

B3433

Tézisek
korábbi doktori cím PhD fokozattá történő átminősítéséhez

Irányított felületi reakciók alkalmazása egy- és többfémesez hordozós katalizátorok előállítására, valamint vázkatalizátorok szelektív módosítására

Tálás Emília



MTA Központi Kémiai Kutató Intézet

Budapest

1996

I. BEVEZETÉS, ELŐZMÉNYEK ÉS CÉLKITŰZÉSEK

A heterogén fém- és heterogenizált fémkomplex katalizátorok előállításakor, modifikálásakor, reakció előtti preaktiválásakor valamint a reakció közben végbemenő dezaktiválódásakor különböző típusú kölcsönhatások játszódnak le, melyek együttesen határozzák meg a működő katalizátor tulajdonságait. Ha a kölcsönhatások láncolatába bármely ponton beavatkozunk, megváltoznak a katalizátor sajátosságai. A kérdés az, vajon a konsekutív kölcsönhatások láncolataiban hol, és milyen módon kell beavatkoznunk annak érdekében, hogy adott reakcióra megfelelő aktivitású és szelektivitású katalizátort nyerjünk. A Központi Kémiai Kutató Intézet II/1 Katalízis Osztályán majd 231. Heterogén Katalízis és Felületi Reakciók osztályán a hetvenes évek végétől kezdődően kiterjedt kutatás folyik a heterogén katalizátorok előállítása és vizsgálata területén. Jelen munka szervesen kapcsolódik ehhez a tematikához.

A hordozós fémkatalizátor készítés hagyományos módszere a fémprekurzor oldatával történő impregnálás, ezt követő szárítás, majd redukció. Ha a fémprekurzort nem kötjük a hordozóhoz valamilyen kölcsönhatás segítségével, a fém diszperzitása kicsi lesz, ami a legtöbb esetben hátrányos a katalitikus hatás szempontjából.

A fémkomplexek és fémorganikus vegyületek immobilizációja új utat nyitott a katalizátorkészítés területén (Yermakov, 1976; Yermakov et al, 1981) Immobilizált fémkomplexek előállítására különböző lehetőségek adódnak:

- a komplex beágyazása a hordozó mátrixba;
- a komplex felvitele a hordozó felületére nem illékony oldószerfilm segítségével;
- diszperz fémkomplex kialakítása a hordozó felületén.

Ez utóbbi megvalósítható impregnálással vagy a komplex direkt szintézisével a hordozó felületén. A komplexek a felülethez rögzíthetők kémiai kötésekkel amikor is $\text{[M]} \sim \text{L}_l \text{M}_m \text{X}_x$ általános képlettel leírható felületi képződmény jön létre, ahol L kötőhelyet (valamely felületi ligandumot), M fématomot, X külső ligandumot, l, m, x pedig sztöchiometriai számot jelent. Ebben az esetben általában szerves polimereket vagy szervesetlen oxidokat használnak hordozóként. Szervesetlen oxidokban a kötőhelyek felületi OH csoportok lehetnek, de elvben $\text{[M]}-\text{S}^-$, $\text{[M]}-\text{NH}_2$, $\text{[M]}-\text{PCl}_2$ is használható.

A felületi OH csoportokon keresztül különböző típusú vegyületek, pl. alkoxidegyületek, fémhalogénidok, szerves savak sói, fémorganikus vegyületek, stb. kapcsolhatók az oxid hordozó felületéhez az alábbi reakcióéséma szerint (Yermakov, Kuznetsov, 1981):



ahol E = az oxidot alkotó elem.

A felületi OH csoportok metillítiummal metán képződése közben lépnek reakcióba. A felszabaduló metán mérése révén ez a reakció a felületi OH csoportok mennyiségi meghatározására is alkalmas (Fripiat, Uytterhoeven, 1962). Az alkilítium vegyületekkel történő kezelés aktív $\text{[M]}-\text{OLi}$ felületi specieszeket eredményez, melyek alkalmasak különböző fém sók NiCl_2 , CuCl_2 , CoCl_2 , stb. heterogénizálására (Yuffa et al, 1981).

Átmeneti fémek fémorganikus vegyületei segítségével három módon készíthetők heterogén katalizátorok (Yermakov, Kuznetsov, 1980):

1. Felületi fémorganikus komplexek létrehozása révén (polimerizáció-, oligomerizáció-, olefin metatézis katalizátorok);
2. A felülethez kötött fémorganikus komplexek prekursoraként különböző oxidációs állapotú fémionok kialakításával (hidrogénezések, oxidációs reakciók katalizátorai);
3. A felületi komplexek redukciójával (hordozós fémkatalizátorok).

Mind a felvitt fémvegyületek összetétele, mind a katalizátorok felhasználása tekintetében nagy változatosságot találunk.

Ezen az alapon a 80-as évek végére kifejlődött a kémia egy új ága, melyet felületi fémorganikus kémia (SOMC – Surface Organometallic Chemistry) néven említ a szakirodalom (Candy et al, 1994). Az SOMC fémorganikus vegyületek és szilárd felületek közötti reakciókkal foglalkozik. A fémorganikus komplexek lehetnek főcsoportok elemeinek, átmeneti fémeknek, lantanoidáknak, vagy aktinoidáknak a vegyületei, melyek oxidok (SiO_2 , Al_2O_3 , zeolitok, cirkonátok), szenek (gyémánt, grafit, aktívszén) vagy fémek felületével lépnek reakcióba. 1984-ben három szerző (Travers et al, 1984; Margitfalvi et al, 1984; Nuzzo et al, 1984) szimultán írt le új preparatív utat kétfémes részecskék előállítására: a VI/1 oszlopbeli fémek alkil vegyületeinek hordozós Rh, Pt valamint Ni felületeken végbemenő reakcióját. A SOMC felhasználása szempontjából fontos tényező *a felületi reakciók irányíthatósága*.

Irányított felületi reakcióról (Controlled Surface Reactions–CSR) beszélhetünk, ha a felületen lejátszódó folyamatok részben vagy egészében követhetők, kézbe tarthatók, bármely ponton beavatkozhatunk, a felületen kizárólagosan a kívánt specieszek jönnek létre. Az irányított felületi reakciók segítségével lehetővé válik az adott kémiai reakcióhoz legmegfelelőbbnek ítélt, ún. "reakcióra szabott" aktív felületi helyek kialakítása. Másrészt az ismert szerkezetű, előre tervezett felületi képződményeket tartalmazó katalizátorok segítséget nyújthatnak a kémiai reakciók mechanizmusának, illetve reakcióútjainak felderítéséhez. A CSR alkalmazása különösen érdekes a kétfémes katalizátorok előállítása területén. A kétfémes katalizátor előállítás hagyományos, koimpregnációs módszere esetében a termikus kezelés során a két fém közötti kapcsolat kialakulása véletlenszerű. Kétfémes klaszterek használata esetén magasabb hőmérsékleten deklasztereződés léphet fel (Yermakov, 1983).

