

**A ZrO_2 - SiO_2 és a ZrO_2 - TiO_2 vegyes oxidok és
szulfátosított származékaik savas és katalitikus
tulajdonságai**

Ph.D. értekezés tézisei

Barthos Róbert



MTA Kémiai Kutatóközpont, Kémiai Intézet

Budapest

2002

**A ZrO_2 - SiO_2 és a ZrO_2 - TiO_2 vegyes oxidok és
szulfátozott származékaik savas és katalitikus
tulajdonságai**

Ph.D. értekezés tézisei

Barthos Róbert

Témavezető:

Valyon József

a kémiai tudomány doktora

MTA Kémiai Kutatóközpont, Kémiai Intézet

Budapest

2002

1. Bevezetés és célkitűzések

A kőolajfeldolgozás fontos technológiai lépése a motorhajtó anyagok oktánszámnövelő átalakítása katalitikus alkánizomerizációval, illetve olefines alkánalkilezéssel. Mindkét reakció savas tulajdonságú katalizátoron játszódik le. Napjainkban az izomerizációt klórozott alumínium-oxid hordozós platinakatalizátoron, az alkilezést pedig cseppfolyós HF vagy H_2SO_4 savkatalizátor felhasználásával valósítják meg. A katalizátorok alkalmazása jelentős környezeti kockázatokkal jár. A klórozott Pt/alumínium-oxid katalizátor aktivitásának fenntartásához a katalizátorról reakció közben távozó klórt folyamatosan pótolni kell. Ez általában szén-tetraklorid betáplálással történik. A cseppfolyós savkatalizátorok használata is számos problémával terhes. A savak erősen korrozívak, az eljáráshoz nagy mennyiségű katalizátor savra van szükség, a reakció során jelentős savvesztéssel kell számolni, továbbá nehézkes a katalizátor és a szénhidrogén termékek elválasztása.

A felsorolt hátrányok kiküszöbölhetők erős szilárd sav katalizátorok használatával. A szulfátozott cirkónium-dioxidról ismert, hogy erős sav, mely szobahőmérséklethez közeli hőmérsékleteken képes kiváltani a *n*-bután \rightarrow *i*-bután reakciót. Az alacsony reakcióhőmérséklet termodinamikailag az elágazó szénláncú szénhidrogének kialakulásának kedvez, és kedvezőtlen a motorbenzinben nemkívánatos, aromás

szénhidrogének képződése szempontjából. Nem elhanyagolható az a szempont sem, hogy az alacsonyabb reakcióhőmérséklet kisebb energiafelhasználással jár.

A két- vagy többkomponensű vegyes oxidok hőkezeléssel szemben ellenállóbbak, ami magasabb műveleti hőmérsékletek alkalmazását teszi megengedetté, valamint savas- és katalitikus tulajdonságaikat tekintve is előnyösebbek, mint az összetevő komponensek külön-külön. Napjainkban az iparilag legjelentősebb vegyes oxid katalizátorok alumínium-szilikátok, elsősorban zeolitok.

Korábbi vizsgálatok eredményei arra utaltak, hogy a ZrO_2-SiO_2 és a ZrO_2-TiO_2 vegyes oxidok fajlagos felülete és savassága is nagyobb, mint az őket alkotó komponenseké. Valószínűnek látszott, hogy a vegyes oxidok szulfatózásával a szulfátózott cirkónium-dioxidnál jobb katalizátort nyerhetünk.

Dolgozatom a ZrO_2 , a ZrO_2-SiO_2 és a ZrO_2-TiO_2 vegyes oxidok és szulfátózott származékaik szerkezeti, savas és katalitikus tulajdonságaival foglalkozik. A szulfátózott cirkónium-dioxid saverősségét a H-ZSM-5 zeolit savasságával összevetve jellemeztem.

