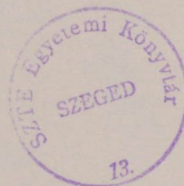


B3841

Ph.D. értekezés tézisei

NEM HAGYOMÁNYOS ELJÁRÁSOKKAL KÉSZÜLT
FÉMKATALIZÁTOROK JELLEMZÉSE

Varga Mónika



Témavezető:
Dr. Molnár Árpád

Szegedi Tudományegyetem
Szerves Kémiai Tanszék

Szeged
2002

I. BEVEZETÉS, CÉLKITŰZÉSEK

A modern heterogén katalitikus kutatások célja a már bevált, jól működő katalizátorok aktivitása, szelektivitása és szerkezete közötti összefüggések feltárása mellett új, hatékony katalizátorok kifejlesztése. Erre lehetőséget ad a technológiai eljárások folyamatos fejlődése, melynek köszönhetően sok esetben olyan különleges szerkezetű és kémiai tulajdonságú katalizátorok, vagy katalizátor alapanyagok állíthatók elő, mint pl. az amorf ötvözetek és a nanokristályos anyagok. Ezek szintézise a katalizátorok előállítására alkalmazott hagyományos módszerekkel – mint pl. az impregnálás, az együttlecsapás – többnyire nehezen, vagy egyáltalán nem valósítható meg.

Az ipar egyéb területein sikerrel alkalmazott gyorshűtéssel előállított amorf ötvözetek katalizátorként történő felhasználásáról az 1980-as években jelentek meg az első közlemények. Az amorf ötvözetek különleges, általában – a megfelelő összetételű kristályos ötvözetekkel összehasonlítva – nagy aktivitású és szelektivitású katalizátoroknak bizonyultak. Mivel a kezdeti vizsgálatok elsősorban az amorf ötvözetek katalitikus viselkedésére összpontosítottak, az ötvözetek különleges viselkedését a kutatók főként a felület – feltételezett – amorf állapotának tulajdonították. Később a felület és a tömbfázis jellemzésére irányuló vizsgálatok tisztázták, hogy a reakcióban részt vevő ötvözetek nem tekinthetők amorfnak, különleges szerkezetük a reakciókörülmények hatására átalakul. Ebből az észrevételből kiindulva, valamint azt figyelembe véve, hogy a legtöbb katalitikus alkalmazás során az amorf ötvözetek kis fajlagos felületüknek köszönhetően kis aktivitást mutattak, manapság az amorf ötvözeteket a katalízisben elsősorban mint katalizátor prekurzorokat vizsgálják és alkalmazzák.

Napjainkban az anyagtudományok területén egyre nagyobb érdeklődés övezi a mechanikailag aktivált folyamatokat. Mechanokémiai aktiválással – őrléssel –, azaz nem hagyományos energiaátvitellel nemcsak a szilárd anyagok morfológiája változtatható meg, hanem lehetőség nyílik arra is, hogy – a gyorshűtéshez hasonlóan – különleges tulajdonságú anyagokat állítsunk elő. Mivel a nagy energiájú őrlés szilárd fázisú reakciókat indukálhat, nemegyensúlyi fázisok kialakulását eredményezheti, ezért a módszerrel amorf ötvözetek és nanokristályos vegyületek nyerhetők. A mechanokémiai aktiválás előnye a gyorshűtéssel szemben, hogy nagy diszperzitású anyagok készíthetők por formájában.

A Szegedi Tudományegyetem Szerves Kémiai Tanszékén az elmúlt évtizedben jelentős kutatások folytak az amorf ötvözetek, mint katalizátorok vizsgálatára vonatkozóan. Ezekhez a kutatásokhoz kapcsolódva, részben ezek eredményeire támaszkodva kezdtük vizsgálni a gyorshűtéssel és mechanokémiai aktiválással előállított két és három komponensű Pd-tartalmú amorf ötvözetek és M–Mg, M/MgO (M = Cu, Pd) minták tulajdonságait. Elsődleges célunk az volt, hogy megállapítsuk, a gyorshűtés és a mechanokémiai aktiválás révén nyerhető különleges szerkezetű anyagok alkalmasak-e heterogén fázisú reakciók katalizátorának és ha igen, milyen összefüggések fedezhetők fel a katalizátorok szerkezete és működése között. Továbbá feladatul tűztük ki annak vizsgálatát, hogy a minták összetétele, a különböző, az irodalom alapján választott előkezelések hogyan befolyásolják a katalizátorok szerkezetét (tömbfázisát, felületét) és katalitikus tulajdonságait, valamint maguk a reakciók milyen változásokat indukálnak a vizsgált anyagok szerkezetében.

