Dimetil-karbonát szintézis vizsgálata különböző szén hordozós katalizátorokon

Doktori (Ph.D.) értekezés

Merza Gabriella

Témavezető:

Dr. Erdőhelyi András, professor emeritus

Környezettudományi Doktori Iskola

Természettudományi és Informatikai Kar
Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék
SZTE TTIK

Szeged

2015

Tartalomjegyzék

Tartalomjegyzék	- 2 -
Rövidítések jegyzéke	- 4 -
1. Bevezetés.....	- 5 -
2. Irodalmi áttekintés.....	- 7 -
3. Kísérleti rész.....	- 21 -
3.1 Katalizátorok előállítása	- 21 -
3.1.1 Fajlagos felület mérése	- 21 -
3.2 Módszerek.....	- 22 -
3.2.1 Katalitikus reakciók kivitelezése	- 22 -
3.2.2 Röntgen fotoelektron spektroszkópiás vizsgálatok (XPS)	- 23 -
3.2.3 Infravörös spektroszkópiás vizsgálatok (IR)	- 24 -
3.2.4 DMC hőmérséklet programozott deszorpciós vizsgálatok (TPD).....	- 24 -
3.2.5 NH ₃ és CO ₂ hőmérséklet programozott deszorpciós vizsgálatok (TPD) .	- 24 -
4. Célkitűzés.....	- 25 -
5. Eredmények és kiértékelésük	- 26 -
5.1 Többfalú szén nanocső hordozós katalizátorok vizsgálata	- 26 -
5.1.1 Metanol oxidatív karbonilezése.....	- 26 -
5.1.2 Metanol oxidációja	- 30 -
5.1.3 DMC katalitikus bontása	- 31 -
5.1.4 XP spektroszkópiás vizsgálatok	- 34 -
5.1.5 Infravörös spektroszkópiás vizsgálatok.....	- 40 -
5.1.6 DMC TPD	- 43 -
5.1.7 NH ₃ és CO ₂ TPD.....	- 45 -
5.2 Norit hordozós katalizátorok vizsgálata.....	- 47 -
5.2.1 Metanol oxidatív karbonilezése.....	- 47 -

5.2.2	DMC katalitikus bontása	- 53 -
5.2.3	XP spektroszkópiás vizsgálatok	- 57 -
5.2.4	Infravörös spektroszkópiás vizsgálatok	- 62 -
5.2.5	DMC TPD	- 66 -
5.2.6	NH ₃ és CO ₂ TPD.....	- 67 -
6.	Eredmények kiértékelése.....	- 70 -
7.	Összefoglalás.....	- 78 -
8.	Summary	- 82 -
	Köszönetnyilvánítás	- 86 -
	Irodalomjegyzék	- 87 -

Rövidítések jegyzéke

AC - Aktív szén

DMC - Dimetil-karbonát

DME - Dimetil-éter

DMM - Dimetoxi-metán

FA - Formaldehid

FWHM - Félértékszélesség

IR - Infravörös spektroszkóp

MF - Metil-formiát

MMC - Monometil-karbonát

MWCNT - Többfalú szén nanocső

TPD - Hőmérséklet programozott deszorpció

VOC - Illékony szerves vegyületek

XPS - Röntgen fotoelektron spektroszkóp

1. Bevezetés

A kémiai felfedezések, valamint az ezekből származó új technológiák és termékek bevezetésével a vegyipar meghatározó szerepe a társadalom szükségleteinek kielégítésében az elmúlt évtizedekben folyamatosan növekedett. Ennek ellenére az emberiség egy része negatívan értékeli a vegyipart, ami néhány szintetikus termék környezetre és/vagy egészségre káros hatása miatt alakulhatott ki.

A környezeti problémák forrását nem elég felderíteni és azokkal utólag foglalkozni, hanem törekedni kell olyan új vegyipari folyamatok és termékek kifejlesztésére, amelyek az egészségre és a környezetre nem lesznek károsak. A környezetbarát értékrend számos rutinszerűen használt vegyületet, módszert és technológiai megoldást elavulttá tesz, bár a célok elérése így gyakran számottevően nehezebb. A zöld kémia erre a problémára próbál megoldást találni úgy, hogy utat mutat a környezeti szempontból jobb megoldások kialakításához. A zöld kémia alapvetően a környezetszennyezés molekuláris megelőzése.

Az 1990-ben elfogadott amerikai szennyezés-megelőzési törvény a környezeti szennyezők forrásának csökkentésére helyezte a hangsúlyt. A megelőzési stratégia alapja hogy, ha egy szennyező anyag nem keletkezik, akkor az nem okozhat környezeti problémát sem. Az első zöld kémiai programot "Alternatív szintetikus utak" címmel 1991-ben indította el az Amerikai Környezeti Minisztérium, amelyet egy évvel később az Amerikai Tudományos Alap hasonló célú "Környezetbarát szintézisek és eljárások" nevű programjának meghirdetése követett. 1993-ban az Amerikai Környezeti Minisztérium hivatalos programjává vált a zöld kémia támogatása. Az Európai Közösségben először az 1993-ban Velencében megalakult konzorcium indított zöld kémiai programot. Ezt követően az Egyesült Királyságban a "Green Chemistry Network", majd Japánban a "Green and Sustainable Chemistry Network" kezdte meg működését. 2002-ben indult el az európai COST program zöld kémiai akciója. Napjainkban számos intézmény és szervezet foglalkozik világszinten az említett témával.

A zöld kémiát mint a kémiai termékek tervezését, termelését és felhasználását irányító elvek egységes alkalmazását definiálták [1], amelynek célja a környezetre veszélyes anyagok előállításnak és felhasználásának csökkentése vagy megszüntetése. Noha az alapelvek közül számos triviálisnak tűnik, együttes alkalmazásuk egy adott probléma megoldására gyakran megkívánja, hogy az alapoktól induljon egy új termék vagy folyamat

tervezése. Ennek következtében a zöld kémia az alapkutatások jelentőségére irányítja a figyelmet. Világszerte tapasztalható fejlődése annak a felismerésnek is köszönhető, amely szerint a környezetbarát és egészségre ártalmatlan termékek és technológiák bevezetése ugyan költséges, de emellett hosszú távon mégis gazdaságos.

Szinte minden reakcióban használunk olyan segédanyagokat, amelyek elősegítik a kémiai reakció lejátszódását vagy a termékek elválasztását, de nem lesznek részei a termékeknek. Ez különösen igaz az oldószerekre, amelyeknek lehetnek emberre és környezetre ártalmas tulajdonságaik. Egy másik gyakori probléma, hogy egy új, látszólag egészségre és környezetre látszólag nem káros segédanyag esetleges mellékhatása lehet, hogy csak évek, évtizedek múlva jelentkezik.

Az emberiség legfontosabb célja az, hogy a civilizáció folyamatos fejlődése mellett az emberek életminősége is javuljon. A fenntartható civilizáció fontosabb megoldandó problémái között fontos szerepet játszik a környezetszennyezés lokális és globális csökkentése az energiatermelésben és a vegyiparban egyaránt. A zöld kémia e célok eléréséhez ad irányelveket, és segít hosszú távon, gazdaságosan alkalmazható (azaz fenntartható) anyagok és eljárások tervezésében.

A dimetil-karbonátot (DMC) elhanyagolható ökotoxicitása, alacsony bioakkumulációja, gyors elbomlása miatt környezetbarát vegyi anyagként tartják számon, de előállításánál során korábban veszélyes anyagok keletkeztek és/ vagy nem volt gazdaságos. Sokrétű felhasználási lehetősége miatt előállítására ipari méretű igény jelentkezik. Ennek a problémának a megoldására végzett kísérletsorozatot kutatócsoportunk, amelyben a dimetil-karbonát szintézist vizsgálta különböző szén hordozós katalizátorokon.

A DMC-t zöld reagensként tartják számon. Alkalmazása számos lehetőséget biztosít például mérgező anyagok használatának helyettesítésére. A DMC-t molekuláris szerkezete fontos karbonilező reagenssé teszi, mivel aktív metil, karbonil és metoxi csoportokat tartalmaz. A DMC oxigénben gazdag (53 m/m%), így például oxigéntartalmú adalékként használható benzinben teljesítményjavítás és károsanyag-kibocsátás csökkentés érdekében. A DMC gyártási folyamatok és alkalmazások fejlesztésének fontosságáról tanúskodik az utóbbi évtizedben az irodalmi és a szabadalmi referenciák számbeli növekedése is. A környezetbarát feltételeknek megfelelő előállítási folyamat kialakítása azonban még mindig problémát jelent.

2. Irodalmi áttekintés

Az elmúlt évtizedekben a nyilvánosság egyre nagyobb figyelmet fordít a vegyi anyagok környezeti hatásainak vizsgálatára. A vegyipar az egyik olyan gazdasági ág, amelyeknek tevékenysége során veszélyes anyagok keletkezhetnek, környezeti problémákat előidézve. A világ az utóbbi években nagy hangsúlyt fektet a környezetre veszélyes anyagok keletkezésének felszámolására. Az iparág egésze csökkentette a károsanyag kibocsátását a XX-XXI. század során, azonban továbbra is léteznek olyan eljárások, amelyek környezeti szempontokból újra értékelést, újra tervezést igényelnek. Túl sok energiát fordítunk a melléktermékek ártalmatlanítására, kezelésére vagy átalakítására. A veszélyes vegyi anyagokat felhasználó eljárások során szigorú biztonsági előírásokat kell betartani. Nagy mennyiségű oldószert alkalmazó eljárások folyamán sok energiát kell az oldószer tisztítására és újrahasznosítására fordítani. A vonatkozó jogszabályok folyamatosan szigorodnak, ami előnyös ugyan a környezeti hatások szempontjából, de nagy anyagi terhet ró többek között az iparra. A probléma forrásának felszámolására tisztább kémiai folyamatok megtervezése adhat lehetőséget, innovatív és környezetbarát megoldásokkal, amelyre például a zöld kémia kínál kiváló lehetőségeket [2].

A zöld előállítási folyamatok főbb céljai a következők [3]:

- a hulladék kialakulásának minimalizálása,
- mérgező és veszélyes szerek valamint segédanyagok használatának kerülése,
- a termékek könnyű biológiai lebonthatósága,
- öko-kompatibilis anyagok használata,
- energiaigény csökkentése,
- megújuló anyagok használata,
- inkább katalizátor alkalmazása, mint reagenseké sztöchiometrikus mennyiségben.

A dimetil-karbonát környezetbarát anyag, amelyre a zöld jellemzők legtöbbje igaz, így az előállítási és a felhasználási lehetősége iránt már a XX. század során érdeklődést mutattak. Az egyre növekvő figyelem kedvező tulajdonságainak köszönhető. Nem halmozódik fel a szervezetben és biológiai úton könnyen lebontható [4]. Nem mérgező, az egyre fejlődő előállítási folyamatok ma már kerülik a foszgén használatát és szervesen sok sem keletkeznek melléktermékként. A DMC-nak nincs irritáló vagy mutagén hatása. Ezen

tulajdonságainak köszönhetően könnyen kezelhető különleges biztonsági feltételek nélkül [5] [6] [7].

Sokoldalúan felhasználható, a kísérleti körülményektől függően irányítható kémiai reaktivitása kétféle szén centrumának köszönhetően nukleofil reagens jelenlétében működhet metoxi-karbonilező vagy metilező szerként is eltérő reakcióhőmérsékleteken. Elsősorban metoxi-karbonilező szerként viselkedik, ahol a nukleofil reagens a DMC karbonil csoportjának szénével reagál, így például foszgén helyettesítésére alkalmas. Magasabb hőmérsékleten (433 K) metilező szerként viselkedik, ahol a nukleofil reagens a DMC metil csoportjával reagál. Mivel mind a metilációs mind a metoxi karbonilezési reakció közben metoxi csoport (CH_3O^-) keletkezik, mindkét reakció kivitelezhető bázis jelenlétében. Így a melléktermékek, például a szervetlen sók keletkezése elkerülhető, valamint a kapcsolódó elhelyezési és ártalmatlanítási problémák is megszűnnek. A reakció alatt keletkezett metanol közvetlenül újrahasznosítható a DMC előállítására [5] [8] [9].

Aromás polikarbonátok foszgénmentes előállítása jól kivitelezhető DMC felhasználásával [10]:

Ez a folyamat egyidejűleg mellőzi a foszgén használatát reaktánsként, a metilén-kloridot oldószerként, és a nátrium-klorid képződését a hagyományos előállítási móddal szemben, megfelelő irányutatót adva a zöld kémiának [9] [5].

Az előállítási folyamat köztterméke a difenil-karbonát (DPC), amely a DMC és fenol között lezajló átészterező-diszproporcionálási folyamat eredménye [7]:

Az izocianát foszgénmentes előállítása a megfelelő karbamát termolízisén keresztül történik. Karbamát szintézisére számos eljárás létezik. Ezek közül a DMC vagy DPC reakciója alifás aminokkal egy igen hatékony módszer [7] [11].

Acetát-észterek és ketonok helyettesítésére is alkalmazható a DMC, mivel oldószerként is kiválóan viselkedik. Vízmentes elektrolit komponensként egyre inkább használják lítium akkumulátorokban. További példa habosító anyagként való alkalmazása poliuretán habban [5] [10].

Az elmúlt években a járművek károsanyag kibocsátásnak csökkentése kapcsán is felmerült a DMC alkalmazása. Ez annak köszönhető, hogy kiemelkedően magas a DMC molekula oxigén tartalma (53,3 m/m%) valamint kiváló az elegyedési hajlama. A DMC esetleges felhasználása az üzemanyagokban a légkörre kifejtett hatásának tanulmányozásához is hozzájárult. Bebizonyosodott, hogy a fotokémiai ózontermelő tulajdonága (POCP) elhanyagolható a hagyományos üzemanyag adalékokkal szemben. Ilyen jellegű alkalmazása környezetvédelmi szempontból is biztonságos lenne, valójában a DMC igen alacsony POCP tulajdonságú anyag az oxigéntartalmú illékony szerves vegyületek között [12] [10].

Azokat a vegyi folyamatokat, amelyek a környezetre nézve nagy terhelést jelentenek, célszerű módosítani vagy környezetkímélőbb folyamatokkal helyettesíteni. A nagy mennyiségű melléktermék keletkezésével járó folyamatok szelektív reakciók használatával kiválthatóak. A megfelelő előállítási mód kiválasztása során a fő szempont nem csak a kívánt termék előállítása, hanem a környezetbarát megközelítés is fontos. Ebben a tekintetben a megfelelő szelektív reakció mellett az alkalmas katalizátor megválasztásának is nagy jelentősége van [13].

Az 1980-as évekig a DMC előállításának alapja a mérgező és veszélyes foszgén volt [10] [14]. A reakciót két lépésben kiviteleztek, amely során a foszgént reagáltatták metanollal, metil-(klór-formiát) köztiterméken keresztül képződött a DMC [6]:

A reakció 273 K-en vízmentes oldószerben piridin vagy szervesetlen bázis felesleg mellett ment végbe azért, hogy a reakcióegyensúlyt a DMC szintézis felé tolják el. Ezzel az előállítási folyamattal ugyan magas DMC hozamot értek el, a foszgén mint reagens valamint a nagy mennyiségű piridin semlegesítése és a keletkező NaCl eltávolításának

szükségessége azonban erőteljesen szabályozott és drága szintézis utáni tisztítási folyamatokat igényelt.

Az Enichem által kifejlesztett folyadék fázisú metanol oxi-karbonilezése már egy katalitikus előállítási mód [15], amely a következő egyenleten alapszik:

A módszer egy olyan iparosított folyamatra épült, amely a CuCl katalitikus tulajdonságait használta ki a reakcióban. A módszer azonban fokozatosan háttérbe szorult. A termékek elválasztása a katalizátortól valamint a reakció közben keletkező HCl problémát jelentett [16].

Gáz fázisú DMC előállítására fejlesztették ki a metil-nitrit karbonilezési eljárást [17]. Az első lépésben a metil-nitritet állították elő [7]:

A következő lépéshez a rendszerből eltávolították a vizet, így a DMC szintézis teljesen vízmentes közegben mehetett végbe. A második lépés a metil-nitrit és a szénmonoxid gőzfázisú katalitikus reakciója volt, amelyhez aktív szén hordozós PdCl₂ katalizátort használtak:

Az eljárás előnye, hogy külön kezeli a vizet, a metanolt és a DMC-ot, ami más előállítási módszereknél általában elválasztási problémákat okozott, a három termék között kialakuló azeotróp egyensúly miatt. Az eljárás kialakítása során több katalizátort teszteltek, mint például a fentiekben említett CuCl-ot, amely azonban alacsony aktivitást mutatott [18]. Többféle hordozó hatását is nyomon követték a reakció folyamán. A kapott eredmények alapján az aktív szén hordozó bizonyult katalitikusan a legaktívabbnak, specifikus fajlagos felülete és porózus jellege nagyban megnövelte a teljesítményt. Megállapították, hogy a katalizátor sav-bázis karaktere fontos szerepet játszott a folyamat során.

A DMC direkt szintézise CO₂-ot használ szénforrásként. Az eljárás egyidejűleg célozza meg a környezetvédelmi és a hatékony kémiai szintézis feltételeinek elérését. Előnye nem csak az, hogy csökkenti a légkörbe kibocsátott CO₂ mennyiségét, és az ebből eredő környezetvédelmi problémákat, hanem igen olcsó és könnyen elérhető alapanyag is.

A DMC direkt szintézisét (CO₂ és metanol reakciója) már az 1980-as évek óta tanulmányozzák [19]:

Az eljárásban rejlő lehetőségek ellenére a CO₂ aktiválása nehézségekkel járt termodinamikai stabilitásának és kinetikus inertségének köszönhetően. A katalizátor esetleges bomlásából származó káros anyagok valamint a karbonát hidrolízise is hátrányosan befolyásolhatják a reakciót. Külön kutatási terület alakult ki a problémák megoldására, vizsgálva a különböző katalizátorokat, dehidratáló szereket, reakciókörülményeket és kivitelezési lehetőségeket. A termodinamikai korlátok feloldására megoldást jelent például a reakcióegyensúly eltolása a nyomás növelésével, hatékony vízelvonó szerek használatával valamint a megfelelő katalizátorok kifejlesztésével. Széles körben vizsgálták a katalizátorok alkalmasságát. K₂CO₃ [20], ZrO₂ [21] [22], H₃PW₁₂O₄-ZrO₂ [23]) katalizátorok alkalmazása esetén a DMC képződési sebessége alacsony volt, még szuperkritikus körülmények vagy adalékanyagok használata mellett is. CeO₂-ot [24] [25], SiO₂ és VSO (V₂O₅-SiO₂) hordozós Cu-(Ni, V, O) és Cu-Ni rendszereket [26] [27] valamint különböző szerkezetű aktív szén hordozós Cu-Ni kétfémes rendszereket [28] [29] [30] is tanulmányoztak.

A szén-dioxid reagál a metanollal bázikus jellegű katalizátor (K₂CO₃, K₃PO₄) és metil-jodid promóter jelenlétében [20], amely során dimetil-karbonát keletkezik nagy nyomású rendszerben. Megfigyelések alapján a katalizátor bázicitása a meghatározó a folyamat során, a karbonát ionokkal szemben. A szerves bázisok hatékonysága rávilágított arra a tényre, hogy a karbonát sók közötti reaktivitásbeli differencia a különböző méretű alkálifém-ionok által indukált eltérő bázikusságnak tulajdonítható. A reakció útvonalát, amely magában foglalja a metanol aktiválását, a szén-dioxid beékelődését és a dimetil-karbonát képződését, a következőképpen írták le [20]:

A DMC előállítása metanol és CO₂ reakciójával ZrO₂ katalizátoron nagy szelektivitással kivitelezhető. A DMC képződési sebességét nagyban befolyásolta az előállítási folyamat

során változtatott paraméterek miatt kialakuló különböző ZrO_2 szerkezet. A katalitikus aktivitást a ZrO_2 felületen lévő sav-bázis helyekkel hozták összefüggésbe az NH_3 és a CO_2 TPD eredmények alapján. Az előállítási folyamat gyenge pontja az, hogy a konverzió mértékét korlátozza az érzékeny reakcióegyensúly. A rendszerben a reakció folyamán keletkező víz eltávolításával (például trimetil-ortoformiát alkalmazásával) azonban az eredmény pozitív irányba befolyásolható [21].

Vizsgálták a reakciót $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_4\text{-ZrO}_2$ katalizátoron is. A katalizátor előállítása során alkalmazott kezelések a kompozit elsődleges Keggin szerkezetét nem befolyásolták, a kompozit egyaránt tartalmazott Brönsted és Lewis savas helyeket. A DMC direkt szintézise leginkább a CO_2 nyomástól függött. A Brönsted savas helyeket a kompozitban a metanol aktiválásához, a ZrO_2 hordozó hatását pedig a katalitikus aktivitás erősítéséhez rendelték [23].

A különböző fémek, mint például ZrO_2 [21], $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ [31] alkalmazásának célja hatékony katalitikus rendszerek kiépítése volt. A fő probléma ezekben az esetekben a viszonylag kis fajlagos felület, a magas beszerzési költség, az alacsony katalitikus aktivitás vagy a rövid élettartam volt.

