

A T 037241 sz. OTKA téma zárójelentése (2002–2005)

Fémkatalizátorok aktív helyeinek kialakulása; hozzáadott komponensek hatása

1. Szénben gazdag lerakódások keletkezése fémkatalizátorokon .

Tanulmányoztuk hordozós és hordozómentes Pt katalizátorok szándékos dezaktiválása után keletkezett felületi szénben gazdag lerakódások keletkezését, mennyiségét és kémiai állapotát, a berlini Fritz-Haber Intézzel együttműködésben, ahol elektronspektroszkópiás méréseket folytattunk. Vizsgáltuk a kálium jelenlétének, a hőmérsékletnek, a hidrogénfeleslegnek, ill. a dezaktiváló szénhidrogén szerkezetének (telített, ill. telítetlen) a hatását különböző Pt katalizátorokon. 2005-ben megjelent a szénben gazdag felületi lerakódásokról írt, az elmúlt néhány év katalitikus és felületi spektroszkópiai méréseit összegző cikkünk [17]. Hordozómentes Pt, Pt/SiO₂, Pt/GNF, Pt/CeO₂ katalizátorokon egységes mutatószámot ismertünk fel a dezaktiválási szint jellemzésére, ez a a hexén hozama hexánból. Kb. 85%-os dezaktiválásig ez az érték elég jó közelítéssel azonos volt a 4 katalizátoron. A hexén hozama jó pozitív korrelációt mutatott a szén XPS-sel mért felhalmozódásával. Erről a témáról további közlemények jelentek meg, valamint előadások és poszterek készültek [1, 2, 4, 5, 11, 12]. Hidrogénfelesleg jelenlétében a dezaktiválás mértéke kisebb: a szénnel részben fedett felület leginkább hexént képez hexán reagansból, ami különálló Pt atomokra utal. A többatomos helyeken lejátszódó hidrogenolízis szelektivitása csökken. Magasabb hőmérsékleten a dezaktiválás erősebb, a legnagyobb hidrogénnyomásnál a hőmérsékleti különbség – amit a grafitos, ill. alifás polimer szén többlete okoz – minimális lesz. Az erről írt közleményt közlésre beküldtük [21].

2. Pd-Pt katalizátorok előállítása és vizsgálatuk.

Az OTKA periódus elején sikerült mikroemulziós módszerrel, Pt, Pd és különböző összetételű Pt-Pd hordozómentes fémkatalizátorok előállítása, a SZTE Kolloidkémiai Tanszékkal együttműködésben. Megvizsgáltuk az előállított tiszta Pt, tiszta Pd és 4:1, 1:1, illetve 1:4 arányú Pt:Pd elegyporok felületi összetételét és kémiai állapotát elektronspektroszkópiás módszerekkel, a berlini Fritz-Haber intézzel együttműködésben. A kezeletlen katalizátorokon felületi Pt feldúsulást észleltünk. Emelkedő hőmérsékletű (max. 603 K) hidrogénes kezelés hatására a felületen mért összetétel közelített a névleges értékhez, tehát a "héjszerkezet" valószínűleg homogén elegykristállyá alakult át. A minták katalitikus aktivitását a SZTE Szerves Kémia Tanszékével együttműködésben vizsgáltuk. A Pt és a Pd szénhidrogénreakciókban hasonló aktivitást mutat, ezért találni kellett egy érzékeny reakciót, ahol különbségek jelennek meg. Ezt *cisz*- és *transz*-metil-etilciklopropán gyűrűfelnylésában találtuk meg. A gyűrűfelnylés szelektivitása a felületi összetételtől függ. A katalitikus mérésekkel kombinált elektronspektroszkópiás, ill. elektronmikroszkópiás vizsgálatok feldolgozása komplex, elhúzódó feladat volt. Ez végső soron megmutatta, hogy nagy valószínűséggel a felületen található Pd-Pt atompárok képezik azokat sajátos aktív helyeket, amelyek a kétfémes rendszerek nagyobb katalitikus hatékonyságáért és a metil-etilciklopropán gyűrűfelnylésének szelektivitásáért felelősek. Két cikket és egy posztert készítettünk e témából [3, 13, 16].

3. Grafit nanoszál hordozós fémkatalizátorok

Egy sajátos rendszer: a grafit nanoszálra (GNF) felvitt Pt katalizátor aktivitásának és elektronspektroszkópiás jellemzésének összehasonlításáról – meghívásra – közleményünk jelent meg a rangos *J. Phys. Chem. B*-ben [10]. A GNF hidrogéntároló képessége megváltoztatja a rajta levő Pt szemcsék felületi hidrogénkoncentrációját, ennél fogva a telített termékek keletkezése előtérbe kerül. A hidrogéntároló kapacitás a GNF szerkezetétől függ. Ugyancsak jótékony hatású a GNF hordozó Rh katalizátoroknál is [18]. A munka magyar-amerikai együttműködésben, illetve a berlini Fritz-Haber intézet intenzív részvételével zajlott.