2. Az alkalmazott vizsgálati módszerek

Az oxidokat a fémek alkoxidjainak lúgos együttelecsapásával készítettem. A szulfatózást kénsavoldattal végeztem. A vegyes oxidok cirkónium tartalmát röntgenfluoreszcenciás módszerrel határoztam meg. A minták szulfáttartalmát automatikus mikroanalizáló berendezést használva, valamint a termogravimetriai módszerrel mértem. A katalizátorok fajlagos felületét cseppfolyós nitrogén hőmérsékletén (78 K) felvett nitrogénadszorpciós izotermákból a BET módszer alkalmazásával számítottam ki. A minták kristályszerkezetének és szerkezeti átalakulásainak vizsgálata röntgendiffrakciós és termogravimetriás mérésekkel történt. A katalizátorok savasságát az adszorbeált ammónia hőmérséklet programozott deszorpciójának mérése alapján jellemeztem. A savas helyek erősségére és Brønsted- vagy Lewis-sav jellegére az adszorbeált piridin infravörös spektroszkópiai vizsgálatának eredményeiből következtettem. A minták katalitikus tulajdonságait ciklopropán- és a *n*-hexán-izomerizációs aktivitásuk alapján hasonlítottam össze. A szulfatózott cirkónium-dioxid és a H-ZSM-5 savasságát ammónia hőmérséklet programozott deszorpciós, az infravörös spektroszkópiai és a frekvenciaválasz módszerek együttes alkalmazásával mélyrehatóbb vizsgálatnak vettem alá.

3. Új tudományos eredmények

1. Az fémek alkoxivegyületeiből együttlecsapatással előállított ZrO_2 - TiO_2 és ZrO_2 - SiO_2 vegyes oxidokról megállapítottam, hogy a tiszta komponensek mechanikai keverékeitől eltérő fizikai és kémiai tulajdonságokat mutatnak. A vegyes oxidok felülete általában nagyobb, mint a tiszta komponenseké. A vegyes oxidok termikus hatásra bekövetkező felületcsökkenése kisebb, fázisátalakulásai lassabban, illetve magasabb hőmérsékleten mennek végbe, mint a tiszta komponensek megfelelő átalakulásai.

2. Kimutattam, hogy a tiszta komponenseken valamint, a ZrO_2 - TiO_2 vegyes oxidon nincsenek olyan erősségű Brønsted-savas centrumok, amelyek képesek protonálni a piridint. Azokon a ZrO_2 - SiO_2 mintákon, amelyek közel azonos mennyiségben tartalmazzák a két komponenst, az adszorbeált piridin egy része piridiniumionként kötődik meg. A piridin szilanolcsoportokon protonálódhat, ugyanis a vegyes oxidban kialakuló Zr-O-Si kötések menti töltéseltolódás növeli szilíciumhoz kapcsolódó hidroxilcsoport savasságát. Megállapítottam, hogy a szulfátozott SiO_2 kivételével minden említett szulfátozott oxid és vegyes oxid szilárd Brønsted-sav.

3. A ZrO_2 és a ZrO_2-TiO_2 katalizátorokon egyfajta savas centrum van, amit koordinációsan telítetlen felületi fématomokhoz rendeltem és gyengén Lewis-savas centrumként azonosítottam. A ZrO_2-SiO_2 vegyes oxidokon kétféle savas helyet tudtam megkülönböztetni. Ezek közül az egyik az itt is gyenge Lewis-sav centrum, míg a másik Zr-O-Si kötésekhez kapcsolódó Brønsted-savas hidroxilcsoport. Kimutattam, hogy szulfátozás hatására minden cirkónium-tartalmú katalizátoron saverősségüket tekintve új Brønsted- és Lewis-sav alakulatok képződnek, melyek saverőssége nagyobb, mint a szulfátozatlan mintákon lévő savas helyek saverőssége. Az új savas alakulatok közül a Lewis típusú az erősebb sav. Az összes savas helyre széles saverősségeloszlás jellemző, ami a mintákon belüli molekuláris szintű rendezettség hiányát bizonyítja.