A DMC direkt szintézisében használt különböző CeO_2 katalizátorok vizsgálata rámutatott, hogy az aktív hely a reakció szempontjából egy stabil kristály felület, mint például a CeO_2 (111) [25]. A Ce(IV) használata esetében a katalizátor élettartamának és stabilitásának vizsgálata során a dezaktiválódást kiváltó oknak a Ce redukálódást és a felület módosulását tartották. A különböző fémek eltérő stabilizációs hatást gyakoroltak a Ce katalizátor aktivitására. Az Al adalékolás stabilizálta a katalizátort és többször használatát tette lehetővé dezaktiválódás nélkül, akár több cikluson keresztül is. A részecskék méreteloszlása is meghatározó volt, 15-60 nm között a legaktívabbak, míg a mikrométeres méretű részecskék már sokkal kevésbé azok [24].

Új V-O-Si kötés jött létre, amikor V_2O_5 -ot vittek fel SiO_2 -ra. A V_2O_5 kristályszerkezet változatlan maradt a VSO felületen, de megváltozott, amikor a CuO-NiO/VSO -ot redukálták Cu-Ni/VSO -dá. A metanol és CO_2 a katalizátorra adszorbeáltatva aktiválódott a DRIFT spektrumok alapján. A katalizátorok kristályossága kismértékben ugyan, de befolyásolta a DMC szintézist. A reakcióhőmérséklet növelésével nagyobb lett a CH_3OH

konverzió, azonban 413 K felett a DMC kitermelés csökkeni kezdett. A DMC szelektivitása csökkent 400 K felett a DMC bomlásának köszönhetően [27].

Bian és munkatársai a DMC direkt szintézisének vizsgálata során többféle aktív szén hordozós Cu-Ni katalizátor alkalmasságát tesztelték: többfalú szén nanocső (MWCNT) hordozós [28], hőkezelt grafithordozós (TEG) [29], grafén alapú nanolap (GNS) [30], vanádium adalékolt aktív szén (AC) [32], AC kompozit [33], grafit nanokompozit [34] rendszereket vizsgáltak. A jó katalitikus aktivitást a fém réz és nikkel szinergikus hatásának, a Cu-Ni ötvözet CH_3OH és CO_2 aktiválására gyakorolt hatásának, a fém részecskék megfelelő felületi eloszlásának valamint a szén hordozók sajátos jellemzőinek (mint például speciális morfológiájuk, mikro- és mezoporózusos szerkezetük, változó pórusméret eloszlásuk) tulajdonították.

Az MWCNT hordozós Cu-Ni kétfémes katalizátort optimális reakciókörülmények között (393 K és 1,2 MPa) igen hatékony katalizátornak találták. A metanol legmagasabb konverziója több mint 4,3%, a DMC szelektivitása 85% körüli volt [28].

A CuCl_2/AC katalizátor esetében Cu^0 , Cu^+ és Cu^{2+} egyszerre voltak jelen a felületen a DMC direkt szintézisben, amelyeket a DMC képződés aktív centrumaiként határoztak meg. A katalizátor kalcinálása maximalizálta a Cu^+ és Cu^{2+} mennyiségét a mintán, így a CuCl_2/AC katalizátor aktivitását is [35].

A DMC előállítására kialakított ipari méretű technológiák több hátránya ismert. Az Enichem által kifejlesztett folyamatban, a nagy mennyiségű réz(I)-klorid sósav képződéséhez vezet. A metil-nitrit karbonilezési folyamat gazdaságosabbnak tűnik. Bár nem termelődik nagy mennyiségű CO_2 és nagyobb a DMC hozam, viszont a folyamat biztonsági problémákat vet fel. A $\text{Pd}/\text{NO}/\text{O}_2$ keverék használata robbanásveszélyes, a metil-nitrit pedig erősen toxikus. Ha a koncentrációja meghaladja az 50 ppm-t, okozhat hányingert és eszméletvesztést, a metil-nitrit mérgezőbb a szén-monoxidnál. A DMC direkt szintézise során elért eredmények figyelemre méltóak, mégis a CO_2 termodinamikai stabilitásából és kinetikus inertségéből fakadó korlátok feloldása nagy energia befektetést igényel [31].

A hátrányok miatt a gőzfázisú metanol oxidatív karbonilezése felé fordultak a kutatások, amely közvetlenül származtatható a folyadék fázisú Enichem módszerből:

A folyamat során dimetil-éter (DME), metil-formiát (MF) és dimetoxi-metán (DMM) képződik az alábbi egyenletek szerint [36]:

A metanolt párologtató kamrán keresztül injektálták álló ágyas reaktorra a szén-monoxiddal és az oxigénnel egyetemben. A reakciót rendszerint 373-403 K közötti hőmérsékleten, nyomás alatt (10-30 bar) kivitelezték. Az állandó hőmérséklet tartása fontos tényező, mivel a szén-monoxid nem-katalitikus oxidációja is végbe mehet magasabb hőmérsékleteken.

A katalizátor a reaktor belsejében található általában, amely valamilyen hordozóra (aktív szén, zeolit, stb.) felvitt aktív fázis. Sokféle katalizátor alkalmasságát vizsgálták és szabadalmaztatták erre a reakcióra [37] [38] [39].

Például Zheng munkája nyomán a $\text{CuCl}_2/\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ ígéretes katalizátorként viselkedett a metanol oxidatív karbonilezése során, figyelemre méltó eredményeket ért el a DMC szelektivitást és metanol konverziót tekintve [40].

A $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ hordozós CuCl is kiváló katalitikus aktivitást mutatott ebben a reakcióban. A klaszter modelleken végzett kvantumkémiai számítások azt jelezték, hogy a CuCl molekulák és a Si-O-Ti kötések között létrejött kölcsönhatások viszonylag erősen kötött O-komplexek képződéséhez vezettek. Ezekben a Si-O-Ti kötésekben az összekötő oxigénatomok elektrondonorként funkcionálnak a CuCl központi réz ionja számára [41].

Sokféle hordozó leírása megtalálható az irodalomban, amelyek között a zeolitok kiemelkedő szerepet kapnak a DMC szintézisben. Kiváló kationcserélő tulajdonságuk előnyös a katalitikus reakciók során. Felhasználásuk igen elterjedt, többek között rézioncserélt zeolitokat sikeresen alkalmaztak katalizátorként nitrogén-oxid szelektív redukciójára [42] [43], gázolaj kéntelenítésére [44] vagy akár adszorbensként is [45]. Csak a XXI. században vált azonban jellemzővé a rézioncserélt zeolitok használata DMC szintézis során.

1996-ban King írta le elsőként, hogy a réz-ioncserélt Y zeolit savas formája (HY-nak nevezte) aktív katalizátora a gőzfázisú metanol oxidatív karbonilezésének 403 K-en. Tapasztalatai szerint a Cu(I)Y nagyobb hatásfokot és kisebb dezaktiválódást mutatott, mint a szén hordozós CuCl₂ katalizátor. Ezzel szemben az ioncserélt Cu(II)Y nagyon alacsony aktivitású volt ugyanebben a reakcióban [46].

King munkája nyomán a zeolit hordozós katalizátorok használata igen gyakorivá vált. Richter és társai Y zeolit hordozós réz katalizátort sikeresen alkalmaztak DMC előállítására. Metanol oxidatív karbonilezése során 413-443 K hőmérséklet tartományban 70-75%-os DMC szelektivitást értek el, 5-12%-os metanol konverzió mellett nagy nyomáson (0,4-1,6 MPa) [47] [48].

Nam és munkatársai egy új reakció rendszert alkalmaztak Cu-alapú katalizátor jelenlétében. Számos hordozó alkalmasságát vizsgálták, azonban az Y zeolit mutatta a legjobb katalitikus eredményeket. A promóterek hatását is tanulmányozták, végezetül a következő sorrendet állították fel az aktivitások alapján [49]:

A Cu⁺X és Cu⁺ZSM-5 zeolit hordozós katalizátorokon végzett kísérletek szerint a katalizátor felületén végbemenő erős CO adszorpció nem függ össze a megnövekedett DMC hozammal. Anderson és Root szerint a képződési sebesség meghatározó eleme a szintézis során a gáz fázisú CO reakciója a felületi metoxi csoportokkal [50] [51].

Metanol oxidatív karbonilezését Cu-ZSM-5 katalizátoron Bell és munkatársai is vizsgálták. A DMC szintézis során két féle réz kationt határoztak meg a katalizátor felületén. Az egyiket metanol borította, a másikon CO és metanol együttesen adszorbeálódott. Megállapították, hogy a CO jelenléte mindenképp szükséges a DMC kialakulásához [52].

A Cu Y zeolit katalizátoron az erősen diszpergált CuCl és az ioncserélt Cu⁺ is aktívnak bizonyult a DMC szintézis során. A CuCl és a CuCl₂ párhuzamosan jelen volt a katalizátor külső felületén, amíg az Y zeolit belső szerkezete ioncserélt Cu⁺-t vagy kis mennyiségű adszorbeált CuCl-ot tartalmazott [53].

Újabban széntartalmú anyagokat használnak hordozóként katalitikus reakciókban kiváló szerkezeti, mechanikai, kémiai, egyedi elektromos vezetőképességi tulajdonságaik miatt [54]. A heterogén katalízisben már régóta alkalmaznak szén hordozós katalizátorokat [55].

Számos szén fajtát használtak erre a célra, például: aktív szenet, aktivált szénszálat, grafitot, kormot, grafit vegyületeket és a szén nanocsöveket [55] [56] [57] [58].

Norit típusú aktív szenet használva hordozóként többféle katalitikus reakciót sikeresen hajtottak végre korábban is. Solymosi és munkatársai Mo_2C /Norit katalizátoron vizsgálta a metanol bomlását és a gőz reformálását [59], az etanol bomlását [60] valamint a dimetil-éter (DME) bomlását és gőzreformálását [61]. Marban és munkatársai Norit hordozós Rh katalizátoron vizsgálták a metanol bomlást [62], Tolmacsov és munkatársai Pt/Norit katalizátoron tanulmányozták a metanol bomlását és gőz reformálását [63].

Az aktív szén különböző fajtái egyre gyakrabban használt hordozók a gőzfázisú metanol oxidatív karbonilezésében is, főként a Cu katalizátorok esetében.

A CuCl/AC katalizátor a metanol oxidatív karbonilezése során nagy aktivitást mutatott. A kutatások alapján egyértelművé vált, hogy a CuCl_3^{2-} felületi formák a reakció közben a Cu^0 irányba tolódtak. A réz-klorid aktív volt a DMC előállításában [64].

Az aktív szén hordozós CuCl_2 katalizátoron optimális körülmények között (7 m/m% Cu tartalom, 673 K kalcinálási hőmérséklet, 12 MPa nyomás és 393 K reakcióhőmérséklet 1 g katalizátort használva) a DMC képződési sebessége elérte a 4,77 mmol/órát. A DMC képződési sebessége összefüggésben állt a Cl/Cu aránnyal. A felületen a réz-klorid és a metanol reakciójából egy Cu-Cl-OH forma keletkezett, amely réz-oxikloriddá alakult a reakció előrehaladtával. A CO_2 -nak, mint a metanol oxidatív karbonilezési reakció melléktermékének, a képződési sebessége magasabb volt abban az esetben, amikor a CuCl_2/AC katalizátoron a réz-oxiklorid nagyobb mennyiségben volt jelen, mint a Cu-Cl-OH forma. Megállapították, hogy a Cu-Cl-OH forma fenntartása a felületen elősegítheti a szelektívebb DMC képződést [65].

Ren és munkatársai megfigyelték [66], hogy az aktiválási hőmérséklet a keményítő alapú szén hordozós Cu katalizátor használata során jelentősen befolyásolta a minta aktivitását. A hőmérséklet változtatása különböző hatást fejtett ki a mintára, a fajlagos felület, a mikropórus-térfogat és a teljes pórustérfogat is megváltozott, különböző hatékonyságot eredményezve.

A $\text{CuCl}_2/\text{NaOH}/\text{AC}$ katalizátor optimális reakcióhőmérsékletét 393-403 K között határozták meg. A $\text{CuCl}_2/\text{NaOH}/\text{AC}$ katalizátor ($\text{OH}/\text{Cu} = 0,5\text{-}1,0$ molaránnyal) volt a

leghatásosabb. Megállapították, hogy a katalitikus aktivitás megnövekedett a OH/Cu mólarány növelésével a CuCl₂/AC-hez képest [67]. A morfológiai elemzés során két kristályszerkezetet azonosítottak a katalizátor felületén: rombos és romboédes szerkezeteket. Az utóbbi kedvezőbb volt a DMC szintéziséhez [68].

A kókusz héj alapú aktív szén hordozót salétromsavas kezelés után nano réz heterogén katalizátor előállításához használták. A salétromsav lényegesen nem változtatta meg az AC fajlagos felületét és szerkezeti tulajdonságát. A katalizátor savas tulajdonságáért felelős oxigén tartalmú csoportok - mint például a lakton, karboxil- és fenol csoportok- azonban kialakultak az AC felületen a savas kezelés alatt, és mennyiségük a salétromsav koncentrációval párhuzamosan növekedett. A több felületi oxigénezett csoport nem csak a Cu diszperzióját befolyásolta, hanem a réz vegyérték eloszlását is. A Cu/AC katalizátort különböző töménységű HNO₃-val kezelték a reakció előtt. Amikor a HNO₃ koncentrációja 4 M alatt volt, a megnövekedett mennyiségű felületi oxigénezett csoportokhoz kötődött a réz. Amikor a HNO₃ koncentráció 4 M felett volt, több instabil karboxil csoport keletkezett a felületen és a réz ezekhez kötött. Hőkezelés hatására ezek elbomlottak, ami a viszonylag nagy réz részecskék kialakulását okozhatta. A nagy mennyiségű felületi oxigénezett csoport elősegíti a Cu²⁺ redukcióját és a Cu⁺/Cu⁰ aránya is nőtt az említett csoportok mennyiségének növekedésével. A DMC kitermelés akkor volt a legnagyobb, amikor 4 M-os töménységű HNO₃-at alkalmaztak. Ezt annak tulajdonították, hogy ebben az esetben volt a legmagasabb a Cu⁺ és a Cu⁰ diszperziója [69].

Az aktív szén hordozóra impregnált CuCl₂ katalizátor röntgen diffrakciós spektruma a réz-kloridhoz rendelhető diffrakciós csúcsok teljes hiányát mutatta 10 m/m%-nál alacsonyabb koncentrációjú minták esetében. A magasabb Cu koncentrációjú mintáknál megfigyelt diffrakciós csúcsok megfeleltethetőek voltak a réz-kloridnak [70]. A diffrakciós csúcsok hiányát alacsony koncentráció esetén az aktivált réz kedvező diszperziójához rendelték a szén felületen. A Cl/Cu mólarány a katalizátor impregnálása és a szárítási folyamat után általában alacsonyabb volt, mint az elméleti érték (2), bár közelített a 2-höz a réz mennyiségének növelésével [65] [71]. Kriventsov és munkatársai a szárítás utáni klorid veszteség lehetséges magyarázatát kapcsolatba hozták a réz(II)-klorid és az oxigénezett aktív szén felületi csoportjainak kölcsönhatásával (AC-COOH és C-OH), amely sósav képződéséhez vezetett [72].

Amikor a réz tartalom kisebb volt, mint 5 m/m%, a réz főként az aktív szén oxigénezett felületi csoportjaihoz kapcsolódott (a CuCl sztöchiometriának megfelelően), amíg magasabb réztartalom esetén többrétegű borítottság alakult ki (a Cu₂Cl sztöchiometriának megfelelően). Yamamoto és munkatársai rámutattak, hogy a Cu(I) iont három klór atom koordinálta a katalizátor felületén 1,2 m/m% Cu tartalom esetében. A szén felületen megjelenő karboxil- és hidroxilcsoportokat redukáló centrumoknak tekintették, amelyek elősegítették a Cu(II)Cl₂ redukcióját Cu(I)Cl-dá [71].

Katalitikus aktivitás szempontjából, az optimális réz tartalom 5-10 m/m% irodalomtól függően. Han és munkatársai 21%-os metanol konverzió és 80%-os DMC szelektivitást értek el 5 m/m%-os a réz tartalom felett [67]. Ezzel ellentétben Punnoose arról számolt be, hogy az aktivitás a réztartalom növelésével együtt növekedett [73]. Megfigyelték, hogy a szén-monoxid deszorpció görbe a réztartalomtól függetlenné válik 5 m/m%-os Cu adalékolás felett, mivel állandóvá válik a rendelkezésre álló aktív helyek száma. Megállapították azt is, hogy a réz lerakódás egyrétegűből többrétegűvé változik, ezzel magyarázva az aktivitásbeli stagnálást magasabb réz tartalom esetén.

A metanol oxidatív karbonilezése során feltételezhető mechanizmust elméletileg vizsgálták Ren és munkatársai. A számítások szerint a DMC kialakulása során először monometil-karbonát (MMC) képződik metoxi-csoporthoz történő CO beékelődéssel, majd az MMC reagálva a metanollal DMC-ot alkot [74].

Hatféle DMC előállítási módszert hasonlítottak össze gazdasági és környezetvédelmi mutatóik alapján, azzal a céllal, hogy megtalálják a leginkább fenntartható reakciót. A fenntarthatósági mutatók (elfogadott mérőszámok) alapján elkészített értékelés magában foglalja például a CO₂ megkötési potenciálokat, a szennyezés-megelőző technológiák alkalmazhatóságát, az ipari megvalósíthatóságot. A gazdasági értékelésben a termék ára, a reagensek költsége (sztöchiometrikus mennyiségek alapján), míg a környezeti vizsgálatban a toxicitás és a környezeti hatás volt a fő szempont [75]. Az eredményeket az alábbi táblázatban foglaltuk össze [76].

Végső besorolás	Előállítási mód	Pontszám	Korlátok
1	gőz fázisú metanol oxidatív karbonilezése	0,07	nincs CO ₂ megkötés
2	CO ₂ és metanol reakciója	0,12	nem megvalósítható iparilag
3	metil-nitrit eljárás	0,37	nincs CO ₂ megkötés
4	etilén-oxid és a CO ₂ reakciója	0,49	-
5	karbamid és metanol reakciója	0,77	-
6	metanol és foszgén reakciója	3,00	-

1. táblázat DMC előállítás lehetőségek besorolása fenntarthatósági mutatók alapján, minél alacsonyabb az elért pontszám, annál zöldebb az előállítási mód [75]

Az 1. táblázatban feltüntetettek szerint a gőz fázisú metanol oxidatív karbonilezése ugyan CO₂ megkötéssel nem párosuló tevékenység, mégis gazdasági és környezetvédelmi szempontból a legelőnyösebb DMC előállítási mód.

A dimetil-karbonát előállítását számos módszerrel és katalizátoron részletesen tanulmányozták változatos szelektivitást és a hozamot produkálva, azonban a DMC bomlást ritkán vették figyelembe.

Az irodalomban mégis található néhány eredmény a DMC bomlására vonatkozóan. Anderson és munkatársai összefoglalták a Cu zeoliton elért eredményeket témában. Kimutatták, hogy a katalizátor Brönsted savas centrumokkal rendelkezik, amelyek kialakulása a részleges réz ioncserének köszönhető. Ezeket piridinnel és NH₃ adszorpcióval vagy kation (Li⁺ és Na⁺) cserével módosították. A piridinnel kezelt H⁺ Y zeolit csökkentette a DMC bomlást a rendelkezésre álló savas helyek számának csökkentésével. A trimetil-foszfát használata hasonló hatást gyakorolt a katalizátorra. A zeolit vizes fázisú Li⁺ ion cseréjével próbálták csökkenteni a DMC bomlását a katalizátor savas helyeinek blokkolásával vagy eltávolításával [77].

A dimetoxi-metán (DMM) és a DMC termikus bomlását vizsgálták Fu és munkatársai MgO, H-ZSM-5, SiO₂, γ-Al₂O₃ és ZnO katalizátoron. A DMM 623 K-ig stabil volt olyan bázikus jellegű oxidon, mint a MgO és csaknem teljes egészében elbomlott 423 K-en a savas jellegű oxidon, mint a H-ZSM-5. A vizsgálatok azt mutatták, hogy a DMC könnyen

elbomlik bázikus és savas jellegű oxidokon is, könnyen elbomlott MgO-on és H-ZSM-5 mintán. Még ennél is könnyebben ment végbe a bomlás amfoter γ -Al₂O₃-on. A bázikus és savas helyek párhuzamos jelenléte ugyanazon a felületen szinergikus hatást gyakorolt a DMC bomlásra. Mind a DMM mind a DMC viszonylag stabil volt SiO₂-on és még stabilabb ZnO-on, feltételezhetően az alacsony felületi bázicitásuk és savasságuk miatt [78].

A DMC-ot elhanyagolható ökotoxicitása, alacsony bioakkumulációja, gyors lebomlása miatt környezetbarát vegyi anyagként tartják számon. Felhasználása kielégíti az egyre szigorodó környezeti elvárásokat. A DMC előállítása a foszgént használó folyamaton túllépve az utóbbi évtizedekben nagy fejlődésen ment keresztül, amelyből kiemeltem és összefoglaltam a leginkább fejlődőképeseket. Számos kutatás foglalkozik a leghatásosabb eljárás kidolgozásával. Mindehhez azonban elengedhetetlen a folyamatok során végbemenő lépések megismerése és feltérképezése. Nem elég tehát a legjobb katalizátor, az optimális hőmérséklet meghatározása, hanem alaposan kell vizsgálni a részfolyamatokat is.

