

EGYETEMI DOKTORI ÉRTEKEZÉS

IRÁNYÍTOTT FELÜLETI KÖLCSÖNHATÁSOK ALKALMAZÁSA EGY- ÉS
TÖBBFÉMES Pt/Al₂O₃ KATALIZÁTOROK ELŐÁLLÍTÁSÁRA

Készítette:

Kerné Tálás Emilia

Témavezető:

Dr. Margitfalvi József
tudományos főmunkatárs

MTA Központi Kémiai Kutató Intézete

1986.



TARTALOMJEGYZÉK

Oldal

1. BEVEZETÉS	1
2. IRODALMI ÖSSZEFOGLALÁS	3
2.1 A heterogén fém és heterogenizált fémkomplex katalizátorok előállításának főbb módszerei	3
2.1.1 Fémion komplexek adszorpciója	3
2.1.2 A koadsorpció szerepe	6
2.1.3 Fémorganikus vegyületek és fémkomplexek immobilizációjának lehetőségei	9
2.1.4 Felületi OH csoportok reakciói	11
2.2 Reformáló eljárások	17
2.3 Kétfémes (Sn-Pt; Re-Pt) katalizátor-rendszerek jellemzése	20
2.3.1 A második fém állapota	20
2.3.2 Fém-fém kölcsönhatás szerepe	23
2.3.3 Sn-Pt katalizátorok előállításának lehetőségei	24
2.3.4 n-Hexán átalakulása egy- és kétfémes, hordozós, bifunkciós jellegű platina katalizátoron	26
3. KISÉRLETI RÉSZ	32
3.1 Általános ismertetés	32
3.2 Felhasznált anyagok	32
3.2.1 Fémprekursorok előállítása	33
3.2.2 Pt/Al ₂ O ₃ alapkatalizátorok előállítása	39
3.3 Felhasznált berendezések	41
4. NEM EGYENLETES (RADIÁLIS) FÉMELOSZLÁSÚ Pt ALAPÚ KATALIZÁTOROK ELŐÁLLÍTÁSA	49
4.1 H ₂ PtCl ₆ adszorpciója Al ₂ O ₃ hordozón	49
4.2 A második fém felvitele	54
4.3 A katalizátorok jellemzése	55
5. Sn-Pt/Al ₂ O ₃ KATALIZÁTOROK ELŐÁLLÍTÁSA IRÁNYÍTOTT FELÜLETI REAKCIÓK ALAPJÁN	59
5.1 Platinán adszorbeált hidrogén reakciója SnR ₄ típusú vegyületekkel (Pt-SnR ₃ felületi komplex képződése)	61
5.1.1 Hordozómentes platina alkalmazása	62
5.1.2 Al ₂ O ₃ hordozós platina alkalmazása	63
5.2 A Pt-SnR ₃ Cl _x felületi komplex bontása	66
5.3 Ónalkil homológok reakciókészsége	71
5.4 Sn-Pt/Al ₂ O ₃ katalizátorok viselkedése n-hexán átalakulása során	73
5.4.1 Folyamatos üzemi átáramlásos reaktor kísérletek	74

	Oldal
5.4.2 Hosszu impulzus mérések	77
5.4.3 A n-hexán átalakulási utak és a katalizátor előállítási módok közötti összefüggés	82
6. ÖSSZEFOGLALÁS	85
7. IRODALOMJEGYZÉK	86

1. BEVEZETÉS

A kataliziskutatás egyik fő kérdése a katalizátorok tervezhetősége, azaz adott kémiai reakcióhoz a reaktánsok és reakció jellegeinek ismeretében a legoptimálisabb, ugymond reakcióra szabott katalizátorok kialakítása.

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 katalizátorok tulajdonságait. Ha a kölcsönhatások láncolatába bármely ponton beavatkozunk, megváltoznak a katalizátor sajátosságai. A kérdés az, vajon a konszekutív kölcsönhatások láncolataiban hol, és milyen módon kell beavatkoznunk annak érdekében, hogy adott reakcióra megfelelő aktivitású és szelektivitású katalizátort nyerjünk.

A katalizátorok előállításakor lejátszódó reakciók, kölcsönhatások tanulmányozására nagy figyelmet fordítottak az elmúlt évtizedben. Elegendő ismeret birtokában képesek leszünk kialakítani a legalkalmasabbnak ítélt aktív centrumokat a hordozó felületén. Másfelől, a katalizátorkészítés folyamatainak kézben tartásával, jól definiált felületi képződményeket létrehozva hasznos információkat szerezhetünk a heterogén katalitikus folyamatok mechanizmusáról.

A vegyipar számos, nagyvolumenű folyamatában egy- és többfémű platina alapú, hordozós katalizátorokat használnak. Ezek a katalizátorok fontos szerepet játszanak különféle hidrogénezési, dehidrogénezési reakciókban, nagy jelentőségük van a kőolajfeldolgozásban, a ben-

zin reformáló és aromatizáló technológiákban. A kétfémes katalizátor rendszerekkel kapcsolatban a leggyakrabban felmerülő kérdések:

- 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?

A Központi Kémiai Kutató Intézet II/1-es Katalizis Osztályán a hetvenes évek végétől kezdődően kiterjedt kutatás folyik heterogén katalizátorok előállítása és vizsgálata területén. Jelen munka szervesen kapcsolódik ehhez a tematikához. Célom volt különböző típusu Pt/Al₂O₃; Sn-Pt/Al₂O₃ katalizátorok előállításának, modifikálásának részletes vizsgálata. Kapcsolatot kívántam keresni a katalizátor készítés módja és modellreakcióban mutatott viselkedése között. Modellreakcióként a n-hexán magas hőmérsékleten végbemenő reakcióját tanulmányoztam. Kísérleteim eredményeit - a bevezetést és az irodalmi áttekintést követően - három fejezetben mutatom be. A harmadik fejezetben ismertetem általános mérési módszereinket, a felhasznált anyagokat és berendezéseket. A negyedik fejezetben tárgyalom kétfémes katalizátorokban a két fém elkülönítésére, rétegekben való felvitelére kidolgozott eljárásunkat, és az ily módon előállított katalizátorok jellemzését. Az ötödik fejezetben az Sn-Pt/Al₂O₃ katalizátorok irányított felületi reakciók alapján történő előállítását, ezen katalizátorok tulajdonságait ismertetem.

2. IRODALMI ÖSSZEFOGLALÁS

Az áttekintés első részében a heterogén fém és heterogenizált fémkomplex katalizátor előállítás néhány elterjedt módszerét vázolom, beleértve az impregnálást, a fémionkomplexek adszorpcióján és koadsorpcióján alapuló hagyományos módszereket, valamint a fémkomplexek és fémorganikus vegyületek immobilizációjának lehetőségeit.

Az áttekintés második részében a katalitikus reformálással, a dehidrociklizáció egy- és kétfémes katalizátoraival, a kétfémes katalizátor rendszerek előállításával és tulajdonságaival, valamint a dehidrociklizáció során végbemenő szénhidrogén reakciókkal kapcsolatos ismereteket kívánom összefoglalni.

2.1 A heterogén fém és heterogenizált fémkomplex katalizátorok előállításának főbb módszerei

2.1.1 Fémion komplexek adszorpciója [1]

Hordozós fémkatalizátor aktív elemeiként általában a periódusos rendszer 7a, 8 és 16 csoportjainak elemei használatosak. Leggyakoribb katalizátor hordozók: Al_2O_3 ; SiO_2 ; aktív szén, molekulasziták. A hordozós fémkatalizátor készítés hagyományos módszere a fémprekursor oldatával történő impregnálás, ezt követő szárítás, majd redukció. Ha a fémprekuzort nem kötjük a hordozóhoz valamilyen kölcsönhatás segítségével, a fém diszperzitásfoka kicsi lesz, ami a legtöbb esetben hátrányos a katalitikus hatás szempontjából. Például hagyományos H_2PtCl_6 -as impregnálással készült Pt/ SiO_2 katalizátor sorozat esetén az átlagos krisztallit méret a Pt tartalom függvényében 60-170 Å kö-

zött változott, míg $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ kation adszorpciójával készített Pt/SiO_2 katalizátor sorozat esetén a platina szemcsemérete 10-20 Å volt, miközben a Pt tartalom 0,4-5,5 s% között változott [1]. Feltételezve, hogy a felületen adszorbeált fémionok redukciója kezdeti atomos fémeloszláshoz vezet, a feladat az, hogy a redukció későbbi szakaszában illetve a katalizátor aktiválása során meggátoljuk a közel atomi méretű képződmények nagyobb fémkristallitokká történő növekedését.

A komplex fémionok oxidok felületén történő adszorpcióját vizes oldatban a következő tényezők határozzák meg:

- az oxid izoelektromos pontja (ami az oxid felületének a pH függvényében történő polarizálhatóságára utal)
- a vizes oldat pH-ja
- a fémkomplex természete

A 7a, 8, 16 csoport fémjeinek felvitelére két jól ismert fémkomplex családot használhatunk:

- 1) $[\text{MCl}_n]^{x-}$ típusu klorokomplexek, melyekben a fém anion-komplexeket alkot, és a koordinációs szféra 4 vagy 6 klóratomból áll. Ilyen például a tetrakloroaurát $[\text{AuCl}_4]^-$, hexakloroplatinát $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, hexakloro-iridát $[\text{IrCl}_6]^{2-}$, tetrakloropalladát $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, hexaklororodát $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ és hexakloroozmát $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ anion. Ide sorolhatunk még olyan peroxid anionokat, mint a permanganát $[\text{MnO}_4]^-$ és a perrenát $[\text{ReO}_4]^-$, melyekben a koordinációs szféra klóratomok helyett 4 oxigén atomból áll.
- 2) $[\text{M}(\text{NH}_3)_n]^{x+}$ típusu aminokomplexek, ilyenek például:
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_x]^{2+}$; $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_x]^{2+}$; $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_x]^{2+}$; $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$; $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_x]^{2+}$;

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$, valamint felhasználhatók még a következő kationkomplexek: $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$; $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ és $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$.

SiO₂ hordozó esetén az adszorpció feltételei:

- pH > 1, legkedvezőbb a pH 6 körüli érték
- kationkomplex használata

Például a H_2PtCl_6 nem felel meg ezeknek a feltételeknek, így Pt/SiO₂ nem készíthető H_2PtCl_6 -as adszorpcióval. A $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ oldat kationkomplexet szolgáltat, de pH értéke nem elég magas, ezért az adszorpció csekély. A $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$ oldatra mindkét feltétel teljesül, így jól használhatjuk Pt felvitelre.

Al₂O₃ esetén az adszorpció feltételei:

- anion prekursor oldat és pH < 8 vagy
- kation prekursor oldat és pH > 8

H_2PtCl_6 ; $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$; $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ ammóniás oldata is megfelelő, viszont Na_2PtCl_6 -ral történő impregnálás során az adszorpció kicsi, mivel az oldat pH-ja túl közel van az Al₂O₃ izoelektromos pontjához.

A fémkomplex-adszorpciót a következő tényezők korlátozhatják:

- 1) az oxid texturája (például egy 200 m²/g fajlagos felületű $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 3 s% Pt-t köt meg)
- 2) a fémkomplex stabilitása
- 3) az oxid oldhatósága

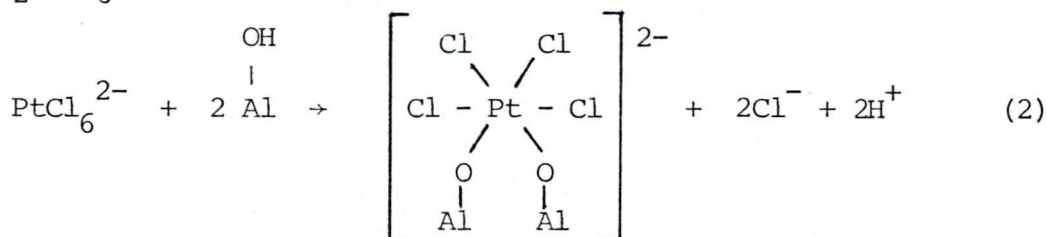
2.1.2 A koadsorpció szerepe

Castro és munkatársai [2] H_2PtCl_6 és HCl $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -on történő kompetitív adszorpcióját vizsgálták benzin reformáló katalizátorok készítése során. Ezen katalizátorok aktivitása, szelektivitása, stabilitása más tényezők mellett attól is függ, hogy milyen az aktiv komponens eloszlása a hordozó pórus szerkezetében. A preparálás során mind az impregnálás, mind a szárítási lépés meghatározhatja a koncentráció profilt. Abban az esetben, amikor az adszorbát-hordozó kölcsönhatás erős, a fémprekurzor végső eloszlása már az impregnálási lépés alatt kialakul, a szárítás nem változtatja meg azt. (Kivéve, ha a fémtartalom nagyobb, mint a hordozó adszorpciós kapacitása.) Ha a kölcsönhatás gyenge, a szárítási lépés fontossá válik. Amikor Al_2O_3 -t H_2PtCl_6 -val impregnálnak, az erős fémprekurzor-hordozó kölcsönhatás miatt a Pt a szemcsék külső kérgében helyezkedik el. A magas felületi fémtartalom kedvez a fémes fázis szintereződésének, ami negatív irányban befolyásolja a katalizátor aktivitását és szelektivitását. A Pt eloszlás koimpregnálással módosítható. HCl -as koimpregnálással egyenletes Pt eloszlás érhető el, és egyúttal a Cl^- ion bevitelével növekszik a katalizátor savas jellege. 0,38 s%-nak megfelelő vizes H_2PtCl_6 oldat sorban 0; 0,1; 0,3 mol dm^{-3} HCl koncentráció mellett a pelletekben a Pt sugár irányú penetrációját 8%; 25%; 70%-nak találták. A Pt tartalom a pelletek belseje felé hirtelen lecsökkent, mialatt a Cl^- tartalom nőtt. 0,4 és 0,6 mol dm^{-3} HCl koncentráció mellett a penetráció teljessé vált.

A HCl adszorpciója $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -on egy felületi helyet érint:



A H_2PtCl_6 adszorpcióját a következő egyenlettel irták le:



A leszakadt Cl^- megkötődhet az Al_2O_3 -on, így egyetlen H_2PtCl_6 molekula 4 felületi helyet foglalhat el.

A H_2PtCl_6 és HCl adszorpciója mindkét specieszre nézve irreverzibilis és igen gyors. A hordozó részecskén a diffúzió előrehaladtával egy gyorsan előrehaladó adszorpciós front alakul ki. Az adszorpciós front mögött helyezkednek el az adszorbeált specieszek, melyek telítik a felületet. Az adszorbeált részecskék koncentrációja a front előtt, valamint a specieszek oldatbeli koncentrációja nulla.

Bizonyos esetekben, például olyan reakciókban, ahol a pórusbemenetek gyorsan lemérgeződhetnek, az egyenletes vagy a "tojáshéj"-szerű fémeloszlásnál sokkal kedvezőbb lehet, ha "tojásfehérje" vagy "tojássárga" modell szerinti fémeloszlást alakítanak ki a katalizátor szemcséken belül. Ilyen fémeloszlások elérésére Becker és Nuttal [3] Al_2O_3 H_2PtCl_6 -val és citromsavval történő koimpregnálását tanulmányozta. A kapillár felszivódás karakterisztikus ideje a következő összefüggéssel jellemezhető:

$$t = 2 \eta x^2 / \sigma r \quad (3)$$

ahol t a penetráció ideje (s-ban), σ felületi feszültség, r a pórus sugár, η a folyadék dinamikus viszkozitása, x a tényleges kapillár hossz. A folyadék a pórusokba áramlik, miközben az aktív komponensek



a pórusok falán adszorbeálódnak. A megoszlási görbét az adszorpció és deszorpció sebessége, valamint az aktív specieszek relatív mennyisége határozza meg. Ha a rendszer eljutna az egyensúlyhoz, a szemcse belsejében újraeloszlás következne be. A gyors immobilizáció, azaz a H_2PtCl_6 redukciója megőrzi az eloszlást. Az impregnálási időt 2-30 perc között változtatták, a redukciót hidrazinnal (gőz állapotban) végezték, majd a szemcséket $90\text{ }^\circ\text{C}$ -on utószáritották. A szemcséken belül a Pt gyűrűk élességét főként az impregnálás és a redukció között eltelt idő határozta meg. Öt perc impregnálási időt alkalmazva éles belső Pt gyűrűt találtak. 30 perc impregnálási idő után majdnem egyenletes Pt eloszlást kaptak.

Több bázisu szerves savak és H_2PtCl_6 koimpregnációjával még számos szerző foglalkozik.

Jianguo és munkatársai [4] a H_2PtCl_6 és a tejsav, citromsav, borkősav, klórecetsav kompetitív adszorpciójának egyensúlyát, valamint az impregnálás kinetikáját tanulmányozták $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ -on. Citromsavas előadszorpciót követő H_2PtCl_6 -as impregnálás "tojássárga" vagy "tojásfehérje"-szerű Pt eloszláshoz vezet, miközben a citromsav adszorpció zónájában a Pt megkötődése csekély. Ezzel ellentétben a tejsav adszorpció zónájában jelentős mennyiségű Pt kötődik meg, így diffúz külső héjszerű Pt eloszlás alakul ki.

Yen-Shin Shyr és Ernst[5] szintén vizsgálták a Pt profil módosításának lehetőségét szférikus $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ szemcsékben. A H_2PtCl_6 -os impregnáló oldathoz adagolva a következő anyagok koimpregnáló hatását tanulmányozták: HCl , HF , HNO_3 , ecetsav, citromsav, borkősav, AlCl_3 , NaCl , NaF , NaBr , NaNO_3 , Na_3PO_4 , Na benzoát, Na citrát. Egy óra illet-

ve 22 óra impregnálási idő után az 1. ábrán feltüntetett 9 Pt profil tipust különböztették meg.

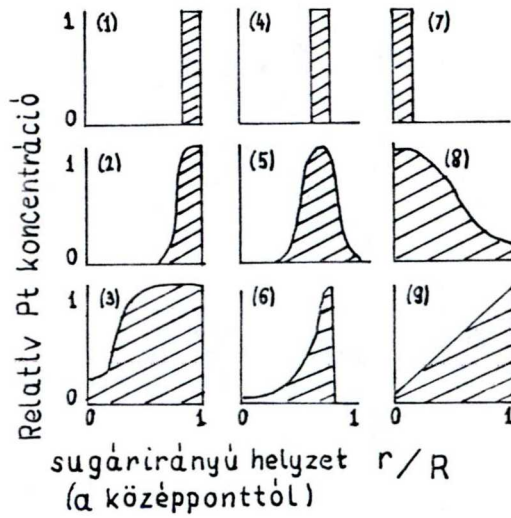
A monoton növekvő vagy monoton csökkenő profilt különösen érdekesnek találták. A monoton csökkenő profil modelként szolgálhat parciálisan mérgezett katalizátorok kinetikai tanulmányozásához. Diffúzió-korlátozott reakció esetén, illetve ha a külső kéreg fokozatosan mérgeződik, az ilyen katalizátorok gyakorlati jelentőségre is szert tehetnek.

A NaBr-ot hatásos adalékanyagnak találták. A NaBr - H_2PtCl_6 rendszer a szemcse középpontjától a felület felé haladva monoton növekvő, a NaBr - citromsav - H_2PtCl_6 rendszer monoton csökkenő Pt profilt mutatott. NaBr hiányában kéreg illetve mag típusu eloszlás jött létre. A NaBr hatásmechanizmusát még nem tisztázták, valószínűleg a felületen adszorbeált platinával kölcsönhatásba lépve gyengíti a platina felülethez való kötődését.

2.1.3 Fémorganikus vegyületek és fémkomplexek immobilizációjának lehetőségei

A fémorganikus vegyületek kémiájának kifejlődése nagy hatással volt a katalízis kutatásra. A hatvanas években számos organikus átmeneti fémvegyületet sikerrel alkalmaztak homogén katalitikus reakciókban, például Π -allil komplexeket dién polimerizációs reakciókban, vagy karbonil-komplexeket hidrofornilezésre, ciklopentadienil komplexeket hidrogénezésre [6].

A fémorganikus vegyületek és fémkomplexek immobilizációja új



1. ábra

A koinpregnálás során tapasztalt platina profil típusok:

1. Külső kéreg, élesen elhatárolt
2. Külső kéreg, diffuz
3. Külső kéreg, diffuz a középpont irányába
4. Belső kéreg élesen elhatárolt
5. Belső kéreg, diffuz
6. Belső kéreg, diffuz a középpont irányába
7. Mag, élesen elhatárolt
8. Mag, diffuz
9. A középponttól lineárisan növekvő koncentráció

utat nyitott a heterogén katalízisben is. A katalizátor készítés új lehetőségeiről több összefoglaló közlemény jelent már meg [6], [7], [8], [9], [10].

Immobilizált komplexek előállításánál során a felhasznált hordozó szerint három fő terület határolható el: szerves polimerek, réteg szerkezetű szerves anyagok (például grafit, csillám), szerves oxidok alkalmazása.

Az immobilizáció módjára különböző lehetőségek adódnak:

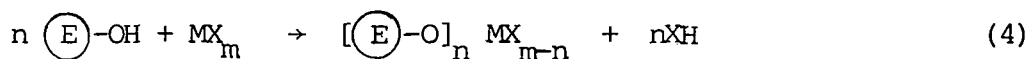
- a komplex beágyazása a mátrixba
- a komplex felvitele a hordozó felületére egy nem illékony oldószerfilm segítségével
- diszperz fémkomplexek kialakítása a hordozó felületén.

Ez utóbbi megvalósítható impregnálással vagy a komplex direkt szintézisével a hordozó felületén. A komplexek a felülethez rögzíthetők kémiai kötésekkel, amikor is $\text{L}_1\text{M}_m\text{X}_x$ általános képlettel leírható felületi képződmény jön létre, ahol L a kötőhelyet (valamely felületi ligandumot), M a fématomot, X külső ligandumot, 1, m, x pedig sztöchiometriai számot jelentenek. Ebben az esetben általában szerves polimereket, vagy szerves oxidokat használnak hordozóként. Szerves oxidban a kötőhelyek felületi OH-csoportok lehetnek, de elvben más csoportok, például S^- ; NH_2 ; PCl_2 is használhatók.

2.1.4 Felületi OH csoportok reakciói

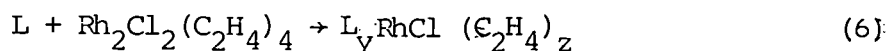
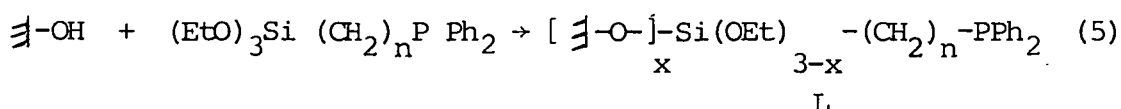
A felületi OH csoportokon keresztül különböző típusú vegyületek, alkoxi vegyületek, fémhalogenidek, szerves savak sói, fémorga-

nikus vegyületek, stb. kapcsolhatók az oxid hordozó felületéhez az alábbi reakcióséma [8] szerint:



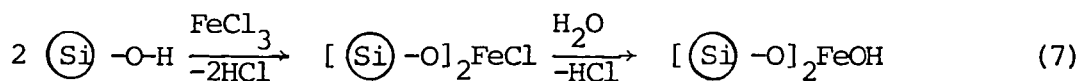
E = az oxidot alkotó elem

Alkoxi csoportokat tartalmazó bifunkciós ligandumok segítségével a fémkomplexeket hosszabb szénláncon keresztül rögzíthetjük a felülethez. Példa erre a $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{I}$ I = PR_n ; PAr_n ; NH_2 stb. alkalmazása [11].

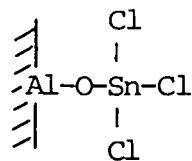


Az ilyen rendszerek viselkedése közeli rokonságot mutat a homogén katalizátorokkal.

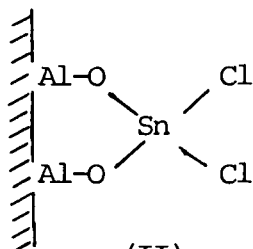
Szervetlen sók reakciójára a következő egyenletek szolgálhatnak példát [12]:



Al_2O_3 felületi OH csoportjai és SnCl_4 között végbemenő reakció eredményeképpen a következő felületi specieszek jöhetnek létre [13]:



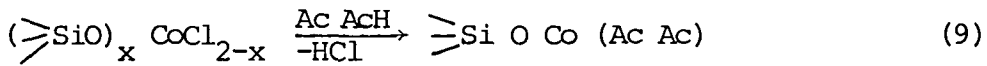
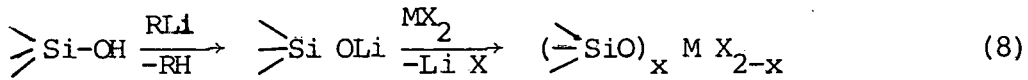
(I)



(II)

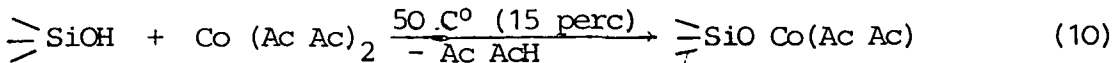
A felületi OH csoportok metillitiummal metán képződése közben lépnek reakcióba. A felszabaduló metán mérése révén ez a reakció a felületi OH csoportok mennyiségi meghatározására alkalmas [14].

