

Doktori/Ph.D. értekezés

Szabó Blanka

**Szegedi Tudományegyetem
Környezettudományi Doktori Iskola**

Szeged

2022

**BIOETANOL ÁTALAKÍTÁSA BUTADIÉNNÉ MgO-SiO_2 TÍPUSÚ
KATALIZÁTOROKON**

DOKTORI (Ph.D.) ÉRTEKEZÉS

SZABÓ BLANKA

TÉMAVEZETŐ:
DR. BARTHOS RÓBERT

TERMÉSZETTUDOMÁNYI KUTATÓKÖZPONT
ANYAG-ÉS KÖRNYEZETKÉMIAI INTÉZET
MEGÚJULÓ ENERGIA KUTATÓCSOPORT

KÖRNYEZETTUDOMÁNYI DOKTORI ISKOLA
SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM, TERMÉSZETTUDOMÁNYI ÉS INFORMATIKAI KAR

SZEGED

2022

Tartalom

RÖVIDÍTÉSEK JEGYZÉKE	5
1 BEVEZETÉS	6
2 IRODALMI ÁTTEKINTÉS	9
2.1 1,3-BUTADIÉN	9
2.2 TERMÉSZETES GUMI	9
2.2.1 A TERMÉSZETES GUMI TÖRTÉNETE	10
2.2.1.1 <i>Allergia</i>	12
2.3 BUTADIÉN SZINTÉZIS, SZINTETIKUS GUMI	13
2.3.1 BUTADIÉN GYÁRTÁS SZÉNHYDROGÉNEK VÍZGŐZÖS KRAKKOLÁSÁVAL	15
2.3.2 BUTADIÉN GYÁRTÁS BUTÁNBÓL ÉS BUTÉNEKBŐL	16
2.3.3 BUTADIÉN ELŐÁLLÍTÁS BUTÉNEK OXIDATÍV DEHYDROGÉNEZÉSÉVEL	16
2.4 BUTADIÉN ELŐÁLLÍTÁS BIOMASSZÁBÓL	17
2.4.1 A „BIOBUTTERFLY” PROJEKT	19
2.5 AZ ETB REAKCIÓHÁLÓ	19
2.6 KATALIZÁTOROK ÉS AKTIVITÁS	21
3 CÉLKITŰZÉS	24
4 KÍSÉRLETI RÉSZ	26
4.1 KATALIZÁTOROK ELŐÁLLÍTÁSA	26
4.1.1 TALKUM TÍPUSÚ KATALIZÁTOROK	26
4.1.2 NAGY FAJLAGOS FELÜLETŰ SiO_2 -MGO TÍPUSÚ KATALIZÁTOROK	27
4.1.3 NAGY FAJLAGOS FELÜLETŰ MGO- SiO_2 TÍPUSÚ KATALIZÁTOROK	29
4.2 KATALIZÁTOR JELLEMZŐK ÉS AKTIVITÁS AZ ETB REAKCIÓBAN	32
4.2.1 N_2 ADSZORPCIÓS IZOTERMA	33
4.2.2 XRPD	33
4.2.3 XPS	33
4.2.4 ICP-OES	34
4.2.5 SEM-EDX	34
4.2.6 TEM-EDS	34
4.2.7 MAS-NMR	35
4.2.8 ADSZORBÁTUMOK FT-IR SPEKTRUMA	35
4.2.9 NH_3 - ÉS CO_2 -TPD	36
5 EREDMÉNYEK	38
5.1 A KATALITIKUS ETB REAKCIÓ AKTÍV ALAKULATAI	38
5.2 A KATALIZÁTOROK SZERKEZETE	39
5.2.1 FAJLAGOS FELÜLET ÉS PÓRUSSZERKEZET	39

5.2.2	KRISTÁLYOS FÁZISOK.....	41
5.2.3	A KATALIZÁTOROK KÉMIAI ÖSSZETÉTELE	43
5.2.4	KATALIZÁTOR MORFOLÓGIA (SEM-EDX).....	44
5.2.5	KATALIZÁTOR MORFOLÓGIA (TEM-EDS).....	44
5.2.6	A SZILÍCIUMATOMOK KÖRNYEZETE (NMR).....	48
5.2.7	ADSZORPCIÓS KÖLCSÖNHATÁSOK FELÜLETI SAV-BÁZIS HELYEKKEL (FT-IR).....	48
5.2.8	ADSZORPCIÓS KÖLCSÖNHATÁSOK FELÜLETI SAV-BÁZIS HELYEKKEL (TPD)	52
5.3	KATALITIKUS ETB REAKCIÓ	57
5.3.1	TALKUM- ÉS TALKUM-SZERŰ KATALIZÁTOROK.....	57
5.3.2	NAGY FAJLAGOS FELÜLETŰ SiO ₂ -MGO KATALIZÁTOROK.....	59
5.3.3	IN ₂ O ₃ -MAL MÓDOSÍTOTT, NAGY FAJLAGOS FELÜLETŰ SiO ₂ -MGO KATALIZÁTOROK.....	60
5.3.4	NAGY FAJLAGOS FELÜLETŰ MGO-SiO ₂ KATALIZÁTOROK.....	63
6	AZ EREDMÉNYEK ÉRTELMEZÉSE	67
6.1	FÉM-OXIDOK SAV-BÁZIS TULAJDONSÁGAI.....	67
6.2	AKTIVITÁS, SZELEKTIVITÁS ÉS KATALIZÁTOR SZERKEZET.....	69
6.2.1	FELÜLETI SAV-BÁZIS TULAJDONSÁG HATÁSA.....	69
6.2.2	FÉM-OXIDOK HATÁSA.....	69
6.2.3	TEXTÚRA ÉS MORFOLÓGIA HATÁSA	71
6.3	REAKCIÓHÁLÓ FELDERÍTÉSE	74
7	ÖSSZEFOGLALÁS	83
	SUMMARY.....	86
	KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS	89
	IRODALOMJEGYZÉK.....	90
	MELLÉKLET	98

RÖVIDÍTÉSEK JEGYZÉKE

ETB - Ethanol to butadiene	Etanol-butadién reakció
BET method	Brunauer-Emmett-Teller módszer
BJH method	Barrett-Joyner-Halenda módszer
XRPD - X-Ray Powder Diffraction	Röntgen-pordiffraktometria
XPS - X-Ray Photoelectron Spectroscopy	Röntgenfotoelektron-spektroszkópia
ICP-OES - Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry	Induktív Csatlósú Plazma-Optikai Emissziós Spektroszkópiák
SEM-EDX - Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-ray Spectrometry	Páztázó Elektronmikroszkóp-Energiadiszperzív röntgenspektroszkóp
TEM-EDS - Transmission Electron Microscopy-Energy Dispersive Spectroscopy	Transzmissziós Elektronmikroszkópiák-Energiadiszperzív Spektroszkópia
MAS-NMR - Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance	Szilárd fázisú Mágneses Magrezonancia Spektroszkópiák
FT-IR - Infrared Spectroscopy	Fourier-Transzformációs Infravörös spektroszkópia
TPD - Temperature Programmed Desorption	Hőmérséklet Programozott Deszorpció
GC – Gas Chromatography	Gáz kromatográf
NGy	Nedves gyúrás
EL	Együtt lecsapás
TEOS	Tetraetil-ortoszilikát
Esz	Együtt szintézis
MET	Magnézium-metoxid
SzB	SiO ₂ -borítás
EH	Együttes hidrolízis
Kf	Kis fajlagos felületű MgO
Nf	Nagy fajlagos felületű MgO
CTABr	Cetil-trimetil-ammonium-bromid
WHSV – Weight Hourly Space Velocity	Katalizátor tömegére vonatkoztatott térsébség

1 BEVEZETÉS

A fosszilis eredetű szén- és energiaforrások intenzív felhasználása komoly gazdasági és környezeti károkat okoz. A világ számos területén kérdéses, hogy kiszámítható módon, tartósan kőolajhoz és földgázhoz lehet-e jutni. A klímaváltozás és a globális felmelegedés problémája is egyre inkább ösztönzi a megújuló szénforrások fenntartható alkalmazását. A fenntarthatóságot lényegében az jelenti, hogy a felhasználás sebessége nem haladja meg a megújulás sebességét. A bioetanol, mint biológiai eredetű anyag részmegoldást jelenthet a fosszilis eredetű vegyipari nyersanyagok helyettesítésének kérdésére. A bioetanolból számos vegyipari intermedierek és termék, például 1,3-butadién állítható elő, amiből számos, a mindennapi életben hasznos polimert (szintetikus gumit, polimer gyantát, elasztomert, stb.) lehet gyártani. Jelenleg az 1,3-butadiént szénhidrogénekből állítják elő. Döntő részét az etiléngyártás melléktermékként nyerik. Utóbbi technológia gyorsuló ütemben válik korszerűtlenné. Az 1,3-butadiént a C₄ frakcióktól nagyon költséges elválasztani, az etiléngyártásához egyre rövidebb szénláncú szénhidrogéneket használnak és minél rövidebb a szénlánc, annál kevesebb butadién keletkezik, továbbá a fosszilis eredetű nyersanyagot feldolgozó technológiák egyáltalán nem tekinthetők környezetbarátnak. Fontos tehát, hogy az 1,3-butadién előállítására alternatív, gazdaságos és környezetbarát technológiát találjunk. Megoldást jelenthet a bioetanolból megvalósított butadién szintézis.

Környezetvédelmi megfontolásoknak köszönhetően az elmúlt évtizedben hatalmas lendületet kapott az etanol alapú butadién szintézis kutatása. Az etanolból butadién (ethanol to butadiene = ETB) reakció ipari megvalósításához folyamatos vegyipari technológiában alkalmazható, aktív és szelektív heterogén katalizátorra van szükség. A $2\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH-CH=CH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$ sztöchiometriai egyenlet valószínűsíti, hogy a reakcióban dehidrogéneződésnek, C-C kapcsolódásnak és dehidratálódási reakciónak kell lejátszódnia.

Az egyszerűnek látszó átalakulás csak több, egymást követő, konszekutív reakciólépésben valósulhat meg. A reakció intermedierei is megjelenhetnek a termékelegyenletben. A reaktáns etanol és a butadiént eredményező konszekutív reakció intermedierek olyan átalakulásokban is részt vehetnek melyek nem a céltermék butadiént eredményezik. Az etanol dehidratálódása például nem kívánt etilénre és/vagy dietil-éterre vezet. Ugyanakkor szükséges, hogy a katalizátornak dehidratáló aktivitása legyen, mert a butadién képződés konszekutív lépései között dehidratálási lépés is van. Hidrogén az etanol acetaldehiddé oxidálódása során képződhet. Kézenfekvő volt a feltételezés, hogy a C-C kapcsolódás acetaldehid aldol addíciós/kondenzációs reakciójában valósul meg. Mindamellett

a reakció katalitikus mechanizmusát illetően számos vitatott, mindmáig tisztázatlan kérdés maradt.

Nagy butadién szelektivitáshoz a katalizátornak szelektív és kiegyensúlyozott hidrogénezési/dehidrogénezési, C-C kapcsolási és dehidratáló aktivitása kell legyen. A meglévő ismeretek alapján fontosnak látszik, hogy a katalizátor ideális erősségű savas és bázikus helyeket tartalmazzon nagy és optimális viszonylagos mennyiségben. Az ETB reakció egyik legelterjedtebben alkalmazott katalizátora az MgO-SiO_2 vegyes oxid. Munkám során ilyen katalizátorokkal foglalkoztam.

Első kísérleteim célja a folyamatban keletkező fő termékek és nem kívánatos melléktermékek mennyiségi és minőségi elemzésének kísérleti megalapozása volt. A szakirodalomban arról is olvashatunk, hogy a vegyes oxid hordozókat átmeneti fémmel (Ag, Cu és Au), átmeneti fém- vagy poszt-átmeneti fém-oxiddal (ZrO_2 , ZnO , Ta_2O_5 , Ga_2O_3 , Y_2O_3 stb.) módosítva megnövelhetjük a katalizátorok dehidrogénezési aktivitását, elősegítve az acetaldehid képződését a reaktáns etanolból. Amennyiben az acetaldehid képződés a butadiénre vezető reakciósor sebességmeghatározó lépése, akkor a dehidrogénezési aktivitás növelésével, optimalizált reakciókörülmények mellett, a butadién hozam növekedését lehet elérni. Kísérleteimben három fém-oxid katalizátor komponenst alkalmaztam, közöttük a korábban még nem vizsgált poszt-átmeneti fém indium oxidját, az In_2O_3 -at.

Az MgO-SiO_2 vegyes oxid katalizátorok számos előnyös katalitikus tulajdonságát megőrzi a fémmel, fém-oxiddal módosított katalizátorok is. A katalitikus ETB reakció szempontjából előnyös, ha az MgO-SiO_2 vegyes oxid katalizátor fajlagos felülete nagy. Ezt például úgy érhetjük el, hogy vegyes oxid komponensként nagy fajlagos felületű SiO_2 -t használunk. Hatékonyságuk növelése céljából nagy fajlagos felületű SiO_2 anyagok és MgO kombinálásával készítettem ETB katalizátorokat és tanulmányoztam szerkezeti, felületi és katalitikus tulajdonságaikat.

A szokásos módszerekkel csak viszonylag kis fajlagos felületű MgO állítható elő, ezért alig van olyan ETB reakcióra vonatkozó közlemény, melyben mezopórusos MgO katalizátort, vagy azt tartalmazó katalizátort írnak le. Egyik célom mezopórusos MgO komponenst tartalmazó MgO-SiO_2 katalizátorok készítése és az ETB reakcióban mutatott aktivitásuk megismerése volt.

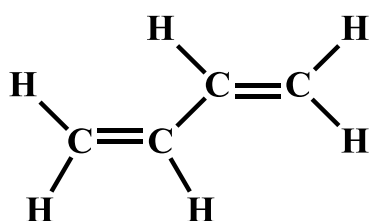
A múlt évszázad első felében fellendülő akadémiai kutatások ellenére mai napig nem született áttörés az etanol alapú szintetikus gumi gyártásban. Katalizátor és technológiafejlesztés szempontjából egyaránt elengedhetetlen a katalizátorok felületén lejátszódó folyamatok molekuláris szintű megértése. Munkám során célul tűztam ki az

etanolból megvalósuló butadién szintézis folyamatának mélyebb megismerését. Ezek az ismeretek hozzájárulhatnak új, az ismert katalizátoroknál aktívabb és szelektívebb katalizátorok kifejlesztéséhez, elősegíthetik egy hatékonyabb, környezetbarát butadién előállítási technológia megvalósulását és elterjedését.

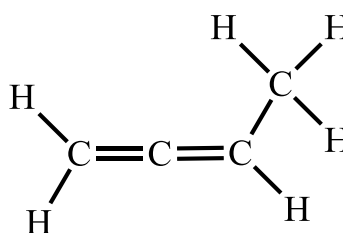
2 IRODALMI ÁTTEKINTÉS

2.1 1,3-butadién

Az ipari jelentőséggel bíró diének konjugált kettős kötést tartalmaznak. Ez a szerkezet az izolált kettős kötést tartalmazó diénekénél nagyobb reaktivitást biztosít. A butadiénnek két izomerje van (1. ábra). Ipari szempontból az 1,3-butadién (C_4H_6) a legfontosabb dién, ami önmagában vagy más monomerekkel is polimerizálható [1,2].



1,3-butadién



1,2-butadién

1. ábra: A butadién molekula izomerjei.

Az 1,3-butadién szobahőmérsékleten színtelen, szénhidrogén szagú gáz. Gyúlékonysága, nagy reaktivitása és toxicitása miatt veszélyes anyagnak minősül. A butadién a szintetikus gumigyártás alapja [3].

2.2 Természetes gumi

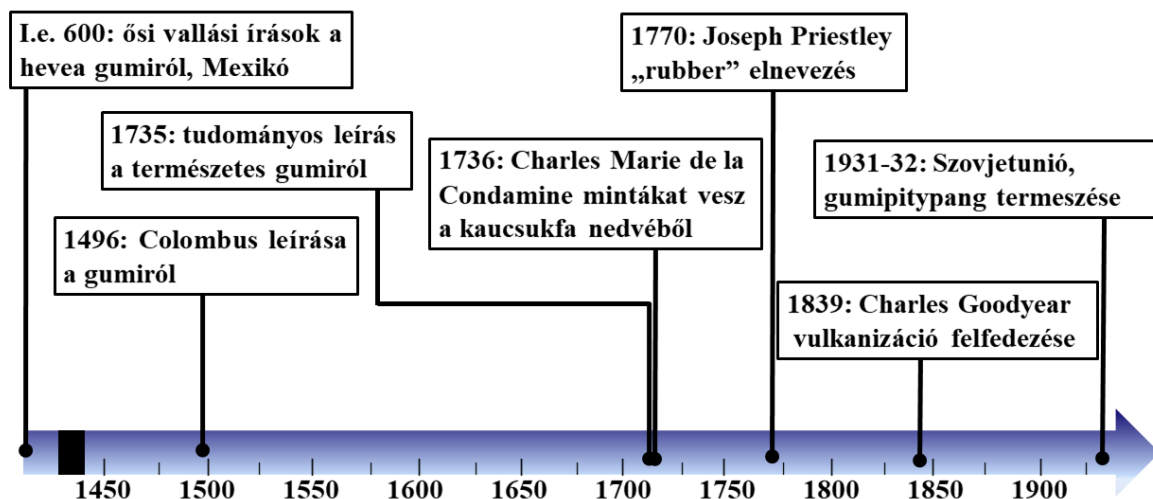
A szintetikus gumi mellett létezik természetes gumi is, melynek legnagyobb mennyiségét a kaucsukfa (*Hevea brasiliensis*) nedvéből állítják elő. Természetes gumit próbáltak már előállítani többféle növény nedvéből. Ilyen növények például a *Manihot glaziovii*, *Ficus elastica*, *Parthenium argentatum*, *Taraxacum kok-saghyz*, stb., de a napjainkban gyártott természetes gumi döntő része továbbra is a kaucsukfa nedvéből készül (hevea gumi). A *Hevea brasiliensis* fából származó természetes gumi alapja a fa nedvében található cisz-1,4-poliizoprén, azaz poli(2-metil-1,3-butadién), $(C_5H_8)_n$, ahol $n=150-2\ 000\ 000$. Ez az anyag, amit a kaucsukfa megcsapolásával nyernek, soklépéses biokémiai reakciósor terméke. A fa kérgének bemetszése után körülbelül 3-4 órán át folyik a fából a tejnedv (latex), amit egy edényben gyűjtenek össze. Ezt követően hangyasav hozzáadásával koagulálják a latexet és a polimer mellől centrifugálással eltávolítják a vizet [4].

A latex szerepe a növényekben még a mai napig sem teljesen tisztázott. Vannak elméletek, amelyek szerint védelmet nyújthat a növényeknek a kártevőkkel szemben, mások úgy találták, hogy szerepet játszhat a nedvesség és tápanyag raktározásában [5].

A *Hevea brasiliensis* kizárólag a trópusokon él meg, ezért a mérsékelt éghajlatú országok más latex források után kutattak. A Szovjetunióban 1931-1932-ben gumipitypang termesztésével próbálkoztak. A II. világháború ideje alatt a szovjetek a gumipitypang nedvét használták gumitermékek előállítására. A kísérletek nem hozták meg a várt eredményeket, ezért felhagytak folytatásukkal [6].

2.2.1 A természetes gumi története

Már Kr. e. 600-ból származó mexikói vallási írásokban találtak hevea gumiról szóló feljegyzéseket. Columbus elsőként készített részletes leírást a gumiról 1496-ban. Charles Marie de la Condamine 1736-ban Peruban mintákat vett a kaucsukfa nedvéből és elküldte őket laboratóriumi elemzésre Franciaországba. Az anyagot franciául „caoutchouc”-nak nevezte el. A francia szó magyar jelentése: síró fa. 1770-ben Joseph Priestley angol vegyész adta a „rubber” (azaz gumi) nevet az újonnan felfedezett anyagnak, amikor rájött, hogy ki lehet vele radírozni a ceruzaírásokat (angolul rub = dörzsölni). A *hevea* nemzetség botanikai besorolása 1775-ben történt.



2. ábra: A természetes gumi története.

A nyersgumit csupán 1839-ben a Charles Goodyear által felfedezett vulkanizálás tette az ipar számára sokoldalúan felhasználhatóvá. Vulkanizálaskor keresztkötések jönnek létre a polimer szénláncok között, így kialakítva háromdimenziós, térhálós szerkezetet. A

folyamatban vulkanizálószerkeket (leggyakrabban kénnel vagy szerves peroxidokkal dolgoznak), gyorsítókat és aktivátorokat használnak. A kezelés eredményeként a nyersgumi kémiai tulajdonságai jelentősen megváltoznak. A térhálós szerkezetnek köszönhetően nagy ellenálló képességű, rugalmas vulkanizátumot kapnak [7]. A gumit ezek a tulajdonságai teszik a gumiabroncs ipar nélkülözhetetlen alapanyagává. Gumiabroncs mellett körülbelül 50 000, különféle, rugalmasságot igénylő terméket állítanak elő gumiból. Például egy gépjármű közel 30%-a készül gumialkatrészekből [5].

A 18. században a gumi minősége kiszámíthatatlan volt. Ekkoriban a gumit kizárólag vízhatlan termékek, mint például cipők gyártására használták. A világ népességének növekedése és az emberek növekvő igénye egy magasabb szintű életminőségre új piacot teremtett a gumiipar számára. A légtömlesztő gumiabroncs felfedezését (John Boyd, 1888) az 1890-es években a kerékpározás őrülete követte, majd a gépjárművek megjelenése tovább növelte a gumi felhasználása iránti igényeket [5].

A 19. században a természetes gumi iránti fellendülő kereslet magával hozta a kutatások felgyorsulását. A tudósoknak sikerült elkülöníteniük a cisz-1,4-poliizoprén molekulát a kaucsuk nedvéből, ami hozzájárult a polimerizációs folyamatok megismeréséhez. Az I. világháború ideje alatt német kutatók nyersgumit szintetizáltak és igyekeztek a polimerizáció folyamatát megérteni. A II. világháborúban Japán megszállta a legnagyobb természetes gumi kitermelő területeket, így az Egyesült Államok gumi készleteinek megszűnt az utánpótlása. Kutatókat küldtek az Amazonas vidékére, hogy elsajátítsák a gumiültetvény termesztés fortélyait és ezzel megalapozzák saját ültetvények telepítését [5]. Egy *Hevea brasiliensis*-hez hasonló növényt, a *Parthenium argentatum*-ot kezdték el termesztetni gumikészítés céljából (guayule gumi). A guayule gumi napjainkban is kedvelt alternatívája a hevea guminak [6].