3. Kísérleti rész

3.1 Katalizátorok előállítása

Többfalú szén nanocsövet (MWCNT) acetilén katalitikus bontásával állítottuk elő 5%-os Co, Fe/Al₂O₃ katalizátoron, álló ágyas, áramlásos reaktorban 993 K-en. A termékeket a katalizátor részecskék feloldásával tisztítottuk NaOH majd tömény HCl-oldat hozzáadásával [79].

Az aktív szén hordozós Cu, Cu-Ni és Ni katalizátorokat impregnálással állítottuk elő. A hordozót, Noritot (ROW 0,8 mm-es pellet, Alfa Aesar gyártmány) vagy MWCNT-t (az előbbieken leírt előállítás szerint) impregnáltuk ammónia oldatban feloldott Cu(NO₃)₂ * 3 H₂O és/vagy Ni(NO₃)₂ * 6 H₂O sókkal. A kétfémes minták esetében a Cu/Ni atomarány 2 volt. Az előállítás során számított mennyiségű fémsót feloldottunk 25%-os ammónia oldatban, majd hozzáadtuk a hordozót 10 m/m%-os fémtartalomig. Az elegyet 24 órán át kevertettük szobahőmérsékleten, amit 2 órás ultrahangos kezelés követett. A mintát 24 órán keresztül öregítettük szobahőmérsékleten, majd 363 K-en vákuumbepárlással szárítottuk. A száraz port N₂ áramban 723 K-en kalcináltuk 3 órán át. A mintákat a reakciók előtt általában 873 K-en hidrogén áramban 1 órán keresztül redukáltuk.

3.1.1 Fajlagos felület mérése

A katalizátorok BET felületét N₂ adszorpcióval mértük folyékony nitrogén hőmérsékletén BELCAT A eszközzel, egyponthozás módszerrel.

A vizsgált katalizátorok BET felületei:

BET felület (m ² /g)				
Hordozó	Fémmentes	Cu	Ni	Cu-Ni
MWCNT	239	235	332	241
Norit	1212	1070	900	951

2. táblázat Katalizátorok BET felülete

3.2 Módszerek

3.2.1 Katalitikus reakciók kivitelezése

A katalitikus reakciót áramlásos rendszerben hajtottuk végre, álló ágyas kvarc reaktorban, légköri nyomáson. A reaktor cső belső átmérője 7 mm, hossza körülbelül 20 cm volt. A katalizátorokat a reakciók előtt a fentiekben említettek szerint előkezeltük. Az adott mennyiségű katalizátort 873 K-re felfűtöttük He áramban, majd 60 percig H₂ áramban redukáltuk. A rendszert He áramban visszahűtöttük az adott reakcióhőmérsékletre.

A metanol oxidatív karbonilezése során 1 g katalizátort előkezeltünk. A reakciót általában 393 K-en követtük. A metanolt a rendszerbe gázmosón keresztül vittük be, a CO és O₂ keverék átbuborékolásával, 323 K hőmérsékletű metanolon keresztül. A reagensek aránya (CH₃OH/CO/O₂ = 2/1/1) azonos volt a kísérletek során. Az együttes áramlási sebesség 16 ml/min volt.

A DMC bontás során 0,3 g katalizátort a fent említett módon előkezeltünk. A DMC-ot gázmosón keresztül vezettük a rendszerbe, amely során szobahőmérsékletű DMC-on He vivőgázt buborékolattunk keresztül (DMC/He = 1/4). Az együttes áramlási sebesség 16 ml/min volt a kísérletek során. Végeztünk hőmérséklet programozott, valamint izoterm méréseket is. A redukálás után az első esetben He áramban szobahőmérsékletre hűtöttük vissza a katalizátort és a reakció indítása után 5 K/min sebességgel fűtöttük általában 873K-ig. A második esetben a reakció hőmérséklete általában 473 K volt.

A reagenseket és a termékeket on-line analizáltuk Agilent 6890 típusú gázkromatográf-fal (GC), az elválasztáshoz HP PlotQ típusú kolonnát használtunk. A GC Agilent MSD 5975C VL típusú tömegspektrométerrel (MS), hővezetőképességi (TC) és láng ionizációs (FI) detektorokkal volt ellátva. A szén-monoxid és a szén-dioxid jobb kimutathatósága érdekében a műszer egy metanizáló egységet is tartalmazott, ami az előbb említett anyagokat H₂ áramban Ni katalizátor segítségével a FI detektorban nagy érzékenységgel detektálhatóvá alakította át. A gázkromatográf vezérlését és a kromatogramok kiértékelését ChemStation nevű szoftverrel végeztük.

A kromatogramokból nyert anyagmennyiségi adatok segítségével számítottuk a termékek szelektivitását az alábbi képlet szerint:

$$S_i = \frac{x_i n_i}{\sum_i x_i n_i} * 100$$

ahol x_i az adott termék (i) móltörtje, n_i pedig a szénatomok száma az adott termék molekulájában.

A metanol/CO/DMC konverziót az alábbi képlettel definiáltuk:

$$K = \frac{\sum_i x_i n_i}{x_0 + \sum_i x_i n_i} * 100$$

ahol x_i az adott reagens móltörtje, n_i az adott termék szénatomjainak száma a metanol/CO/DMC szénatom számához viszonyítva, x_0 pedig az el nem reagált metanol/CO/DMC móltörtje.

A konverziókat és a termékek szelektivitását a kromatogramokból nyert anyagmennyiségekből Microsoft Excel segítségével számoltuk ki, majd az Origin szoftverrel ábráztuk.

3.2.2 Röntgen fotoelektron spektroszkópias vizsgálatok (XPS)

Az XPS mérésekhez a mintákat körülbelül 10 mm átmérőjű, néhány tized mm-es vastagságú tablettákká préseltük majd a spektrométer zsiliprendszerébe helyeztük. A minták kezelését úgynevezett nagynyomású cellában (katalízis kamra) végeztük, amely közvetlenül kapcsolódik egy záró szeleppel izolálható analizáló kamrához. A minta egy manipulátor és egy másodlagos mozgató mechanizmus segítségével átemelhető az analizáló kamrából a nagynyomású cellába vákuum alatt anélkül, hogy közben levegővel érintkezne. A minták előkezelése megegyezett a katalitikus reakció kivitelezésénél leírtakkal. Minden előkezelési lépés után a mintát nitrogén áramban lehűtöttük szobahőmérsékletre. Ezután az áramlást megállítottuk, a nagynyomású cellát leszívattuk, és a mintát visszavittük az analizáló kamrába. Az XP spektrumokat egy PHOIBOS 150 MCD 9 félgömb energia analizátorral ellátott SPECS műszerrel rögzítettük, amely FAT módban üzemelt. A gerjesztő forrás a magnéziumanód K_α sugárzása ($h\nu = 1253,6$ eV) volt. A röntgen ágyú 210 W teljesítménnyel (14 kV, 15 mA) működött. A pass energy 20 eV volt, az energia lépésköz pedig 25 meV. Általában öt söpítést összegeztünk egy spektrum

elkészítéséhez. Az adatok feldolgozásához és értékeléséhez mind gyártói (Specslab2) mind kereskedelmi (CasaXPS, Origin) szoftvercsomagot használtunk.

3.2.3 *Infravörös spektroszkópiás vizsgálatok (IR)*

A katalitikus reakció közben a felületen kialakuló formák analíziséhez infravörös spektrumokat rögzítettünk egy diffúz reflexiós cellával (Harrick) felszerelt BaF₂ ablakú ± 4 cm⁻¹ hullámszám felbontású Agilent Cary 670 típusú FTIR spektrométerrel. Jellemzően 32 felvételt összegeztünk. Az egész optikai útvonalat N₂-nel öblítettük. A katalizátorokat a fent leírt módon előkezeltük, majd a katalitikus mérések kísérleti körülményeit alkalmaztuk és az infravörös spektrumokat rögzítettük. Az eredmények kiértékelésénél jellemzően az előkezelt katalizátoron rögzített spektrumot használtuk háttérként. A spektrumok kiértékelését Agilent Resolutions Pro 5.2.0 szoftverrel végeztük.

3.2.4 *DMC hőmérséklet programozott deszorpciós vizsgálatok (TPD)*

A reagensek adszorpcióját és a deszorbeált termékeket mikromérleg (Netzsch STA 409 PC) segítségével mértük és a hozzá kapcsolt tömegspektrométer (Pfeiffer QMS 200) segítségével elemeztük. Az előkezelés után a katalizátort tartalmazó kamrát He-mal öblítettük át és közben szobahőmérsékletre hűtöttük. A DMC-ot úgy adszorbeáltattuk a felületre, hogy a He vivőgázt 40 ml/min sebességgel 30 percig 273 K hőmérsékletű DMC-on buborékolattuk át és vezettük a katalizátorágyra. Ezt követően a kamrát ismét átöblítettük tiszta héliummal 15 percen keresztül. A felületen megkötődött DMC mennyiségére a katalizátor súlyváltozásából következtettünk. A mintánkat ezután 20 K/min sebességgel 40 ml/min He áramban szobahőmérsékletről 900 K-ig fűtöttük, és a deszorbeálódó termékeket tömegspektrométerrel követtük.

3.2.5 *NH₃ és CO₂ hőmérséklet programozott deszorpciós vizsgálatok (TPD)*

A katalizátorokon végzett NH₃ és CO₂ TPD vizsgálatokat TC detektorral ellátott BELCAT A készülékkel végeztük. A reaktort (amely 100 mg katalizátort tartalmazott) először 873 K-en 60 percig redukáltuk H₂ áramban, majd He áramban lehűtöttük 373 K-re. Ezután NH₃ vagy CO₂ áramot (50 ml/min) vezetünk a reaktorba 30 percen keresztül, majd 15 percig öblítettük He-mal. Végül a rendszert (20 K/min fűtési sebességgel) He-ban 873 K-ig fűtöttük.

4. Célkitűzés

A zöld kémia a környezetbarát anyagok tanulmányozását és előállítását tartja szem előtt, olyan fenntartható lehetőségeket vizsgálva, amelyek kísérleti és ipari szinten is kivitelezhetőek.

A dimetil-karbonát olyan környezetbarát anyag, amely sokoldalúan felhasználható, azonban előállítási módszerei a zöld kémia elvárásainak nem megfelelőek.

Munkám célja a dimetil-karbonát környezetbarát katalitikus szintézisének fejlesztése. A kísérletek kivitelezése során alacsony környezeti hatású reagensek használata és káros melléktermékek keletkezésének minimalizálása fő szempont volt. A dimetil-karbonát előállítási lehetőségei közül a metanol oxidatív karbonilezési reakciójának részletes tanulmányozásával foglalkoztam, amelyet egy áramlásos rendszerben, álló ágyas reaktorban, atmoszferikus nyomáson vizsgáltam. Az irodalomban gyakran említett klorid tartalmú katalizátorok használatát mindenképp mellőzni kívántam.

A reakció komplexitása miatt több párhuzamos kísérlet sorozatot hajtottunk végre. A katalizátorok és a felületi folyamatok jellemzésére röntgen fotoelektron spektroszkópiás, infravörös spektroszkópiás valamint hőmérséklet programozott deszorpció vizsgálatokat alkalmaztunk.

Céлом, hogy a szintézis a kivitelezés körülményei, a felhasznált anyagok valamint a reakciók során keletkező mellék- és végtermékek tekintetében is környezetbarátnak minősüljön.

5. Eredmények és kiértékelésük

A metanol oxidatív karbonilezését az összehasonlíthatóság érdekében többfajta Cu, Cu-Ni és Ni katalizátoron tanulmányoztuk azonos reakciókörülmények között. A minták közül az MWCNT és a Norit (aktív szén) hordozós Cu katalizátorok aktivitása kiemelkedő volt, így ezeket részletesen vizsgáltuk.

5.1 Többfalú szén nanocső hordozós katalizátorok vizsgálata

5.1.1 Metanol oxidatív karbonilezése

A katalitikus reakciót légköri nyomáson, 393 K-en Cu, Ni és Cu-Ni/MWCNT katalizátoron végeztük. Összehasonlításképpen többféle katalizátor alkalmasságát teszteltük. A reakciók során CO_2 , DMC és MF volt a főtermék. Cu/MWCNT esetében DME és DMM is képződött kis mennyiségben.

1. ábra CO és metanol konverziója Cu (A), Ni (B) és Cu-Ni/MWCNT (C) katalizátorokon $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} + \text{O}_2$ (2:1:1) reakció során 393 K-en

A metanol konverzió Cu/MWCNT mintán 10%-ig nőtt a reakció első 60 percében, majd a maximum elérése után fokozatosan csökkent, a közel állandó aktivitású szakaszban beállt

értéke körülbelül 4% volt 2 óra eltelte után. Ugyanezen reakcióban a CO konverzió nőtt a reakció első órájában, majd 60 perc után közel állandó maradt, körülbelül 1,5% volt.

A metanol konverzió Ni/MWCNT katalizátoron végrehajtott kísérletek esetében a reakció századik percéig növekedett és 6,5% körül elérte a maximumot, majd drasztikusan csökkent. A CO konverzió érdekes eredményt mutatott, értéke nem változott, a reakció során végig nulla maradt.

A metanol konverzió Cu-Ni/MWCNT katalizátoron 7,5% körüli volt a reakció elején, de egy óra elteltével folyamatosan csökkent és még 220 perc után sem érte el az állandó aktivitású szakaszt 3% alatt. A CO konverzió hasonló tendenciát mutatott, mint a Cu/MWCNT katalizátor esetében, nőtt a reakció első órájában, majd közel állandó maradt, 1% körül (1. ábra).

2. ábra DMC, MF, CO₂, DMM és DME szelektivitásai Cu (A), Ni (B) és Cu-Ni/MWCNT (C) katalizátorokon CH₃OH+CO+O₂ (2:1:1) reakció során 393 K-en

A MF szelektivitása kissé, a DMC szelektivitása szignifikánsan növekedett a reakció elején a Cu/MWCNT esetében. 60 perc elteltével a MF szelektivitása körülbelül 55% volt, a DMC pedig 30% körüli. A CO₂ szelektivitás 38%-ról kevesebb, mint 10%-ra csökkent a reakció előrehaladtával. DMM csak a kezdeti szakaszban, DME pedig a reakció első százötven percében keletkezett kis mennyiségben.

A Ni/MWCNT katalizátor esetében a MF szelektivitása az első 50 perc után ugrásszerűen növekedett 85%-ig, majd száz perc után csökkenni kezdett. A CO₂ szelektivitása 40%-ig növekedett, azonban a DMC szelektivitása csak 2,2%-os maximumot ért el a kétszázhuszadik perc után.

A Cu-Ni/MWCNT katalizátor alkalmazása során a MF szelektivitása 85%-ról csökkent 50%-ra, a DMC fokozatosan 35%-ra valamint a CO₂ 17%-ról 22%-ra nőtt az idő előrehaladtával (2. ábra).

3. ábra DMC, MF, CO₂, DMM és DME képződési sebességei Cu (A), Ni (B) és Cu-Ni/MWCNT (C) katalizátorokon CH₃OH+CO+O₂ (2:1:1) reakció során 393 K-en

A Cu/MWCNT esetében a MF, a CO₂ és a DMM képződési sebességek maximum görbe szerint változtak időben ($w_{\max\text{MF}} = 53 \text{ nmol/g*sec}$, $w_{\max\text{CO}_2} = 17 \text{ nmol/g*sec}$ és $w_{\max\text{DMM}} = 17 \text{ nmol/g*sec}$). A DMC képződési sebessége szignifikánsan, a DME-é pedig enyhén csökkent.

A Ni/MWCNT katalizátor esetében a MF és a CO₂ képződési sebessége az idő előrehaladtával növekedett, azonban a MF 180 perc után csökkenni kezdett. A DMC képződési sebessége igen alacsony maradt végig a reakció folyamán.

A Cu-Ni/MWCNT mintán a MF képződési sebessége jelentősen, 40-ről 14 nmol/g*sec-ra, amíg a CO₂ enyhén, 13-ről 10 nmol/g*sec-ra csökkent a reakció alatt, miközben a DMC ($w_{\max\text{DMC}} = 12 \text{ nmol/g*sec}$) képződési sebessége maximum görbe szerint változott (3. ábra).

A DMC képződési sebessége közel kétszerese volt Cu/MWCNT katalizátoron, mint a Cu-Ni/MWCNT mintán, bár a szelektivitás valamivel magasabb volt a második esetben. A Ni/MWCNT katalizátoron csak kis mennyiségben keletkezett DMC.

Bian és munkatársai [28] megállapították, hogy az MWCNT hordozós Cu-Ni kétfémes katalizátorok aktívak DMC direkt szintézisben (CH₃OH + CO₂ reakcióban) 393 K-en. Tapasztalataik szerint a DMC hozam 0,4 MPa nyomáson és 393 K 0,9% volt, ami a nyomás csökkentésével együtt csökkent. Az általunk végzett kísérletek során a DMC hozam körülbelül 2,1% volt Cu-Ni/MWCNT mintán légköri nyomáson a reakció elején. Ez az érték folyamatosan csökkent a reakció idővel ugyanúgy, mint a metanol konverziója. A reakció 240. percében, a DMC hozam már csak 0,99% volt. Cu/MWCNT esetében a közel állandó aktivitású szakaszban a DMC kitermelés körülbelül 1,2% volt. Az általunk bemutatott értékek atmoszferikus nyomáson is magasabbak, mint a közölt irodalmi adatok DMC szintézis során 0,4 MPa nyomáson Cu-Ni/MWCNT katalizátoron [28].

5.1.2 Metanol oxidációja

4. ábra Metanol konverziója (A) valamint MF, CO₂, és FA szelektivitásai (B) Cu/MWCNT katalizátoron CH₃OH+O₂ (2:1) reakció során 393 K-en

A metanol oxidatív karbonilezése során keletkezett termékek képződési mechanizmusának jobb megértése érdekében vizsgáltuk azonos kinetikai paraméterek között a metanol oxidációját is a korábban használt katalizátorokon.

A metanol konverziókban nem volt szignifikáns különbség a különböző katalizátorok használata során. Ezekben az esetekben MF volt a fő termék valamint kis mennyiségű CO₂ és nyomokban formaldehid (FA) is képződött, mint például a Cu/Norit katalizátor esetében, mint ahogy azt a 4. ábra mutatja. A képződési sebességek az első harminc percben csökkentek, majd stabilizálódtak.

5.1.3 DMC katalitikus bontása

Külön kísérletben vizsgáltuk a DMC szintézisben az MWCNT hordozós minták közül a legaktívabb katalizátoron a DMC bomlását. Összehasonlításként bemutatjuk a hordozó, az MWCNT hatását is.

5. ábra DMC konverziója (A) MWCNT és Cu/MWCNT mintákon a keletkezett termékek szelektivitásainak változása MWCNT (B) és Cu/MWCNT mintákon (C) DMC bontás során a hőmérséklet függvényében

Az 5. ábra a DMC konverzióját és a termékek szelektivitását mutatja Cu/MWCNT minta esetében a hőmérséklet programozott reakcióban, amely során CO, CH₄, CO₂, DME és CH₃OH volt a fő termék. A DMC bomlás 430 K fölött indult meg a Cu/MWCNT mintán, és körülbelül 550 K-nél érte el a 100%-os DMC konverziót. A tiszta MWCNT aktivitása sokkal gyengébb volt, hasonló mértékű átalakulást mintegy 100 K-nel magasabb hőmérsékleten kaptunk. A konverzió ebben az esetben csak 530 K-ig emelkedett (36% volt), ezután csökkenni kezdett.

Alacsonyabb hőmérséklettartományban minden esetben DME és CO₂ képződött. Magasabb hőmérsékleten a hordozón a DME szelektivitás csökkent, a CO és a CH₄

szelektivitás nőtt a hőmérséklet függvényében. A termékek szelektivitása a hordozón és a Cu/MWCNT mintán körülbelül megegyezett.

6. ábra DMC konverziója MWCNT és Cu/MWCNT mintákon izoterm DMC bontás során 473 K-en

A DMC bontását részleteiben tanulmányoztuk izoterm körülmények között Cu/MWCNT katalizátoron és tiszta hordozón 473 K-en (6. ábra). A DMC konverzió Cu/MWCNT mintán jelentősen csökkent az idő függvényében a reakció első órájában, amíg a tiszta hordozón viszonylag stabil volt. A termékek DME és CO₂ voltak mindkét esetben és a szelektivitásuk is hasonlóan alakultak.

7. ábra DMC bomlás során a DMC fogyás sebességének hőmérsékletfüggése Cu/MWCNT katalizátoron

Amikor a reakciót magasabb hőmérsékleten hajtottuk végre (488 és 503 K) a konverziók nőttek valamint a Cu/MWCNT mintán 485 K felett kis mennyiségű CO és CH₄ is képződött.

A DMC fogyás sebességének hőmérsékletfüggéséből meghatároztuk a bomlás aktiválási energiáját (7. ábra) az Arrhenius egyenlet alapján, amelyre 79,6 kJ/mol értéket kaptunk. Ezeket az adatokat figyelembe véve a metanol oxidatív karbonilezésénél használt 393 K reakció hőmérsékletre extrapoláltuk. Kiszámoltuk a DMC szintézis során lezajló DMC bomlás konverzióját (0,036%), amelyből arra következtethetünk, hogy a szintézis során a bomlás mértéke nem számottevő.

