyedi lehetőséget biztosított a katalitikus reakciók és a katalizátorok vizsgálatához.
2. Hamar nemzetközi elismertséget szerzett.
3. Időtálló kutatási filozófia: a katalizátorok készítmódja, szerkezete és a reakciókban mutatott tulajdonságai közötti összefüggések keresése.
4. Élvonalba tartozó tématerületek művelése (szénhidrogén átalakulások vizsgálata Pt és kétfémes Pt katalizátorokon, klaszterkémiaili fémkatalizátor készítés, nanoszerkezetű katalizátorok, Au katalízis)
5. Személyi vonatkozások (Tétényi Pál, Gucci László, Paál Zoltán)

Jelenlegi és perspektívikus kutatási területek:

- **Zöld kémia**
- *Szelektív reakciókhoz modell katalizátorok vizsgálata diszperz fémrészecskék felületén*
- *C₁ molekulák aktiválása: CO oxidáció és PROX, CH₄ száraz reformálás CO₂-dal, szerkezet-reaktivitás kapcsolat egy és kétfémes katalizátorokon*
- *Szelektív hidrogénezés, aszimmetrikus heterogén katalitikus hidrogénezések*
- **Környezeti katalízis**
- *Környezetvédelmi katalitikus eljárások kutatása: kéntelenítés, N₂O bontás*
- *Ipari eredetű szennyvizek katalitikus és nagy energiájú sugárzással segített nedves oxidációja*
- *Alternatív energiatermeléssel kapcsolatos katalitikus kutatások, tüzelőanyagcella elektródok katalizátor anyagai*

Támogatott projektek

- **OTKA F-62481**, Arany és módosító TiO_2 , CeO_2 és CuO oxidokból felépülő nanoszerkezetek inert hordozón az aktív határfelület szabályozott kialakítása és katalitikus tulajdonságai, 2006-2010
[OTKA-NKTH, K68052 \(OMFB 0108\)](#), Inverz oxid/fém határfelületek genezise, jellemzése és alkalmazása modell rendszerben, 2007-2010.
[OTKA \(Erachemistry\), NN 75009](#), Nanoszerkezetű, nagy aktivitású és stabilitású katalizátorok fejlesztése metán CO_2 -vel történő száraz reformálására, 2008-2011.
[OTKA, NF73241](#), Preferenciális CO oxidáció hidrogén jelenlétében (PROX reakció), 2008-2011.
[OTKA, NNF 78837 \(Norvég Alap\)](#), Környezetvédelmileg ártalmatlan anyagok csökkentése arany és ezüst katalizátorral: a szerkezetfüggés modellezése, 2009-2011.
- **European Cooperation in the Field of Scientific and Technical Research (COST), D36-003-06** Interface functionalisation of gold-based bimetallic nanoparticles to prepare highly selective catalysts: understanding synergy and/or promoter effect, 2006-2011.
Indiai-Magyar Tét, IND-18/2006, OMFB-00741/2008, Nanoméretű kétfémes katalizátorok előállítása, jellemzése és katalitikus reakciói, 2008-2010.
ITRI Külső megbízás, Taiwan, Kémiai Technológia Transfer Kft. (ITRI-KTT 2009-2010), Direkt metanol tüzelőanyag-cellák szénhordozós SnPt katalizátorainak előállítása kolloidális módszerrel valamint a katalizátorok szerkezeti jellemzése, 2009-2010.
Geschäftsstelle der Aktion Österreich-Ungarn, 77öu14, Felületi és határfelületi effektusok nemesfémeken CO oxidációban, 2010.
[Svájci pályázat, SH 7/2/14](#), Fenntartható finomkémiai és gyógyszeripar: szerves anyag tartalmú folyékony hulladékok szelekciója és hasznosítása, 2010-.
- [OTKA-NKTH](#) Szennyvíz kezelés (Sugárhatáskémiával, SZTE-mel közös)
- **PE-MOL** Kénmentesítő katalizátorok vizsgálata (NKTH és TAMOP pályázat keretében)

Együttműködéseink

Intézeteken belül

- Sugárhatáskémia, Linac, SEM,
- SBO-ICP-MS, NKO-PGAA,

Magyarországon

MTA Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Intézet
MTA Kémiai Kutatóközpont
Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Pannon Egyetem, Veszprém
Szegedi Tudományegyetem, Alkalmazott és
Környezetkémia Tanszék
MTA Részecske- és Magfizika Kutatóintézet
Eötvös Loránd Tudományegyetem, Anyagfizikai
Tanszék
Izotóp Intézet Kft.
Fővárosi Csatornázási Művek Zrt.
Geosan Kft EGIS
Tiszai Vegyi Kombinát
MOL

Külföldi együttműködő intézetek

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, Madrid, **Spanyolország**

L. V. Pisarzhevsky Institute of Physical Chemistry, NASU, Kijev, **Ukrajna**

Molecular Science Institute of Chemistry, University of the Witwatersrand, Johannesburg, **Dél-Afrika**

Charles University, Prague, **Csehország**

Chemical Physics of Materials, Université Libre de Bruxelles, Bruxelles, **Belgium**

National Centre for Catalysis Research, Department of Chemistry, IIT-Madras, **India**

Istituto per lo Studio dei Materiali Nanostrutturati, CNR, **Olaszország**

Fritz-Haber-Institute der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin, **Németország**

Université de Poitiers-UFR Sciences, LACCO-UMR CNRS 6503, Catalyse par les métaux, Poitiers, **Franciaország**

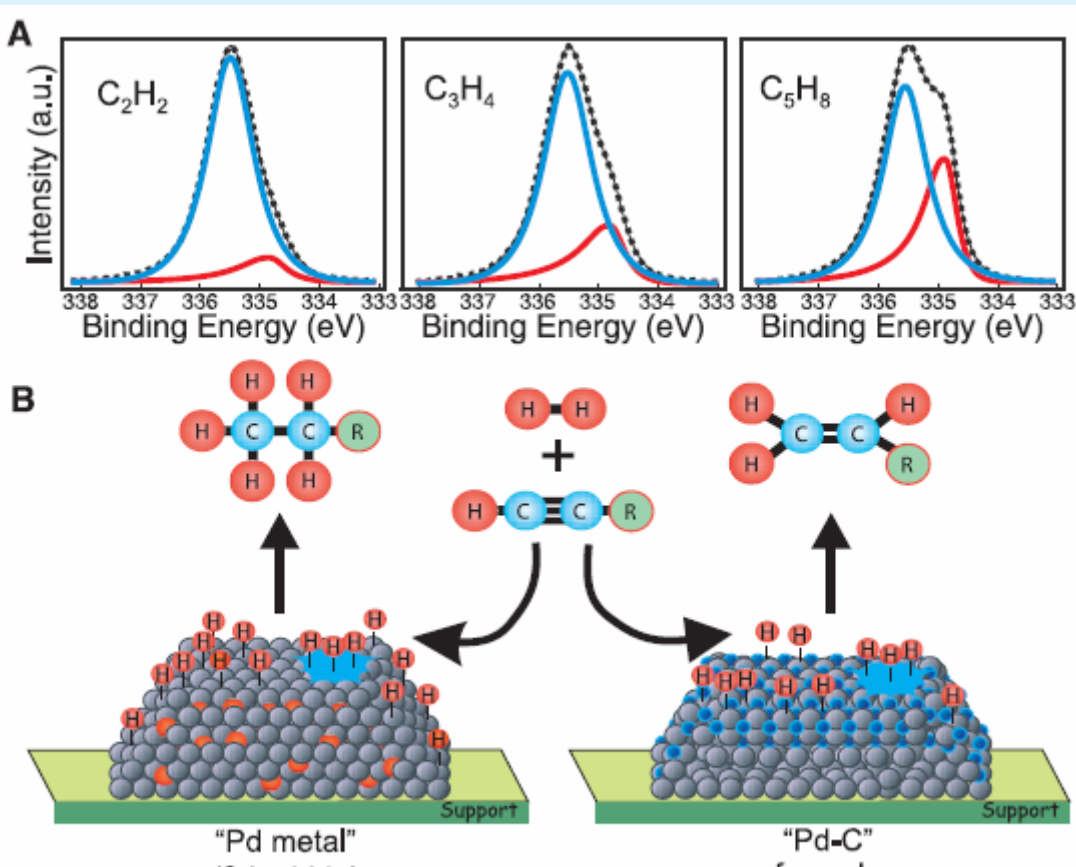
École polytechnique fédérale de Lausanne, EPFL (Lausenne-i Műszaki Egyetem), **Svájc**

