

Dr. Kiss Ernő*

Hogyan lett a katalízis egzakt tudomány?

Absztrakt: A katalitikus folyamatok jelen vannak mind az élő mind az élettelen világban. Ősidőktől fogva az emberek katalitikus folyamatokat használtak különböző italok és kelesztett tésztafélék készítésére, noha a folyamatok lezajlásának a lényegét még távolról sem ismerték. Elsajátították a szappan készítésének az eljárását, és így tovább, mindég bonyolultabb és bonyolultabb eljárásokat dolgoztak ki. Ezeknek az eljárásoknak a kidolgozása a próba és a hiba módszerén alapult, a középkorban pedig misztikus körülmények kíséretében. Az ipari forradalommal a katalitikus kutatásokból a misztikum elmaradt, de az eljárásoknak a kidolgozása továbbra is a próba és a hiba módszerén alapult. A katalizátorok aktivitásának és szelektivitásának megértése és tervezése még napjainkban sem teljesen befejezett kérdés. A dolgozat célja pedig, hogy betekintést adjon, hogy hogyan is működik napjainkban a katalizátorok aktivitásának tudományos tervezése valamint a katalizátorok önköltségi árának meghatározása.

How did catalysis become an exact science?

Abstract: Catalytic processes are present both in the living and the inanimate world. Since ancient times, people have used various catalytic processes to prepare beverages and fermented noodles, although these people were not familiar with the essence of these processes. Later, people mastered the preparation of soap, and even more complex processes for obtaining certain products. These processes were developed on the basis of the method of trial and error, and in the Middle Ages the elaboration of these processes was usually followed by rituals and mysticism. Since the industrial revolution from the study of the catalytic processes the rituals and mysticism have been omitted, but the development of the new catalytic processes was still based on the method of trial and error. Exact forecasting of the activity and selectivity of the catalyst has not been fully completed today. The aim of this paper is to provide an insight into scientific planning and forecasting of catalyst activity and its real cost today.

Како је катализа постала егзактна наука?

Apstrakt: Katalitички процеси су присутни и у живом и у неживом свету. Од давнина су људи користили различите кatalitичке процесе за припремање напитака и киселих теста, иако је тим људима суштина одигравања ових процеса била је у потпуности непозната. Касније су људи савладали припремање сапуна, а надаље су савладали све сложеније и сложеније процесе за добијање одређених производа. Ови процеси су развијени на основу методе покушаја и грешке, а у средњем веку разрада ових процеса била је праћена ритуалима и мистиком. Од индустријске револуције из истраживања кatalitичких процеса мистика је изо-

* Dr. Kiss Ernő, nyugalmazott egyetemi tanár, Újvidéki Egyetem, Technológiai Kar, Újvidék

стављена, али разрада katalitичких процеса и даље је била заснована на методи покушаја и грешке. Егзактно предвиђање активности и селективности катализатора ни данас није у потпуности завршено. Циљ овог рада је да пружи увид како се врши данас научно планирање и предвиђање активности катализатора и његове цене коштања.

1. Általános rész

A katalitikus folyamatok jelen vannak mind az élő mind az élettelen világban. A légzés, az emésztés, az indulatok és a gondolatok létrejötte katalitikus folyamatok eredménye. A szilikát alapú kőzetek¹, akár csak a humusz² katalitikus folyamatokban képződnek. A katalitikus folyamatok még az atmoszféra alakulására is jelentősen kihatnak³. Ősidőktől fogva az emberek katalitikus folyamatokat használtak különböző italok és kelesztett tésztafélék készítésére, noha a folyamatok lezajlásának a lényegét még távolról sem ismerték. Idővel elsajátították a szappan készítésének az eljárását, és így tovább. Különböző termékek előállítására az emberek mindég bonyolultabb és bonyolultabb eljárásokat dolgoztak ki. Az eljárások kidolgozása a próba és a hiba módszerén alapult, amit a középkorban bőven kísérték különböző rítusok és misztikumok.

