

Határfelületek és heterogén katalízis I. (KDIT42_1) tematika

Előadók: Dr. Dékány Imre és Dr. Erdőhelyi András

1. Határfelületek típusai, csoportosításuk és jelentőségük a diszperz rendszerek stabilitásában. A határfelületi többletek definíciója és értelmezése a különböző határfelület típusoknál.

Folyadék- gáz- szilárd-gáz, szilárd-folyadék, folyadék-folyadék határfelületeken definiált adszorpciós többletfüggvények. A határfelületi réteg szerkezete és a kolloid stabilitás összefüggései. A felületi többlet energia és a részecske méret közötti összefüggések.

2. A felületi többletek Gibbs-féle definíciója, a Gibbs-féle választófelület bevezetése és a határfelületi koncentráció profilok értelmezésénél az anyagtöbbletek meghatározása céljából. Különböző fázishatárok felületi rétegeinek koncentráció eloszlási függvényei. A Gibbs-féle többletek számítási módszere a Gibbs-féle választófelület bevezetésével. A többlet függvények általános meghatározása az extenzív állapotjelzőkre.

3. Határfelületek termodinamikájának alapjai, extenzív és intenzív állapotfüggvények. A homogén rendszerek termodinamikájának kiterjesztése a határfelületi rétegekre, többletfüggvények bevezetése. A homogén fázisú rendszerek termodinamikai állapotfüggvényei: Gibbs-Duhem-egyenlet levezetése a határfelületi többletekre. A határfelületi feszültség mint intenzív állapotfüggvény. A tömbfázis kémiai potenciáljának befolyása a határfelületi energia meghatározására.

4. A Laplace -egyenlet és a Kelvin -egyenlet kiterjesztése a nanofázisú diszperz rendszerekre, a méretfüggés szerepe a határfelületi többlet tulajdonságok interpretálásánál. A nanorészecskék mérettartományában előállítható diszperz rendszerek felületi energiájának számítása a Laplace és a Kelvin egyenlet alapján. A felületi többletenergia és a kinetikai állandóság közötti kapcsolat elemzése. Az adszorpciós rétegek stabilizáló szerepének hatása a diszperz rendszerek stabilitásában.

5. Szilárd-gáz határfelületek, az adszorpciós többletizotermák értelmezése a különböző modellek alapján. A különböző adszorpciós izotermák alkalmazási lehetőségei a fajlagos felület meghatározására, az különböző adszorpciós modellek összevetése. Az adszorpciós izoterma egyenletek érvényessége az aggregált diszperz rendszerekben. A felület meghatározás interpretálása az aggregációs folyamatok tükrében.

6. Szilárd-folyadék határfelületek, az adszorpciós többletizotermák értelmezése a különböző modellek alapján. Az Ostwald-de Izaguirre egyenlet bevezetése az adszorpciós anyagmérleg ismeretében. Az adszorpciós többletek és az effektív adszorpciós anyag tartalom közötti összefüggések levezetése. A határfelületi réteg összetételének számítási lehetőségei biner elegyekben. A tömbfázis aktivitásának szerepe az adszorpciós többletizotermák lefutására.

7. A De Boer-féle adszorpciós modell mikro- és nanopórusos rendszerekre és a pórusméret eloszlási függvényekre vonatkozó számítási módszerek. Az adszorpciós rétegvastagság számítása az un. mestergörbe meghatározásával. Külső és belső felületek valamint pórustérfogatok számítása.

8. A felületi hidrofíli/hidrofób tulajdonságok jellemzése a Gibbs-egyenlet és az adszorpciós többletek ismeretében. A felületek funkcionálizálása kémiai és ioncsere adszorpcióval, a felületmódosítás gyakorlati lehetőségei. A felületi hidrofíli/hidrofób

arány számítása az adszorpció többletizotermák és a tömbfázis aktivitásának ismeretében.