Industrial Technology Research Institute (ITRI), **Tajvan**

Institute of Materials Chemistry, Vienna University of Technology, **Ausztria**

A legsikeresebb együttműködés

²MTA IKI FKKO, NKO
¹Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, ³Department of Chemistry, University of Glasgow,



The Roles of Subsurface Carbon and Hydrogen in Palladium-Catalyzed Alkyne Hydrogenation
Detre Teschner,^{1*} János Borsodi,¹ Attila Wootsch,² Zsolt Révay,² Michael Hävecker,¹ Axel Knop-Gericke,¹ S. David Jackson,³ Robert Schlögl¹
4 APRIL 2008 VOL 320
SCIENCE

Tevékenységünk komponensei

- Katalizátorok készítése (nanoszerkezetű, kolloid, szelektív, enantioszelektív, extrém körülmények között stabil)
- Katalizátorok jellemzése műszeres technikákkal
- Katalizátorok vizsgálata reakciókban
- Készítésmód-szerkezet-hatás összefüggés felderítése

Katalizátorok jellemzése

Strukturális vizsgálatok

- Hordozós katalizátorok aktív komponensei koncentrációjának meghatározása: **ICP-MS, PGAA** (a társosztályokon)

- Az aktív komponensek redukációs, oxidációs tulajdonságainak vizsgálata:

hőmérséklet-programozott redukció (TPR)

hőmérséklet-programozott oxidáció (TPO)

- Fémfelület mérése és vizsgálata:

adszorpció

hőmérséklet-programozott deszorpció (TPD)

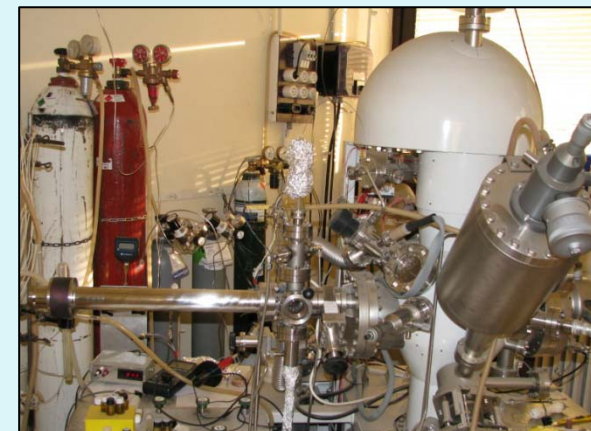
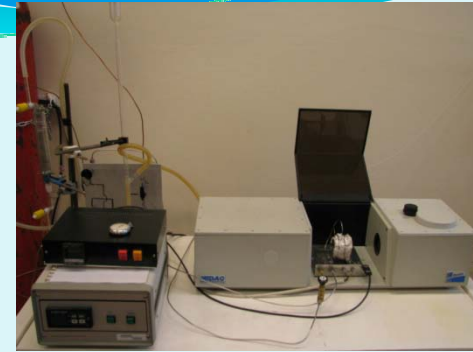
- Katalizátorfelületen adszorbeált specieszek vizsgálata:

FTIR spektroszkópia EXAFS (társintézet)

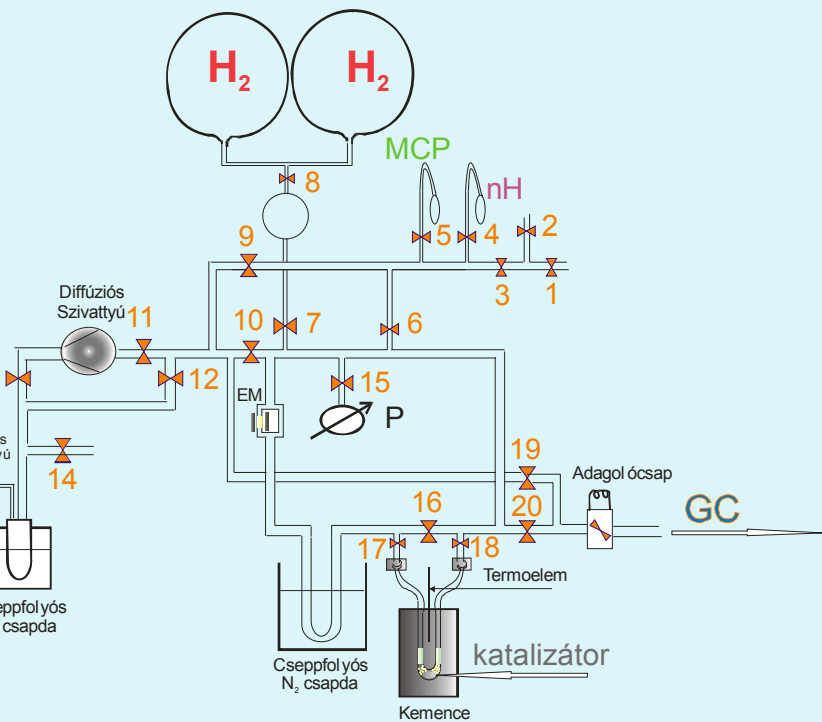
Kolloidok vizsgálata **UV-VIS spektroszkópia**

- Katalizátor felülete (kb. 5 nm mélységben) elemi összetételének, oxidációs állapotának vizsgálata:

Röntgen-fotoelektron-spektroszkópia (XPS)



Katalitikus vizsgálatok



Recirkulációs „batch”
reaktor

D₂ cserereakció

¹⁴C jelzés

kinetikai vizsgálatok

Csőreaktor (10-15 atm)

QMS analizátor vagy GLC analízis



Katalitikus vizsgálatok nagy nyomáson és hőmérsékleten



Nagynyomású Parr reaktorok szakaszos és átáramlásos, folyamatos üzemmódhoz, folyadék és gázfázisú reakciókhoz

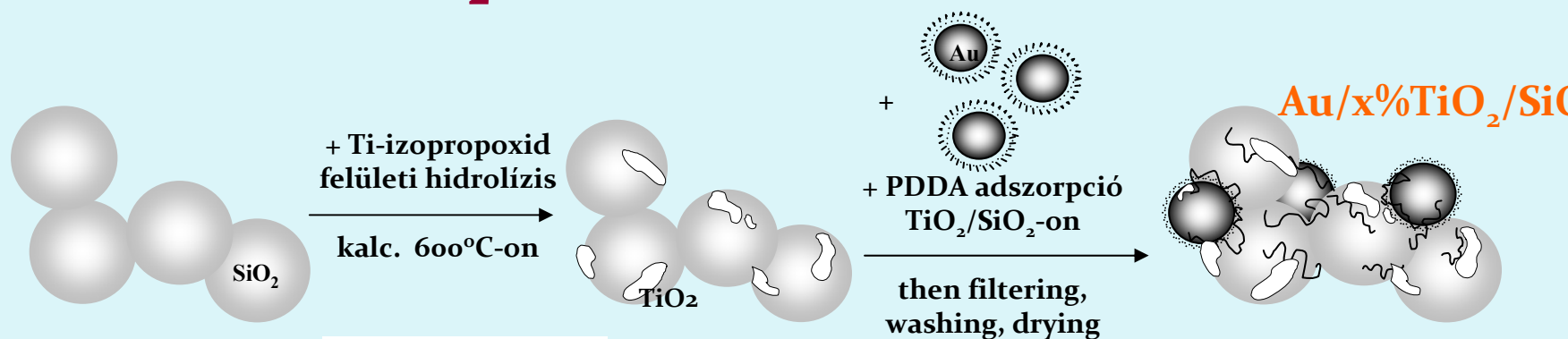
Hidrogénezési és oxidációs reakciókhoz.