2017-ben a hevea gumi 92%-át Délkelet-Ázsiában, 6%-át Afrikában és 2%-át Latin-Amerikában állították elő. 2014-es adatok alapján Thaiföld közel 4,14 millió tonna hevea gumit állított elő. Ez a mennyiség a világ akkori teljes természetes gumi felhasználásának a 37%-át tette ki. A fő kitermelő országok a csökkenő termelés sorrendjében a következők: Thaiföld, Indonézia, Malajzia, India, Kína, Vietnám, Brazília, Srí Lanka, Libéria, Elefántcsontpart, Fülöp-szigetek, Kamerun, Nigéria, Kambodzsa és Guatemala [5].

A kaucsukfa nedve nem kaucsuk összetevőket is tartalmaz, például fehérjéket, változó vegyértékű fémeket, organellumokat, stb., amik befolyásolhatják a nedvből készült gumi minőségét. Ezek az anyagok különböző természetes gumikban eltérő mennyiségben jelennek meg, így a belőle készült gumitermék minősége eltérő. A mű kaucsuknál ez a probléma nem

jelentkezik. A kaucsukból előállított vulkanizátumok kedvezőtlen tulajdonsága, hogy csak kevésbé ellenálló a környezeti hatásokkal (napfény, ózon) és kemikáliákkal (olaj, gázolaj, alifás és aromás oldószerek) szemben [5].

2.2.1.1 *Allergia*

Az 1980-as évek végére a latexallergia egy folyamatosan növekvő egészségügyi problémává vált az egész világon. A 2016-os évben már 15 millió egészségügyi dolgozó szenvedett latexallergiától. A legnagyobb expozíciót a természetes gumiból előállított gumikesztyű termékek használata jelenti az egészségügyi dolgozók körében. Magas kockázatnak vannak kitéve továbbá a gumiiparban foglalkoztatottak, valamint a munkavédelmi eszközként gumikesztyűt viselő munkavállalók, mint például a takarítók, fodrászok, éttermekben dolgozók vagy a kertészek is. A gumifából kinyert latex 33%-a cisz-1,4 poliizoprén, 2%-a gyanta és 65%-a víz, valamint különböző fehérjék keveréke. A tejnedv számos sejtfehérjét, lipidet és aminosavat tartalmaz, melyek allergének lehetnek. A már korábban ismertetett vulkanizálási folyamat során számos vegyi anyagot (stabilizátorokat és antioxidánsokat) kevernek a latexhez a kívánt végtermék minőség elérése érdekében. Az elterjedten használt antioxidánsok tartalmazhatnak: tiokarbamátokat, difenil-aminokat, dihidrokinolinok és feniléndiaminokat, melyek további potenciális allergének.

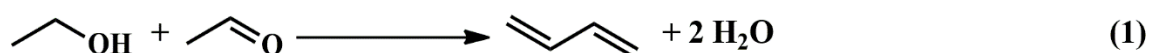
A allergének listája még nem teljes, eddig 15 allergént azonosítottak a kutatók, melyek mind megtalálhatóak a hevea gumiban [8]. A latexallergiára bizonyítottan megoldást jelenthet, ha a természetes gumiból gyártott termékeket, például a gumikesztyűt, szintetikus gumi termékekre cserélik [9,10].

2.3 Butadién szintézis, szintetikus gumi

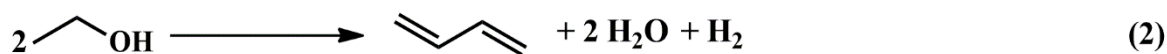
Az etanol alapú butadiénszintézis megvalósítására irányuló legelső vizsgálatok a múlt évszázad első felében kezdődtek Németországban és Oroszországban. A kutatásokat a szintetikus gumi iránti egyre növekvő igény ösztönözte.

1903-ban Oroszországban, katalitikus szintézis útján Ipatievnek sikerült előállítania butadiént. Reaktánsként tiszta etanolt, katalizátorként alumínium port használt és a reakciót 550-600 °C között vizsgálva alacsony, körülbelül 1,5%-os butadién hozamot sikerült kapnia [11]. Később Filippov [12] kiindulási anyagként dietil-étert használt, amit Ipatievhez hasonlóan alumínium katalizátoron reagáltatott 400-500 °C-on és sikerült 5%-os butadién hozamot elérnie.

Ostromislensky [13] acetaldehid és etanol elegyét használva kiindulási anyagként, alumínium-oxid és agyagásvány katalizátorokon, 440-460 °C-on 18%-os butadién hozamot kapott. Az Ostromislensky által kidolgozott módszert kétkomponensű szintézisnek is nevezik (1. egyenlet).



Később Lebedev ZnO és alumínium-oxid keverékét használva katalizátorként, 400 °C-on szintén elérte a 18%-os butadién hozamot. A reakcióban kiindulási anyagként tiszta etanolt használt. A Lebedev által felderített módszert egykomponensű szintézisnek nevezik (2. egyenlet) [14].



A kétkomponensű szintézishez (1. egyenlet) elsőként külön reaktorban acetaldehidet előállítanak etanol dehidrogénezésével ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{-CHO} + \text{H}_2$), majd az előállított acetaldehidet keverik etanollal és ezt az etanol-acetaldehid elegyet használják reaktánsként, míg az egykomponensű szintézishez (2. egyenlet) csak tiszta etanolt használnak kiindulási anyagként. A kutatások jelenleg is ennek a két eljárásnak a tovább fejlesztésére irányulnak.

Lebedevnek és munkatársainak későbbi munkájuk során 350 °C-on, légköri nyomáson sikerült 70%-os butadién hozamot elérniük. Az eljárásban használt katalizátor a világ előtt ismeretlen maradt.

A németországi I.G. Farbenindustrie Co-MgO és Cr-MgO katalizátorokat tesztelt a reakcióban, amikkel 60%-os butadién hozamot ért el atmoszféra nyomáson, 300 °C-on. Az Egyesült Államokban hasonló katalizátoron (a katalizátor összetétele: 59% MgO, 2% krómsav és 39% szilikagél) 38%-os butadién hozamot kaptak [1].

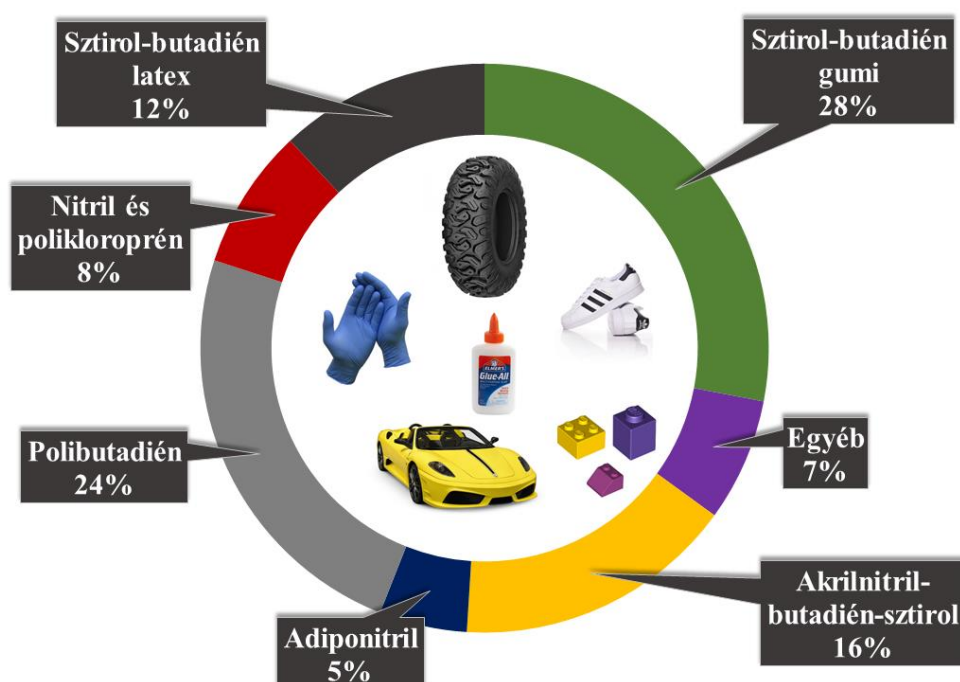
Az 1920 utáni két évtizedben a nátrium-butadién gumi (Buna) volt az első iparilag gyártott szintetikus gumi, amit világszerte használtak. Oroszországban a szintetikus kaucsuknak is nevezett anyagot Lebedev szintézissel állították elő. Kiindulási anyagként gabonából fermentált etanolt használtak. Ezt az eljárást Lengyelországban is alkalmazták az 1930-as években, míg az Egyesült Államokban kétkomponensű szintézissel állítottak elő butadiént. 1944-ben amerikai kutatóknak sikerült gumit előállítaniuk butadién és sztirol polimerizációjával.

Az 1900-as évek elején a szintetikus gumit „Buna-S” márkanév alatt gyártották, kétféle előállítási úton: (i) Acetilént használtak kiindulási anyagként, aminek a hidratálásával acetaldehidet kaptak. Az aldehidet acetaldollá (3-hidroxi-butanollá) alakították, amit 1,3-butándiollá hidrogéneztek és 1,3-butadiénné dehidratáltak. (ii) Formaldehidet és acetilént reagáltattak, hogy 1,4-butindiolt kapjanak. Az 1,4-butindiolt 1,4-butándiollá hidrogéneztek, amit 1,3-butadiénné dehidratáltak. Napjainkban a fent ismertetett előállítási eljárásokat már nem alkalmazzák [1].

Az 1950-es években elindult a kőolajfeldolgozás technológiájának rohamos fejlődése, ami háttérbe szorította az ETB reakció fejlesztésére irányuló kutatásokat és a természetes gumi felhasználását. 1964-re a világ teljes gumi igényének 75%-át már szintetikus úton állították elő. Az 1973-ban bekövetkező olajárrobbanás véget vetett a petrolkémia fénykorának és egyben megkétszerezte a szintetikus gumi árát. Az emberek rádöbbenek, hogy az olajkészletek még takarékos felhasználás mellett is végesek. Az is világossá vált, hogy a fosszilis nyersanyagok (kőolaj, kőszén, földgáz) használata erősen környezetszennyező, ugyanis hozzájárulnak az üvegházhatású gázok kibocsátásával a globális felmelegedéshez. A felismerés hatására egyre nagyobb figyelmet kaptak az olcsó, megújuló szerves vegyipari nyersanyagok és energiaforrások [15].

A világ teljes butadién felhasználása 2004-ben 9 millió tonna volt, aminek a 95%-át vízgőzös szénhidrogén krakkolással az etiléngyártás melléktermékként nyertek [3]. A világ butadién igénye 2018-ban 16 millió tonnára emelkedett, aminek döntő részét továbbra is az etiléngyártáskor keletkező butadién adta. A butadiénből elsősorban szintetikus gumit és elasztomer termékeket gyártottak. Ide sorolható a sztirol-butadién, nitril-butadién,

polibutadién és polikloroprén gumi. A 3. ábrán feltüntetett kördiagramon látható, hogy 2018-ban milyen arányban milyen termékeket gyártottak butadiénből.



3.ábra: A világ butadién felhasználása 2018-ban.

A teljes felhasználásból 28%-ot sztirol-butadién gumi termékek gyártására fordítottak, majd ezt követték a sorban a polibutadién termékek, mintegy 24%-al. A sztirol-butadién gumit leggyakrabban gumiabroncsok, padlók, gépjárműalkatrészek, ragasztók és cipők előállítására használják fel. A butadién világpiaci keresletét elsősorban az alapanyag legnagyobb felhasználója, az autóipar határozza meg [16].

A fosszilis szénforrásból a következő technológiákkal állítanak elő butadiént:

- i. szénhidrogének (paraffinok) vízgőzös krakkolása (a butadién az etiléngyártás mellékterméke),
- ii. C_4 szénhidrogének (n-bután vagy n-butén) katalitikus dehidrogénezése (Houdry-eljárás) és
- iii. butének oxidatív dehidrogénezése [1,3,17].

2.3.1 Butadién gyártás szénhidrogének vízgőzös krakkolásával

Napjainkban a butadién döntő mennyiségét hosszú szénláncú szénhidrogének vízgőzös krakkolása során etilén mellett kapják melléktermékeként [1]. Alapanyagként szolgálhat az etán, a propán, a bután, a benzin vagy a gázolaj [3].

A butadién szükséglet kielégítésében problémát okoz, hogy a gyártási technológiában egyre rövidebb szénláncú szénhidrogéneket használnak kiindulási anyagként (etán, propán) és minél rövidebb a szénlánc, annál kevesebb butadién fog keletkezni a főtermék etilén mellett a folyamatban. Az 1. táblázatban a különböző nyersanyagokból keletkező termékelegyek butadién/etilén arányát adtam meg [1].

1. táblázat: A nyersanyag és a vízgőzös pirolízis (krakkolás) termékelegye

Nyersanyag	Butadién/etilén
Etán	0,02
Propán	0,07
Bután	0,07-0,11
Benzin	0,13
Gázolaj	0,26

100 kg etilén mellett körülbelül 2 kg butadién keletkezik etán pirolizáláskor, míg benzin krakkoláskor 16 kg.

A könnyű szénhidrogénes technológiák terjedése miatt butadién mellett a C₃, C₄ és C₅ termékekből is hiány keletkezett a piacon. A kialakult helyzetben a bioetanol alapú butadién gyártás C₃-C₅ melléktermékeire is meglenne a kereslet [1,18].

2.3.2 Butadién gyártás butánból és buténekből

A bután katalitikus dehidrogéneződése kétlépéses, endoterm reakció, melynek során először butén, majd butadién keletkezik. A gyártási folyamatban króm/alumínium-oxidot használnak katalizátorként. A folyamatos üzemet három vagy több reaktor egyidejű használata biztosítja: amíg az első reaktorban zajlik a katalitikus reakció, a második reaktorban regenerálják a katalizátort, mindeközben a harmadik reaktort előkészítik a gyártáshoz. A regenerálási ütemben forrólevegős átöblítéssel távolítják el a katalizátorra lerakódott kokszt. A folyamatban keletkező butadiént a többi C₄ terméktől csak költségese desztillációval tudják elválasztani [17].

2.3.3 Butadién előállítás butének oxidatív dehidrogénezésével

Az oxidatív dehidrogénezés folyamata széleskörűen alkalmazott eljárás. Mivel a butének reaktívabbak a butánnál, butadiénné alakításuk enyhébb körülmények között is megvalósítható, mint a butáné, ezért inkább buténeket használnak [19].

2.4 Butadién előállítás biomasszából

A szerves vegyipar fosszilis eredetű szénforrásokat használ, amiknek alternatívája a biomassza szénforrás lehet. A növények a napenergia hasznosításával lényegében a levegő szén-dioxidjából és vízből építenek fel szerves anyagot. A biomassza a természet körforgásában végeredményben ismét szén-dioxiddá és vízzé alakul, miközben energia szabadul fel. A folyamat a légkör összetételét nem változtatja meg - karbon semleges. A természeti „körforgásos gazdaságba” az ember be tud avatkozni, a ciklus idejét le tudja rövidíteni, például, ha a biomasszát elégeti, vagy meg tudja nyújtani, ha a biomassza anyagát hasznos termékekké alakítja, amit hosszabb-rövidebb ideig megőriz, használ, végül, a bioanyag kémiai energiáját is hasznosítja. Ez az emberi tevékenység fenntartható és karbonsemleges, ha az ember nem kizsákmányoló módon használja a természet biológiai erőforrásait. Ha természeti körfolyamat ciklusidejét meg tudja hosszabbítani, akkor az a klímára is kedvező hatású, mert hosszabb ideig marad a biológiai eredetű szén kötött formában, mielőtt visszakerülne üvegházhatású szén-dioxidként a légkörbe.

Már rövid időn belül le kell mondanunk azoknak a bioanyagoknak a kémiai hasznosításáról, melyekre élelmiszerként van szükségünk, ilyenek például a cukrok, fehérjék, keményítő, zsírok és növényolajok nagy része, mert az emberiség élelmiszer szükségletének kielégítése mellett ezekből az anyagokból vegyiparban hasznosítható felesleg nem marad. A biomassza főtömege a lignocellulóz. A közeljövő vegyiparának a lignocellulóz kémiai hasznosítására kell összpontosítania. Első lépésében a lignocellulózt felépítő biopolimereket sokféleképpen tovább feldolgozható anyagokká kell alakítani. Erre a következő eljárásokkal nyílik lehetőség:

- *hidrolízis (pl. cukrok és cukor oligomerek előállítása a cukorpolimerek, cellulóz és hemicellulóz, kémiai vagy enzimatisz lebontásával),*
- *termokémiai, termokatalitikus átalakítás (például: fa száraz lepárlása, pirolízis, katalitikus hidrogénezés);*
- *elgázosítás (például: szintézis gáz előállítás parciális oxidációval, vagy vízgőzös reformálással).*

A lignocellulózból előállított cukrok fermentálásával ún. második generációs etanolt lehet előállítani. Második generációs, mert az eljárás élelmiszernek nem alkalmas nyersanyagot alakít etanollá. Ha a második generációs etanol tömegtermékké válik, alkalmas lehet arra, hogy petrokémiai ipar fosszilis nyersanyagainak egy részét helyettesítse. Az etanol akkor versenyképes alternatív vegyipari nyersanyag, ha gazdaságosan előállítható.

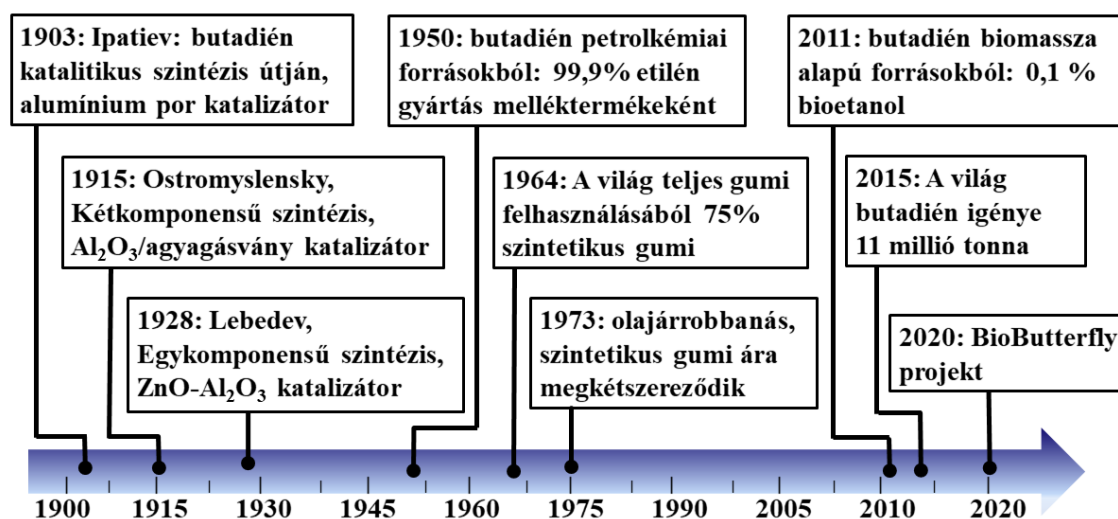
Magyarországon az etanol termeléséhez jelenleg cukorrépát, kukoricát és gabonaféléket dolgoznak fel. Az eljárások csak addig lehetnek költséghatékonyak, amíg az élelmiszerhiány ezeknek a nyersanyagoknak az árát nem növeli meg annyira, hogy az eljárás gazdaságtalanná váljon. Fontos szempont, hogy az ipar minden esetben a legjobb elérhető technológiát (best available technology = BAT) használja, ami a lehető legalacsonyabb szintre szorítja a gyártás költségeit és környezetkárosító hatását [15].

A butadién bioetanolból is előállítható, ahol a folyamathoz szükséges etanol nyersanyag a fent felsorolt technológiákkal nyerhető. Fontos, hogy a bioetanol gyártáshoz olyan bioanyagokat használjunk fel, amelyek élelmiszerként nem hasznosíthatók. Fel lehet használni cukrokat vagy cukorra bontható polimert tartalmazó, fermentálható mező- és erdőgazdasági, továbbá fa-, papír- és élelmiszeri melléktermékeket és hulladékokat. Az etanolból előállított butadién árának legfontosabb eleme a kiindulási etanol előállításának költsége. Tudományos területen manapság egyre nagyobb figyelmet kap az etanolból butadién reakcióút, hiszen jelenleg a biomassza alapú etanol a vegyipar egyik legnagyobb lehetőségeket rejtő alternatív alapanyaga. Az utóbbi években az etanol ipari felhasználása jelentősen megnövekedett. Nagyrészt bioüzemanyagnak használják, benzinhez keverik és biológiai eredetű trigliceridek átészterezésére, azaz biodízel előállításra használják. A világ etanol termelése 2017-ben 120 milliárd liter volt, ez a mennyiség nagyságrendekkel nagyobb, mint amennyire nyersanyagként szükség lenne, hogy a világ butadién igényét konverziójával ki lehessen elégíteni [20].

Míg az ETB reakció ipari megvalósíthatósága már régen bebizonyosodott, jelentős kutatói és mérnöki fejlesztésre van szükség a magasabb butadién hozam és termelékenység elérése érdekében, hogy a környezetbarát ETB technológia versenyezni tudjon az olaj- és földgáz alapú technológiákkal. Elengedhetetlen a jelenleg ismert katalizátorok hatékonyságának növelése, amire nagyobb esélyünk van a reakciómechanizmus mélyebb ismeretében [1,18].

2.4.1 A „BioButterfly” projekt

A Michelin-, az Axens- és az IFP Energies Nouvelles cég nagyszabású együttműködésben egy 100 000 tonna/év kapacitású biobutadién gyárat tervezett beindítani 2020 végére (4. ábra). Az új létesítmény a francia Bassens-ben található, már meglévő, petrokémiai butadién gyár átalakításával készült el. A projekt, melynek célja a korábbi gyártási technológiában használt petrokémiai alapanyagok kiváltása és egy fenntartható, környezetbarát biobutadién üzem kiépítése, a „BioButterfly” nevet kapta. Biomassza forrásként erdészeti és mezőgazdasági hulladékokat használnak. A Michelin cég 2050-re vállalta, hogy az általuk gyártott gumiabroncsok 80%-át megújuló nyersanyagokból készült komponensek fogják alkotni, aminek a 20%-a a biobutadién lesz [21].



4. ábra: Szintetikus gumi története.