II. VIZSGÁLATI MÓDSZEREK

A különböző módszerekkel készült minták katalitikus viselkedését két eltérő típusú reakcióban tanulmányoztuk. Mivel közismerten a Pd biztosítja a legnagyobb szelektivitást a szén-szén többszörös kötések telítésekor, ezért a két és három komponensű Pd-tartalmú amorf ötvözeteket acetilének (fenilacetilén, pent-1-in, pent-2-in) és egy konjugált dién (ciklookta-1,3-dién) szelektív hidrogénezése során vizsgáltuk atmoszférikus nyomáson folyadékfázisban, valamint sztatikus cirkulációs rendszerben gázfázisban. Az M-Mg és M/MgO (M = Cu, Pd) minták fém- és báziscentrumokat tartalmaznak, ezért katalitikus viselkedésük tanulmányozásához a 4-metilpentán-2-ol (az irodalomban általánosan használt nevén: metil-izobutil-keton, MIBK) acetontól kiinduló egy lépésű szintézisét választottuk, amely bifunkciós katalizátort igényel: bázis- vagy savcentrumok szükségesek az aceton kondenzációjának előidézéséhez és fém katalizálja a szén-szén kettős kötés hidrogénezését. A reakciót folyamatos, átáramlásos reaktorban hajtottuk végre.

A katalizátorok jellemzéséhez különböző fizikai és kémiai módszereket vettünk igénybe. A katalizátorok tömbfázisában bekövetkező változásokat differenciális pásztázó kalorimetriával (differential scanning calorimetry, DSC) és röntgendiffrakcióval (X-ray diffraction, XRD) követtük, a felületet röntgenfotoelektron spektroszkópiával (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS), elektron mikroszkopos analízissel (electron microprobe analysis, EMPA) és optikai mikroszkóppal vizsgáltuk. A Pd-tartalmú ötvözetek hidrogénszorpciós tulajdonságait mikrokaloriméter segítségével tanulmányoztuk.

Az M-Mg és M/MgO (M = Cu, Pd) minták bázicitására az aceton kondenzációs reakciója és a 2-metil-3-butin-2-ol bomlási reakciója révén következtettünk. A Cu-tartalmú katalizátorok Cu⁰-felületének

meghatározásához a N_2O Cu-atomokon bekövetkező bomlási reakcióját használtuk, a minták redukciós tulajdonságainak feltérképezéséhez hőmérsékletprogramozott redukciót (temperature programmed reduction, TPR) alkalmaztunk. Kihasználva azt, hogy a Cu aktív az alkoholok dehidrogénezésében, a Cu-tartalmú minták hidrogénező/dehidrogénező képességét a propán-2-ol dehidrogénezési reakcióját felhasználva teszteltük.

III. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

1. A két és három komponensű Pd-tartalmú ötvözetek

1.1. Kimutattuk, hogy a gyorshűtéssel és mechanikai ötvözéssel előállított két és három komponensű Pd-tartalmú ötvözeteknél alkalmazott, az irodalom alapján választott két előkezelés, nevezetesen a HF-oldattal történő oldás és az oxidáció közül az előbbi módosította jelentősen a Pd mellett katalitikus szempontból inaktív komponensként cirkóniumot (és rezet) tartalmazó ötvözetek szerkezetét. A HF-oldat a Zr-tartalmú minták Zr/ZrO_x -tartalmának részleges eltávolításával durván barázdált, Raney-típusú, pórusos felületi réteggel rendelkező, az eredeti ötvözetekhez képest nagyobb fajlagos felületű Pd-katalizátorokat hozott létre.