8. ábra DMC konverziója Cu/MWCNT katalizátoron izoterm DMC bomlás során 473 K-en különböző előkezelések után

A katalizátor előkezelése változó hatást gyakorolt a DMC bomlására 473 K-en (8. ábra). A redukált Cu/MWCNT mintán a DMC konverzió a kezdeti 37%-ról lecsökkent 16%-ra 150 perc alatt, mint ahogy a 8. ábra mutatja. Amikor nem alkalmaztunk előzetes redukciót (kiindulási állapotban) a DMC konverzió 17%-ról 35%-ra növekedett. Amennyiben a redukált katalizátort újra oxidáltuk, a DMC konverzió sokkal alacsonyabb volt, mint amikor csak redukáltuk a mintát, habár időben szintén csökkent, a közel állandó aktivitású szakaszban is csak körülbelül 3% volt.

9. ábra DMC konverziója valamint DME és CO₂ szelektivitása Cu/MWCNT katalizátoron izoterm DMC + O₂ reakció során 473 K-en

Amikor O₂-t (DMC/O₂/He = 1/2/2) is kevertünk a reakcióelegyhez, a DMC konverzió 473 K-en Cu/MWCNT mintán hasonlóan alakult, mint a redukált minta esetében, jóllehet 80 perc elteltével a konverzió elért egy állandó értékét, amely körülbelül 22% volt. A Cu/MWCNT mintán oxigén jelenlétében is DME és CO₂ képződött (9. ábra).

Azért, hogy kizárjuk annak lehetőségét, hogy a DMC bomlás első lépésében metanol keletkezik, amely tovább reagálva DME-t képez, a metanol bomlását is tanulmányoztuk 473 K-en Cu/MWCNT katalizátoron. A kísérlet során sem metanol fogyást, sem termékkepződést nem tapasztaltunk. A metanol az adott körülmények között nem bomlott el, így joggal feltételezhetjük, hogy a DME, amit a DMC bontás során kimutattunk, közvetlenül a reakció során keletkezett.

5.1.4 XP spektroszkópiás vizsgálatok

A katalizátorok felületi jellemzése céljából XPS vizsgálatokat is végeztünk. A reakció kinetikai paraméterei megegyeztek a korábbiakban alkalmazottakkal.

10. ábra Cu 2p XP spektrumok (A) és Cu LMM Auger spektrumok (B) Cu/MWCNT katalizátoron kiindulási és redukált állapotban, a $\text{CH}_3\text{OH}+\text{CO}+\text{O}_2$ (2:1:1) reakció 10., 60., 150. percében 393 K-en

Nagy felbontású XP spektrumokat rögzítettünk Cu/MWCNT katalizátor esetében a Cu 2p, Ni 2p, C 1s, O 1s és Cu LMM régiókban a kezelés és a reakció minden szakaszában. A Cu $2p_{3/2}$ csúcs pozíciója a kezeletlen mintán (kiindulási) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ jelenlétét mutatta 935,5 eV-nál [80] valamint CuO-ot 932,3 eV-nál, ami a nitrát só bomlásából származhat. Az utóbbi csúcs elhelyezkedése nem változott a redukció után, de a szatellitek eltűntek, ami a réz redukciójára utal (10. ábra) [81]. A fémben és a Cu^+ állapotban a kötési energia nagyon hasonló, ezért megkülönböztetésükhöz figyelembe kell venni az Auger paramétert is, amely egyszerűsített formában a Cu $2p_{3/2}$ kötési energiának és az $L_3\text{MM}$ átmenet kinetikai energiájának összege. Ezek alapján a réz fémmé redukálódott az előkezelés során. A reakció alatt a Cu $2p_{3/2}$ kötési energia és a jelintenzitás nem változott, de megjelent egy új szatellit csúcs 944 eV körül. Ez a csúcs megfigyelhető volt még a reakció tízedik perce után is. Az Auger spektrumok jobban hasonlítanak a kiindulási állapothoz, mint a redukció után rögzített spektrumhoz. Tehát arra következtethetünk, hogy a réz oxidálódott a reakcióelegyben, és leginkább a Cu^+ formában volt a felszínen kevés Cu^{2+} jelenlétében. A

Cu^{2+} mennyisége arányosan nőtt az idő előrehaladtával, ami a szatellit csúcs intenzitásának növekedéséből is látszik (10. ábra).

11. ábra Cu 2p (A) és Ni 2p (B) XP spektrumok Cu-Ni/MWCNT katalizátoron kiindulási-1 és redukált-2 állapotban

Hasonló spektrumokat rögzítettünk a Cu-Ni/MWCNT katalizátor Cu komponensére. Figyelembe véve a Ni 2p kötési energiáját a kiindulási minta esetében NiO (855,6 eV) és kis mennyiségű fémes Ni (852,7 eV) [82] jelenlétére utalt. A redukált katalizátor Ni 2p spektruma fémes Ni (852,7 eV) és Ni^{2+} (855,6 eV) jelenlétét mutatta. Feltehetőleg a Ni egy része nem redukálódott a H_2 -es előkezelés során (11. ábra). Ezen felül egy új állapot kialakulását is megfigyeltük a fémes Ni-nél alacsonyabb kötési energiánál. Irodalmi adatok szerint a Cu-Ni ötvözetben a Ni 2p kötési energiája alacsonyabb értékre tolódhat a Cu tartalom függvényében, miközben a Cu csúcs elhelyezkedése viszonylag stabil marad. Ezek az eredmények arra utalnak, hogy a redukált mintában Cu-Ni ötvözet képződött [83].

12. ábra C 1s XP spektrumok Cu/MWCNT katalizátoron kiindulási (A) és redukált (B) állapotban

A nagy felbontású szén spektrumokon egy keskeny aszimmetrikus csúcs látható (FWHM = 1,3-1,4 eV), jellegzetes vállal a nagy kötési energiájú oldalon 290,8 eV-nál. A csúcs alakja és a csúcs alatti terület gyakorlatilag konstans maradt az egész kísérlet alatt, a változás bőven 10%-on belül volt Cu és Cu-Ni/MWCNT katalizátoron egyaránt (12. ábra).

A redukált minta egy intenzív csúcsot mutatott 284,4 eV-nál. A csúcsfelbontás során 285,6, 286,9, 288,7, 290,8 és 293,3 eV-nál azonosítottunk komponenseket. A 284,4 eV-os csúcs sp² hibridizált szén C-C és C-H kötéseinek feleltethető meg, a 285,6 eV-nál levő csúcs sp³ hibridizált szénhez köthető. A 286,9 és 288,8 eV-nál található csúcsok oxigénezett szén kötésekhez rendelhetők, mint például C-O (fenolos, alkoholos, éteres) és O-C=O (karboxil, észter). A legnagyobb kötési energiájú komponens adszorbeált CO-ból, CO₂-ból vagy az aromás gyűrűk π - π * átmeneteinek „shake-up” szatellitjeiből származhat [84] [85]. A felbontott spektrumon egy gyenge komponens is megfigyelhető 283 eV körül, amely karbid jellegű anyag jelenlétére utalt [86].

O 1s

13. ábra O 1s XP spektrumok Cu/MWCNT katalizátoron redukált (A), $\text{CH}_3\text{OH}+\text{CO}+\text{O}_2$ (2:1:1) reakció 10. (B), 60. (C), 150. (D) percében 393 K-en

A réz dublett könnyen azonosítható az áttekintő spektrumon, de az O 1s régió nehezen megkülönböztethető, különösen a kezelt mintákon. A nagy felbontású O 1s spektrum megmutatta ennek a régiónak a meglehetősen komplex alakját, a spektrum hosszan elnyúlik a nagy kötési energiájú oldalon (13. ábra) [81]. A két nagyobb kötési energiájú komponens 535,5 és 537,5 eV körül a Cu LMM Auger sorozat része lehet. Az irodalom [87] szerint egy gyenge csúcs található a 718 eV közelében, amely nagyjából megegyezett a mi eredményünkkel, figyelembe véve az 1253,6 eV-os Mg K α gerjesztő forrás energiáját. A fent említett csúcsok mellett az O 1s régió 3 csúcsra bontható (13. ábra). Az O 1s jel intenzitása drasztikusan csökkent a redukció után, az eredeti érték mintegy 25%-ára, azonban duplájára nőtt a reakció első perceiben, majd változatlan maradt. A másik három komponens pozíciója redukált állapotban, és a reakció közben 530,1-530,3, 532,0-532,1 és 533,4-533,6 eV volt, amelyek közül az első volt a legintenzívebb. Mivel a réz fémes állapotban volt a redukció után, és más elemeket nem találtunk a minta felületén, így mind a három csúcs feltehetően az MWCNT C-O kötéseinek tulajdonítható. Az O 1s elektronok kötési energiája a CuO-ban 529,6 eV-nál van [88], így nem tudtuk meghatározni, hogy a csúcs körülbelül 530 eV-nál tartalmazza-e a CuO O 1s jelét.

O 1s

14. ábra O 1s XP spektrumok Cu-Ni/MWCNT katalizátoron kiindulási (A) és redukált (B) állapotban

Összehasonlításképpen a fém nélküli, tiszta MWCNT hordozó XP spektrumát is rögzítettük. Több oxigént figyeltünk meg a tiszta kezeletlen MWCNT esetében, mint a réz tartalmú mintán. A C 1s forma megfelelt a Cu/MWCNT mintán rögzítettnek, de a félértékszélessége valamivel nagyobb volt, körülbelül 1,5 eV. Az O 1s régió Cu/MWCNT-re jellemző nagy kötési energiájú nyúlványa teljesen hiányzott. Amikor a C 1s csúcsot összehasonlítottuk a réz tartalmú spektrumokkal, kiderült, hogy teljesen hiányzott az 530,2 eV-nál levő összetevő. Csak két komponenst lehetett azonosítani, az intenzívebbet 532,1 eV körül és a gyengébbet 536,5 eV-nál.

Az XP spektrumok alapján meghatároztuk a felületi fémkoncentrációkat az előkezelt minták esetében. A redukált Cu/MWCNT katalizátoron a Cu tartalom 0,3 at.% volt, amíg a Cu-Ni/MWCNT katalizátoron 0,5 at.% Cu-et és 1 at.% Ni-t detektáltuk.

Érdekes, hogy a felületi Cu tartalom körülbelül 100%-kal nőtt az első órában, majd nagyjából változatlan maradt, enyhén csökkent. A 932,3 eV-os csúcs területe összefüggésben lehet a felületi Cu tartalommal és a metanol konverzió első órában történt növekedésével, így feltehető, hogy a CH₃OH fogyás mértéke függ a felületi Cu atomok mennyiségétől. A reakció első perceiben a DMC képződés igen csekély volt (2. ábra). Az oxidált Cu-re jellemző csúcsok fokozatosan erősödtek, majdnem nulláról, így joggal tételezhetjük fel, hogy a DMC képződési sebessége nem csak a felületi fém

koncentrációjától függ, hanem annak oxidációs állapotától is. Amikor a katalizátort az előkezelés után újra oxidáltuk, a reakció kezdete előtt a metanol konverzió magasabb volt, de a DMC képződés kezdete a reakció idő ötvenedik percére tolódott. Ez azt jelenti, hogy nem csak teljes mértékben oxidált Cu szükséges a DMC szintézishez.

5.1.5 Infravörös spektroszkópiás vizsgálatok

A katalizátor felületén az adszorbeált rétegben a reakció során végbemenő változások nyomon követésére infravörös spektroszkópiás kísérleteket végeztünk.

15. ábra IR spektrumok Cu (A) és Cu-Ni/MWCNT (B) katalizátorokon $\text{CH}_3\text{OH}+\text{CO}+\text{O}_2$ (2:1:1) reakció 1., 5., 30. és 60. percében 393 K-en

A DRIFT cellában rögzített spektrumok a Cu/MWCNT katalizátoron 393 K-en lejátszódó reakció alatt főként a gázfázisú CO és metanol jeleit mutatták. A reagáló gázkeverék gázfázisú spektrumát kivonva a mért spektrumokból gyenge abszorpciót figyeltünk meg 1296, 1742 és 1764 cm^{-1} -nél. Ezeknek a sávoknak az intenzitása enyhén növekedett a reakcióidővel (15. ábra). Amikor a reakció után a cellát átöblítettük He-mal a reakció hőmérsékletén csak kis mértékben csökkent ezeknek a sávoknak az intenzitása.

A Cu-Ni/MWCNT katalizátoron új sávokat detektáltunk 393 K-en a reakció folyamán 1765, 1754, és 1744 cm^{-1} -nél. Ezeknek a sávoknak az intenzitása időben némileg csökkent (15. ábra), majd eltűntek a He-os öblítés hatására.

16. ábra MF és DMC adszorpció során rögzített IR spektrumok Cu/MWCNT katalizátoron

Az elnyelési sávok azonosításához a fő termékek infravörös spektrumait is rögzítettük. Dimetil-karbonát szobahőmérsékletű adszorpcióját követően a következő sávokat regisztráltuk a 2000-1100 cm^{-1} régióban: 1780, 1767, 1462, 1454, 1292 cm^{-1} (16. ábra). Az IR spektrumokat DMC/He gőz jelenlétében rögzítettük. A sávok azonosításhoz Kar és munkatársai [89] valamint Bohets és van der Veken [90] munkáit használtuk fel. Az 1780 és 1767 cm^{-1} -nél lévő sávokat a DMC $\nu(\text{C}=\text{O})$ rezgéseinek tulajdonították, az 1463 és 1454 cm^{-1} -nél megjelenő sávokat pedig a DMC cisz-transz és cisz-cisz szerkezetű $\delta_{\text{as}}(-\text{CH}_3)$ rezgéseikhez rendelték. Az abszorpció 1299 cm^{-1} -nél az $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$ rezgéshez rendelhető. A MF spektruma 2000 és 1500 cm^{-1} között 1766, 1754 és 1743 cm^{-1} -nél mutatott sávokat (16. ábra). Wilmhurst szerint [91] ezeket a sávokat a gáz fázisú MF $\text{C}=\text{O}$ rezgéséhez lehet rendelni.

A fenti adatok világosan mutatják, hogy a dimetil-karbonát adszorbeálódott a felszínen a Cu/MWCNT katalizátoron a katalitikus reakció közben, amíg a Cu-Ni/MWCNT katalizátoron csak MF volt kimutatható a gáz fázisban. Ezt támasztják alá a reakció után végzett He-os öblítés után felvett spektrumok. A MF-hoz tartozó sávok rögtön eltűntek, de a DMC viszonylag stabil volt a reakció hőmérsékletén.

A MF és a DMC adszorpciós centrumainak azonosítása nem egyértelmű. Sexton és munkatársai [92] megállapították, hogy a tiszta Cu(110) felületen a MF teljesen deszorbeálódik 250 K alatt. Az oxidált Cu felület két deszorpciós sávot mutatott 390 és

480 K közelében, metoxi és formiát jelenlétére utalva, amelyet elektron energia veszteségi spektroszkópiai (EELS) mérések eredménye is alátámasztott. Monti és társai [93] kétféle MF abszorpciós formát találtak Cu/SiO₂-on 1726 és 1666 cm⁻¹-nél. Az előbbit megfigyelték tiszta SiO₂-on is MF adszorbeáltatása esetén és a felszíni SiOH csoportokhoz hidrogénkötéssel kapcsolódó MF molekulákhoz rendelték. Az 1666 cm⁻¹-nél lévő sávot karbonil csoporton keresztül felszíni Cu atomokhoz kapcsolódó MF C=O rezgéséhez rendelték. Ezek a megfigyelések alátámasztják, hogy a MF 1765, 1754, és 1744 cm⁻¹-nél a katalitikus reakció alatt rögzített jelei, már csak a gáz fázisban vannak jelen és nem a felszínen.

Cu/MWCNT-re tiszta metanolt adva 393 K-en jól definiált sávokat figyeltünk meg 2962 és 2843 cm⁻¹-nél, a metanol aszimmetrikus és a szimmetrikus CH rezgéseinek megfelelően. A He-os öblítés után az intenzitások fokozatosan csökkentek. Hasonló spektrumokat rögzítettünk, amikor a metanolt a minta oxidálása után adtuk a katalizátorra. A tiszta felületre adszorbeált metanol spektrumát kivonva, gyenge abszorpciót figyeltünk meg 3600, 2957, 2939, 2845 és 2821 cm⁻¹-nél. A 2957 és 2845 cm⁻¹-nél levő sávok adszorbeált metanolra jellemzőek, a 2939 és 2821 cm⁻¹-nél rögzítettek pedig metoxi formák kialakulására utalnak. Hasonló eredményeket kaptak különböző Cu zeolitok esetében is [46] [52]. A gyenge 3600 cm⁻¹-es jel ahhoz a OH csoporthoz rendelhető, amely a rézhez kötődő oxigén és a metanol disszociációjából keletkező hidrogén reakciója során keletkezik. Ezekből az eredményekből arra következtethetünk, hogy a metoxi csak oxidált rézen keletkezik.

17. ábra Cu/MWCNT katalizátoron DMC bontás során 503 K-en rögzített különbségi IR spektrumok, amelyeket az őket követőekből kivontuk (10-5 min (1), 20-10 min (2), 30-20 min (3), 60-50 min (4) 90-80 min (5), 120-110 min (6), 180-170 min (7))

A DMC bontás során rögzített infravörös spektrumok Cu/MWCNT katalizátoron 503 K-en főleg a gázfázisú DMC-ra jellemző sávokat mutatták, amelyeket az előbbieken meghatároztunk. A reakció alatt 10 percenként rögzítettünk spektrumokat és minden spektrumot kivontuk az azt követőből. A 2000-1100 cm^{-1} közötti régióban abszorpciós sávokat figyeltünk meg 1790, 1774, 1755, 1455, 1312, 1264 cm^{-1} -nél, amelyek intenzitása csökkent az idő előrehaladtával, majd 30 perc után a spektrumok már nem változtak tovább (17. ábra). Az 1780, 1765, 1462, 1453 és 1306 cm^{-1} sávok a már meghatározott DMC rezgésekhez köthetők. Az 1177 és 1100 cm^{-1} -nél detektált sávok a DME $\rho(\text{CH}_3)$ és $\nu_a(\text{COC})$ rezgéseitől származnak.

5.1.6 DMC TPD

A DMC hőmérséklet programozott deszorpcióját áramlásos rendszerben tanulmányoztuk. A DMC adszorpcióját Cu/MWCNT katalizátoron és Cu-Ni/MWCNT katalizátoron 323 K-en hajtottuk végre. A megkötött DMC mennyisége 26-29 mg/g volt.

18. ábra Szobahőmérsékleten adszorbeáltatott DMC TPD spektrumai Cu (A) és Cu-Ni/MWCNT (B) katalizátoron

A katalizátort He áramban felfűtve 330 K felett metanol ($m/e=31, 32, 15$), szén-dioxid ($m/e=44$), dimetil-éter ($m/e=45, 46$) és formaldehid ($m/e=29, 30$) deszorpciót figyeltünk meg mindkét esetben. Cu/MWCNT katalizátoron szén-monoxid ($m/e=28$, más termékek fragmentjeit, mint például a CO_2 -ét, levontuk) képződést is megfigyeltük. A csúcs maximum 393 K körül volt (18. ábra). DMC képződést nem detektáltunk, amíg az $m/e=59$ -es fragment nem volt kimutatható. A CH_4 képződését nem zárhatjuk ki, de ha jelen is volt, a mennyisége a többi termékhez viszonyítva csekély. A DMC-ra jellemző fragmentek megjelenésének hiánya arra utal, hogy az adszorbeált DMC teljesen elbomlott a deszorpció során.

Magasabb hőmérsékleten (393 K) adszorbeáltatva a DMC-ot, a TPD során nem találtunk termékeket vagy a kimutatási határ alatt voltak, és nem tapasztaltunk súlyváltozást sem. Ez a megfigyelés alátámasztja a TPD eredményeket, amely szerint a DMC nem lép kölcsönhatásba a felülettel ezen a hőmérsékleten.

5.1.7 NH_3 és CO_2 TPD

Mint az irodalmi összefoglalóban említettük, a DMC szintézisét [18] [21] [23] [69] és bomlását [77] [78] a katalizátor sav-bázis karaktere befolyásolja.

19. ábra NH_3 TPD Cu/MWCNT katalizátoron előkezelés valamint DMC bontás után

A Cu/MWCNT katalizátor felületi savas és bázikus tulajdonságait NH_3 és CO_2 TPD vizsgálatokkal határoztuk meg. A deszorpciós hőmérsékletek a savas és bázikus helyek erősségét, a deszorpciós görbe csúcs alatti területe pedig a savas és bázikus helyek számát mutatja.

A Cu/MWCNT esetében kapott NH_3 TPD görbe a katalizátor felületén kétféle savas hely ($T_{\text{max}} = 443$ és 603 K) létezését mutatta a kezeltlen minta esetében (kiindulási állapotban, He áramban 873 K-re felfűtve), amelyeknek a mennyisége jelentősen csökkent a redukció után. Az előkezelés után újra oxidálva a mintát nem kaptunk változást, azonban a DMC bontás után rögzített görbe egyértelműen a savas helyek újbóli erőteljes megjelenését mutatta (19. ábra).

Az eredmények hasonlóak az XPS mérések (10. ábra) esetében tett megfigyelésekkel. A savas helyek erősen jelen voltak a felületen a kiindulási állapotban, majd a redukció után nem voltak észlelhetőek. Végül a reakció alatt folyamatosan nőtt a számuk, mint ahogy azt az előbbieken leírtuk.

Liu és munkatársai [64] a CuCl/AC vizsgálata során megfigyelték, hogy a kalcinálási hőmérséklet erőteljesen befolyásolta a savas helyek számát a katalizátoron. A hőmérséklet növekedésével a savas helyek száma csökkent. A gyengébben savas helyek könnyebben tűntek el a kalcinálással. Hasonló megfigyeléseket tettek Bian és társai [35], 873 K felett kezelt mintákon szinte semmilyen deszorpciós csúcsot nem tudtak kimutatni, ami szintén azt jelzi, hogy a kalcinálási hőmérséklet növelése a katalizátor felületi savasságának csökkenését eredményezte.