Az alkallitium vegyületekkel történő kezelés aktív Si-O-Li felületi specieszeket eredményez. Yuffa és munkatársai NiCl_2 -ot CuCl_2 -ot és CoCl_2 -ot heterogenezáltak az alábbi reakcióséma szerint [15], [16]:

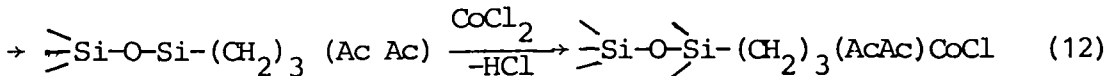
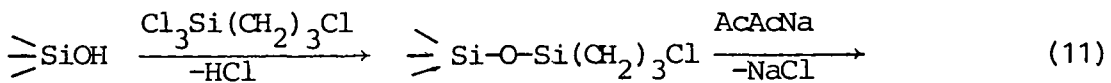


$x = 1, 2$ és $\text{Ac AcH} =$ acetilaceton

A kobalt acetilacetonát közvetlen reakciója a SiO_2 felületi OH csoportjaival a következő egyenlet alapján ment végbe [16]:



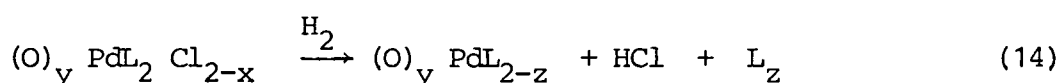
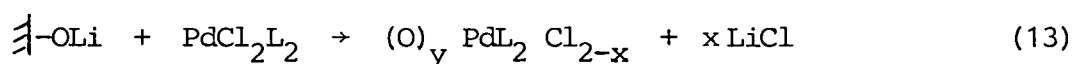
Összehasonlításképpen impregnálással is, illetve a következő uton kapcsolták a felülethez a kobaltot:



Az így előállított katalizátorokat tetralin folyadékfázisú oxidációjában vizsgálták.

A lítiummal aktivált felületi OH csoportok reakcióját felhasz-

nálva Margitfalvi és munkatársai olyan hordozós palládium katalizátorokat állítottak elő [17], [18], amelyekben a hordozó stabilizáló hatásának eredményeképpen részben ionos, részben dativ jellegű Pd-O kötések kialakításával biztosították, hogy a palládium redukáló atmoszférában is megtartsa ionos állapotát:



A katalizátorokat akrilnitril hidrogénezési, klór-benzol és klór-nitrobenzol hidrodeklórozási reakciójában vizsgálták. A palládium ionos vagy fémes voltát ESCA mérésekkel is megerősítették.

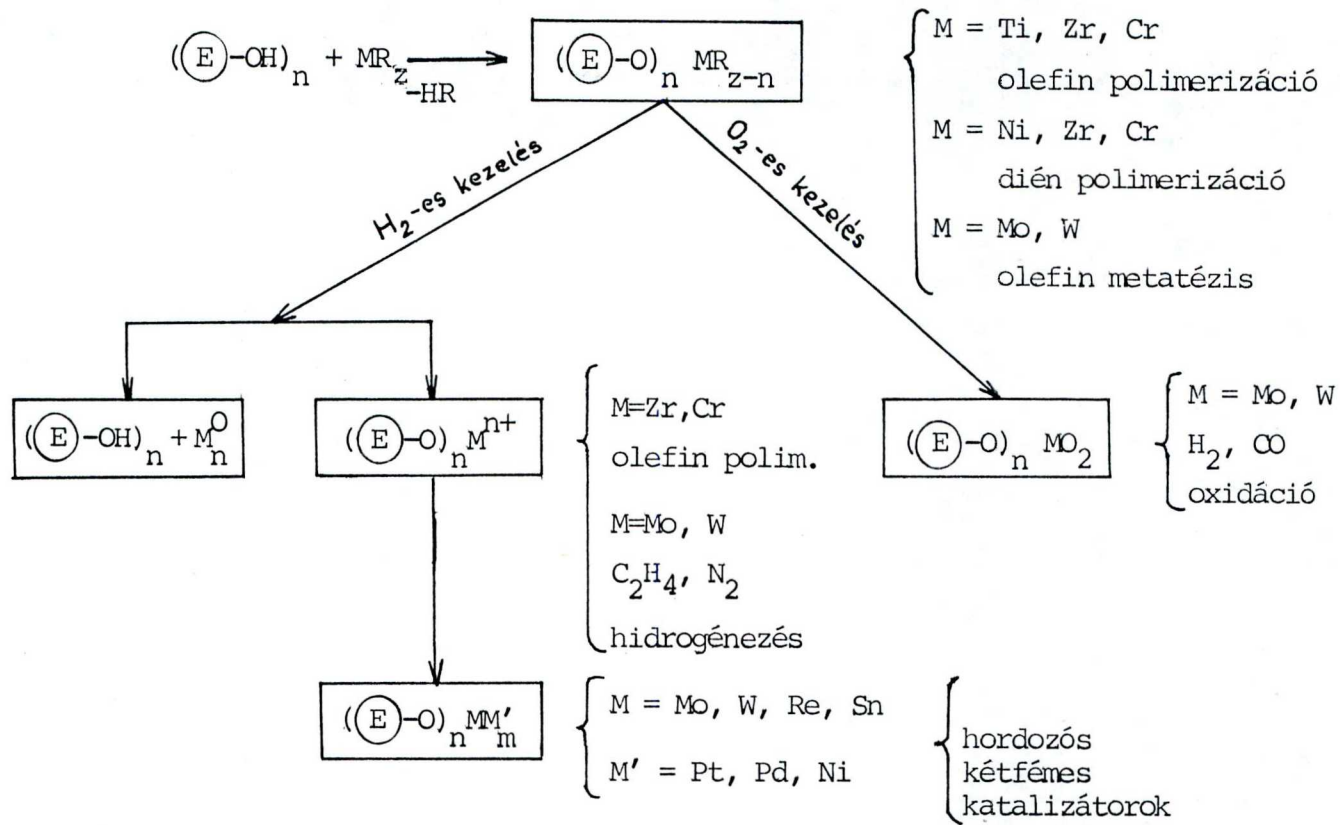
Átmeneti fémek fémorganikus vegyületei segítségével három lépcsőben készíthetők heterogén katalizátorok [7]:

- 1) Felületi fémorganikus komplexek létrehozása (polimerizáció-, oligomerizáció-, olefin metatézis katalizátorok)
- 2) A felülethez kötött fémorganikus komplexek prekurzorként szolgálhatnak különböző oxidációs állapotú fémionok kialakításához (hidrogénezések, oxidációs reakciók)
- 3) A felületi komplexek redukciójával hordozós fémkatalizátorok állíthatók elő.

A 2. ábra vázolja ezeket a lehetőségeket.

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

Yu.I. Yermakov és munkatársai vizsgálták a Zr, Cr, Mo, W, Pd, Ni, Pt Π -allil komplexeiből készült katalizátor-sorozatokat [6].

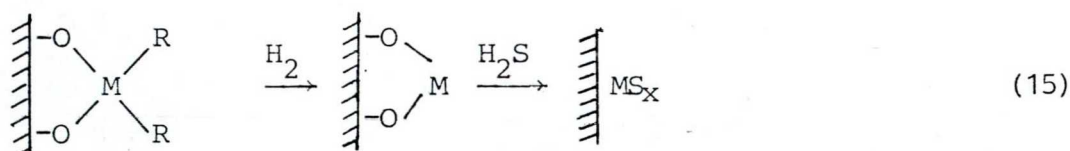


2. ábra

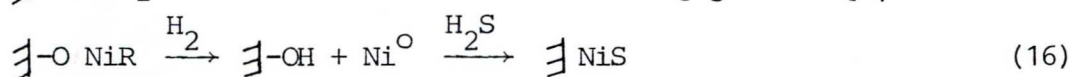
Oxidhordozós katalizátorok előállítása átmeneti fémek fémorganikus vegyületeinek felhasználásával

δ típusú vegyületek köréből Margitfalvi és munkatársai a $[(\text{CH}_3)_3\text{Pt} \cdot \text{X}]_4$ $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ komplexeket használták nagy diszperzitású hordozós Pt katalizátorok előállítására [19].

Fémorganikus vegyületek alkalmazásával nagy diszperzitású hordozós szulfid katalizátorokat is előállítottak [20] a következő reakcióséma szerint:



--- : SiO_2 felület; M: Mo vagy W; R: C_3H_5 vagy C_4H_7



A fémorganikus vegyületek alapján történő katalizátor előállítás során nem vizes közeg és általában inert atmoszféra alkalmazása szükséges.

A módszer előnye, hogy segítségével olyan felületi specieszetet is létrehozhatunk, melyek hagyományos uton (impregnálás, adszorpció, koadszorpció) nem előállíthatók [9].

A felületi képződmények előre tervezhetők, az aktív centrumok összetétele kontrollálható, ezért ilyen katalizátorok készítése és vizsgálata hozzásegíthet a katalitikus folyamatok mechanizmusának jobb megértéséhez.

Nagy diszperzitású, kedvező katalitikus tulajdonságú hordozós fém katalizátorok is elérhetők ezen az uton.

A kétfémes katalizátorokban bizonyos mértékig szabályozható a két fém közötti kapcsolat.

Fémorganikus vegyületek segítségével halogénmentes hordozós fém katalizátorok is előállíthatók, így felvilágosítást nyerhetünk a hagyományos reformáló katalizátorokban a halogén szerepére.

A fémprekurzorok másik, igen nagy csoportját a karbonil komplexek alkotják, melyekkel azonban itt nem kívánok foglalkozni, mindössze utalni szeretnék az idevonatkozó fontosabb irodalmi összefoglalókra [21].

2.2 Reformáló eljárások

A negyvenes években a nagy oktánszámú benzin iránti kereslet hatására kifejlődött a katalitikus reformálás. A nagy oktánszámú motorhajtó anyagok előállítása mellett a reformáló eljárások célja vegyipari felhasználásra kerülő tiszta aromás szénhidrogének termelése is. Nyersanyagként a kőolaj közvetlen lepárlásakor, valamint a hidrokra-koló illetve katalitikus krakkoló eljárásokban nyert benzinfrafrakciókat használják fel. A reformálással nyert termék-összetétel és -minőség a kiindulási benzin összetételétől, a reformálás során alkalmazott üzemi paraméterektől (nyomás, hőmérséklet, hidrogén-szénhidrogén molarány) és a katalizátor minőségétől függ.

A hatvanas évekig kifejlesztett reformáló eljárások egyfémes, bifunkciós katalizátorokat alkalmaznak [22]. Ezek a katalizátorok hidrogénező-dehidrogénező komponensként fémes platinát, savas komponensként halogén tartalmu alumíniumoxidot vagy aluminoszilikátokat tartalmaznak. A legtöbb esetben $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3^-$, Cl^- és/vagy F^- katalizátorokat használnak, mivel ezek termikusan és a regenerálhatóság szempontjából is stabilabb-

nak mutatkoznak, katalitikus aktivitásukat és szelektivitásukat hosszú ideig megtartják. A katalizátorok platinatartalma általában 1 s%-nál kisebb.

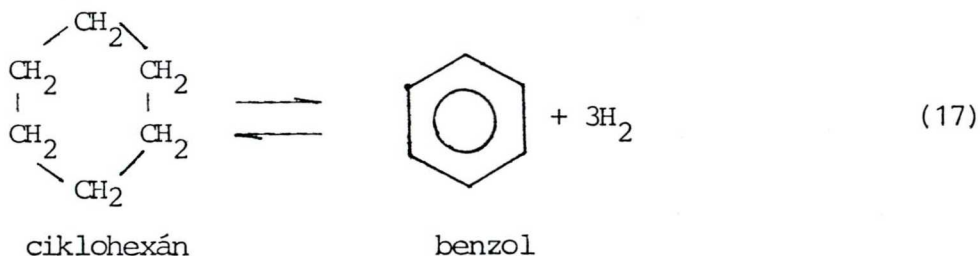
Lényeges változást hozott a kétfémes reformáló katalizátorok megjelenése. Először a Re-Pt kombináció [23] (Chevron Research Company, 1968) terjedt el széles körben.

Szénhidrogének átalakítására gyakran használnak Ir-Pt/Al₂O₃ [24] és Sn-Pt/Al₂O₃ katalizátorokat [25] is.

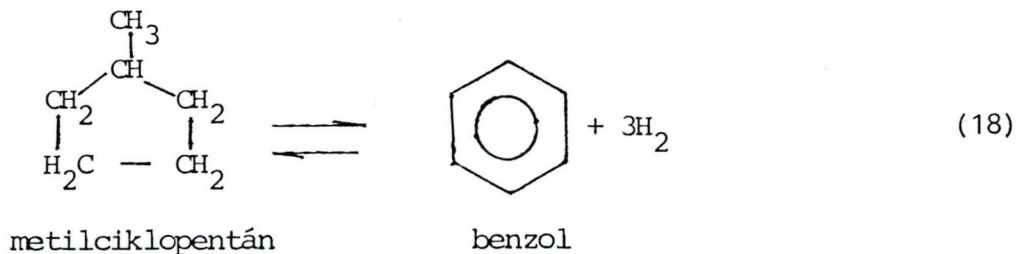
Ezekben a rendszerekben az egyfémű katalizátorokhoz képest növekszik a katalitikus aktivitás és szelektivitás, valamint nő a katalizátor stabilitása.

A szénhidrogének legfontosabb reakciói reformáló katalizátorok jelenlétében a következők [22]:

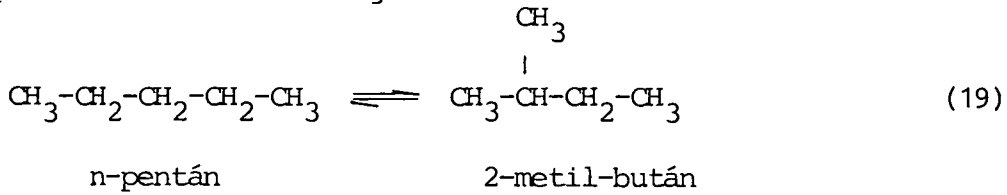
1. ciklohexánok dehidrogénezése aromásokká



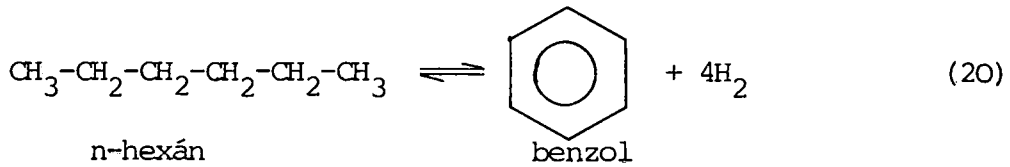
2. alkilciklopentánok dehidroizomerizációja aromásokká



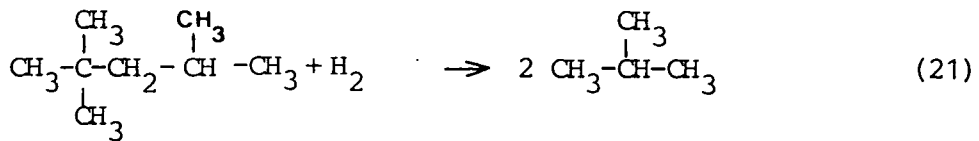
3. paraffinok izomerizációja



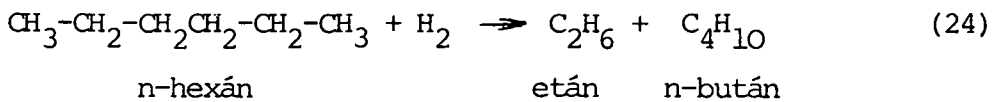
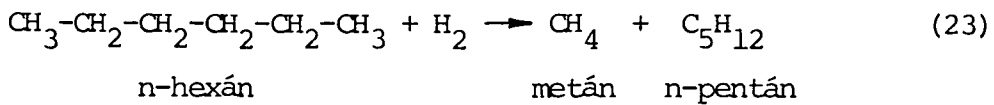
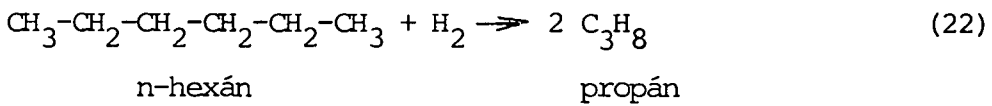
4. paraffinok dehidrociklizációja aromásokká



5. szénhidrogének hidrogenolizise ill. hidrokrakk reakciói



2,2,4-trimetil pentán izobután



A katalitikus reformálás érdekessége, hogy a fő reakciót képviselő dehidrogénezést hidrogén jelenlétében valósítják meg. A hidrogén jelenléte a katalizátor dezaktiválódásának mértékét csökkenti, főként a telítetlen szénhidrogének, mint koksziprekurzorok hidrogénezése útján.

A reformálási eljárások az alkalmazott nyomás szerint két nagy csoportba sorolhatók: nagynyomású illetve kisnyomású eljárások. A nagy-

nyomású eljárásokat elsősorban a nagy oktánszámú benzinek előállítására, a kisebb nyomású eljárásokat az egyedi aromások gyártására használják. A nagynyomású eljárások legjelentősebb képviselője a Platforming eljárás, mely Pt/Al₂O₃ katalizátor alkalmazásával, 425-525 C° hőmérsékleten, 40-70 bar nyomáson, 1-4 kg/dm³ h térésebességnél és 3-10 hidrogén:hidrogén mólarányánál üzemel. Itt említhetjük még meg a Houdriforming (Pt/Al₂O₃), a Catforming (Pt/Al₂O₃, SiO₂), a Magnaforming (Pt-Re/Al₂O₃) eljárásokat is. Az alacsony nyomású reformáló eljárások közé a Hidroforming (MoO₃/Al₂O₃), Thermoform (Cr₂O₃/Al₂O₃), a Hiperforming (Co/Mo) eljárások tartoznak. Az elmúlt évtizedben főként a Re-Pt/Al₂O₃ katalizátorok elterjedésének eredményeképpen a nagy oktánszámú benzinek előállítására épült reformáló üzemek is alacsony nyomáson működnek. A katalitikus reformálás hőszinezete endoterm, ezért a megfelelő hőmérséklet, 480-530 C°-ot, külső hőközléssel biztosítják. A reakcióidő előrehaladtával a katalizátorok kokszerakódás miatti aktivitás csökkenését a hőmérséklet fokozatos növelésével kompenzálják, a maximális üzemi hőmérséklet elérése után a katalizátort regenerálják.

2.3 Kétfémes (Sn-Pt; Re-Pt) katalizátor-rendszerek jellemzése

2.3.1 A második fém állapota

A második fém szerepének tisztázására számos szerző tanulmányozta a 2. fém állapotát a kétfémes katalizátorokon. Míg a Re-Pt katalizátorok esetében általánosan elfogadott tény, hogy Re(O) van jelen és Re-Pt ötvözet jön létre, az Sn-Pt rendszerekre vonatkozóan az irodalomban eltérő vélemények alakultak ki. A hipotézisek szerint a kataliti-

kus tulajdonságokat javító hatásnak lehetnek geometriai, vagy elektronszerkezeti okai. Feltételezik az ónnak ötvözetként, kétfémes klaszterként vagy ionos állapotban való létezését a hordozó felületén.

Dautzenberg és munkatársai [26] Sn-Pt ötvözet porok viselkedését hasonlították össze tiszta fém Pt, hordozós Pt katalizátor és hordozós Sn-Pt katalizátor viselkedésével. Oxidációs vizsgálataik eredményeiből megállapították, hogy az ón 0,6 s% fölötti mennyisége teljesen redukált, Sn(0) állapotban volt jelen, míg $0,6 \pm 0,2$ s%-nyi ón, ami az Al_2O_3 -on kémiaiilag kötött, nem redukálható fémes ónná. TPR és röntgendiffrakciós vizsgálatokból, valamint a n-hexán reakcióját tanulmányozva arra a következtetésre jutottak, hogy a hordozós katalizátoron valódi ón-platina ötvözet, vagy kétfémes klaszterek vannak jelen. Igen valószínűtlen, hogy egységesen adott Sn:Pt aránnyal bíró részecskék képződjenek, a hordozó felületén lehetnek szabad platina helyek, platinában dus, illetve magas óntartalmu ötvözetek.

A Pt-Sn ötvözetek, az Sn^{4+} és Sn^{2+} ionok azonosítására Mössbauer spektroszkópiai vizsgálatokat végeztek [27-29]. Platina-ón felületi komplexeket redukálva [7] nem mutattak ki fémes ónt. A katalizátoron kétféle Sn(II)-t figyeltek meg: csak a hordozóhoz kötött illetve a hordozóhoz és platina atomokhoz kötött iont.

Pakhomov és munkatársai [29] azt találták, hogy spinell hordozón, kis óntartalom esetén kialakuló ón-platina szilárd oldat vagy Pt_3Sn ötvözet javítja a katalitikus tulajdonságokat, PtSn , Pt_2Sn_3 , PtSn_2 ötvözetek megjelenése dezaktiválja a katalizátort.

Berndt és munkatársai [30] Sn-Pt kölcsönhatásról számoltak be, de nem tudtak Pt-Sn és Pt-SnO típusu részecskéket megkülönböztetni.

Ha a platina katalizátoron ón volt jelen, a hidrogén adszorpciós kapacitás éles csökkenését tapasztalták, ezen szerzők is ón-platina ötvözet létrejöttét feltételezték.

Hordozó nélküli katalizátorokon folytatott tanulmányok bizonyítékot szolgáltatottak Sn-Pt ötvözetek kialakulására redukált katalizátorokban [31]. Pt_3Sn összetétel esetén a H_2 adszorpció jelentősen csökkent, PtSn és PtSn esetén pedig egyáltalán nem tapasztalták.

Ezen hordozó nélküli ötvözetek felületi összetétele függött annak a gáznak a természetétől, amellyel a katalizátor érintkezett [32].

Redukált Pt-Sn ötvözetek esetén az alacsonyabb szublimációs hővel rendelkező komponens felületi dusulását figyelték meg [33].

Karpiński és munkatársai [34] alkánok reakcióit tanulmányozták Sn-Pt ötvözet filmekken, csak kis óntartalom esetén mértek jelentős aktivitást.

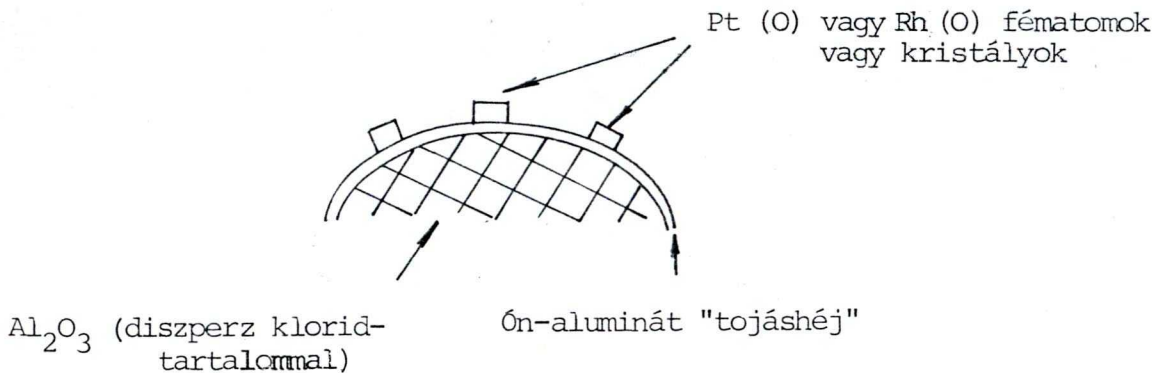
Bacaud és munkatársai [35] arról számoltak be, hogy magas fém boritottság esetén Pt-Sn ötvözet alakult ki, de alacsony Pt tartalom mellett Sn(II) volt jelen.

Muller és munkatársai [36] termogravimetriás és elektron mikrodiffrakciós módszereket alkalmazva úgy találták, hogy az ón teljes mennyisége parciálisan redukálódik.

Burch [37] az Sn-Pt/ Al_2O_3 katalizátor óntartalmát 0,3-0,5 s% között változtatva, TPR módszerrel tanulmányozta a katalizátorok redukálhatóságát. Eredményei szerint a platina katalizálta az ón redukcióját, azonban az ón átlag oxidációs állapota a redukció után Sn(II), ami akkor sem csökkent, ha a redukció hosszú ideig folytatódott. Az ón-átlag oxidációs foka az egész tartományban független volt az ón

koncentrációjától. Ón jelenlétében a platina több hidrogént adszorbeált, mint anélkül. Ezek alapján arra a következtetésre jutott, hogy az Sn(II) a hordozóval való kölcsönhatás révén stabilizálódott, ezen katalizátorokban Sn-Pt ötvözetek nem alakultak ki.

Adkins és munkatársai [38] ESCA mérések alapján egy ón-aluminát "tojáshéj" létrejöttét feltételezik. A redukált Sn-Pt/Al₂O₃ katalizátorok szerkezetére vonatkozó elképzelésüket a 3. ábra mutatja be.



3. ábra

Redukált Sn-Pt katalizátor szerkezetének sematikus ábrázolása

2.3.2 Fém-fém kölcsönhatás szerepe

A kétfémes katalizátorok hatásmechanizmusával kapcsolatban egyesek a fém-fém kölcsönhatás szükségességét hangsúlyozzák [24]. A kétfémes specieszek tulajdonságainak változása (az egyfémesekhez képest) a "modifikáló" és a "katalitikus" elem között létrejövő valamilyen kémiai kötésnek tulajdonítható. A változás általában nem pusztán a fémek egyedi tulajdonságainak összegződéséből ered [7].

Ha a katalizátor-előállítás kiindulási anyagai direkt fém-fém kölcsönhatást tartalmaznak, jó katalitikus tulajdonságu anyagok nyerhetők [9].

Kétfémes katalizátorok dezaktiválódása az idő függvényében azonban akkor is csökkenhet (az egyfémes rendszerekhez képest), ha nincs közvetlen kölcsönhatás a két fém között. Re-Pt/Al₂O₃ katalizátorok esetén a második fém előbb említett módon történő bevitele is magával hozta a stabilitás növekedését [39], [40]. Ha a második fém szerepe főként a kokszképződés mechanizmusának megváltoztatása, és ezáltal a kokszképződés mértékének csökkentése, akkor nincs szükség a katalizátoron belül a két fém közötti kölcsönhatás biztosítására.