1.2. Megállapítottuk, hogy mindkét előkezelés hatására megváltozott a $Pd_{25}Zr_{75}$ ötvözet hidrogénnel való kölcsönhatása. Különösen érdekes kinetika szerint játszódtott le az oxidált minta hidrogénszorpciója, amit a folyamat diffúzókontrollált voltának tulajdonítottunk. A két különböző módon kezelt ötvözet által felvett hidrogén mennyisége és a mikrokalorimetriás úton meghatározott integrális szorpciós entalpia értéke alapján arra következtettünk, hogy a Pd mellett a Zr is részt vett a szorpciós folyamatban.

- 1.3. Bizonyítottuk, hogy a HF-os oldás és az oxidáció az előkezelés időtartamától és az ötvözetek összetételétől függően a fenilacetilén folyadékfázisú hidrogénezése során eredeti állapotában inaktív vagy kis aktivitású ötvözetek aktivitásának növekedését eredményezte. A két előkezelést összehasonlítva valamennyi ötvözetből a HF-os oldás révén nyertük az aktívabb és szelektívebb katalizátorokat.
- 1.4. Megállapítottuk, hogy a HF-oldattal kezelt Pd-tartalmú ötvözetek egy konjugált dién, a cikloookta-1,3-dién folyadékfázisú telítése során is hatékony katalizátorok. A dién hidrogénfelvételének sebességében 1 mol hidrogén felvétele után észlelhető jelentős csökkenés alkalmassá teszi ezeket az ötvözeteket a megfelelő monoén szelektív szintézisére.
- 1.5. Megállapítottuk, hogy a HF-oldattal történő előkezelés révén a Zr-tartalmú ötvözetekből aktívabb katalizátorok nyerhetők, mint a Si-tartalmú ötvözetekből mind az acetilének, mind a diének telítését tekintve.
- 1.6. Kimutattuk, hogy terminális (pent-1-in) és internális (pent-2-in) alkinek gázfázisú telítése során a HF-oldattal kezelt $\text{Pd}_{25}\text{Zr}_{75}$ ötvözet aktívabb és nagyobb izomerizáló képességgel bír, mint a hasonló módon aktivált $\text{Pd}_{22}\text{Cu}_{10}\text{Zr}_{68}$ minta, amit az aktív centrumok Cu hatására bekövetkező felhígulásának tulajdonítottunk. A két pentin relatív adszorpciós koefficiensének meghatározásával igazoltuk, hogy a két acetilén adszorpciójának erőssége közötti különbség csökkenésével magyarázható, hogy a Pd–Zr ötvözetben tapasztaltakkal ellentétben a Pd–Cu–Zr katalizátoron a két acetilén közel hasonló sebességgel és szelektivitással telítődik.

2. Az M–Mg és M/MgO (M = Cu, Pd) porok

- 2.1. Kimutattuk, hogy a különböző mechanokémiai eljárásokkal, mechanikai ötvözéssel, őrléssel kiváltott magas hőmérsékletű szintézissel és a komponensek egyszerű őrlésével a MIBK egylépésű, gázfázisú szintézisében aktív és szelektív Cu-tartalmú katalizátorok állíthatók elő.
- 2.2. Megállapítottuk, hogy a mechanikai ötvözéssel és a őrléssel kiváltott magas hőmérsékletű szintézissel nyert Pd–Mg és Pd/MgO porok kizárólag oxidációs előkezelést követően tekinthetők hatékony katalizátornak a MIBK egylépésű szintézise során.
- 2.3. Kimutattuk, hogy a Cu/MgO porokkal ellentétben a Cu–Mg és a Pd–Mg ötvözetek, valamint a Pd/MgO minták tömbfázisa a kémiai reakciók hatására átalakul. A Cu–Mg ötvözetek esetén megállapítottuk, hogy nem a reakciókörülmények, hanem maguk a reagáló molekulák alakítják az ötvözetek szerkezetét.
- 2.4. Mintáink bázicitásának jellemzésére olyan módszert dolgoztunk ki, nevezetesen az acetone dimerizációjának vizsgálatát, amellyel lehetőség nyílt nemcsak a MgO-, hanem a Mg-tartalmú porok bázicitásának tanulmányozására is.
- 2.5. Kimutattuk, hogy a Cu-tartalmú katalizátorok stabil aktivitásának egyik feltétele az állandó Cu⁰-felület, ami a reakciókörülmények megfelelő megválasztásával esetenként biztosítható.
- 2.6. Kimutattuk, hogy a MIBK előállítás során tapasztalt termékszelektivitás a minták TPR segítségével azonosított, különböző típusú és eltérő mennyiségű redukálható Cu-tartalmával hozható