20. ábra CO₂ TPD Cu/MWCNT katalizátoron különböző előkezelés valamint DMC bontás után

A CO₂ TPD görbén Cu/MWCNT katalizátoron egy deszorpciós csúcsot detektáltunk 394 K körül a kezeletlen mintán (kiindulási állapotban) (20. ábra). Redukció hatására ennek a csúcsnak az intenzitása jelentősen lecsökkent és 603 K körül egy új deszorpciós formát

azonosítottunk. A reoxidált felület esetében a csúcsok maximum hőmérséklete magasabb értéken volt, intenzitásuk jelentősen nem változott. A DMC bontás után rögzített spektrumon két intenzív bázikus centrumot azonosítottunk, amelyeket a 446 és 629 K-nél jelentkező csúccsal jellemezhetünk (20. ábra). A magasabb hőmérsékletű csúcsmaximum jelentheti a kiindulási mintához képest új bázikus helyek kialakulását, de valószínűbb, hogy ezt a változást a deszorbeálódó CO_2 mennyiségének növekedése okozta.

5.2 Norit hordozós katalizátorok vizsgálata

5.2.1 Metanol oxidatív karbonilezése

A reakciókat atmoszferikus nyomáson, általában 393 K-en hajtottunk végre Cu, Ni és Cu-Ni/Norit katalizátorokon.

21. ábra CO és metanol konverziója Cu (A), Ni (B), Cu-Ni/Norit (C) katalizátorokon $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} + \text{O}_2$ (2:1:1) reakció során 393 K-en

A Norit hordozós katalizátorokon a fő termék CO_2 , DMC és MF volt. Kis mennyiségben DMM-t és nyomokban DME-t is kimutattunk. A metanol konverziója Cu/Norit esetében, amely növekedett a reakció közben, 400 perc elteltével 35%-ot ért el.

A Ni/Noriton a metanol konverzió körülbelül 13% volt a reakció elején, majd 2 órán át folyamatosan csökkent, végül 150 perc eltelte után elérte a közel állandó aktivitást, körülbelül 2,5%-ot.

Cu-Ni/Norit katalizátoron a metanol konverzió 11%-ig növekedett a reakció első 130 percében, majd közel állandó maradt.

A CO konverzió a metanol konverzióhoz hasonlóan változott. A Ni/Norit katalizátoron végrehajtott kísérletek során időben csökkent, de a Cu tartalmú mintáknál a konverziók az idő függvényében növekedtek (21. ábra).

22. ábra DMC, MF és CO_2 képződési sebességei Cu (A), Ni (B), Cu-Ni/Norit (C) katalizátorokon $\text{CH}_3\text{OH}+\text{CO}+\text{O}_2$ (2:1:1) reakció során 393 K-en

A Cu/Noriton a CO_2 képződési sebessége a reakció első órájában növekedett, majd csökkent, 3 óra eltelte után közel állandó maradt, amíg a MF képződési sebessége kissé emelkedett az első órában, majd változatlan maradt. A reakció első közel 100 percében

nem tapasztaltunk DMC képződést, majd ugrásszerű növekedést figyeltünk meg a reakció 350. percéig, utána enyhén csökkenni kezdett.

A Ni/Norit esetében a MF és a CO₂ képződés időben csökkent, ugyanakkor DMC alig keletkezett. A kitermelés sokkal gyengébb volt, mint a Cu/Norit esetében.

A Cu-Ni/Noriton a MF kialakulása nagymértékben nőtt, a CO₂ csökkenő tendenciát mutatott időben. A DMC és a DMM képződési sebessége alacsony szinten alig változott (22. ábra).

Kitűnik a fenti adatokból, hogy ugyanolyan körülmények között a DMC képződési sebessége több mint tízszer nagyobb volt a Cu/Noriton, mint a Ni/Norit vagy Cu-Ni/Norit esetében 5 óra eltelte után.

23. ábra DMC, MF és CO₂ szelektivitásai Cu (A), Ni (B), Cu-Ni/Norit (C) katalizátorokon CH₃OH+CO+O₂ (2:1:1) reakció során 393 K-en

A Ni/Noriton a MF (90-ről 74%-ra) és a CO₂ (22-ről 19%-ra) szelektivitása időben csökkent (23. ábra). Az első 100-120 percben csak kis mennyiségű DMC keletkezését detektáltuk, később növekvő szelektivitással is csak 10%-ot ért el a reakció 250 percére.

A 23. ábra a Cu-Ni/Norit felületen keletkezett termékek szelektivitásának változásait mutatja. A DMC szelektivitás kis mértékben, a MF nagymértékben növekedett a reakció során, amíg a CO₂ szelektivitása folyamatosan csökkent.

A DMC kitermelés a Cu/Noriton volt a legnagyobb az állandó aktivitású szakaszban, atmoszferikus nyomáson (~13,2%). A különböző katalizátorokon kapott hozamokat egymáshoz viszonyítva a következő sorrendet állíthatjuk fel:

$$\text{Cu/Norit} > \text{Cu-Ni/Norit} > \text{Ni/Norit}$$

A Cu/Noriton légköri nyomáson elért DMC kitermelés összehasonlítható a Cu Y zeoliton kapott értékkel (13,1%) [49], vagy az AC hordozós CuCl₂ katalizátoron közölt eredményekkel (16,3%) [67], amelyet 2,3 bar nyomáson autoklávban mértek. A DMC kitermelés meghaladta a Cu-Ni/MWCNT katalizátoron nagy nyomáson [94] vagy a fentiekben bemutatott Cu/MWCNT katalizátoron atmoszferikus nyomáson általunk mért DMC kitermelést (1,2%).

24. ábra DMC szelektivitása CH₃OH+CO+O₂ (2:1:1) reakcióban 393 K-en redukált és reoxidált Cu/Noriton

Vizsgáltuk a katalizátor előkezelésének hatását a DMC szintézisére a Cu/Norit esetében. Alacsonyabb hőmérsékletű redukálás (773 vagy 673 K) a DMC képződés indukciós idejét lényegesen elnyújtotta (előkezelés után 280 perc volt) valamint a DMC szelektivitása az állandó aktivitású szakaszban kisebb, 20% alatti volt 60% helyett. Előkezelés nélkül a katalizátor teljesen inaktív volt a DMC szintézisben. Amikor az előkezelés után a katalizátort a reakció előtt oxidáltuk, a DMC képződés indukciós ideje enyhén csökkent (24. ábra).

A metanol oxidatív karbonilezése során keletkezett termékek képződési mechanizmusának jobb megértése érdekében vizsgáltuk azonos kinetikai paraméterek mellett a metanol oxidációját is a Cu/Norit katalizátoron 393 K-en. A metanol konverzió hasonlóan alakult, mint a metanol oxidatív karbonilezése során, bár ebben az esetben MF volt a fő termék, csak kis mennyiségű CO_2 és nyomnyi mennyiségű FA keletkezett. A termékképződés az első 30 percben csökkent, azután állandó maradt. A metanol karbonilezése során kizárólag CO_2 keletkezett.

A tiszta hordozó aktivitását is teszteltük a metanol oxidatív karbonilezése során, a fent említett kísérleti körülmények között. Ebben az esetben csak kis mennyiségű CO_2 keletkezett.

25. ábra DMC, MF és CO_2 képződési sebességei hőmérséklet függvényében (3,75 g sec/ml kontaktidő esetén) $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} + \text{O}_2$ (2:1:1) reakció során Cu/Norit katalizátoron

Kísérleteink során a legjobb eredményeket Cu/Norit katalizátor esetében értük el, így ezen a mintán részletesen tanulmányoztuk a metanol oxidatív karbonilezését. A reakció hőmérsékletet 373-413 K között változtattuk. Minden egyes kísérletet friss katalizátoron végeztünk. Különböző hőmérsékleteken a közel állandó aktivitású szakaszban kapott értékeket hasonlítottuk össze. A CO₂ mennyisége folyamatosan emelkedett a hőmérséklet függvényében, de a MF és a DMC képződési sebesség görbéinek 383 illetve 393 K-nél maximuma volt (25. ábra).

26. ábra DMC, MF és CO₂ képződési sebességei kontaktidő függvényében 393 K-en CH₃OH+CO+O₂ (2:1:1) reakció során Cu/Norit katalizátoron

A térsebesség változtatása eltérő hatást gyakorolt a termékeloszlásra a metanol oxidatív karbonilezése során. A DMC és a CO₂ képződési sebessége közel lineárisan nőtt a kontaktidő növelésével. Ezzel szemben a MF képződési sebessége maximum görbe szerint változott (26. ábra).

5.2.2 DMC katalitikus bontása

27. ábra DMC konverziója Noriton és Cu/Noriton (A), a keletkezett termékek szelektivitásainak változása Noriton (B), és Cu/ Noriton (C) DMC bontás során a hőmérséklet függvényében

A 27. ábra a DMC konverziót és termékek szelektivitásait mutatja Cu/Norit és tiszta Norit minta esetében a hőmérséklet programozott reakciók során. A fő termék CO₂, DME és metanol volt. A Cu/Norit és tiszta Norit esetében a konverziók csak 550 K felett kezdtek emelkedni, ugrásszerű növekedést figyeltünk meg 550 és 720 K között. A tiszta hordozó kevésbé volt aktív megegyező kinetikai paraméterek között.

Alacsonyabb hőmérsékleten minden esetben DME és CO₂ képződött. Magasabb hőmérsékleten a hordozón és a Cu/Norit esetében a termékek szelektivitásában jelentős különbséget figyeltünk meg. A hordozón a DME szelektivitás csökkent, a metanol szelektivitás nőtt.

28. ábra DMC konverziója Noriton és Cu/Noriton izoterm DMC bontás során 473 K-en

A DMC bontását részleteiben tanulmányoztuk izoterm körülmények között a Cu/Norit katalizátoron és a tiszta hordozón is 473 K-en. A DMC konverzió Cu/Norit esetében jelentősen csökkent, a tiszta hordozón viszonylag stabil volt (28. ábra). A termék mindkét esetben DME és CO₂ volt, a szelektivitásuk is hasonlóan alakult, amely alátámasztja az alábbi egyensúlyi reakció lezajlását a DMC bomlása során [76]:

29. ábra DMC bomlás során a DMC fogyás sebességének hőmérsékletfüggése Cu/Norit katalizátoron

Magasabb hőmérsékleten (488 és 503 K) a konverzió erőteljesen nőtt, a termékösszetétel azonban csak arányaiban változott. A DMC fogyás sebességének hőmérsékletfüggéséből meghatároztuk a bomlás aktiválási energiáját (29. ábra) az Arrhenius egyenlet alapján, amely 58,7 kJ/mol. Ez az érték jóval kisebb, mint a Cu/MWCNT katalizátoron hasonló körülmények között kapott 79,6 kJ/mol. Anderson és társai zeolit hordozós réz katalizátoron végzett DMC bontás során 90,4 kJ/mol körüli értéket publikáltak, amely mind az MWCNT, mind az általunk bemutatott Norit hordozós réz katalizátoron mértnél magasabb [77]. A Cu/Norit esetében a DMC fogyás sebességének hőmérsékletfüggését figyelembe véve a metanol oxidatív karbonilezésénél alkalmazott 393 K-re extrapoláltuk. Kiszámoltuk a DMC szintézis során lezajló DMC bomlás konverzióját (0,6%), amelyből arra következtethetünk, hogy a szintézis során a bomlás mértéke elhanyagolható.

30. ábra DMC konverziója (A) valamint a CO₂ (1), DME (2), és MeOH (3) szelektivitásai (B) Cu/Norit katalizátoron izoterm DMC bontás során 473 K-en különböző előkezelések után (kiindulási (▲), redukált (▲) and reoxidált (Δ) állapotokban)

A katalizátor előkezelésének változtatása módosította a DMC reakció mechanizmusát 473 K-en (30. ábra). A Cu/Norit esetében, amikor a korábban leírtak szerint kezeltük elő a mintát, a DMC konverziója viszonylag stabil volt, körülbelül 7% (28. ábra). Előkezelés nélkül a DMC konverzió sokkal magasabb volt és időben állandó maradt, körülbelül 20% (30. ábra). Amikor a katalizátort újra oxidáltuk a redukálás után, a DMC konverzió csökkent (12%-ról 3%-ra). A különböző előkezelések eredményeként különféleképpen alakultak a termékösszetételek (30. ábra), habár a fő termék továbbra is a DME és a CO₂ volt. Amikor a katalizátor előkezelését megváltoztattuk a Cu/Noriton jelentős mennyiségű metanol keletkezett. A termékek összetétele és aránya is változott. Amikor a redukált mintát vizsgáltuk, CO₂ és DME keletkezett. Amikor nem alkalmaztunk előkezelést, metanol és CO₂ képződött, valamint kis mennyiségű DME. A termékek szelektivitásának aránya jelentősen megváltozott, amikor újra oxidáltuk a Cu/Noritot. Bár a CO₂ képződés stabil volt időben, a DME szelektivitása nőtt, a metanol szelektivitása csökkent.

31. ábra DMC konverziója (A) valamint DME, CO₂, MF és MeOH szelektivitásai (B) Cu/Norit katalizátoron izoterm DMC + O₂ reakció során 473 K-en

Az oxidált és redukált réz szerepének megértéséhez tanulmányoztuk az O₂ hatását is. Amikor O₂-t (DMC/O₂/He = 1/2/2) is kevertünk a reakcióelegyhez, a DMC konverzió 473 K-en Cu/Noriton 38%-ról 22%-ra csökkent (31. ábra). A közel állandó aktivitású szakaszban a DMC fogyás több mint ötször nagyobb volt O₂ jelenlétében, mint a hiányában. Számottevő mennyiségű metanolt és MF-ot detektáltuk a reakció alatt és csak kevés DME-t. A MF képződését másodlagos reakciók lezajlásával magyarázhatjuk, ahol a metanol oxidációjából hangyasav keletkezik, amely metanollal reagál.

Azért, hogy kizárjuk annak a feltételezett lehetőségét, hogy a DMC bomlás első lépésben metanol keletkezik, amely tovább reagálva DME-t képez, a metanol bomlását is tanulmányoztuk 473 K-en Cu/Norit katalizátoron, hasonlóan a Cu/MWCNT katalizátorhoz. A metanol ebben az esetben sem bomlott el, így joggal feltételezhetjük, hogy a DME, amit a DMC bontás során kimutattunk, közvetlenül a reakció során keletkezett.

5.2.3 XP spektroszkópiás vizsgálatok

32. ábra Cu 2p XP spektrumok (A) és Cu LMM Auger spektrumok (B) Cu/Norit katalizátoron kiindulási és redukált állapotban valamint CH₃OH+CO+O₂ (2:1:1) reakció 10., 60., 150. percében 393 K-en

Nagy felbontású XP spektrumokat rögzítettünk Cu/Norit katalizátor felületén végbemenő változások követésére a Cu 2p, C 1s, O 1s és Cu LMM energia tartományban a kezelés minden szakaszában. A Cu 2p csúcspár Cu 2p_{3/2}-es tagjának helyzete és alakja a kezeltetlen mintán 933,6 eV-nál feltehetőleg a nitrát só bomlásából származó Cu(NO₃)₂ és CuO együttes jelenlétére utal, mint azt a Cu/MWCNT esetében már bemutattuk. A csúcs helye a 60 perces redukció után 932,4 eV-ra tolódott és a szatellitek eltűntek (32. ábra). A réz oxidációs állapotainak azonosításához meghatároztuk az Auger paramétert. A Cu LMM csúcs a redukció után 918,8 eV-nál helyezkedett el, 1851,2 eV-os Auger paramétert adva. Megállapíthatjuk tehát, hogy a réz fémme redukálódott [81] egyszersmind felületi koncentrációja jelentősen nőtt.

A metanol oxidatív karbonilezése során a Cu 2p_{3/2} elektronok kötési energiája és az őket reprezentáló csúcs intenzitása nem változott, de új csúcs alakult ki 944 eV körül. Ez a csúcs megfigyelhető volt már a reakció tizedik perce után is. 60 perccel később erősödő vállakat láttunk a Cu 2p csúcspár mindkét összetevőjének nagy kötési energiájú oldalán. Az Auger-spektrumok inkább a kiindulási állapotban rögzítettre hasonlítottak és nem a redukció utáni spektrumra, mint a Cu/MWCNT esetében. Így itt is arra következtethetünk, hogy a réz oxidálódott a reakcióelegyben és jellemzően Cu⁺ formában volt a felületen, némi Cu²⁺ jelenlétében. Az utóbbi mennyisége nőtt a reakcióidő előrehaladtával, amit bizonyít a réz spektrum intenzívebbé váló szatellit csúcsa és a fotocsúcson kialakuló váll egyaránt.

Hasonló spektrumokat rögzítettünk a Cu-Ni/Norit katalizátor Cu komponensére. Figyelembe véve a Ni 2p kötési energiáját a kiindulási minta esetében, NiO-ot (855,6 eV) és kis mennyiségű fémes Ni-t (852,7 eV) mutattunk ki, mint ahogy a Cu-Ni/MWCNT-nél is tapasztaltuk. A redukált katalizátor Ni 2p spektruma fémes Ni és Ni²⁺ (852,7 és 855,6 eV) jelenlétét mutatta, tehát redukálatlan Ni maradt a H₂-es előkezelés után a Cu-Ni/Norit mintán.

A Ni/Norit mintán előkezelés előtt is NiO-ot (855,6 eV) detektáltunk. A redukált mintán egy új szatellit is megfigyeltünk 854,5 eV-nál a fémes Ni (852,7 eV) mellett, amely akár eltérő kémiai környezetben létező Ni²⁺-hoz is rendelhető [86].

33. ábra C 1s XP spektrumok tiszta Noriton kiindulási állapotban és Cu/Noriton kiindulási állapotban (A), és redukálás után (B)

Az C 1s régióban rögzített spektrumok nagyon intenzív csúcsot mutattak. Nagy felbontású szénspektrumokat rögzítettünk tiszta Norit és Cu/Norit katalizátoron, amelyek keskeny aszimmetrikus csúcsot mutattak ($\text{FWHM} = 1,3\text{-}1,4\text{ eV}$), jellegzetes, hosszú nyúlvánnyal és vállal a nagy kötési energiájú oldalon (33. ábra). A tiszta hordozón egy intenzív csúcs jelent meg 284,5 eV-nál a kiindulási állapotban, $\sim 286,7 \sim 290,0$ és $\sim 293,4\text{ eV}$ komponensekkel, amelyek a Cu/MWCNT mintán végzett méréseknél meghatározottakkal megfeleltethetőek.

A redukált Cu/Norit mintán (33. ábra) egy intenzív csúcsot regisztráltunk 284,3 eV-nál 285,6, 288,7, 290,7 és 294,1 eV komponensekkel, amelyek hasonlóan azonosíthatóak, mint a fent említettek. A felbontott spektrumon egy gyenge komponens is megfigyelhető 282,5 eV-nál, amely karbid jellegű anyag jelenlétére utal [86].

34. ábra C 1s XP spektrumok Cu/Norit katalizátoron $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} + \text{O}_2$ (2:1:1) reakció során 393 K-en

A kiindulási mintához képest nem tapasztaltunk jelentős változást a Cu/Norit hordozó esetében 30 perces H_2 áramban történt redukció után valamint a reakció alatt sem. A csúcs alakja és a csúcs alatti területek gyakorlatilag változatlanok maradtak az egész kísérlet során, a különbség 10%-on belüli volt (33. ábra). A C-O csoportokat képviselő komponens intenzitása azonban jelentősen csökkent. A reakció közben nem tudtunk kimutatni új széntartalmú felületi formák kialakulását.

35. ábra O 1s XP spektrumok Cu/Norit katalizátoron redukálás után, $\text{CH}_3\text{OH}+\text{CO}+\text{O}_2$ (2:1:1) reakció 10., 60., 150. percében 393 K-en

Az O 1s régió nehezen látható, különösen a kezelt minták esetében. Azonban a nagy felbontású O 1s spektrumokból egyértelművé válik, hogy ennek a régiónak igen komplex szerkezete van. Az O 1s tartományban tiszta Norit esetében egy csúcs található 532,5 eV-nál, 537,4 eV-nál lévő vállal. A redukálást követően a fő csúcs intenzitása csökkent, de a helyzete nem változott. A kisebb komponens 536,3 eV-ra tolódott és intenzitása növekedett a fő csúcshoz képest (az ábrán nem látható).