2.5 Az ETB reakcióháló

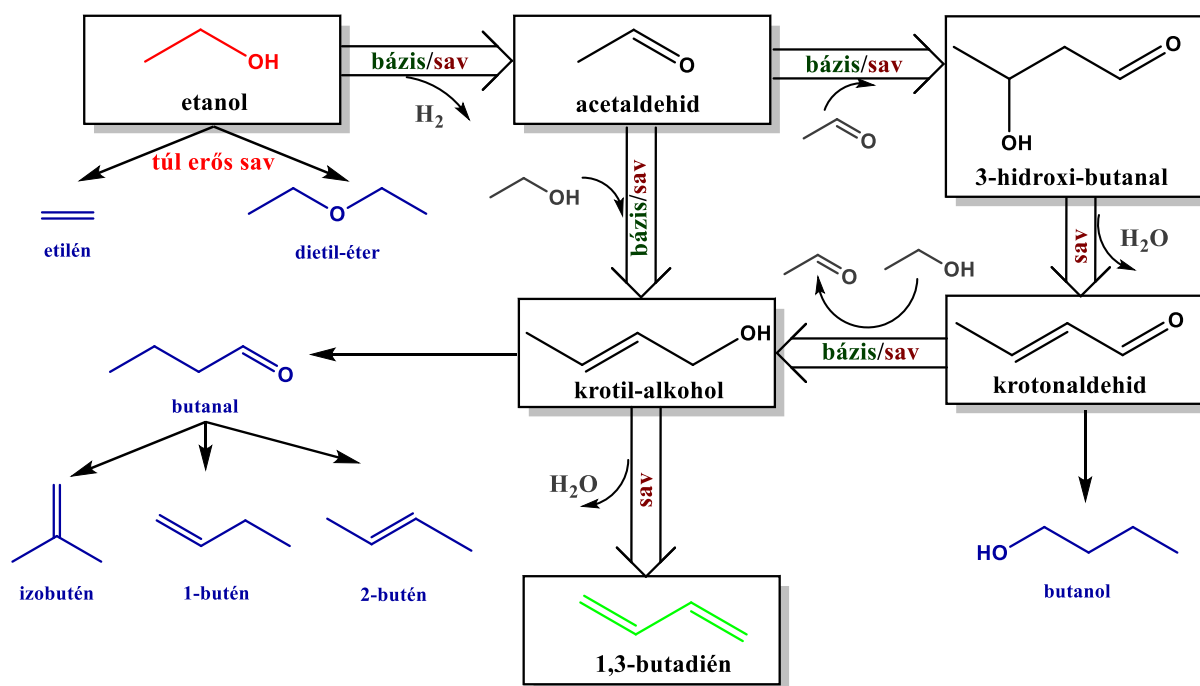
Az 5. ábra a heterogén katalitikus ETB reakció valószínűsített lépéseit mutatja és azt a reakcióhálót, melyen belül a butadiénre vezető lépések feltehetően megvalósulnak.

Az általánosan elfogadott elképzelés szerint, első lépésként az etanolból dehidrogénezéssel acetaldehid keletkezik, majd két acetaldehid kapcsolódik össze 3-hidroxi-butanallá, ún. acetaldollá. Feltételezik, hogy az acetaldol dehidratálódása krotonaldehidet eredményez. A krotil-alkohol keletkezést a krotonaldehid redukálódásának tulajdonítják. Feltételezik, hogy etanol a redukáló reaktáns. Transzfer hidrogénezéssel krotil-alkohol és acetaldehid keletkezik. Ezt a típusú reakciót Meerwein-Ponndorf-Verley redukciónak (MPV redukciónak) is nevezik. Krotil-alkoholból dehidratálódással képződhet a

butadién. Ezt a reakcióutat az Egyesült Államokban illetve a Szovjetúnióban kutató kémikusok már 1947-ben leírták [22,23]. A folyamat sebességmeghatározó lépése függ a katalizátortól. Többnyire úgy tartják, hogy ez a lépés az etanol dehidrogéneződése, azaz az acetaldehid képződése.

Chieregato és munkatársai [24] MgO katalizátort alkalmaztak az ETB reakció vizsgálatához. Szerintük az etanolból keletkezett acetaldehid etanollal kapcsolódik össze közvetlenül a butadién krotal-alkohol intermedierjévé.

Az 5. ábrán kékkel jelöltem a reakció melléktermékeit, melyek az etilén, dietil-éter, butanol, butanal és a butének. Az etanol konverziót és a szelektivitást a katalizátor hidrogénező/dehidrogénező, C-C kapcsolási és dehidratáló aktivitása határozza meg. Utóbbi aktivitások nagymértékben a katalizátor sav/bázis tulajdonságaitól függenek [1].



5. ábra: Az etanol butadiénné alakításának reakciósémája.

2.6 Katalizátorok és aktivitás

Régóta ismert, hogy az ETB reakció egyik aktív katalizátora az MgO-SiO_2 vegyes oxid. Különböző összetételű és eltérő módon előállított MgO-SiO_2 katalizátorokat teszteltek tisztán, illetve különböző alkálifém- vagy átmenetifém-oxid módosítók alkalmazása mellett [25]. Az MgO és az SiO_2 fizikai keveréke nem mutat megfelelő katalitikus aktivitást, jelezve ezzel, hogy a két oxid között kémiai kapcsolatnak kell kialakulni. Az aktív vegyes oxid katalizátorok oxid prekursor vegyület(ek) oldatából együtt, vagy külön-külön lecsapatott és egyesített oxid(ok)/hidroxidok hőkezelésével készülnek, vagy oly módon, hogy a hőkezelés előtt az egyik oxidra impregnálással viszik fel a másik oxid prekursorát. Érdekes, hogy a katalitikus aktivitás nem csak a vegyes oxid kémiai összetételétől függ, hanem előállításának módjától is. Kisebb a butadién szelektivitása annak a katalizátornak, melyet magnézium-oxid és szilícium-oxid prekursor vegyület, például $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ és tetraetil-ortoszilikát (TEOS) együtt lecsapásával állítanak elő kevertetés közben, mint annak, aminek a komponenseiből külön-külön képeznek szolt vagy gél és a két készítményt vizes közegben kevertetéssel egyesítik [27, 28]. Utóbbi eljárást nedves-gyúrásnak nevezik.

Niiyama és munkatársai [27] indikátor mellett benzooesavas titrálással határozták meg MgO-SiO_2 katalizátorok bázikusságát. Összefüggést találtak a butadién hozam és a katalizátor bázikussága között. Piridint adtak a reakcióelegyhez, hogy bázikusságát növeljék. Megállapították, hogy a piridin adalék hatására megnövekedett a butadién hozama. A bázisok az aldolkondenzáció katalizátorai. Nem tűnik logikusnak, hogy mégis az etanol dehidrogéneződését, azaz az acetaldehid képződését javasolták az ETB reakció sebességmeghatározó lépésének.

Bhattacharyya és munkatársai [28] megállapították, hogy amennyiben fluidágyas reaktort használnak a hagyományos állóágyas reaktor helyett, nagyobb butadién hozamot tudnak elérni. Különböző fém-oxid katalizátorokat, valamint két- és három fém-oxidból álló vegyes oxid katalizátorok etanol konverziós aktivitását hasonlítottak össze. A butadién előállításában aktívabbnak bizonyultak a több oxid komponensű katalizátorok, mint az egykomponensűek. A nagyobb katalitikus aktivitást az oxid komponensek érintkezési felületénél kialakuló új aktív alakulatok jelenlétével magyarázták [29]. Az Mg - és az Si tartalmú hidratált oxid nanorészecskék között kémiai kötések vagy új fázisok jönnek létre, utóbbiakat röntgen pordiffrakciós (XRPD), előbbieket pedig, például, ultraibolya-látható (UV-Vis) spektroszkópiai módszerrel ki is lehet mutatni [30, 31].

Kitayama és munkatársai [30,31] a katalizátorok összetétele és sav-bázis tulajdonságai mellett a katalizátor textúráját is vizsgálták. Ni-MgO-SiO₂ összetételű katalizátorban változtatták az MgO részarányát. A módosítás hatására a bázikusság mellett a katalizátor fajlagos felülete is változott. Harminc százalék MgO tartalom mellett a katalizátor fajlagos felülete 784 m²/g volt. A katalizátorral 53 m/m%-os butadién hozamot értek el.

A fentiekben áttekintett kezdeti kísérletek a minél magasabb butadién kitermelés elérésére irányultak és a folyamatok megértésének szándéka inkább háttérbe szorult. Ennek ellenére az eredmények jó kiindulási alapot nyújtottak a további kutatásokhoz.

A napjainkban zajló kutatások abból indulnak ki, hogy az ETB reakció molekuláris szintű megértése alapján hatékonyabb katalizátorokat lehet kifejleszteni. A kutatók nagy része az MgO-SiO₂ katalizátorok hatásmechanizmusának felderítésével foglalkozik. Szol-gél módszerrel, nedves gyúrással, vagy impregnálással állítottak elő aktívabb MgO-SiO₂ katalizátorokat, míg az együtt lecsapással előállított készítmények rendre gyengébb katalitikus aktivitást mutattak [16]. Angelici és munkatársai [32,33] fizikai összekeverés, nedves gyúrás és együtt lecsapás módszerével készített MgO-SiO₂ katalizátorokat. Úgy találták, hogy azonos konverzió mellett a butadién hozam a következő sorrendben alakul: nedves gyúrás>együtt lecsapás>fizikai összekeverés. A katalitikus aktivitásban talált különbséget az eltérő szerkezettel és sav-bázis tulajdonságokkal magyarázták. Az együtt lecsapás módszerével előállított minta nagyobb mennyiségű savas helyet, illetve erősebb bázis helyeket tartalmazott, mint a nedves gyúrás módszerrel előállított katalizátor. Ugyanakkor az együtt lecsapással készült katalizátor említett tulajdonságai az etilén és dietil-éter keletkezésének kedveztek, visszaszorítva ezzel a butadién képződését. Tanulmányukra alapozva ajánlást tettek a jó katalizátor savas és bázikus tulajdonságaira, miszerint a jó katalizátornak kis mennyiségben erős és gyenge bázis aktív helyeket és közepesen erős sav helyeket kell tartalmaznia.

Zhang és munkatársai [34] diffúz reflektancia ultraibolya-látható (DR-UV-Vis) spektroszkópiai vizsgálatokból arra a következtetésre jutottak, hogy amennyiben SiO₂-t hoznak kémiai kölcsönhatásba MgO-val, megnövekszik a hibahelyek száma az MgO szerkezetében, megnő a koordinációsan telítetlen O²⁻ ionok száma és Mg-O-Si kötések is keletkeznek. Elméleti számításokkal arra a következtetésre jutottak, hogy az etanol elsősorban az MgO fázis felületén adszorbeálódik. A számolt aktiválási energiák azt mutatták, hogy az etanolból-acetaldehid reakció az MgO krisztallitok élein, sarkain, felületi lépcsőin inkább lejátszódik, mint a sík kristálylapokon. A katalizátorok aktivitása tehát textúrájuktól és morfológiájuktól is függ [35]. A butadién hozam a karfiol morfológiájú katalizátoron volt a

legnagyobb, kisebb volt nanoméretű, korong alakú szemcséket tartalmazó katalizátoron, a legkisebb pedig a vastagságában nanoméretű, kiterjedt síklapokat tartalmazó katalizátoron [36].

Ismeretes, hogy az átmeneti fémek, különösképpen a réz és az ezüst, aktívak az alkoholok dehidrogénezési reakciójában. A fémek az MgO-SiO_2 katalizátorok adalékként növelik a katalizátor etanol dehidrogénező aktivitását az ETB reakcióban [35,37,38]. Úgynevezett Lewis-sav promótereket is teszteltek. Az MgO-SiO_2 katalizátorra impregnálási eljárással felvitt ZnO , vagy Ga_2O_3 is növelte az etanol konverziót [39,40]. A legelterjedtebben a ZnO -t alkalmazzák adalékként. Megfigyelték, hogy hatására visszaszorul az etilén és dietil-éter képződés, miközben megnő a butadién hozam [40–43].

Számos aktív komponenssel módosított mezo- és mikropórusos anyagot, nevezetesen micella templáttal szintetizált egységes méretű, rendezett pórusszerkezetű anyagot, illetve zeolitokat és zeolitanalóg anyagokat, például SBA-15 [40,44–48], SBA-16 [45,49,50] MCM-41 [46,51], MCM-48 [46], TUD-1 [52–55], COK-12 [51], Q-6, KSMG [45], LTA [56], BEA [46,52,56–61], stb. anyagokat teszteltek a kutatók az ETB reakcióban. Több kutatás a zeolithordozós fém-oxid katalizátorokat találta különösen előnyösnek [56–61].

A katalizátor textúra és a morfológia hatásának felismerése az ETB reakcióra számos kutatót arra indított, hogy nagyobb fajlagos felületű, kedvezőbb szerkezetű katalizátor előállítására dolgozzon ki eljárást. Men és munkatársai [36,62] úgynevezett fordított szerkezetű MgO-SiO_2 katalizátorokról számolnak be. Az eljárás első lépésében polivinil-pirrolidon felületaktív anyag, valamint etilén-diamin-tetraecetsav dinátrium-sójának jelenlétében porózus, nagy felületű MgO -t készítettek, majd ezt egyesítették szilikagéllal. Ebben az esetben az MgO számít az SiO_2 hordozójának, ami a korábbi gyakorlathoz képest fordított szerkezetet jelent. Reschetilowski és munkatársai [63] MgCO_3 -ból hidrotermális úton előállított porózus MgO -t használtak az MgO-SiO_2 katalizátorok előállításához. Egy másik módszer szerint magnézium-oxid prekursor vegyületet juttattak egy szerkezetirányítóként (templátként) használt pórusos szilárd anyag pórusaiba. A templát eltávolítása (szelektív kioldása vagy elgázosítása) után annak negatív lenyomataként nyerték a porózus, nagyfelületű MgO -t. A széntemplát használata a legkézenfekvőbb, ugyanis az egyszerű kiégetéssel eltávolítható. A szakirodalomban legtöbbször kétféle széntempláttal találkozhatunk: az ún. CMK-3 nevű szénnel, mely az SBA-15 pórusrendszerének negatív lenyomata [64], illetve a rezorcin-formaldehid polimer elszenesítésével nyert mezopórusos szénnel [65–69]. A kutatásomhoz használt, nagy felületű MgO -t utóbbi széntemplát használatával készítettem.

3 CÉLKITŰZÉS

Napjainkban a fosszilis energiahordozók használatához köthető környezetszennyezés és a rájuk alapozott energiaellátás bizonytalansága növekszik. Ez globális probléma, ami ösztönzőleg hat a biológiai eredetű, megújuló nyersanyagok vegyipari hasznosítására. A bioetanol az egyik biológiai eredetű anyagokból legnagyobb mennyiségben előállított vegyi anyag. A bioetanolból butadién előállítása és ezen keresztül a szintetikus gumi gyártása is megvalósítható. Ennek köszönhetően az elmúlt évtizedben hatalmas lendületet kapott az etanol alapú butadién szintézis kutatása.

A múlt évszázad első felében fellendülő akadémiai kutatások ellenére mai napig nem született áttörés a bioetanol alapú szintetikus gumigyártásban. Ahhoz, hogy ezirányú törekvésünk és munkánk eredményre vezessen, a katalíziskutatás és a technológiafejlesztés szempontjából egyaránt elengedhetetlen a katalizátorok felületén lejátszódó folyamatok molekuláris szintű megértése. Munkám során céloomul tűztem ki az ETB reakció során egymást követő és azzal párhuzamosan lejátszódó reakciók megismerését és új katalizátorok fejlesztését, amelyek lehetővé teszik magasabb butadién hozamok elérését és kevesebb melléktermék képződését. Ezáltal elősegíthető egy hatékonyabb, a környezetet kevésbé károsító butadién előállítási technológia kifejlesztése.

A doktori munkám fő célkitűzései:

Célul tűztem ki az ETB reakció részlépéseinek megismerését. Ezt hatékony, MgO-SiO₂ típusú vegyes oxid katalizátorokkal terveztem megvalósítani.

A katalizátorok SiO₂ és MgO komponensek módosításával szándékoztam nagyobb hatékonyságú katalizátorokat fejleszteni. Arra a kérdésre igyekeztem választ találni, hogy miként befolyásolja az MgO és az SiO₂ összetevők fajlagos felülete és porozitása a termékeloszlást és a butadién hozamokat. Az egyik kísérletsorozatban az SiO₂ komponens hatását vizsgáltam oly módon, hogy SBA-15 anyag alkalmazásával készítettem MgO-SiO₂ katalizátorokat. A katalizátorfejlesztés egy további lépésében az összetevők alkoxidjainak elegyéből készítettem katalizátorokat, a mezopórusos SBA-15 előállítására kidolgozott szol-gél módszer alapján. Az MgO összetevő szerepének tisztázására olyan kísérleteket terveztem, melyekben széntempláttal készített, nagyfelületű, mezopórusos MgO-t alkalmaztam az SiO₂ komponens mellett.

Foglalkoztam továbbá fém-oxid Lewis-sav adalékok hatásának vizsgálatával az MgO-SiO₂ vegyes oxid katalizátorra. Az eddig nem alkalmazott In₂O₃ katalizátor módosító

hatását hasonlítottam össze a szakirodalomban már részletesen tárgyalt ZnO és Ga₂O₃ módosítók hatásával.

A katalizátorok részletes jellemzésével, valamint a katalitikus tesztreakciók eredményeinek értelmezésével a következő kérdésekre kerestem a válaszokat:

- milyen szerepe van a katalizátor sav-bázis tulajdonságainak a termékösszetételre és a butadién hozamra,

- milyen módon befolyásolja az MgO-SiO₂ katalizátor fém-oxid módosítója az ETB reakciót,

- a butadién hozamot tekintve előnyös-e, ha nagy fajlagos felületű, mezopórusos vegyes oxidon valósítjuk meg az etanol butadiénné alakítását,

- miként befolyásolja az egyes komponensek textúrája és morfológiája a katalizátorok katalitikus aktivitását és

- milyen reakcióúton képződik butadién az etanolból?

4 KÍSÉRLETI RÉSZ

4.1 Katalizátorok előállítása

Az etanol-butadién reakció vizsgálatához három nagy katalizátor csoportot állítottam elő: (i) talkum típusú katalizátorok, (ii) nagy fajlagos felületű $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ típusú katalizátorok és (iii) nagy fajlagos felületű MgO-SiO_2 típusú katalizátorok. A katalizátor csoportokhoz tartozó katalizátorok előállításának rövid összefoglalóját a 2. táblázatban mutatom be. A katalizátorok részletes előállítását a 4.1.1, 4.1.2 és a 4.1.3 fejezetekben tárgyalom.

4.1.1 Talkum típusú katalizátorok

Ásványi talkum [$\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2)$] és két, ezzel azonos összetételű, laboratóriumunkban előállított minta katalitikus tulajdonságait vizsgáltam. A mintákat az együtt lecsapás és a nedves gyúrás módszerével állítottam elő. A talkum ásványt (Tital VT) a Sibelco Specialty Minerals Europe-től vásároltam Hollandiából. A minta kis mennyiségben Fe-, Mg- és Ca-oxidot tartalmaz ($<0,25 \text{ m/m\%}$). A vásárolt mintát kalcinálással előkezelttem: $10^\circ\text{C}/\text{perc}$ felfűtési sebességet alkalmaztam 550°C -ig és 5 órán át az anyagot ezen a hőmérsékleten tartottam. A továbbiakban **Talk** néven hivatkozok erre az anyagra.

Az együtt lecsapás módszerével készített katalizátorhoz két oldatot készítettem: az egyik oldat előállításához $52,7 \text{ g Mg}(\text{NO}_3)_2\text{-ot}$ (Sigma-Aldrich, 99%) oldottam fel 400 ml metanolban, míg a másik oldathoz $55,5 \text{ g}$ tetraetil-ortoszilikát (TEOS, Fluka AG, $>98\%$) elegyítettem 100 ml metanollal. A két oldatot folyamatos keverés mellett egyidejűleg egy főzőpohárba csepegtettem, miközben az elegy pH értékét 1 M-os NaOH oldattal $10,5 \pm 0,2$ értéken tartottam. A kapott szuszpenziót egy hétig szobahőmérsékleten öregítettem, majd desztillált vízzel mostam és centrifugáltam, amíg a mosóvíz a $\text{pH} = 7$ értéket el nem érte. Utolsó lépésként a centrifugált mintát 120°C-on szárítószekrényben egy éjszakán át szárítottam, majd levegőn, $10^\circ\text{C}/\text{perc}$ felfűtési sebességgel 550°C-ra fűtöttem és 5 óra hőntartással kiégettem. Az így elkészített alapkatalizátort „együtt lecsapott” mintának neveztem el és a továbbiakban **EL**-ként hivatkozok rá.

Nedves gyúrás előtt külön-külön állítottam elő az egyes komponenseket. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ előállításához $51,28 \text{ g Mg}(\text{NO}_3)_2\text{-ot}$ oldottam 200 ml desztillált vízben, majd az elegy pH-ját $0,5 \text{ M-os NaOH}$ oldat hozzáadásával $\text{pH} = 12$ értékre állítottam. A kapott szuszpenziót egy hétig szobahőmérsékleten öregítettem, majd addig mostam desztillált vízzel és centrifugáltam, amíg a szűrlet pH-ja el nem érte a $\text{pH} = 7$ értéket. Az oldatból centrifugálással elkülönített gél 120°C-on , szárítószekrényben szárítottam egy éjszakán át. A hidratált SiO_2

előállításához 41,6 g TEOS-t csepegtettem 440 ml, 70 °C-os, 1,5 M-os NH₃ oldathoz, majd a kapott szuszpenziót bepároltam és 120 °C-on szárítottam egy éjszakán át. Az elkészült anyagokból összemértem 5,8 g Mg(OH)₂-ot és 8,0 g SiO₂-ot 100 ml desztillált vízben és az elegyet 5 órán keresztül szobahőmérsékleten kevertetem (nedves gyúrás). A bepárlással kapott anyagot, 120 °C-on szárítószekrényben szárítottam, majd 10 °C/perc felfűtési sebességgel 550 °C-ra fűtöttem és 5 órán át kalcináltam. Az így elkészült katalizátort „nedvesen gyúrt”-nak neveztem el és a továbbiakban **NGy** megjelöléssel hivatkozok rá. A mintákat az ásványi talkummal megegyező Si/Mg tömegarányval (1,54) készítettem.

Fém-oxid módosítással növelhető az MgO-SiO₂ katalizátorok dehidrogénező aktivitása, ami segíti az etanol dehidrogéneződését a reakció intermedier acetaldehiddé. Erre a megállapításra alapozva különböző fém-oxidokat: Ga₂O₃-at és ZnO-t vittem fel impregnációs módszerrel a fenti három alapkatalizátorra. Korábbi kísérletek azt mutatták, hogy az In₂O₃ aktív a karbonsavak hidrogénezési reakciójában [70,71]. Ennek ismeretében a ZnO és Ga₂O₃ mellett In₂O₃-mal módosított katalizátort is vizsgáltam az ETB reakcióban.