2.3.3 Sn-Pt katalizátorok előállításának lehetőségei

Sn-Pt kétfémes katalizátorok kialakítására több módszer is kínálkozik. Számos vizsgálat tárgya hagyományos uton, például H₂PtCl₆ és SnCl₂ x 2H₂O vizes [36] vagy acetonos [38] oldatával történő együttes impregnálással, illetve platina-ón komplexek vizes, klorid oldataival történő impregnálással [29] előállított katalizátor. Burch és munkatársai ipari Pt/Al₂O₃ katalizátorokat SnCl₄ x 5H₂O acetonos oldatából felvitt ónnal módosítottak [37], [44].

Más esetben a modellreakcióban a savas centrumok hatását kiküszöbölendő, az Al₂O₃ hordozót vizgőz kezeléssel (500 C°), azt követően kalcinálással (850 C°, 3 h) kloridmentesítették, majd Na₂CO₃-tal neutralizálták. Az így előkezelt hordozóra a két fémet vizes Pt(NH₃)₄(OH)₂ és ón-tartarát oldatból koimpregnálással vitték fel [26].

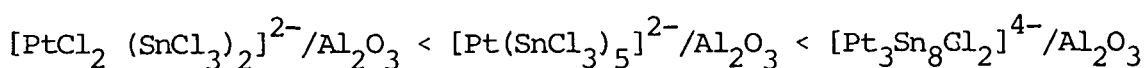
Ötvözetfilmek tanulmányozásához az ónt és a platinát vákuumban szimultán elpárologtatták [34], illetve az ón-platina ötvözetek előállítása analitikai tisztaságú fémek összeolvasztásával történt [26], [31].

A hagyományos impregnálásos módszerek nem biztosítják a fém-fém kölcsönhatás kialakulását; az impregnálás és az azt követő termikus kezelés során véletlenszerűen jöhet létre a kétfémes felületi képződmények keletkezése. Egyes esetekben szeparált kristályok képződhetnek [7].

Fém-fém kölcsönhatás kialakítására az adszorbeált hidrogéneken keresztül történő elektrokémiai fémadszorpció nyújthat egy lehetőséget [41], [42].

Direkt platina-ón kapcsolat jöhet létre, ha platina komplexeket felületi ónionokon keresztül rögzítünk, vagy Sn-Pt klasztereket viszünk fel a hordozóra [7], [38]. Felülethez kötött Sn(II) ionok előállíthatók a megfelelő ón vegyület és a hordozó OH csoportjainak reakciójával. Sn(II) tartalmú felületi komplexek nyerhetők a felülethez kötött Sn(IV) haloidok hidrogénes kezelésével.

Sn-Pt klaszterek katalitikus tulajdonságokat befolyásoló hatása a következő sorrend szerint változik [7]:



Megjegyzendő azonban, hogy a hordozós klaszterek csak enyhe körülmények között tartják meg eredeti nuklearitásukat [9]. A magas hőmérsékletű termikus kezelések során a fém-fém kötés megtartása nem biztosított.

Amiatt, hogy különböző típusú felületi specieszek képződhetnek, a kétfémes katalizátorok tanulmányozásánál figyelembe kell venni, hogy még ugyanazon átlagösszetétel mellett is eltérően viselkednek a hagyományos eljárással, illetve klaszterekből vagy felületi reakciók útján készült katalizátorok.

2.3.4 n-Hexán átalakulása egy- és kétfémes, hordozós, bifunkciós jellegű platina katalizátoron

A n-hexán átalakulása során végbemenő reakciókat az alábbi táblázatban foglaltam össze:

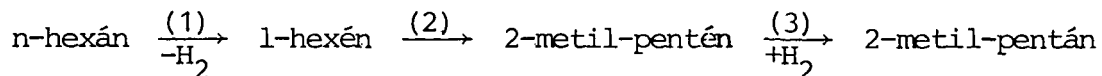
Reakciótípus	Reakció- termék	Aktív hely	
		fém	savas centrum
dehidrogéneződés	1-hexén, 2-hexén	+	-
hidrogenolízis	C ₁ -C ₅ szénhidrogének	+	-
hidrokrakk	C ₁ -C ₅ szénhidrogének	-	+
izomerizáció	2-metilpentán	}	+
	3-metilpentán		
gyűrű záródás	metilciklopentán	+	-
aromatizáció	benzol	+	-
láncnövekedés	toluol, etilbenzol	+	+
kokszképződés	szén depozitum	+	+

Mint a fenti táblázatból is kitűnik, egyes reakciótermékek mindkét aktív helyen képződhetnek, ugyanakkor a gyűrű-záródási reakciók kizárólag a fémhez rendelhetők. Mivel munkám célja nem a n-hexán átalakulásának mechanizmus vizsgálata volt, az egyes reakciótípusok részletes ismertetésére nem térek ki. A fő hangsúlyt az ön szerepének tárgyalására kívánom helyezni.

Savas centrumokban végbemenő főbb reakciók

A Pt/Al₂O₃ katalizátor jellegzetes sajátosságai közé tartozik, hogy bifunkciós jellegéből következően az izomerizáció a savas helyeken játszódik le [43].

A 2-metil-pentán képződésére vonatkozóan általánosan elfogadott az alábbi reakciósor:



A n-hexánból a platinán végbemenő dehidrogénezési reakcióban elsődlegesen képződő 1-hexén (illetve 2-hexén) a hordozó savas centrumain 2-metil-penténné alakul át, amely a platinán igen nagy sebességgel 2-metil-pentánná hidrogéneződik.

A hordozónak tulajdonított másik fontos reakció a hidrokraak, melyben C_1 - C_5 szénhidrogének képződnek. Ezen reakció nehezen különböztethető meg a platinán végbemenő, szintén szén-szén kötés szakadásával járó hidrogenolizistól.

A n-hexán magas hőmérsékleten végbemenő átalakulásában a lánc közepén történő szakadás általában a hidrokraakra, míg a láncvégi szakadás a hidrogenolizisre utal.

Burch és Garla [44] megállapították, hogy $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátoron a hordozó savasságának növelésével az izomerizáció szelektivitása csökkent, ezzel párhuzamosan a hidrokraak-szelektivitás megnövekedett. Az ón hatását vizsgálva azt tapasztalták, hogy egy adott konverzió értéken az $\text{Sn-Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátoron a krakktermékek hozama kisebb volt, mint a $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátorokon.

Véleményük szerint az ón az erősen savas krakkoló helyek blokkolásával módosítja az oxid-hordozót. Ezek helyébe szelektív olefin izomerizációs aktív centrumok lépnek, melyek vagy az Al_2O_3 -on már meglévő kevésbé savas helyek, vagy az Sn(II) ionok által a felületen létrehozott új helyek lehetnek.

Általános megfigyelés, hogy az óntartalmu Pt katalizátorok jó dehidrogénezők, melyeket főként C_8-C_{12} paraffinok dehidrogénezésére, azaz lineáris olefinek előállítására alkalmaznak [45], [46]. Ezen sajátosság azzal hozható összefüggésbe, hogy az ón bevitele, kiváltképp annak ionos formában való stabilizálódása, csökkenti a hordozó azon savas centrumainak számát, amelyeken az elsődlegesen képződő olefinek izomerizációja végbemehet. Ily módon, különösen alacsony konverzióértékeknél, a monoolefinek nagy szelektivitással képződhetnek.

A fémeken végbemenő főbb reakciók

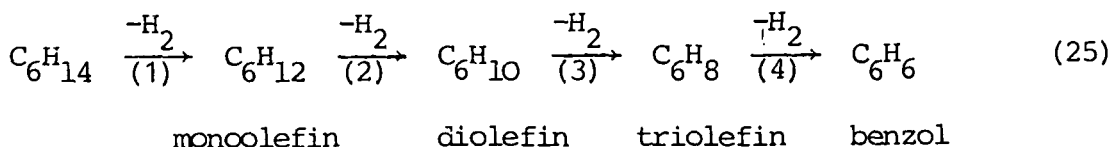
A fémeken végbemenő főbb reakciók hidrogénvesztéssel járnak, azaz a fém dehidrogénező sajátossága érvényesül.

A dehidrogénezés első lépcsőjében mono-olefinek keletkeznek, melyek további reakciói közül a savas centrumokon végbemenő izomerizációt már említettem.

A hidrogénvesztéssel járó reakciók közül a benzol képződése a legfontosabb, ezért ezzel részletesebben kívánok foglalkozni. A benzol képződésére az irodalomban különböző reakcióutakat feltételeztek.

a) konszekutív dehidrogénezés

Az idevonatkozó elképzelések szerint a benzol képződése az alábbiak szerint játszódik le:



Tétényi és munkatársai [47] izotópos nyomjelzéssel kimutatták, hogy a konszekutív dehidrogénezés során az (1), (2) és (3) lépés a

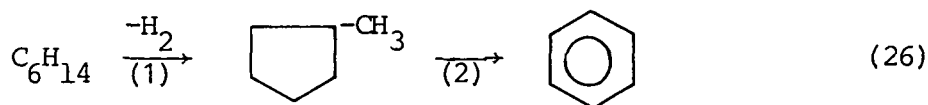
platinához rendelhető, míg a (4) reakció a gázfázisban is lejátszódhat. A konszekutív dehidrogéneződéssel jól értelmezhető mind a benzolképződés, mind a platinán végbemenő kokszképződés is [48]. A cisz-, cisz-, cisz-konfigurációju triolefinből további dehidrogéneződéssel benzol, míg a transz konfigurációt tartalmazóból grafityszerű széndepozitum keletkezik.

b) C₆ gyűrűzáródás

A C₆ gyűrűzáródáson keresztül ciklohexán képződését feltételezték, amely többszörös dehidrogéneződés révén alakul át benzollá [49]. Ezen elképzelések szerint mind a gyűrűzáródás, mind a dehidrogéneződés a platinán játszódik le.

c) C₅ gyűrűzáródás

Abból a kísérleti tényből kiindulva, hogy metilciklopentánból platinán nagy sebességgel képződik benzol, többen is feltételezték az alábbi konszekutív reakciósort:



A (2) reakciólépés történhet ciklohexán átmeneti képződése útján, illetve a C₅-ös gyűrű lépcsőzetes dehidrogéneződésén, majd gyűrűbővülésén keresztül is [50].

d) Erősen dehidrogénezett köztitermékek képződése

Hőmérséklet programozott reakció módszerét alkalmazva Szklyarov és munkatársai [51], [52], valamint Margitfalvi és munkatársai [53], [54] azt tapasztalták, hogy a benzolképződés olyan erősen dehidrogénezett felületi specieszen keresztül játszódik le, amelyben a felü-

leti speciesz kevesebb, mint 6 hidrogén atomot tartalmazott. A benzolképződés sebességmeghatározó lépése ezen erősen dehidrogénezett felületi képződmény hidrogén felvétele.

Mivel a benzolképződés a platinához rendelhető, a platina és az ón közötti bármilyen nemű kölcsönhatás erre a folyamatra is meghatározó.

Sn-Pt klaszterek [26] vagy szilárd oldat kialakulásával számoló elképzelések szerint az ón, mint erős elektron-donor, elektron felesleget alakít ki a platinán. Amiatt, hogy az ón 4 vegyérték elektronnal rendelkezik, már igen kis mennyiség is hatásos lehet a platina módosítására [44]. Ennek illetve a platina d-elektron szerkezete átrendeződésének hatására lecsökken a platina és a felületi szénhidrogén specieszek közötti kötés erőssége, ebből következik, hogy egy Sn-Pt felületi klaszteren a szénhidrogén boritottság mértéke kisebb, mint az egyfémű részecskén.

Sárkány és munkatársai [55] ily módon értelmezték az Sn-Pt/Al₂O₃ katalizátorokon tapasztalt nagyobb olefin szelektivitásokat és ezen katalizátorok kisebb mértékű önmérgeződését.

Völter és munkatársai [56], [57] az Sn-Pt/Al₂O₃ katalizátorok által mutatott nagyon benzol-szelektivitást egyrészt az előbb említett elektronszerkezet változással, másrészt geometriai hatásokkal magyarázták.

Az Sn-Pt/SiO₂ (nem savas) katalizátorokat vizsgálva Yermakov [7] szintén a fém-szénhidrogén kötés erősségének ónbevitel hatására történő változását hangsúlyozta.

Dautzenberg és munkatársai is az Sn-Pt katalizátorok megnöveke-

dett stabilitását tapasztalták [26].

A két fém impregnálási sorrendjének változtatásával készült katalizátorok vizsgálatából arra az eredményre jutottak, hogy a Pt és az ón (oxid) által módosított hordozó közötti kölcsönhatás nem játszik fontos szerepet, míg a platina funkcióinak ón ötvözetek útján történő módosítása alapvető. Feltételezik, hogy az Sn atomok a felületen koncentrálódnak, és csökkentik az egyes (az önmérgeződéshez elegendően nagy >3 Pt atom) felületi atomok számát.

Megfigyeléseik szerint nemsavas jellegű Sn-Pt katalizátorok esetén minden felületi reakció visszaszorult, kivéve a kemisorbeált reaktánsok (de)hidrogénezését, amit monoatomos Pt helyek is katalizálhatnak. Bifunkciós katalizátorok működésével kapcsolatban a szerzők feltételezik, hogy egy, a fémes centrumon keletkezett köztitermék (például olefin) játszik szerepet a katalizátor öregedéséért felelős széndepozitumok kialakulásában. A köztitermék diffúzióval jut a savas helyekhez, ahol szénprekurzorrá alakul. A szénprekurzor vagy a savas helyen marad, vagy a fémes helyekhez vándorol és végül is a platinán egy nagy helyigényű folyamatban széndepozitummá alakul. Az ón hatására a Pt helyek mérete lecsökken, így a káros kokszképző folyamatok is visszaszorulnak.

3. KISÉRLETI RÉSZ

3.1 Általános ismertetés

Az irányított felületi reakciók segítségével történő hordozós fémkatalizátor előállítás általában a következő lépéseket foglalja magába:

- a) A katalizátor hordozó termikus előkezelése
- b) A fémprekurzor felvitele a felületre, felületi komplex kialakítása adszorpcióval, illetve felületi reakciókkal
- c) A felületi komplex elbontása

A katalizátor ténylegesen ható, aktív formája a katalitikus reakciót közvetlenül megelőző termikus (oxigénes illetve hidrogénes) aktiválás során alakul ki.

A felületi komplex kialakításánál végbemenő reakciók követésére gázvolumetriás módszert és gázkromatográfiás elemzést alkalmaztunk.

A felületi komplex bomlását hőmérséklet-programozott reakcióban vizsgáltuk (TPR).

A katalizátorok fémtartalmát királyvizes feltárás után atomabszorpciós módszerrel mértük.

A katalizátorok hidrogén-szorpciós kapacitását szobahőmérsékleten, impulzus módszerű hidrogén titrálással határoztuk meg [58].

A katalitikus tulajdonságok feltárása céljából vizsgáltuk a katalizátorok modellreakcióban mutatott viselkedését folyamatos üzemi átáramlásos reaktorban, valamint hosszú impulzus rendszerű mikroreaktorban [59], [60].

Modellreakcióként a n-hexán dehidrociklizációs reakcióját választottuk.

3.2 Felhasznált anyagok

A katalizátor-előállítás során hordozóként Ketjen CK 300 típusu γ - Al_2O_3 -ot használtam (fajlagos felülete $173 \text{ m}^2/\text{g}$, 1/16 inch átmérőjű 5-10 mm hosszú pellett illetve 0,31-0,63 mm átmérőjű szemcsefrakció). A nem egyenletes (radiális) Pt eloszlás kialakítását célzó méréseknél Leuna γ - Al_2O_3 -ot (fajlagos felülete $200 \text{ m}^2/\text{g}$, szférikus, szemcsemérete 2,5-2 mm volt) és ICI 1211 típusu Al_2O_3 -ot használtam.

A felhasznált vegyszerek L-borkősav, SnCl_4 , Na-citrát, PtCl_4 analitikai tisztaságúak voltak. A butillitium Fluka készítmény volt (15 s% butillitium n-hexános oldata). Oldószerként nátriumról desztillált benzolt, CaCl-ról desztillált acetont, CaH_2 -en szárított, desztillált n-pentánt és n-hexánt, illetve a dehidrociklizációs mérésekhez kétszer desztillált, nátriumon szárított n-hexánt használtam, melynek izohexán tartalma 0,05 % alatt volt.

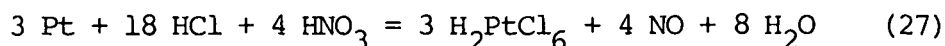
A katalizátor készítés során a következő fémprekurzor vegyületeket használtam:

SnCl_4 , H_2PtCl_6 , $[(\text{CH}_3)_3\text{PtBr}]_4$, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$, $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$,
 $\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$

3.2.1 Fémprekurzorok előállítása

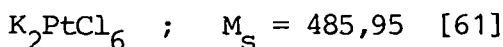
H_2PtCl_6 ; $M_s = 409,75$ [61]

Hexakloro-platina savat az alábbi reakcióegyenlet szerint állítottam elő:

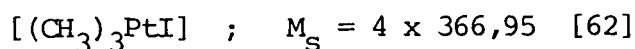


0,2757 g fémplatinát 2,7 m³ forró királyvizben oldottam, miközben tömény HNO₃-at csepegtettem hozzá. A fém feloldódása után koncentrált sósav hozzáadásával kiüztem az oldatból a HNO₃ felesleget és vízfürdőn folyamatosan bepároltam. A száraz maradékot (H₂PtCl₆ x 6H₂O) forró vízben feloldottam, majd újra bepároltam. Ezt a műveletet háromszor megismételtem. A kapott vörösesbarna terméket 25 cm³ desztillált vízben oldottam, így 0,056 M H₂PtCl₆ törzsoldatot nyertem.

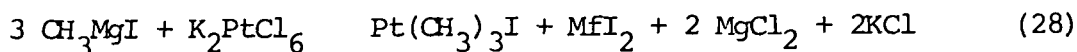
2 g PtCl₄-ot 20 cm³ tömény HCl-ban feloldva szintén H₂PtCl₆-at nyertem, amit K₂PtCl₆-tá, majd [(CH₃)₃PtI]₄-dá alakítottam. A trimetil platina jodid kiindulási alapként szolgál más trimetil platina vegyületek előállításához [62], [63].



Az előbbieket szerint elkészített H₂PtCl₆-at 20 cm³ desztillált vízben oldottam. Frissen készített 25%-os KCl oldatot adtam hozzá mindaddig, míg sárga kristályos csapadék vált ki. Két óra állás után szűrtem. A csapadékot KCl oldattal, majd vizes etanollal mostam. Száritószekrényben 110 C°-on 2,5 órán keresztül száritottam, majd exszikkátorban P₂O₅ fölött tartottam. Keletkezett: 2,65 g; termelés: 91,8%.



A K₂PtCl₆-ot az alábbi reakcióegyenlet alapján [(CH₃)₃PtI]₄-dá alakítottam:



A Grignard reakcióhoz a benzolt és az éttert fémnátriumról a metiljo-

didot CaCl_2 -ről frissen desztilláltam.

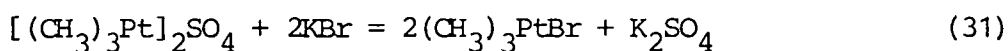
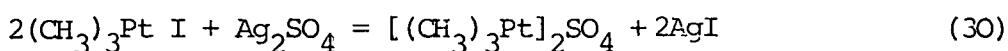
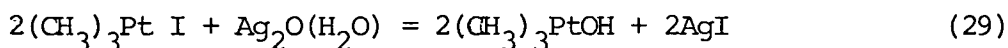
A Grignard-reagens készítéséhez 100 cm^3 -es háromnyaku lombikot használtam, amit visszafolyós hűtővel (CaCl_2 -os cső zárta), és csepegtető tölcserrel láttam el. $0,93 \text{ g}$ fém Mg forgácsot helyeztem a lombikba. Ezután az egész rendszert vákuumos szivatással és melegítéssel kiszáritottam, majd argonnal töltöttem fel. A magnéziumot kevés éterrel fedtem, majd 27 cm^3 éter és $3,84 \text{ cm}^3 \text{ CH}_3\text{I}$ elegyét kb. 30 percen keresztül becsepegtettem, mialatt a rendszert mágneses keverővel kevertettem.

Reflux feltétellel, csepegtető tölcserrel és KPG keverővel ellátott, száraz, argonnal feltöltött 250 cm^3 -es 3 nyaku lombikba $2,65 \text{ g}$ K_2PtCl_6 -ot, 27 cm^3 benzolt és $13,5 \text{ cm}^3$ dietil-étert helyeztem. Kb. 10 perc alatt, állandó keverés mellett beadagoltam a Grignard-reagenst, és még 4 órán keresztül kevertettem.

Az irodalmi megjegyzésekkel ellentétben a reakció nem indult robbanásszerű hevességgel, jeges hűtésre nem volt szükség. 16 óra állás után a Grignard-reagens feleslegének elbontására a lombikot jeges fürdőbe helyeztem, 7 g jeget és 25 cm^3 hideg 10%-os HCl -at adtam a rendszerhez. A vizes réteg megvörösödött, a szerves fázis narancsszinű maradt. A két fázist elválasztottam, a vizes részt $3 \times 25 \text{ cm}^3$ benzollal extraháltam. Az egyesített benzolos részeket Na_2SO_4 -on száritottam. Szűrés után a szerves oldószert levegőáramban elpárologtattam. A száraz maradékot $1,5 \text{ cm}^3$ etanollal mostam, majd 32 cm^3 kloroformban oldottam. Az oldatot szűrtem, a szűrletet féltérfogatára pároltam, és 16 cm^3 acetont adtam hozzá. Ekkor narancssárga csapadék vált ki, amit kloroformban újra oldottam és acetonnal újra kicsáptam.

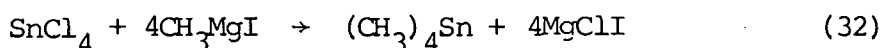
Keletkezett: 1,18 g ; Termelés: 54,1 %

A trimetilplatinajodid a következő egyenletek alapján alakítható át más trimetilplatina vegyületté:



$\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$; Ms = 178,83 [64]

A vegyületet Grignard-reakcióval állítottam elő a következő egyenlet alapján:

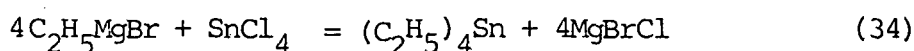
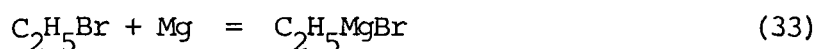


Csepegtető tölcsérrel, KPG keverővel, refluxfeltéttel és hőmérővel felszerelt száraz négynyaku lombikba 12,7 g Mg forgácsot, 15 cm³ száraz anizolt és 25 cm³ 165-180 C° közötti petróleum-frakciót töltöttem. 32,7 cm³ CH₃I-ot 150 cm³ petróleumban (165-180 C°) oldottam. Ebből az elegyből 20 cm³-t a magnéziumhoz adagoltam. A Grignard-reagens képződése még akkor sem indult meg, ha az elegyet 80 C°-ra felmelegítettem. Ezért 15 cm³ dietil-étert adtam hozzá, mire a reakció beindult. A maradék CH₃I oldathoz 11,15 cm³ SnCl₄-ot öntöttem és ezt az elegyet kb. 1 óra alatt a magnéziumhoz adagoltam. A reakcióelegyet 2 órán át 70 C°-on tartottam, miközben a dietil-étert kidesztilláltam. Ezután hűtés közben 10%-os HCl-ot adtam a rendszerhez, míg a Mg-só feloldódott. A két fázis szétválása után a vizes részt kevés petróleummal extraháltam, az egyesített szerves részt 10%-os sósavval, majd vízzel mostam, CaCl₂-on szárítottam. Az Sn(CH₃)₄-t desztillációval nyertem ki (75-90 C° közötti frakció).

Keletkezett: 4,15 g ; Termelés: 24 % ; $n_{D20} = 1,4395$

$\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$; Ms = 234 [65]

A vegyületet Grignard-reakcióval állítottam elő a következő egyenlet alapján:



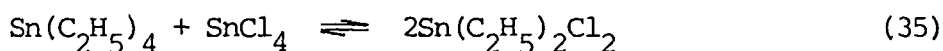
Visszafolyós hűtővel (tetején a levegő nedvességének távoltartására szolgáló CaCl_2 -os csővel), KPG keverővel és csepegtető tölcsérrel felszerelt 500 cm³-es háromnyaku lombikban 15 g Mg reszelék, 75 cm³ fémnátriumról desztillált vizmentes éter és pár szem jód kristály elegybe 100 cm³ vizmentes toluolban oldott 75 g (52,7 cm³) etilbromidból néhány cm³-t csepegtettem, és vízfürdőn addig melegítettem, míg a Grignard-reagens képződése megindult. A maradék toluolos etilbromidot kb. egy óra alatt olyan ütemben csepegtettem be, hogy az éter enyhe forrásban maradt. Végül az elegyet félórán keresztül forraltam. Ezután hűtés (só-jég) és intenzív keverés közben 25 g (11,2 cm³) vizmentes SnCl_4 -ot, majd 50 cm³ vizmentes toluolt csepegtettem a reakcióelegybe. A heves reakció lezajlása után az étert kidesztilláltam, míg a párlat hőfoka a 100 C^o-ot el nem érte. Ezután még két órán át kb. 100 C^o-on tartottam az elegyet. Lehűlés után 75 cm³ vizet, majd jeges hűtés közben 125 cm³ 10%-os HCl-ot csepegtettem be. Ezután a vizes és szerves részt elválasztottam, a vizes fázist 3x25 cm³ toluollal kiráztam. Az egyesített szerves frakciókat 25 cm³ 10%-os HCl-val, majd vízzel mostam és 5 g vizmentes CaCl_2 -on történő szárítás után redős szűrőn szűrtem. Desztillálókészülékben először lehajtottam az oldószert, majd vá-

kuumdesztillációval kinyertem az $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ -t.