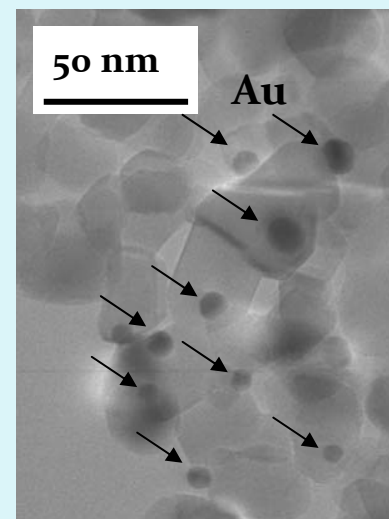
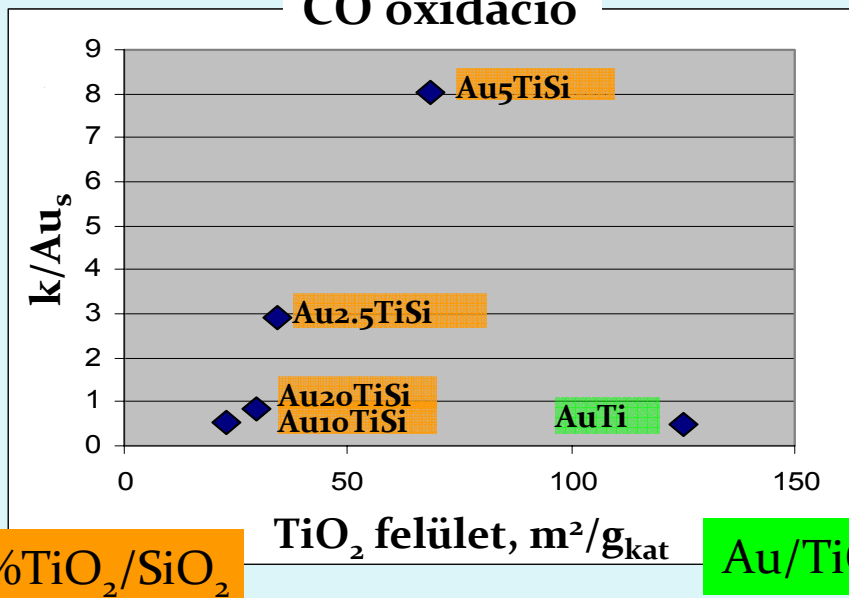
Au katalízis, nano (vagy *anti-nano*) katalízis (OTKA, Taiwan projekt) (Beck Andrea ea.)

Reakciók: CO oxidáció, PROX,
glükóz oxidáció (ez az anti-nano!)

TiO₂ morfológia hatása az Au-TiO₂ határfelület aktivitására



CO oxidáció

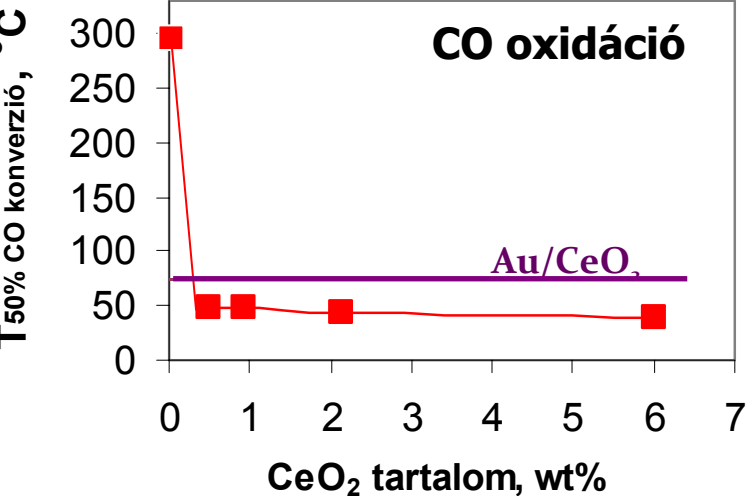


Au/TiO₂

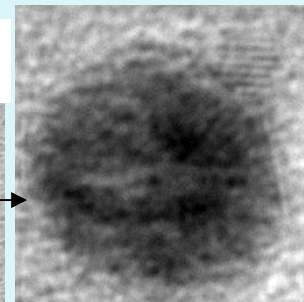
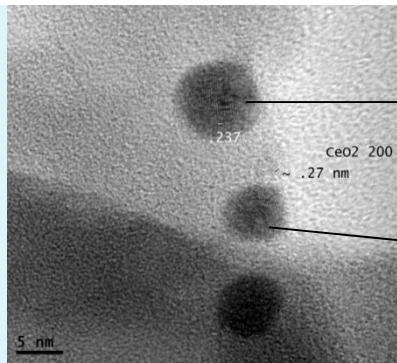
**Au-TiO₂ határfelület aktívabb
a TiO₂-vel módosított Au/SiO₂ rendszerben mint az Au/TiO₂ rendszerben**

Au/SiO₂ módosítása CeO₂-vel

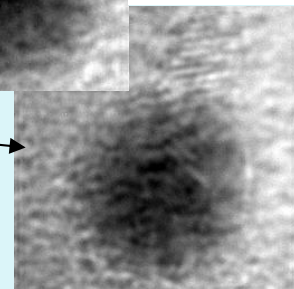
Aktív Au-CeO₂ határfelület kialakulása



Au/0.5%CeO₂/SiO₂

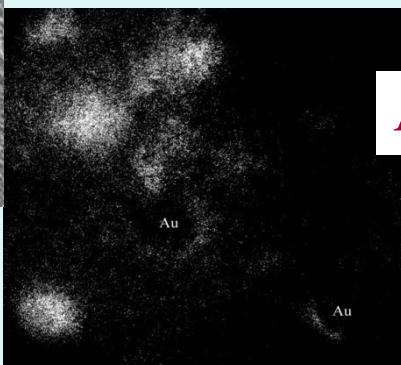
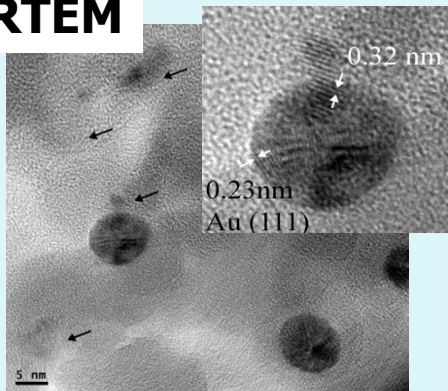


HRTEM



CeO₂ preferáltan kötődik az Au nanorészecskékhez → **aktív Au-CeO₂ határfelület**

HRTEM



Ce elem térkép

Au/6%CeO₂/SiO₂

CeO₂ túlnyomó része a SiO₂ részecskékhez kötődik

Az aktív határfelület nem nő a CeO₂ tartalom növekedésével

$MeO_x/Au/SiO_2/Si(100)$ „inverz” határfelület előállítása

Lézeres abláció (PLD)