Munkám során különböző típusú irányított felületi reakciókat terveztem és alkalmaztam. Kiindulásként az Sn–Pt/Al₂O₃ katalizátorok előállítási lehetőségeit tanulmányoztam (1986-ban megvédett egyetemi doktori disszertációm e témakört öleli fel) majd vizsgálataimat kiterjesztettem egyéb hordozós fém valamint vázkatalizátorra. A kétfémes hordozós katalizátorok a reformálási reakciókban tettek szert jelentőségre. A kétfémes reformáló katalizátorok közül először a Re–Pt kombináció jelent meg (Kluksdahl, 1968), majd az Ir–Pt (Sinfelt, 1976), és az előbbiekhöz képest olcsóbb Sn–Pt (Dautzenberg, 1971) rendszerek. A második fém szerepének tisztázására számos szerző tanulmányozta a második fém állapotát a kétfémes katalizátorokban. Az Sn–Pt rendszerekre vonatkozóan az irodalomban eltérő vélemények alakultak ki. A hipotézisek szerint a katalitikus tulajdonságokat javító hatásnak lehetnek geometriai, vagy elektronszerkezeti okai. Feltételezték az ónnak ionos állapotban, kétfémes klaszterként vagy ötvözetként való létezését a hordozó felületén. Termogravimetriás és elektron mikrodiffrakciós módszereket alkalmazva úgy találták, hogy az ón teljes mennyisége parciálisan redukálódik (Muller et al, 1979). Más szerzők szerint az ón 0,6 m % fölötti mennyisége teljesen redukált, Sn(0) állapotban volt jelen, míg 0,6 ± 0,2 m % az a mennyiség, amely az Al₂O₃-n kémiaailag kötött, azaz nem redukálható fémes ónná (Dautzenberg et al, 1980). Az Sn–Pt/Al₂O₃ katalizátor óntartalmát 0,5–0,3 m % között változtatva TPR módszerrel vizsgálták a katalizátorok redukálhatóságát és úgy találták, hogy a platina katalizálta az ón redukcióját, azonban az ón átlagos oxidációs állapota a redukció után Sn (II) volt, ami akkor sem csökkent, ha a redukció hosszú ideig folytatódott. Ón jelenlétében a platina több hidrogént adszorbeált, mint anélkül. Ezek alapján arra a következtetésre jutottak, hogy az Sn(II) a hordozóval való kölcsönhatás révén stabilizálódott, ezen katalizátorokon Sn–Pt ötvözetek nem alakultak ki (Burch, 1981). Pt–Sn felületi komplexeket redukálva nem mutattak ki fémes ónt. A katalizátoron

kétféle Sn(II)-t figyeltek meg: csak a hordozóhoz kötött, illetve mind hordozóhoz, mind Pt atomokhoz kötött iont (Yermakov, Kuznetsov, 1980). A hidrogén adszorpciós kapacitás éles csökkenését tapasztalták, ha a Pt katalizátoron ón volt jelen, amit ón-platina ötvözet létrejöttével magyaráztak (Berndt et al, 1977). Spinell hordozón, kis óntartalom esetén kialakuló ón-platina szilárd oldat vagy Pt₃Sn ötvözet javította a katalitikus tulajdonságokat, PtSn, Pt₂Sn₃, PtSn₂ ötvözetek megjelenése dezaktiválta a katalizátort (Pakhomov et al, 1980). Az Sn állapotára vonatkozó irodalmi ellentmondások feltehetőleg a különböző katalizátor készítési technikákra, különböző savasságú hordozók, különféle fémprekurzorok alkalmazására vezethetők vissza.

Vizsgálataim fő célja volt, hogy a hordozós kétfémes katalizátorokkal kapcsolatban leggyakrabban felmerülő alapkérdésekre választ kapjak. Ezek a kérdések a következők:

- Mi a második fém szerepe ?
- Milyen a két fém közötti kölcsönhatás természete ?
- Irányítható-e illetve hogyan alakítható ki fém-fém kölcsönhatás ?
- Szükség van-e ilyen kölcsönhatásra ?

Emellett foglalkoztam a hordozó fém kölcsönhatás kialakításának lehetőségeivel és különféle gyakorlati célokat szolgáló felületi fémorganikus képződmények létrehozásával.

IDÉZETT KÖZLEMÉNYEK

Berndt, H., Mehner, H., Völter, J., Meisel, W.: Z. Anorg. Allg. Chem., **47**, 429 (1977)

Burch, R.: J. Catal., **71**, 348 (1981)

Candy, J.P., Didillon, B., Smith, E. L., Shay, T.B. and Basset, J.M.: J. Mol. Catal., **86**, 179 (1994)

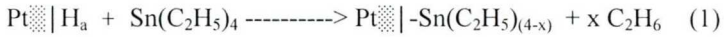
Dautzenberg, F.M.: German Offenlegungsschrift, 2.121.765 (1971)

- Dautzenberg, F. M., Helle, J.N., Biolen, P., Sachtler, W.M.H.: *J. Catal.*, **69**, 399 (1981)
- Fripiat, J.J., Uytterhoeven, J.: *J. Chem. Soc.*, **66** 80 (1962)
- Klukhsdal, M.E.: US Patent, 3 415 737 (1968)
- Margitfalvi, J., Hegedűs, M., Gőbölös, S., Kern-Tálas, E., Szedlacsek, P., Szabó, S., Nagy, F.: 8th International Congress on Catalysis, Berlin (West) Jul. 2–6., 1984, Vol. **4**, Verlag Chemie, Weinheim, 1984., p. 903.
- Muller, A. C., Engelhard, P.A., Weisang, J.E.: *J. Catal.*, **56**, 65 (1979)
- Nuzzo, R.G., Dubois, L.H., Bowles, N.E., Trecocke, M.A.: *J. Catal.*, **85**, 267 (1984)
- Pakhomov, N.A., Buyanov, R.A., Moroz, E.M., Yurchenko, E.N., Chernysev, A.P., Zaitseva, N.A., Kotelnikov, G.R.: *React. Kinet. Catal. Lett.*, **14**, 329 (1980)
- Sinfelt, I.H.: US Patent, 3 953 368 (1976)
- Travers, C., Bournonville, J.P., Martino, G.: 8th International Congress on Catalysis, Berlin (West) Jul. 2–6., 1984, Vol. **4**, Verlag Chemie, Weinheim, 1984., p. 891.
- Yermakov, Yu.I.: *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **13**(1),77 (1976)
- Yermakov, Yu.I.: *J. Mol. Catal.*, **21**, 35 (1983)
- Yermakov, Yu.I., Kuznetsov, B.N.: *J. Mol. Catal.*, **9**, 13 (1980)
- Yermakov, Yu.I., Kuznetsov, B.N., Zakharov, V.A.: *Studies in Surface Science and Catalysis 8., Catalysis by Supported Complexes*, Elsevier, Amsterdam, 1981.
- Yuffa, A.Ya., Berentsveig, V.V., Kudriavtsev, G.V., Lisichkin, G.V.: *Kinet. Katal.*, **22** (6), 1469 (1981); Yuffa, A.Ya., Ryazanova, L.M., Gvozdeva, G.M., Turova, M.Yu.: *Kinet. Katal.*, **22** (6), 1465 (1981).