Az alkémikusok az életelixírt és a bölcsék kövét akarták előállítani. Az életelixírral megvigyázhattuk volna fiatalságunkat, de talán örökéletűek is lehettünk volna. Libavius (Andreas Libavius) szerint a bölcsék kövével a közönséges fémeket nemesfémekké lehet átalakítani. A bölcsék kövét, ha üveggel elegyítenénk az üveg kovacsolhatóvá és elasztikusá válna. A bölcsék kövének az oldatával, ha növényeket öntöznénk a növények hihetetlen gyorsasággal fejlődnének⁴. Korunk kémikusai Libavius bátor gondolataiból több mindent megvalósítottak (növényi hormonok, különös tulajdonságú műanyagok). Katalízis szempontjából Libavius egyik legnagyobb érdeme pedig az, hogy már 1597-ben használta a katalízis szót, mégpedig a következő mondatban: "*De magisteriis substantiae, ubi primum det metallorum transformatione, magisterium substantiae fit vel genesi vel catalysi*" (A magisztrális anyag/(bölcsék köve) elvezet bennünket a fémek átalakulásához, a Genézishez/ (Teremtéshez) vagy a katalízishez)⁵. A katalízis (κατάλυση) görög eredetű szó és "feloldást" jelent⁶. A modern tudomány a katalízis szó használatát Berzelius (Jöns Jakob Berzelius) nevéhez fűzi, aki 1835-ben a fermentációs/erjedési folyamatokat katalitikus folyamatoknak nevezte el, melyek a katalitikus erők jelenlétében játszódnak le. Mitscherlich (Eilhard Mitscherlich) 1834-ben rámutatott, hogy a kén-

savnak a szerepe a dietil-éter etil-alkoholból való szintézisének alkalmával csupán csak a kontaktus, akárcsak az alkohol vagy az ecetsav lebomlása a nemesfémek felületén. A katalizátor a kémiai reakciókat úgy gyorsítja, vagy lassítja le, hogy maga nem változik meg. A katalizátor a kémiai reakció folyamán a reaktánsokkal instabil köztitermékeket (intermediér) alkot. Az átmeneti állapot időtartalma picosecundum (10^{-12} s) nagyságrendű. Ez az idő alatt kialakul a termék, és a katalizátor felszabadul változatlan formában. Ez a magyarázat a magyar szakirodalomban névadó lett, ugyanis a heterogén katalízist, még nem is olyan régen kontakt katalízisnek neveztük⁴.

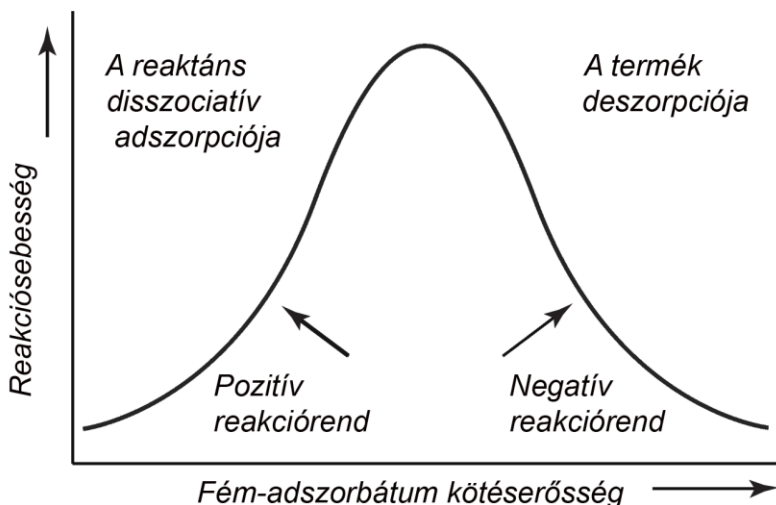
A katalízis kinetikai fogalom. A katalizátor nem változtatja meg a kémiai reakciók termodinamikáját. Katalizátorok jelenlétében is csak azok a kémiai reakciók játszódhatnak le, melyek képesek lejátszódni a katalizátorok távollétében is. Tehát a kémiai reakció termodinamikai egyensúlyi állandója változatlan marad katalizátorok jelenlétében, azonban a katalizátorok képesek az egyensúlyi állapot elérésének idejét lerövidíteni, (felgyorsul a reakció/pozitív katalízis), vagy meghosszabbítani (lelassul a reakció/negatív katalízis)⁷.