Au film/ SiO_2 / $Si(100)$



Si



Au

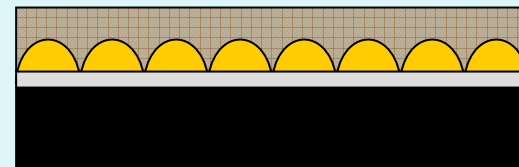
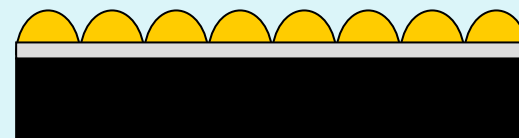


SiO_2

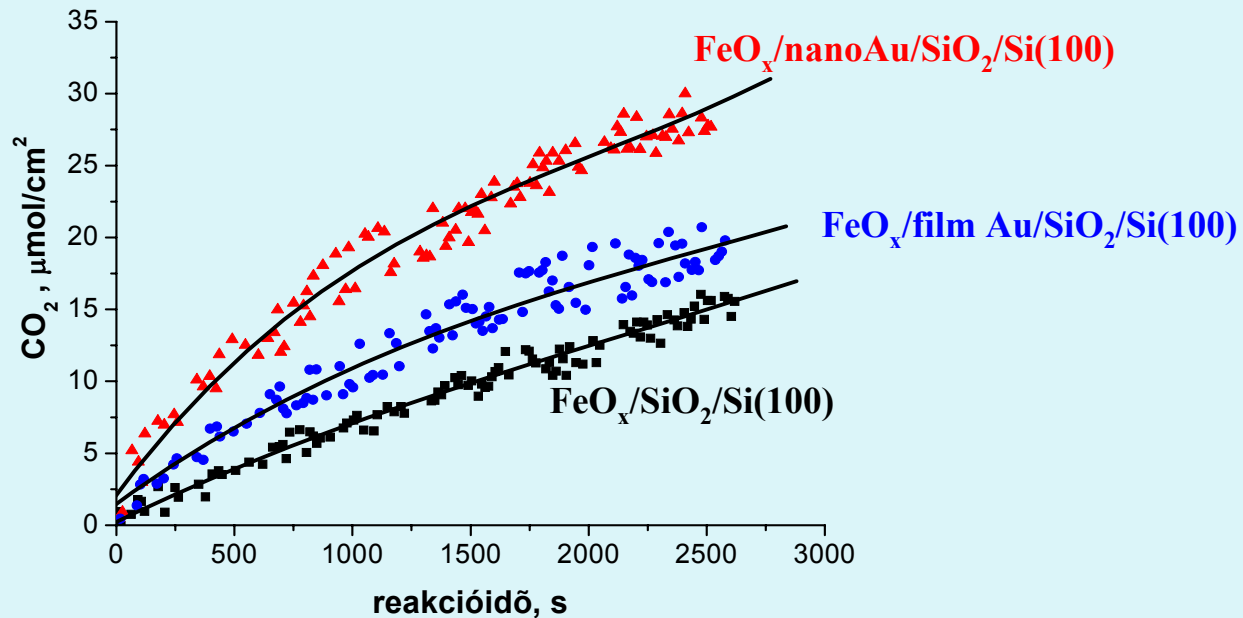


FeO_x, TiO_2, CeO_2

Au nanorészecske/ SiO_2 / $Si(100)$



CO oxidáció



**T = 530 °C, reakcióelegy:
9 torr CO + 18 torr O₂ + 153 torr He**

Környezeti katalízis

Reakciók:

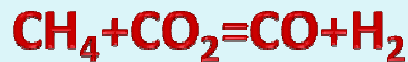
metán száraz reformálása,

(Horváth Anita ea.)

hidrodeszulfurálás,

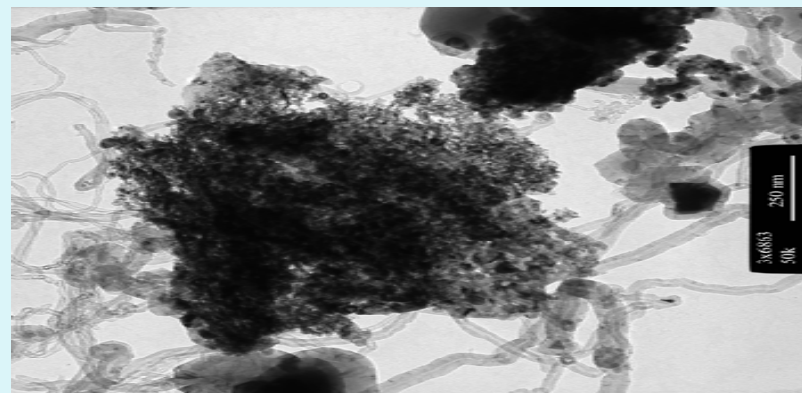
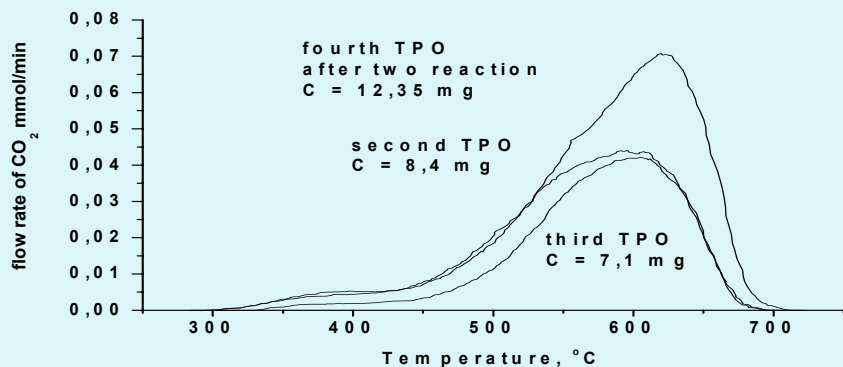
N_2O bontás

Metán száraz reformálás (ERA Chemistry):

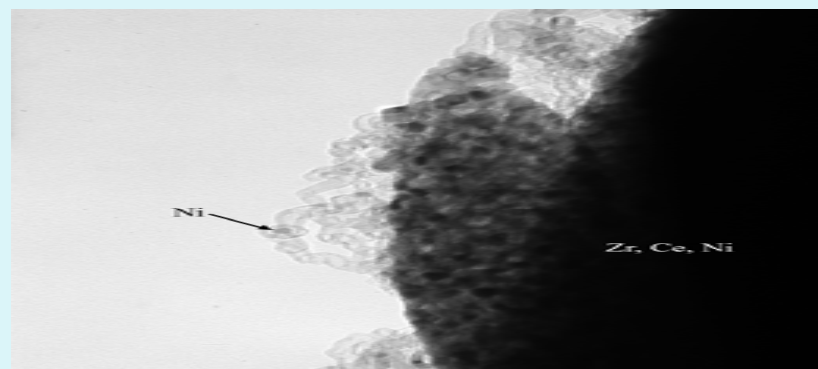
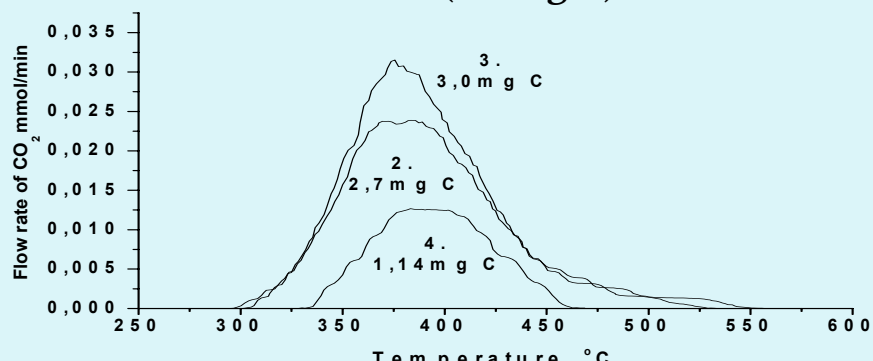


Nikkel katalizátoron a széndepozit a meghatározó: Ni nanorészecskék felületén a szén kisebb mennyiségű és könnyebben eltávolítható, mint nagyobb fém részecskékről, így kisebb mértékű a deaktiválódás.