Az impregnálásokat 33 mmol/dm³ Ga(NO₃)₃ (Sigma Aldrich ≥99% oldat) vagy In(NO₃)₃ (Sigma Aldrich ≥ 99,9%) oldat vagy Zn(NO₃)₂ (Fluka ≥99%) oldattal végeztem, minden esetben úgy, hogy a katalizátorra impregnált fém-oxid koncentrációja 1 m/m% legyen. Az így előállított katalizátoroknak az **Zn/NGy**, **In/NGy** és **Ga/NGy** neveket adtam.

Mivel a katalitikus etanol konverzióban az NGy katalizátor bizonyult a leghatékonyabbnak, a dolgozatban csak a fém-oxiddal módosított NGy katalizátorokon elért eredményeket fogom részletesebben bemutatni (22. és 23. ábra). A fém-oxiddal módosított Talk katalizátorokkal elért eredményeimet a melléklet 1. ábráján, míg a módosított EL katalizátorokkal elértéket a melléklet 2. ábráján mutatom be.

4.1.2 Nagy fajlagos felületű SiO₂-MgO típusú katalizátorok

Nem meglepő, hogy a nagyobb fajlagos felületű katalizátorokkal nagyobb az etanol konverzió és változatlan szelektivitás mellett is magasabb butadién hozamokat lehet elérni, mint a kisebb fajlagos felületű, nem pórusos katalizátorokkal. Ami magyarázatra szorul, az a nagyobb butadién szelektivitás. Megvizsgáltam, miként változik a katalizátorok aktivitása, ha SiO₂ komponensként nagy fajlagos felületű, mezopórusos SBA-15 anyagot alkalmazok. (A vegyes oxidban előre írtam a nagyobb fajlagos felületű komponens SiO₂-t.) Az SBA-15 anyag fajlagos felülete nagyobb, mint 700 m²/g, szabályos pórusrendszere van, amely hexagonális elrendeződésű, egymással párhuzamos és közel azonos átmérőjű mezopórusokból áll. A pórusbelső hasonló kémiai környezetet biztosít az aktív alakulatok számára, ami a katalitikus

szelektivitás szempontjából előnyös lehet. Vastag pórusfalainak köszönhetően az SBA-15 termikusan és hidrotermálisan stabilis, savas közegekkel szemben ellenállóképessége jó [72].

Két, 30 m/m% MgO-t és SBA-15 típusú SiO₂-t tartalmazó katalizátort készítettem, (i) nedves gyúrás és (ii) együtt szintetizálás módszerekkel. (i) A nedves gyúrás szintézissel készített katalizátor Mg(OH)₂ összetevőjét a következőképpen állítottam elő: 127,20 g Mg(NO₃)₂ × 6H₂O-t feloldottam 500 ml desztillált vízben, majd az így kapott oldat pH-ját 2 M-os NaOH-al pH = 12 értékre állítottam. A kapott csapadékot egy éjszakán át szobahőmérsékleten öregítettem, majd többször mostam/centrifugáltam, amíg a mosóvíz pH-ja el nem érte a pH = 7 értéket. A centrifugálással elkülönített csapadékot 120 °C-on, egy éjszakán át szárítószekrényben szárítottam. A katalizátor SiO₂ összetevőjeként Kínából vásárolt SBA-15-öt (Nanjing XFNANO Materials Tech Co., Ltd) használtam. Egy főzőpohárban összemértem 100 ml desztillált vizet, 5 g 120 °C-on szárított SBA-15-öt, 3,1 g Mg(OH)₂-t és az így kapott elegyet 5 órán át szobahőmérsékleten kevertettem. Az folyadék fázistól centrifugálással elválasztottam a szilárd anyagot és 120 °C-on egy éjszakán át szárítottam szárítószekrényben. A szárítást követően a terméket 10 °C/perc felfűtési sebességgel 500 °C-ra fűtöttem és 5 órán át kalcináltam. Az így előállított katalizátornak az **NGySBA** nevet adtam.

(ii) A másik SBA-15 anyagot és MgO-t tartalmazó katalizátort a két komponens együtt szintetizálásával (ESZ) készítettem. A magnéziumot egy módosított SBA-15 anyag előállítására módszer alkalmazásával építettem be az SiO₂ vázba. TEOS-ból és magnézium-metoxidból (MET) szintézis gélét készítettem a következők szerint: 16 g szerkezetirányító vegyületet, ú.n. templátot (Pluronic P123, Aldrich) oldottam fel folyamatos kevertetés mellett 600 ml 0,03 M-os HCl oldatban. Az így kapott oldatot további 2 órán át kevertettem szobahőmérsékleten, majd 155 ml magnézium-metoxidot (MET, Mg(CH₃)₂, 7-8 m/m% metanolban oldva, Alfa Aesar) csepegtettem hozzá. A csepegtetés hatására a keverék azonnal szol állapotú lett, ami gyorsan gélesedett. A gélét 30 percig mágneses keverővel kevertettem. Az így előállított gélét teflonnal bevont belsejű autoklávba tettem át és 100 °C-on, 24 órán át hőkezelttem. A kapott szilárd terméket desztillált vízzel kloridion mentesre mostam és 120 °C-on szárítottam egy éjszakán át. Utolsó lépésként a mintát 1 °C/perc felfűtési sebességgel, 500 °C-ra hevítettem, majd egy éjszakán át kalcináltam ezen a hőmérsékleten. Az így elkészült katalizátornak az **ESzMET** azonosító jelet adtam.

Az NGySBA és az ESzMET katalizátorok In₂O₃ adalékkal módosított változatát is elkészítettem. A készítményeket In(NO₃)₃ só (Alfa Aesar 99,99% fémtartalom) 33 mmol/dm³ töménységű oldatával impregnáltam úgy, hogy az izzítási lépést követően az In₂O₃ tartalom

5m/m% legyen. A fém-oxiddal impregnált katalizátorok a következő neveket kapták: **In/NGySBA** és **In/ESzMET**.

4.1.3 Nagy fajlagos felületű MgO-SiO₂ típusú katalizátorok

Az MgO-SiO₂ katalizátorok MgO összetevőjének szerepét is vizsgáltam. Három MgO-SiO₂ katalizátorpárt állítottam elő a következő eljárásokkal: (i) SiO₂-borítás, (ii) nedves gyúrás és (iii) együttes hidrolizálás. A párok egyike kis-, másika pedig nagy fajlagos felületű MgO-t tartalmazott. Az így előállított párokat egymással hasonlítottam össze.

A nagy fajlagos felületű, mezopórusos MgO előállításához a Li és munkatársai [66] által leírt módszert alkalmaztam, ami mezopórusos széntemplátba itatott magnézium-nitrát hőbontásán alapul. Először rezorcin-formaldehid polimer gyantát szintetizáltam 194 g rezorcin (Fisher Scientific) és 286,25 g formaldehid oldat (Lach-Ner, 36-38%) polimerizáltatásával. A szintézist vízmentes Na₂CO₃-mal (0,375 g) katalizáltam. A két komponens és a katalizátor elegyét 520 g desztillált vízzel hígítottam és szobahőmérsékleten öregítettem. Egy nap elteltével az elegyet reaktor bombába zártam, majd szárítószekrényben 24 órán át 50 °C-on, majd 72 órán át 90 °C-on futtattam a polimerizációs reakciót. Az elkészített polimert négy alkalommal, négyszeres térfogatú acetonnal mostam, hogy a pórusokban található vizet acetonra cseréljem, megelőzve így a pórusok szárítás közbeni összeomlását. Az átmosott polimert egy napig szobahőmérsékleten szárítottam és inert gázáramban, lassú felfűtéssel karbonizáltam mezopórusos szénné (1 °C/perc, 800 °C, 5 óra, 200 ml/perc N₂ áramban). A mezopórusos szén pórusait telített magnézium-nitrát oldattal töltöttem fel. A mintát 120 °C-on szárítószekrényben szárítottam és utolsó lépésként, lassú felfűtés után levegőben hevítéssel (1 °C/perc 600 °C-ig, 8 óra) kiégettem a mintából a széntemplátot. A termékként kapott mezopórusos MgO felülete körülbelül 40 m²/g lett (melléklet 3. ábra).

A kis felületű MgO-t Mg(NO₃) × H₂O (VWR, 99,9%) termikus bontásával (1 °C/perc, 600 °C, 8 óra) állítottam elő. Fajlagos felülete 5 m²/g lett (melléklet 3 ábra).

Az SiO₂ előállítást MgO jelenlétében, azaz az MgO részleges SiO₂-borítását (SZB) a következőképpen végeztem: Kis- illetve a nagy fajlagos felületű MgO-t desztillált víz és etanol elegyében szuszpendáltam. Az oldat pH-ját 25%-os NH₃ oldattal állítottam a kívánt értékre, majd folyamatos kevertetés mellett cetil-trimetil-ammonium-bromidot (CTABr, Sigma-Aldrich, ≥98%) adagoltam az MgO szuszpenzióhoz. 30 perc elteltével kevertetés közben TEOS-t csepegtettem az elegyhez és a kevertetést 2 órán át folytattam. A szuszpenziót centrifugáltam, kétszer mostam (egyszer metanolban és egyszer desztillált vízben), 120 °C-on

szárítószekrényben szárítottam és lassú felfűtés után kalcináltam (1 °C/perc, 550 °C, 5 óra). A katalizátorpár tagjai a szintézishez használt MgO alapján kapták a nevüket, azaz: **SZB-Kf** (kis felületű MgO-ból készült minta) és **SZB-Nf** (nagy fajlagos felületű MgO-ból készült minta).

A nedves gyúrással készült katalizátorpár két tagját a következők szerint állítottam elő: összemértem 1,94 g kis- vagy nagy fajlagos felületű MgO-t és 1,431 g hidratált SiO₂-ot 100 cm³ desztillált vízben és az elegyet szobahőmérsékleten 5 órán át kevertettem. A kevertetés után bepároltam a szuszpenziót, a szilárd maradékot 120 °C-on szárítottam, majd 550 °C-on kalcináltam. A katalizátorok az eljáráshoz használt MgO után kapták a nevüket, azaz: **NGy-Kf** (kis felületű MgO-ból készült minta) és **NGy-Nf** (nagy fajlagos felületű MgO-ból készült minta).

Az együttes hidrolizálással (EH) előállított katalizátorok nagy fajlagos felületű MgO-t tartalmazó tagjához a mezopórusos széntemplátot megfelelő arányban elkészített TEOS és MET elegybe áztattam (20,83 g TEOS, 197,77 g MET, 45 perc keverés, 5 nap áztatás), majd szűrés után exikátorba raktam és 25 m/m%-os NH₃ oldat felett, az oldat gőzében elhidrolizáltattam. Az így kapott mintát ezt követően szárítószekrényben szárítottam (egy éjszaka, 120 °C) és végül levegőben kiégettem, hogy eltávolítsam belőle a széntemplátot (1°C/perc, 600 °C, 8 óra).

Az együttes hidrolizáltatott katalizátorpár kis felületű MgO-t tartalmazó tagját a nagy fajlagos felületű MgO-t tartalmazó katalizátor készítésével analóg módon készítettem, mezopórusos szén használata nélkül. A katalizátorok azonosítója: **EH-Kf** (széntemplát nélkül előállított, azaz kis felületű MgO-t tartalmaz) és **EH-Nf** (széntempláttal előállított, azaz nagy fajlagos felületű MgO-t tartalmaz).

2. táblázat: Az ETB reakcióban általam vizsgált katalizátorok.

Katalizátor azonosító	A katalizátor előállítás rövid leírása
Talkum típusú katalizátorok	
Talk	Vásárolt, természetes talkum ásvány: $\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$.
EL	A természetes talkummal azonos Si/Mg tömegarányú, együtt lecsapás módszerével előállított minta, ahol a két komponenst együtt alakítottam ki.
NGy	A természetes talkummal azonos Si/Mg tömegarányú nedves gyúrás eljárással készített minta. Külön-külön előállítottam $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -ot és hidratált SiO_2 formát, amiket desztillált vízben, szobahőmérsékleten kevertettem.
Zn/NGy	1 m/m% ZnO-t impregnáltam a nedves gyúrt mintára.
In/NGy	1 m/m% In_2O_3 -at impregnáltam a nedves gyúrt mintára.
Ga/NGy	1 m/m% Ga_2O_3 -at impregnáltam a nedves gyúrt mintára.
Nagy fajlagos felületű SiO_2-MgO típusú katalizátorok	
NGySBA	Vásárolt SBA-15-öt és $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -t megfelelő Si/Mg tömegarányban desztillált vízben szobahőmérsékleten kevertettem.
ESzMET	Ezzel a szintézis módszerrel megpróbáltam beépíteni az MgO-t az SBA-15 vázba. Az eredeti SBA-15 szintézis receptjét követtem azzal a módosítással, hogy $\text{Mg}(\text{OMet})_2$ -ot kevertem a TEOS mellé a szintézis elegyhez.
In/NGySBA	5 m/m% In_2O_3 -at impregnáltam az NGySBA mintára.
In/ESzMET	5 m/m% In_2O_3 -at impregnáltam az ESzMET mintára.
Nagy fajlagos felületű MgO-SiO_2 típusú katalizátorok	
Kf	A kis fajlagos felületű MgO-t, $\text{Mg}(\text{NO})_3$ termikus bontásával nyertem.
Nf	Rezorcín-formaldehid polimerből előállított mezopórusos szenet tömény $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ oldatba áztattam, szűrtem, szárítottam és kalcináltam.
SZB-Kf	Kis fajlagos felületű MgO-t próbáltam bevonni SiO_2 -vel, szerkezet irányító molekula (CTABr) segítségével.
SZB-Nf	Nagy fajlagos felületű MgO-t próbáltam bevonni SiO_2 -vel, szerkezet irányító molekula segítségével (CTABr).
NGy-Kf	Kis fajlagos felületű MgO-t és hidratált SiO_2 -t desztillált vízben szobahőmérsékleten kevertettem, szárítottam és kalcináltam.
NGy-Nf	Nagy fajlagos felületű MgO-t és hidratált SiO_2 -t desztillált vízben szobahőmérsékleten kevertettem, szárítottam és kalcináltam.
EH-Kf	TEOS és $\text{Mg}(\text{OMet})_2$ megfelelő arányú elegyét NH_3 gőz felett exikátorban elhidrolizáltattam, szárítottam és kalcináltam.
EH-Nf	A mezopórusos szenet beáztattam megfelelő arányú TEOS és $\text{Mg}(\text{OMet})_2$ elegyébe és NH_3 gőz felett exikátorban elhidrolizáltattam, szárítottam és kalcináltam.

4.2 Katalizátor jellemzők és aktivitás az ETB reakcióban

A katalizátorok jellemzésére N_2 fiziszorpciós izoterma analízist, röntgen-pordiffraktometriát (XRPD), Induktív Csatlósú Plazma Optikai Emissziós Spektroszkópiái (ICP-OES) elemanalízist, Pásztázó- (SEM), Transzmissziós Elektronmikroszkópiái (TEM), továbbá Mágneses Magrezonancia Spektroszkópiái (NMR) vizsgálatokat használtam. A savasság jellemzésére a katalizátorok kölcsönhatását tanulmányoztam piridinnel, illetve ammóniával Fourier-Transzformációs Infravörös spektroszkópia (FT-IR) illetve NH_3 -Hőmérséklet Programozott Deszorpció (TPD) módszerrel. A bázikusság jellemzésére a katalizátorok kölcsönhatását adszorbeált $CDCl_3$ és CO_2 adszorptívumokkal vizsgáltam. Ugyancsak FT-IR, illetve TPD módszert alkalmaztam.

Az egykomponensű ETB reakciót, azaz a Lebedev szintézist tanulmányoztam mivel céljaim közé tartozott a reakciómechanizmus megértése, beleértve az acetaldehid intermedier keletkezését is.

A katalitikus tesztreakciókat állóágas, áramlásos mikroreaktorban (kvarccső reaktor, belső átmérő = 8 mm), légköri nyomáson végeztem. A reaktorhoz egy gázkromatográfot (GC, Shimadzu GC-2010) csatlakoztattam on-line. A GC két lángionizációs detektorral (flame ionization detector = FID és egy hővezetőképességi detektorral (thermal conductivity detector = TCD) volt felszerelve. Az egyik FID detektorhoz Chrompack PLOT Fused Silica oszlopot csatlakoztattam a szénhidrogének elemzése céljából (Al_2O_3/KCl állófázis, 50 m hosszú és 0,32 mm átmérőjű), míg a másik FID detektorral az oxigéntartalmú szénhidrogéneket elemeztem egy HP-PLOT-U oszlop felhasználásával (30 m hosszú és 0,32 mm átmérőjű). A reaktorba minden esetben 1 g szemcsézett (0,315-0,65 mm közötti szitafrakció) katalizátort töltöttem. A katalizátort a mérés előtt 20 ml/perc áramlási sebességű oxigénben, 10 °C/perc felfűtési sebességgel felfűtöttem és 1 órán át 450 vagy 550 °C-on tartva aktiváltam. A katalizátorok aktivitását az ETB reakcióban atmoszférikus nyomáson 14,7 v/v% etanol/He elegy reaktorba táplálásával teszteltem. Az etanolt Gilson 307 HPLC Piston típusú pumpával a reaktorba bevezetett hélium áramba táplálva juttattam a reaktorba. A betáplált etanol egy 120 °C-os párolgási zónán keresztül került a katalizátor ágyra. A hőmérséklet reakcióra gyakorolt hatását 30 ml/perc (4,4 ml/perc etanol gőz + 25,6 ml/perc He) teljes áramlási sebesség mellett tanulmányoztam, ami $0,5 g_{\text{etanol}} \times g_{\text{kat.}}^{-1} \times h^{-1}$ térbességnek (Weight Hourly Space Velocity = WHSV) felel meg. Ezek az ún. *standard reakciókörülmények*. A továbbiakban a reakciókörülményeket csak akkor adom meg, ha fenti körülményektől eltérnek. A WHSV hatását 10-180 ml/perc áramlási sebesség tartományban

vizsgáltam a fentebb említett etanol koncentrációt alkalmazva, ami $0,17-3,0 \text{ g}_{\text{etanol}} \times \text{g}_{\text{kat.}}^{-1} \times \text{h}^{-1}$ WHSV tartománynak felel meg. Az etanol és a reakciótermékek nem kívánt kondenzálódásának megakadályozása érdekében a reaktorrendszer vezetékeit 120 °C-on tartottam. A GC-t etanolra és az összes azonosított termékre külön-külön kalibráltam. A termékek szelektivitását széntartalmuk alapján számítottam ki, azaz adott termék szénatomszámát osztottam az összes azonosított termék szénatomszámának összegével. A számított szénmérleg szinte minden esetben több mint 95%-os volt. Magasabb hőmérsékleteken egyre több, mennyiségileg nem mért, a szénmérleg számításnál figyelmen kívül hagyott termék jelent meg (hexadiének, hexatriének, hexanolok, oktanolok, aromások), ebből kifolyólag a szénmérleg romlott.

4.2.1 *N₂ adszorpció izoterma*

A katalizátorok N₂ adszorpció-deszorpció izotermáját -196 °C-on Thermo Scientific Surfer típusú, automata, térfogatos, adszorpció készülékkel rögzítettem. Mérés előtt a mintát vákuumban 60 percig 120 °C-on, majd további 60 percig 250 °C-on előkezeltem. A fajlagos felület kiszámításához a BET (Brunauer-Emmett-Teller) módszert, a pórusterfogot pórusátmérő szerinti eloszlásának számításához a BJH (Barrett-Joyner-Halenda) módszert használtam. A teljes mikro- és mezopórus térfogat meghatározásához a Gurvich módszert alkalmaztam.

4.2.2 *XRPD*

A katalizátorok röntgen-pordiffraktogramját (XRPD) Philips PW 1810/3710 típusú diffraktométerrel mértem szobahőmérsékleten. A felvételekhez monokromatizált CuK α ($\lambda = 0,15418 \text{ nm}$) sugárzást használtam, 40 kV és 35 mA gerjesztés mellett. A diffraktogramokat 3 ° és 75 ° 2 Θ között 0,02 ° lépésszámmal rögzítettem. Minden lépés 0,5 másodpercig tartott.

A kisszőgű röntgen-pordiffraktogramokat Philips X'Pert MPD típusú készüléken vettem fel 2 Θ - ω letapogatási módszert használva, 0,6 ° és 3,8 ° 2 Θ között. A lépésköz értéke 0,002 ° volt és minden egyes lépés 10 másodpercig tartott.

4.2.3 *XPS*

Röntgenfotoelektron-spektroszkópiás (XPS) méréseket végeztem, hogy a szintetizált minták pontos felületi összetételét (Mg/Si arányát) meghatározzam. A méréseket egy Kratos XSAM 800 típusú elektron-spektrométerrel végeztem el. Az analizátor állandó transzmissziós üzemmódban volt, Mg K $\alpha_{1,2}$ (1253,6 eV) fotoelektron gerjesztés mellett. Az áttekintő

spektrumokat 100-1300 eV kinetikus energia tartományában vettem fel, 0,5 eV-os lépésközzel. A mennyiségi elemzéshez a Vision 2000 programot használtam. A nagyfelbontású spektrum fő alkotóelemeit (O1s, C1s, Si2p, Mg2s) 0,1 eV-os pásztázással rögzítettem. A spektrumokat a C1s vonalra kalibráltam (284,6 eV kötési energia). A kapott mérési adatokat az XPS MultiQuant szoftverrel értékeltem ki [73].

4.2.4 ICP-OES

A katalizátorok tényleges magnézium és szilícium tartalmát SPECTRO GENESIS típusú, induktív csatolású, optikai emissziós, plazmagerjesztéses (ICP-OES) készülékkel határoztam meg. A fém-oxiddal impregnált katalizátorok fém tartalmát is minden esetben ellenőriztem. A spektrométer, félvezető detektorrendszerrel, ezen belül töltéscsatolt kamerarendszerrel (charge-coupled device = CCD) volt felszerelve. A készülék alacsony kimutathatósági határokra volt képes (mg/l- μ g/l). A spektrumok rögzítése és tárolása szimultán és automatikusan Spectro Smart Vision szoftverrel történt.

A minták előkezelését az Anton Paar Multiwave 5000-es mikrohullámú feltáró készülékkel végeztem, analitikai tisztaságú tömény salétromsavval és hidrogén-fluoriddal. Az ICP-OES készülék üvegalkatrészei védelmére telített bórsavoldatot is adtam a mintákhoz. Az előkezelés utolsó lépéseként a roncsolt mintákat ultratiszta vízzel (SUEZ víztisztító, 18,2 M Ω /cm víz) hígítottam a kívánt értékre.

4.2.5 SEM-EDX

Egyes katalizátoraim szerkezeti jellemzőit Thermo Scientific Apreo C típusú SEM-EDX (Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-ray Spectrometry = SEM-EDX) készülékkel is megvizsgáltam. Az elektronmikroszkópos felvételeket 1 kV gyorsító feszültség és 13 pA beállításokkal rögzítettem úgy, hogy a visszaszórt elektronokat detektáltam.