A dolgozat célja, hogy az olvasónak rövid szemléltetőt nyújtson, hogy hogyan is működik napjainkban a katalizátorok kiválasztása az óhajtott kémiai reakciókra, a katalizátorok aktivitásának tudományos tervezése, valamint a katalizátorok önköltségi árának meghatározása.

2. A katalizátorok tudományos tervezése és önköltségi árának meghatározása

Különböző szerves vegyületek hidrogenációját Sabatier (Paul Sabatier, Nobel díj, 1912) fémkatalizátorok jelenlétében tanulmányozta. Megfigyeléseinek alapján megállapította, hogy a reaktánsok adszorbeálódnak a fémkatalizátorok felületén és valamiféle köztitermék fog kialakulni a katalizátor felületén. A köztitermék labilis átmeneti állapotban van (transient state). Tehát a köztitermék instabil képződmény, ezért disszociálva szétesik, majd az óhajtott termék a fémkatalizátor felületéről deszorbeálódik, a katalizátor pedig felszabadul minden kémiai változás nélkül, és így készen áll a folyamat megismétlésére. Ha a reakciósebesség változását az entalpia (hőtartalom) változásának függvényében tanulmányozzuk akkor harang alakú görbét kapunk. Az entalpiaváltozás arányos a kötése erősséggel. Sabatier elvét az *1. ábrával* lehet szemléltetni⁸.

Reakciósebességet meghatározó lépés



1. ábra. A katalitikus hatás elve

A Sabatier diagramon jól látható, hogy az optimális kötése erősség a köztitermék (intermediér) és a katalizátor felület között nulla kell, hogy legyen, különben a termék nem fog leválni a katalizátor felületéről, a katalizátor felület pedig nem szabadul fel, hogy a reakció megismétlődhessen.

A katalitikus reakciók kinetikáját eredményesen le lehet írni Eyring (Henry Eyring, Princeton University) abszolút reakciósebesség egyenletével. Ugyanis ez az egyenlet az aktív komplex elméletén alapszik. A katalitikus reakciók sebességének kiszámítását Eyring és Polányi átmenetiállapot-elmélete tette lehetővé. Ugyanis a katalitikus reakciók sebességének a megállapításával ugyanazon időben Evans (Meredith Gwynne Evans, University of Manchester) és Polányi (Michael Polányi, University of Manchester) is foglalkozott. A katalitikus reakciók kinetikáját e három kutató munkássága alapvetően határozta meg. A reakciósebességi állandó kiszámítását a statisztikus termodinamika valamint a kinetikus gázelmélet törvényeire alapozták. Eyring-Evans-Polányi egyenlete 1935-ben vált ismeretessé.

$$k = (k_B T/h) \cdot e^{\Delta S^*/R} e^{-\Delta H^*/RT}$$

Az egyenletben a k , a reakciósebességi állandót jelenti; a $(k_B T/h)$ preexponenciális tényezőben megjelenik a Boltzmann (Ludvig Boltzmann) állandó k_B , a Planck (Max Planck) állandó h , valamint az abszolút hőmérséklet T ; a kitevőben a ΔS^* , ΔH^* és R pedig a standard aktiválási entrópiát, standard aktiválási entalpiát és az egyetemes gázállandót jelenti. Az aktiválási entalpia összefüggésben áll az aktiválási energiával⁹. Az aktiválási entalpia és az aktiválási energia, E_a között a következő összefüggés áll: $\Delta H^* = E_a - nRT$. Az egyenletben az n , a reakció rendjére utal. Az n értéke 1, a gázfázisú monomolekuláris reakciók esetében, valamint az összes folyékony fázisú reakciók esetében. Az n értéke 2, a gázfázisú bimolekuláris reakciók esetében¹⁰. Tehát, a monomolekuláris gázfázisú és a folyékony halmazállapotú reakciósebességi állandó kiszámítható a következő egyenlet segítségével:

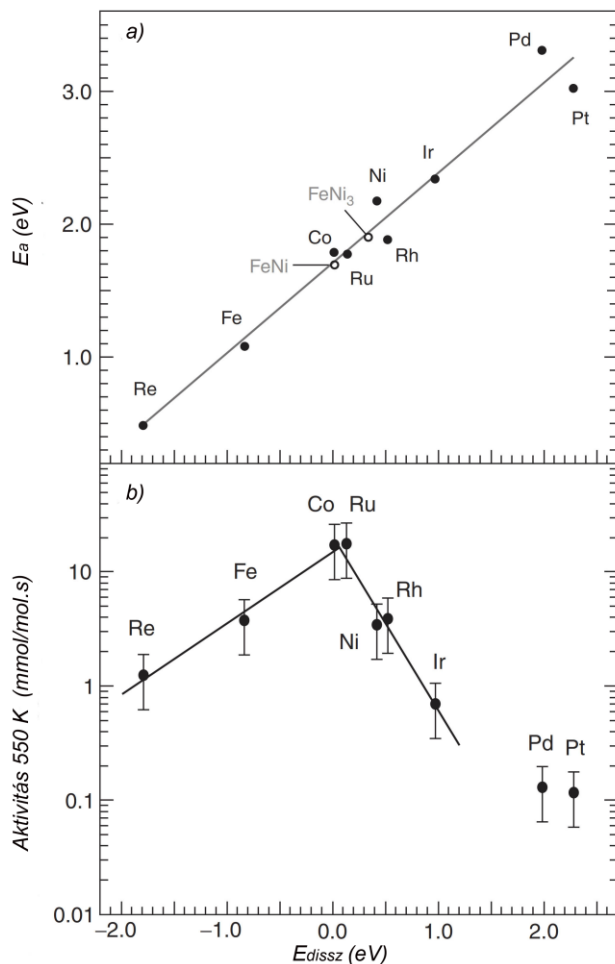
$$k = (k_B T/h) \cdot e^{(1+\Delta S^*/R)} e^{-E_a/RT}$$

a bimolekuláris gázfázisú reakciók esetében pedig:

$$k = (k_B T/h) \cdot e^{(2+\Delta S^*/R)} e^{-E_a/RT}$$

Ha a fenti egyenleteket linearizáljuk egy megfelelő deszkriptor függvényében, akkor kiszámítható lesz a reakció aktiválási energiájának az értéke, és a reakciósebességi állandója (a katalizátor aktivitása). Ebben az esetben a függvény, illetve a fogalmak leírására, a disszociációs energia (disszociációs energia/kötésszakadás) nagyságát deszkriptorként lehet alkalmazni. A gyakorlatban az egyenlet Brønsted-Evans-Polányi (BEP) változatát alkalmazzák^{11,12}. A BEP alapelv szerint, ha a kémiai reakciók ugyanabba a családba tartoznak, akkor az aktiválási energiájuk különbsége arányos az aktiválási entalpiák különbségével. Bligaard és munkatársai¹³ a metanációs reakciót ($\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$) tanulmányozták különböző fémkatalizátorok felületén. Az intermediérek kemiszorpciós energiáinak (kötésenergia) nagyságát komputerrel számolták ki, a sűrűségi funkcionális elmélet (Density Functional Theory, DFT) alapján. Az így kapott értékeket deszkriptorként alkalmazták. A metanációs reakció aktiválási energiája különböző fémkatalizátorok felületén a deszkriptor függvényében lineárisan változott (2a. ábra). Az alkalmazott fémkatalizátorok aktivitása (kísérleti mérések) pedig úgy változott, hogy egyes fémek jelenlétében növekedett, elérvén egy csúcsot/maximumot, és azután pedig csökkeni kezdett (2b. ábra). A katalitikus aktivitásmaximuma a megfelelő fém jelenlétében azt jelzi, hogy a kötés a fémkatalizátor és az intermediér között optimális (E_{dissz}), sem nem túl erős, sem nem túl gyenge. A heterogén katalízis területén

Balangyin (Алексей Александрович Баландин) javaslatára az ilyen összefüggést vulkángörbének (volcano plot) nevezik.