Keletkezett: 11,66 g ; Termelés: 51,5 % ; $n_{\text{D}20} = 1,4209$

$\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$; $M_s = 247,59$ [65]

A vegyületet a következő reakcióegyenlet szerint állítottam elő:

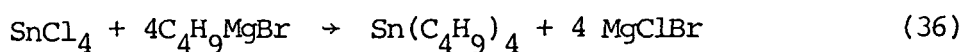


50 cm³-es száraz gömblombikban jég-hűtés közben 5,8 g (0,025 mol) $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ -t s 6,5 g (0,025 mol) SnCl_4 -ot elegyítettem. A lombikra visszafolyós hűtőt szereltem, amelynek felső végét CaCl_2 -os csővel zártam. Az elegyet 2 órán keresztül 220 C°-on tartottam. A terméket vákuumdesztillációval nyertem ki.

Keletkezett: 9,6 g ; Termelés: 75 % ; $O_p = 84 \text{ C}^\circ$

$\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$; $M_s = 347,15$ [64]

A vegyületet Grignard-reakcióval állítottam elő a következő egyenlet alapján:



Csepegtető tölcsérrel, KPG keverővel, refluxfeltéttel, hőmérővel el-látott száraz négynyaku lombikba 12,7 g Mg forgácsot, néhány jódtá-lyt, majd 15 cm³ száraz dietil-étert és 25 cm³ benzolt adtam. 59 cm³ butilbromidot 150 cm³ száraz benzolban oldottam, az elegyből 20 cm³-t a magnéziumhoz adagoltam a Grignard-reagens képződésének beindítására, majd a maradékhoz 11,15 cm³ SnCl_4 -ot adtam. Az SnCl_4 -os elegyet olyan ütemben csepegtettem be (kb. egy órá), hogy a reakcióelegy hőmérsékle-

te 80-100 C^o-on tartottam, miközben az étert kidesztilláltam. Hűtés közben az elegyhez 10%-os HCl-at csepegtettem, míg a Mg-só feloldódott. A fázisok elkülönülése után a vizes részt benzollal extraháltam. Az egyesített szerves fázisokat 7 cm³ 10%-os HCl-val, majd vízzel mostam. Az oldószert desztillációval eltávolítottam, a maradékot vákuumdesztillációval tisztítottam.

Keletkezett: 21,99 g ; Termelés: 69,22 % ; $n_{D20} = 1,4740$

Az ónalkil vegyületek azonosítása törésmutató illetve olvadáspont mérés, valamint IR felvétel alapján történt.

3.2.2 Pt/Al₂O₃ alapkatalizátorok előállítása

Az irányított felületi reakciókon alapuló katalizátor módosításokhoz két módszerrel állítottam elő Pt/Al₂O₃ alapkatalizátort:

1) H₂PtCl₆ alapú katalizátorok

- 1A. Az Al₂O₃-t (Ketjen CK 300, 0,31-0,63 mm átmérőjű szemcsefrakció) szárítószekrényben 20 órán keresztül 120 C^o-on szárítottam, majd 5 napig levegőn tartottam. 0,86 g PtCl₄-ot 85 cm³ 50 C^o-os 0,5 M sósavban oldottam, ezzel az oldattal 100 g légszáras Al₂O₃-t egyenletesen nedvesítettem, levegőn szárítottam. A redukció előtt N₂-nel öblítettem, majd H₂-ben 200 C^o-ra fűtöttem, és 2 órán keresztül tartottam ezen a hőmérsékleten. Ezután 300 C^o-ra, majd 1 óra elmultával 400 C^o-ra emeltem a hőmérsékletet. 2,5 óráig tartó 400 C^o-os hidrogénes kezelés után a redukált katalizátort N₂-ben lehűtöttem.
- 1B. A nagyobb platina diszperzitás elérése érdekében a redukció előtti szárítás időtartamát megnöveltem. 48 órán át szobahőfokon, majd 3

órán át 150 C°-on szárítottam az impregnált Al₂O₃-ot.

2) Alkilplatina-halogenid alapu katalizátorok

- 2A. 10 g Al₂O₃-t (Ketjen CK 300 0,31-063 mm átmérőjű szemcsefrakció) 6 órán keresztül 300 C°-on vákuumos szivatással szárítottam. Csepegtető tölcsérrel felszerelt háromnyaku lombikba Ar atmoszférá alatt betöltöttem 50 cm³ n-pentánt, majd az előkezelt hordozót. 0,082 g (CH₃)₃ PtBr és 75 cm³ n-pentán elegyét szobahőfokon 25 perc alatt rázogatózás közben a hordozóhoz adagoltam. 1,5 óra állás után a folyadékot dekantáltam, a katalizátort 4x25 cm³ n-pentánnal mostam, vákuumos szivatással 50 C°-os vízfürdőn 1,5 órán keresztül szárítottam. A redukált forma elérésére a felületen adszorbeált (CH₃)₃PtBr-ot hőmérséklet-programozott reakcióban hidrogén jelenlétében elbontottam. Ezzel a módszerrel halogénmentes Pt/Al₂O₃ katalizátort állítottam elő.
- 2B. Az 5. fejezetben tárgyalt (40) felületi reakcióval 0,09 % óntartalmu, ionos ónnal módosított Al₂O₃ hordozót állítottam elő, amelyre az előbbieken leirt módon (CH₃)₃PtBr-ból platinát vittem fel.

1. táblázat

Pt/Al₂O₃ alapkatalizátorok

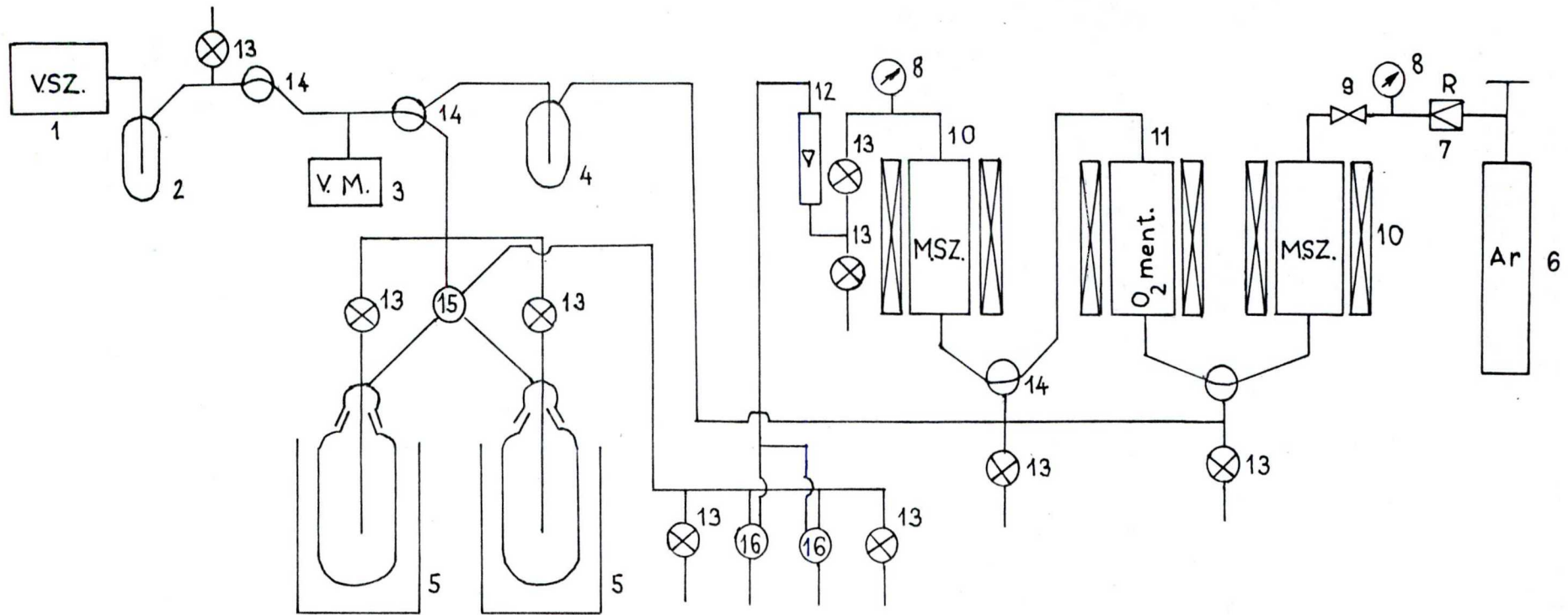
Katali- zátor	Pt prekurzor	Pt %	Halogén %	H/Pt**		H/Pt**	
				0,500	0,550	400,500	400,550
1A	H ₂ PtCl ₆	0,5	1,38	-	0,11	-	0,23
1B	H ₂ PtCl ₆	0,5	1,42	0,29		0,35	-
2A	(CH ₃) ₃ PtBr	0,5	-	0,78	-	0,82	-
2B*	(CH ₃) ₃ PtBr	0,5	-	-	38,37	-	39,21

* A hordozó 0,09 % ionos ónt és 0,96 % litiumot tartalmazott

** A H/Pt aránynál a termikus előkezeléstől való függésére több szerző is utal [66], [67], [59]. Általános megfigyelés, hogy a redukció előtti oxigénes kezelés a H/Pt arány növekedését eredményezi [59]. Menon [66] a hidrogénben végzett redukció hőmérsékletének 400-500 C° közötti növelésekor a H/Pt arány kismértékű csökkenését tapasztalta, jelentősebb mértékű csökkenés általában 500-600 C° között volt megfigyelhető. Hasonló jelenséget tapasztalt Szedlacsek [59], [68] is. Adott esetben a magasabb hőmérsékleten végzett méréseket az indokolta, hogy a későbbiekben előállított Sn-Pt/Al₂O₃ katalizátorok aktivitását 520 C° hőmérsékleten is tanulmányoztam.

3.3 Felhasznált berendezések

A hordozós katalizátorok fémorganikus alapon történő előállításakor általában követelmény a nedvesség (oldószerek, gázok, eszközök) és a levegő oxigénjének kizárása, ami speciális vákuum-inert gáz-rendszert igényel. Ezért egy vákuum-argon üvegberendezést használtam, amelynek vázlatos rajza a 4. ábrán látható. A berendezés működése a következő:



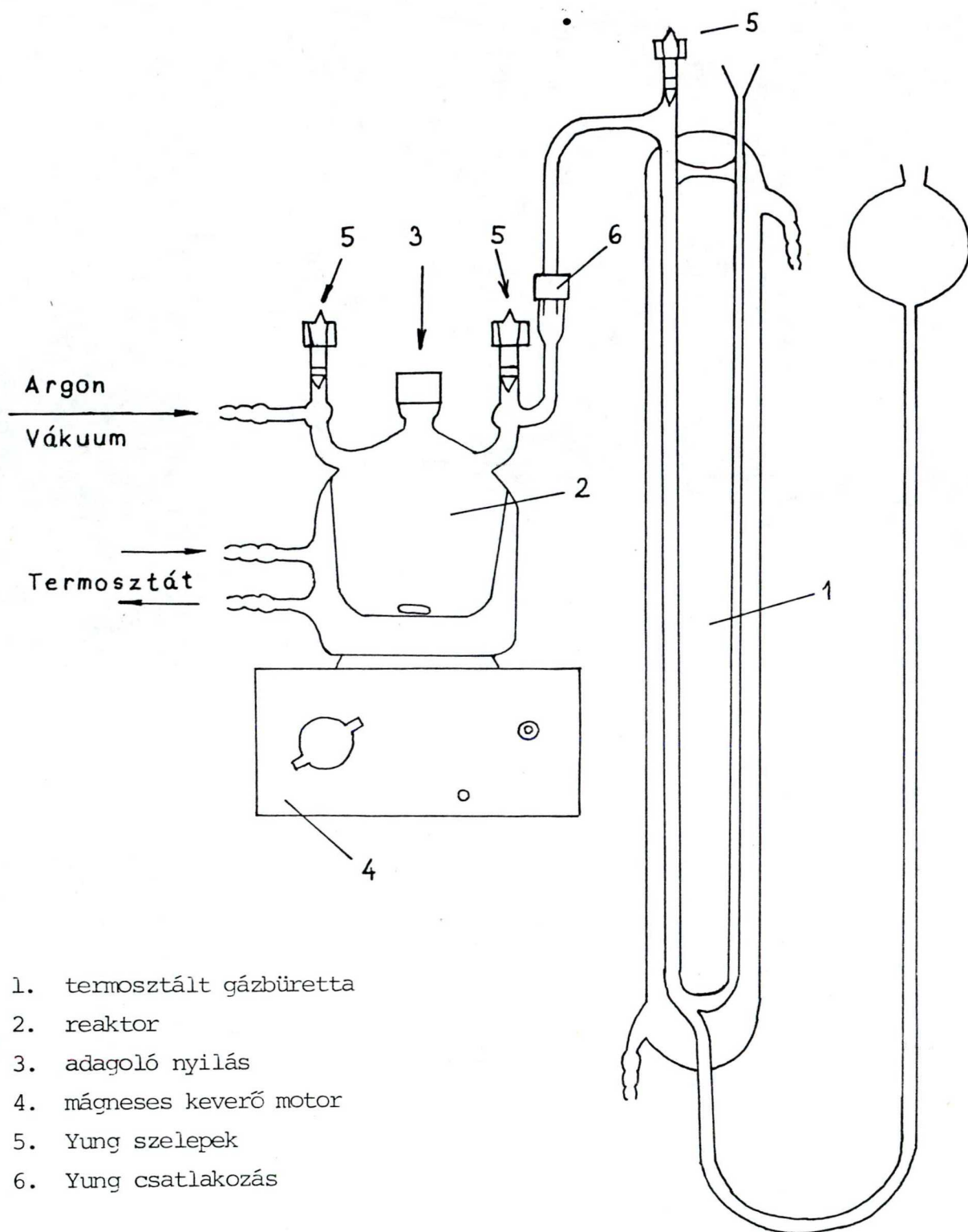
4. ábra: A vákuum - argon üvegberendezés vázlatos rajza

1: olajrotációs vákuumszivattyú, 2: pufferedény, 3: ionizációs vákuummérő, 4: csapda a gáztisztítók regenerálásához, 5: cseppfolyós N₂-nel hűtött csapdák, 6: 6 m³-es Ar gázpalack, 7: Ar-reduktor, 8: manométerek, 9: túszelep, 10: Ersorbbal töltött szárítók, 11: Cu-tartalmu kontakttal töltött O₂-mentesítő, 12: rotaméter, 13: átmeneti vákuumcsapok, 14: háromágú csap, 15: háromágú vákuumcsap, 16: kettősjáratu csapok

A védő inert gáz tisztítása és szárítása céljából az argon gáz vonalába két molekulaszűrővel töltött adszorbens van beépítve. A $20 \text{ cm}^3/\text{perc}$ - $5 \text{ dm}^3/\text{perc}$ közötti áramlást biztosító túszelep (9) utáni adszorbens eltávolítja az argon viztartalmának jelentős részét és egyéb szennyezéseit. Az oxigénmentesítés egy BASF gyártmányú, Cu-tartalmu kontakttal történik, amelynek regenerálását 200 C° -on $1:3 \text{ H}_2\text{-N}_2$ eleggyel végeztük. A második, ERSORB-bal töltött és 400 C° -on vákuumban regenerált szárító eltávolítja az oxigénmentesítés során keletkező vizet. A (16)-os kettős járatu csapok biztosítják a vákuum és az argon váltott használatát. A (15) háromnyaku vákuum csap lehetővé teszi, hogy a négy csapból álló csaprendszer szivatását az (5) csapdákon és a (13) csapokon keresztül felváltva végezhessük.

A gázfejlődéssel járó felületi reakciók követésére az 5. ábrán feltüntetett gáz-volumetriás készüléket használtam. A mérés lépései a következők:

- a.) A reaktor vízmentesítésére szivatással, majd többszörös argonos öblítéssel
- b.) A vízmentes oldószer ismételt O_2 mentesítésére szivatás és argonos öblítés többszöri váltogatásával
- c.) A volumetriás készülék öblítésére argonnal és a Hg szint beállítás
- d.) Temperáló folyadék cirkuláltatása
- e.) Hőkezelt hordozó beadagolása argon áramban
- f.) Keverés megindítása, Hg szint ellenőrzése
- g.) A fémorganikus vegyület beadagolása



1. termosztált gázbüretta
2. reaktor
3. adagoló nyílás
4. mágneses keverő motor
5. Yung szelepek
6. Yung csatlakozás

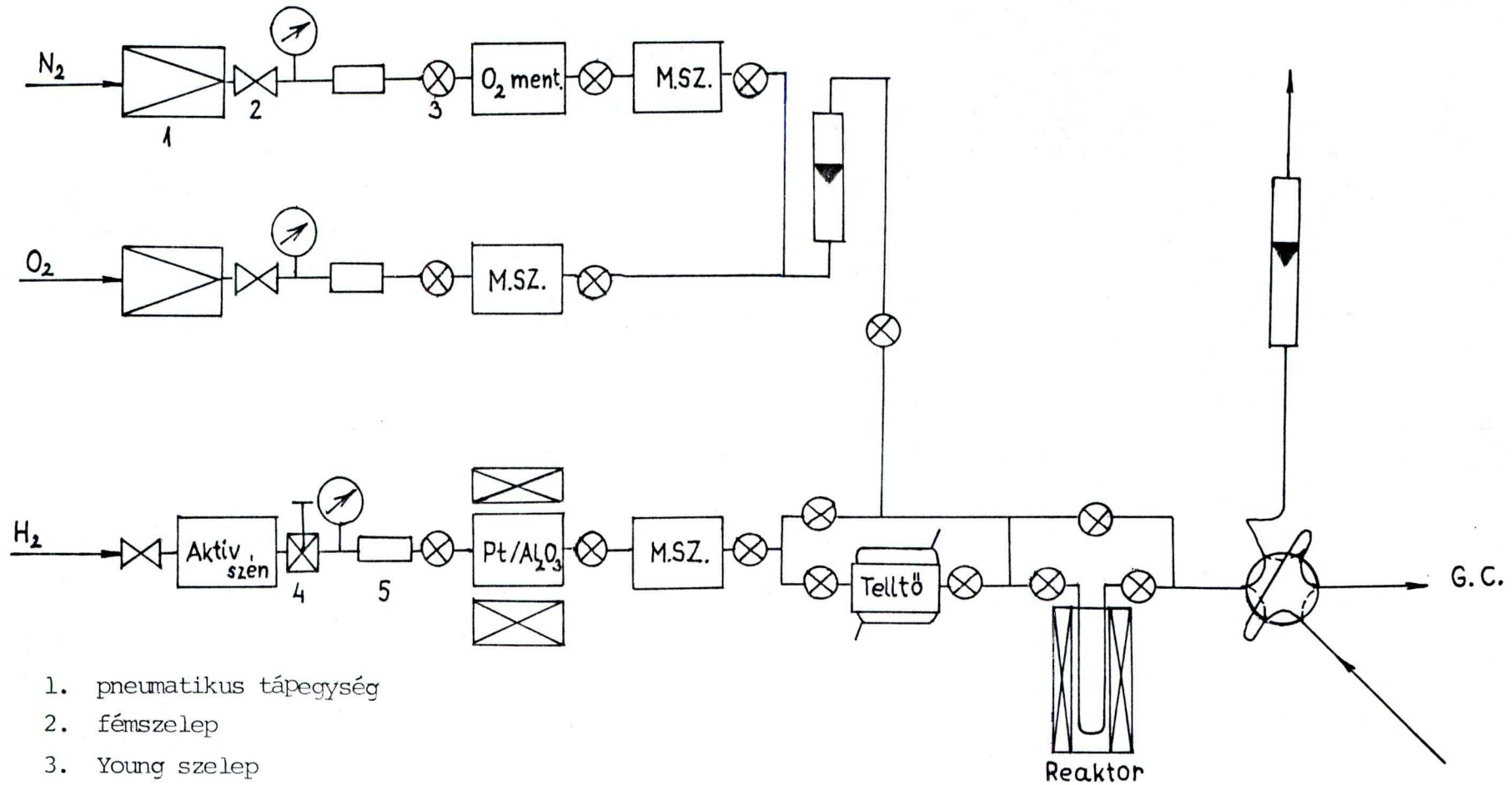
5. ábra: Gázvolumetriás berendezés

- h.) A reakció követése a fejlődött gáz térfogatának mérésével
- i.) A fémorganikus vegyület fölöslegének eltávolítása vízmentes oldószerrel történő többszörös mosással és dekantálással
- j.) Száritás vákuumos szivatással

A felületi komplex hőmérséklet-programozott bontását és a n-hexán dehidrociklizációs reakcióját átáramlásos reaktorban a 6. ábrán vázolt berendezés segítségével vizsgáltam. A gázokat használatuk előtt tisztítottam, molekulaszűrőn átvezetve vízmentesítettem, a H_2 -t Pt/ Al_2O_3 katalizátor kontakton oxigénmentesítettem.

A hőmérséklet-programozott reakciók tanulmányozása során a n-hexán telítőt a két Yung-szelep segítségével kiiktattam a rendszerből. Reaktorként egy 6 mm átmérőjű üvegspirált használtam. A reaktor fűtését egy CHINOIN LP839 típusú hőmérséklet-programozóval biztosítottam. A reaktor hőmérsékletét $5\text{ C}^\circ/\text{perc}$ fűtési sebesség mellett szobahőfokról 500 C° -ig emeltem. A H_2 áramlás sebessége $30\text{ cm}^3/\text{perc}$, a bemért katalizátor mennyiség $\sim 0,5\text{ g}$ volt. A hatágu mintavevő csap ($V = 0,526\text{ cm}^3$) segítségével meghatározott időnként (2-3 percenként) mintát adagoltam a rendszerhez kapcsolt gázkromatográfba.

A n-hexán reakcióját atmoszférikus körülmények között vizsgáltam. A szénhidrogén betáplálás gázfázisban történt. A n-hexán-hidrogén keveréket a telítőben állítottam elő hidrogén hexánon való átbuborékoltatásával. A telítő 20 C° -os hőmérséklete 5,3:1 hidrogén-szénhidrogén molarányt biztosított. A katalizátor egy 6 mm átmérőjű U-alakú kvarccsőben foglalt helyet. A katalizátor mennyisége $0,2\text{ g}$ vagy $0,5\text{ g}$, a reaktor terhelése $2,0$ illetve $5,1\text{ g hexán}/(\text{g kat} \times \text{óra})$ volt. A katalizátor réteg előtt egy 50 mm hosszú kvarctöltet (szemcseátmérő $0,31\text{ -}$



1. pneumatikus tápegység
2. fémszelep
3. Young szelep
4. szabályozószelep
5. kapilláris

6. ábra: Reaktorrendszer vázlatrajza

0,63 mm) helyezkedett el. A reaktor hőmérsékletét termoelemmel mértem. A reakcióhőmérséklet 500 C° volt. A reaktorból kilépő gázelegy egy 80 C° -ra termosztált rézcsövön keresztül jutott a mintavevő csaphoz. A reakciót 4 órán át követtem. A katalizátor aktivitásának és szelektivitásának meghatározása a reakciótermék gázkromatográfiás elemzése alapján történt.

A katalizátort betöltés után magában a reaktorban lehetett előkezelni, és a reakció megkezdéséig ellenőrzött atmoszférában és adott hőmérsékleten tartani. A termikus előkezelések adatait az egyes katalizátorok tárgyalásánál adom meg.

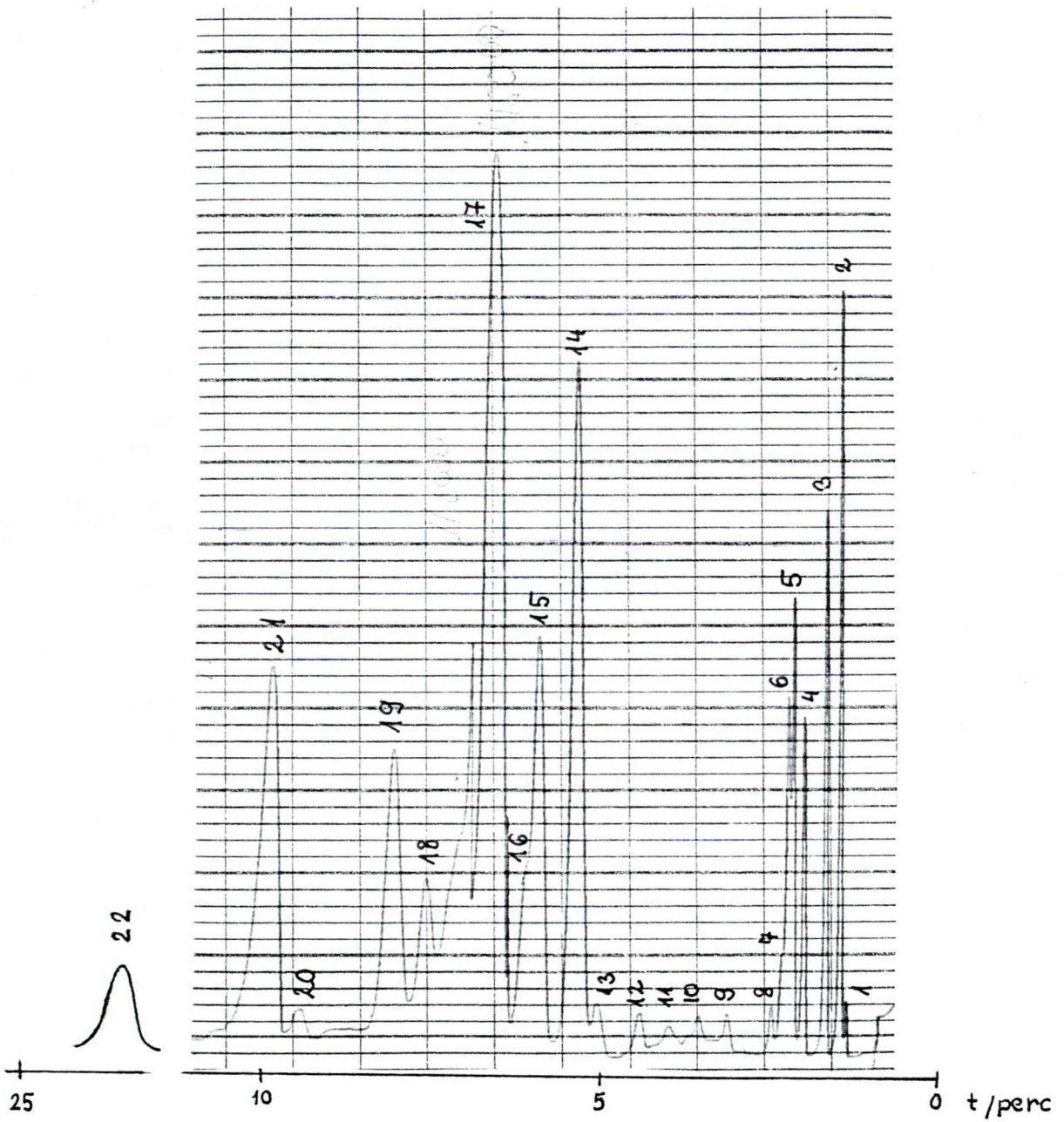
A gázkromatográfiás méréseket CHROM 4 típusu gázkromatográf segítségével végeztem. A mérések során lángionizációs detektort használtam. A N_2 vivőgáz áramlási sebessége $30\text{ cm}^3/\text{perc}$, az elpárologtató hőmérséklete 220 C° volt.