A Cu/Norit 60 perces 393 K-es redukálása után is rögzítettük a spektrumokat. Ebben az esetben az O 1s spektrumra négy komponenst lehet illeszteni, a legintenzívebb 533,2 eV-nál található (35. ábra). Ugyanakkor két kisebb vállat lehetett azonosítani 536,6 és 530,6 eV-nál. A csúcsillesztő program feltételezi egy további elem jelenlétét 534,4 eV-nál. A metanol oxidatív karbonilezése után a jel alakja jelentősen megváltozott, egy intenzív csúcs 530,2 eV körül alakult ki 10 perc után, de az intenzitásában nem tapasztaltunk változást. Az oxigén komponensek azonosítása nem egyértelmű az irodalomban. Egyesek szerint [84] [85] [95] az 530-531 eV körüli csúcs a C=O kötés oxigénjéhez rendelhető, amíg Soria-Sánchez és társai ezt a komponenst 531,7 eV-hez rendelték [96]. Minthogy a C=O kötések a szén szerkezet szélein különböző csoportokban fordulhatnak elő, mindkét

feltételezés igaz lehet. A réz-oxigén kötésekől származó elektronok is hozzájárulhatnak ehhez a csúcshoz. Figueiredo és társai szerint [84] a redukció után rögzített 533,2 eV-os csúcs a -O- kötéshez rendelhető. Ez a csúcs eltűnt a reakció alatt, azonban új csúcsok jelentek meg 532,7-532,9 eV-nál, amelyek intenzitása növekedett. Ez a komponens például az anhidridek C=O kötéseiből eredhet. A OH csoportok is hozzájárulhatnak a kialakulásukhoz. Az 534,0-534,4 eV környékén lévő csúcsok származhatnak karboxil csoportokból, amíg az 536,1-536,6 eV-nál lévők adszorbeált víztől. Amint azt már említettük, sem az intenzitásbeli, sem az alakbeli változás nem volt jelentős a C 1s spektrumon a reakció folyamán. Változások ugyan történtek az O 1s spektrumok szerkezetében, azonban ezek nem tükröződtek a szén spektrum lefutásában. Ennek oka az lehet, hogy redukció után a mintán a szén oxigén arány a felületen körülbelül 20:1 volt. 150 perc eltelte után az oxigéntartalom megduplázódott, mintegy 10%-ra nőtt, de ez még mindig túl kevés volt ahhoz, hogy látható változásokat okozzon a szén spektrumokon.

A fémek felületi koncentrációját is meghatároztuk az XP spektrumok alapján az előkezelt mintákban. A redukált Cu/Noriton a Cu-tartalom 0,8 at.% volt, a Cu-Ni/Noriton 2 at.% Cu és 4,8 at.% Ni kimutatható. A Ni/Norit felszínén a fémtartalom 6,2 at.% volt.

5.2.4 *Infravörös spektroszkópiás vizsgálatok*

A metanol oxidatív karbonilezése során a Cu/Noriton DRIFT cellában 393 K-en rögzített infravörös spektrumok főképp a gázfázisú CO és metanol sávjait mutatták. Háttérnek a tiszta Noriton megegyező kinetikai paraméterek mellett rögzített spektrumokat tekintettük, amelyeket az egyes kezelési szakaszokban felvett spektrumokból levontunk. A 2200-1000 cm^{-1} tartományban 2141, 1767, 1610, 1459, 1404, 1293-1291, 1068-1053, 1036-1034 és 1026-1021 cm^{-1} -nél találtunk elnyelést. Ezek intenzitása különböző módon változott időben. Az 2141 cm^{-1} -nél mért abszorpció csökkent, az 1767 és 1292 cm^{-1} -nél lévő sávok felerősödtek az idő előrehaladtával. Az 1404, 1034 és 1021 cm^{-1} -nél lévő sávok intenzitása először megnőtt, de a reakció 30. perce után csökkenni kezdett (36. ábra).

36. ábra IR spektrumok Cu/Norit katalizátoron $\text{CH}_3\text{OH}+\text{CO}+\text{O}_2$ (2:1:1) reakció 10., 20., 30., 90. és 150. percében 393 K-en

A 2141 cm^{-1} -nél mért elnyelés a CO régióhoz köthető. Irodalmi adatok szerint a CO adszorpciója Cu^{2+} -on vagy fém Cu-en túlnyomó részben gyenge és reverzibilis 300 K felett, a CO legerősebben a Cu^+ -hoz kötött [97] [98]. London és Bell [99] egy éles sávot talált 2140 cm^{-1} -nél a CO adszorpció során CuO-on. Engeldinger és társai [98] egy jellegzetes Cu(I)-CO sávot figyeltek meg a Cu tartalomtól függően $2060\text{--}2146\text{ cm}^{-1}$ között Cu Y zeolit katalizátoron. XPS méréseink igazolják, hogy a Cu^+ és Cu^{2+} is megjelenik a katalizátor felületén. Eredményeink szerint a 2141 cm^{-1} -nél lévő abszorpció intenzitása időben csökkent a reakció előrehaladtával, az XP spektrumok szerint a Cu^{2+} mennyisége nőtt a felületen, amiből arra következtetünk, hogy a 2141 cm^{-1} -nél megfigyelt forma inkábbba Cu^+ -hoz, mint a Cu^{2+} -hoz kötött CO abszorpciójának felel meg.

Annak érdekében, hogy a reakció közben 2000 cm^{-1} alatt detektált sávokat azonosíthassuk, a Cu/Norit katalizátoron keletkező fő termékek infravörös spektrumát is rögzítettük. A DMC szobahőmérsékleti adszorpciója után a $2000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ közötti régióban: 1781 , 1768 , 1462 , 1454 , 1293 cm^{-1} -nél figyeltünk meg sávokat. Hasonló spektrumokat rögzítettünk a többfalú szén nanocső hordozós Cu minta esetében is (15. ábra). Az 1781 , 1768 és 1293

cm^{-1} -nél lévő sávokat már korábban, a Cu/MWCNT mintán végzett hasonló kísérletek során a DMC-hoz rendeltük. Ez alapján feltételezhetjük, hogy a katalizátoron DMC is jelen van. A Cu/Noriton adszorbeáltatott MF spektruma a 2000 és 1100 cm^{-1} közötti régióban 1768 , 1754 és 1743 cm^{-1} -nél mutatott abszorpciós sávokat, valamint gyenge abszorpciót figyeltünk meg 1208 cm^{-1} -nél. A fentiek egyezést mutatnak a Cu/MWCNT mintán kapott eredményekkel.

A reakció elején 1459 és 1404 cm^{-1} -nél észlelt formák a C-H deformációs régióba esnek, amelyek a DMM CH_3 és CH_2 csoportjainak aszimmetrikus rezgéseitől eredhetnek [100].

Az 1610 cm^{-1} -es sáv adszorbeált vízre utal.

A CH_3OH és a Cu kölcsönhatásából származó változások az 1100 cm^{-1} alatti régióban jelennek meg. Kimutatták, hogy a metanol tiszta Cu felülettel csak gyengén lép kölcsönhatásba. Oxidált felületen, 20%-os oxigén borítottság esetén érhető el a maximális mértékű metanol adszorpció [101]. A metanol disszociatíván adszorbeálódik Cu^+ -on, metoxi csoportok képződésével [98]. Ezek az eredmények arra utalnak, hogy a metanol és a CO aktiválása is a Cu^+ -on történik. A metanol adszorpciója Cu_2O -on 1064 és 1030 cm^{-1} -nél mutat elnyelési sávokat, amelyeket a metoxi C-O vegyérték rezgése és a CH_3 kaszáló rezgéseinek tulajdonítanak [102]. A fentiek alapján 1068 és 1036 cm^{-1} -nél megfigyelt sávok az oxidált Cu-hez kötött metoxi C-O vegyérték rezgéseire és CH_3 kaszáló rezgéseire rendelhetők. A metoxi, amelyben a C-O a felületre merőlegesen áll, a Cu(100) felületen az irodalmi adatok szerint 984 cm^{-1} -nél adszorbeál 210 K -en [103]. A 1021 - 1026 cm^{-1} -nél megfigyelt sáv egy ettől eltérő szerkezetű $\text{CH}_3\text{-O}$ C-O vegyérték rezgésének tudható be.

37. ábra Cu/Norit katalizátoron DMC bontás során 503 K-en rögzített különbségi IR spektrumok, amelyeket az őket megelőzőekből kivontuk (10-5 min (1), 20-10 min (2), 30-20 min (3), 60-50 min (4), 90-80 min (5), 120-110 min (6), 180-170 min (7))

A DMC bontás során Cu/Noriton 503 K-en rögzített infravörös spektrumok főleg a gázfázisú DMC jellemzőit mutatták. A 2000-1100 cm^{-1} közötti régióban 1780, 1765, 1462, 1453, 1306, 1276, 1177, 1100 cm^{-1} -nél figyeltünk meg abszorpciós sávokat, amelyek intenzitása csökkent az idő előrehaladtával. 30 perc elteltével a spektrumok már alig változtak tovább (37. ábra). Figyelembe véve a DMC adszorpció után rögzített abszorpciós sávokat arra következtettünk, hogy a reakció elején a megkötött DMC mennyisége nőtt. Az 1780, 1765, 1462, 1453 és 1306 cm^{-1} sávok a korábbiakban leírtak alapján a DMC $\nu(\text{C}=\text{O})$ valamint a cisz-transz és cisz-cisz szerkezetű $\delta_{\text{as}}(-\text{CH}_3)$ rezgésekhez rendelhetők. Az 1177 és 1100 cm^{-1} -nél detektált sávok a DME $\rho(\text{CH}_3)$ és $\nu_{\text{a}}(\text{COC})$ rezgései.

5.2.5 DMC TPD

38. ábra Szobahőmérsékleten adszorbeált DMC TPD spektrumok Cu/Norit katalizátoron

A DMC hőmérséklet programozott deszorpcióját áramlásos rendszerben Cu/Norit katalizátorra 323 K-en történt adszorpció után tanulmányoztuk. Az adszorbeált DMC mennyisége (165 mg/g) folyamatosan nőtt az idő előrehaladtával, még 60 perc után sem érte el a telítettségi értéket. Ezután a reaktort He-mal 30 percig öblítettük, a mintát He áramban felfűtöttük és a deszorbeált gázokat tömegspektrométerrel elemeztük.

A felfűtés során 415 K felett CH₃OH ($m/e=31, 32, 15$), CO₂ ($m/e=44$) és DME ($m/e=45, 46$) deszorpciót figyeltünk meg. A MF ($m/e=30$) és a DMC ($m/e=59$) deszorpció is kimutatható közel ugyanabban a hőmérséklet-tartományban (38. ábra). A szén-monoxid ($m/e=28$) képződés nem volt egyértelmű, az $m/e=28$ fragment több termékre is jellemző, a bizonytalanság túl nagy. A CO₂ és DME deszorpció csúcs maximumai 550 K-nél voltak. Ez az érték körülbelül 40 fokkal magasabb, mint a metanol és a DMC esetében (38. ábra). Nem lehet kizárni a CH₄ képződését sem, de a keletkezett mennyiség sokkal kisebb, mint a többi terméké. Az eredmények arra utalnak, hogy két különböző DMC adszorpció hely

létezik a katalizátor felületén. Mindkét helyen reverzibilisen kötődik meg a DMC. Deszorbeálódhat mélyebb rétegekből, vagy a bomlás során keletkező termékekből rekombinálódhat.

5.2.6 NH_3 és CO_2 TPD

39. ábra NH_3 TPD Cu/Norit katalizátoron különböző előkezelések valamint DMC bontás után

A Cu/Norit katalizátoron rögzített NH_3 TPD görbe kétféle savas hely létezését mutatta a felületen kiindulási állapotban, amelyek szinte teljesen eltűntek a redukció hatására. Újra oxidálva a mintát a gyengén savas jelleg újra megjelent. A reakció után jelentősen nőtt a deszorbeált NH_3 mennyisége, de a sáverősségre jellemző TPD csúcs maximumok nem változtak lényegesen (39. ábra).

Amikor az NH_3 TPD során kapott csúcs alatti területeket hasonítottuk össze, amelyek arányosak a savas centrumok számával, a redukált Cu/MWCNT (19. ábra) és Cu/Norit (39. ábra) minták esetében, a deszorbeált NH_3 mennyisége nem volt sokkal nagyobb a Cu/Norit esetében, mint a Cu/MWCNT mintán. Ismeretes, hogy a karboxil-, fenol, laktol és lakton csoportok felelősek a CuCl/AC savas tulajdonságaiért, amelyet NH_3 TPD-val támasztottak

alá [64] [35]. Megállapították, hogy a savas helyek száma befolyásolja a savas tulajdonságot, mennyisége pedig csökken a kalcinálási hőmérséklet növelésével. A gyengébben savas helyek gyorsabban tűnnek el kalcinálással [64]. Eredményeink alátámasztják ezt az állítást, miszerint a savas helyek száma drasztikusan csökkent a minták előkezelése alatt 873 K-en.

Az eredmények alátámasztják az XPS mérések esetében tett megfigyeléseket. A savas helyek kimutathatóak voltak a felületen a kiindulási állapotban. A redukció után nem voltak detektálhatóak, végül a reakció alatt folyamatosan erősödtek. Ahogy azt az előbbiekben leírtuk, a redukció hatására a felületi oxigén tartalmú formák mennyisége jelentősen csökkent (35. ábra).

40. ábra CO₂ TPD Cu/Norit katalizátoron különböző előkezelések után valamint DMC bontás után

A CO₂ TPD görbék a kezeletlen Cu/Norit esetében 400 és 795 K körül mutattak deszorpciós csúcsot, amelyek a felületi bázikus helyekre jellemzőek. Redukció hatására szinte teljesen eltűnt az alacsony hőmérsékletű TPD csúcs, de 762 K körül egy új forma alakult ki a reoxidált felületen. A DMC bontás után rögzített spektrumon egy nagyon

intenzív TPD csúcsot regisztráltunk ($T_{\max} = 497 \text{ K}$), amely nagyszámú bázikus centrum kialakulását jelenti (40. ábra).

CeO₂ hordozós katalizátorok felületi sav-bázis tulajdonságait vizsgálták NH₃ és CO₂ adszorpcióval. A katalizátorok savas és a bázikus helyeinek összmennyiségbeli növekedését a hordozóval hozták összefüggésbe, és hangsúlyozták a morfológiai elváltozások okozta különbségeket. Megállapították, hogy a nagy mennyiségű savas és a bázikus hely és azok erőssége pozitív hatást gyakorol a katalitikus teljesítményre [104].

A alumínium-szilikát nanocső hordozós Ni és Cu katalizátorok esetében meghatározták, hogy a fém felelős a bázikus helyekért, amíg a hordozón savas helyek voltak. A mérések szerint a sav-bázis egyensúly erősen befolyásolta a DMC szintézist [105].

6. Eredmények kiértékelése

A dimetil-karbonát szintézis részletes, a termékek képződését helyesen leíró mechanizmusa, nehezen feltárható. Ennek ellenére sok következtetés levonható a dolgozatban leírtak alapján.

41. ábra A DMC kialakulásának sematikus ábrázolása Cu/MWCNT katalizátoron

Eredményeink szerint a metanol oxidatív karbonilezésében a szén hordozós Cu katalizátorok aktívak voltak. A kétfémes katalizátorok használatakor a DMC kitermelés jelentősen kisebb volt, míg a Ni katalizátorok esetében DMC alig keletkezett.

A Cu/MWCNT mintán a reakció állandó aktivitású szakaszában a metanol konverzió 4% volt (1. ábra). A DMC képződési sebessége növekedett a reakció első szakaszában, majd enyhén csökkenni kezdett (3. ábra).

A Cu/Norit figyelemre méltó aktivitást mutatott a metanol oxidatív karbonilezése során. A metanol konverzió 35% volt a reakció állandó aktivitású szakaszában, a CO konverzió a metanol konverzióval együtt változott (21. ábra). A CO₂ képződési sebessége először növekedett, majd csökkent, végül közel állandó maradt. A MF képződési sebessége 100 perc után maradt szinte teljesen azonos. A DMC képződése csak egy 100 perces indukciós periódus után kezdődött, majd hirtelen megindult a képződése és elérte a közel állandó aktivitású szakaszt (22. ábra).

A katalizátor eltérő előkezelése különböző hatását gyakorolt a DMC szintézisére a Cu/Norit esetében. Az alacsonyabb hőmérsékletű redukálás a DMC képződés indukciós idejét elnyújtotta és a DMC szelektivitás az állandó aktivitású szakaszban kisebb volt. Előkezelés nélkül a katalizátor teljesen inaktív volt a DMC szintézisben. Amikor az

előkezelés után a katalizátort a reakció előtt oxidáltuk, a DMC képződés indukciós ideje enyhén csökkent (24. ábra).

A reakció hőmérséklet változtatása eltérő termékeloszlást eredményezett a DMC szintézisében Cu/Norit katalizátor használatakor. A CO₂ képződési sebessége folyamatosan emelkedett a hőmérséklet függvényében, de a MF és a DMC képződési sebesség görbéinek 383 illetve 393 K-nél maximuma volt (25. ábra). Megállapítottuk, hogy a DMC szintézis optimális reakcióhőmérséklete 393 K.

Cu/Norit katalizátor alkalmazásakor a térsebesség változtatása eltérő hatást gyakorolt a termékeloszlásra a metanol oxidatív karbonilezése során. A DMC és a CO₂ képződési sebessége közel lineárisan nőtt a kontaktidő növelésével. Ezzel szemben a MF képződési sebessége maximum görbe szerint változott (26. ábra).

Bian és munkatársai [28] megállapították, hogy az MWCNT hordozós Cu-Ni kétfémes katalizátorok aktívak DMC direkt szintézisében 393 K-en. Tapasztalataik szerint a DMC hozam 0,4 MPa nyomáson és 393 K-en 0,9% volt, ami a nyomás csökkentésével együtt csökkent. Az általunk végzett kísérletek során a DMC hozam körülbelül 2,1% volt Cu-Ni/MWCNT mintán atmoszferikus nyomáson a reakció elején. Ez az érték azonban folyamatosan csökkent a reakcióidővel. Négy óra után a DMC hozam már csak 0,99% volt. Cu/MWCNT esetében az állandó aktivitású szakaszban a DMC kitermelés körülbelül 1,2% volt. Mindkét érték magasabb, mint a közölt irodalmi adatok DMC szintézis során 0,4 MPa nyomáson Cu-Ni/MWCNT katalizátoron [28].

Az általunk végzett kísérletek közül a DMC kitermelés Cu/Noriton volt a legmagasabb az állandó aktivitású szakaszban (13,2%) atmoszferikus nyomáson. Hasonló eredményeket az irodalomban leginkább nagy nyomáson tankreaktorokban végzett kísérletek során kaptak. Cu Y zeoliton 13,1%-os [49], AC hordozós CuCl₂ katalizátoron 16,3%-os [67] DMC kitermelést értek el 2,3 bar nyomáson autoklávban.

Katalizátor	Felületi fémtartalom		BET felület	DMC hozam (DMC szintézis során)
	Cu	Ni		
	[atom%]		[m ² /g]	[%]
<i>Cu-Ni/MWCNT</i>	0,5	1	241	0,93
<i>Cu/MWCNT</i>	0,3	-	235	1,2
<i>Cu-Ni/Norit</i>	2	4,8	951	0,99
<i>Cu/Norit</i>	0,8	-	1070	13,2

3. táblázat A felületi fémtartalom az XPS mérések, BET felület, DMC hozam- katalitikus mérések alapján

A DMC bontása során a Cu/MWCNT és a Cu/Norit aktivitása különböző volt. A Cu/MWCNT már sokkal alacsonyabb hőmérsékleten aktív volt, mint a Cu/Norit (5. ábra, 27. ábra). Izoterm körülmények között, alacsony hőmérsékleten (473 K) mindkét katalizátoron CO₂ és DME keletkezett. Eredményeink szerint, a termékek szelektivitásának arányai által is alátámasztott, feltételezett reakcióút a következő:

A DMC izoterm bontása során a Cu/MWCNT mintán a DMC aktiválási energiája 79,6 kJ/mol, a Cu/Noriton pedig 58,7 kJ/mol volt. Anderson és munkatársai zeolit hordozós réz katalizátoron végzett DMC bontás során 90,3 kJ/mol körüli értéket publikáltak, amely mind az MWCNT, mind a Norit hordozós, általunk bemutatott réz katalizátorokon kapott értéknél magasabb [77]. A DMC bontás során számolt aktiválási energiákat figyelembe véve a metanol oxidatív karbonilezésénél használt reakció hőmérsékletre (393 K) kiszámoltuk a DMC szintézis során lezajló DMC bomlás konverzióját. Megállapítottuk, hogy a szintézis során a bomlás mértéke nem számottevő.

Annak ellenére, hogy a savas helyek száma és a BET felület (2. táblázat) a Norit hordozó esetében volt a nagyobb, mégis a Cu/MWCNT bizonyult aktívabbnak a DMC bontásban. Az újra oxidált mintán magasabb konverziót értünk el, mint a redukált katalizátoron. A Cu/Norit esetében a termékösszetétel is megváltozott. A redukált mintán főként DME, míg a reoxidált mintán jellemzően metanol keletkezett (30. ábra). Külön kísérletben kimutattuk, hogy a metanol, az izoterm DMC bontásnál alkalmazott reakciókörülmények között, nem bomlik el. Eredményeinket összegezve megállapíthatjuk, hogy a reakcióút ebben az esetben megváltozott.

Lacroix és munkatársai [106] szerint az Y zeolit hordozós Zn katalizátoron a DMC dekarbonilezése során DME és CO₂ keletkezik, ami reverzibilis folyamat:

Rámutattak, hogy a reakció kimenetele során a fő befolyásoló tényező a hőmérséklet, ami vagy a karbonát képződése vagy bomlása felé tolja el a reakciót. Alacsonyabb hőmérsékleten a CO₂ beékelődése, magasabb hőmérsékleten a CO₂ képződése megy

végbe. [106]. A DMC kitermelést is ehhez az egyensúlyhoz kötötték a DMC direkt szintézise során:

Ezekből az eredményekből arra következtettünk, hogy a redukált Cu/Norit esetében az DMC dekarbonilezése, amíg az újraoxidált minta esetében a DMC hidrolízise játszódik le.