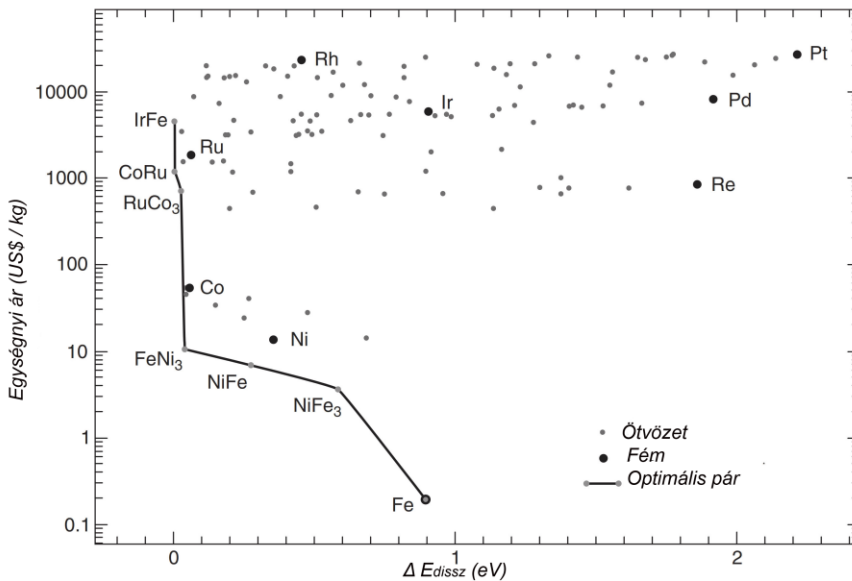
2. ábra

A szénmonoxid disszociáció aktiválási energiájának meghatározása (a), és a fémkatalizátorok aktivitásának meghatározása az adszorbeált szénmonoxid disszociációjának (E_{dissz}) függvényében (b)

A 2b. ábra egyértelműen rámutat, hogy technikai szempontból leghatékonyabban a kobalt és a ruténium katalizátorokat lehet alkalmazni. Ugyanis a vulkángörbe csúspontjától balra levő fémkatalizátorokra a

köztitermék nehezen adszorbeálódik, a jobbra levő fémkatalizátorokról pedig nehezen deszorbeálódik. Érdemes megjegyezni, hogy a fenti összefüggések érvényesek az elektrokatalízis területén is¹⁴.

Ipari szempontból nézve gyakran előfordul, hogy a legaktívabb katalizátor alkalmazása nem mindég a legjobb megoldás. Hiszen a legaktívabb katalizátorok gyakran drága nemes fémekre korlátozódnak. Gazdasági szempontból nézve optimalizálni kell a katalizátor aktivitását a katalizátor árával. Tehát, meg kell keresni azt a katalizátort, amelynek az aktivitása a legnagyobb, a legalacsonyabb ár esetében. Ezért a katalizátor egységnyi árát összefüggésbe kell hozni a szénmonoxid disszociációs energiájával. A 3. ábra az úgynevezett Pareto diagramon (Vilfredo Pareto) bemutatja 117 fém- és kettősfém (bimetáll) katalizátor árát az optimális és a valós szénmonoxid disszociáció (ΔE_{dissz}) különbségének függvényében. A fentiekből tudjuk, hogy a katalizátor akkor a legaktívabb mikor a szénmonoxid disszociációs energiája nullával egyenlő. A 3. ábráról leolvasható, hogy a 117 vizsgált minta közül, az FeNi_3 , Co, RuCo_3 , CoRu és az IrFe katalizátorok a legaktívabbak, mivel ezek esetében az optimális és a valós szénmonoxid disszociáció (ΔE_{dissz}) különbsége nullával egyenlő. A Pareto diagramról leolvasható, hogy az FeNi_3 kettősfém katalizátor ára mindössze 10 US\$/kg, a Co katalizátor ára néhány 10 US\$/kg, a RuCo_3 katalizátor ára néhány 100 US\$/kg, a CoRu katalizátor ára 1000 US\$/kg, az IrFe katalizátor ára pedig néhány 1000 US\$/kg.