A felületi összetétel megismerése céljából elemtérképeket készítettem egy Röntec EDS detektorral felszerelt SEM-Hitachi S-4700 típusú pásztázó elektronmikroszkóppal. Az elemtérképek 20 kV gyorsító feszültség és 10 μ A áram mellett készültek.

4.2.6 TEM-EDS

Néhány katalizátoromat szerkezeti sajátosságainak részletesebb felderítése céljából, FEI Tecnai G2 20 X Twin típusú transzmissziós elektronmikroszkóppal (TEM) is megvizsgáltam. A készülék 200 kV gyorsító feszültség mellett működött. A mintákból

előzetesen vizes szuszpenziót készítettem, amiket egy szénhártyával bevont réz TEM rácstra cseppentettem. A bemutatott felvételek mindegyike 100 nm-es felbontásban készült.

A katalizátorok morfológiáját Cs-korrigált (S)TEM Thermofisher Themis típusú transzmissziós elektronmikroszkóppal vizsgáltam, 200 kV-os gyorsító feszültség mellett. A vizsgálatokhoz körülbelül 10-20 nm vastag szénhártyával bevont réz TEM rácsot alkalmaztam. Energia diszperzív spektroszkópiai (EDS) módszerrel S/TEM módban, Super-X EDX detektorok segítségével elemtérképeket rögzítettem.

4.2.7 MAS-NMR

A talkum katalizátorok alacsony kristályossági foka miatt az XRPD mérések nem tudtak elegendő információval szolgálni az Si atomok környezetéről és a lehetséges magnézium-szilikát fázisokról. Ezért a mintákat MAS-NMR (Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance = MAS-NMR) készülékkel is megvizsgáltam. A ^1H - ^{29}Si FSLG HETCOR (Frequency-Switched Lee-Goldburg Heteronuclear Correlation) spektrumok optimalizálásához 384 tranziens lett rögzítve a t_1 dimenzióban 10 másodperces késleltetéssel. Az FSLG méretezési tényezője 0,53 volt. A mérések hőmérséklete 18 °C, a rotor forgási sebessége 12 kHz volt.

4.2.8 Adsorbátumok FT-IR spektruma

Adszorbeált piridin és adszorbeált deuterált kloroform infravörös spektrumának felvételéhez Nicolet Impact Type 400 FT-IR spektrofotométert használtam. A spektrumokat számítógép segítségével 64 pásztázásból átlagoltam a 400-4000 cm^{-1} hullámszám tartományban. A mintákból préseléssel 5 - 15 mg/cm^2 felületi sűrűségű (vastagságú) lapkákat (pelleteket) készítettem, melyeket a mintatartóhoz méretre vágtam (körülbelül 10,5 mm $\times$ 20 mm nagyságúra). A pelletet a mintatartóval együtt üveg infracellán belül tudtam mozgatni egy in-situ hőkezelést lehetővé tevő kemence és egy KBr ablakpár között. Az ablakpáron, illetve az ablakpáron és közé vitt pelleten át haladt az infravörös sugárzás, melynek I_0 , illetve I intenzitását a sugárzási frekvencia függvényében MCT (MCT = mercury cadmium telluride) detektorral követtem. A rögzített interferogramokból a készülék számítógépes programja számolta ki a $A = \log(I_0/I)$ abszorbanciát és az abszorbancia spektrumot. Az IR spektrumok felvételei 2 cm^{-1} felbontásban készültek.

A mérések előtt minden esetben vákuumban 10 °C/perc sebességgel 450 °C-ra fűtöttem a pelletet, majd egy óra hőntartás után a pelletet a sugárútba mozgattam és szobahőmérsékleten rögzítettem a spektrumot (pellet adszorbátum nélkül). Ezt követően,

piridinadszorpciós méréseknél, 5,5 mbar nyomáson, 200 °C-on 30 percig piridint érintkeztettem a mintával. Visszahűtöttem a pelletet 100 °C-ra, majd 10 °C/perc sebességgel felfűtöttem 200 °C, 300 °C, 400 °C és 450 °C-ra. Minden egyes hőmérsékleten harminc percig evakuáltam a cellát, majd a pellet sugárútba mozgatása után, szobahőmérsékleten rögzítettem a spektrumot. A pelletek eltérő vastagsága miatt az összes spektrumot 5 mg/cm² vastagságra normáltam. Az ábrázolt spektrumok minden esetben különbség spektrumok, azaz az ábrázolt spektrum a pellet és az adszorbeálódott piridin együttes spektrumának és a hozzá tartozó, adszorbatum nélküli, aktivált pellet spektrumának különbsége.

A CDCl₃ adszorpció esetében előkezelés után a pelletet szobahőmérsékletre hűtöttem és 7,5 mbar nyomású CDCl₃ gőzzel érintkeztettem. Harminc perc érintkeztetés után a spektrumokat a cella evakuálása nélkül (azaz a CDCl₃-al a gáztérben) rögzítettem. Az ábrázolt spektrum a pellet és az adszorbeálódott CDCl₃ és a gáztér együttes spektrumának és a hozzá tartozó, aktivált pellet spektrumának különbsége. A bázikus helyekhez kötött CDCl₃ széles sávját számítógép segítségével (Gauss-Lorentz transzformációval) felbontottam, majd a sávokat a szakirodalom alapján csoportfrekvenciákhoz rendeltem. A csúcsok frekvenciáját és területét meghatároztam. Ezeket a paramétereket használtam a bázikus helyek erősségének és viszonylagos mennyiségének meghatározására [33].

4.2.9 NH₃- és CO₂-TPD

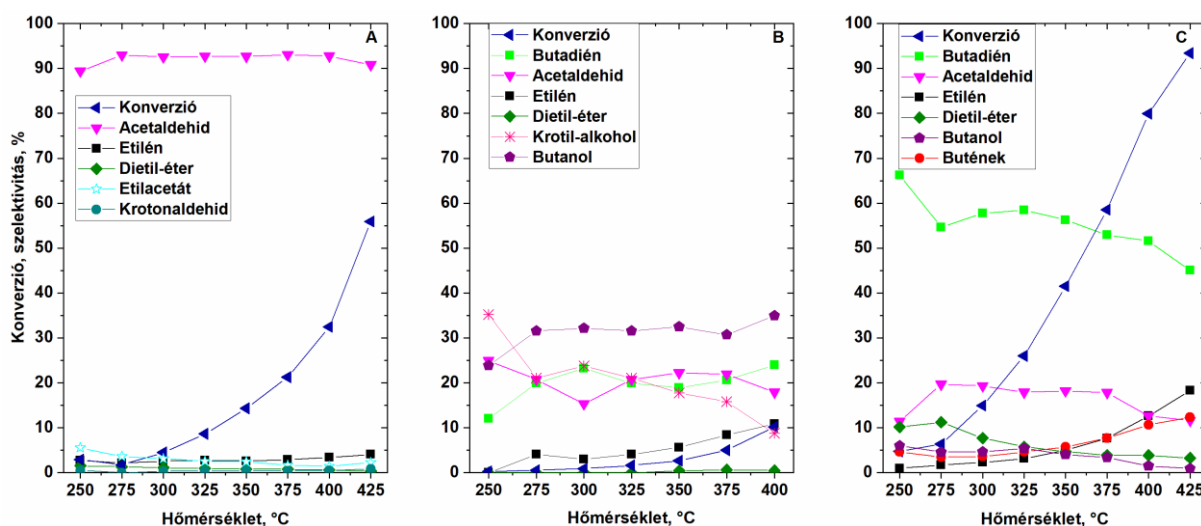
A szemcsézett katalizátorból (0,315-0,65 mm-es szitafrakció) körülbelül 100-150 mg mintát U-alakú kvarc reaktorba (belső átmérő: 4 mm) mértem és 30 ml/perc-es oxigén áramban 1 órán át kezeltem, hogy a szennyeződések és a fizisorbeálódott molekulákat eltávolítsam a mintáról és a reaktorból. A kezelési hőmérsékletet és a TPD mérés véghőmérsékletét minden esetben a tesztreakciónál alkalmazott hőmérséklettel összhangban választottam meg (450/550 °C). A kezelés után-még felfűtött állapotban, 15 percen keresztül, inert gázzal (30 ml/perc N₂ áramban) öblítettem át a rendszert, majd vákuum pumpával további 15 percen keresztül végeztem evakuálást. Ezt követően visszahűtöttem a reaktort szobahőmérsékletre és a méréseknek megfelelően 13,3 kPa (100 torr) nyomásig CO₂-t vagy NH₃-at vezettem a mintatartó térbe és 15 percen keresztül érintkeztettem a gázt a mintával. Ezt követően 15 perces evakuálással távolítottam el a mintához gyengén kötött, vagy nem kötődött CO₂-ot vagy NH₃-at a rendszerből. A méréseket 20 ml/perc He áramban végeztem és a katalizátorok felületéről hőmérséklet hatására távozó CO₂ vagy NH₃ koncentrációját TCD detektorral érzékelttem. A reaktorból kilépő gázt szárazjég-aceton csapdán keresztül vezettem a detektorhoz. A detektor jelét számítógép segítségével rögzítettem és előzetes kalibráció

alapján az integrált deszorpciós csúcs(ok) területéből kiszámítottam a katalizátorok felületéről deszorbeálódott CO₂ vagy NH₃ mennyiségét $\mu\text{mol/g}_{\text{kat}}$ egységben. Azokban az esetekben, ahol a kapott csúcsok alakja megkívánta, számítógép segítségével bontottam fel a csúcsokat Gauss és Lorentz görbék különböző arányú összegére, megkülönböztetve így a gyengébben vagy erősebben kötődött CO₂-t vagy NH₃-at.

5 EREDMÉNYEK

5.1 A katalitikus ETB reakció aktív alakulatai

Ismert, hogy MgO-SiO₂ katalizátorokon az etanol magas konverzió mellett részben butadiénné alakítható [38,74–78]. A 6. ábrán azt szemléltetem, hogy lényegében inkább sav, vagy inkább bázis katalizátorok, illetve ezek kombinációja, hogyan működik a reakcióban. A tiszta SiO₂-n alacsony hőmérsékleten acetaldehid képződik nagy szelektivitással, majd a hőmérséklet emelésével képződése visszaszorul és az etilén lesz a fő termék (31B. ábra). Amennyiben az SiO₂-t 5 m/m% In₂O₃-mal módosítjuk, a katalizátoron Lewis-savas helyek keletkeznek. A fém-oxid adalékolás az etanol dehidrogéneződésnek kedvez, ugyanis a reakcióban magas szelektivitással (~90%) acetaldehid keletkezett (6A. ábra). Az MgO bázikus tulajdonságú katalizátor. Ezen a katalizátoron a dehidrogéneződés mellett C-C kapcsolási reakciók is lejátszódnak, amit a C₄ termékek (butadién, krotil-alkohol és butanol) megjelenése bizonyít, azonban az etanol konverziója viszonylag alacsony (6B. ábra). A 6C. ábra mutatja, hogy a mindkét komponenst tartalmazó katalizátoron (5% In₂O₃/MgO-SiO₂) nagy konverzió mellett viszonylag nagy butadién szelektivitást lehet elérni, ami arra utal, hogy a savas és bázikus funkciók együttműködése kedvez a reakciónak.



6. ábra: Az etanol átalakítása 5% In₂O₃/SiO₂ katalizátoron (A), MgO katalizátoron (B) és 5% In₂O₃/MgO-SiO₂ (In/ESzMET) katalizátoron (C).

5.2 A katalizátorok szerkezete

5.2.1 Fajlagos felület és pórusszerkezet

A 3. táblázatban foglaltam össze az anyagok pórusszerkezetére és fajlagos felületére vonatkozó adatokat.

A 7A. ábrán tüntettem fel a talkum típusú alapkatalizátorok N_2 adszorpciós-deszorpciós izotermáit. A talkum kis fajlagos felületű, nem porózus anyag, míg a két laboratóriumi készítmény fajlagos felülete jóval nagyobb, mint az ásványi talkumé és mikro- és mezopórusokat is tartalmaz. A két szintetizált minta izotermája az IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) szerinti besorolás alapján IV. típusú, H2-es típusú hiszterézishurokkal [79]. A hiszterézishurok megjelenése igazolja, hogy a mintáim mezopórusosak, a H2 típusú hiszterézishurok pedig arra utal, hogy a mintában található különböző méretű pórusok gyakoriság eloszlása viszonylag széles. Az NGy minta esetében egy lépcsőt is megfigyelhetünk a deszorpciós ágon $p/p_0 > 0,9$ -nél, ami feltehetően a nanoméretű agglomerátumok között kialakult térben kondenzálódott N_2 deszorpciójához rendelhető. A 3. táblázatból az is kiolvasható, hogy legnagyobb fajlagos felülete az NGy készítménynek volt, közel $250 \text{ m}^2/\text{g}$.

A 7B. ábrán a nagy fajlagos felületű SiO_2 -t tartalmazó SiO_2 -MgO katalizátorok, valamint az SBA-15 anyag N_2 fiziszorpciós izotermáit tüntettem fel. Az NGySBA izotermáján egyaránt látható az MgO pórusszerkezetének sajátossága és az SBA-15 szerkezetre jellemző sajátos H1 típusú hiszterézishurok, melynél az adszorpciós és deszorpciós ág az ordinátára merőleges és közel párhuzamos. Az ESzMET katalizátor fajlagos felülete jóval nagyobb, mint az NGySBA katalizátoré, azonban az izotermán egyértelműen látható, hogy nem SBA-15 szerkezetű, mivel az adszorpciós és a deszorpciós ág nem párhuzamosan fut. Az IUPAC szerinti besorolás alapján az izotermák mindegyike IV. típusú, melynél hiszterézishurok jelzi az anyagok mezopórusosságát. Egyedül az SBA-15 anyag hiszterézishurokja H1-es típusú, ahol az adszorpciós és deszorpciós ág a p/p_0 abszcisszára szinte merőlegesen és közel párhuzamosan fut. Ez a sajátos hiszterézishurok szűk pórusméret-eloszlásra utal. Az ESzMET izotermáján a hiszterézishurok II. típusú és az NGySBA izotermáján az I. és III. típusok keveréke [79]. Az NGySBA minta hiszterézishurokja torz, ami mutatja, hogy az MgO mechanikusan, vagy kémiaiilag beépült az SBA-15 anyag pórusrendszerébe. A hiszterézis jelentkezett még közel $p/p_0 = 1$ relatív nyomáson is, ami jelezhet nanorészecskék közötti térből adódó nagy mezopórusokat. Az ESzMET minta H2-es típusú hiszterézise, úgynevezett tintásüveg alakú pórusokból álló

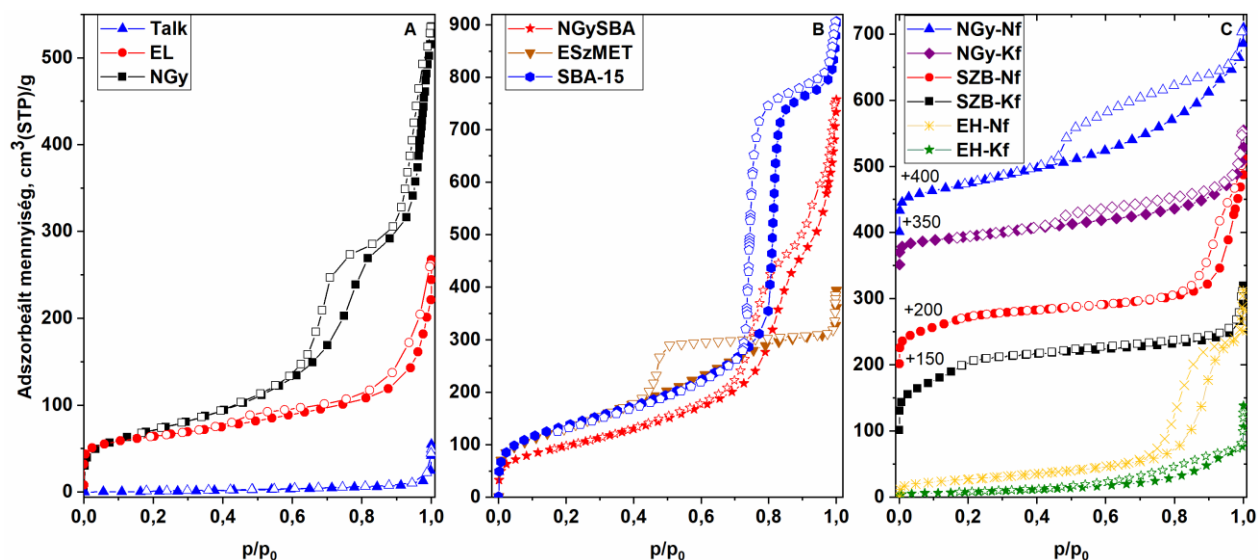
pórusrendszerre utal. Ez a huroktípus szervesetlen oxid gélekre jellemző, melyek különböző méretű és alakú pórusokat tartalmaznak [80]. A 3. táblázatban foglaltam össze az anyagok fajlagos felületére, pórustérfogatára és pórusátmérőjére vonatkozó adatokat. Látható, hogy a két minta közül az ESzMET mintának van nagyobb felülete, közel $486 \text{ m}^2/\text{g}$. Az NGySBA minta pórustérfogata jobban csökkent az SBA-15 anyagéhoz képest, mint ami a kisebb SBA-15 anyag tartalmából következne. Arra következtethetünk, hogy az MgO beépítése részben eltömítette az SBA-15 pórusait. Ezzel ellentétben a leggyakoribb pórusátmérő változatlanul maradt, ami arra utal, hogy a csatornák egy része érintetlen maradt. Az $5 \text{ m/m\% In}_2\text{O}_3$ felvitele az NGySBA alapkatalizátornál nagyobb fajlagos felületű katalizátort eredményezett, ezzel szemben a módosított ESzMET katalizátor felülete kisebb lett, mint az alapkatalizátoré volt. A fent ismertetett eredmények egyértelműen mutatják, hogy az impregnálás és az In_2O_3 módosítás jelentősen megváltoztatta az MgO-SiO₂ alapkatalizátorok szerkezetét.

A 7C. ábrán a nagy fajlagos felületű magnézium-oxidot tartalmazó, SiO₂-borítás eljárással, nedves gyúrás eljárással, valamint az együttes hidrolízis módszerrel készített MgO-SiO₂ katalizátorok izotermáját tüntettem fel. Mindegyik katalizátor kis fajlagos felületű MgO-t tartalmazó, analóg módon készített párjának az izotermáját is felvettem és a 7C. ábrán feltüntettem. Az SiO₂-borítás eljárással készült katalizátorpár izotermái az MCM-41 anyag izotermájának és a kiindulási MgO izotermájának kombinációjából épülhetnek fel. Az izotermák közül egyedül az SZB-Kf katalizátoron nem jelentkezik hiszterézishurok, azaz ez a katalizátorunk nem mezopórusos. Az IUPAC besorolás alapján a minta izotermája II-es típusú, míg nagy fajlagos felületű párjáé IV-es típusú, H3-as hiszterézis hurokkal. A nedves gyúrás módszerével készült két katalizátor izotermái a két oxid (az MgO és az SiO₂) izotermájának kombinációja. Az IUPAC besorolás alapján mind a két anyag izotermája IV-es típusú, az NGyNf H3, az NGy-Kf pedig H4 hiszterézishurokkal. Az együtt-hidrolízissel előállított katalizátorok izotermái IV-es típusúak, az EH-Kf H4-es míg az EH-Nf H3-as hiszterézis hurokkal [79].

A kiindulási anyagok, azaz a kis felületű MgO, a nagy felületű MgO és a TEOS-ból lecsapással szintetizált SiO₂ N₂ fiziszorpciós izotermáit a melléklet 3. ábráján mutatom be.

A 3. táblázat adatai alapján elmondható, hogy az SZB-Kf katalizátornak van a legnagyobb felülete, közel $386 \text{ m}^2/\text{g}$. Továbbá, hogy ez a katalizátor 2 nm-nél kisebb pórusokat tartalmaz, azaz mikropórusos. Az SZB-Nf és NGy-Nf katalizátorok fajlagos felülete közel azonos volt. Az NGy-Kf katalizátorra a 4 nm-nél nagyobb átmérőjű pórusok széles gyakoriság eloszlása jellemző. A leggyakoribb pórusátmérő meghatározása nem volt

lehetséges. Ugyanez érvényes a legkisebb fajlagos felületű EH-Kf és az SZB-Nf katalizátorokra is [80]. Az $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ -ből termikus bontással készült MgO fajlagos felülete körülbelül $5 \text{ m}^2/\text{g}$, míg a széntempláttal előállított MgO felülete ennek a nyolcszorosa, $40 \text{ m}^2/\text{g}$ lett. A kis és nagy fajlagos felületű MgO-k N_2 fiziszorpciós izotermáit a melléklet 3. ábráján mutatom be.



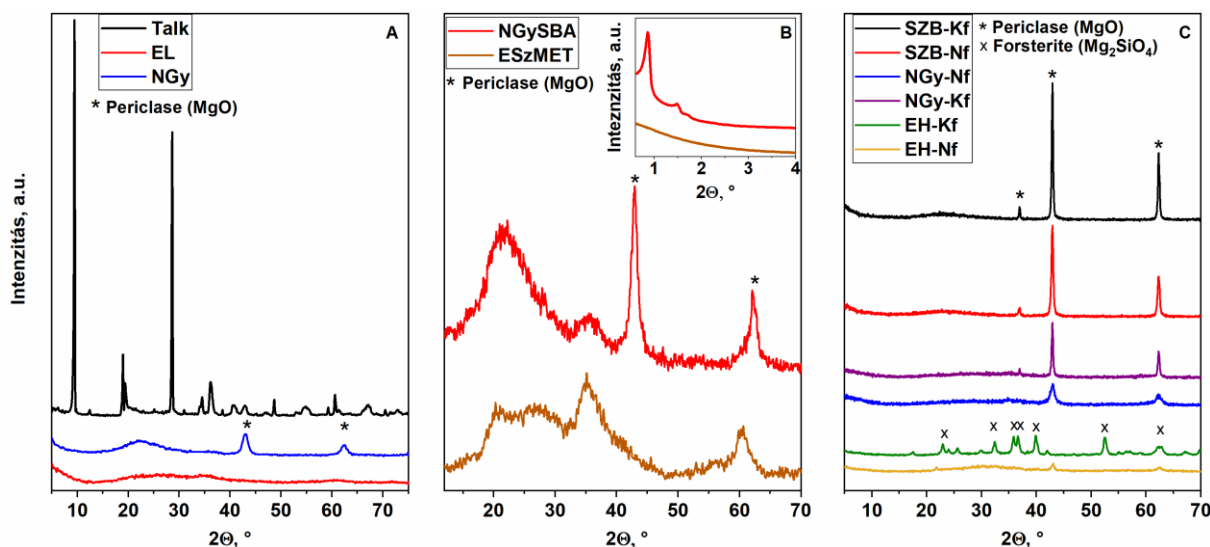
7. ábra: A talkum típusú katalizátorok (A), a nagy fajlagos felületű SiO_2 -MgO típusú katalizátorok (B) és a nagy fajlagos felületű MgO- SiO_2 típusú katalizátorok (C) N_2 fiziszorpciós izotermái. Az adszorpciós ágat teli, míg a deszorpciós ágat üres szimbólumokkal jelöltem.