4. A gyenge Brønsted-savas helyeket igénylő ciklopropán-izomerizációs reakcióban a ZrO_2-TiO_2 vegyes oxidok csak elhanyagolhatóan kis aktivitást mutattak. Megállapítottam, hogy a ciklopropán konverzióban a ZrO_2-SiO_2 vegyes oxid katalizátorok közül azok fajlagos aktivitása (látszólagos átalakulási száma) a legnagyobb, amelyek közel azonos mennyiségben tartalmazzák a két oxid komponenst. A szulfátozott vegyes oxidok közül a nagyobb ZrO_2 tartalmúak a nagyobb fajlagos aktivitásúak.

5. Kimutattam, hogy az erős sav aktív helyeket igényelő *n*-hexán izomerizációs reakcióban a szulfátozott ZrO₂ és a szulfátozott ZrO₂-TiO₂ fajlagos aktivitása közel azonos, míg a szulfátozott ZrO₂-SiO₂ katalizátorok aktivitása viszonylag kicsi. A fajlagos aktivitást a minta saverősségével hoztam kapcsolatba. Rámutattam, hogy a szulfátozás azoknál a katalizátoroknál növeli a legnagyobb mértékben a savas centrumok saverősségét, amelyeknél a felületi diszulfát csoportok kialakulásához elegendően nagy ZrO₂-szigetek alakulhattak ki. A ZrO₂-SiO₂ katalizátorokban a két oxidkomponens eloszlása homogénebb, mint a ZrO₂-TiO₂ vegyes oxidokban, és a nagyobb homogenitás miatt ezek felületén szulfátozáskor csak monoszulfát csoportok tudtak képződni.

6. Rámutattam, hogy a savkatalizátorok saverősségének összehasonlításakor téves következtetésre juthatunk, ha a savasságot olyan tesztreakcióban mutatott fajlagos aktivitással jellemezzük, mely reakció az összehasonlított katalizátoroknál sokkal gyengébb sav katalizátorokon is lejátszódik.

7. A szulfátozott cirkónium-oxid és a szulfátozott, cirkónium-oxid tartalmú vegyes oxidok savasságát a H-ZSM-5 savasságával összevetve megállapítottam, hogy a sav-bázis kölcsönhatásokban a zeolit viselkedik erősebb savként. Ennek oka, véleményem szerint az, hogy a

bázis szilárd savon képződő konjugált sav párja, a protonált bázis, a zeolit csatornarendszerében nagyobb mértékben stabilizálódik, mint az oxidok (vegyes oxidok) felületén.

8. Dolgozatom szilárd savakra nézve általánosítható érvényű felismerése, hogy savas helyek deprotonálódási energiája és a közeg protonált bázist stabilizáló hatása együttesen határozzák meg a protonátadási reakció hatékonyságát (a reakció egyensúlyi állandóját), azaz a sav saverősségét.

4. Publikációk

Az értekezéshez kapcsolódó közlemények:

1. **R. Barthos**, F. Lónyi, J. Engelhardt and J. Valyon: A Study of the acidic and catalytic properties of pure and sulfated zirconia-titania and zirconia-silica mixed oxides

Topics in Catalysis, **10**, 79-87 (2000)

Impakt faktor: 3,845 (1999)

2. **R. Barthos**, F. Lónyi, Gy. Onyestyák and J. Valyon: An IR, FR and TPD study on the acidity of H-ZSM-5, sulfated zirconia, and sulfated zirconia-titania using ammonia as the probe molecule

Journal of Physical Chemistry B, **104**, 7311-7319 (2000)

Impakt faktor: 3,366

3. **R. Barthos**, F. Lónyi, Gy. Onyestyák and J. Valyon: An NH₃-TPD and -FR study on the acidity of sulfated zirconia

Solid State Ionics, **141-142**, 253-258 (2001)

Impakt faktor: 1,512

4. **R. Barthos**, and J. Valyon: Thermally effected structural and surface transformations of ZrO_2-SiO_2 and sulfated ZrO_2-SiO_2