$\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ és $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ felviteli reakciója és a felületi komplex termikus bontása esetén $1,2\text{ m}$ hosszú, Al_2O_3 -dal töltött fém kolonnát használtam, melynek hőmérséklete 70 C° volt. Az Al_2O_3 biztosította a metán, etán és etilén megfelelő elválasztását, C_3 -nál magasabb szén-számu termékek kimutatására nem volt alkalmas.

Az $\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$ -mal végzett kísérletekben és a n-hexán dehidrociklizációs reakciójában a keletkezett termékek analizisére 10% Silicone DC 410 fázist tartalmazó Chromosorb HMDS hordozót alkalmaztam. A kolonna saválló acélból készült, hossza $3,5\text{ m}$. A mérések során a kolonna hőmérséklete 55 C° volt.

A mennyiségi kiértékelés a csucsmagasságok alapján - előzetesen meghatározott kalibrációs faktorok segítségével történt.

A 7. ábra egy jellemző dehidrociklizációs kromatogramot mutat be.



7. ábra

A n-hexánból Pt/Al₂O₃ katalizátoron képződött temékek egy jellemző kromatogramja

- | | | | | | |
|----------------------|-----------|-----|---------------------------|-----|-------------------------------|
| 1. | metán | 9. | i-pentán | 16. | 1-hexén |
| 2. | etán | 10. | n-pentán | 17. | n-hexán |
| 3. | propán | 11. | n-pentén | 18. | 2-hexén |
| 4. | i-bután | 12. | 2,2-dimetilbután | 19. | metilciklopentán |
| 5. | n-bután | 13. | izo-hexén,
ciklopentán | 20. | metilciklopentén,
hexadién |
| 6. }
7. }
8. } | n-butének | 14. | 2-metil-pentán | 21. | benzol |
| | | 15. | 3-metil-pentán | 22. | toluol |

4. NEM EGYENLETES (RADIÁLIS) FÉMELOSZLÁSÚ Pt ALAPU KATALIZÁTOROK ELŐÁLLÍTÁSA

4.1 H₂PtCl₆ adszorpciója Al₂O₃ hordozón

A hexakloroplatinásav Al₂O₃-on történő adszorpciójának vizsgálata során célom volt az ún. tojássárga modellnek megfelelő katalizátor-szemcsék előállítása, melyekben a platina a szemcse belsejében koncentrálódik, míg a szemcse külső része platinában szegény vagy platinamentes lesz. Ilyen katalizátor-szemcsék külső rétegébe második fémként bevihető ón, rémium, stb. oly módon, hogy a fémrétegek elkülönülnek. Az így előállított katalizátorokban a két fém között nem alakulhat ki közvetlen kölcsönhatás. A katalizátorok modellreakcióban mutatott viselkedéséből következtethetünk a második fém szerepére illetve a két fém közötti kölcsönhatás szükségességére is.

A nem egyenletes platinaeloszlás kialakítására Ernst és munkatársai módszerét [5] használtam fel. A kívánt platinaprofil elérése érdekében variáltam az impregnálási időt, az impregnáló oldat összetételét, az Al₂O₃ minőségét, illetve különböző előimpregnálást alkalmaztam. Az adszorpciós vizsgálatokhoz minden esetben 0,1 g hordozót mértem be. Az impregnáló oldatok az alábbi törzsolatok - 0,0565 M H₂PtCl₆ oldat, 0,1 M borkősavoldat, 0,1 M citromsav oldat, 0,1 M nátriumcitrát oldat - megfelelő desztillált vizes hígításával készültek. Az oldattérfogat minden esetben 0,5 cm³ volt. A mérések szobahőmérsékleten történtek. Az impregnálási idő elteltével a szemcséket szűrtem, majd 2 cm³ desztillált vízzel mostam a szemcsék külsejére tapadt oldat eltávolítása érdekében. Ezután a mintákat 120 C°-on szárítószekrényben 8 órán keresztül szárítottam, ezt követően 500 C°-on H₂ áramban ($v_{H_2} = 30 \text{ cm}^3/\text{perc}$) 1 órán ke-

resztül redukáltam. Az ily módon készült katalizátorokat a 2., 3., 4. táblázatban foglaltam össze. A kialakult platinaprofil jellemzésére az Ernst által leírt osztályozást [5] használtam.

2. táblázat

A koimpregnálás hatása a platinaprofilra

N ^o	Impregnálási oldat összetétele (mol)					Impregnálási idő (h)	Pt profil típus
	Al ₂ O ₃	H ₂ PtCl ₆	Borkő-sav	Citrom-sav	Na-citrát		
1	ICI	0,005	-	-	-	1	1
2	ICI	0,005	-	0,010	-	1	5
3	ICI	0,005	0,010	-	-	1	2
4	ICI	0,005	-	-	0,010	1	1
10	ICI	0,005	0,010	-	-	22	2
9	Leuna	0,005	0,010	-	-	22	1
8	Ketjen	0,005	0,010	-	-	22	5
13*	ICI	0,005	0,020	-	-	22	5
14*	ICI	0,005	0,040	-	-	22	5
15*	ICI	0,005	0,020	-	-	22	5
16*	ICI	0,005	0,010	-	-	148	5

Pt profil típusok:

- | | |
|---|---|
| 1. külső kéreg, élesen elhatárolt | 6. belső kéreg, diffuz a közép-pont irányában |
| 2. külső kéreg, diffuz | 7. mag, élesen elhatárolt |
| 3. külső kéreg, diffuz a közép-pont irányában | 8. mag, diffuz |
| 4. belső kéreg, élesen elhatárolt | 9. középpontból lineárisan növekvő koncentráció |
| 5. belső kéreg, diffuz | |

*Már az impregnálás alatt részleges platina redukció volt megfigyelhető

3. táblázat

Borkősavas előnedvesítés hatása a platinaprofilra

N ^o	Al ₂ O ₃	Előnedve- sítési idő (h)	Impregnáló oldat összetétele (mol)		Impregná- lási idő (h)	Pt profil típus
			H ₂ PtCl ₆	borkősav		
* 21	ICI	24	0,005	-	22	8
* 22	ICI	24	0,005	-	96	8
* 23	ICI	24	0,005	-	148	8
24	Leuna	24	0,005	-	22	H
25	Leuna	24	0,005	-	72	H
26	Leuna	24	0,005	-	148	H
** 27	ICI	24	0,005	-	24	H
** 28	ICI	24	0,005	-	72	H
** 29	ICI	24	0,005	-	148	H
30	Ketjen	24	0,005	-	24	H
* 36	Leuna	6,5	0,005	-	16	8
* 37	Ketjen	6,5	0,005	-	16	8
* 38	Leuna	6,5	0,005	-	16	8
* 39	Ketjen	6,5	0,005	-	16	8
* 40	ICI	6,5	0,005	-	16	8
31	Leuna	1,5	0,005	-	5	6
32	Ketjen	1,5	0,005	-	5	8
33	ICI	1,5	0,005	-	5	5
34	Leuna	1,5	0,005	-	24	7
35	Ketjen	1,5	0,005	-	24	8
5	ICI	0,33	0,005	-	22	5
6	Leuna	0,33	0,005	0,010	22	5
7	Ketjen	0,33	0,005	0,010	22	5
11	ICI	0,25	0,005	-	1	2
12	ICI	0,25	0,005	-	22	5

H: homogén eloszlás

Pt profil típusok:

- | | |
|--|---|
| 1. külső kéreg, élesen elhatárolt | 6. belső kéreg, diffuz a középpont irányában |
| 2. külső kéreg, diffuz | 7. mag, élesen elhatárolt |
| 3. külső kéreg, diffuz a középpont irányában | 8. mag, diffuz |
| 4. belső kéreg, élesen elhatárolt | 9. középpontból lineárisan növekvő koncentráció |
| 5. belső kéreg, diffuz | |

Megjegyzés: Az előnedvesítés során a borkősav oldat koncentrációja 0,1 M volt.

*Már az impregnálás alatt részleges Pt redukció volt megfigyelhető

**A borkősavas előáztatás előtt a hordozót 3 órán keresztül 500 C^o-on O₂-ben kezeltem.



4. táblázat

A platinaprofil alakulása sósavas előnedvesítés után

N ^o	Al ₂ O ₃	Impregnált oldat összetétele (mol)		Impregnálási idő (h)	Pt profil típus
		H ₂ PtCl ₆	Borkősav		
17	ICI	0,005	0,010	22	H
18	ICI	0,005	0,010	96	H
19	ICI	0,005	0,020	22	H
20	ICI	0,005	0,020	96	H

H: homogén eloszlást jelöl

Megjegyzés: A szemcséket az impregnálóoldat ráöntése előtt 24 órán át 1 N HCl oldatban tartottam, desztillált vízzel öblítettem, és enyhén szikkadni hagytam.

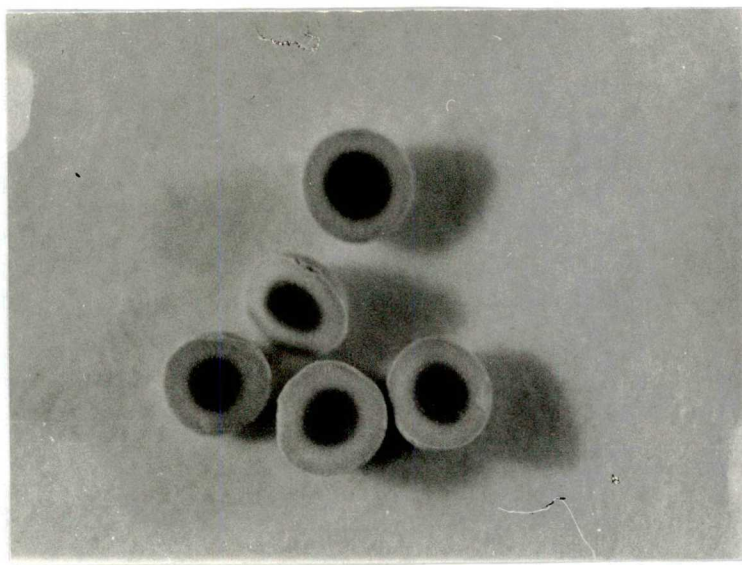
Vizsgálataimból az alábbi következtetések vonhatók le:

- Borkősavas H₂PtCl₆ oldat használata nem vezetett a kívánt eredményre. Állás közben és nagyobb borkősav koncentrációk mellett a H₂PtCl₆ redukálódott, így a platina front megkötődött, nem jutott el a szemcsén belül a kívánt helyre.
- A sósavas előáztatás egyenletes platina eloszlást eredményezett.
- A 24 óráig tartó borkősavas áztatás szintén homogén, vagy közel homogén eloszlást hozott létre.
- 5 óra alatt a H₂PtCl₆ front nem jutott el a szemcse belsejéig.
- Az elémi kivánt platina profilt leginkább N^o 34 minta közelítette meg (7-es típus). N^o 34-et redukálás előtt 0,5 órán át desztillált vízben tartva csak 8-as típusu platina eloszlás érhető el, ezért a mosófolyadék mennyiségét és a mosás idejét a lehetőség szerinti mi-

nimális értéken kell tartani.

Az előző vizsgálatok alapján a "tojássárga" típusu Pt/Al₂O₃ (L1) katalizátor készítésére a következő módszert találtam legalkalmasabbnak [66]:

10 g Leuna gyártmányu Al₂O₃-ot 100 cm³ 0,1 M vizes borkősav oldatban áztattam szobahőmérsékleten másfél órán keresztül. Ezután szűrtem, desztillált vizes mosás nélkül, enyhén szikkadni hagytam. Az ily módon előkezelt hordozót 50 cm³ 0,00565 M H₂PtCl₆ vizes oldatában tartottam, szobahőmérsékleten, 24 órán keresztül, majd szűrtem, 3x20 cm³ desztillált vízzel mostam, szárítószekrényben 120 C^o-on 8 órán keresztül szárítottam. A fém kialakítása érdekében 500 C^o-on 30 cm³/perc H₂ áramlás mellett 1 órán keresztül redukáltam. Az így előállított katalizátor [L1] 0,55 s% Pt-t tartalmazott. A katalizátor szemcsék metszete a 8. ábrán látható.



8. ábra

L1 katalizátor szemcsék metszete

4.2 A második fém felvitele [69]

Munkám során kétfajta ón-beviteli módszert alkalmaztam:

- a) konvencionális impregnálás [37]
- b) az általunk kidolgozott irányított felületi reakción alapuló módszer. Ez utóbbi módszer részletes tárgyalására az 5. fejezetben térek ki.

A rénum felvitele impregnálással történt.

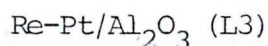
- a) Sn-Pt/ Al_2O_3 (L2)

Az előzőekben leirt (L1) Pt/ Al_2O_3 katalizátor 3 gramját 3 cm^3 $2,85 \times 10^{-2}$ M acetonos SnCl_4 oldattal (törzsoldat: $3,3 \text{ cm}^3 \text{ SnCl}_4 / 1000 \text{ cm}^3$ aceton) nedvesítettem, majd 10 percig infralámpa alatt szárítottam. Az ón végső oxidációs állapotának kialakítására 1 órán keresztül 400 C° hőmérsékleten oxigénben, majd 1,5 órán keresztül 500 C° hőmérsékleten hidrogénben kezeltem a katalizátort. Az így előállított katalizátorban az Sn/Pt atomarány 1 volt.

- b) Sn-Pt/ Al_2O_3 (L4)

1,17 g az előzőekben leirt (L1) Pt/ Al_2O_3 katalizátort 150 C° hőmérsékleten 1×10^{-4} bar nyomáson termikusan kezeltem 6 órán keresztül, majd inert gázban szobahőmérsékletre hűtöttem. Ezt követően 10 cm^3 n-hexánnal nedvesítettem, 0 C° -ra hűtöttem, majd hozzáadtam 2 cm^3 butyllitiumot. 24 óra elteltével a reakcióelegyet 50 C° -ra melegítettem és ezen a hőmérsékleten tartottam 2,5 órán keresztül. A reakció után a butyllitiumot tartalmazó oldatot dekantáltam, a hordozót $5 \times 10 \text{ cm}^3$ n-hexánnal mostam 25 C° -on, végül 50 C° -on 1×10^{-4} bar nyomáson szárítottam. $0,4 \text{ cm}^3 \text{ SnCl}_4$ -ot acetonnal 10 cm^3 -re hígítottam, ezt az

oldatot hozzáadtam a szárított litiumozott hordozóhoz. A rendszert 20 órán keresztül 50 C°-on tartottam, majd az SnCl₄ oldatát dekantáltam, az ónt tartalmazó katalizátort 5x10 cm³ acetonnal mostam, szobahőmérsékleten majd 1x10⁻⁴ bar vákuumban szárítottam, 50 C°-on 1 órán át. Az ón végső állapotának kialakítására a katalizátort 5 C°/perc felfűtési sebesség mellett 50-500 C° hőmérséklettartományban hidrogénben kezeltem,



0,039 g NH₄ReCl₆-t 3 cm³ térfogatu 2:1 arányu aceton-desztillált víz elegyben oldottam fel. Ezzel az eleggyel nedveistettem a fentiekben leirt módon előállított (L1) Pt/Al₂O₃ katalizátor 3 g-ját. Infra-lámpa alatt 10 percig szárítottam, majd a rénum végleges oxidációs állapotának kialakítására 1 órán keresztül 400 C° hőmérsékleten oxigénben, ezt követően 1,5 órán keresztül hidrogénben kezeltem a katalizátort. Az így előállított Re-Pt/Al₂O₃ katalizátorban a Re/Pt atomarány 1 volt.

4.3 A katalizátorok jellemzése

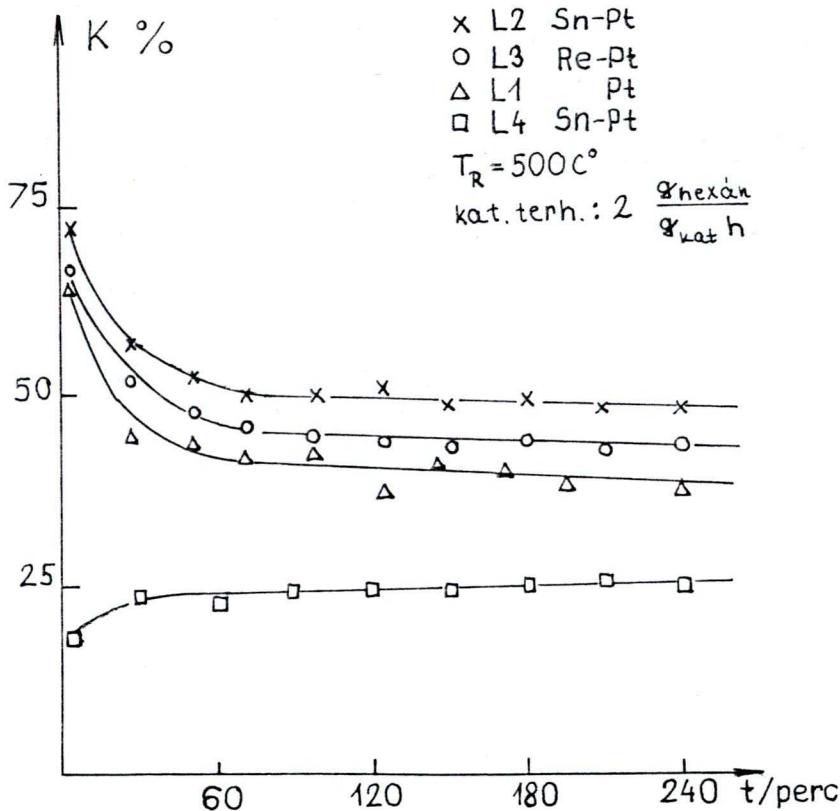
A vizsgált katalizátorok fémtartalom és hidrogén kemiszorpció adatait az 5. táblázatban foglaltam össze:

N ^o	*Pt tartalom %	Második fém	Második fém mennyisége %	H/Pt	
				0; 500	400; 500
L1	0,49	-	-	0,096	0,141
L2	0,45	Sn	0,33	0,099	0,236
L3	0,46	Re	0,51	0,059	0,146
L4**	0,52	Sn	1,12	0,001	0,086

*Feltárás után atomabszorpcióval mért értékek, ** Li tart. 1,1%

A katalizátorokat n-hexán reakciójában folyamatos átáramlásos reaktorban vizsgáltam. Reakció előtt a katalizátorokat 1 órán át 400 C°-on oxigénáramban, majd N₂-es öblítés után 1,5 órán keresztül 500 C°-on H₂ áramban kezeltem. (v = 30 cm³/perc)

A konverzióértékek időbeli változását a 9. ábra mutatja be.



9. ábra

Kétfémes katalizátorok fém-fém kölcsönhatás nélkül

A 4. órához tartozó konverzió- és szelektivitás adatokat a 6. táblázatban foglaltam össze.

A kapott kísérleti adatok egyértelműen arra utalnak, hogy a második fém bevitele az alap Pt/Al₂O₃ katalizátor sajátosságait megváltoztatja. A hagyományosan bevitt rénius és ón megnövelte a katalizátor aktivitását. (lásd 9. ábra; 6. táblázat). Az ón bevitele kedve-

6. táblázat

Katalizátor	Konverzió %	Szelektivitás %				
		benzol	I-C ₆	MCP	olef.	krakk
L1 Pt/Al ₂ O ₃	38,06	12,2	19,4	9,1	13,1	43,2
L3 Pt/Al ₂ O ₃	43,78	8,7	14,9	11,3	6,1	55,9
L2 Sn-Pt/Al ₂ O ₃	47,91	11,8	22,7	9,9	12,2	39,7
L4 Sn-Pt/Al ₂ O ₃	25,13	18,6	30,9	1,1	36,5	9,7

zőbbnek mutatkozott, az aktivitás növekedése mellett a krakk-szelektivitás kismértékű csökkenését is eredményezte.

A rénum bevitele, a Pt/Al₂O₃ rendszer Re/Al₂O₃-mal való higitásakor kapott eredményekhez [39], [40] hasonlóan, a krakkszelektivitás növekedésére vezetett. Ismeretes egyébként a rénum nagy hidrogenolizáló aktivitása, amely csak kén bevitelével (szelektív mérgezéssel) csökkenthető [70].

Mind az ón mind a rénum jelen esetben alkalmazott beviteli módja egyértelműen bizonyította, hogy kétfémes katalizátorokban az aktivitás növekedése illetve az öregedés mértékének csökkenésére nem feltétlenül rendelhető kétfémes felületi képződmény kialakulásához.

Az L4 jelű óntartalmu katalizátort a hagyományos módtól eltérően állítottam elő. Mint a későbbiekben erre részletesen kitérek (lásd 5. fejezet) az adott katalizátorban egyrészt a litium, másrészt az ón bevitele lecsökkenti a hordozó savas centrumainak számát. Ennek tulajdonítható a savas centrumokon végbemenő hidrokraak reakciók jelentős mértékű visszaszorulása. Az izo-hexánoknak a C₆ olefinekhez viszonyított arányában tapasztalt csökkenés is a savas centrumok jellegének megváltozására utal. Azt is meg kell említeni, hogy az L4 jelű katalizátor

lizátor bár kisebb aktivitással rendelkezett, mint az L1; L2; L3, igen stabilnak mutatkozott. Aktivitás-csökkenés 30 perc és 4 óra reakcióidő között gyakorlatilag nem volt tapasztalható.

Az L4 jelű katalizátoron kapott eredmények arra is utalnak, hogy nemcsak a második fém bevitele, hanem a bevitel módja is döntő a két-fémes katalizátorok előállításánál.

5. Sn-Pt/Al₂O₃ KATALIZÁTOR ELŐÁLLÍTÁSA IRÁNYITOTT FELÜLETI REAKCIÓK ALAPJÁN

A kétfémes katalizátorok problémaköréhez kapcsolódva, a megfelelő felületi reakciók megtalálásával bizonyítani kívántuk, hogy az Sn-Pt/Al₂O₃ katalizátor másképpen viselkedik, ha az ónt közvetlenül a platinához kapcsoljuk, illetve ha ón-hordozó kölcsönhatást hozunk létre.

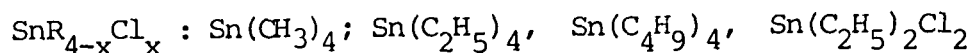
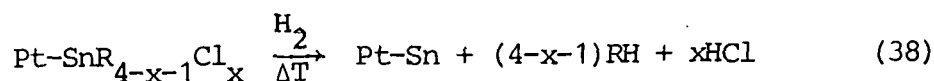
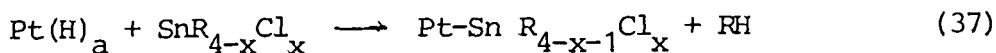
Mint már a 2.3 fejezetben említettem, a kétfémes katalizátor előállítás hagyományos, koimpregnációs módszere esetében a termikus kezelés során a platina-ón kapcsolat kialakulása véletlenszerű. Az Sn-Pt kötést tartalmazó klaszterek használatakor magasabb hőmérsékleten deklasztereződés léphet fel [28]. Kétfémes karbonil klaszterek esetén a deklasztereződést Guzzi és munkatársai [71] részletesen is vizsgálták.

Véleményünk szerint Sn-Pt kölcsönhatás csak irányított felületi reakciók segítségével biztosítható.

Az alkalmazott felületi reakciók a következők:

a) Sn-Pt kölcsönhatás kialakítása

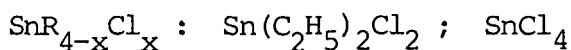
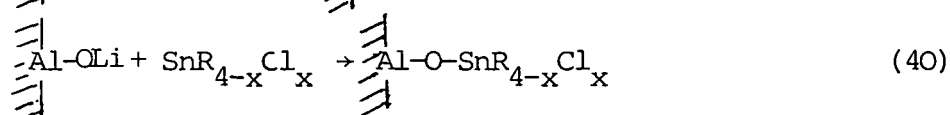
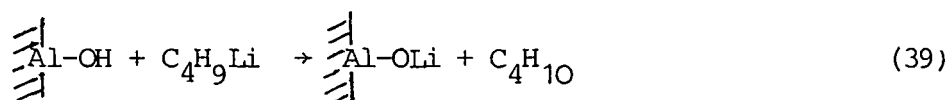
Módszerünkben egyfémes Pt/Al₂O₃ katalizátorból indultunk ki, és a platina felületén preadszorbeált hidrogén ónalkil vegyületekkel végbemenő reakcióját használtuk fel:



A (37) reakció volumetriás módszerrel illetve a termékek gázkromatográfiás elemzésével követhető. A (38) reakció vizsgálatára a hőmérséklet-programozott reakció módszerét (lásd 3.3 fejezet) alkalmaztam. Ily módon lehetőség nyílt a felületi reakciók sajátosságainak feltárására, a reakciók irányíthatóságának bizonyítására. A vizsgálati módszerek kidolgozása kísérleti munkám jelentős hányadát képezte.

b) Sn-Al₂O₃ kölcsönhatás kialakítása

Az ón-hordozó kapcsolat kialakítására az aktivált felületi OH csoportok reakcióját használtuk fel:



A (40) reakció részletes vizsgálatára alkalmas egyszerű kísérleti módszer nem ismeretes. A (39) reakcióval kapcsolatban arra törekedtem, hogy az egyes katalizátorok előállítása során a hordozó felületi hidroxil koncentrációja mindig ugyanaz az érték legyen, ezt a hordozó megfelelő termikus előkezelésével (150 C^o, 6 óra, vákuumos szivattyú) biztosítottam. A (39), (40) felületi reakciók részletes vizsgálatával nem foglalkoztam, csupán az egyes katalizátorok előállítására alkalmaztam ezeket. Az ón vegyület rögzítése után a katalizátorokat H₂-ben kezeltem (felfűtés 500 C^o-ig). ESCA mérések bizonyították, hogy az így felvitt ón ionos állapotú marad.