9. A határfelületi entalpiák számítása és kalorimetriás meghatározása szilárd-folyadék határfelületen. Biner elegyekben meghatározott szabadenergia függvények ill. mikrokalorimetrikus adatok összevetése a határfelületi entrópia függvények meghatározása céljából. Szilárd-folyadék és szilárd-gáz határfelületeken mérhető adszorpció entalpiák meghatározási módszerei mikrokalorimetriás mérés technikával. Entalpia izotermák meghatározása áramlásos mikrokalorimetriás rendszerekben. Az entalpia izotermák és a felületi energiák közötti kapcsolatok elemzése. Funkcionális felületek minősítése.

10. A katalízis definíciója, jelentősége. A heterogén katalízis rövid története.

Az alapfogalmak tisztázása, aktivitás, reakciósebesség, szelektivitás (kemo-, regio-, sztereoszzelektivitás). A tartózkodási idő és hatása a reakciósebességre és a szelektivitásra. A felületi aktív centrumok meghatározásának lehetőségei.

11. A katalitikus reakció kinetikai jellemzői. A Langmuir – Hinselwood mechanizmus egy és több reagáló gáz esetében, a részrendek meghatározása. Rideal – Eley és a Mars – Van Krevelen mechanizmus. A szelektivitás, és a hozam változása a konverzió függvényében különböző reakció típusok (elágazó, konszekutív, háromszög reakciók) esetén. A katalitikus reakciók hőmérséklet függése, valós és látszólagos aktiválási energiák. Az anyagtranszport hatása a reakciók kinetikájára.

12. A szilárd anyagok felülete, hibák, rendezetlenségek, különböző kristályhibák.

A heterogén katalizátorok működését leíró elméletek, Geometriai vagy multiplé elméletek, Polányi átmeneti állapot elmélete (transition state theory), vulkán görbék. Az adszorpció elektron elmélete, az elektron elmélet félvezető katalizátorok esetében, a Volkenstein féle elektronelmélet. A félvezető oxidok hibahely szerkezete és az adalékolás hatása az oxidok vezetőképességére. A hordozó hatás, az erős hordozó fém kölcsönhatás (strong metal support interaction, SMSI), a vakanciák szerepe a katalitikus reakciókban.

13. A katalizátor szelektivitásához szükséges feltételek, a kötése erősség, a koordináció, a templát hatás, és az ötvöző anyagok szerepe.

14. A katalizátorok jellemzése, BET módszer.

Hőmérséklet programozott folyamatok (deszorpció, reakció, redukció TPD, TPR, TG, DTA). A TPD elmélete, nullad, első és másodrendű deszorpció. A módszerek előnyei és hátrányai. A felületi szénlerakódás meghatározása. Az infravörös spektroszkópia alkalmazásának lehetőségei a katalizátorok felületén kialakuló formák azonosításában.

15. Sav – bázis katalízis. A Brönsted és Lewis savcentrumok kialakulása. A katalizátorok sav – bázis sajátságainak meghatározására (a savcentrumok száma és erőssége) szolgáló módszerek, Hammett indikátorok, kémiai módszer, titrálás, bázis adszorpciója, deszorpciója, TPD, infravörös spektroszkópia és használatának feltételei, NH_3 , pridin, CO adszorpciója.

Szénhidrogének sav katalizálta reakciói karbokationokon keresztül.

16. A katalizátor készítése. Katalitikus eljárások gazdaságossága, a katalizátorok lehetséges formái. A katalizátorok lehetséges komponensei: a katalitikusan aktív fázis, a promotor, a nagy felületű hordozó. A katalizátorok készítésének lehetséges módszerei. Lecsapás, koprecipitáció, sol-gél módszer, hidrotermális eljárás, impregnálás, speciális eljárások pl. szulfidálás. A különböző részfolyamatok hatása a katalizátor részecskék méretére.

Fontosabb katalizátorhordozók, Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , aktív szén és oxid, illetve zeolit katalizátorok.