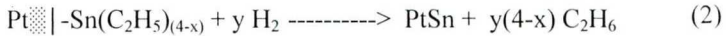
II. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

II.1. Fém-fém kölcsönhatás kialakítása

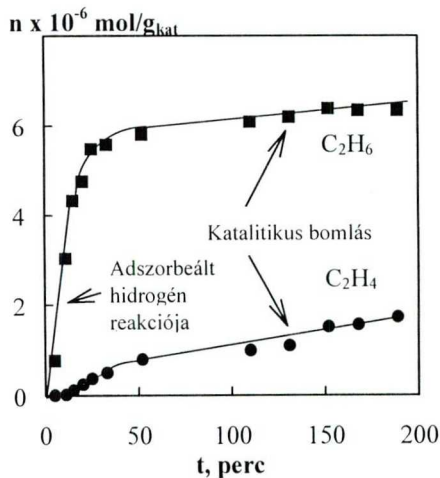
1. Új reakciót, a platinán adszorbeált hidrogén óntetraetillel végbemenő reakcióját alkalmaztam Sn-Pt kölcsönhatás kialakítására.



Tanulmányoztam ezen reakció sajátosságait fémplatina poron és $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátorokon. A létrehozott felületi komplexeket a következő reakcióegyenlet szerint elbontottam:



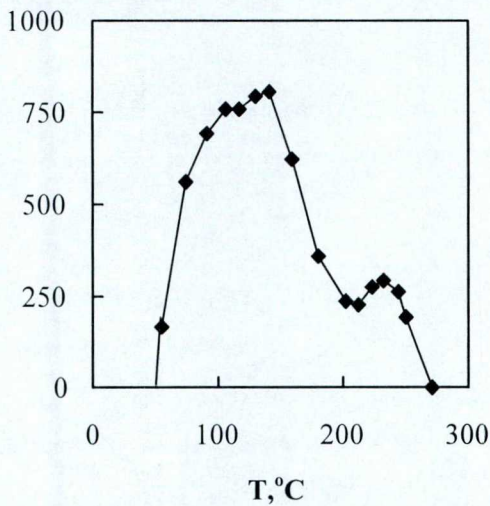
Bizonyítottam, hogy a módszer alkalmas $\text{Sn-Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátorok előállítására. Összehasonlítottam az ílymódon nyert katalizátorok és a hagyományos úton, impregnálással előállított $\text{Sn-Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátorok viselkedését. [1], [4], [13].



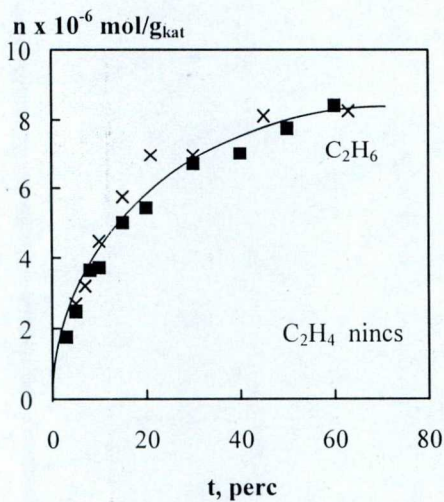
1. ábra. Fémplatina poron preadszorbeált hidrogén és $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ reakciója



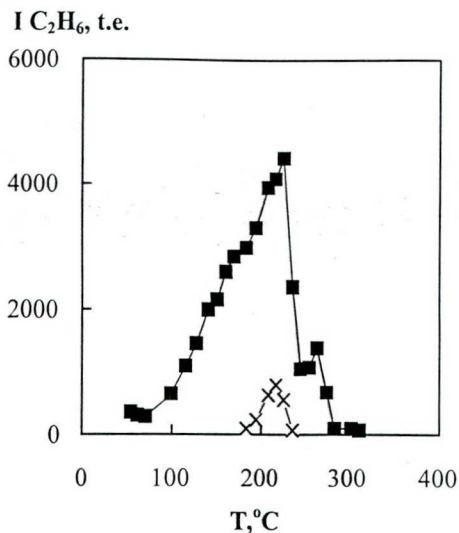
I C₂H₆, t.e.



2. ábra. Pt poron kialakított felületkomplex bontása.



3. ábra. Al₂O₃ hordozós platinán preadszorbeált hidrogén és Sn(C₂H₅)₄ reakciója. x, ■ - párhuzamos mérések.



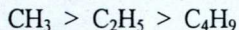
4. ábra Al_2O_3 hordozós platinán kialakított felületi komplex bontása.

x - "vak"

ALKALMAZOTT MÓDSZEREK:

A felületi komplex kialakításánál végbemenő reakciók követésére gázvolumetriás módszert és gázkromatográfiás elemzést alkalmaztam. A hordozós katalizátorok fémorganikus alapon történő előállításakor általában követelmény a nedvesség (oldószerek, gázok, eszközök) és a levegő oxigénjének kizárása, ezért speciális vákuum–argon üvegerendezést használtam. A felületi komplex bomlását hőmérséklet–programozott reakcióban (TPR) vizsgáltam. A termékként keletkező szénhidrogéneket gázkromatográfiásan azonosítottam. A katalizátorok fémtartalma királyvizes feltárás után atomabszorpciós módszerrel került meghatározásra. A katalizátorok hidrogén–szorpciós kapacitását szobahőmérsékleten, impulzus módszerű hidrogén titrálással határoztuk meg. A katalitikus tulajdonságok feltárása céljából vizsgáltuk a katalizátorok modellreakcióban mutatott viselkedését. Modellreakcióként a n–hexán katalitikus átalakulását választottuk.

2. Részletesen vizsgáltam a platinán adszorbeált hidrogén és az óntetraalkil vegyületek között végbemenő felületi reakciót. Az alkil homológok reakciókészségére, az alkilcsoportok térigényével összhangban a következő sort találtam:



A platinán adszorbeált hidrogén és az óntetraalkil vegyületek között végbemenő felületi reakció első lépésében, viszonylag alacsony hőmérsékleten egy $-\text{SnR}_{(4-x)}$ összetételű fémorganikus felületi komplex stabilizálódott a platina felületén. A felületi reakció körülményeinek megválasztásával lehetőség nyílt az alkil csoportok számának szabályozására. 0,5 m % Pt/Al₂O₃ alapkatalizátor használata esetén, 10^{-4} - 10^{-3} mol/dm⁻³ SnR₄ kiindulási koncentrációknál x értéke közel 1-nek adódott. Gáz fázisú hidrogén bevezetése további alkil veszteséget eredményezett az első lépés során. Az x sztöchiometriai szám meghatározására a gázfejlődések mérése lehetőséget adott az alábbi egyszerű képlet alapján: $x = 4 I/(I+II)$, ahol I az első lépésben fejlődött szénhidrogének mennyisége a gázkromatográfiás eredmények gázbeoldódással korrigált értékéből, II a második lépés során fejlődött szénhidrogének mennyisége. A gázfejlődésből számítható és atomabszorpcióval mért óntartalmak jó megegyezést mutattak (± 1 -20%). A bevitt ón mennyisége függött az ónvegyület minősége és kiindulási koncentrációja valamint a reakcióidő mellett az alapkatalizátor platinatartalmától, a Pt diszperzitásától, a rendelkezésre álló adszorbeált hidrogéntől (amely származhat az a magashőmérsékletű hidrogénes előkezelésből, vagy magából az oldószerből), a hordozó minőségétől (a lehetséges hidrogén spillover révén) az oldószer minőségétől (erősen adszorbeáló oldószerek a platina fém mérgeződését okozhatják, illetve versengenek az ón vegyülettel a szabad felületi helyekért). Amennyiben a mérés körülményeit (előkezelés hőmérséklete, időtartama stb.) standardizáltam, azonos alapkatalizátort használva az (1) reakciót első rendűnek találtam. A

második lépésben 50-300 °C között az $-\text{SnR}_{(4-x)}$ felületi képződmény elbomlott és különböző típusú kétfémes felületi specieszek keletkeztek [4], [13].