Az NH₃ és CO₂ hőmérséklet programozott deszorpciós mérések a Cu/MWCNT és a Cu/Norit katalizátor esetében hasonlóságot mutattak (19. ábra, 20. ábra, 39. ábra, 40. ábra). Kiindulási állapotban nagy számban voltak savas és bázikus helyek a felületen, a redukálás után ezek azonban alig voltak kimutathatóak. Anderson és munkatársai [77] szerint a DMC bomlása a réz zeolit katalizátoron a részleges Cu ioncsere eredményeként kialakuló Brönsted savas helyeken megy végbe. A katalizátor redukálásával a savas helyek száma csökkent, mivel a bontás számára rendelkezésre álló aktív centrumok száma is csökkent. Fu és munkatársai [78] összefüggésbe hozták a minták sav-bázis karaktereit a DMC bomlás során mutatott katalitikus aktivitásukkal. Ugyan a bázikus helyeket is aktívnak vélték ebben a reakcióban, de MgO-on a DMC konverzió alacsonyabb volt, mint a H-ZSM-5 minta esetében, még annak ellenére is, hogy a reakció hőmérséklete 50 K-nel magasabb volt az első esetben.

A redukált minták esetében (19. ábra, 39. ábra) kevés savas helyet találtunk. A DMC bontása során mennyiségük jelentősen megnőtt függetlenül attól, hogy a DMC bomlás mértéke időben állandó vagy csökkenő volt. A hordozó savas karaktere a Cu/MWCNT és Cu/Norit katalizátorok esetében nem meghatározó tényező.

Az XPS mérések szerint a DMC szintézis alatt mind a Cu/MWCNT, mind a Cu/Norit katalizátoron a felületi Cu oxidálódott, Cu⁺ és Cu²⁺ egyaránt keletkezett, az utóbbi mennyisége a reakcióidővel nőtt (10. ábra, 32. ábra). A felületi Cu tartalom ugrásszerűen növekedett az első órában, majd nagyjából változatlan maradt. A 932,3-932,4 eV-os csúcs területe összefüggésben van a felületi Cu mennyiségével. Feltételezhető, hogy a CH₃OH fogyás mértéke függ a felületi Cu atomok mennyiségétől. A DMC szintézis első perceiben Cu⁰ volt a felszínen, majd Cu⁺, ezekben az esetekben DMC nem keletkezett. Először a

Cu^+ , később a Cu^{2+} mennyisége is nőtt időben. A Cu^{2+} mennyiségének növekedésével a DMC képződése megindult, majd az idő előrehaladtával mennyisége is nőtt. A reakció indukciós periódusában a DMC képződés igen csekély volt (2. ábra, 22. ábra). Ebben a szakaszban rögzített XPS mérések a felületi Cu^+ és Cu^{2+} arányainak változását mutatták. Ezekből az eredményekből levonhatjuk azt a következtetést, hogy a DMC szintézis során nem csak a Cu oxidációs állapota, de azok mennyisége és egymáshoz viszonyított aránya is meghatározó tényező. Amikor a katalizátort az előkezelés után újra oxidáltuk a reakció kezdete előtt, a konverzió magasabb volt, de a DMC képződés kezdete eltolódott (24. ábra). Megállapítottuk, hogy egy oxidált felület, amely főként Cu^{2+} -t tartalmaz, inaktív katalizátor a DMC szintézisben.

Az említett katalitikus és XPS mérések eredményeinek összevetése alapján arra következtettünk, hogy a DMC és a MF kialakulását az oxidált fém katalizálja, amíg a CO_2 termelés erőteljesebb a fém rézen.

A Cu/MWCNT mintán és a Cu/Noriton a DMC szintézis közben rögzített infravörös mérések során a dimetil-karbonát kimutatható a katalizátor felszínén a reakció alatt (15. ábra, 36. ábra). A Cu/MWCNT reoxidálása után rögzített IR spektrumon megjelenő gyenge abszorpció 3600 cm^{-1} -nél OH csoporthoz rendelhető, ami a rézhez kötődő metanol disszociációjából keletkező hidrogén reakciója során alakult ki. Bár a metoxi csoportok jelenléte nem egyértelműen bizonyított a reakció közben, de ez magyarázható a nagy reaktivitással és az ebből fakadó alacsony felületi koncentrációval. Jelenléte azonban alátámasztja azt a feltevésünket, amely szerint a metoxi csoportok csak az oxidált fém felületen alakulnak ki. Tehát a reakció első lépése a réz oxidációja, majd ezt követi a metoxi csoportok kialakulása.

A Cu/Noriton a DMC szintézise közben rögzített IR spektrumokon (36. ábra) 2141 cm^{-1} -nél megjelenő sávok a CO-hoz köthetőek. Az XP spektrumok szerint a Cu^+ és Cu^{2+} is megjelenik a katalizátor felületén (32. ábra). A fenti abszorpció intenzitása időben csökkent, az XPS eredmények szerint a Cu^{2+} mennyisége nőtt a felületen, amiből arra következtettünk, hogy a CO inkább Cu^+ -hoz, mint a Cu^{2+} -hoz kötődött.

A korábbiakban leírtak szerint a DMC direkt szintézisének katalitikus ciklusa aktív szén hordozós minták esetében a következők szerint épül fel: először kialakulnak a metoxi csoportok, majd a CO_2 aktiválódik a fémen, végül a kialakult csoportok reagálnak. A

hordozó szerepét promóterként említik, amely az aktív fém fajlagos felületének növelésére szolgál [29]. A tiszta hordozók a DMC szintézisében nem voltak aktívak, csak CO₂ keletkezett kis mennyiségben. A Cu/MWCNT és Cu/Norit esetében rögzített XP spektrumok bizonyították, hogy nem következett be jelentős változás a hordozók felületén (12. ábra, 34. ábra), bár az O 1s spektrumok enyhe változást mutattak a katalizátor oxigén tartalmában (13. ábra, 35. ábra).

A metanol fogyását vagy a DMC képződési sebességét összefüggésbe hozva az XP spektrumokból meghatározott felületi fém koncentrációval a Cu/MWCNT mintán és Cu/Noriton elért DMC kitermelés sokkal jelentősebb, mint a Cu-Ni/MWCNT mintán és Cu-Ni/Noriton (3. táblázat). Kísérleteinkben a DMC kitermelés a Cu/Norit katalizátoron volt a legmagasabb a közel állandó aktivitású szakaszban atmoszferikus nyomáson. Következésképpen a hordozónak más szerepe is van a reakcióban, mint csak a fajlagos felület növelése. Feltehetőleg a hordozó szerkezete is meghatározó lehet. Az XP spektrumok szerint egyértelműen ötvözet jött létre a Cu-Ni/MWCNT és Cu-Ni/Norit minták esetében. Feltételezhető, hogy ez az oka a tiszta réz hordozós katalizátoron mértnél alacsonyabb aktivitásnak.

A Cu⁺ ionok aktívak a metanol oxidatív karbonilezésében [107] [31]. Számos munka foglalkozik a DMC képződés mechanizmusával és kinetikájával a CuCl-on [108] [107] [31] vagy a zeolit hordozós Cu katalizátoron [100]. A DMC kialakulásának két módját feltételezik. Az egyikben a CO beékelődése a dimetoxi csoportokhoz a meghatározó lépés, a másikban pedig a monometil-karbonát (MMC) és a metanol reakciója [100].

A DMC szintézisét CuCl₂ tartalmú katalizátorokon tanulmányozták és egy kétlépéses oxidációs-redukciós folyamatot javasoltak. Az első lépés a réz-klorid oxidációja réz metoxi-kloriddá:

A réz metoxi-klorid CO-dal reagálva a CuCl₂-ot regenerálta és közben DMC keletkezett [6] [15] [10]:

Sebesség meghatározó lépésként a CO beékelődését adták meg, amely karbonsav-metilésztet eredményezett. Ez a metoxi csoporttal reagálva DMC-ot alkotott [10].

Engeldinger és munkatársai azonban feltételezték, hogy a DMC szintézis köztterméke a MMC [109].

Az AC felületen végbemenő DMC képződésben elméleti megfontolások alapján a reakció termékek a Cu^0/AC felületen adszorbeálódnak [74]. A számítások szerint a DMC képződés a MMC és a metanol reakciójának eredménye.

Zhang és munkatársai szerint a $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ felületen a CH_3O gátolja a CO adszorpciót, elősegítve ezzel a CO beékelődését a metoxi csoportokhoz, tehát a MMC keletkezését. A fő reakcióút alapvetően ezen csoportok reakciója a metoxi csoportokkal, amely végül DMC képződéshez vezet [110].

Irodalmi adatok szerint Cu^{2+} -on vagy fém rézen a CO adszorpció igen gyenge és reverzibilis 300 K-en és magasabb hőmérsékleten, de a CO a Cu^+ -hoz erősebben kötődik [97]. Hasonlókat tapasztaltak a CH_3OH és a réz felület kölcsönhatásának vizsgálatakor. Korábban azt találták, hogy a metanol gyenge kölcsönhatásba lép a tiszta Cu felülettel. Ehhez azonban szükséges volt a felület aktiválása, amely például parciális oxidációval érhető el. 20%-os felszíni oxigén borítottság szükséges a maximális mértékű metanol adszorpcióhoz [101]. A metanol disszociatívan adszorbeál Cu^+ -on miközben metoxi csoportok jönnek létre [98]. Megfigyeléseink alapján a metanol és a CO aktiválása ugyanazon a helyen történik, a Cu^+ -on. Az eredményeink igazolják az oxidált Cu alapvető szerepét a DMC szintézis során. Feltehetően a CO beékelődik az adszorbeált metoxi csoportokhoz és így keletkezik a DMC.

A fent említett DMC szintézis folyamatából méréseink néhány állítást igazolnak, különösen azt, hogy a MMC csoportok a metanollal reagálnak. A metanol disszociatív adszorpciója Cu^+ -on metoxi csoportok kialakulásával kísérve [98], valamint az erős CO adszorpció a Cu^+ -on [97] a vonatkozó irodalomban megtalálható.

Az alábbiakban a DMC szintézis feltételezhető reakcióútja látható, amelyben a megjelenő csoportoknak fontos szerepe van a reakció folyamán:

42. ábra A DMC szintézis reakcióútja

A reakció első lépése a réz oxidációja Cu^+ -ná. Ezt követően a metanol adszorbeálódik a Cu^+ kationon. Az adszorbeált metanol a reakcióelegy oxigénjével reagálva metoxi csoportot alakít ki, ami a katalizátor rezének tovább oxidálásával jár. A következő lépésben a CH_3OH molekula víz kiválása mellett olyan kötött formát alakít ki, amely két metoxi csoporttal rendelkezik. A CO beékelődésnek eredménye ehhez a formához vezet, tehát a DMC kialakulásához. Állításainkat az XPS eredmények is alátámasztják, továbbá Zhang és Bell [100] hasonló mechanizmus létezését hangsúlyozta.

A 26. ábra arra utal, hogy a MF képződése másik reakcióúton keresztül is történhet. A katalizátorok O 1s spektruma szerint a felületi karboxil csoportok mennyisége fokozatosan növekszik a reakció előrehaladtával, így az adszorbeált metoxi és karboxil csoportok közvetlen kölcsönhatása eredményezheti a MF képződését. A metanol adszorpció a CuO felületén lévő oxidált Cu-en formiát csoportok kialakulását eredményezi [111], ami metanollal reagálva MF képződését vagy CO_2 -dá való bomlását eredményezheti. Ez magyarázhatja a MF képződési sebesség maximum függvény jellegét hőmérséklet és a kontaktidő tekintetében. A MF képződése és bomlása vagy deszorpciója redukálja a Cu^{2+} centrumokat, amelyeket oxigénnel újra oxidálhatunk.

7. Összefoglalás

A zöld kémia a környezetbarát anyagok előállítására és tanulmányozására összpontosít, olyan hosszú távon, gazdaságosan alkalmazható (azaz fenntartható) anyagokat és eljárásokat keresve, amelyek mind kísérleti mind ipari méretekben kivitelezhetőek.

A dimetil-karbonát környezetbarát, nem toxikus, biológiai úton könnyen lebontható vegyület. Sokrétűen felhasználható, kémiai reaktivitása irányítható a reakció körülményeitől függően. Egyre fejlődő előállítási eljárás kialakítása azonban a zöld kémia elvárásainak nem felel meg.

Napjainkban az aktív szén hordozós katalizátorokat előszeretettel használják, hiszen előállítási és beszerzési költségük alacsony. Nagy fajlagos felületük és jó elektromos tulajdonságaik előnyösek a katalitikus reakciókban. A szén hordozós katalizátorokon a DMC szintézise ugyan hatékony, de az irodalomban megtalálható előállítási módok a környezetvédelmi kritériumoknak nem tesznek eleget, például a klorid tartalmú katalizátorok használata miatt sem.

Munkám célja a dimetil-karbonát katalitikus szintézisének fejlesztése volt, alacsony környezeti hatású reagensek használatával, a káros melléktermékek keletkezésének minimalizálásával. Az előállítási lehetőségek közül a metanol oxidatív karbonilezési reakció elemzésével foglalkoztam, amelyet egy áramlásos rendszerben álló ágyas reaktorban, atmoszferikus nyomáson kiviteleztem. A reakciórendszerek komplexitása megkövetelte több párhuzamos kísérletsorozat végrehajtását. A katalizátorok és a felületi folyamatok jellemzését röntgen fotoelektron spektroszkópiás, infravörös spektroszkópiás valamint hőmérséklet programozott deszorpciós vizsgálatokkal végeztük.

A metanol oxidatív karbonilezését az összehasonlíthatóság érdekében megegyező reakciókörülmények között Cu, Cu-Ni és Ni MWCNT és Norit hordozós katalizátoron tanulmányoztuk. Eredményeink szerint a metanol oxidatív karbonilezésében az MWCNT és Norit hordozós Cu katalizátorok aktívak voltak, így ezek részletes vizsgálatával is foglalkoztunk. A kétfémes katalizátorok használatakor a DMC kitermelés jelentősen kisebb volt, míg a Ni katalizátorok esetében DMC alig keletkezett.

A metanol oxidatív karbonilezése során a CH₃OH konverzió a Cu/MWCNT mintán 4%, Cu-Ni/MWCNT mintán 3% volt az állandó aktivitású szakaszban. A Cu/Norit katalizátor

volt a legaktívabb a metanol oxidatív karbonilezésében. A metanol konverzió 35% volt a reakció állandó aktivitású szakaszában. A DMC képződése csak egy indukciós periódus után kezdődött, majd megindult a képződése és elérte a közel állandó aktivitású szakaszt. Az általunk végzett kísérletekben a DMC kitermelés a Cu/Noriton volt a legmagasabb a közel állandó aktivitású szakaszban, 13,2%.

A katalizátor eltérő előkezelése különböző hatását gyakorolt a DMC szintézisére a Cu/Norit esetében. Az alacsonyabb hőmérsékletű redukálás a DMC képződés indukciós idejét elnyújtotta és a DMC szelektivitás az állandó aktivitású szakaszban kisebb volt. Előkezelés nélkül a katalizátor teljesen inaktív volt a DMC szintézisben. Amikor az előkezelés után a katalizátort a reakció előtt oxidáltuk, a DMC képződés indukciós ideje enyhén csökkent.

Cu/Norit katalizátoron DMC szintézis során a reakcióhőmérséklet változtatása eltérő termékeloszlást eredményezett. A CO₂ képződési sebessége folyamatosan emelkedett a hőmérséklet függvényében, de a MF és a DMC képződési sebesség görbéinek 383 illetve 393 K-nél maximuma volt. Megállapítottuk, hogy a DMC szintézis optimális reakcióhőmérséklete 393 K.

Cu/Norit katalizátor alkalmazásakor a térsebesség változtatása eltérő hatást gyakorolt a termékeloszlásra a metanol oxidatív karbonilezése során. A DMC és a CO₂ képződési sebessége közel lineárisan nőtt a kontaktidő növelésével. Ezzel szemben a MF képződési sebessége maximum görbe szerint változott.

A hőmérséklet programozott DMC bontás során a Cu/MWCNT és a Cu/Norit aktivitása különböző volt. A Cu/MWCNT már sokkal alacsonyabb hőmérsékleten aktív volt, mint a Cu/Norit. Izoterm körülmények között alacsony hőmérsékleten mindkét katalizátoron CO₂ és DME keletkezett.

Annak ellenére, hogy a savas helyek száma és a BET felület a Cu/Norit esetében volt magasabb, mégis a Cu/MWCNT bizonyult aktívabbnak a DMC bontásban. Az újra oxidált minták esetében a DMC konverzió magasabb volt, mint a redukált katalizátoron és Cu/Norit alkalmazásakor a termékösszetétel is megváltozott. A redukált mintán főként DME, míg a reoxidált mintán jellemzően metanol keletkezett. Megállapítottuk, hogy a metanol, az izoterm DMC bontásnál alkalmazott reakciókörülmények között, nem bomlik

el egyik katalizátor esetében sem. A DMC bomlása során a redukált mintán feltehetőleg a DMC dekarbonilezése játszódik le, míg a reoxidált katalizátoron annak hidrolízise.

Az NH_3 és a CO_2 hőmérséklet programozott deszorpciója a Cu/MWCNT és a Cu/Norit katalizátor esetében hasonlóságot mutattak. A redukált mintákon kevés savas helyet találtunk. A DMC bontása során mennyiségük jelentősen megnőtt függetlenül attól, hogy a DMC bomlás időben állandó vagy csökkenő volt. A hordozó savas karaktere (Cu/MWCNT és Cu/Norit) a DMC bomlásában nem meghatározó tényező.

Az XPS vizsgálatok szerint a metanol oxidatív karbonilezése során a Cu/MWCNT és a Cu/Norit katalizátoron a felületi réz a redukció hatására fém rézzé redukálódott. A reakció alatt oxidálódott, Cu^+ és Cu^{2+} egyaránt keletkezett, az utóbbi mennyisége a reakcióidővel nőtt. Cu/Norit esetében a DMC képződése egy hosszabb indukciós szakasz után indult meg, amely alatt rögzített XPS mérések a felületi Cu^+ és Cu^{2+} arányainak változását mutatták. Ezekből az eredményekből levonhatjuk azt a következtetést, hogy a DMC szintézis során nem csak a Cu oxidációs állapota, de azok mennyisége és egymáshoz viszonyított aránya is meghatározó tényező. A kétfémes katalizátorok esetében Cu-Ni ötvözet jött létre, ami felelős lehet e katalizátorok gyengébb katalitikus aktivitásáért. Jóllehet az XPS eredmények alapján számított felületi Cu tartalom mindkét hordozó esetében magasabb volt a kétfémes katalizátoron, a DMC hozam értéke mégis ellentétesen alakult.

Az IR vizsgálatok során a DMC szintézis alatt a Cu/MWCNT és a Cu/Norit esetében is felületen adszorbeálódott DMC jelenlétét mutattuk ki. A Cu/MWCNT esetében rögzített spektrumokból megállapítottuk, hogy metoxi csoportok csak oxidált rézen keletkeznek. A DMC szintézis alatt Cu/Norit esetében rögzített spektrumokból arra következtettünk, hogy a CO a katalizátor felületén nagyobb valószínűséggel a Cu^{2+} -hoz kötődik, mint a Cu^+ -hoz.

A Cu/MWCNT mintán végzett DMC hőmérséklet programozott deszorpciója során kapott eredmények szerint az adszorbeált DMC teljesen elbomlott a reakció közben.

A Cu/Norit katalizátoron végzett DMC hőmérséklet programozott deszorpciója során elért eredmények arra utalnak, hogy két különböző DMC adszorpció hely létezik a katalizátor felületén, amelyek a DMC-ot reverzibilisen kötik meg. A DMC deszorbeálódhat mélyebb rétegekből, vagy a bomlás során keletkező termékekből rekombinálódhat.

Eredményeink alapján a feltételezhető DMC szintézis első lépése a réz oxidációja Cu^+ -ná. Ezt követően a metanol adszorbeálódik a Cu^+ kationon. Az adszorbeált metanol a reakcióelegy oxigénjével reagálva metoxi csoportot alakít ki, ami a katalizátor rezének tovább oxidálásával jár. A következő lépésben a CH_3OH molekula víz kiválása mellett olyan kötött formát alakít ki, amely két metoxi csoporttal rendelkezik. A CO beékelődése ehhez a formához vezet, tehát a DMC kialakulásához.

8. Summary

Green chemistry is a new branch of chemistry which focuses on the production and on the research of environmentally friendly materials by sustainable methods on laboratory and industrial scale.

Dimethyl carbonate is an environmentally friendly, non-toxic compound that exhibits versatile and tuneable chemical reactivity, depends on the reaction conditions. However, the methods of production still do not meet the criteria of green chemistry.

Today, activated carbon supported catalysts are frequently used because of the associated low production and purchasing costs. The high specific surface area and the good electrical properties are advantageous for catalytic reactions. The synthesis of DMC is highly effective on carbon supported catalysts but the methods found in the literature still not meet the environmental criteria as chloride containing catalysts are still used.

The aim of the dissertation was to contribute to the development of an environmentally friendly catalytic synthesis of dimethyl carbonate by using reagents with low-environmental impact and minimizing subsequent harmful by-products. Among the various options for synthesis the methanol oxidative carbonylation was in our focus. The reactions were carried out in a continuous flow system in a fixed bed reactor at atmospheric pressure. The complexity of the reaction systems required that several series of parallel experiments shall be performed. The characterization of the catalysts and surface forms was carried out by X-ray photoelectron and infrared spectroscopy as well as by temperature programmed desorption studies.