4. Kétfémes katalizátorok jellemzése tesztreakciókkal.

A Poitiers-i egyetemmel együttműködésben tanulmányoztunk olyan kétfémes katalizátorokat, ahol az aktív fémhez (Pt, Rh) inaktív adalékot (Sn, Ge) adtunk. A Rh-Ge katalizátorok fémorganikus vegyületből készültek, „ojtás” („grafting” útján. E módszerrel el lehetett érni, hogy a Ge hogy a Ge szelektíven a Rh-ra rakódjon le, sajátos adszorpciós és katalitikus helyeket létrehozva. Kevés Ge (a monoréteg fele) a Rh szemcsék éleit, csúcsait foglalja el. Több, nem szelektíven felvitt Ge (2 monoréteg) a diszperzitás növekedésével volt analóg. A CO kemiszorpció infravörös spektroszkópiás adataiból levont következtetések és a katalitikus megfigyelések összhangban vannak egymással: a szelektíven felvitt Ge csökkenti mind a 2,2,3-trimetilbután, mind metilciklopentán modellvegyület többszörös kötőszakadással járó hidrogenolízisét. A szelektíven felvitt inaktív Ge a „testreszabott katalizátor” előállításának új útját jelentheti [6, 8].

Vizsgáltunk Ge-mal módosított Pt katalizátorokat is. Ebből egy posztert mutattunk be a legrangosabb európai konferencián, az EUROPACAT-on [7] és egy cikk jelent meg [19]. A Ge tartalom fokozatos növekedtével a „felületi” kétfémes rendszer (kb. 1 névleges monoréteg Ge-nál) átmegy „tömbi” kétfémes rendszerbe. A katalitikus tesztreakció nagyon jó indikátora ennek az átmenetnek: míg a „felületi” kétfémes rendszer az egyfémeshöz képest aktívabb lehet, addig a „tömbi” kétfémes katalizátornál észleltük az aktivitás, illetve a hidrogén kemiszorpció képesség csökkenését. A legérzékenyebb tesztreakció egy kettőskötés, ill. az aromás gyűrű hidrogénezésének összehasonlítása. A kétfémes katalizátorok sokkal nagyobb Ge tartalomig aktívak az előbbi reakcióban. RhSn katalizátorról egy poszter készült el [14]. Publikálás alatt van a kétfémes, Rh-Ge katalizátorok vizsgálatáról a Poitiers-i egyetemmel együttműködésben készített következő közleményünk is [20]. Eszerint a szelektíven felvitt inaktív Ge a „testreszabott katalizátor” előállításának új útját jelentheti: kevés Ge aktívabbá teszi a Rh katalizátort metilciklopentán (MCP) gyűrűfelnnyílásában, több Ge (~1 monoréteg) jelenlétében viszont a nagy hidrogenolizáló aktivitású, aprószemcsés Rh-ra emlékeztető katalizátort kaptunk.

SiO₂, illetve Al₂O₃ hordozós Pt katalizátorokat második fémmel módosítottunk. Az MTA KK Anyag- és Környezetkémiai Intézetében Szabó Sándor közreműködő partnerünk elektrokémiai módszerrel ródiumot és germániumot vitt fel a katalizátorok felületére. Ezeket hexán és metil-ciklopentán reakciójában teszteltük. A PtGe és a PtRh hordozómentes változata is elkészült, ezeket hexán, illetve MCP reakciójában vizsgáltuk. Ezen kísérletek, és a – berlini együttműködés keretében végzett – elektronspektroszkópiás vizsgálatok publikálás előtti szakaszban vannak. A Pt-Rh katalizátor valódi kétfémes katalizátorként viselkedik, mert tulajdonságai a két fémre jellemző paraméterek közé esnek: a (MCP) gyűrűfelnnyílásában a kétfémes Pt-Rh minta szelektivitása Pt katalizátoréra, a gyűrűfelnnyílás termékeloszlása viszont a Rh katalizátoréra emlékeztet. A kétfémes karakter a hordozómentes mintán is megmutatkozik, annak ellenére, hogy ennek Rh-tartalma meglehetősen csekély (kb. 2%). A szokásos, O₂-t alkalmazó regenerálás a Pt kémiai állapotát alig befolyásolja, a Rh fázist viszont nagymértékben oxidálja. A rákövetkező H₂-es kezelés mindkettőt tiszta fémes állapotúvá redukálja.

5. Szulfatált cirkónium-oxid hordozós Pt katalizátor vizsgálata.

Sikerült francia partnerünkkel – terven felül – egy régebbi méréssorozatot új technikával feldolgozni. Közvetlen bizonyítékot kaptunk szulfatált cirkónium-oxid hordozós Pt katalizátor szulfidálásának folyamatáról. Eszerint először a kénatomok felületi adszorpciója játszódik le, ez azután a Pt részecskéket befedő folytonos PtS réteggé alakul át. Az elektronmikroszkópiása Pt-nek látható fázis sem tiszta platina: ez az helyenként kénatomokat tartalmazó felület benzol hidrogénezésében inaktív, ciklohexét viszont hidrogénez. Ez elkülönített Pt-atomokra jellemző. A megfigyelésről cikk jelent meg [9].