

C<sub>4</sub> és C<sub>8</sub> szénhidrogének átalakulása Mo<sub>2</sub>C és Re tartalmú  
katalizátorokon

PhD értekezés tézisei

Széchenyi Aleksandar

Témavezető:

Dr. Solymosi Frigyes

*Akadémikus*

MTA Reakciókinetikai Kutatócsoport

Szeged

2007

## Bevezetés

Napjaink egyik legnagyobb kihívása a környezetkímélő vegyipari eljárások kidolgozása és bevezetése. Ebben a heterogén katalízis jelentős szerepet játszik, ezért fontos a meglévő heterogén katalitikus eljárások jobb megismerése, valamint új eljárások, katalizátorok kidolgozása és előállítás.

A szénhidrogének kémiájával és katalitikus átalakításával foglalkozók tábora igen nagy, és a legtöbb folyamatot már alaposan megvizsgálták és leírták. Kis szénatomszámú olefineket a természetes források csak kis mennyiségben tartalmaznak. Mivel ezek értékes alapanyagok a műanyagiparban, az alkánok dehidrogénezése fontos vegyipari eljárás. A másik fontos eljárás a katalitikus reformálás, amely során nagyobb szénatomszámú, elágazó láncú és aromás vegyületeket nyerünk. Magas oktánszámú, elágazó láncú szénhidrogéneket elsősorban belsőégésű motorok üzemanyagaként hasznosítjuk. Az aromás vegyületek ilyen célú felhasználása azonban ma már csökken, mert alkalmazásuk jelentős környezetszennyező és egészségkárosító kockázattal jár, de emellett mégis nélkülözhetetlen kiindulási anyagok a további vegyipari szintezésekhez. Az aromások előállításának legújabb módszere a katalitikus reformálás. Erre a célra a zeolitok kiváló katalizátornak bizonyultak, rájuk alapozva számos eljárást dolgoztak ki. A kis szénatomszámú  $C_2$ - $C_4$  szénhidrogének aromatizálására szolgál az M2 forming, a Mobil vállalat fejlesztése, melynek katalizátora a H-ZSM-5, valamint a Cyclar eljárás, a UOP-BP fejlesztéseként, ahol katalizátorként galliummal adalékolt H-ZSM-5-öt használnak. A nagyobb szénláncú  $C_6$ - $C_8$  alkánokból a Chevron vállalat Aromax eljárásával gyártanak aromás vegyületeket, katalizátorként pedig nagy diszperzitású platinát használnak, báriummal ioncserélt L-zeoliton.

Miután felfedezték, hogy a  $Mo_2C/ZSM-5$  katalizátor képes aktiválni a metánt és azt kis konverzió mellett, nagy szelektivitással aromás vegyületekké,

főleg benzollá alakítani, több kutatócsoport is bekapcsolódott a Mo<sub>2</sub>C katalitikus szerepének és tulajdonságainak beható tanulmányozásába.

## **Célkitűzés**

Laboratóriumunkban a Mo<sub>2</sub>C tartalmú katalizátorok vizsgálata két irányban folyik: katalitikus hatásukat vizsgáljuk a szénhidrogének átalakításában, valamint a szénhidrogén fragmenteket tanulmányozzuk különböző elektronspektroszkópiai módszerekkel. A metán átalakításában kapott eredmények, további kutatásokat ösztönöztek, és más szénhidrogének aromatizációját is megvizsgáltuk ezen a katalizátoron. Megvizsgáltuk az etán, etilén és propán aromatizációját.

A dolgozatom célja, e munka folytatásaként, megvizsgálni és leírni a tiszta és hordozott Mo<sub>2</sub>C katalitikus hatását a C<sub>4</sub> és a C<sub>8</sub> szénhidrogének aromatizálásában. Külön figyelmet szentelünk a ZSM-5 összetételének hatására a Mo<sub>2</sub>C katalitikus teljesítményére, valamint az előállítás és az előkezelés hatásának feltérképezésére. Részletes méréseket végzünk a teljesen inaktív oxid hordozókra felvitt Mo<sub>2</sub>C katalizátorokon. Annak érdekében, hogy részletesebben megismerjük az aromás vegyületek keletkezésének mechanizmusát, megvizsgáljuk az 1-butén, izobutén és 1-oktén reakcióit azonos katalizátorokon, ami feltevésünk szerint az átmeneti termékek sorának első tagjai.