ALKALMAZOTT MÓDSZEREK:

Az alkalmazott módszerek megegyeztek az 1. pontban leírtakkal. Az első lépésben, a felületi komplex kialakítása során előszárított és oxigénmentesített szerves oldószereket (benzol, n-hexán, dekalin, toluol) alkalmaztam reakcióközegként, a reakcióhőmérsékletet 50 °C-nak választottam.

3. Mössbauer spektroszkópiai mérések bizonyították, hogy a platina felületén elsődlegesen képződött felületi fémorganikus képződmény Sn-Pt kölcsönhatást tartalmazott. Ezen felületi komplex termikus bontása olyan kétfémes felületi specieszeket eredményezett, melyekben az ón vagy a kialakult felületi fázisban dúsult fel, vagy az elsődleges fémmel ötvözetet alkotva tömbi fázist képzett. A Mössbauer spektroszkópiával kapott eredményeket hidrogén kemizorpciós, katalitikus mérések is megerősítették.

1. Táblázat

Mössbauer spektrumok értékelésének eredményei I.

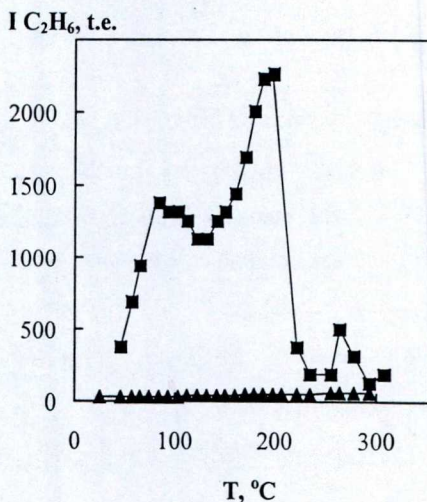
No	Minta-készítés	Izomer eltolódás, δ mm/s		Kvadrópólus felhasadás, Δ mm/s		Területszázalék, A %	
		298 K	80 K	298 K	80 K	298 K	80 K
A/1	elsődleges felületi komplex, reakció (1)	-	1,29	-	3,16	-	100
A/2	A/1-ből, H ₂ TPR-rel	0,05 1,43	0,11 1,64	-	-	20 80	25 75
A/3	A/2-ből O ₂ kezeléssel	0,02	-	-	-	100	-
A/4	A/3-ből H ₂ kezeléssel	0,16 1,54	-	-	-	68 32	-

Az elsődleges felületi képződmény (A/1 jelű minta) cseppfolyós nitrogén hőmérsékletén felvett spektruma dubletet adott, az izomer eltolódás (δ) 1,29 mm/s-nak, a kvadropólus felhasadás (Δ) 3,16 mm/s-nak adódott. Az izomer eltolódás a kovalens kötésben lévő Sn(IV) értékének felelt meg, a kvadropólus felhasadás közel esett a trietil-ón halogenidek megfelelő értékéhez. A viszonylag magas Δ érték az Sn(IV) körüli elektronfelhő nagyfokú aszimmetriájával volt magyarázható. Ezek alapján az elsődleges felületi komplexet $\text{Pt}^{\text{II}}\text{-Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ -nek valószínűsítettük, ami összhangban van az ezen mintáknál tapasztalt gázvolumetriás és TPR eredményekkel (az (1) reakció során 1, a (2) reakció során 3 etil csoport távozása). Az elsődleges felületi képződmény H_2 TPR bontásával (A/2 jelű minta) két szingulett jelent meg a Mössbauer spektrumban, Pt_xSn ($3 < x < 4$) ötvözet és nem sztöchiometrikus SnO_2 volt azonosítható. Az ónoxid nagy valószínűség szerint nyomnyi oxigén szennyeződés hatására keletkezett a platinában gazdag fázis felszínén elhelyezkedő Sn-Pt ötvözet külső rétegeiből. A teljes oxidációnak megfelelően (A/3 jelű minta) a Pt_xSn fázis eltűnt, csak SnO_2 volt jelen. Újabb hidrogénes kezelést követően az ötvözet fázis ismét megjelent, de mennyisége csökkent [17].

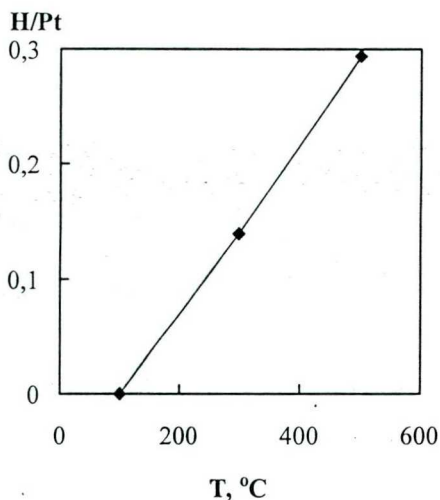
ALKALMAZOTT MÓDSZEREK:

A vizsgált Sn-Pt/ Al_2O_3 minták $^{119}\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ és 0,5 m % Pt/ Al_2O_3 felhasználásával készültek az 1. és 2. pontban leírtak szerint. A Mössbauer spektroszkópiai mintákat levegő kizárása mellett argonzsákban preparáltam és cseppfolyós nitrogénben konzerváltam. A Mössbauer spektroszkópiás mérések állandó gyorsítású spektrométer segítségével $\text{Ca}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$ forrás használata mellett történtek. A mérések cseppfolyós nitrogén hőmérsékletén és szobahőfokon készültek.

4. Abban az esetben, ha az $\text{SnR}_{(4-x)}$ felületi képződményt nem termikusan, hanem alacsony hőmérsékletű hidrogén-plazmában bontottam el, olyan $\text{Sn-Pt/Al}_2\text{O}_3$ rendszert állítottam elő, amelyben a fémes ón a Pt felületén helyezkedett el. Az elsődleges felületi Pt-SnR_x képződményből az alkil csoportok távozását indirekt módon, a hidrogén-plazmás kezelést követő, az 1-2. pontokban leírtak szerinti, hidrogén áramban történő hőmérséklet programozott reakcióval (TPR) bizonyítottam. A TPR mérés során a GC nem mutatta szénhidrogének fejlődését (lásd 5. ábra). A hidrogén-plazma bontásból származó $\text{Sn-Pt/Al}_2\text{O}_3$ minták impulzus rendszerű titrálással megállapítható H/Pt aránya jelentősen kisebbnek (0,004) mutatkozott, mint a szokásos TPR kezeléssel előállítottaké (0,30-0,40). A H/Pt érték növekedését figyeltem meg, ha a hidrogén-plazma bontásból származó mintákat hidrogén atmoszférában 300 ill. 500 °C-on utókezelttem (lásd 6. ábra). Királyvizes feltárás után atomabszorpcióval kapott eredmények szerint az Sn mennyisége a hibahatáron



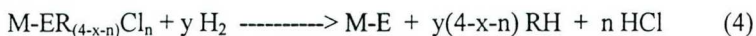
5.ábra. Hidrogén-plazma bontott és bontatlan minták TPR görbéi
 ▲ - hidrogén-plazma bontott, ■ - hidrogén-plazma bontatlan



6. ábra. A H/Pt függése az utókezelés hőmérsékletétől hidrogén-plazma bontott Sn-Pt/Al₂O₃ mintákon

belül nem változott a különböző hőmérsékleten kezelt mintákban. A H/Pt növekedését az ónnak a Pt felszínéről mélyebb rétegekbe történő migrációjával magyaráztam.