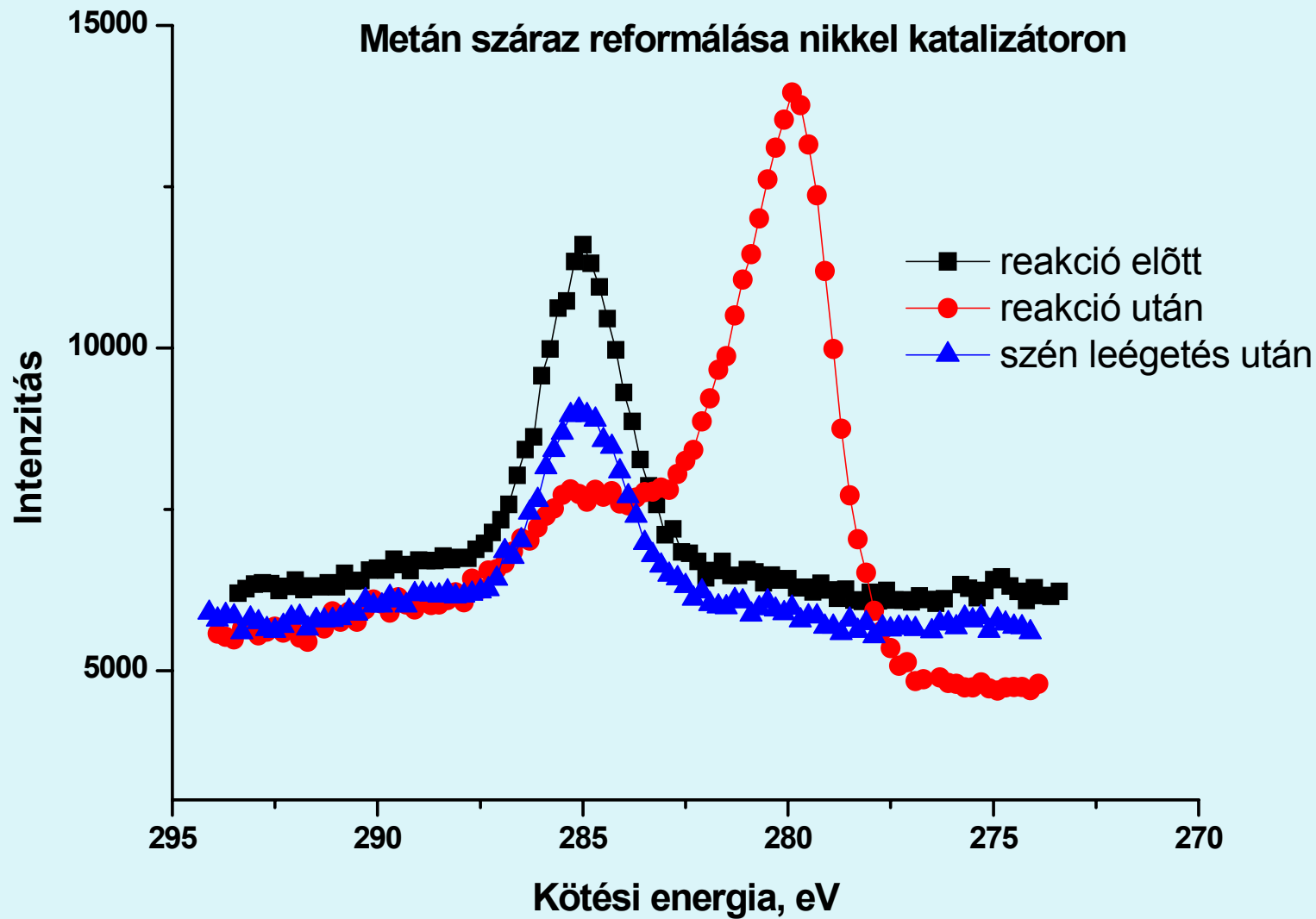
Ni/CeZr(imp.)



NiCeZr(szol/gél)

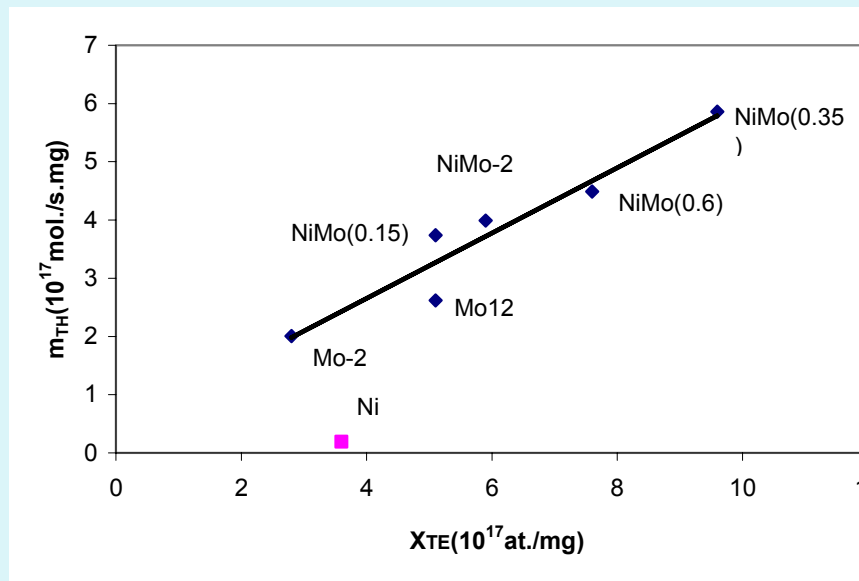
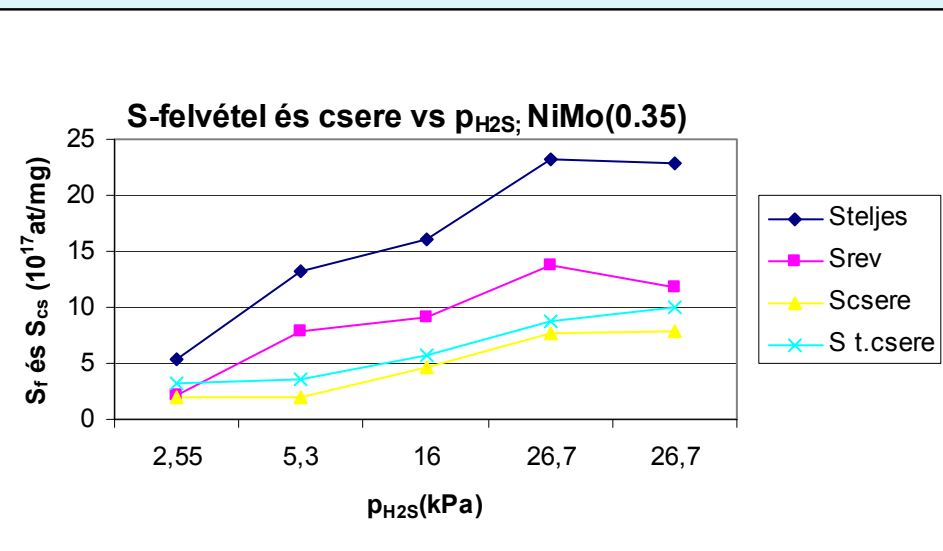