To be able to compare the results obtained in the oxidative carbonylation of methanol the reactions were performed on Cu, Ni and Cu-Ni MWCNT and Norit supported catalysts under the same reaction conditions. According to our results the MWCNT and Norit supported Cu catalysts were active in the oxidative carbonylation of methanol thus, these were studied in detail. In case of the bimetallic catalysts the DMC yield was significantly lower, while on the Ni catalysts DMC was hardly formed.

In the oxidative carbonylation of methanol the CH_3OH conversion was 4% on Cu/MWCNT and 3% on Cu-Ni/MWCNT in the initial stage. In our experiments Cu/Norit proved to be the most active catalyst in the oxidative carbonylation of methanol. The

methanol conversion was 35% in the steady state of the reaction. The formation of DMC started only after an induction period and after the formation reached a nearly constant stage. The yield of DMC was the highest on Cu/Norit near the steady state 13.2%.

The different pre-treatment of the catalysts had diverse impact on the DMC synthesis in case of Cu/Norit. Reduction at lower temperature resulted in the extension of the induction period for the DMC formation and DMC selectivity was also less at the initial state. Without pre-treatment the catalyst was completely inactive in the DMC synthesis. When, the catalyst was oxidized after the pre-treatment, prior to the reaction, the period of DMC formation induction slightly decreased.

During the DMC synthesis on Cu/Norit the different reaction temperatures resulted in different product distribution. The formation rate of CO₂ gradually increased as a function of the temperature, but the MF and DMC formation rate curves had a maximum at 383 and 393 K. We have found that the optimum reaction temperature is 393 K for DMC synthesis.

In case of Cu/Norit catalyst the different space velocity also had impact on the product distribution in the methanol oxidative carbonylation. The DMC and the CO₂ production rate increased nearly linearly with increasing the in contact time. In contrast, the MF formation rate curve went through a maximum.

During the temperature-programmed decomposition of DMC Cu/MWCNT and Cu/Norit showed different activities. Cu/MWCNT was much more active at lower temperature than Cu/Norit. Under isotherm conditions at low temperature on both catalysts CO₂ and DME were formed.

Despite the fact that the number of acid sites was more and the BET surface area was higher in case of Cu/Norit the Cu/MWCNT was more active in the DMC decomposition. In the case of re-oxidized samples, the DMC conversion was higher than on the reduced catalyst and on the Cu/Norit the product distribution changed as well. On the reduced sample mainly DME, on the reoxidized sample mainly methanol was formed. The methanol, using the same experimental conditions as in the isotherm DMC decomposition, did not decompose on neither of the catalysts. On the reduced sample DMC decarbonylation occurs while on the reoxidized sample the hydrolysis of it.

NH₃ and CO₂ temperature-programmed desorption of Cu/MWCNT and Cu/Norit catalyst showed similarities. On the reduced samples only a few acidic sites were found. During the decomposition of DMC their quantity increased significantly regardless of the DMC decomposition, whether it was constant or decreasing in time. The acidic character of the support (Cu/MWCNT and Cu/Norit catalysts) is not a determining factor in the decomposition of DMC.

According to XPS studies in the case of Cu/MWCNT and Cu/Norit the copper on the surface of the catalyst was in its metallic form after reduction. Cu was oxidized during the reaction, Cu⁺ and Cu²⁺ were both formed, and the amount of the latter increased with reaction time in the methanol oxidative carbonylation. In case of Cu/Norit the DMC formation started after an extended induction period, during which the recorded XPS measurements showed changes in the ratio of surface of Cu⁺ and Cu²⁺. From these results, we can conclude that in the DMC synthesis not only the formation of the appropriate oxidation state of Cu was the determining factor but their amount and ratio as well. On the catalysts Cu-Ni alloy was formed, which could be responsible for the inferior activity of these catalysts. Although the surface Cu content calculated from the XPS data was higher for the bimetallic catalysts on both supports, the DMC yield was found to be the opposite.

During the synthesis of DMC on Cu/MWCNT and Cu/Norit the presence of adsorbed DMC was detected on the surface in the IR studies. On the spectra recorded on Cu/MWCNT methoxy groups were identified only on oxidized copper. From the spectra recorded during the DMC synthesis on Cu/Norit it is clear that CO was found to bind rather to Cu²⁺ than to Cu⁺ on the surface of the catalyst.

The DMC TPD recorded on Cu/MWCNT showed that the adsorbed DMC completely decomposed during the reaction.

The DMC TPD recorded on Cu/Norit suggested that two different DMC adsorption sites existed on the surface of the catalyst, on which the DMC was adsorbed reversibly. The DMC could desorb from multilayers, or recombine form the products of the decomposition.

Based on our results the first step of the DMC synthesis is probably the oxidation of copper to cuprous ion. Subsequently, methanol adsorbs on the Cu⁺ cations. The adsorbed methanol reacting with the oxygen of the reaction mixture produced methoxy groups,

leading to further oxidation of the surface copper. The next CH_3OH molecule develops a new form having two methoxy groups. This step is accompanied by the separation of water. The CO insertion into this form results in the formation of DMC.

Köszönetnyilvánítás

Köszönöm témavezetőmnek, Dr. Erdőhelyi András egyetemi tanárnak és Dr. Kónya Zoltán tanszékvezető egyetemi tanárnak, amiért lehetővé tették számomra, hogy kutatásaimat a Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszéken végezhessem. Hálás vagyok a sok segítségért, és ösztönzésért, amit az évek során tőlük kaptam. Köszönöm, hogy szakmai irányítással és tanácsokkal mindvégig segítettek munkámat.

Köszönettel tartozom László Balázsnak az IR mérésekért és Dr. Oszkó Albertnek az XPS mérésekért. Továbbá köszönöm, hogy alapos és lelkiismeretes munkájukkal segítettek cikkeim és a dolgozat létrejöttében.

Hálával tartozom a volt Szilárdtest és Radiokémiai Tanszék valamennyi munkatársának, amiért az elmúlt évek során kellemes és vidám légkörben dolgozhattunk együtt. Köszönöm Tóth Mariannak, hogy mindig bizalommal fordulhattam hozzá segítségért és tanácsért.

Külön köszönet az egész családomnak és barátaimnak a mindenkori támogatásukért és a belém vetett bizalmukért. Nagyon hálás vagyok szerető szüleimnek, akik mindig mellettem álltak és erejükön felül segítettek mindenben egyetemi és doktori tanulmányaim alatt egyaránt.

Irodalomjegyzék

- 1 P. T. Anastas, J. C. Warner. *Green Chemistry: Theory*. Oxford University Press, New York, 2000.
- 2 P. Tundo, P. Anastas, D. Black, J. Breen, T. Collins, S. Memoli, J. Miyamoto, M. Polyakoff, W. Tumas. *Pure Appl. Chem.*, 72 (2000), 1207.
- 3 P. T. Anastas, T. Williamson. In *Designing Chemistry for the Environment*. American Chemical Society, 1996.
- 4 L. B. Wen, C. Y. Xin, S. C. Yang. *Appl. Energ.*, 87 (2010), 115.
- 5 P. Tundo, M. Selva. *Acc. Chem. Res.*, 35 (2002), 706.
- 6 N. Keller, G. Rebmann, V. Keller. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 317 (2010), 1.
- 7 F. Rivetti. *C. R. Acad. Sci. II C*, 3 (2000), 497.
- 8 P. Tundo. *Pure Appl. Chem.*, 73 (2001), 1117.
- 9 Y. Ono. *Catal. Today*, 35 (1997), 15.
- 10 D. Delledonne, F. Rivetti, U. Romano. *Appl. Catal. A: Gen.*, 221 (2001), 241.
- 11 Z. H. Fu, Y. Ono. *J. Mol. Catal.*, 91 (1994), 399.
- 12 M. E. Jenkin, G. D. Hayman. *Atmos. Environ.*, 33 (1999), 1275.
- 13 Ono, Y. *Appl. Catal. A: Gen.*, 155 (1997), 133.
- 14 M. Aresta, M. Galatola. *J. Cleaner Production*, 7 (1999), 181.
- 15 U. Romano, R. Tesel, G. Cipriani, L. Micucci. *US Patent*, 4,218,391 (1980).
- 16 M. A. Pacheco, C. L. Marshall. *Energy & Fuels*, 11 (1997), 2.

- 17 H. Miyazaki, Y. Shiomi, S. Fujitsu, K. Masunaga, H. Yanagisawa. *US Patent*, 4,384,133 (1983).
- 18 T. Matsuzaki, A. Nakamura. *Catal. Surv. Jpn.*, 1 (1997), 77.
- 19 W. A. Hoffman. *J. Org. Chem.*, 47 (1982), 5209.
- 20 S. Fang, K. Fujimoto. *Appl. Catal. A: Gen.*, 142 (1996), 1.
- 21 K. Tomishige, T. Sakaihorii, Y. Ikeda, K. Fujimoto. *Catal. Lett.*, 58 (1999), 225.
- 22 K. T. Jung, A. T. Bell. *Top. Catal.*, 20 (2002), 97.
- 23 C. J. Jiang, Y. H. Guo, C. G. Wang, C. W. Hu, Y. Wu, E. B. Wang. *Appl. Catal. A: Gen.*, 256 (2003), 203.
- 24 M. Aresta, A. Dibenedetto, C. Pastore, C. Cuocci, B. Aresta, S. Cometa, E. De Giglio. *Catal. Today*, 137 (2008), 125.
- 25 Y. Yoshida, Y. Arai, S. Kado, K. Kunimori, K. Tomishige. *Catal. Today*, 115 (2006), 95.
- 26 X. J. Wang, M. Xiao, S. J. Wang, X. Y. Lu, Y. Z. Meng. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 278 (2007), 92.
- 27 X. L. Wu, Y. Z. Meng, M. Xiao, X. Y. Lu. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 249 (2006), 93.
- 28 J. Bian, M. Xiao, S. J. Wang, Y. Lu, Y. Meng. *Appl. Surf. Sci.*, 255 (2009), 7188.
- 29 J. Bian, M. Xiao, S. J. Wang, Y. X. Lu, Y. Z. Meng. *J. Colloid Interf. Sci.*, 334 (2009), 50.
- 30 J. Bian, X.W. Wie, L. Wang, Z. P. Guan. *Chin. Chem. Lett.*, 22 (2011), 57.
- 31 K. Tomishige, K. Kunimori. *Appl. Catal. A: Gen.*, 237 (2002), 103.
- 32 J. Bian, M. Xiao, S. Wang, Y. Lu, Y. Meng. *Catal. Com.*, 10 (2009), 1142.

- 33 J. Bian, M. Xiao, S. J. Wang, Y. X. Lu, Y. Z. Meng. *Chin. Chem. Lett.*, 20 (2009), 352.
- 34 J. Bian, M. Xiao, S. Wang, X. Wang, Y. Lu, Y. Meng. *Chem. Eng. J.*, 147 (2009), 287.
- 35 J. Bian, X. W. Wei, Y. R. Jin, L. Wang, D. C. Luan, Z. P. Guan. *Chem. Eng. J.*, 165 (2010), 686.
- 36 G. L. Curnutt. *The Dow Chemical Company, US Patent*, 5,004,827 (1991).
- 37 A. Emmons, J. Gilpin. *US Patent*, 3,803,201 (1974).
- 38 I. V. Fernandez. *US Patent*, 7,803,961 (2010).
- 39 H. Osora, K. Kobayashi, Y. Seiki, T. Yasutake, M. Iijima, A. Oguchi. *US Patent*, 7,674,742 (2010).
- 40 H. Y. Zheng, J. Ren, Y. Zhou, Y. Y. Niu, Z. Li. *J. Fuel Chem. Technol.*, 39 (2011), 282.
- 41 J. Ren, S. Liu, Z. Li, X. Lu, K. Xie. *Appl. Catal. A: Gen.*, 366 (2009), 93.
- 42 M. Iwamoto, H. Hamada. *Catal.Today*, 10 (1991), 57.
- 43 C. Torre-Abreu, M. F. Ribeiro, C. Henriques, F. R. Ribeiro. *Appl. Catal. B: Environ.*, 13 (1997), 251.
- 44 A. J. Hernandez-Maldonado, R. T. Yang. *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004), 992.
- 45 A. Takahashi, R. T. Yang, C. L. Munson, D. Chinn. *Langmuir*, 17 (2001), 8405.
- 46 King, S. T. *J. Catal.*, 161 (1996), 530.
- 47 M. Richter, M. J. G. Fait, R. Eckelt, E. Schreier, M. Schneider, M.-M. Pohl, R. Fricke. *Appl. Catal. B: Environ.*, 73 (2007), 269.
- 48 M. Richter, M. J. G. Fait, R. Eckelt, M. Schneider, J. Radnik, D. Heidemann, R. Fricke. *J. Catal.*, 245 (2007), 11.

- 49 J. K. Nam, M. J. Choi, D-H. Cho, J. K. Suh, S. B. Kim. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 370 (2013), 7.
- 50 S. T. Anderson, T. W. Root. *J. Catal.*, 217 (2003), 396.
- 51 S. T. Anderson, T. W. Root. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 220 (2004), 247.
- 52 Y. Zhang, I. J. Drake, D. N. Briggs, A. T. Bell. *J. Catal.*, 244 (2006), 219.
- 53 R. Wang, Z. Li. *Chin. J. Catal.*, 35 (2014), 134.
- 54 M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Ph. Avouris. *Top. Appl. Phys.*, 80 (2001), 391.
- 55 E. Auer, A. Freund, J. Pietsch, T. Tacke. *Appl. Catal. A: Gen.*, 173 (1998), 259.
- 56 W. Li, C. Han, W. Liu, M.H. Zhang, K.Y. Tao. *Catal. Today*, 125 (2007), 278.
- 57 P. Serp, M. Corrias, P. Kalck. *Appl. Catal. A: Gen.*, 253 (2003), 337.
- 58 J. M. Nhut, L. Pesant, J. P. Tessonnier, G. Wine, J. Guille, C. P. Huu, M. J. Ledoux. *Appl. Catal. A: Gen.*, 254 (2003), 345.
- 59 R. Barthos, F. Solymosi. *J. Catal.*, 249 (2007), 289.
- 60 R. Barthos, A. Széchenyi, Á. Koós, F. Solymosi. *Appl. Catal. A: Gen.*, 327 (2007), 95.
- 61 F. Solymosi, R. Barthos, A. Kecskeméti. *Appl. Catal. A: Gen.*, 350 (2008), 30.
- 62 G. Marbán, A. López, I. López, T. V. Solís. *Appl. Catal. B: Environ.*, 99 (2010), 257.
- 63 P. Tolmacsov, A. Gazsi, F. Solymosi. *Appl. Catal. A: Gen.*, 362 (2009), 58.
- 64 T. C. Liu, C. S. Chang. *J. Chin. Inst. Chem. Eng.*, 38 (2007), 29.
- 65 K. Tomishige, T. Sakai, S. Sakai, K. Fujimoto. *Appl. Catal. A: Gen.*, 181 (1999), 95.
- 66 J. Ren, C. Guo, L. Yang, Z. Li. *Chin. J. Catal.*, 34 (2013), 1734.

- 67 M. S. Han, B. G. Lee, I. Suh, H. S. Kim, B. S. Ahn, S. I. Hong. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 170 (2001), 225.
- 68 M. S. Han, B. G. Lee, B. S. Ahn, H. S. Kim, D. J. Moon, S. I. Hong. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 203 (2003), 137.
- 69 G. Zhang, Z. Li, , H. Zheng, T. Fu, Y. Ju, Y. Wang. *Appl. Catal. B: Environ.*, 179 (2015), 95.
- 70 M. S. Han, B. G. Lee, B. S. Ahn, D. J. Moon, S. I. Hong. *Appl. Surf. Sci.*, 211 (2003), 76.
- 71 Y. Yamamoto, T. Matsuzaki, K. Ohdan, Y. Okamoto. *J. Catal.*, 161 (1996), 577.
- 72 V. V. Kriventsov, O. V. Klimov, O. V. Kikhtyanin, K. G. Ione, D. I. Kochubey. *Nucl. Instrum. Meth. A*, 448 (2000), 318.
- 73 A. Punnoose, M. S. Seehra, B. C. Dunn. *E. M. Eyring, Energ. Fuels*, 16 (2002), 182.
- 74 J. Ren, W. Wang, D. Wang, Z. Zuo, J. Lin, Z. Li. *Appl. Catal. A: Gen.*, 472 (2014), 47.
- 75 J. G. M.-S. Monteiro, O. Q. F. Araújo, J. L. Medeiros. *Clean Techn. Environ. Policy*, 11 (2009), 209.
- 76 B. A. V. Santosa, V. M. T. M. Silva, J. M. Loureiro, D. Barbosa, A. E. Rodrigues. *Fluid Phase Equilibr.*, 336 (2012), 41.
- 77 S. A. Anderson, S. Manthata, T. W. Root. *App. Catal. A: Gen.*, 280 (2005), 117.
- 78 Y. Fu, H. Zhu, J. Shen. *Thermochimica Acta*, 434 (2005), 88.
- 79 K. Niesz, A. Siska, I. Vesselényi, K. Hernadi, D. Méhn, G. Galbács, Z. Kónya, I. Kiricsi. *Catal. Today*, 76 (2002), 3.
- 80 *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*. Physical Electronics Ind., 1976.
- 81 G. Pótári. *Katalizátorok felületének jellemzése*. SZTE TTIK, 2014.

- 82 E. T. Saw, U. Oemar, X. R. Tan, Y. Du, A. Borgna, K. Hidajat, S. Kawi. *J. Catal.*, 314 (2014), 32.
- 83 P. F. Barbieri, A. de Siervo, M. F. Carazzolle, R. Landers, G. G. Kleiman. *J. Electron Spectrosc. Relate Phenom.*, 135 (2004), 113.
- 84 J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira, M. M. A. Freitas, J. J. M. Órfão. *Carbon*, 37 (1999), 1379.
- 85 M. Polovina, B. Babic, B. Kaluderovic, A. Dekanski. *Carbon*, 35 (1997), 1047.
- 86 L. Guzzi, G. Stefler, O. Geszti, I. Sajó, Z. Pászti, A. Tompos, Z. Schay. *Appl Catal A: Gen.*, 375 (2010), 236.
- 87 V.I. Nefedov, E. K. Zhumadilov, T. Y. Kopytova. *J. Struct. Chem. USSR*, 18 (1977), 692.
- 88 J. P. Tobin, W. Hirschwald. *Appl Surf. Sci.*, 16 (1983), 441.
- 89 P. B. Kar, N. Ramanathan, K. Sundararajan, K. S. Viswanathan. *J. Mol. Struct.*, 1024 (2012), 84.
- 90 H. Bohets, B. J. van der Veken. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1 (1999), 1817.
- 91 Wilmhurst, J. K. *J. Mol. Spectrosc.*, 1 (1957), 201.
- 92 B. A. Sexton, A. E. Hughes N. R. Avery. *Surf. Sci.*, 155 (1985), 366.
- 93 D. M. Monti, N. W. Cant, D. L. Trimm, M. S. Wainwright. *J. Catal.*, 100 (1986), 17.
- 94 B. Zhang, G. Ding, H. Zheng, H. Zhu. *Appl Catal B: Environ.*, 152 (2014), 226.
- 95 A. M. Puziy, O. I. Poddubnaya, R. P. Socha, J. Gurgul, M. Wisniewski. *Carbon*, 46 (2008), 2113.
- 96 M. S. Sánchez, A. M. Valiente, A.G. Ruiz, D. M. Nevskaya. *J Colloid Interface Sci.*, 343 (2010), 194.

- 97 A. Dandekar, M. A. Vannice. *J Catal.*, 178 (1998), 621.
- 98 J. Engeldinger, C. Domke, M. Richter, U. Bentrup. *Appl Catal A: Gen.*, 382 (2010), 303.
- 99 J. W. London, A. T. Bell. *J Catal.*, 31 (1973), 32.
- 100 Y. Zhang, A. T. Bell. *J Catal.*, 255 (2008), 153.
- 101 I. E. Wachs, R. J. Madix. *J Catal.*, 53 (1978), 208.
- 102 S. D. Lin, H. Cheng, T. C. Hsiao. *J Mol Catal A: Chem.*, 342 (2011), 35.
- 103 J. P. Camplin, E. M. McCash. *Surf Sci.*, 360 (1996), 229.
- 104 M. Zhang, M. Xiao, S. Wang, D. Han, Y. Lu. *J. Cleaner Production*, 103 (2015), 847.
- 105 Y. Zhou, S. Wang, M. Xiao, D. Han, Y. Lu. *J. Cleaner Prod.*, 103 (2015), 925.
- 106 J. F. Lacroix, A. Soldera, L. M. Lavoie. *J CO₂ Utilization*, 7 (2014), 46.
- 107 Z. Li, K. Su, B. Cheng, J. Ming, L. Zhang, Y. Xu. *Catal. Commun.*, 12 (2011), 932.
- 108 A. B. Shivarkar, S. P. Gupte, R. V. Chaudhari. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2005, 226, 49, 226 (2005), 49.
- 109 J. Engeldinger, M. Richter, U. Bentrup. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14 (2012), 2183.
- 110 R. Zhang, L. Song, B. Wang, Z. Li. *J. Comput. Chem.*, 33 (2012), 1101.
- 111 S. Poulston, E. Rowbotham, P. Stone, P. Parlett, M. Bowker. *Catal. Lett.*, 52 (1998), 63.