5. Az adszorbeált hidrogén és az óntetraalkil vegyületek között lejátszódó reakció vizsgálatát kiterjesztettem hordozós és váz Ni, valamint a hordozós Pd, és Rh katalizátorokra, továbbá ólomalkil és ón-dialkil-diklorid vegyületekre is. Ebben az esetben a felületi reakció az alábbi általános sémával írható le:



ahol M = Pt, Ni, Pd, Rh; E = Sn vagy Pb; R = -CH₃, -C₂H₅, -C₄H₉.

Nagy diszperzitású, hordozós Pt katalizátorokon ($Pt=0,3-0,5$ m%) x értéke 1 körüli volt. A Pt tartalom növekedésével és a diszperzitás csökkenésével x értéke 1,2-1,3-ra nőtt. Hordozós Ni katalizátoron x értéke 1 és 3 között változott, míg Raney-nikkel katalizátoron mind a négy alkil csoport távozott az (1) reakcióban. Hordozós Rh katalizátoron viszonylag nagy mennyiségű etilén ($C_2H_4=C_2H_6$) képződését figyeltem meg az (1) reakció lejátszódásával párhuzamosan. Oxigénnel borított Pt katalizátoron szintén tapasztaltam etilénképződést. Az etilénképződést oxidációs-redukációs felületi reakciónak tulajdonítottam. Az etilcsoportból származó hidrogén vagy a hordozós fém redukciójára vagy a fém felületén kemisorbeált oxigén eltávolítására fordítódott [24].

ALKALMAZOTT MÓDSZEREK:

Az alkalmazott módszerek megegyeztek az 1-2. pontokban leírtakkal.

6. A fentiekben leírt irányított felületi reakciókban ólomtetraetil felhasználásával olyan Pb-Ni/ Al_2O_3 katalizátort állítottam elő, amely alkalmas volt akrilnitril propionitrillé történő szelektív hidrogénezésére. A primer, szekunder és terciér aminok képződéséért felelős aktív centrumokat az ólom bevitele teljes mértékben lemérgezte [9].

ALKALMAZOTT MÓDSZEREK:

A Pb-Ni/ Al_2O_3 katalizátor előállítását az 1. pontban leírt kísérleti körülmények között történt. Az akrilnitril hidrogénezését n -hexán oldatban, 80-140 °C hőmérséklet tartományban, 1-25 bar nyomáson, csörgedezettető ágyas reaktorban hajtottuk végre. A hidrogénezési reakció termékeit gázkromatográfiásan elemeztük.

7. Óntetraalkillal illetve ón-dialkil-dikloriddal történő katalizátormódosítás eredményeképpen olyan Sn-Ni kétfémes katalizátorokat állítottam

elő, melyek aktívnak és szelektívnek mutatkoztak ketonok reduktív aminálásában [15], [16], [18].

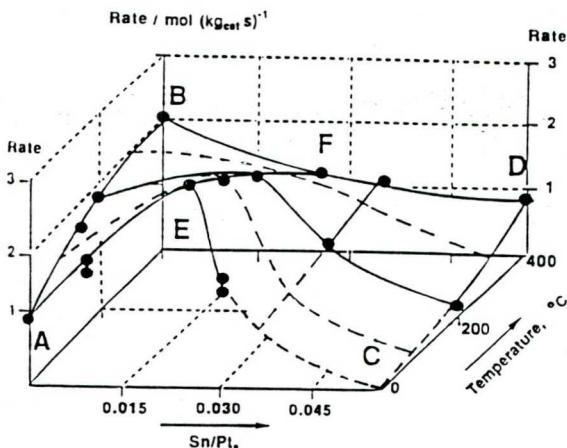
ALKALMAZOTT MÓDSZEREK:

A katalizátorok előállítása az 5. pontban leírtak alapján történt. Az aminálási reakció folyamatos átáramlásos reaktorban, 20-50 bár nyomáson, 160-200 °C hőmérséklettartományban került megvalósításra. Az aminálási reakció termékeit gázkromatográfiásan elemeztük.

8. Az adszorbeált hidrogén és ónalkilok reakciója segítségével előállított $\text{SnR}_{(4-x)}\text{-Pt/Al}_2\text{O}_3$ katalizátort alkalmaztuk az etilpiruvát enantioszelektív hidrogénezésének mechanizmus vizsgálatában is. Az ónnal történő mérgezés csak kis mértékben befolyásolta a $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ -dihidrocinchonidin katalizátor rendszer enantioszelektivitását, míg az etilpiruvát hidrogéneződési sebessége erősen függött a bevitt ón mennyiségétől és formájától. Megállapítható volt, hogy a hidrogénezési reakció sebessége és az enantioszelektivitás között nincs közvetlen kapcsolat. Igen kis mennyiségű Sn bevétele esetén ($\text{Sn/Pt}_s=0,008\text{-}0,025$), alacsony hőmérsékletű hidrogénes előkezelés mellett az $\text{SnR}_{(4-x)}\text{-Pt/Al}_2\text{O}_3$ katalizátor aktívabbnak mutatkozott, mint az alap $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$. Az előkezelési hőmérséklet növelésével, miközben a $\text{Pt-SnR}_{(4-x)}$ felületi helyek fokozatosan Pt-Sn ötvözet fázissá alakultak, az ónnal módosított katalizátorok hidrogénező képessége csökkent. A nagy hidrogénező aktivitás a $\text{Pt-Sn}_{(4-x)}$ felületi helyekhez volt rendelhető [20].

ALKALMAZOTT MÓDSZEREK:

Az Sn-Pt katalizátorokat az 1-2. pontokban leírtak szerint, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ és $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ felhasználásával állítottam elő. Az etilpiruvát hidrogénezése keverős autoklávban, 1000 f/p-en, 25°C hőmérsékleten, 100 bar kiindulási hidrogén parciális nyomáson, dihidrocinchonidin királis módosító használata mellett történt. A termékeket gázkromatográfiásan elemeztük.