A katalizátoron lévő szén XPS spektruma



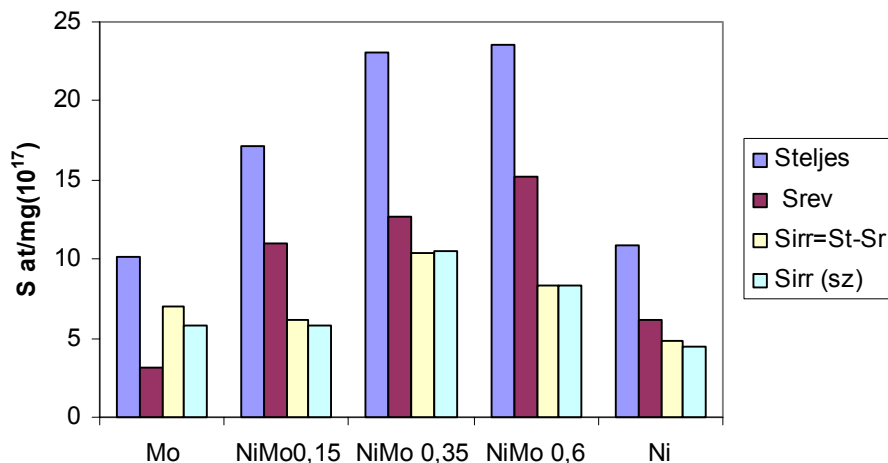
Kénmentesítő katalizátorok vizsgálata

Radioaktív $H_2^{35}S/H_2$ elegy katalizátor feletti cirkulációja során bekövetkező radioaktivitás-csökkenés mértékéből kiszámítható a felvett kén mennyisége. A számított irreverzibilis felvétel ($S_{teljes} - S_{rev}$) általában jól egyezik a minta radioaktivitásából számított értékekkel. A szulfidált katalizátor és H_2S közötti csere a gázfázis radioaktivitás csökkenéséből ill. növekedéséből számítható attól függően, hogy a katalizátort előzőleg inaktív, vagy radioaktív kénnel szulfidáltuk.



A katalizátorok kénfelvételi és kéncserélő kapacitása és tiofén- hidrodészulfuráló aktivitása közötti korreláció vizsgálata Al_2O_3 hordozós katalizátorokkal.

A KÉNFELVÉTEL MÉRTÉKE

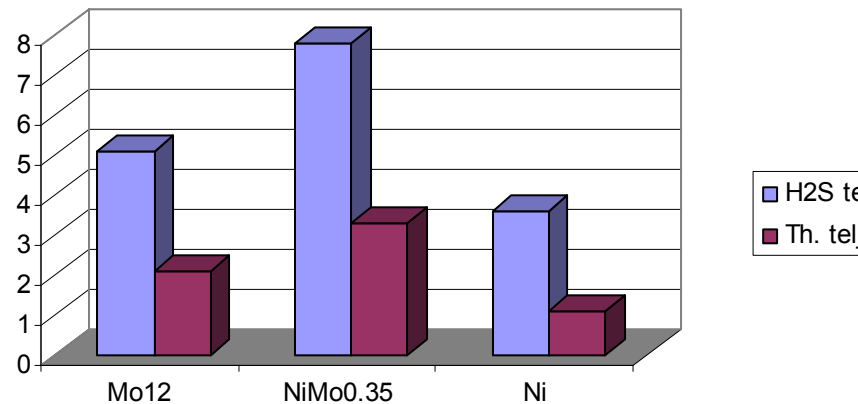


A kénfelvétel mértéke függ a Ni/Mo aránytól.

$H_2S \leftrightarrow {}^{35}S_{kat}$ kéncsere mértéke
 hogy viszonyul a tiofén kén $\leftrightarrow {}^{35}S_{kat}$
 cserélődésének mértékéhez?

$H_2S \leftrightarrow {}^{35}S_{kat} >$ tiofén kén $\leftrightarrow {}^{35}S_{kat}$

S csere mértéke: H₂S = Tiofén?



Káros környezeti hatású molekula ártalmatlanítása, ***N₂O bontása és redukciója metánnal***

Cél: nagy aktivitású többfunkciós **M/Ga/H-ZSM-5 kétfémes** (M-átmeneti fém) katalizátorok tervezése, fejlesztése környezetvédelmi szempontból káros CH₄ és N₂O eliminálása céljából.

Mi a redox és savas tulajdonságok hatása az aktivitásra és szelektivitásra?

Savasság növelhető: **Ga**

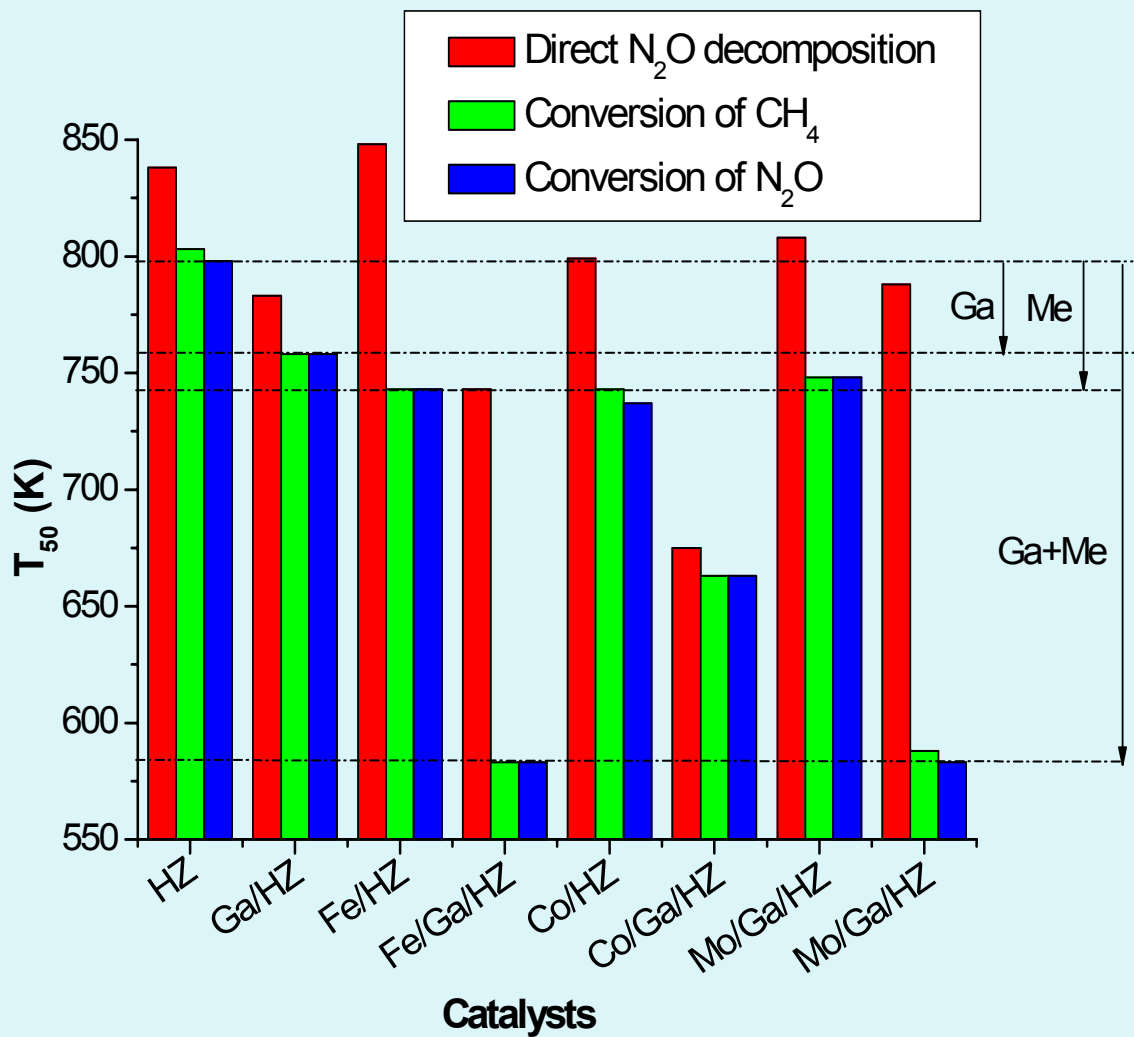
A redox tulajdonságok szabályozhatók: **Fe, Co, Ni, Mo, Ru, Pd, Ag, Re, Ir, Pt, Au**

Vizsgáljuk: N₂O és CH₄ teljes átalakulást, C₂₊ szénhidrogén képződést, oxigéntartalmú köztitermékek (oxigenátok) képződését (szelektív oxidáció?).