összefüggésbe. A 623 K körül redukálódó, nagy Cu-tartalmú porok esetén várható a legnagyobb szén–szén kettős kötést hidrogénező aktivitás. Ettől eltérően az 533 K környékén redukálható Cu-tartalom és a 623 K körül redukálódó kis Cu-tartalom nagy mennyiségű szén–oxigén kettős kötés hidrogénezésével keletkező termék kialakulásához vezet.

IV. TUDOMÁNYOS KÖZLEMÉNYEK

Az értekezés alapját képező közlemények

1. M. Varga, G. Mulas, G. Cocco, Á. Molnár: Effects of pretreatments on the structure of palladium-containing amorphous alloys followed by DSC.
J. Therm. Anal., 56, 305 (1999). **IF: 0,545**
2. G. Mulas, M. Varga, I. Bertóti, Á. Molnár, G. Cocco, J. Szépvölgyi: Cu₄₀Mg₆₀ and Cu–MgO powders prepared by ball-milling: characterization and catalytic tests.
Mater. Sci. Eng. A, 267, 193 (1999). **IF: 0,978**
3. Á. Molnár, M. Varga, G. Mulas, M. Mohai, I. Bertóti, A. Lovas, G. Cocco: Cu–Mg powders and ribbons: characterization and catalytic test reactions.
Mater. Sci. Eng. A, 304–306, 1078 (2001). **IF: 0,978**
4. M. Varga, G. Mulas, G. Cocco, Á. Molnár, A. Lovas: Binary and ternary amorphous palladium alloys: characterization, activity and selectivity in hydrogenation of dienes.
Mater. Sci. Eng. A, 304–306, 462 (2001). **IF: 0,978**
5. Á. Molnár, A. Sárkány, M. Varga: Hydrogenation of carbon–carbon multiple bonds: chemo-, regio- and stereo-selectivity.
J. Mol. Catal. A: Chem., 173, 185 (2001). **IF: 1,520**

6. G. Mulas, M. Varga, I. Bertóti, M. Mohai, Á. Molnár, G. Cocco: Characterization of Pd-Mg catalyst precursors prepared by ball milling and comparison with Cu-Mg.
J. Metastable Nanocryst. Mater., **11**, 57 (2001). **IF: 0,461**
7. M. Varga, Á. Molnár, G. Mulas, M. Mohai, I. Bertóti, G. Cocco: Cu-MgO samples prepared by mechanochemistry for catalytic application.
J. Catal., **206**, 71 (2002). **IF: 3,293**
8. M. Varga, Á. Molnár, M. Mohai, I. Bertóti, M. Janik-Czachor, A. Szummer: Selective hydrogenation of pentynes over PdZr and PdCuZr prepared from amorphous precursors.
Appl. Catal. A, **234**, 167 (2002). **IF: 2,258**
9. F. Berger, M. Varga, G. Mulas, Á. Molnár, I. Dékány: Surface characteristics and hydrogen sorption properties of Pd-Zr alloys.
Langmuir (közlésre elfogadva). **IF: 2,963**
Σ IF: 13,974

Az értekezés anyagához nem kapcsolódó közlemények

1. T. Katona, Á. Molnár, M. Varga, A. Lovas: Effect of hydrogen treatment on the structure and surface properties of Cu-Zr and Cu-Ti alloys.
Rapidly Quenched & Metastable Materials, Proc. 9th Int. Conference on Rapidly Quenched and Metastable Materials, Elsevier, Amsterdam, pp. 380-383, (1997).
2. M. Varga, B. Török, Á. Molnár: Thermal stability of heteropoly acids and characterization of the water content in the Keggin structure.
J. Therm. Anal., **53**, 207 (1998).
3. A. Szummer, M. Varga, M. Dolata, Á. Molnár, M. Janik-Czachor: Effect of electrochemical pretreatment on catalytic activity of Cu-Zr amorphous alloy.
Mater. Chem. Phys., **57**, 186 (1998).
4. A. Kudelski, M. Janik-Czachor, M. Varga, M. Dolata, J. Bukowska, Á. Molnár, A. Szummer: Effect of electrochemical pretreatment on SERS and catalytic activity of Cu-Zr amorphous alloys.
Appl. Catal. A, **181**, 123 (1999).