5.1 Platinán adszorbeált hidrogén reakciója SnR_4 típusu vegyületekkel (Pt-SnR₃ felületi komplex képződése)

Ónalkil vegyületek pirolizisével, fotolizisével számos szerző foglalkozik [72-76]. Ezen vegyületek termikus bontásával nagy tisztaságú fém-ón rétegek állíthatók elő [72]. Az ónalkil vegyületek heterogén katalitikus bontására a (37) reakció felhasználására a katalizátor készítésben ezidáig nincsenek irodalmi adatok.

Méréseim során a preadszorbeált hidrogén kialakítása céljából a platina alapkatalizátorokat minden esetben 500 C°-on 2 órán keresztül hidrogénáramban ($v = 30 \text{ cm}^3/\text{perc}$) kezeltem, hidrogénben hűtöttem, majd a levegő oxigénjének kizárása mellett a gázvolumetriás készülék száraz benzolt tartalmazó reakcióedényébe töltöttem. A felületi reakciót az ónalkil vegyületek beinjektálásával indítottam. A (37) reakció követésével kapcsolatban az alábbiakat szeretném megjegyezni:

- a volumetriás módszer önmagában nem nyújt elegendő információt a felületi reakció szelektivitására;
- kis katalizátor mennyiségekkel (1-5 g) végzett munkák esetén a fejlődő gáz kis térfogata ($1-2 \text{ cm}^3$) nem adott lehetőséget pontos kinetikai mérések végzésére;
- a felületi reakció pontosabb követése érdekében mértem a fejlődő gáz össztérfogatát és meghatároztam az etán és etilén megoszlását a gázfázisban. Ezen adatok alapján a gázoldhatóság figyelembe vételével számítottam ki a fejlődött gázok (etán, etilén) össz-mennyiségét.

Az előbb leírt módon kezelt tiszta Al_2O_3 -on nem tapasztaltam

gázfejlődést, ami egyértelműen arra utal, hogy a vizsgált reakció sajátosságait az alumínium-oxid nem befolyásolja.

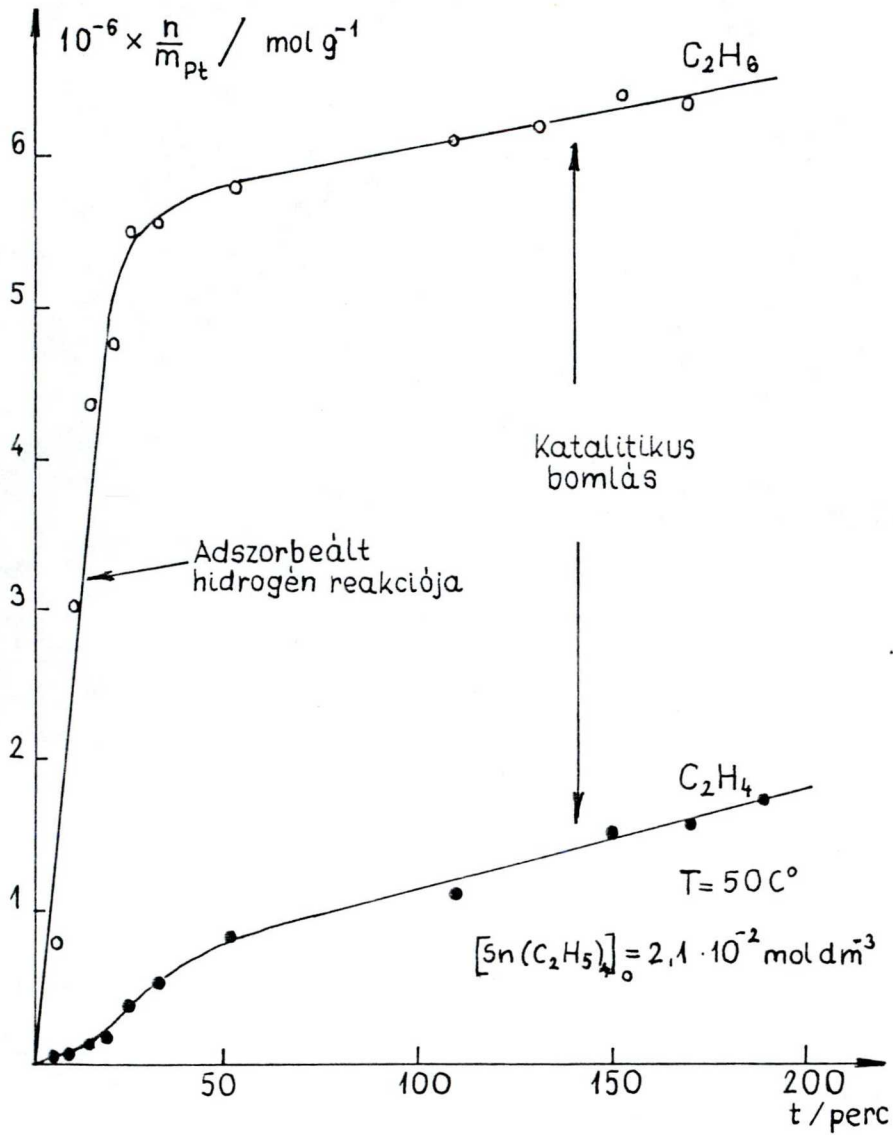
5.1.1 Hordozómentes platina alkalmazása

Tekintettel arra, hogy vizsgálataim fő célja hordozós platina katalizátorok ónnal történő módosítása volt, célszerűnek látszott, hogy a módosításnál alkalmazott felületi reakció sajátosságait hordozómentes platinán is tanulmányozzam. Ezen vizsgálatokban fémplatina port használtam, melynek előkezelése a korábbiakban leírtaknak megfelelően történt. A Pt korom fajlagos felülete $\sim 1 \text{ m}^2/\text{g}$, TPD hidrogénszorpciós kapacitása $0,1 \text{ cm}^3/\text{g}$ volt [77].

A 10. ábrán a fémplatinán preadszorbeált hidrogén és $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ reakcióját mutatom be.

Mint az ábrán is látható, a reakció kezdeti szakaszában gyors és szelektív etán-képződést figyeltem meg. A reakció előrehaladtával az etán-képződés sebességének csökkenése, valamint ezzel párhuzamosan az etilén képződése tapasztalható. A reakciónak ebben a szakaszában az etán és az etilén képződési sebessége a kísérleti hibahatáron belül megegyezett.

A kapott kísérleti eredmények alapján feltételezzük, hogy a reakció kezdeti szelektív szakasza rendelhető a platinán adszorbeált hidrogén és az $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ között végbemenő reakcióhoz, a második, lassabb szakasz az $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ platinán végbemenő katalitikus bomlása.



10. ábra

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

5.1.2 Al_2O_3 hordozós platina alkalmazása

Ezen vizsgálatokban az 1B jelzésű $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ alapkatalizátort, valamint $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ -t használtam.

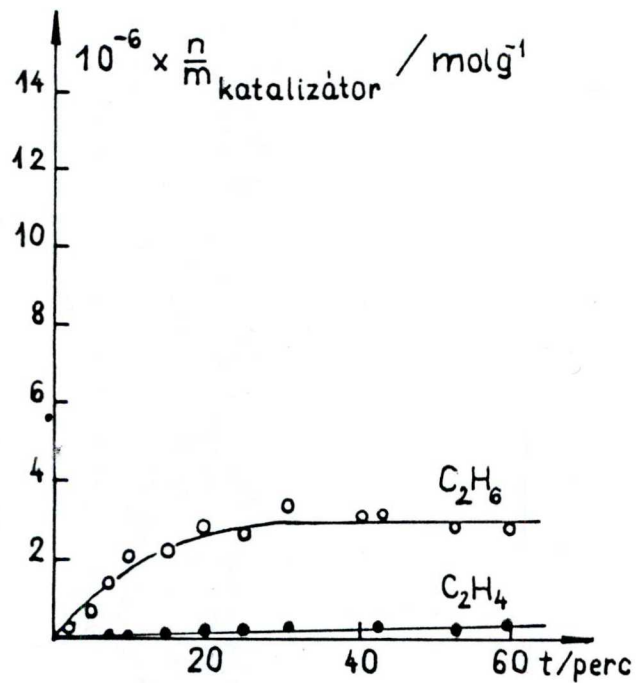
Kis $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ koncentráció esetén (lásd 11/a ábra) az etilén

képződés igen kismértékű. A képződött etán mennyisége a (37) egyenlet sztöchiometriáját feltételezve, a kísérleti hibahatáron belül megegyezik a bemért $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ -ből maximálisan nyerhető gáz mennyiséggel.

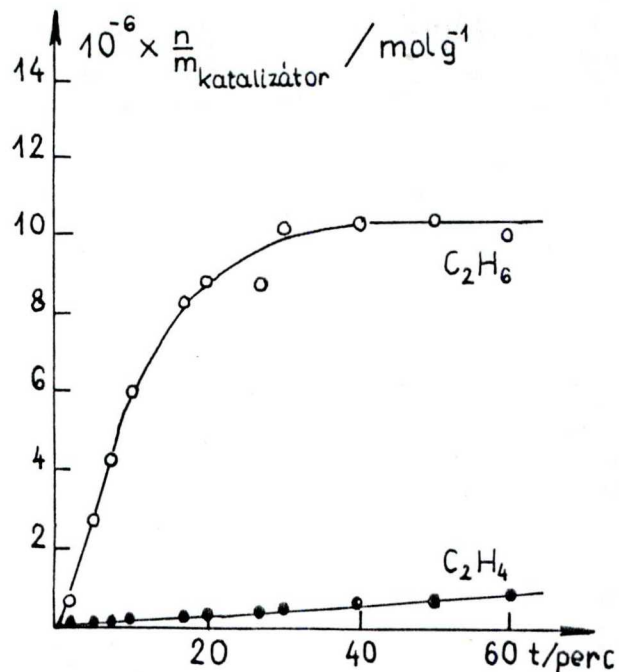
Növelve az ónprekursor kiindulási koncentrációját, az etánképződés kezdeti sebességének jelentős növekedését tapasztaltam (lásd 11/b ábra). Ezen kísérleti körülmények között a reakció kezdeti szakaszában az etánképződés szelektivitása meghaladja a 95%-ot. 15 perc elteltével a görbék lefutása hasonlónak válik a fémszintén poron tapasztaltakhoz (lásd 10. ábra).

Az $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ kiindulási koncentrációjának további növelésével (lásd 11/c ábra) az etánfejlődés kezdeti sebessége tovább nőtt, ugyanakkor a reakció későbbi szakaszában az etánképződés szelektivitásának csökkenését tapasztaltam. Szükséges megemlíteni, hogy az adott hidrogénes előkezelést követően a $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátor által megkötött hidrogén össz mennyisége $8,46 \times 10^{-6}$ mol H/g kat volt a hidrogén titrálásos mérések alapján. (A nagyobb Pt diszperzitás elérése érdekében a hidrogénes kezelés előtt az alapkatalizátort egy órán keresztül 400°C hőmérsékleten oxigénáramban tartottuk ebben a sorozatban.) Ezek alapján értelmezhető egyrészt az etán képződésének lecsökkenése, másrészt az etilénképződés mértékének megváltozása a reakció második szakaszában (~ 15 perc reakcióidő eltelte után).

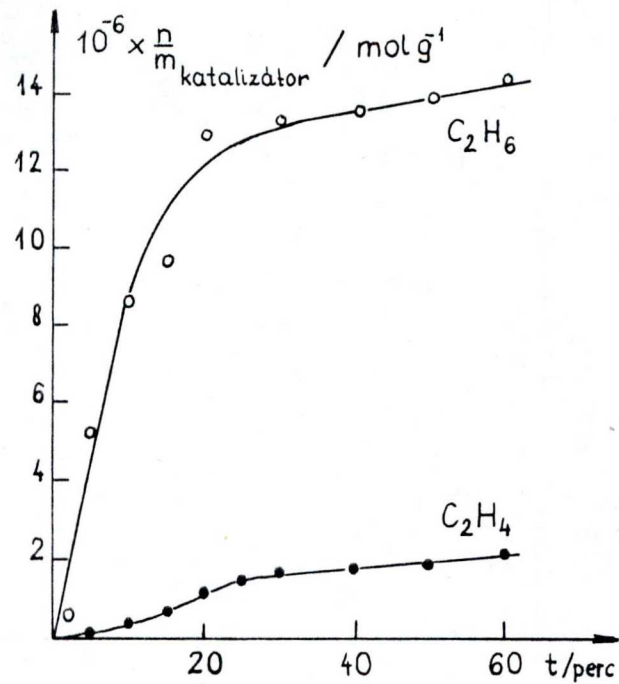
Ezen vizsgálatokból egyértelműen megállapítható volt, hogy a $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -on adszorbeált hidrogén hasonló módon reagál, mint a fémszintén adszorbeált hidrogén. Mellékreakcióként az ónprekursor vegyület katalitikus bomlásával kell számolni.



a)
 $[\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_0 = 2,61 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$



b)
 $[\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_0 = 1,29 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$



c)
 $[\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_0 = 3,88 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$

11. ábra

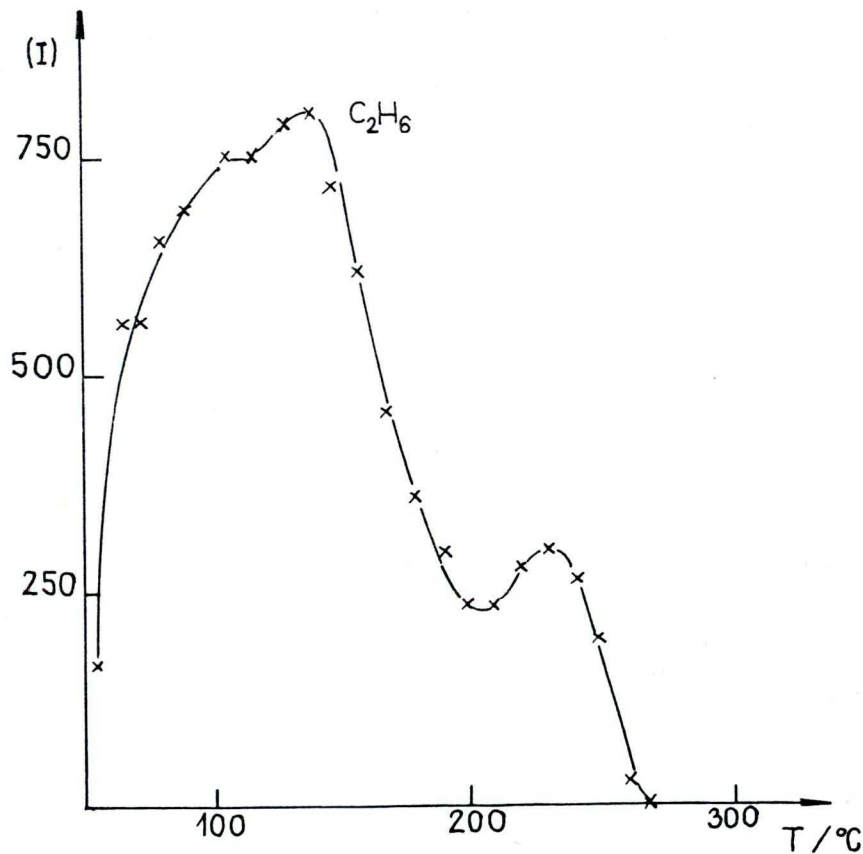
Al_2O_3 hordozós platinán preadszorbeált hidrogén és $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ reakciója

($v = 10 \text{ cm}^3/\text{g}_{\text{kat}}$ $T = 50 \text{ C}^\circ$, benzol)

5.2 A Pt-SnR_{3-x}Cl_x felületi komplex bontása

A (37) reakció útján kialakított felületi komplexek bomlását a 3.3 fejezetben leírt körülmények között H₂ jelenlétében hőmérséklet-programozott reakcióban tanulmányoztam. Az ún. "bontási görbéken" a fejlődött szénhidrogénekre kapott intenzitás értékeket tüntettem fel a hőmérséklet függvényében. (I = kromatográfiás csucsmagasság x érzékenység/bemért katalizátor tömege.)

A 12. ábrán a platina por felületén kialakított komplex (lásd 5.1.1 fejezet) bontását mutatom be.



12. ábra

Pt poron kialakított felületi komplex bontása

A reakció során csak etán fejlődését tapasztaltam, etilén képződését nem észleltem. A 200 C° fölötti tartományban etán mellett metán és kismennyiségű propán képződését is kimutattam. Ezen tartományban képződő szénhidrogéneket a Pt kommon adszorbeált oldószernyomok hidrogenolizisének tulajdonítottam. Az 50-200 C° tartományban képződő etánt rendeltem az Sn-C kötés hidrogenoliziséhez.

Az Al₂O₃ hordozós platina katalizátorokon kialakított felületi komplex bontási görbéinek jellege függ az Sn:Pt aránytól. Különböző Sn:Pt arány elérése érdekében az ónprekursor koncentrációja és a reakcióidő változtatásával, az 1A jelű Pt/Al₂O₃ alapkatalizátort felhasználva katalizátor-sorozatot állítottam elő. Mint már az 5.1 fejezetben említettem, a (37) reakció szelektivitásának elvesztését az etilénképződés mértékének növekedése jelzi, ezért az ón felviteli reakciót általában akkor állítottam le, amikor az etilén a gázfázisban kimutathatóvá vált. A legjellemzőbb bontási görbéket mutató rendszerek előállítására vonatkozó adatokat a 7. táblázatban foglaltam össze.

Jellegzetes bontási görbék láthatók a 13. sz. ábrán. Alacsony Sn:Pt aránynál, azaz ahol a körülmények az Sn-Pt kölcsönhatás kialakulásának kedveznek, a fő termék etán volt, metán és etilén csak nyomnyi mennyiségben fejlődött. A bontási görbe két fő részből tevődik össze:

1. 100-200 C° hőmérséklettartományba eső szakasz
2. 250-300 C° közötti éles csucs

Ez utóbbi nem változott arányosan a bevitt ón mennyiségével. A "vak" kísérletből (Sn/Pt = 0, [Sn(C₂H₅)₄]₀ = 0) megállapíthatjuk, hogy mind a 250-300 C° körüli jelentkező etán csucs, mind a 200-300 C° tartomány-

7. táblázat

Sn-Pt/Al₂O₃ katalizátorok előállítás

N ^o	Sn prekursor	t _R /perc	Sn M dm ⁻³	Sn:Pt bemért	Sn:Pt mért **	Sn:Pt számolt ***	Sn % mért	Sn % számolt
(Pt-Sn)A3	Sn(C ₂ H ₅) ₄	4	6,85x10 ⁻⁴	0,25	0,066	0,072	0,02	0,02
(Pt-Sn)A5	Sn(C ₂ H ₅) ₄	7	8,60x10 ⁻⁴	0,50	0,21	0,22	0,06	0,06
(Pt-Sn)A4	Sn(C ₂ H ₅) ₄	27	3,79x10 ⁻³	2,00	0,31	0,44	0,09	0,13
(Pt-Sn)D3	Sn(C ₂ H ₅) ₄	201	3,37x10 ⁻²	6,57	1,50	-	0,45	-
(Pt-Sn)D2	Sn(C ₂ H ₅) ₂ Cl ₂	120	1,32x10 ⁻²	5,25	2,39	-	0,72	-
Al ₂ O ₃	Sn(C ₂ H ₅) ₄	90	5,05x10 ³	-	-	-	0,12	0,16

* Li-mal módosított 1A Pt/Al₂O₃

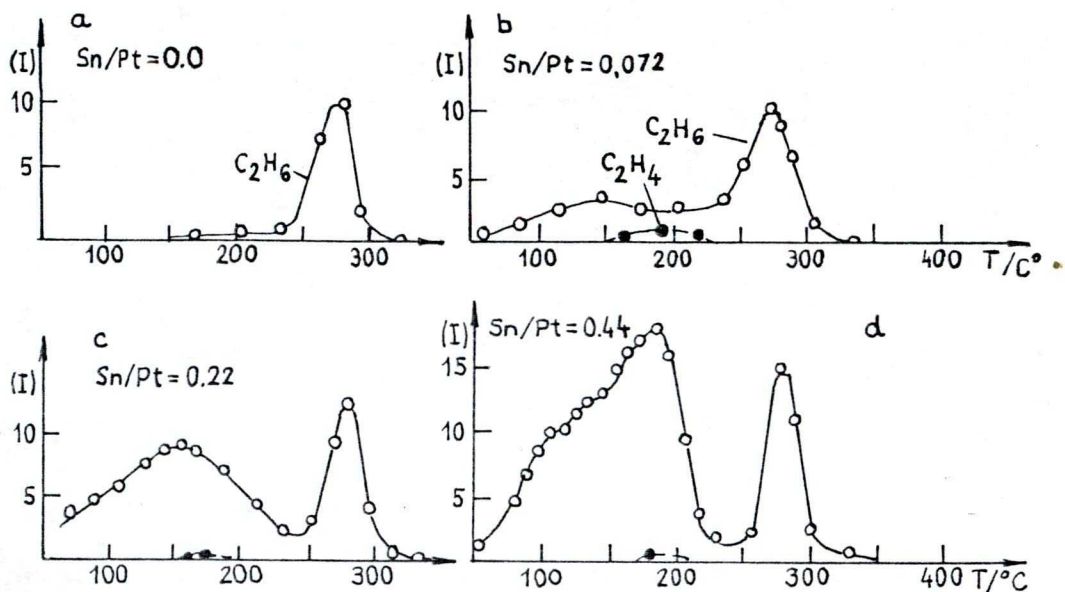
** királyvizes feltárás után atomabszorpcióval mért érték

*** a bontási görbék integrálásából 3 etil illetve Al₂O₃ esetén 4 etil csoport leszakadását feltételezve

ban fejlődő kismennyiségű metán az adszorbeált oldószernyomok hidrogeno-
lizisének tulajdonítható. A 250-300 C^o körüli etán csucs tiszta Al₂O₃-on
(lásd 14c ábra) nem figyelhető meg.

A 100-200 C^o körüli hőmérséklettartományt az Sn-C kötés hasításához
rendelhetjük. Jó egyezést tapasztaltam az integrált, csucsterületnek meg-
felelő etán mennyiségéből számolt öntartalom, és az atomabszorpcióval
mért értékek között, ha 3 etil csoport leszakadását feltételeztem (lásd
7. táblázat).

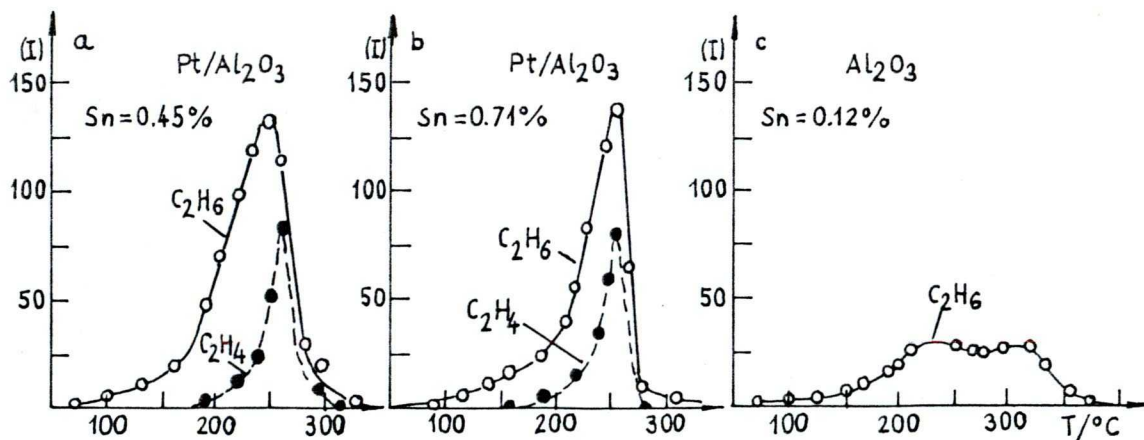
Ezekből a kísérleti adatokból levonható az a következtetés, hogy je-
len esetben a kétfémes Sn-Pt speciesz képződése valóban irányított módon
megy végbe.



13. ábra

Sn-Pt/Al₂O₃ katalizátorok előállítására (irányított reakció feltételek, Sn-Pt kölcsönhatás). A felületi komplex hőmérsékletprogramozott bontása

- a) "vak" b) (Pt-Sn)A3 c) (Pt-Sn)A5 d) (Pt-Sn)A4



14. ábra

Sn-Pt/Al₂O₃ katalizátorok előállítására (az irányítottság elvesztése, Sn-Al₂O₃ kölcsönhatás). A felületi komplex hőmérsékletprogramozott bontása

- a) (Pt-Sn)D3 b) (Pt-Sn)D2 c) tiszta Al₂O₃

Ha a felviteli reakció során nagy kiindulási ón-koncentrációkat és hosszabb reakcióidőket alkalmazunk, az irányíthatóság részben vagy egészében megszűnik. Mint a 14. ábrán látható, ezek a minták az előbbiektől (lásd 13. ábra) teljesen eltérő bontási görbéket szolgáltattak. Az Sn-Pt specieszek képződése mellett az ón-prekursor nagy része a hordozóhoz kötődött és csak magasabb hőmérsékleten reagált a felületi OH csoporttal. Ez a mellékreakció jelentős változást okoz a bontási görbe alakjában.