Felhasználás (iparjogvédelem érdemes lenne)

- nitrogénipari füstgázok, biomassza generátorok katalitikus utóégető rendszereiben;
- kis hőmérsékletű környezetbarát és energiatakarékos finomkémiai eljárásokban

A gallium és a második fém hatása



➤ A Ga növeli a H-ZSM-5 savasságát.

➤ A részlegesen betöltött d pályával rendelkező második fémek (Fe,Co,Mo) fokozzák a redox képességet.

➤ A Ga és egy második fém hozzáadása (Fe, Co, Mo) jelentősen csökkenti a T_{50} értékét N₂O metános redukciójában.

T_{50} - az 50%-os konverzióhoz tartozó hőmérséklet.

Zöld kémia

Reakciók:

aszimmetrikus hidrogénezések
(Indiai network pályázat)

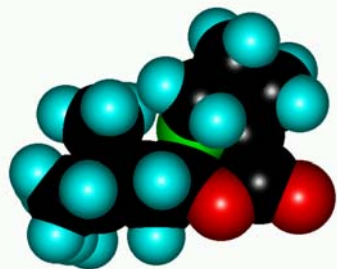
nedves oxidáció-nagy szerves
anyag tartalmú technológiai vizek
ártalmatlanítására
(OTKA-NKTH, Svájci projekt)

Izoforon hidrogénezése sztöchiometrikus

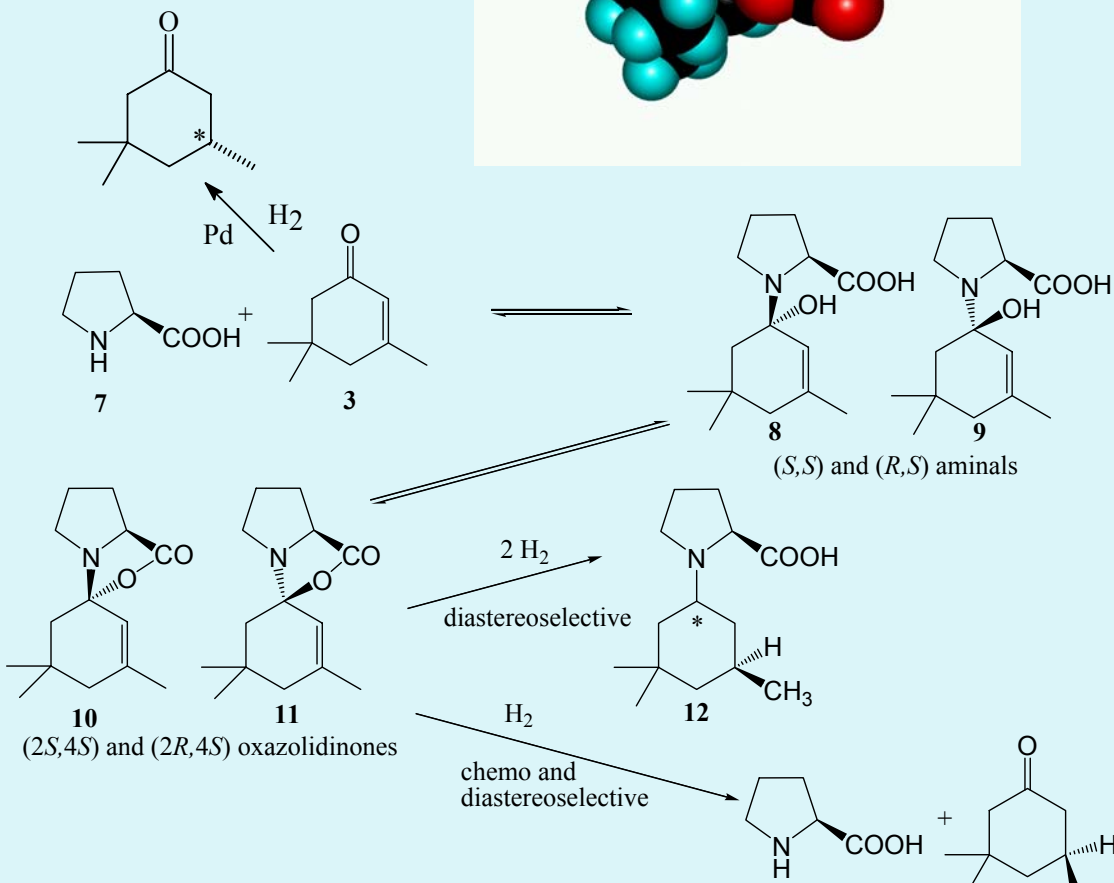
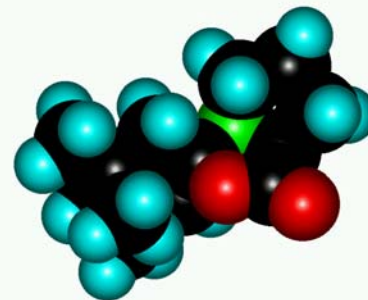
(S)-prolin jelenlétében

20 éves téma!!!