Journal of Thermal Analysis, közlésre előkészítve

Impakt faktor: 0,361

Az értekezés anyagának bemutatása előadások és poszterek formájában:

1. **R. Barthos**, F. Lónyi, J. Engelhardt and J. Valyon: A Study of the acidic and catalytic properties of pure and sulfated zirconia-titania and zirconia-silica mixed oxides

The American Chemical Society's 216th National Meeting, Boston (1998)

2. **R. Barthos**, F. Lónyi, Gy. Onyestyák and J. Valyon: An NH_3 -TPD and -FR study on the acidity of sulfated zirconia

XIV. International Symposium On the Reactivity of Solids, Budapest (2000)

3. **R. Barthos**, and J. Valyon: Thermally effected structural and surface transformations of ZrO_2-SiO_2 and sulfated ZrO_2-SiO_2

IV. International Symposium, Effects of Surface Heterogeneity in Adsorption and Catalysis on Solids. (ISSHAC-4), Krakko (2001)

4. **R. Barthos**, and J. Valyon: Characterization and catalytic properties of ZrO_2-SiO_2 and sulfated ZrO_2-SiO_2 catalysts

1st EFCATS School on Catalysis, Praha (2001)

5. **R. Barthos**, F. Lónyi, J. Engelhardt és J. Valyon: ZrO_2-TiO_2 és ZrO_2-SiO_2 vegyes oxidok, valamint szulfáttal módosított származékaik savas és katalitikus tulajdonságai

MTA Katalízis Munkabizottságának tavaszi ülése, Budapest (1999)

6. **R. Barthos**, F. Lónyi, Gy. Onyestyák és J. Valyon: Szulfátionokkal módosított ZrO_2 és a H-ZSM-5 savassága

MTA Katalízis Munkabizottságának tavaszi ülése, Balatonalmádi (2000)

7. **R. Barthos** és J. Valyon: ZrO_2-SiO_2 és szulfátozott ZrO_2-SiO_2 vegyes oxidok előállítás és jellemzése

I. Doktori Iskola, Mátraháza (1998)

8. **R. Barthos** és J. Valyon: ZrO_2-SiO_2 és szulfátozott ZrO_2-SiO_2 vegyes oxidok savas és katalitikus tulajdonságai

II. Doktori Iskola, Gyöngyöstarján (1999)

Az értekezés anyagához közvetlenül nem kapcsolódó közlemények:

1. A. Kis, **R. Barthos** and J. Kiss: Thermal and UV photo-induced decomposition of azomethane on Rh(111)

Physical Chemistry Chemical Physics, 2, 4237-4241 (2000),

Impakt faktor: 1,653 (2000)

2. J. Kiss, **R. Barthos** and F. Solymosi: The effects of a potassium overlayer on the reaction pathway of CH₂ and C₂H₅ on Rh(111)

Topics in Catalysis, 14(1-4), 145-152 (2001)

Impakt faktor: 3,845 (1999)

5. Társszerzői lemondó nyilatkozat

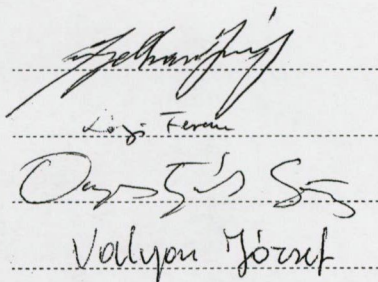
Alulírott nyilatkozom, hogy a jelölt téziseit ismerem, a tézisekben foglalt tudományos eredményeket tudományos fokozat megszerzéséhez nem használtam fel, s tudomásul veszem, hogy azokat ilyen célból a jövőben sem használhatom fel.

Dr. Engelhardt József

Dr. Lónyi Ferenc

Dr. Onyestyák György

Dr. Valyon József



Handwritten signatures of the four authors, each on a dotted line corresponding to their name on the left. The signatures are: Engelhardt József, Lónyi Ferenc, Onyestyák György, and Valyon József.

Budapest, 2002. 02. 13.