5.2.2 Kristályos fázisok

A 8A. ábrán láthatók a talkum típusú alkatalizátorok röntgen-pordiffraktogramjai. Az ásványi talkum kristályos anyag, míg a két laboratóriumban előállított minta kristályossága meglehetősen alacsony. Mindkét szintetizált minta diffraktogramján $2\theta = 23^\circ$ -nál megfigyelhetjük az amorf szilícium-dioxidra jellemző széles reflexiót. A nedves gyúrás módszerével előállított katalizátor diffraktogramján periklászra jellemző reflexiókat azonosítottam ($2\theta = 43,0^\circ$ és $62,5^\circ$), ami bizonyítja, hogy a mintában MgO fázis van. Valószínűsíthető, hogy elkülönült MgO és SiO_2 szigetecskék a két fázis felületén kapcsolódtak össze, így kialakítva Mg-O-Si kötések. Az is látható, hogy az EL minta magnézium-szilikát jelenlétére utaló széles reflexiókat mutat, $35,3^\circ$ és $61,0^\circ$ 2θ értéknél. Ennél a mintánál nem tudtam azonosítani a periklász reflexióit, valószínűleg azért, mert az 5 nm -nél kisebb kristályok hiányzó hosszú távú rendezettségük miatt nem adnak diffrakciós vonalakat. Az EL minta az NGy mintával szemben az Mg^{2+} - és Si^{4+} -oxid homogén keverékének tekinthető.

A 8B. ábrán a nagy fajlagos felületű $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ típusú katalizátorok kisszögű röntgenszórás illetve röntgen-pordiffrakciós felvételei láthatóak. A kisszögű diffraktogramok közül csak az NGySBA minta mutat az SBA-15 anyagok hexagonálisan rendezett pórusrendszerére jellemző reflexiókat. Ez igazolja korábbi megállapításomat, hogy az ESzMET minta nem SBA-15 szerkezetű. Mind a két katalizátor esetében megtalálhatóak a periklászra jellemző reflexiók és az amorf szilícium-dioxra jellemző széles sáv is. Az ESzMET minta esetében további két vonal figyelhető meg $2\theta = 35,14^\circ$ és $60,62^\circ$ -nál. Ezek a vonalak magnézium-szilikát-hidrát-hoz, azaz krizotilhoz $[\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4]$ tartoznak, ami bizonyítja, hogy a mintában magnézium-oxigén-szilícium kötések jöttek létre [76,81].

A nagy fajlagos felületű MgO-SiO_2 típusú katalizátorok röntgen-pordiffraktogramjait a 8C. ábrán adom meg. Az EH-Kf kivételével minden minta diffraktogramján megjelent az amorf szilícium-dioxidra jellemző széles sáv és megjelentek a periklász jellemző reflexiói. A SiO_2 -borítás módszerrel készült katalizátorokra sokkal inkább jellemző a periklász fázis kialakulása, mint a nedves gyúrással és együttes-hidrolízis módszerrel készült, nagy fajlagos felületű MgO-t tartalmazó katalizátorokra. Az azonos eljárással készült minták röntgen-pordiffraktogramjai hasonlítanak egymásra, kivételt képeznek az együttes hidrolízis módszerével készült katalizátorok, ugyanis a széntemplát nélkül előállított, azaz a kisfelületű MgO-t tartalmazó minta forszteritre (Mg_2SiO_4) jellemző diffrakciós vonalakat mutat.



8. ábra: A talkum típusú katalizátorok (A), a nagy fajlagos felületű $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ típusú katalizátorok (B) és a nagy fajlagos felületű MgO-SiO_2 típusú katalizátorok (C) röntgen-pordiffraktogramjai. A nagy fajlagos felületű $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ típusú katalizátorokról kisszögű röntgenfelvételeket is készítettem (beillesztett ábra a B ábrában).

5.2.3 A katalizátorok kémiai összetétele

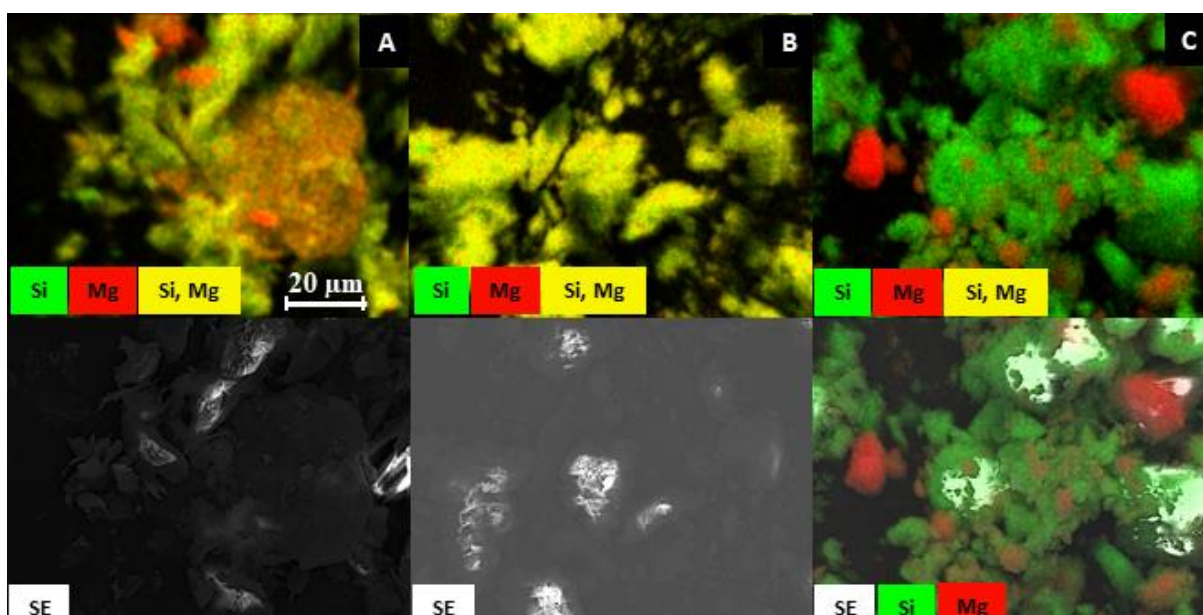
Az ásványi talkum $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ képletéből számolt elméleti Si/Mg tömegarány 1,55. A nedves gyúrás és együtt lecsapás módszerével előállított minták MgO és SiO_2 tartalmát igyekeztem az ásványi talkumével megegyezőre beállítani. A minták valós Si/Mg arányát ICP-OES módszerrel mértem. A két preparátum Si/Mg tömegaránya közel azonos volt a talkumával (Talk: 1,46; EL: 1,44; NGy: 1,61). Megjegyzem, hogy a kémiai összetétel nem feltétlenül azonos a katalizátor felület kémiai összetételével. Az MgO- SiO_2 vegyes oxidok felületén az Mg koncentráció általában nagyobb, mint a katalizátorban [82]. A talkum típusú katalizátorok Mg/Si molarányát a 3. táblázatban adom meg. A módosított minták módosító fém-oxid tartalmának meghatározására irányuló ICP-OES mérések a következő eredményeket adták: Zn/NGy: 0,87 m/m%, In/NGy: 0,87 m/m% és Ga/NGy: 1,07 m/m%. A katalizátorok azonosítójában a fém-oxid tartalmat vagy nem jelölöm, vagy az előállítási szándék szerinti nominális, 1 m/m%-os fém-oxid tartalommal hivatkozok a katalizátorokra.

Ellenőriztem a nagy fajlagos felületű SiO_2 -MgO típusú katalizátorok (NGySBA, ESzMET, In/NGySBA és In/ESzMET) Mg tartalmát. A 3. táblázat adatai alapján elmondható, hogy az előállított minták Mg-tartalma közel azonos volt és megfelelt a célul kitűzött 30 m/m% MgO tartalomnak. Az In/ESzMET katalizátor In_2O_3 tartalma 4,81 m/m%, míg az In/NGySBA katalizátor esetében erre az értékre 4,65 m/m%-ot mértem. A katalizátor azonosítójában a fém-oxid tartalmat vagy nem jelölöm, vagy az előállítási szándék szerinti, nominális 5 m/m%-os fém-oxid tartalommal hivatkozok a katalizátorra.

A 3. táblázatban feltüntettem a nagy fajlagos felületű MgO- SiO_2 típusú katalizátorok felületi Mg/Si molarányát, amit XPS módszerrel határoztam meg. Az összes mintánál felületi SiO_2 feldúsulást találtam. Az SiO_2 -borítással és a nedves gyúrással készült mintáknál a nagy fajlagos felületű MgO-ból készült mintáknál magasabb felületi Mg koncentrációt találtam, mint a kis fajlagos felületű MgO-ból készült párjaiknál (0,94/0,63 illetve 1,41/1,16). Ez azzal magyarázható, hogy az azonos mennyiségű SiO_2 a nagy felületű MgO-t kevésbé tudta beborítani. Hasonló okokból a nedves gyúrással készült mintáknál is ugyanezt tapasztaltam. Az együttes hidrolízissel készült mintáknál a széntemplát nélkül készült mintánál mutattam ki alacsonyabb felületi MgO koncentrációt. Ez feltehetően azért lehet, mert az ebben az esetben a felületi Mg/Si arányt a két alkoxid eltérő hidrolízis-sebessége határozza meg, ami különböző lehet a széntemplát pórusaiban és azon kívül.

5.2.4 Katalizátor morfológia (SEM-EDX)

A katalizátorok szerkezetét pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgáltam. A 9. ábrán feltüntetett elemtérképen az Mg piros, az Si zöld, az a rész, ahol az Mg és az Si egyaránt megtalálható az átfedés miatt sárga színű. A 9A. és 9B. ábra szerinti elemtérképeken látható, hogy az ásványi talkumban és az együtt lecsapás módszerével előállított mintában az MgO és SiO₂ homogén eloszlású. Az ásványi talkum esetében egy kevés MgO felhalmozódás figyelhető meg (piros szigetek). A nedves gyúrás módszerével előállított mintán egyértelműen MgO és SiO₂ szigetek különülnek el (9C. ábra).



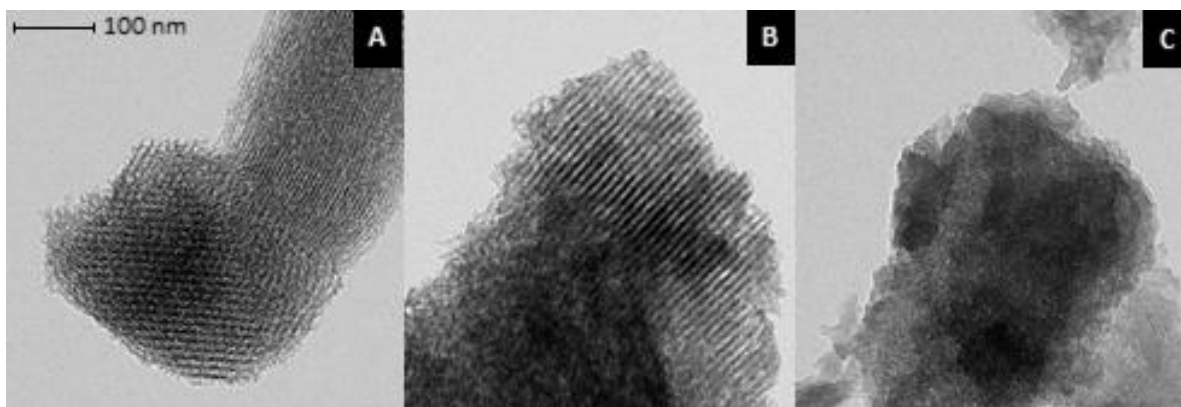
9. ábra: Talk (A), EL (B) és NGy (C) elemtérképe. Az SE felvételek a hozzájuk tartozó elemtérképek alatt találhatóak.

A SEM felvételek igazolták, hogy a Talk minta nem porózus, lemezes szerkezetű anyag, míg a két preparátum karfiolszerű szerkezetű, nagy porozitású anyag, amely valószínűsíti lépcsők, élek és sarkok jelenlétét a mintában (lásd melléklet 4. ábra).

Fém-oxiddal módosított (Zn/NGy, In/NGy és Ga/NGy) katalizátoraimat is megvizsgáltam. A felvételeken a fém-oxidok nem azonosíthatók. Az alkalmazott műszer érzékenysége az azonosítást nem tette lehetővé.

5.2.5 Katalizátor morfológia (TEM-EDS)

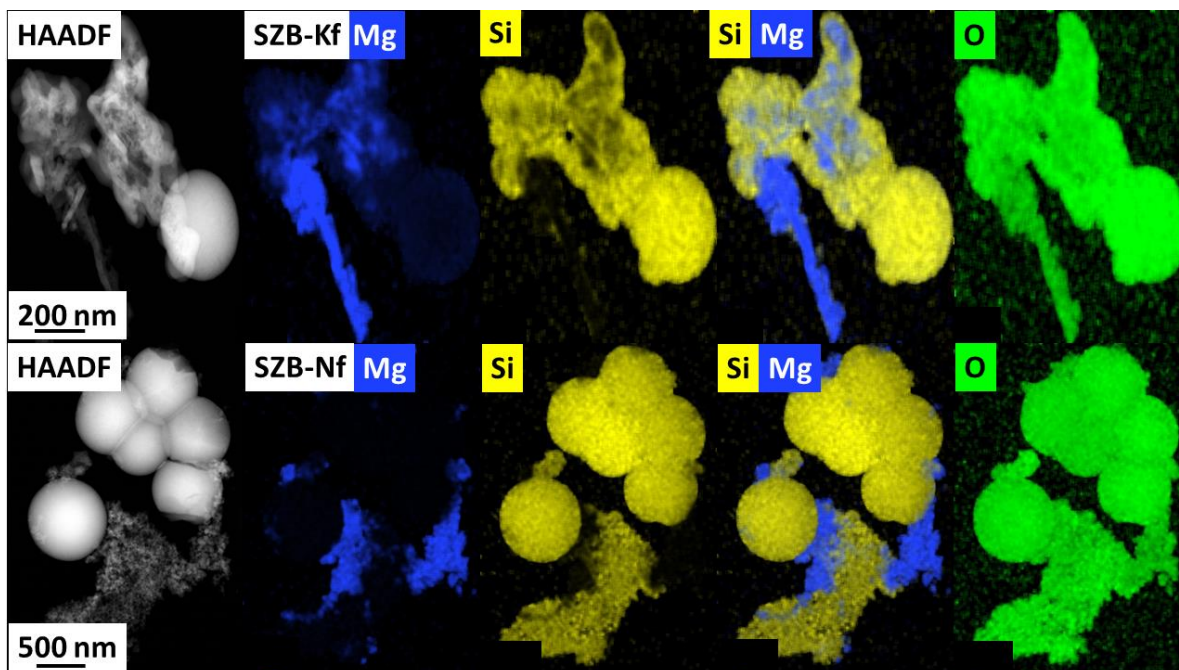
A nagy fajlagos felületű SiO₂-MgO típusú alapkatalizátorok (NGySBA és ESzMET) TEM felvételei alátámasztják a nitrogénadszorpcióval, illetve XRPD-vel kapott eredményeket. A 10A. ábrán tiszta SBA-15 anyagról készített TEM felvétel látható.



10. ábra: TEM felvételek: SBA-15 (A), NGySBA (B) és ESzMET (C).

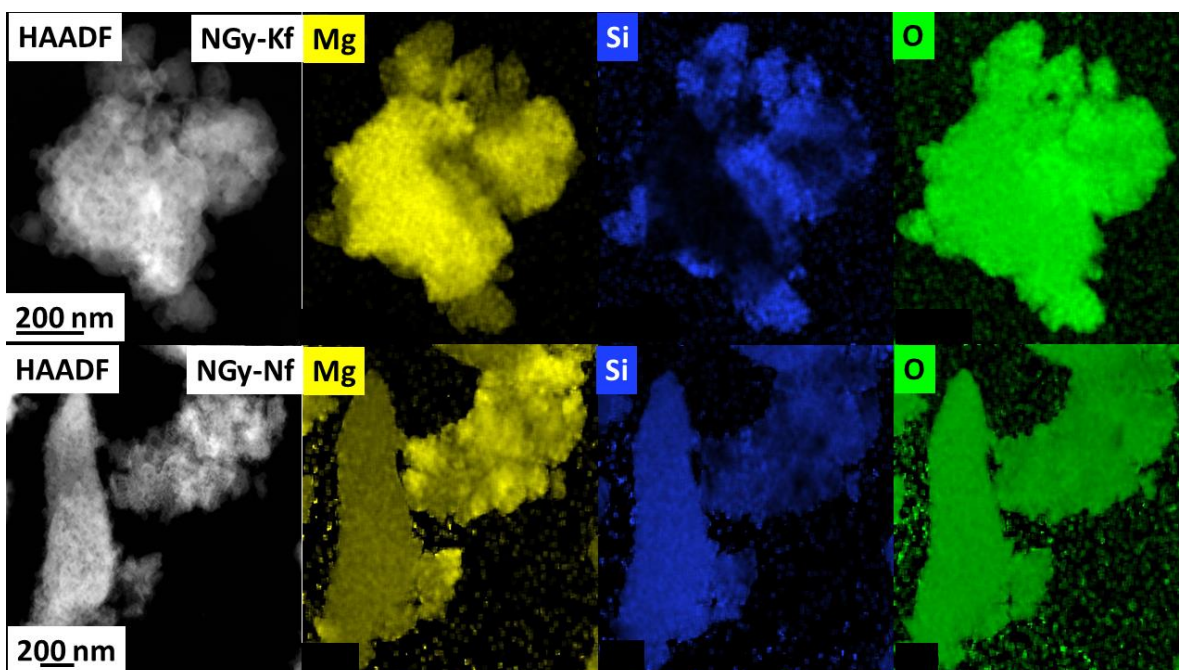
A kép az SBA-15 anyagra jellemző, úgynevezett méhsejt szerkezetet mutatja. Az NGySBA minta TEM felvételein azonosítható az SBA-szerű szerkezet (10B. ábra), míg TEM felvételei alapján az ESzMET minta szervesetlen oxidok, vegyes oxidok szokásos szerkezetéhez hasonló felépítést mutat (10C. ábra).

További szerkezeti vizsgálatoknak vettem alá az SiO_2 -borítás, nedves gyúrás és az együttes hidrolízis módszerével készült katalizátorokat. A mintákról készült TEM felvételeket a melléklet 5-6. ábráján mutatom be. Úgy találtam, hogy mindkét SZB mintában az anyag nagy részét közel gömb alakú SiO_2 részecskék adják. A részecskék átmérője 400-1000 nm közötti. Az MgO szemcsék mérete az SZB-Nf mintában 50-500 nm, míg a SZB-Kf mintában 10-100 nm. A 11 - 13. ábrákon feltüntetett elemtérképeken az Mg-eloszlás kék színnel, az Si-eloszlás sárga színnel és az O-eloszlás zöld színnel került jelölésre. Az SZB katalizátorok elemtérképéről kiderül, hogy az SZB-Kf mintában az SiO_2 bevonta az MgO részecskék felületének egy részét, míg az SZB-Nf mintában az MgO és az SiO_2 részecskék teljesen elkülönülve vannak jelen.



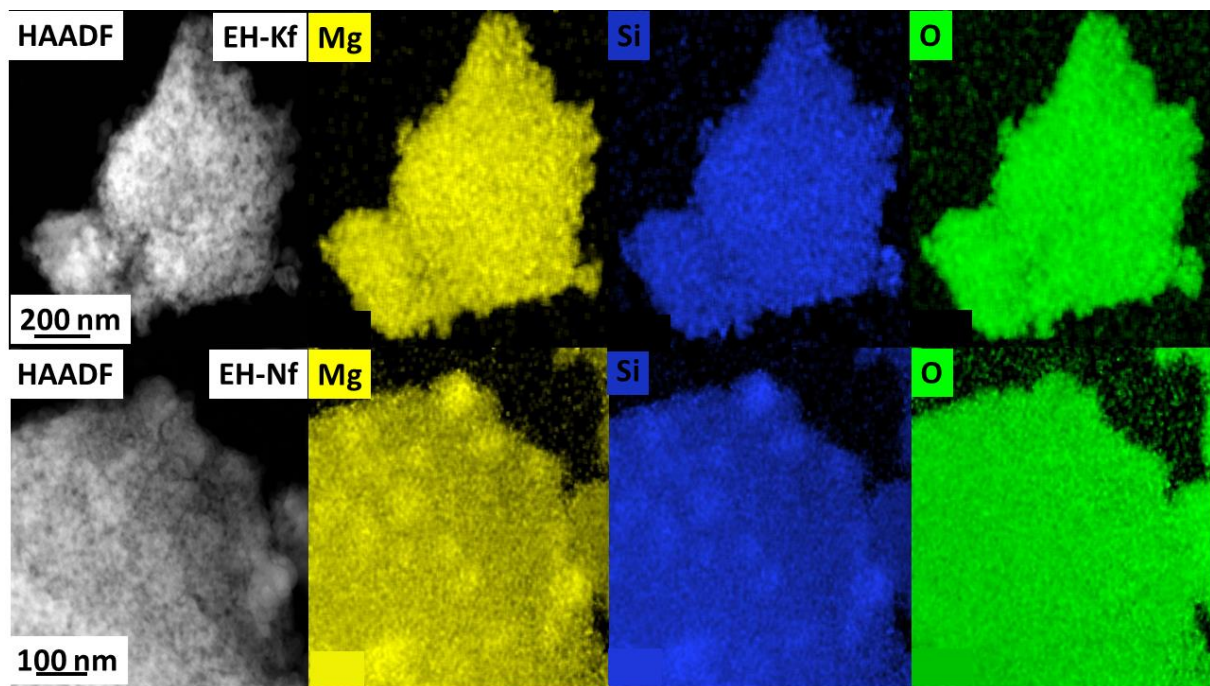
11. ábra: Az SiO_2 -borítás módszerével készült katalizátorpár elemtérképei.

Az NGy katalizátorok nagy része „szivacs” szerkezetű, amorf anyag. Mindkét NGy katalizátornak vannak olyan részei, ahol Mg halmozódott fel. Az NGy-Kf mintában több ilyen rész van, mint az NGy-Nf mintában, azaz utóbbi minta homogénebb (12. ábra).