Az etán csucs maximuma magasabb hőmérsékletek felé tolódott el, közel a tiszta Al_2O_3 -on láthatóhoz. Ezzel párhuzamosan jelentős mennyiségű etilén fejlődött, ami az Sn- Al_2O_3 kölcsönhatás indirekt bizonyítéka lehet, míg a $180\text{ }^\circ\text{C}$ alatti kis váll az Sn-Pt kölcsönhatással hozható kapcsolatba.

A csucok helyzetében fellépő különbség (lásd 13-14. ábra) annak tulajdonítható, hogy a platinán vagy az Al_2O_3 -on kialakított elsődleges felületi komplex bontásának hidrogén forrása különböző eredetű.

Feltételezzük, hogy adott körülmények között, a hőmérséklet-programozott reakciók során, a hidrogén adszorbeálódik azon platina helyeken, amelyek nincsenek $-\text{SnR}_n$ specieszekkel borítva. Ez a folyamat viszonylag alacsony hőmérsékleten is lejátszódhat. Ez a hidrogén növeli az $-\text{SnR}_n$ bomlásának valószínűségét a platinán, az alacsonyabb hőmérsékleti tartományban fejlődő etánt eredményezve. Az Al_2O_3 helyeken azonban ilyen típusu hidrogén nem áll rendelkezésre. Atomos hidrogén hiányában az Al_2O_3 -on az $\text{Sn-R}_{3-x}\text{Cl}_x$ komplex bontásában a felületi OH csoportok játszanak szerepet, vagy előtérbe kerül az $-\text{SnR}_{3-x}\text{Cl}_x$ hőbomlása. Ennek eredményeképpen a görbe maximuma magasabb hőmérsékletek felé tolódik és a reakciótermékek között megjelenik az etilén is.

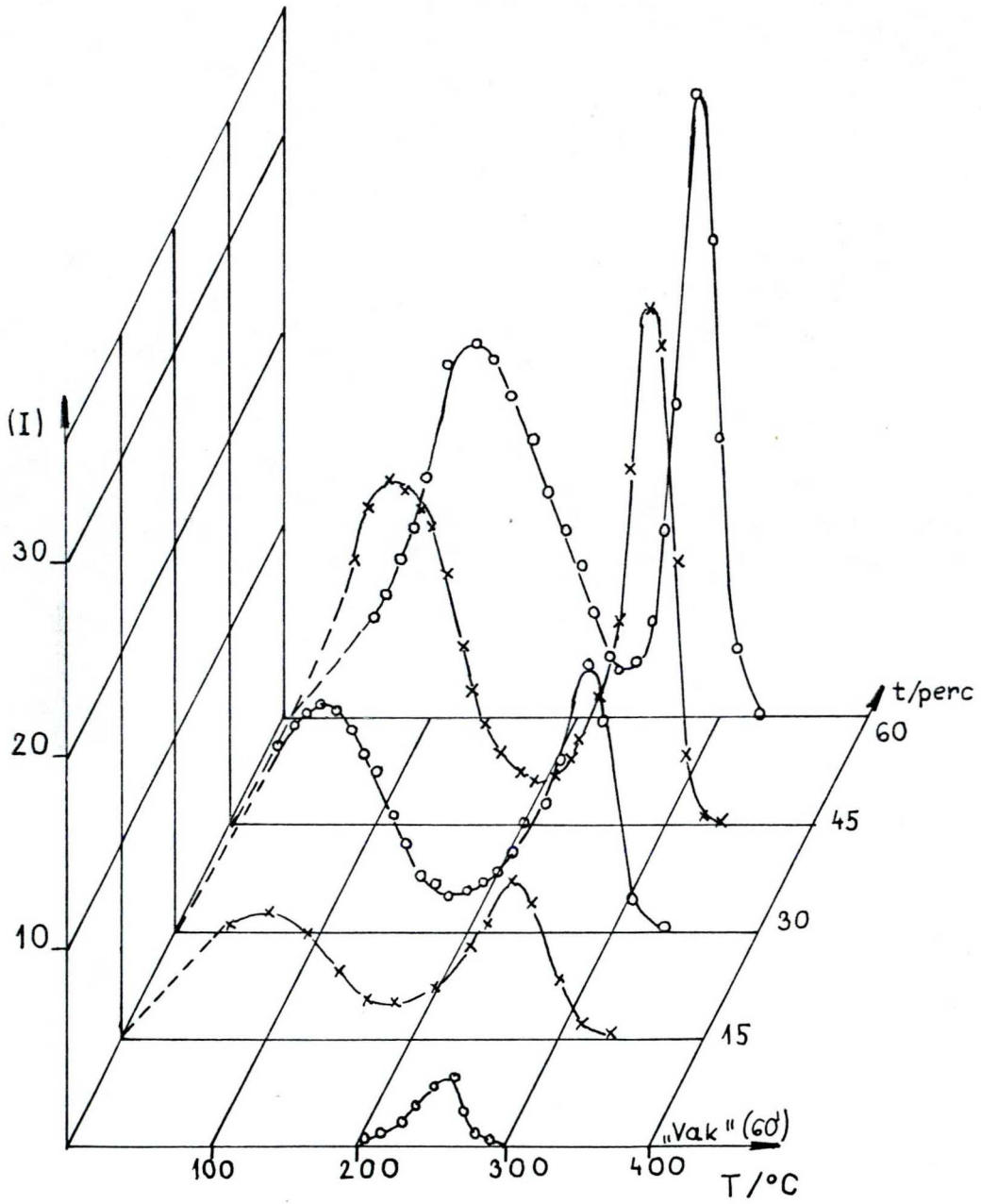
Nagyobb diszperzitású alapkatalizátort használva a rendszer az előbbieken leirtaktól némileg eltérően viselkedett. Az 1B Pt/Al₂O₃ alapkatalizátorból készült sorozatban a reakcióidőnek a felületi komplex minőségére és mennyiségére gyakorolt hatását vizsgáltam. A hőmérséklet-programozott reakcióban kapott bontási görbéket a 15. ábrán mutatom be. A főtermék etán volt (200–300 C° tartományban kis mennyiségű metán és propán is fejlődött). A 200–300 C° között található éles etán csúcs nem tulajdonítható csupán az oldószer hidrogenolízisének, bár ugyanazon tartományban jelentkezett. A második etán csúcs nagysága a reakcióidő előrehaladtával nőtt.

Annak megállapítására, hogy ez a csúcs mely felületi speciesz bomlásából származik, a későbbiekben sorra kerülő deutérium nyomjelzéses vizsgálatok lesznek alkalmasak.

5.3 Ónalkil homológok reakciókészsége

Ónalkil homológokat azonos körülmények között reagáltattam platina felületén adszorbeált hidrogénnel. A Pt/Al₂O₃ alapkatalizátor mennyisége 1 g, az oldat térfogat 10 cm³, az oldószer benzol, az Sn R₄ kiindulási koncentráció 2,57x 10⁻³ mol dm⁻³, a bemért Sn:Pt arány 1, a reakció hőmérséklete 50 C°, a reakcióidő 60 perc volt minden esetben.

A felületre felvitt ón mennyiségekre a 8. táblázatban feltüntetett értékeket kaptam.



15. ábra

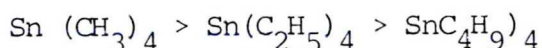
Önfevitel a reakcióidő függvényében. A felületi komplex hőmérséklet-programozott bontása

8. táblázat

Alapkatalizátor	Sn R _n	Sn %*
1B	Sn(CH ₃) ₄	0,29
	Sn(C ₂ H ₅) ₄	0,14
	Sn(C ₄ H ₉) ₄	0,11
2A	Sn(CH ₃) ₄	0,23
	Sn(C ₂ H ₅) ₄	0,14
	Sn(C ₄ H ₉) ₄	0,08

* Hőmérséklet-programozott bontást követő királyvizes feltárásból atomabszorpcióval mért értékek.

Az ónalkil vegyületek (37) reakcióban mutatott reakciókészségére a következő sor írható fel:



Ez a sor összhangban van az alkil csoportok térigényével.

5.4 Sn-Pt/Al₂O₃ katalizátorok viselkedése n-hexán átalakulása során

A különböző módon előállított katalizátor típusok azonosítására a továbbiakban a következő jelöléseket használom:

(Pt-Sn)A - Pt/Al₂O₃ alapkatalizátorra Sn(C₂H₅)₄ szelektív reakciójával (37), (38) ónt vittem fel.

(Pt-Sn)B - A Pt/Al₂O₃ alapkatalizátor felületi OH csoportjait litiummal aktiváltam, majd SnCl₄-ot rögzítettem a hordozóhoz (39), (40).

(Sn-Pt)B - Al₂O₃ felületi OH csoportjait litiummal aktiváltam, majd

SnCl_4 -ot rögzítettem a hordozóhoz. Az így módosított hordozóra $(\text{CH}_3)_3\text{PtBr}$ segítségével platinát vittem fel (ez a katalizátor azonos a 3.2.2 fejezetben leírt 2B alapkatalizátorral).

(Pt-Sn)C - A $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ alapkatalizátort acetonos SnCl_4 oldattal impregnáltam.

(Pt-Sn)D - Bármely önfelviteli reakció során az irányítottság hiánya lépett fel.

A jelölésnek megfelelően az A jelű katalizátorok Pt-Sn kölcsönhatást, a B jelű katalizátorok Sn- Al_2O_3 kölcsönhatást tartalmaznak, míg a C és D jelű katalizátorok esetében nem definiált felületi képződmények jöttek létre. A Pt-Li jelű katalizátor a (Pt-Sn)B jelű katalizátor prekursora.

Ezen sorozatban az 1A jelű $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ alapkatalizátort használtam fel.

5.4.1 Folyamatos üzemi átáramlásos reaktor kísérletek

A 9. táblázatban azon katalizátor jellemzőit foglaltam össze, melyeket n-hexán dehidrociklizációs reakciójában folyamatos üzemi átáramlásos reaktorban vizsgáltam.

Reakció előtt a katalizátorokat 1,5 órán keresztül 550 C° -on H_2 áramban ($v = 30\text{ cm}^3/\text{perc}$) kezeltem. A reakció hőmérséklete 500 C° , a katalizátor terhelése $5,1\text{ g}_{\text{hexán}}^{-1}\text{ g}_{\text{katalizátor}}^{-1}\text{ h}^{-1}$ volt. A mérés a 3.3 fejezetben leírtak szerint történt. A reakciót 4 órán át követtem. A konverzió értékek időbeli változását a 16. ábra mutatja be. A 4. órához tartozó szelektivitás és koksztartalom adatokat a 10.

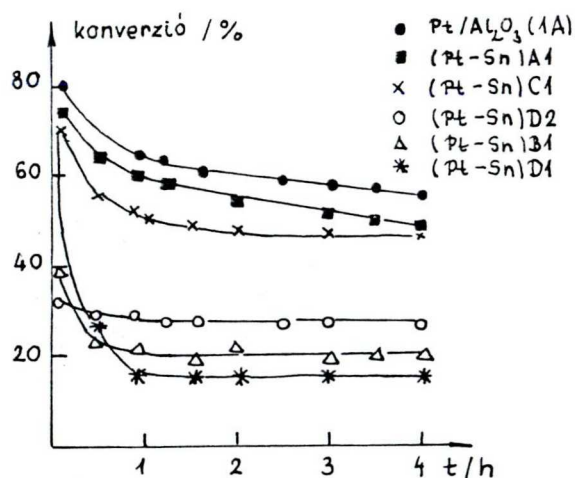
9. táblázat

Folyamatos üzemi átáramlásos reaktorban vizsgált Sn-Pt/Al₂O₃ katalizátorok

Katalizátor	Sn prekursor	Sn:Pt atomarány*
Pt/Al ₂ O ₃ (1A)	-	-
(Pt-Sn)A1	Sn(C ₂ H ₅) ₄	0,42
(Pt-Sn)B1 **	SnCl ₄	0,40
(Pt-Sn)C1	SnCl ₄	0,40
(Pt-Sn)D1	SnCl ₂ (C ₂ H ₅) ₂	3,80
(Pt-Sn)D2 **	SnCl ₂ (C ₂ H ₅) ₂	2,39

* Atomabszorpcióval mért érték

** Li-modifikált Pt/Al₂O₃



16. ábra

A konverzió változása az idő függvényében (folyamatos üzemi, átáramlásos reaktor)

táblázatban tüntettem fel. Az ón bevitelle a katalizátorok aktivitását az ón oxidációs állapotától függetlenül csökkentette. Emellett megváltoztatta a katalizátorok öregedését.

10. táblázat

Folyamatos üzemű átáramlásos reaktor kísérletek eredményei
(4 óra elteltével)

Katalizátor	Konverzió %	Benzol	C ₁ -C ₅	Metil ciklopentán	C ₆ izomerek	C ₆ olefinek	koksztartalom %
Pt/Al ₂ O ₃ (1A)	55,4	16,8	27,8	11,4	29,5	12,41	1,50
(Pt-Sn) A1	48,2	9,6	29,2	12,9	29,7	13,4	0,63
(Pt-Sn) B1	23,0	6,7	4,9	9,3	12,6	57,1	0,78
(Pt-Sn) C1	48,2	11,4	40,9	13,9	20,6	10,9	-
(Pt-Sn) D1	15,1	2,9	39,7	19,1	23,0	13,3	0,77
(Pt-Sn) D2	26,4	3,2	33,2	18,1	26,8	16,4	0,78

A Pt/Al₂O₃ (1A) és a (Pt-Sn) A1 katalizátorok esetén az aktivitás fokozatos csökkenése figyelhető meg, míg azokra a katalizátorokra, melyek ionos állapotú ónt tartalmaznak, a kezdeti gyors aktivitás-csökkenés után nagyobb stabilitás jellemző az idő függvényében.

1 és 4 óra reakcióidő között konverziócsökkenés gyakorlatilag nem volt kimutatható (lásd (Pt-Sn) B1 és (Pt-Sn) D1 katalizátorok).

A 4.3 fejezetben leírtakkal összhangban a vizsgált katalizátorok szelektivitása alapvetően függött a katalizátor-előállítás módjától.

A (Pt-Sn) A1 jelű katalizátoron a benzol-szelektivitás jelentős csökkenését tapasztaltam. A (Pt-Sn) B1 katalizátor legjellegzetesebb sajátossága a C₁-C₅ szénhidrogének, valamint a C₆ izomerek képződésének nagymértékű csökkenése, ezzel párhuzamosan a C₆ olefinek képződésének növekedése. A magas óntartalmú katalizátorokon a benzol képződése drasztikus módon visszaszorult (lásd (Pt-Sn) D1, (Pt-Sn) D2 katalizá-

torok), ami feltehetően a platina aktív helyeinek az ón által történő mérgezésével értelmezhető.

A koksztól való képződés az óntartalmú katalizátorok esetén jelentősen visszaszorult az egyfémű platina katalizátoron tapasztalt értékhez képest.

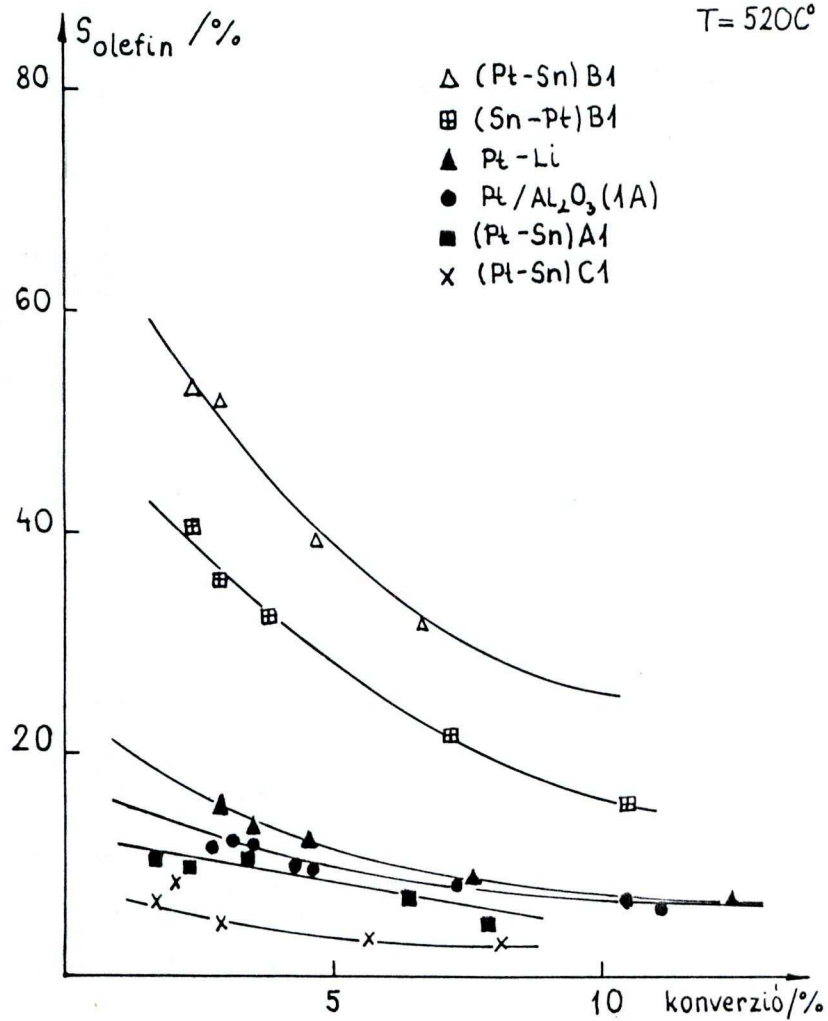
Meg kell említeni, hogy a 10. táblázatban bemutatott szelektivitás adatok tájékoztatást nyújtanak a reakcióutaknak az ónbevitel különböző formáitól való függésére, azonban ezen szelektivitás értékek eltérő konverzió értékekhez tartoznak, ezért csak megközelítő összehasonlításra adnak lehetőséget. Pontosabb információk szerzésére csak a kis konverzió értékeknél kapott eredmények alkalmasak.

5.4.2 Hosszu impulzus mérések

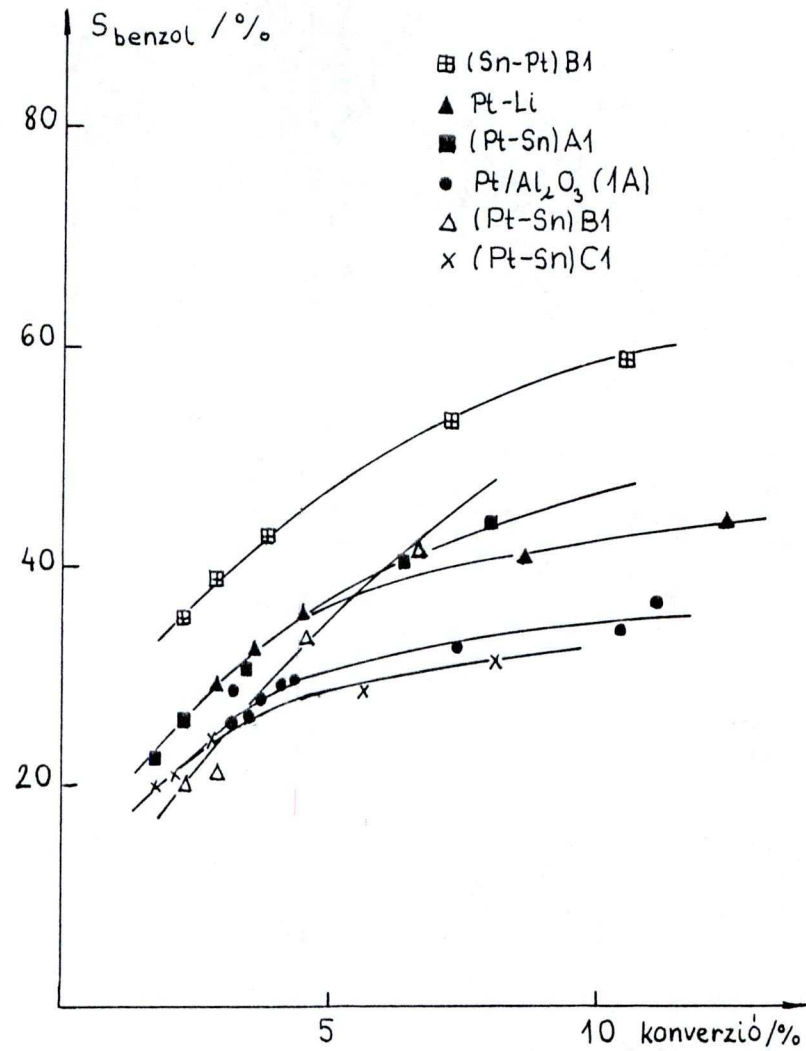
Az általam előállított különböző típusú Sn-Pt/Al₂O₃ katalizátorokat Hegedüs Mihály vizsgálta a hosszú impulzus rendszerű mikroreaktorban [60]. A kezdeti sebesség adatokat közös közleményünkben publikáltuk [42].

Ezen kísérletsorozatból kiválasztottam a megegyező Sn:Pt aránnyal rendelkező, de különböző módon előállított katalizátorokon kapott eredményeket, melyek bemutatására a szelektivitás-konverzió ábrázolás módot választottam. Ezen összefüggésekből ugyanis közvetlen információ nyerhető a n-hexán átalakulása során keletkező reakciótermékek képződésének útjaira.

Az említett katalizátorokat összehasonlítottam az előállításhoz felhasznált 1A jelű platina alapkatalizátorral, valamint a (Pt-Sn) B1 katalizátor előállítás első lépcsőjében keletkező Li-Pt/Al₂O₃ katalizátorral. Az eredményeket a 17. és 18. ábrán mutatom be.



a.)

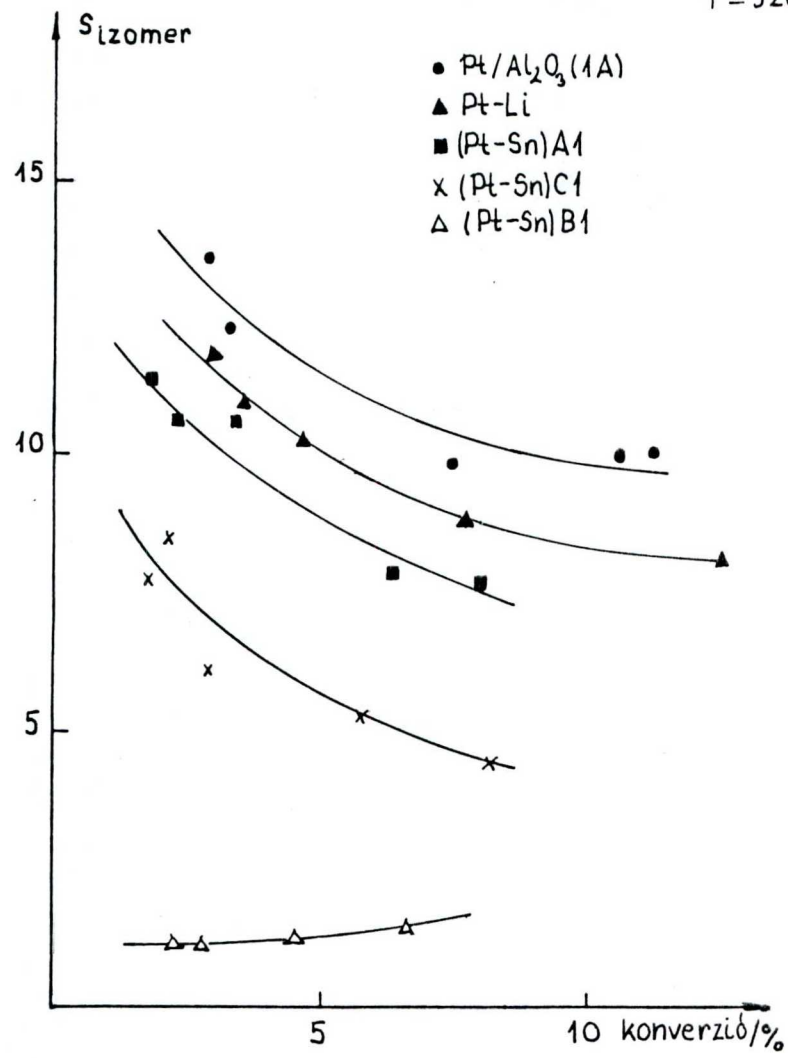


b.)

17. ábra

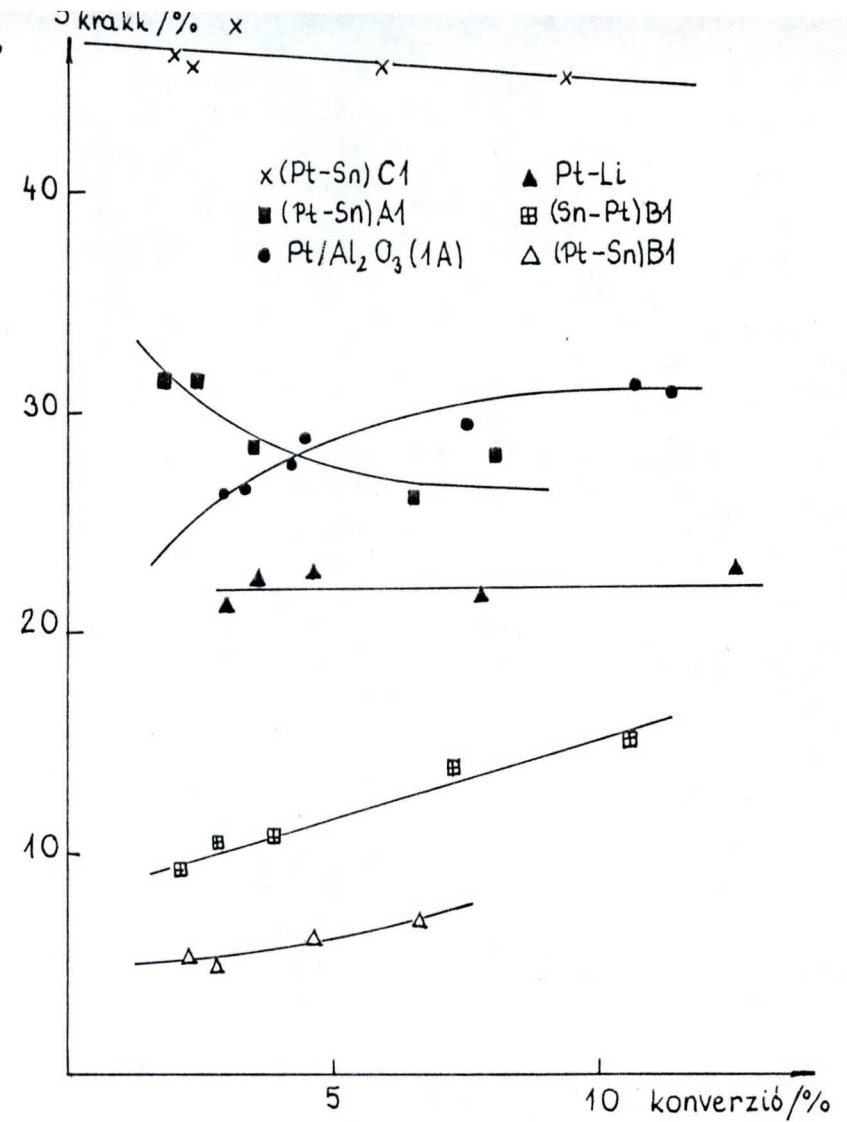
Szelektivitás-konverzió összefüggések





a.)