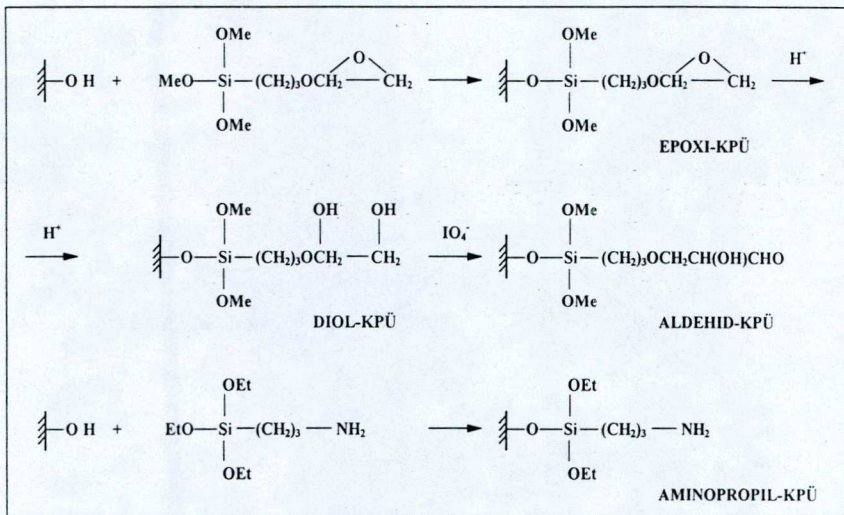


7. ábra. Az etilpiruvát hidrogénezési sebessége és a bevitt ón (Sn/Pt_s) illetve a katalizátor hidrogén előkezelési hőmérséklete közötti összefüggés

II.2. Hordozó–fém kölcsönhatás kialakítása

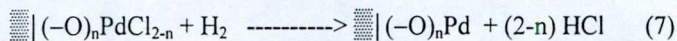
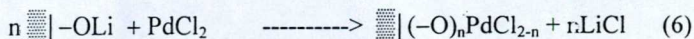
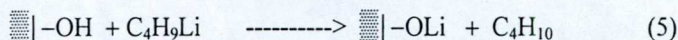
9. A katalizátor hordozók (Al_2O_3 , SiO_2 , kontrollált pórusú üveg (lásd 8. ábra)) felületi OH csoportjainak reakciókészségét felhasználva olyan katalizátorokat, valamint szilárd fázisú reagenseket és elválasztástechnikai anyagokat állítottam elő, melyek a hordozóhoz kémiaiilag kötött felületi képződményeket tartalmaztak [1],[4-8], [11], [12], [17], [19], [23].

10. Al_2O_3 hordozót, butillítiummal történő aktiválást követően, PdCl_2 -dal reagáltatva olyan palládium katalizátort sikerült előállítani, amelyben a Pd



8. ábra. Módosított kontrollált pórusú üvegek előállítása

részben ionos állapotban található és ionos állapotát hidrogén atmoszférában is megtartja.



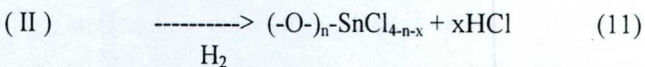
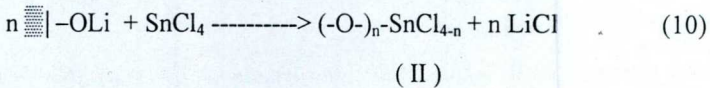
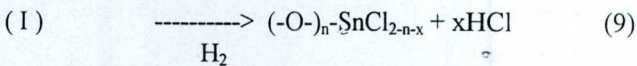
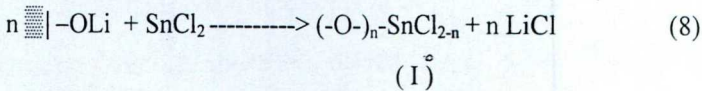
Az ílymódon nyert palládium katalizátor aktívna és szelektívnek mutatkozott 4-klór-2-nitroanilin ortofeniléndiaminná történő átalakításában [3], [14].

ALKALMAZOTT MÓDSZEREK:

A termikusan előkezelt Al₂O₃-ot a butillítiummal n-hexán oldószerben a légnedvesség és oxigén kizárása mellett, az 1. pontban említett vákuum-argon üvegerendezésben reagáltattam. A butánfejlődést gázvolumetriásan követtem. A reprodukálhatóság szempontjából legfontosabb tényező a butillítium felesleg elkerülése, mert a szilárd felületen adszorbeált, el nem reagált butillítium a második lépésben fémes palládium kiválását okozza. E ponton nagy jelentősége van a felületi reakció követhetőségének. A 4-klór-2-nitroanilin

ortofeniléndiaminná történő átalakítására kevert tankreatort vagy csörgedeztető ágyas reaktort használtunk, viszonylag enyhe reakció körülmények között (p=2-30 bar, T = 35-120 °C). A termékek analízise gázkromatográfiásan történt.

11. Pt/Al₂O₃ egyfémű katalizátort, az (5) reakcióegyenlet szerinti, butillítiummal történő aktiválást követően SnCl₂-dal vagy SnCl₄-dal reagáltatva olyan olyan Pt-Sn kétfémű katalizátorokat nyertünk, melyekben az Sn a hordozóhoz ionosan kötődött.



Mössbauer spektroszkópiai vizsgálatok eredménye szerint a fenti katalizátorokban az ón hidrogénes kezelés után is megtartotta ionos állapotát [17].

2. Táblázat

Mössbauer spektrumok értékelésének eredményei II.

No	Minta-készítés	Izomer eltolódás, δ mm/s		Kvadrupólus felhasadás, Δ mm/s		Területszázalék, A %	
		298 K	80 K	298 K	80 K	298 K	80 K
B/1	reakció (8)	-0,03	0,00	-	-	62	75
		1,37	1,33	1,45	1,96	38	25
B/2	reakció (9)	0,00	0,01	-	-	62	8
			1,42		1,66		61
		1,30	2,95	1,48	2,55	38	31
C	¹¹⁹ SnCl ₂ impregnálás	0,11	-	-	-	85	-
		1,85	-	0,4	-	12	-
		3,15	-	2,2	-	3	-

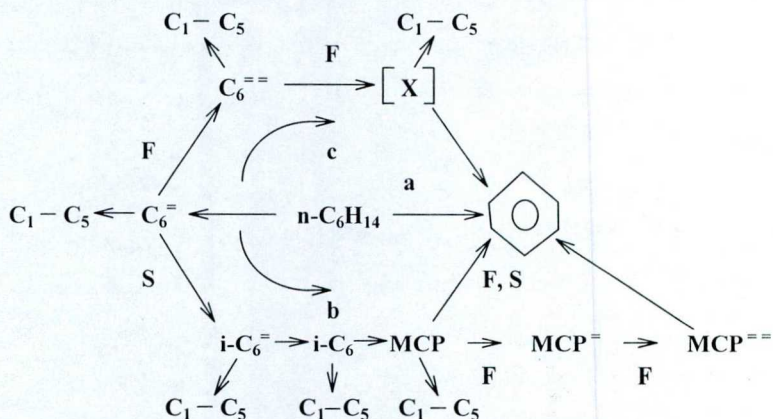
Az elsődleges felületi képződmény (B/1 jelű minta) spektrumában egy szingulett és egy dublett szuperponálódott. A szingulettet SnO_2 -nak a dublettet alacsony szimmetriájú, koordinációs szférájában Cl-t is tartalmazó Sn(IV)-nek tulajdonítottuk. A viszonylag magas kvadropólus felhasadás bizonyította, hogy az Sn erősen aszimmetrikus környezetben helyezkedett el, kémiaiilag különböző ligandumokhoz (O, Cl) kapcsolódott. Hidrogénes kezelést követően (B/2 jelű minta) a spektrumban nem jelent meg PtSn ötvözet, csak kovalens kötésben lévő Sn. Az impregnálással készült katalizátor (C jelű minta) Mössbauer spektruma két dublettet és egy szingulettet tartalmazott. A szingulett valószínűleg SnO_2 -tól, az egyik dublett ($\delta=1,85\text{mm/s}$; $\Delta=0,40\text{ mm/s}$) PtSn ötvözetből, a másik dublett ($\delta=3,15\text{mm/s}$; $\Delta=2,20\text{ mm/s}$) adszorbeált $\text{Sn}(\text{OH},\text{Cl})_2$ speciestől származott.