12. ábra: A nedves gyúrás módszerével készült katalizátorpár elemtérképei.

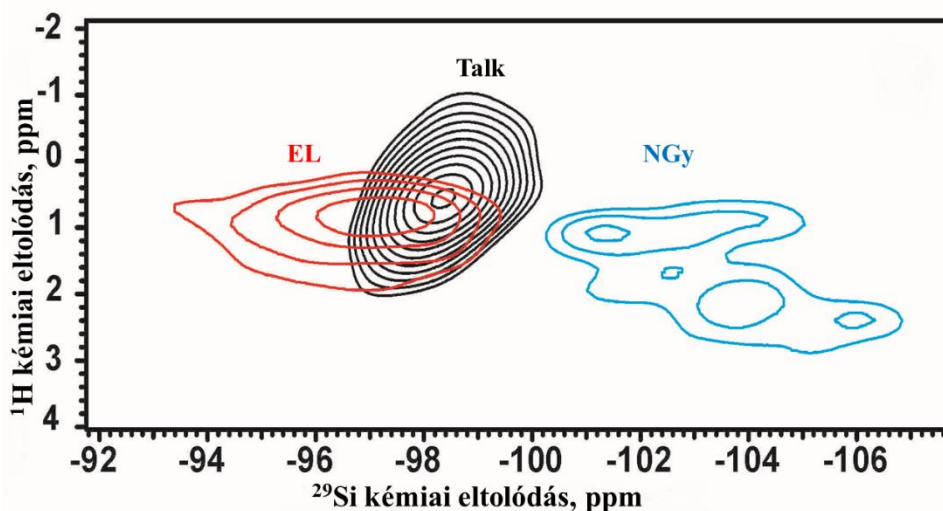
Az EH katalizátorok szerkezete amorf. Az Mg feldúsulások kevésbé markánsak, mint a többi katalizátorban, azaz ezeknek a katalizátoroknak az elemeloszlása homogénebb, mint a többi készítményé (13. ábra).



13. ábra: Az együttes hidrolízis módszerével készült katalizátorpár elem térképei.

5.2.6 A szilíciumatomok környezete (NMR)

Az XRPD mérések nem tudtak elegendő információt nyújtani a talkum típusú katalizátorokról azok alacsony kristályossága miatt, ezért a mintákat szilárd fázisú ^{29}Si -MAS-NMR vizsgálatnak is alávettem. A szakirodalom szerint a tiszta SiO_2 szilícium atomjainak a kémiai eltolódása a tetrametil-szilán (Me_4Si , TMS) referenciaanyaghoz viszonyítva -110 ppm-nél van. Ha Si-O szomszéd nem Si, hanem Mg-, vagy H-atom, akkor az ^{29}Si jel kisebb negatív értékek felé tolódik el. A talkum ásvány kristályszerkezetéből adódik az Si-O szomszédos Mg és H atomok száma [83]. A nedves gyúrással készült mintában az Si túlnyomó részének környezete hasonló az SiO_2 -ben lévő szilíciuméhoz. Az együtt lecsapással készült minta spektrumait elemezve megállapítható, hogy a minta nem talkum, ugyanis a talkumtól eltérő koordinációjú Si atomok is találhatók benne. Ebben a formában az SiO_4^{4-} tetraéderek környezetében még több Mg^{2+} -ion található, mint a talkum szerkezetben. A 14. ábra alapján egy olyan egyfázisú összetélt valószínűsítek, mely nagyban hasonlít a természetes talkumhoz, azonban a benne lévő SiO_4^{4-} tetraéderekhez kevesebb Si atom koordinálódik, mint a tiszta talkumban, és értelemszerűen még kevesebb, mint a tiszta SiO_2 -ben.



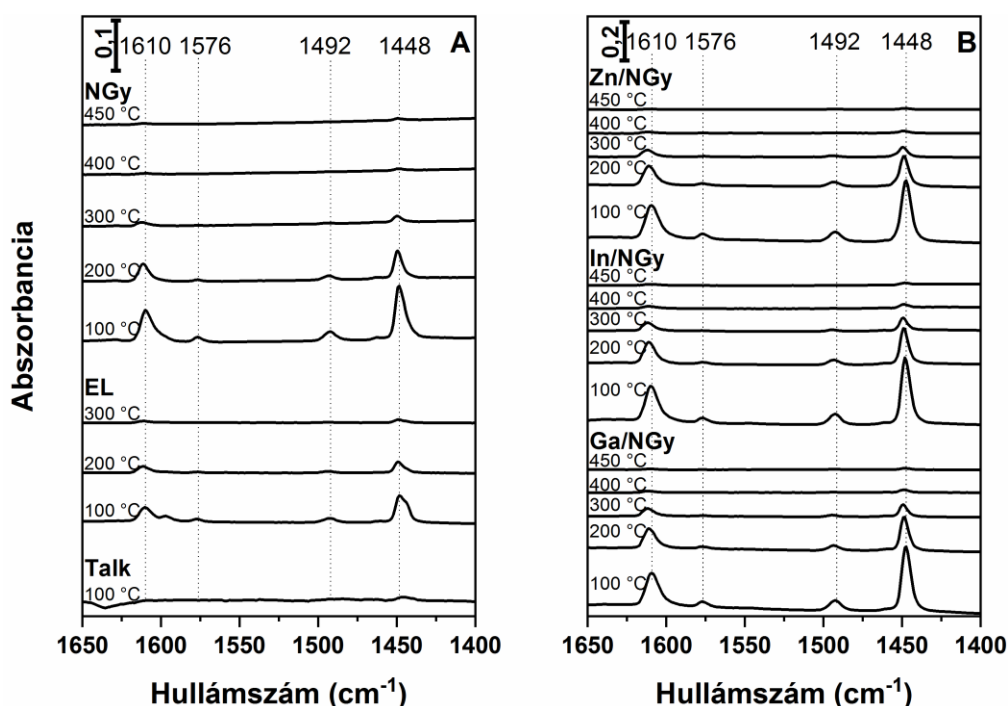
14. ábra: A Talk, EL és NGy minták NMR spektrumai, ^1H - ^{29}Si FSLG HETCOR eredmények ábrázolása.

5.2.7 Adszorpciós kölcsönhatások felületi sav-bázis helyekkel (FT-IR)

A savas helyek erősségét, minőségét (Lewis- vagy Brønsted-sav) és viszonylagos mennyiségét piridin adszorpcióval (15., 17. ábra és 3. táblázat), a bázikus adszorpciós helyeket deuterált kloroform adszorpcióval vizsgáltam (16., 18. ábra és 3. táblázat). A

Brønsted-sav helyeken protonálódott piridinhez (PyH^+) tartozó rezgés körülbelül 1545 cm^{-1} hullámszámnál ad sávot az infravörös spektrumban. A vizsgált katalizátorok közül egyik sem tartalmazott olyan Brønsted-sav helyeket, melyek képesek lettek volna protonálni a piridin molekulát. A Lewis-sav helyeken adszorbeált piridin sávjai körülbelül 1620 , 1557 , 1490 és 1445 cm^{-1} hullámszámnál jelentek meg. A katalizátorok Lewis-savasságának összehasonlításához a 1445 cm^{-1} -es sávot alkalmaztam [84,85].

A 15. és 16. ábrán látható és a 3. táblázatból kiolvasható, hogy az ásványi talkumon nem tudtam savas és bázikus adszorpciós helyeket kimutatni ezekkel az adszorptívumokkal. A talkum-szerű szintetizált mintákon Lewis-sav helyeket azonosítottam. A nedves gyúrás módszerével előállított katalizátoron voltak az erősebb sav helyek (15A. ábra és 3. táblázat). Fém-oxiddal módosított NGy katalizátoraimat is megvizsgáltam. Az alkalmazott módosító fém-oxidtól függetlenül, a módosított katalizátorok közel azonos erősségű és számú savas helyet tartalmaznak (15B. ábra és 3. táblázat).



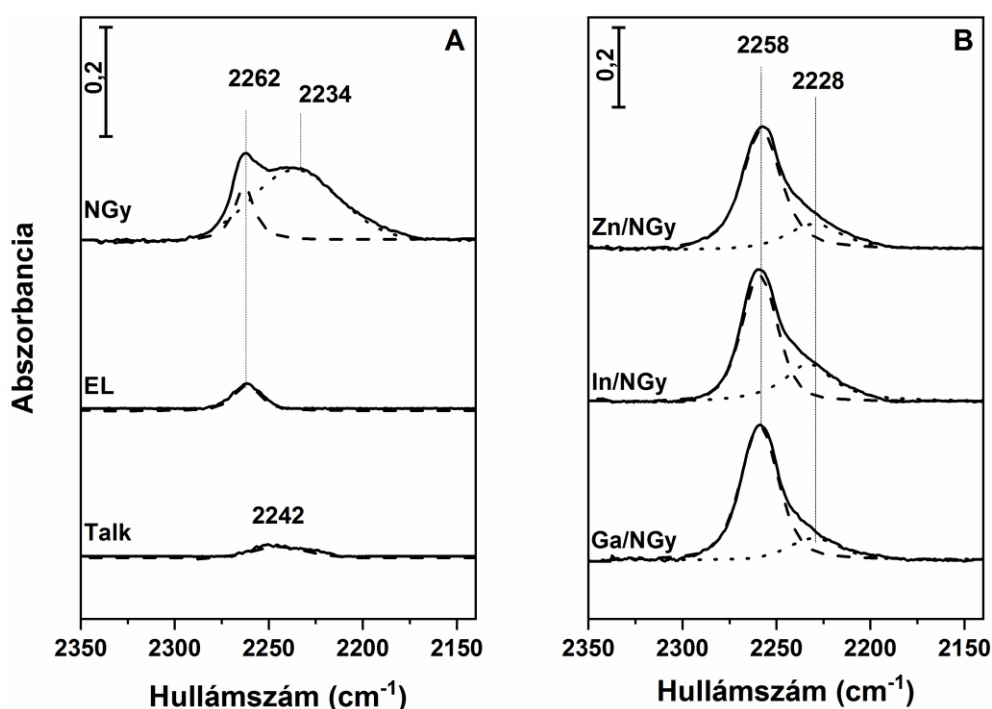
15. ábra: Az adszorbeált piridin IR spektruma az MgO-SiO_2 (A) és a fém-oxiddal módosított NGy katalizátorokon (B). A katalizátorokat a felületi karbonátok elbontása céljából mérés előtt, 60 percen át, vákuumban, 450 °C -on kezeltem.

A CDCl_3 molekulában a C-D kötés vegyértékrezgésének frekvenciája 2260 cm^{-1} . Adszorpció során a deutérium kölcsönhatásba lép a katalizátor bázikus helyével, és a kölcsönhatás erősségével arányosan változik a C-D kötések hossza, így rezgési frekvenciája is [33,86]. Minél erősebb a kölcsönhatás a deutérium és a katalizátor bázikus helye között, annál

alacsonyabb hullámszám felé tolódik el a csúcs. Az eltolódás mértéke a kötésereőségére jellemző. Az általam felvett spektrumokon rendre két csúcs jelent meg, így értelemszerűen inkább az alacsonyabb hullámszámnál megjelenő csúcsokhoz társítottam az erősebben bázikus helyeket, mint a magasabb hullámszámnál megjelenőkhöz.

Az NGy katalizátoron adszorbeált CDCl_3 -ból 2234 cm^{-1} hullámszámnál kaptam sávot (16A. ábra). Nem tudtam CDCl_3 sávot azonosítani 2139 cm^{-1} és 2086 cm^{-1} hullámszámnál, noha Angelici és munkatársai [33] szerint ezeknél a frekvenciáknál jelennek meg az erős bázikus helyekhez kötött CDCl_3 abszorpciós sávjai. Az általam rögzített spektrumok a Paukshtis és munkatársai [89] által publikált spektrumokhoz hasonlítanak. Különböző oxidokat (SiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, BeO , MgO , CaO) vizsgálva 2250 és 2235 cm^{-1} környékén azonosítottak a $\nu_{\text{C-D}}$ kötésekhez rendelhető abszorpciós sávokat. Csupán a magas hőmérsékleten izzított, erősen bázikus CaO -t vizsgálva találtak 2210 és 2160 cm^{-1} -nél elnyelést.

A katalizátorok bázikus helyeinek száma és erőssége fém-oxidos módosítás hatására közel azonos szintre került (16. B ábra és 3. táblázat).



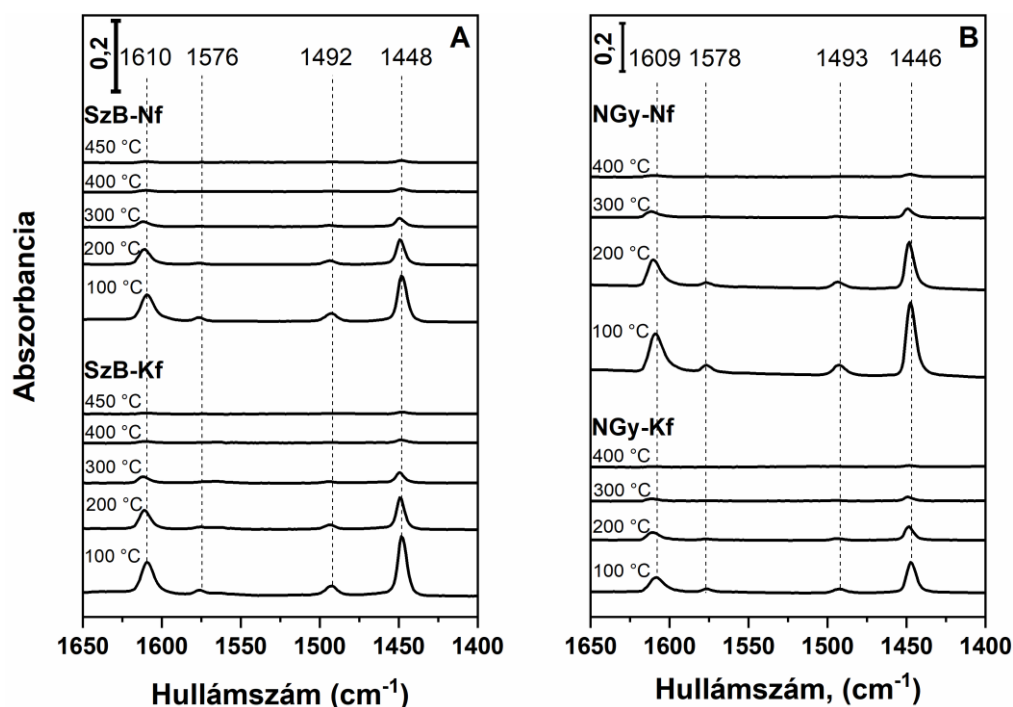
16. ábra: Az adszorbeált CDCl_3 IR spektrumai MgO-SiO_2 (A) és a fém-oxiddal impregnált NGy katalizátorokon (B). A katalizátorokat a felületi karbonátok elbontása céljából mérés előtt, 60 percen át, vákuumban, $450\text{ }^\circ\text{C}$ -on kezeltem.

Az adszorbeált CDCl_3 $\nu_{\text{C-D}}$ sávját Gauss- és Lorentz-függvények kombinációját alkalmazva bontottam fel. A 2258 cm^{-1} hullámszám körül azonosított összetevőt gyenge

bázikus helyekhez, a 2228 cm^{-1} hullámszám körül azonosított összetevőt pedig a közepes erősségű bázikus helyekhez rendeltem. A csúcsterületeket a 3. táblázatban foglaltam össze.

Az együttes hidrolízis módszerével készült két katalizátoron piridin adszorpcióval nem tudtam savasságot mérni, mert az $1400\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ hullámszám tartományban erős karbonát sávok jelentek meg, melyek kitakarták az adszorbeált piridin sávokat. A karbonát feltehetően a kristályrácsba épült be, mivel, ha felületi karbonát lett volna, el tudtam volna távolítani a 450 °C -os aktiválással.

A 17A. ábrán az SiO_2 -borítás eljárással készített katalizátorpár piridinadszorpciós infravörös spektrumai láthatók. Azonos hőmérsékleteken a két mintára nagyon hasonló spektrumokat kaptam, ami arra utal, hogy a mintákon a savas helyek száma és erőssége is közel azonos. A 200 °C -os evakuálás után felvett spektrumok integrált csúcsterületének összevetése arra utal, hogy az SZB-Kf felületén van valamivel több/erősebb Lewis-sav hely.



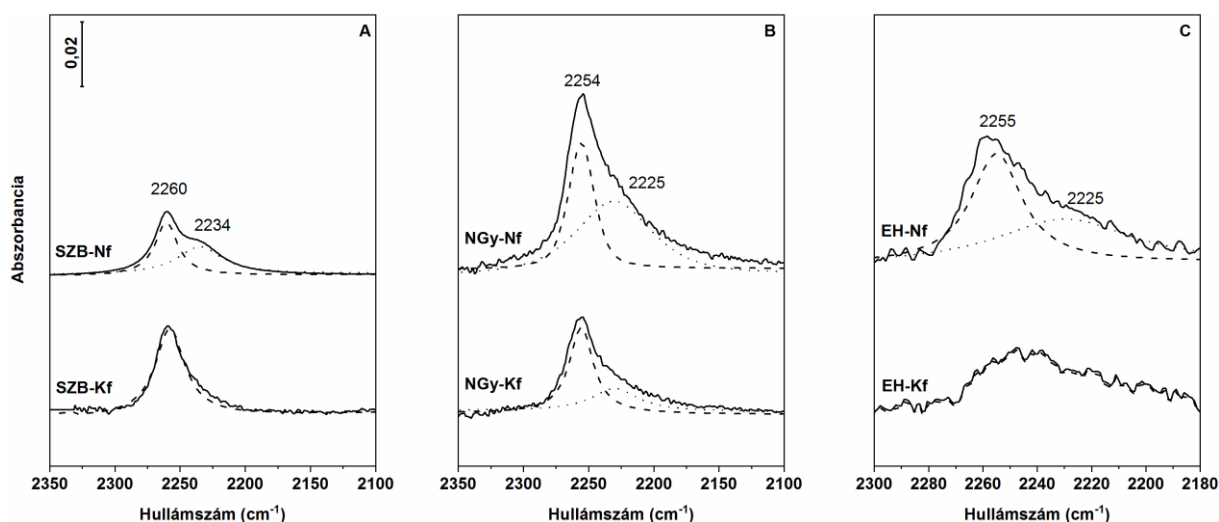
17. ábra: Az adszorbeált piridin FT-IR spektruma a SiO_2 -borítással (A) és a nedves gyúrás módszerrel készült katalizátorokon (B). A katalizátorokat a felületi karbonátok elbontása céljából mérés előtt, 60 percen át, vákuumban, 450 °C -on kezeltem.

A 17B. ábrán mutatom be a nedves gyúrás eljárással készült katalizátorpáron adszorbeált piridin FT-IR spektrumait. 450 °C -os evakuálás után már nem tudtam adszorbeált piridint kimutatni. Az NGy-Nf katalizátoron adszorbeált piridin sávjai erősebbek, mint az NGy-Kf katalizátorral kapott megfelelő sávok. Az NGy-Nf katalizátor több és erősebb Lewis-sav centrumot tartalmazhat, mint az NGy-Kf minta, ami véleményem szerint azzal

magyarázható, hogy a nedves gyúrás és a hőkezelés során a nagyobb MgO felület több Mg-O-Si kötés kialakulását tette lehetővé. A vegyes oxid katalizátor bázikussága kisebb, savassága pedig nagyobb, mint a magnézium oxidé. A 200 °C-os evakuálás után adszorbeálódva maradt piridin FT-IR sávjainak területét a 3. táblázatban adom meg.

Az SiO₂-borítás eljárással készült katalizátorok közül az SZB-Nf katalizátoron találtam erősebb bázis helyeket. 2234 cm⁻¹ hullámszámnál CDCl₃-sáv csak az SZB-Nf katalizátor spektrumában jelent meg (18A. ábra).

Hasonlóképpen volt ez a másik két katalizátorpár esetében is (18B. és 18C. ábra), azaz a nagy fajlagos felületű MgO-t tartalmazó katalizátorokon erősebb bázikus helyeket mutattam ki, mint azokon, melyek kis felületű MgO-t tartalmaztak. Az NGy-Kf katalizátor esetében ugyan megjelenik a közepes bázis erősségű helyeken adszorbeált CDCl₃-ra jellemző csúcs 2225 cm⁻¹ hullámszámnál, azonban integrált csúcsterülete kisebb, mint ami az NGy-Nf katalizátort jellemzi (18B. ábra, 3. táblázat).



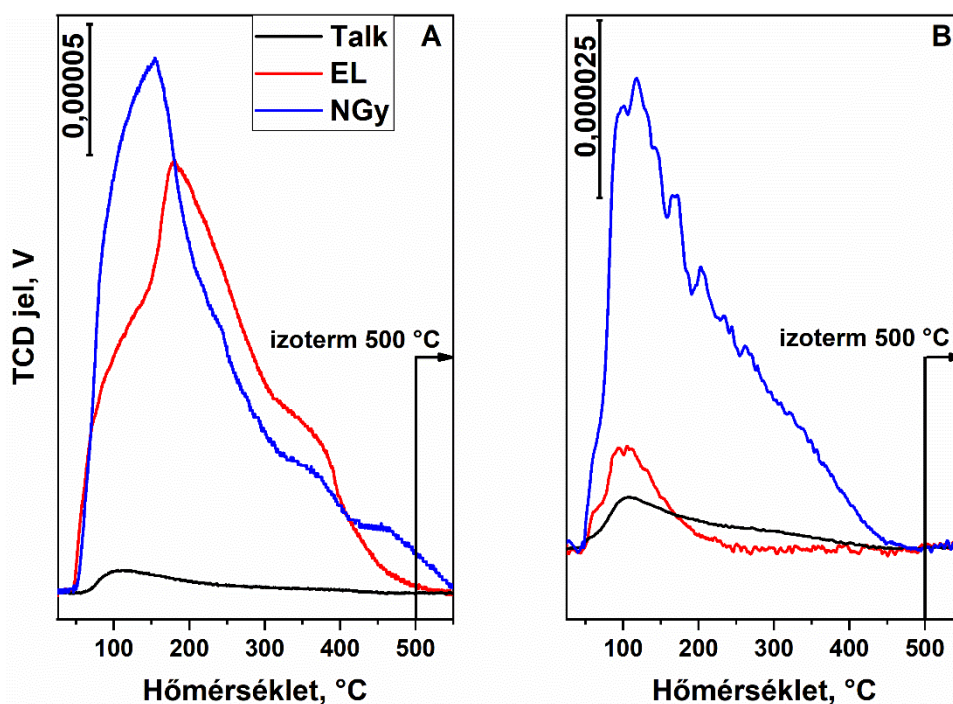
18. ábra: Az SiO₂-borítás (A), a nedves gyúrás (B) és együttes hidrolízis (C) eljárással készült katalizátorpárok CDCl₃ FT-IR spektrumai. A katalizátorokat a felületi karbonátok elbontása céljából mérés előtt, 60 percen át, vákuumban, 450 °C-on kezeltem.