## **Alkalmazott módszerek**

A tiszta Mo<sub>2</sub>C-ot hőmérséklet programozott reakcióval állítottuk elő M.L.H. Green és munkatársai alapján MoO<sub>3</sub>-ból, 10% C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/H<sub>2</sub> gázkeverékkel. A MoO<sub>3</sub>-ot szobahőmérsékletről 900 K-re fűtöttük 1 K/perc felfűtési sebességgel. A MoO<sub>3</sub> tartalmú katalizátorokat impregnálással állítottuk elő. A hordozókat ammónium-heptamolibdát Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub> × 4H<sub>2</sub>O oldattal impregnáltuk, amit 863

K-en 5 óráig kalcináltunk. A  $\text{MoO}_3$ -t tartalmazó mintákat a tiszta  $\text{Mo}_2\text{C}$  esetében leírt módon karbidizáltuk etán/hidrogén eleggyel. A katalizátort XPS és FTIR módszerekkel jellemeztük.

Katalitikus reakciókat 1 atm nyomáson, állóágyas folyamatos áramlású rendszerben vizsgáltuk, amely 8 mm belsőátmérőjű kvarc csőből állt. A katalizátor tabletták törmelék formájában kerültek felhasználásra, amelyeknek átlagos mérete 1-2 mm volt. A reakciótermékeket gázkromatográfiásan elemeztük. Reakció során lerakódott szén mennyiségét és reaktivitását hőmérséklet programozott reakcióval (TPR) határoztuk meg.

## Új tudományos eredmények

Munkánk eredményeiből a következő, új tudományos eredményekre tudunk következtetni:

1. Ha  $\text{Mo}_2\text{C}$ -ot adunk a ZSM-5-höz, akkor a katalizátor katalitikus tulajdonságai jelentősen megváltoznak, ami a dehidrogénezési és aromatizációs készség növekedésében nyilvánul meg.
2. A reakciótermékek szelektivitásának nulla konverzióra történő extrapolálásával arra a következtetésre jutottunk, hogy az aromás vegyületek másodlagos reakciókban keletkeznek, az első lépésben keletkező telítetlen vegyületek továbbalakulásával.
3.  $\text{Mo}_2\text{C}$  aktívnak bizonyult a vizsgált szénhidrogének dehidrogénezésében és aromatizációjában abban az esetben is, amikor az önmagában teljesen inaktív  $\text{SiO}_2$ -ra vittük fel. Ezek a folyamatok feltehetően a  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$  Lewis savas centrumain játszódnak le.

4. A  $\text{Mo}_2\text{C}$  sokkal kisebb hatással volt az 1-butén és izobutén átalakulására a ZSM-5 mintákon, ami arra enged következtetni hogy a butil gyökök, amelyek a  $\text{Mo}_2\text{C}$  felületén keletkeztek felelősek a további aromás vegyületek keletkezésében.
5. A Re katalizálta a n-bután dehidrogénezését és aromizációját akkor is, ha a teljesen inaktív  $\text{SiO}_2$ -ra vittük fel.
6. A tiszta  $\text{Mo}_2\text{C}$  aktívnak bizonyult a n-oktán dehidrogénezési és dehidrociklizációs reakciókban. A termékek között oktén izomereket és magasabb hőmérsékleten aromás szénhidrogéneket találtunk. A fő aromás termék az o-xilol. Ezen felül etil-benzol, toluol és benzol is képződött. Megállapítottuk, hogy a reakció monofunkciós mechanizmus szerint játszódik le.
7. A  $\text{Mo}_2\text{C}$  katalitikus hatása jelentősen növekedett azokban az esetekben, amikor különböző hordozókra ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  és ZSM-5) vittük fel. Azt találtuk, hogy termékeloszlás jelentősen függ a hordozó minőségétől. A  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -on a  $\text{C}_8$  aromások a fő termékek, míg a  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ -on és a  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZSM-5}$ -ön ezen termékek hidrogenolízissel tovább alakulnak, benzol valamint toluol képződik belőlük.

## **Publikációs lista**

### **Az értekezés alapját képező közlemények:**

1. F. Solymosi, R. Németh, **A. Széchenyi**

Aromatization of n-butane over supported Mo<sub>2</sub>C catalyts

Catal. Lett. 82 (2002) 213.

Impakt faktor: 1,559

2. F. Solymosi, **A. Széchenyi**

Aromatization of n-butane and 1-butene over supported Mo<sub>2</sub>C catalyst

J.Catal. 223 (2004) 221.

Impakt faktor: 4,063

3. F. Solymosi, P. Tolmacsov, **A. Széchenyi**

Reactions of propane and n-butane on Re/ZSM catalyst

Stud. Surf. Sci. Catal. 147 (2004) 559.