$T = 520^\circ C$



b.)

18. ábra

Szelektivitás-konverzió összefüggések

A 17/a ábrán a C_6 olefinek (1-hexén, 2-hexén) szelektivitás értékeinek konverzió-függése látható. A vizsgált tartományban a konverzió növekedésével a szelektivitás értékek csökkenését tapasztaltam minden katalizátoron. Ez egyértelműen arra utal, hogy a képződő lineáris olefinek további reakciókban vesznek részt. Ugyanakkor a szelektivitás abszolút értékeiben lényeges különbség van az egyes katalizátorok között, ami a katalizátorok előállítási módjaihoz rendelhető. A (Pt-Sn) A1 katalizátor nagy hasonlóságot mutat a platina alapkatalizátorhoz (1A). A platina alapkatalizátor dehidrogénező tulajdonságát a lítiummal történő módosítás csak kis mértékben befolyásolta. Ezzel ellentétben az ionos ón jelenlétében (illetve $Sn-Al_2O_3$ kölcsönhatása kialakítása esetén) függetlenül attól, hogy az ón rögzítése a platina felvitel előtt, vagy azt követően történt, jelentősen növelte a dehidrogénezés súlyát a bruttó folyamatban.

A 17/b ábrán a benzol-szelektivitás értékek konverzió-függését mutatom be. Ezek a görbék utalnak arra, hogy a katalizátor típusától függetlenül a benzol főként konszekutív reakcióban keletkezik. Kis konverzió értékeknél az alapkatalizátor, a (Pt-Sn) B1 és (Pt-Sn) C1 katalizátorok viselkedése alig tér el egymástól, magasabb konverzió értékeknél a (Pt-Sn) B1 katalizátorok a benzolképződés szelektivitása megnő az előző kettőhöz képest, ami közvetett módon azt jelzi, hogy ebben a tartományban az összehasonlított katalizátorokon a benzolképződés más-más úton megy végbe. A (Pt-Sn) A1 katalizátor nagyobb benzol-szelektivitást mutatott, mint a platina alapkatalizátor. Ez összhangban van azzal a mások által is leírt megfigyeléssel, hogy a Pt-Sn kölcsönhatás a benzol-szelektivitás növekedését eredményezi [26], [56], [57].

A (Sn-Pt) B1 jelű katalizátor különösen nagy benzol-szelektivitás értéket szolgáltatott. Ez a kísérleti adat utal a fémfelviteli sorrend fontosságára a katalizátor előállításánál.

A 18/a ábrán a C_6 izomer-szelektivitás és a konverzió összefüggését tüntettem fel. Az (Sn-Pt) B1 katalizátoron C_6 izomerek képződése nem volt kimutatható. Ez a tény magyarázatul szolgálhat az előbbieken említett magas benzol-szelektivitás értékekhez. Ugyancsak kismértékű C_6 izomerképződést tapasztaltam a hasonló jellegű (Pt-Sn) B1 katalizátoron, ez összhangban van a folyamatos üzemi átáramlásos reaktorban végzett kísérletek eredményeivel. Érdekes megemlíteni, hogy a savas centrumok lítiummal való mérgezése csak kevéssé hatott az izomerképződés szelektivitására (lásd Pt-Li és Pt alapkatalizátor).

A 18/b ábrán a krakk-szelektivitás és a konverzió összefüggése látható.

A platina alapkatalizátor viszonylag nagy krakk-szelektivitást mutatott a vizsgált konverzió tartományban. A Pt-Sn kölcsönhatást tartalmazó (Pt-Sn) A1 jelű katalizátoron hasonló értékeket figyelhetünk meg, ami arra utal, hogy e kölcsönhatás kialakításával a krakkolásért felelős aktív helyek minőségét lényegében nem változtattuk meg. Meg kell azonban jegyezni, hogy a görbék különböző menete jelzi, hogy a krakk-termékek képződése az említett két katalizátoron valószínűleg eltérő sajátosságú konszekutív reakciók eredménye. A Pt-Li katalizátor a vizsgált konverziótartományban konstans krakk-szelektivitás értéket mutatott, ami arra utal, hogy ezen a katalizátoron a krakk-termékek primer termékeknek tekinthetők.

Meglepően nagy krakkoló és az alapkatalizátornál jóval gyengébb izomerizáló képességgel rendelkezett a (Pt-Sn) C1 katalizátor.

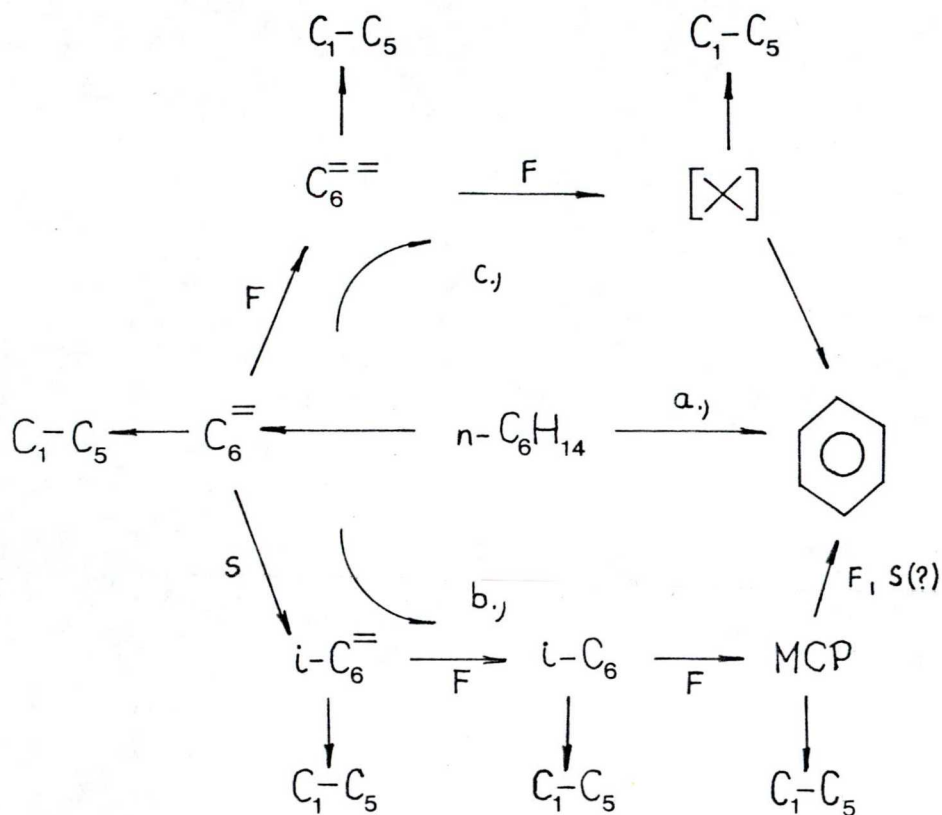
Ez a katalizátor mutatta a legkisebb olefin-szelektivitás értéket. Ezek alapján feltételezhető, hogy a nagy krakk-szelektivitásért az $i-C_6$ prekursor vegyületek nem kívánatos mellékreakciója a felelős. Meg lehet említeni, hogy az ónfelvitelt követő hidrogénes termikus kezelés során az $SnCl_4$ -ből képződő HCl megkötődik az Al_2O_3 hordozón, növelve annak savasságát, s ez okozhatja a krakk reakciók súlyának növekedését. Az (Sn-Pt) B1 és (Pt-Sn) B1 katalizátorok mutatták a legkisebb szelektivitás értékeket.

5.4.3 A n-hexán átalakulási utak és a katalizátor előállítási módok közötti összefüggés

A 19. ábrán, főként irodalmi adatok alapján sematikusan vázoltam a n-hexán átalakulásának lehetséges utjait bifunkciós, egy- és többfémű platina katalizátorokon. Három benzolképződési ut feltételezhető:

- a) közvetlen átalakulás
- b) C_6 izomerek és metil-ciklopentán köztitermékeken keresztül történő átalakulás
- c) konszekutív dehidrogénezés

A b. és c. reakcióutak monoolefinek képződését kívánják meg. A b. reakcióút feltételezi, hogy a lineáris olefinek a savas centrumokon alakulnak át $i-C_6$ olefinekké, melyekből a fémű centrumokon képződnek az $i-C_6$ szénhidrogének (2-metilpentán, 3-metilpentán).



19. ábra

A n-hexán átalakulásának lehetséges utjai bifunkciós, egy- és többfémű platina katalizátorokon

F: féműs aktiv helyek

S: savas aktiv centrumok

MCP: metil-ciklopentán

[X]: többszörösen dehidrogénezett köztitermék

Kísérleti eredményeink egyértelműen arra utalnak, hogy az Sn-Pt/ Al_2O_3 katalizátorokban az ionos ón jelenléte ((Pt-Sn)B és (Sn-Pt)B típusú katalizátorok) a b. reakciót kezdeti lépését, azaz az $i-C_6$ szénhidrogének kialakulását gátolja. Ezért itt előtérbe kerül a c. út, azaz a monoolefinek konsekutív dehidrogénezése révén végbemenő benzolképződés. A krakk-termékek szelektivitás értékeiben mutatkozó nagy eltérések jelzik azt, hogy ezek képződésében milyen

sullyal bírnak a $C_6^=$, $i-C_6^=$, $i-C_6$, MCP, [x], $C_6^=$, [X] köztitermékek hidokrakk reakciói illetve hidrogenolizise.

A Pt-Sn fém-fém kölcsönhatás, amennyiben a hordozó savassága nem változik, a c) és az a) reakcióút egymáshoz viszonyított arányát változtatja meg. Idevonatkozó pontos megállapításokat csak igen kis konverzióértéknél mért adatok szolgáltatathatnak.

6. ÖSSZEFOGLALÁS

- 1) Koimpregnálás segítségével nem egyenletes (radiális) fémeloszlású Pt/Al₂O₃ katalizátorokat állítottam elő, melyeknek platina-mentes külső rétegét Sn, Re, Li bevitelével módosítottam.
- 2) Bizonyítottam, hogy az Sn-Pt/Al₂O₃ és Re-Pt/Al₂O₃ katalizátorok aktivitás növekedéséhez illetve az öregedés mértékének csökkenéséhez nem feltétlenül szükséges a két fém közötti kölcsönhatás biztosítása.
- 3) Új reakciót, a platinán adszorbeált hidrogén ön-alkilokkal végbemenő reakcióját alkalmaztam Sn-Pt kölcsönhatás kialakítására. Tanulmányoztam ezen reakció sajátosságait fémplatina poron és Pt/Al₂O₃ katalizátorokon.
Bizonyítottam, hogy a módszer alkalmas Sn-Pt/Al₂O₃ katalizátorok előállítására.
- 4) Az Al₂O₃ hordozó felületi OH csoportjai lítiummal történő módosításával, és azt követően SnCl₄ rögzítésével különböző Sn-Pt katalizátorokat állítottam elő, melyekben az ön ionos formában stabilizálódott.
- 5) Az előállított katalizátorokat n-hexán reakciójában vizsgáltam. Bizonyítottam, hogy a katalizátor előállítási módja jelentősen befolyásolja a katalizátor szelektivitását, öregedési és kokszképzési hajlamát.
- 6) A modellreakcióban kapott eredmények alapján feltételezhető, hogy az ipari Sn-Pt/Al₂O₃ katalizátorok kedvező tulajdonságai az ionos ön jelenlétéhez rendelhetők.

7. IRODALOMJEGYZÉK

1. J.P. BRUNELLE: Pure and Appl.Chem. 50, 1211 (1978)
2. A.A. CASTRO, O.A. SCELZA, E.R. BENVENUTO, G.T. BARONETTI, S.R. De MIGUEL, J.M. PAREIRA: Preparation of Catalysts III. Ed. G. Poncelet, P. Grange, P.A. Jacobs, Elsevier, Amsterdam, 1983, p. 47.
3. E.R. BECKER, T.A. NUTTAL: Preparation of Catalysts II. Ed. B. Delmon et al., Elsevier, Amsterdam, 1979, p. 159.
4. WANG JIANGUO, ZHANG JIAYU and PANG LI: Preparation of Catalysts III., Ed. G. Poncelet, P. Grange, P.A. Jacobs, Elsevier, Amsterdam, 1983, p. 57.
5. YEN-SHIN SHYR and W.R. ERNST: J.Catal. 63, 425 (1980)
6. Yu.I. YERMAKOV: Catal.Rev.Sci.Eng., 13(1), 77 (1976)
7. Yu.I. YERMAKOV, B.N. KUZNETSOV: J.Mol.Catal., 9, 13 (1980)
8. Yu.I. YERMAKOV, B.N. KUZNETSOV, V.A. ZAKHAROV: Studies in Surface Science and Catalysis 8., Catalysis by Supported Complexes, Elsevier, Amsterdam, 1981.
9. Yu.I. YERMAKOV: J.Mol.Catal., 21, 35 (1983)
10. A.Ya. YUFFA, G.V. LISICHKIN: Uszp.Khim., 47(8), 1414 (1978)
11. M. CZAKOVÁ, M. ČAPKA: J.Mol.Catal., 11, 313 (1981);
Z.M. MICHALSKA, M. ČAPKA, J. STOCH: J.Mol.Catal., 11, 323 (1981)
12. N.A. STEPANOV, V.M. SMIRNOV, S.I. KOLTISOV, V.B. ALESKOVSKII: Zh.Prikl.Khim., 50, 2567 (1977)
13. D.P. DAMYANOV, L.T. VLAEV: Preparation of Catalysts III. Ed.. G. Poncelet, P. Grange, P.A. Jacobs, Elsevier, Amsterdam, 1983, p. 101.

14. J.J. FRIPIAT, J. UYTTERHOEVEN: *J.Chem.Soc.*, 66, 80 (1962)
15. A.Ya. YUFFA, L.M. RYAZANOVA, G.M. GVOZDEVA, M.Yu. TUROVA:
Kinet.Katal., 22(6), 1465 (1981)
16. A.Ya. YUFFA, V.V. BERENTSVEIG, G.V. KUDRYAVTSEV, G.V. LISICHKIN:
Kinet.Katal., 22(6), 1469 (1981)
17. MARGITFALVI J., GÖBÖLÖS S., HEGEDÜS M., KERNNÉ TÁLAS E., BÁTHORY
J., FUYER T.-né: Eljárás ionos palládiumot tartalmazó hidrodеха-
logénező és hidrogénező katalizátorok előállítására. Szolgálati
találmány, MTA KKKI, 1983.
18. MARGITFALVI J., GÖBÖLÖS S., KERNNÉ TÁLAS E., HEGEDÜS M.: III.
Belga-Magyar Katalizis Kollokvium, Csopak, 1985.
19. J. MARGITFALVI, S. GÖBÖLÖS, M. HEGEDÜS, F. NAGY: *React.Kinet.*
Catal.Lett., 21(4), 541 (1982)
20. Yu.I. YERMAKOV, B.N. KUZNETSOV, A.N. STARISEV, P.A. ZHDAN,
A.P. SHEPELIN, V.I. ZAIKOVSKII, L.M. PLYASOVA and J.A. BURMIST-
ROV: *J.Mol.Catal.*, 11, 205 (1981)
21. D.G. BAILEY, S.H. LANGER: *Chem.Rev.*, 81(2), 110 (1981)
22. F.G. CIAPETTA, D.N. WALLANCE: *Catal.Rev.*, 5(1), 67 (1971)
23. M.E. KLUKSDAHL: US Patent, 3 415 737 (1968)
24. I.H. SINFELT: US Patent, 3 953 368 (1976)
25. B.F. 2 042 984 (1969; Ger.Offen. 2 027 296 (1970); U.S. Patent
3 577 474 (1971); U.S. Patent 3 692 501 (1972); Ger.Offen.
2 206 381 (1972); Ger.Offen. 2 153 891; Ger.Offen. 2 113 520
(1972); Ger.Offen. 2 222 250 (1972)
26. F.M. DAUTZENBERG, J.N. HELLE, P. BIOLEN and W.M.H. SACTLER:
J.Catal., 63, 119 (1980)
27. R. BACAUD, P. BUSSIÈRE, F. FIGUERAS: *J.Catal.*, 69, 399 (1981)

28. V.I. KUZNETSOV, E.N. YURCHENKO, A.S. BELYI, E.V. ZATOLOKINA, M.A. SMOLIKOV, V.K. DUPLYAKIN: *React.Kinet.Catal.Lett.*, 21, 419 (1982)
29. N.A. PAKHOMOV, R.A. BUYANOV, E.M. MOROZ, E.N. YURCHENKO, A.P. CHERNYSHEV, N.A. ZAITSEVA, G.R. KOTELNIKOV: *React.Kinet.Catal.Lett.*, 14, 329 (1980)
30. H. BERNDT, H. MEHNER, J. VÖLTER, W. MEISEL: *Z.Anorg.Allg.Chem.*, 429, 47 (1977)
31. H. VERBEEK, W.M.H. SACHTLER: *J.Catal.*, 42, 257 (1976)
32. R. BOUWMAN, P. BIOLEN: *Surf.Sci.*, 41, 348 (1974)
33. R.A. VanSANTEN, W.M.H. SACHTLER: *J.Catal.*, 33, 202 (1979)
34. Z. KARPÍŃSKI, J.K.A. CLARKE: *J.Chem.Soc.Faraday Trans II.* 71, 893 (1975)
35. R. BACAUD, P. BUSIERE, F. FIGUREAS, J.P. MATHIEU: *Preparation of Catalysts I.*, Ed. B. Delmon, P.A. Jacobs, G. Poncelet, Elsevier, Amsterdam, 1976, p. 509
36. A.C. MULLER, P.A. ENGELHARD, J.E. WEISANG: *J.Catal.*, 56, 65 (1979)
37. R. BURCH: *J.Catal.*, 71, 348 (1981)
38. S.R. ADKINS, B.H. DAVIS: *J.Catal.*, 89, 371 (1984)
39. R.J. BERTOLACINI, R.J. PELLET: *Catalyst Deactivation*, Ed. B. Delmon, G.F. Froment, Elsevier, Amsterdam, 1980, p. 73.
40. J. MARGITFALVI, S. GÖBÖLÖS, F. KWAYSSER, M. HEGEDŰS, F. NAGY and L. KOLTAI: *React.Kinet.Catal.Lett.*, 24, 315 (1984)
41. J. MARGITFALVI, S. SZABÓ, F. NAGY, S. GÖBÖLÖS, M. HEGEDŰS: *Preparation of Catalysts III.*, Ed. G. Poncelet, P. Grange, P.A. Jacobs, Elsevier, Amsterdam, 1983, p. 473.

42. J. MARGITFALVI, M. HEGEDÜS, S. GÖBÖLÖS, E. KERN-TÁLAS, P. SZEDLACSEK, S. SZABÓ, F. NAGY: 8th International Congress on Catalysis, Berlin(West) Jul. 2-6., 1984, Vol. 4, Verlag Chemie, Weinheim, 1984., p. 903.
43. P.B. WEISZ: Adv. in Catal., 13, 137 (1963)
44. R. BURCH, L.C. GARLA: J.Catal., 71, 360 (1981)
45. Z.A. SADYHOVA, N.V. NEKRASOV, V.R. GUREVICH and S.L. KIPERMAN: Kinet.Katal., 22, 396 (1981)
46. S.B. KOGAN, N.M. PODKLYETNOVA, O.M. ORANSKAYA, I.V. SEMENSKAYA and N.R. BURSIAK: Kinet.Katal., 22, 663 (1981)
47. Z. PAÁL and P. TETÉNYI: Acta Chimica, 58(1), 273 (1980)
48. Z. PAÁL: Adv. in Catal., 29, 273 (1980)
49. V. AMIR-EBRAHIMI, F.G. GAULT: J.Chem.Soc. Faraday Trans. I, 77, 1813 (1981)
50. Y. BARRON, G. MAIRE, J.M. MULLER, F.G. GAULT: J.Catal., 5, 428 (1966)
51. A.V. SKLYAROV, V.V. ROZANOV and M.U. KISLYUK: Kinet.Katal., 19, 416 (1978)
52. V.V. ROZANOV, A.V. SKLYAROV: Kinet.Katal., 19, 1533 (1978)
53. J. MARGITFALVI, P. SZEDLACSEK, M. HEGEDÜS and F. NAGY: React. Kinet.Catal.Lett., 24, 323 (1984)
54. J. MARGITFALVI, M. HEGEDÜS et al.: Acta Chimica, 111(4), 573 (1982)
55. A. SÁRKÁNY, H. LIESKE, T. SZILÁGYI, L. TÓTH: 8th International Congress on Catalysis, Berlin(West) Jul. 2-6., 1984., Vol. 2. Verlag Chemie, Weinheim, 1984., p. 613.
56. J. VÓLTER, G. LIETZ, M. UHLEMANN and M. HERMANN: J.Catal., 68, 42 (1981)

57. J. VÖLTER, H. LIESKE and G. LIETZ: *React.Kinet.Catal.Lett.*, 16, 87 (1981)
58. J. FREEL: *J.Catal.*, 25, 139 (1982)
59. SZEDLACSEK P.: n-Hexán reakciói Pt/Al₂O₃ katalizátorokon, Egyetemi doktori értekezés, 1986.
60. J. MARGITFALVI, P. SZEDLACSEK, M. HEGEDÜS, F. NAGY: *Applied.Catal.*, 15, 69 (1985)
61. Szerk. Chernyaev
Szintez kompleksznüh szoedjinyenyij metallovoj grupü
Izdatyelsztvo Nauka, Moszka, 1964, 94. o.
62. D.E. CLEGG, J.R. HALL: *Inorg. Syn.*, 10, 71 (1967)
63. O.M. IVANOVA, A.D. GEL'MAN: *Zh.Neorgan. Khim.*, 3(6), 1334 (1958)
64. I. FÖLDESI: *Acta Chimica*, 45, 237 (1965)
65. LENGYEL B., CSÁKVÁRI B.: Általános és szervetlen kémiai praktikum II., Tankönyvkiadó, Budapest, 1967., 337. o.
66. P.G. MENON, G.F. FROMENT: *J.Catal.*, 59, 138 (1979)
67. R. BURCH, L.C. GARLA: *J.Catal.*, 73, 20 (1982)
68. J. MARGITFALVI, S. GÖBÖLÖS, M. HEGEDÜS, P. SZEDLACSEK, F. NAGY: *Proc. Vth Intern. Symp. Heterogeneous Catalysis, Varna, 1983.*, Part I., 261.
69. MARGITFALVI J., KERNÉ-TÁLAS E., FUYER Tiborné: Eljárás kétfémes katalizátorokban a két fém elkülönítésére, rétegekben való felvitelére, Szolgálati találmány, 1984.
70. Z. SCHAY, K. MATUSEK and L. GUCZI: *Applied Catal.*, 10, 173 (1984)
71. I. BÖSZÖRMÉNYI, S. DOBOS, L. GUCZI, L. MARKÓ, K. LÁZÁR, W.M. REIFF, Z. SCHAY, L. TAKÁCS, A. VIZI-OROSZ: 8th International Congress on Catalysis, Berlin(West), Jul.2-6., 1984., Vol. 5. Verlag Chemie,

Weinheim, 1984., p. 183.

72. K.G. KOCHETIKHINA, G.A. DORMACHEV, G.A. RAZUVAEV: *Metody Poluch. Anal. Veshchestv. Osoboi Chist.*, 1970., 125.
73. R.P. JOHNSON, S.J.W. PRICE: *Can.J.Chem.*, 50, 51 (1972)
74. J.E. TAYLOR, T.S. MILAZZO: *J.Phys.Chem.*, 82, 49 (1978)
75. M. CHRISTIANSON, D. PRICE, R. WHITEHEAD: *J. Organomet.Chem.*, 102, 273 (1975)
76. E.S. SELIKHOVA, V.A. UMILIN: *Khim.Khim.Tekhnol.* 1969(1), 121
77. HEGEDŰS M.: *Platina katalizátorok hidrogénzorpciós tulajdonságainak vizsgálata termodeszorpciós módszerrel, Egyetemi doktori értekezés, 1981.*

Köszönetet mondok dr. Margitfalvi József csoportvezetőnek, aki munkámat irányította.

A II/11. csoport minden dolgozójának köszönöm az általuk nyújtott segítséget.

Köszönettel tartozom dr. Göbölös Sándornak, aki a katalizátor előállítás területén hasznos elméleti és gyakorlati tanácsaival segítette munkámat.

Köszönetemet fejezem ki Millián Lászlónénak a gyakorlati munkában nyújtott segítségéért.

Köszönet illeti dr. Hegedüs Mihályt a hosszú impulzus vizsgálatokért és dr. Koltai Lászlót az atomabszorpciós fémmeghatározásokért.