ALKALMAZOTT MÓDSZEREK:

A termikusan előkezelt Al_2O_3 -ot a butillítiummal n-hexán oldószerben a légnedvesség és oxigén kizárása mellett, az 1. pontban említett vákuum-argon üvegherendezésben reagáltattam. Az önprekurzort acetonos oldatból vittem fel az aktivált hordozóra. A Mössbauer spektroszkópiás mérések a 3. pontban leírtak szerint történtek.

12. Különböző típusú irányított felületi reakciók alkalmazásával lehetőség nyílt a Pt/ Al_2O_3 katalizátor aktív centrumainak (platina, illetve a hordozó savas helyei) fémes, illetve ionos állapotú ónnal való szelektív blokkolására. Ezen Sn-Pt/ Al_2O_3 katalizátorokat n-hexán reakciójában vizsgáltuk. A lehetséges reakcióutakat a 9. ábra mutatja be. Bizonyítható volt, hogy a katalizátorok előállítási módja jelentősen befolyásolja a katalizátor szelektivitását, öregedési és kokszképzési hajlamát. A konverzió-szelektivitás összefüggések jellege a fémes ónt tartalmazó katalizátorok esetén csak kismértékben tért el az alakatalizátoron talált viselkedéstől. Azonban a lítiumot

vagy az ionos állapotú ónt tartalmazó katalizátorokon megnőtt a benzolképződés szelektivitása. Ezekon a katalizátorokon megváltozott a benzolképződés útja, előtérbe került a monoolefinek konzekutív dehidrogénezése révén végbemenő benzolképződés (c). A Li és az ionos Sn bevitele a savas centrumok blokkolása révén gátolta az $i\text{-C}_6$ szénhidrogének (2-metilpentán, 3-metilpentán), valamint metilciklopentán és a toluol képződését. A fémes és ionos ónt együttesen tartalmazó katalizátorokon a benzolképződés szelektivitása lecsökkent, a termékek jelentős hányadát az 1-hexén és egyéb telítetlen szénhidrogének (hexadiének) alkották [1], [5-7], [11].



9. ábra. A n -hexán átalakulásának lehetséges útjai bifunkciós, egy- és többfémű platina katalizátorokon. F: fémes aktív helyek, S: savas aktív centrumok, MCP: metilciklopentán, $[X]$: többszörösen dehidrogénezett köztitermék.

ALKALMAZOTT MÓDSZEREK:

Az $\text{Sn-Pt/Al}_2\text{O}_3$ katalizátorokat az 1-2. és 11. pontokban leírtak szerint állítottam elő. Az n -hexán átalakulásának vizsgálata folyamatos üzemi átáramlásos reaktorban $500\text{ }^\circ\text{C}$ -on, valamint hosszú impulzus rendszerű mikroreaktorban $520\text{ }^\circ\text{C}$ -on történt.

13. A különböző típusú irányított felületi reakciók segítségével előállított Sn-Pt /Al₂O₃ katalizátorokat a metil-ciklopentán katalitikus átalakulásában is vizsgáltuk. Megállapítható volt, hogy az 5-10 % közötti konverzió tartományban a benzol nemcsak konszekutív reakciókban keletkezett. A benzolt eredményező gyűrűnövekedési reakciók mind a fémes, mind a savas centrumokon lejátszódtak. A metil-ciklopentán benzollá történő átalakulásának viszaszorítása csak a fémes és a savas centrumok egyidejű blokkolása esetén volt megfigyelhető [12],[19].

ALKALMAZOTT MÓDSZEREK:

Az Sn-Pt/Al₂O₃ katalizátorokat az 1-2. és 11. pontokban leírtak szerint állítottam elő. Az n-hexán átalakulásának vizsgálata hosszú impulzus rendszerű mikroreaktorban atmoszférikus nyomáson, 520°C hőmérsékleten történt.

A TÉZISEK TÉMAKÖRÉBEN EDDIG MEGJELENT KÖZLEMÉNYEK

(a publikációs lista vastagon szedett része):

1. Margitfalvi, J., Hegedűs, M., Gőbölös, S., Kern-Tálas, E., Szedlacsek, P., Szabó, S. and Nagy, F., 1984.

Controlled surface reactions for preparation of Sn-Pt/Al₂O₃ catalysts, pp. 903-914. In: Proc. 8th Internat. Congress on Catalysis (West-Berlin), Vol. 4, Verlag Chemie, Weinheim.

2. Margitfalvi, J., Kern-Tálas, E. and Szedlacsek, P., 1985.

Contradictions in the interpretation of experimental results obtained upon high- temperature hydrogen treatment of supported platinum catalysts.

J. Catal. **92**:193.

3. Margitfalvi, J., Göbölös, S., Kern-Tálas, E., Hegedús, M. and Simon, P., 1987.
Preparation, characterization and activity of supported palladium catalysts prepared via anchoring technique.
Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 124:181.

4. Kern-Tálas, E., Hegedús, M., Göbölös, S., Szedlacsek, P. and Margitfalvi, J., 1987.
Controlled surface reactions for the preparation of different types of alumina supported Sn-Pt catalysts, pp. 689-700. In: Delmon, B., Grange, P., Jacobs, P.A. and Poncelet, G. (eds.), Preparation of Catalysts IV, Stud. Surf. Sci. Catal. 31, Elsevier, Amsterdam.

5. Margitfalvi, J., Göbölös, S., Tálas, E., Hegedús, M. and Szedlacsek, P., 1987.
Long term and short term deactivation on Pt/Al₂O₃ and Sn-Pt/Al₂O₃ catalysts in n-hexane conversion, pp. 147-158.
In: Delmon, B. and Froment G.F. (eds.), Catalysts Deactivation IV, Stud. Surf. Sci. Catal. 34, Elsevier, Amsterdam.

6. Margitfalvi, J., Tálas, E., Göbölös, S., Hegedús, M. and Szedlacsek, P., 1987.
Effects of the preparation techniques on the properties of Sn-Pt/Al₂O₃ reforming catalysts, pp. 715-721. In: Symp. Adv. in Naphtha Reforming Div., Petr. Chem. 194th ACS National Meeting, New Orleans.