6. M. Janik-Czachor, A. Kudelski, M. Dolata, M. Varga, A. Szummer, J. Bukowska, Á. Molnár: Modification of surface activity of Cu-Zr amorphous alloys and Cu metal by electrochemical methods. *Mater. Sci. Eng. A*, 267, 227 (1999).

Előadások és poszterbemutatók

1. T. Katona, M. Varga, Á. Molnár, A. Lovas: Effect of hydrogen treatment on the structure and surface properties of Cu-Zr and Cu-Ti alloys.
9th International Conference on Rapidly Quenched and Metastable Materials, Bratislava, Slovakia, 1996. Book of Abstracts J.07, p. 417 (előadás).
2. Á. Molnár, M. Varga, A. Lovas: Selective hydrogenation of polyunsaturated molecules over Pd-Zr alloys.
4th International Symposium on Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals, Basel, Switzerland, 1996. Book of Abstracts, P27, p. 144 (poszter).
3. M. Varga, Á. Molnár, G. Mulas, G. Cocco, A. Lovas: Two- and three-component palladium-containing amorphous alloys in the selective semi-hydrogenation of acetylenes.
4th International Symposium on Electrochemical/Chemical Reactivity of Amorphous and Nanocrystalline Alloys, Dresden, Germany, 1997. Programme and Abstracts, P1 (poszter).
4. M. Varga, G. Mulas, G. Cocco, Á. Molnár: Effects of pretreatments on the structure of palladium alloy catalyst precursors followed by DSC.
ESTAC 7 - 7th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry, Balatonfüred, 1998. Book of Abstracts, p. 159 (poszter).
5. M. Varga, G. Mulas, Á. Molnár, V. Chikán, G. Cocco: One-step synthesis of methyl isobutyl ketone over Cu-MgO catalyst prepared by ball milling.
5th International Symposium on Electrochemical/Chemical Reactivity of Novel Materials, Sendai, Japan, 1998. Programme, p.3 (előadás).

6. Á. Molnár, M. Varga, G. Mulas, I. Bertóti, G. Cocco, J. Szépvölgyi, A. Lovas: Cu-Mg powders and ribbons: characterization and catalytic tests reactions.
10th International Conference on Rapidly Quenched and Metastable Materials, Bangalore, India, 1999. Abstracts A-063, p. 28 (előadás).
7. M. Varga, G. Mulas, G. Cocco, Á. Molnár, A. Lovas: Two- and three-component palladium-containing amorphous alloys: characterization, activity and selectivity in hydrogenation of dienes.
10th International Conference on Rapidly Quenched and Metastable Materials, Bangalore, India, 1999. Abstracts A-064, p. 29 (poszter).
8. M. Janik-Czachor, A. Kudelski, M. Dolata, M. Varga, A. Szummer, J. Bukowska, Á. Molnár: Electrochemical Modification of Cu-Zr Amorphous Alloys for Catalysts.
50th Meeting, International Society of Electrochemistry, Pavia, Italy, 1999. Abstract 57, Symposium 4 (előadás).
9. Á. Molnár, G. Mulas, M. Varga, M. Mohai, I. Bertóti, G. Cocco: Cu oxide–Mg oxide powders prepared by mechanochemical synthesis.
14th Int. Symposium on Reactivity of Solids, Budapest, 2000. Program and Abstracts, p. 114 (előadás).
10. Á. Molnár, G. Mulas, M. Varga, M. Mohai, I. Bertóti, G. Cocco: Characterization of palladium–magnesium alloys prepared by ball milling.
6th International Symposium on Electrochemical/Chemical Reactivity of Amorphous and Nanocrystalline Materials, Mont Tremblant, Canada, 2001. Program I-5 (előadás).