3.ábra.

A Pareto diagramon látható 117 fém és kettősfém katalizátor egységnyi ára, az optimális és a valós szénmonoxid disszociáció (ΔE_{dissz}) különbségének függvényében.

3. Zárószó

Hosszú és fáradalmas volt az út, amelyet a katalízissel foglalkozó kutatóknak kellett megtenni, hogy eljussanak a katalizátorok aktivitásának és árának objektív meghatározásához. Ma már a legtöbb esetben ez lehetségessé vált, úgyszólván mindenféle katalizátor fajtánál. Mind ez nem lett volna lehetséges, ha a természettudományok és a műszaki tudományok (műszerek, laboratóriumi technikák és számítógépek) nem fejlődtek volna olyan gyorsasággal, ahogyan azt a fundamentális kutatások megkövetelték.

Felhasznált irodalom:

1. C.T. Foster, Jr., "The role of biotite as a catalyst in reactions mechanisms that form silimanite", *Canadian Minerologist*, 29 (1991) 943-963.
2. C. Varadachari, K. Ghosh, "On humus formation", *Plant and Soil*, 77 (1984) 305-313.
3. W. Oschmann, "The Evolution of the Atmosphere of our Planet Earth", AIR 2011, Humboldt Kolleg on AIR, Goethe Universität, Frankfurt am Main.

4. Z. Szabó, "Kontakt katalízis", Akadémiai Kiadó, Budapest, 1966.
5. <https://www.kth.se/en/che/archive/arkiv/berzelius-1.184145>, Retrieved February 08, 2017.
6. <https://wikiszotar.hu/ertelmezo-szotar/Katalizis>, Retrieved October 10, 2017.
7. P. Putanov, "Uvod u heterogenu katalizu", SANU-Prosveta, Novi Sad, 1995.
8. R. van Santen, "Catalysis in Perspective: Historic Review", pp. 3-19, *in* Catalysis: From Principle to Applications, (Edited by M. Beller, A. Renken and R.van Santen), First Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.KgaA, 2012.
9. K.J. Laidler, "Chemical Kinetics", Second Edition, TATA McGraw-Hill Publishing Company Ltd. New Delhi 1976.
10. P. Putanov, Osnovi fizičke hemije, II deo, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 1989.
11. B. Yang, R. Burch, C. Hardacre, G. Headdock, P. Hu, "Understanding the optimal adsorption energies for catalyst screening in heterogeneous catalysis", *ACS Catalysis*, 4 (2013) 182-186.
12. Jun Cheng, P. Hu, P. Ellis, S. French, G. Kelly, C. M. Lok, "Brønsted–Evans–Polanyi Relation of Multistep Reactions and Volcano Curve in Heterogeneous Catalysis", *J. Phys. Chem. C*, 112 (2008) 1308–1311.
13. T. Bligaard, J.K. Nørskov, S. Dahl, J. Matthiesen, C.H. Christensen, J. Sehested, "The Brønsted–Evans–Polanyi relation and the volcano curve in heterogeneous catalysis", *Journal of Catalysis*, 224 (2004) 206-217.
14. I.A. Pašti, N.V. Skorodumova, S.V. Mentus, "Theoretical studies in catalysis and electrocatalysis: from fundamental knowledge to catalyst design", *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 115 (2015) 5-32.