7. Szedlaczek, P., Tálás, E., Hegedűs, M. and Margitfalvi, J., 1987.
Transient reaction kinetic study of n-hexane conversion over Pt/Al₂O₃ and Sn-Pt/Al₂O₃ catalysts, pp. 82-87. In: Shopov, D., et al (eds.), Proc. 6th Internat. Symp. Heterog. Catal. Sofia (Bulgaria), Part 1, Publish. House Bulg. Acad. Sci., Sofia.
8. Margitfalvi, J., Tálás, E., Hegedűs, M. and Gőbölös, S., 1987.
Controlled surface reactions for preparation of supported Sn-Pt/Al₂O₃ bimetallic catalysts, pp. 345-350. In: Shopov, D., et al (eds.), Proc. 6th Internat. Symp. Heterog. Catal. Sofia (Bulgaria), Part 2, Publish. House Bulg. Acad. Sci., Sofia.
9. Margitfalvi, J., Gőbölös, S., Hegedűs, M. and Tálás, E., 1988.
Modification of Ni/Al₂O₃ hydrogenation catalysts with lead by using controlled surface reactions, pp. 145-152. In: Guisnet, M. et al (eds.), Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals I, Stud. Surf. Sci. Catal. 41, Elsevier, Amsterdam.
10. Gőbölös, S., Tálás, E. and Margitfalvi, J., 1988.
Carbonylation of chloroacetates on supported rhodium catalysts, pp. 337-334. In: Guisnet, M. et al (eds.), Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals I, Stud. Surf. Sci. Catal. 41, Elsevier, Amsterdam.
11. Margitfalvi, J., Szedlaczek, P., Hegedűs, M., Tálás, E. and Nagy, F., 1988.
Transient kinetic approach to study the mechanism of hydrocarbon reactions on Pt/Al₂O₃ and different types of Sn-Pt/Al₂O₃ catalysts, pp. 1283-1290. In: Phillips, M.J. and Ternan, M. (eds.), Proc. 9th

International Congress on Catalysis (Calgary) 3. Characterization and Metal Catalysts, Chemical Institute of Canada, Ottawa.

12. **Margitfalvi, J.L., Hegedűs, M. and Tálas, E., 1989.**
Reactions of methylcyclopentane on Pt/Al₂O₃ and Sn-Pt/Al₂O₃ catalysts.
J. Mol. Catal. 51: 279.

13. **Margitfalvi, J.L., Tálas, E. and Gőbölös, S., 1989.**
Preparation of alumina supported tin-platinum catalysts by reaction of tin tetraethyl with hydrogen adsorbed on platinum. Study of the formation and decomposition of the primary surface complex.
Catal. Today 6: 73.

14. **Margitfalvi, J.L., Hegedűs, M., Gőbölös, S. and Tálas, E., 1991.**
Preparation of orthophenylenediamine from 4-chloro-2-nitroaniline, pp. 313-320. In: Guisnet, M. et al (eds.), Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals II, Stud. Surf. Sci. Catal. 59, Elsevier, Amsterdam.

15. **Gőbölös, S., Tálas, E., Hegedűs, M., Margitfalvi, J.L. and Ryczkowski, J., 1991.**
Reductive amination of acetone on tin modified skeletal nickel catalysts, pp. 335-342. In: Guisnet, M. et al (eds.), Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals II, Stud. Surf. Sci. Catal. 59. Elsevier, Amsterdam.

16. **Margitfalvi, J.L., Gőbölös, S., Tálas, E. and Hegedűs, M., 1991.**
Designed catalysts for hydrodechlorination, reduction and reductive

- amination reactions, pp. 669-678. In: Poncelet, G., Jacobs, P.A., Grange, P. and Delmon, B. (eds.), Preparation of Catalysts V, Stud. Surf. Sci. Catal. 63, Elsevier, Amsterdam.
17. Vértés, Cs., Tálas, E., Czakó-Nagy, I., Ryczkovski, J., Gőbölös, S., Vértés, A. and Margitfalvi, J., 1991.
Mössbauer spectroscopy studies of Sn-Pt/Al₂O₃ catalysts prepared by controlled surface reactions.
Appl. Catal. 68: 149.
18. Gőbölös, S., Hegedűs, M., Tálas, E., and Margitfalvi, J., 1991.
Selective preparation of primary and secondary amines on skeletal nickel and alumina supported platinum and copper catalysts, pp. 427-428. In: Yoshida, S., Takezawa, N. and Ono, T. (eds.), Catalytic Science and Technology 1, Proc. 1st Tokyo Conf. Adv. Catal. Sci. Technol., Kodansha, Tokyo.
19. Margitfalvi, J., Hegedűs, M., Tálas, E., 1991.
Metil-ciklopentán reakciói Pt/Al₂O₃ és Sn-Pt/Al₂O₃ katalizátorokon.
Kém. Közl. 72: 67.
20. Margitfalvi, J.L., Jalett, H.P., Tálas, E., Baiker, A. and Blaser, H.U., 1991.
Enantioselective hydrogenation of ethyl pyruvate on tin promoted Pt/Al₂O₃ catalysts.
Catal. Lett. 10: 325.

21. Tálás, E., Botz, L., Margitfalvi, J., Sticher, O. and Baiker, A., 1992.
Planar chromatographic separation of cinchona alkaloids formed during enantioselective hydrogenation of ethyl pyruvate.
J. Planar Chrom. **5**: 28.
22. Margitfalvi J.L., Minder B., Tálás E., Botz L. and Baiker A., 1993.
Enantioselective hydrogenation of alpha-keto esters over Pt/Al₂O₃ catalyst: Kinetic aspects of the rate acceleration effect induced by addition of cinchonidine, pp. 2471-2474. In: Guzzi, L. et al. (eds.), New Frontiers in Catalysis, Proc. 10th International Congress on Catalysis (Budapest), Elsevier/Akadémiai Kiadó, Budapest.
23. **Göbölös S., Tálás E., Hankó K., Hegedűs M., Margitfalvi J., 1992.**
Kontrollált pórusú üvegek pórusszerkezetének és felületi tulajdonságainak módosítása.
Építőanyag 44: 27.
24. **Margitfalvi, J.L., Göbölös S., Tálás E., Hegedűs M. and Ryczkowski, J., 1995.**
Modification of supported and skeletal metal catalysts: a new approach, pp. 557-561. In: Scaros, M.G., Prunier, M.L. (eds), Catal. Org. React., Chem. Ind. 62, Marcel Dekker, New York.
25. Ryczkowski, J., Tálás, E., Göbölös, S. and Margitfalvi, J. L., 1995.
Controlled surface reactions in the preparation of bimetallic catalysts (in Polish), pp. 497-500. In: Proc. 1st Congr. Chem. Technol., Techn. Univ. Szczecin, Inst. Inorg. Technol., Szczecin.

A tézisek témakörében elfogadott szabadalmak:

1. Eljárás ionos palládiumot tartalmazó hordozós katalizátorok előállítására.
Hu. teljes 197 227 (1988).
2. Eljárás az ónt kizárólag a hordozó savas centrumaihoz kötött állapotban tartalmazó hordozós platina-ón katalizátorok előállítására.
Hu. teljes 197 524 (1989).
3. Eljárás hordozós ón-platina, ón-palládium és ón-nikkel katalizátorok előállítására.
Hu. teljes 197 525 (1989).
4. Eljárás hordozós fém- és Raney típusú vázkatalizátorok szelektív mérgezésére.
Hu. teljes 202 773 (1990).
5. Eljárás telítetlen aminok előállítására kontrollált pórusú üveghordozós foszfortartalmú katalizátorokon.
Hu. teljes 210 640 (1990).