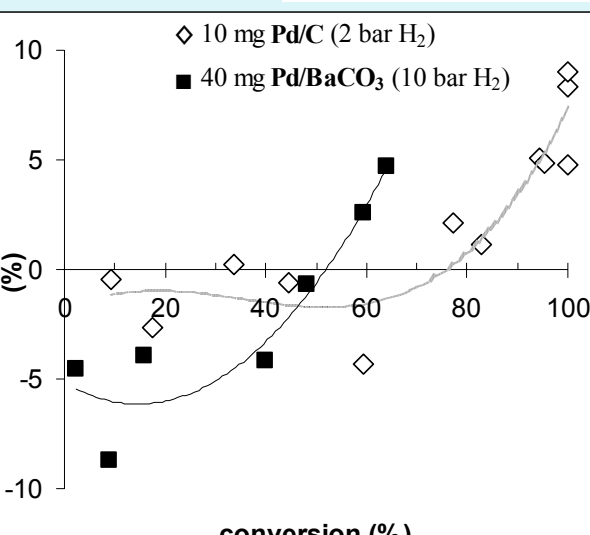
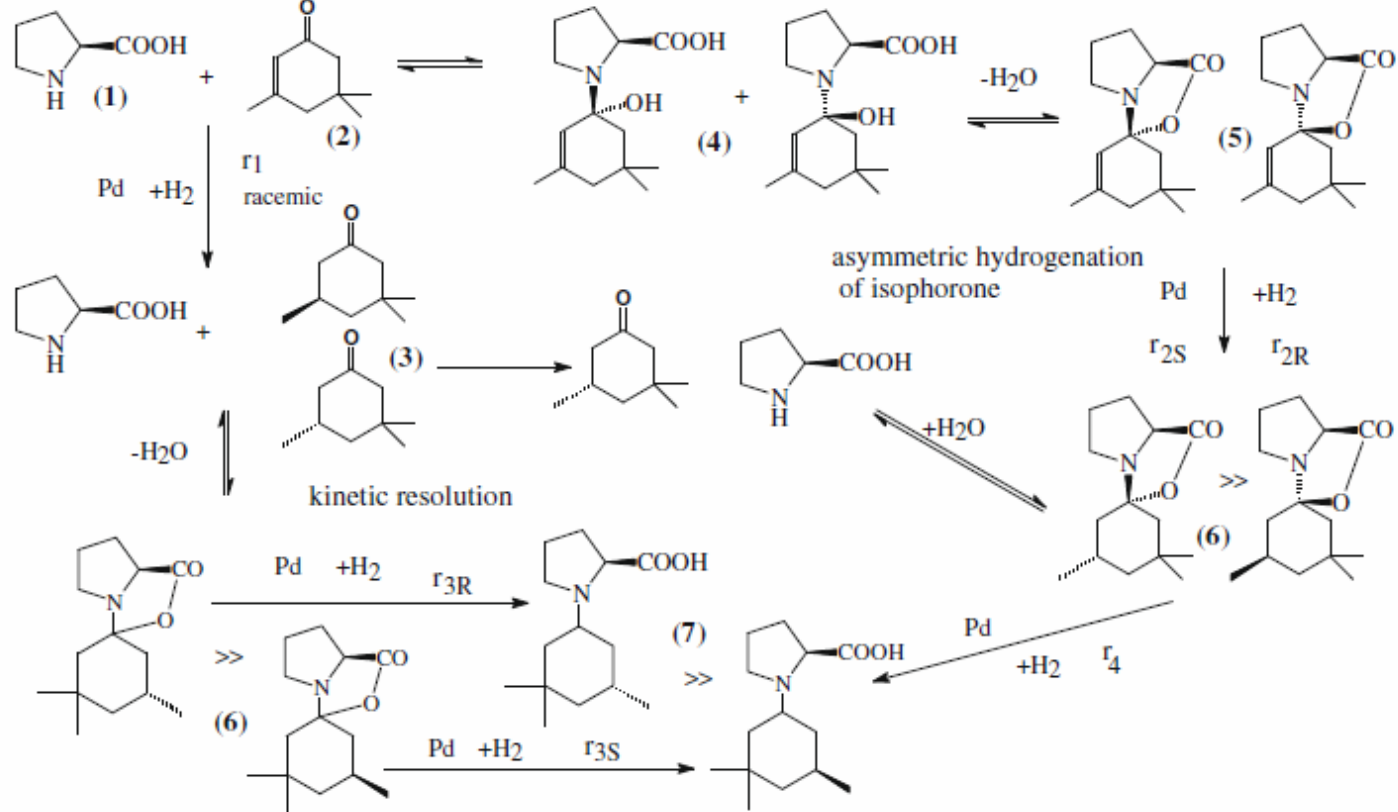
(S)-dihydroisopforone as major product
2S,4S-oxazolidinone
19,762 kcal/mol, proS side towards the catalyst



2S,4R-oxazolidinone
E= 20,098 kcal/mol, proR side towards the catalyst

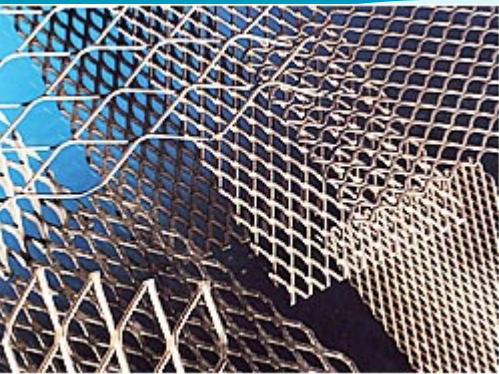


Amerikai és brit kutatók elővették a reakciót. A britek kétségbe vonták a korábban általunk felvetett mechanizmust. Szerintük az enantiomer képződés katalizátorfüggetlen folyamat.



Sikerült bizonyítani, hogy a kinetikus rezolválás és a direkt C=C aszimmetrikus hidrogénezés bizonyos körülmények között és bizonyos katalizátorokkal egymás mellett zajlik. (Cat. Today, J. Cat., J. Mol. Cat.)

A hidrogénezési reakciók sztereokémiája katalizátorfüggő!!!

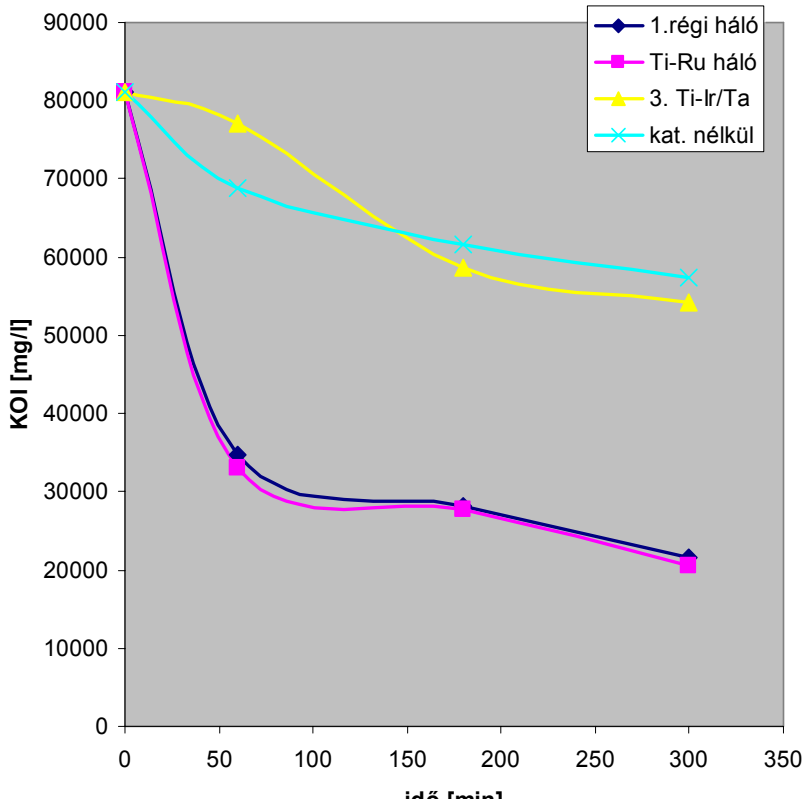


WO nedves oxidáció

Jedlik, OTKA-NKTH, Svájci
Monolit Ti háló katalizátor



5227 minta (250°C, 50 bar)



Összefoglalás

- Az FKKO tevékenysége a *radioaktív izotópos jelzéstechnika* katalitikus alkalmazásából fejlődött ki.
- A fő kutatási terület évtizedekig a *szénhidrogének katalitikus átalakulásának* tanulmányozása volt.
- Jelenleg a kutatások a *zöld kémia* és a *környezeti katalízis* területére terjednek ki, ezeken belül fontos irány az *Au katalízis*, ami a nanoszerkezetű Au tartalmú katalizátorok előállítását, jellemzését és szelektív katalitikus reakciókban történő alkalmazását jelenti.
- Továbbra is egyedülálló az országban az a tevékenységünk, ami jelzett vegyületek felhasználásával végzett katalitikus reakciók vizsgálatával foglalkozik.
- Új irányként jelent meg a Sugárhatáskémiai Osztállyal közös kutatás, ami a *katalitikus és nagyenergiájú sugárzással iniciált reakciók kombinációját* alkalmazza, például ipari szennyvizek tisztításában.



Köszönöm a figyelmet!