4. F. Solymosi, **A. Széchenyi**

Aromatization of isobutane and isobutene over Mo<sub>2</sub>C/ZSM-5 catalyst

Appl. Catal. A 278 (2004) 111.

Impakt faktor: 2,378

5. **A. Széchenyi**, F. Solymosi

n-Octane aromatization on Mo<sub>2</sub>C-containing catalyts

Appl. Catal. A 306 (2006) 149.

Impakt faktor: 2,630

Az értekezés alapját képező közlemények összesített impakt faktora:

**10,630**

**Az értekezés anyagához közvetlenül nem kapcsolódó közlemények:**

6. M. Szekeres, **A. Széchenyi**, K. Stepan, T. Haraszti, I. Dékány  
Layer-by-layer self-assembly preparation of layered double  
hydroxide/polyelectrolyte nanofilms monitored by surface plasmon resonance  
spectroscopy  
Coll. Poly. Sci. 283 (2005) 937.

Impakt faktor: 1,263

7. **A. Széchenyi**, R. Barthos, F. Solymosi  
Aromatization of ethanol on Mo<sub>2</sub>C/ZSM catalysts  
Catal. Lett. 110 (2006) 85.

Impakt faktor: 1,772

8. R. Barthos, **A. Széchenyi**, F. Solymosi  
Decomposition and aromatization of ethanol on ZSM-based catalysts  
J. Phys. Chem. B 110 (2006) 21816.

Impakt faktor: 4,115

9. R. Barthos, **A. Széchenyi**, F. Solymosi  
The decomposition of ethanol over Mo<sub>2</sub>C/carbon catalysts  
Appl. Catal. A 327 (2007) 95.

10. **A. Széchenyi**, F. Solymosi  
Production of hydrogen in the decomposition of ethanol and methanol over  
unsupported Mo<sub>2</sub>C catalyst  
J. Phys. Chem. B 111 (2007) 9509.

A közlemények összesített impakt faktora:

**17,780**

## **Az értekezés anyagának bemutatása előadások és poszterek formájában**

1. F. Solymosi, **A. Széchenyi** and R. Németh

Aromatization of n-butane over supported Mo<sub>2</sub>C catalysts

18<sup>th</sup> North American Catalysis Society Meeting

Cancun, Mexico, 2003. június 1-6.

2. F. Solymosi, P. Tolmacsov, **A. Széchenyi**

Reaction of propane and n-butane on Re/ZSM-5 catalyst

7<sup>th</sup> Natural Gas Conversion Symposium

Dalian, Kína, 2004. június 6-10.

3. **A. Széchenyi**, F. Solymosi

C<sub>4</sub> szénhidrogének átalakulása Mo<sub>2</sub>C tartalmú hordozós katalizátorokon

Katalízis Munkabizottság és a Felületkémia és Nanoszerkezet Munkabizottság  
ülése

Szeged, 2005. május 19-20.

4. **A. Széchenyi**

Izobután és izobutén aromatzációja Mo<sub>2</sub>/ZSM-5 katalizátoron

Matematikai és Természettudományi Kuratórium, Fiatal kutatók meghallgatása

Budapest, 2005. június 10.

5. F. Solymosi, **A. Széchenyi**: Aromatization of isooctane on Mo<sub>2</sub>C catalysts

Catalytic Processing of Renewable Sources: Fuel, Energy, Chemicals

Athens-Crete, Görögország 2006 május 15-19.

6. **A. Széchenyi**, F. Solymosi: Aromatization of n-octane on Mo<sub>2</sub>C-containing  
catalysts

8<sup>th</sup> Pannonian International Symposium on Catalysis

Szeged, 2006, július 4-7.



## Társszerzői/ első szerzői lemondó nyilatkozatok

Alulírott nyilatkozom, hogy Széchenyi Aleksandar „C<sub>4</sub> és C<sub>8</sub> szénhidrogének átalakulása Mo<sub>2</sub>C és Re tartalmú katalizátorokon” című Ph.D. értekezését ismerem, a tézisekben foglalt tudományos eredményeket tudományos fokozat megszerzéséhez nem használtam fel, s tudomásul veszem, hogy azokat ilyen célból a jövőben sem használhatom fel. Kijelentem, hogy a tézisekben és az értekezésben szereplő és közösen publikált eredményekben Széchenyi Aleksandar szerepe meghatározó fontosságú volt.

Szeged, 2007. szeptember 12.

Dr. Solymosi Frigyes .....  
témavezető

Németh Róbert .....

Tolmacsov Péter .....