Az SZB-Kf és az EH-Kf katalizátorokon adszorbeált CDCl₃ spektrumát a számítógép nem tudta felbontani komponensekre. Feltételezhető, hogy az adszorpció közel azonos báziserősségű helyeken játszódtott le.

5.2.8 Adszorpciós kölcsönhatások felületi sav-bázis helyekkel (TPD)

A savasságot NH₃ TPD-vel (19A., 20A., 21A. ábra és 3. táblázat), a bázikusságot CO₂ TPD-vel (19B., 20B., 21B. ábra és 3. táblázat) jellemeztem.

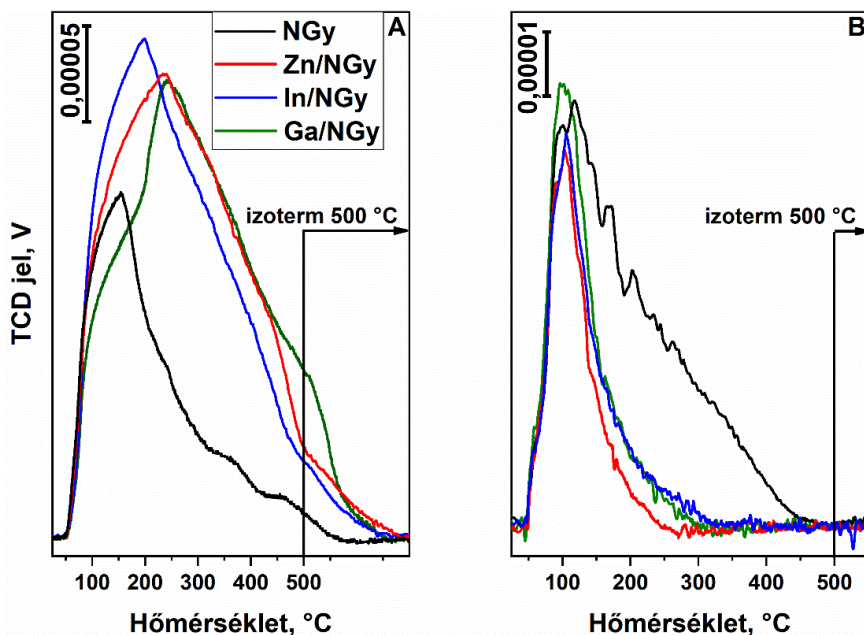
A mérések megerősítették az infravörös spektroszkópiával kapott megállapításaimat. A talkum ásványon kevés CO_2 -t és NH_3 -at tudtam adszorbeáltatni. Ez a minta kis fajlagos felületével is magyarázható ($\sim 9 \text{ m}^2/\text{g}$). A két laboratóriumi talkum-szerű preparátum közül pedig a nedves gyúrás módszerével előállított katalizátoron adszorbeált nagyobb mennyiségű CO_2 , valamint NH_3 , azaz utóbbi katalizátorunk bizonyult a leginkább Lewis-savasnak és bázikusnak (19A. és 19B. ábra). A Lewis-savasság feltehetően a részecskéket összekötő Mg-O-Si képződményekhez tartozik. A CO_2 adszorpciót IR spektroszkópiai módszerrel nem vizsgáltam, de valószínű, hogy felületi karbonát, hidrogénkarbonát, és formiát formában kötődik, kölcsönhatásba lépve felületi bázikus hidroxilcsoportokkal. [Például $(2\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Mg}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2)$.] Erre utal, hogy az együttes hidrolízissel készült MgO-SiO₂ minták piridinadszorpciós spektrumát az 450 °C-os előkezeléssel el nem távolítható, a piridinsavokkal azonos hullámszám tartományban megjelenő, erős karbonát sávok miatt nem is tudtam felvenni.



19. ábra: A katalizátorok NH_3 -TPD (A) és CO_2 -TPD (B) görbái. A katalizátorokat a felületi karbonátok elbontása céljából mérés előtt, 60 percen át, oxigénáramban, 550 °C-on kezeltem.

Fém-oxidok felvitele az NGy alapkatalizátorra jelentősen megnövelte az NH_3 adszorbeált mennyiségét és a deszorpciós maximumot magasabb hőmérséklet felé tolta, míg a CO_2 -nél fordított jelenséget figyelhettünk meg, az adszorbeált mennyiség csökkent és alacsonyabb hőmérséklet felé tolódott a deszorpciós maximum (20. ábra). A TPD mérések eredményei megerősítik azt, amit az FT-IR mérésekből láthattunk: a fém-oxiddal módosított

vegyes oxid minták Lewis-savassága azonos szintre növekedett míg bázikusságuk közel azonos szintre csökkent.



20. ábra: Fém-oxiddal módosított minták NH_3 (A) és CO_2 (B) TPD görbái. A katalizátorokat a felületi karbonátok elbontása céljából mérés előtt, 60 percen át, oxigénáramban, $550\text{ }^\circ\text{C}$ -on kezeltem.

A nagy fajlagos felületű SiO_2 -MgO típusú katalizátorok CO_2 - és NH_3 -TPD jellemzőit a 3. táblázatban foglaltam össze. A katalizátorok savasságát közel azonosnak találtam. A bázikusságot vizsgálva megállapítottam, hogy az NGySBA minta felületén adszorbeálódott több CO_2 , azaz ez az alakatalizátor bizonyult erősebben bázikusnak. A megnövekedett CO_2 adszorpciós kapacitást az NGySBA mintában található, az SiO_2 fázistól külön álló MgO fázis jelenlétével, míg a magasabb NH_3 adszorpciós kapacitást - így a savas tulajdonságokat - az Mg-O-Si kötések megjelenésével magyarázom.

5 m/m% In_2O_3 felvitele a mintákra közel azonos szintre növelte a készítmények savasságát (lásd 3. táblázatban).

A nagy fajlagos felületű MgO- SiO_2 típusú katalizátor csoportba tartozó SiO_2 -borítással és a nedves gyúrással készült katalizátorok NH_3 -TPD vizsgálatának eredményét a 21A. ábrán, CO_2 -TPD vizsgálatának eredményét a 21B. ábrán mutatom be. Annak érdekében, hogy a deszorbeálódó NH_3 -at könnyebben hozzá tudjam rendelni gyenge, közepesen erős, illetve erős sav adszorpciós helyekhez kétlépcsős hőmérséklet programot alkalmaztam ($10\text{ }^\circ\text{C}/\text{perc}$; $150\text{ }^\circ\text{C}$, 30 perc, $550\text{ }^\circ\text{C}$, 1 óra). Az SiO_2 -borítással készült katalizátorok piridinadszorpciós FT-IR spektruma alig különbözött. Azonban az NH_3 -TPD mérések szerint

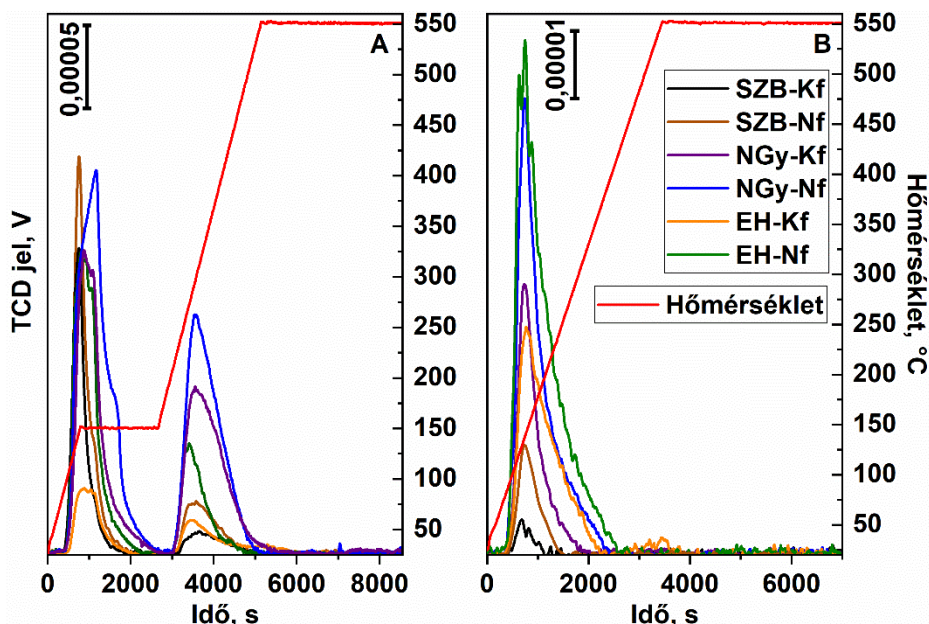
az SZB-Nf katalizátor egyértelműen erősebben savasnak bizonyult, mint az SZB-Kf katalizátor. A CO₂-TPD mérések megerősítették a CDCl₃ adszorpciós FT-IR mérések eredményeit, azaz az SZB-Nf katalizátor több CO₂-t és CDCl₃-at kötött meg, mint az SZB-Kf katalizátor, ami alapján elmondható, hogy ez a katalizátor tartalmaz erősebb bázis helyeket.

A nedves gyúrással készített katalizátorok NH₃-TPD vizsgálatával nyert adatok alátámasztani a piridin adszorpciós vizsgálatok eredményeit. Az NGy-Nf katalizátor felületén több és erősebb savas hely van, mint az analóg módon előállított, NGy-Kf készítmény felületén.

Az SZB-Nf katalizátor több NH₃-at, de kevesebb piridint adszorbeált, mint az SZB-Kf minta. Az NH₃-TPD és a piridin FT-IR mérések eredményei ellentmondani látszanak egymásnak.

A katalizátorok nagy fajlagos felületű MgO-t tartalmazó tagjai minden esetben több CO₂-t adszorbeáltak, mint a kis felületű MgO-t tartalmazó párjuk (21. B ábra). A CDCl₃-adszorpciós vizsgálatok is ezt mutatták.

Mivel az együttes hidrolízissel készített katalizátorokon egyáltalán nem tudtam piridinadszorpciós méréseket végezni, ezért a savas jellemzőket illetően csak az NH₃-TPD mérésekre tudtam támaszkodni. Ezek alapján azt mondhatom, hogy az EH-Nf katalizátor bizonyult erősebben savasnak, mint a széntemplát nélkül szintetizált, EH-Kf katalizátor.



21. ábra: A katalizátor készítmények NH₃-TPD (A) és CO₂-TPD görbéi (B). A katalizátorokat a felületi karbonátok elbontása céljából mérés előtt, 60 percen át, oxigénáramban, 550 °C-on kezelte.

3. táblázat: A katalizátorok jellemzése¹

Katalizátor ^a	Mg/Si		FF ^b m ² g ⁻¹	PV ^c cm ³ g ⁻¹	PD ^d nm	Savas tulajdonságok			Bázikus tulajdonságok		
	ICP mol/mol	XPS				c ^e	c ^f	Piridin ^g	c ^h	CDCl ₃ ⁱ	CDCl ₃ ^j
Talkum típusú katalizátorok											
Talk	0,68	0,71	9	-*	4,98	17,12	-*	-*	7,70	0,07	-*
EL	0,69	0,73	207	0,31	3,50	412,01	-*	0,15	10,05	0,09	-*
NGy	0,62	0,58	250	0,76	6,40	461,11	-*	0,35	94,5	0,15	0,74
1Zn/NGy	0,62	-*	-*	-*	-*	879,54	-*	1,24	34,80	0,83	0,18
1In/NGy	0,62	-*	-*	-*	-*	933,22	-*	1,22	45,50	0,77	0,32
1Ga/NGy	0,62	-*	-*	-*	-*	910,24	-*	1,10	52,20	0,78	0,23
Nagy fajlagos felületű SiO ₂ -MgO típusú katalizátorok											
SBA-15	-*	-*	494	1,20	8,09	-*	-*	-*	-*	-*	-*
NGySBA	0,71	-*	356	0,90	8,05	429,94	-*	-*	64,25	-*	-*
ESzMET	0,64	-*	486	0,48	3,72	523,24	-*	-*	19,14	-*	-*
5In/ESzMET	0,71	-*	326	0,31	3,56	922,66	-*	-*	47,42	-*	-*
5In/NGySBA	0,71	-*	402	0,50	3,73	905,96	-*	-*	42,09	-*	-*
Nagy fajlagos felületű MgO-SiO ₂ típusú katalizátorok											
MgO-Kf	-*	-*	5	0,03	5,56	4,00	-*	0,05	66,60	0,71	0,05
MgO-Nf	-*	-*	40	0,27	20,32	16,63	-*	0,02	22,32	0,65	-
SiO ₂	-*	-*	300	0,39	4,30	64,49	-*	0,06	0,98	0,24	-*
SzB-Kf	2,20	0,63	386	0,23	2nm<	91,23	16,42	0,48	1,80	1,16	-*
SzB-Nf	2,51	0,94	253	0,41	21,02	126,61	35,30	0,45	7,71	0,55	0,56
NGy-Kf	2,24	1,16	156	0,19	-*	165,83	137,79	0,34	20,09	0,93	0,47
NGy-Nf	2,24	1,41	262	0,38	3,84	254,40	175,19	1,14	41,32	1,09	1,74
EH-Kf	2,28	1,55	29	0,11	-*	36,08	28,20	-*	27,78	1,27	-*
EH-Nf	2,46	1,40	99	0,36	10,55	155,00	56,68	-*	57,16	1,36	1,22

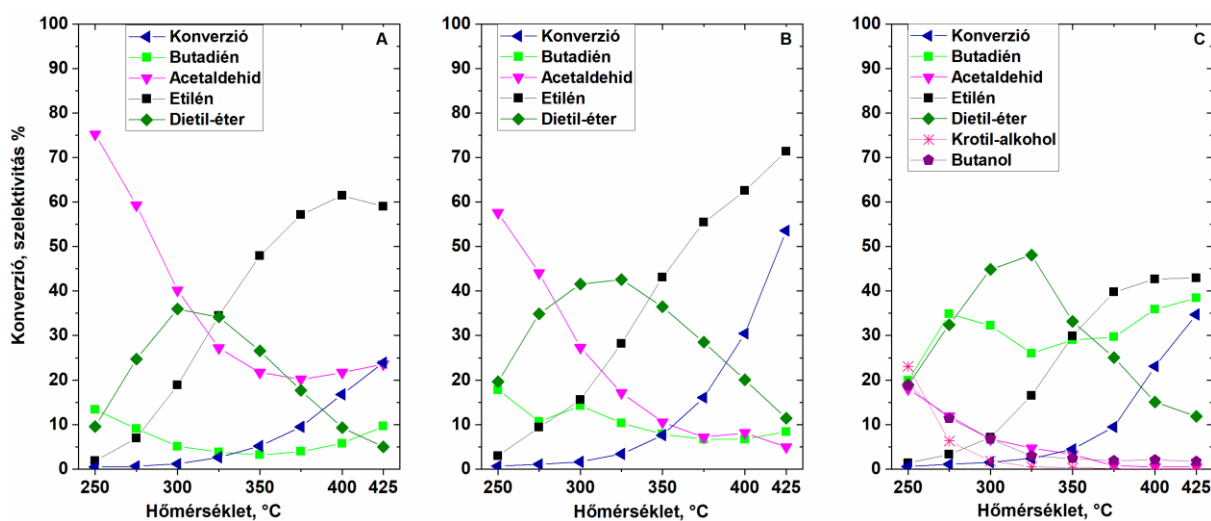
¹ ^aA minta azonosítója előtti szám a nominális fém-oxid tartalmat adja meg tömegszázalékban, ^bFajlagos felület, ^cPórustérfogat Gurvich módszer, ^dLeggyakoribb pórusátmérő BJH módszer, ^eAdszorbeált NH₃ mennyiség; gyenge savas hely, ^fAdszorbeált NH₃ mennyiség; erős savas hely, ^gFT-IR piridin csúcs integrált terület egység; 200 °C-on leszívva, ~1448 cm⁻¹, ^hAdszorbeált CO₂ mennyiség, ⁱFT-IR CDCl₃ csúcs integrált terület egység; gyenge bázikus hely; RT, ~2250 cm⁻¹, ^jFT-IR CDCl₃ csúcs integrált terület egység; erős bázis hely; RT, ~2235 cm⁻¹ és *nem mért.

5.3 Katalitikus ETB reakció

5.3.1 Talkum- és talkum-szerű katalizátorok

A legnagyobb butadién szelektivitást (körülbelül 30%-ot) a nedves gyúrás módszerével (NGy) előállított MgO-SiO₂ katalizátorral kaptam. A 22C. ábrán látható, hogy ahol nagyobb volt a butadién szelektivitás, ott alacsonyabb volt az acetaldehid szelektivitás. Ezt azzal lehet értelmezni, hogy az etanol dehidrogéneződési lépés lejátszódása után a katalizátorban található MgO szigetek bázikus alakulatai a kapott acetaldehid aldol kapcsolási reakcióját is képesek voltak kiváltani. A C₄ szelektivitás nőtt az aldehid szelektivitás rovására. A megjelent C₄ termékek: krotil-alkohol, butanol és butadién.

A Talk és EL katalizátoron C₄ termékek csak kis mennyiségben képződtek (22A. és 22B. ábra). Ennek tulajdonítható, hogy az acetaldehid szelektivitás nagyobb volt, mint az NGy katalizátoron. A fő termék az etilén és a dietil-éter volt. A legkisebb fajlagos felületű, Talk jelű katalizátor volt a legkevésbé aktív az ETB reakcióban.



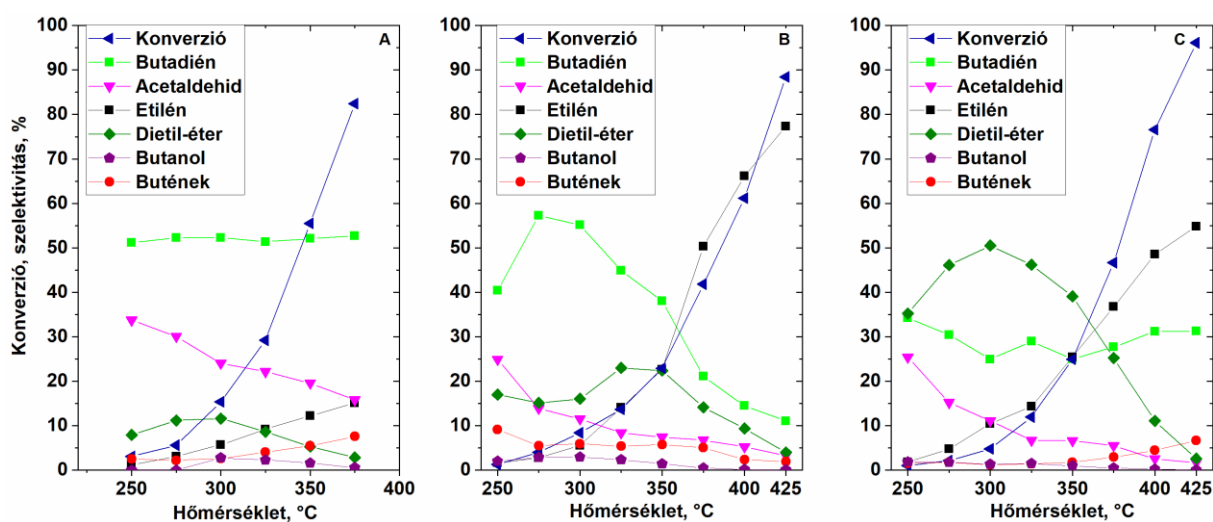
22. ábra: Az etanol konverzió és szelektivitás hőmérsékletfüggése Talk (A), EL (B) és NGy (C) katalizátoron.

Megvizsgáltam, hogy a ZnO, In₂O₃ és Ga₂O₃ módosítás miként befolyásolja a talkum- és talkum-szerű alapkatalizátorok aktivitását. A fém-oxidos módosítás megnövelte a butadién szelektivitást és, ha nem is egyenlő mértékben, de lecsökkentette a nem kívánatos melléktermékek, a dietil-éter és az etilén szelektivitást. A talkum- és a talkum-szerű készítmények tovább vitték eredeti katalitikus tulajdonságaikat, azaz a fém-oxidos módosítás után az NGy alapú katalizátorokon találtam a legmagasabb butadién hozamokat. A fém-oxid/Talk katalizátorokon elért katalitikus eredményeimet a melléklet 1. ábráján, a fém-

oxid/EL katalizátorokon elért katalitikus eredményeket a melléklet 2. ábráján mutatom be. A dolgozatomban részletesen a fém-oxid/NGy katalizátorokon elért katalitikus eredményeket ismertetem.

A legaktívabb a ZnO-t tartalmazó Zn/NGy katalizátor volt (23A. ábra). Ezen a katalizátoron a butadién képződés szelektivitása széles hőmérséklet tartományban körülbelül 50% volt. Érdekes megfigyelni, hogy csak 375 °C-ig ábrázoltam az eredményeket, ugyanis magasabb hőmérsékleteken a keletkezett C₅-C₈ diének, triének és aromások miatt minden termékre nem tudtam mennyiségi analízist végezni. Az NGy aktivitásához képest 275-350 °C hőmérsékleten, In₂O₃ hatására is jelentősen megnövekedett a butadién szelektivitás (23B. ábra). A Ga₂O₃ megnövelte a konverziót, azonban szelektivitás szinte azonos maradt az NGy alapkatalizátor szelektivitásával (23C. ábra). A butadién hozamok szempontjából a katalizátorok hatékonysága a következőképpen alakult: Zn/NGy > In/NGy > Ga/NGy.

Ha nagy a katalizátor dehidratáló aktivitása, akkor az etanol átalakulás meghatározó iránya az etilén és a dietil-éter képződés. Ebben az átalakulásban 400 °C-ig nyilvánvalóan aktívabb az indium- és a galliumtartalmú katalizátor, mint a cinktartalmú. Az eddig felvázolt reakcióutakon (5. ábra) a butadién az etanalból krotil-alkohol köztitermék dehidratálódásával képződik. A ZnO-s módosítás butadién szelektivitást növelő hatása összefüggésben lehet az oxid nagyobb dehidrogénező és C-C kapcsolási és kiegyensúlyozott dehidratáló aktivitásával is.



23. ábra: Az etanol konverzió és szelektivitás hőmérsékletfüggése Zn/NGy (A), In/NGy (B) és Ga/NGy (C) katalizátoron.

Igazoltam, hogy az adszorpciós módszerrel mért sav és bázis felületi helyek viszonylagos száma és erőssége a fém-oxidos módosítás hatására hasonló szintre emelkedett,

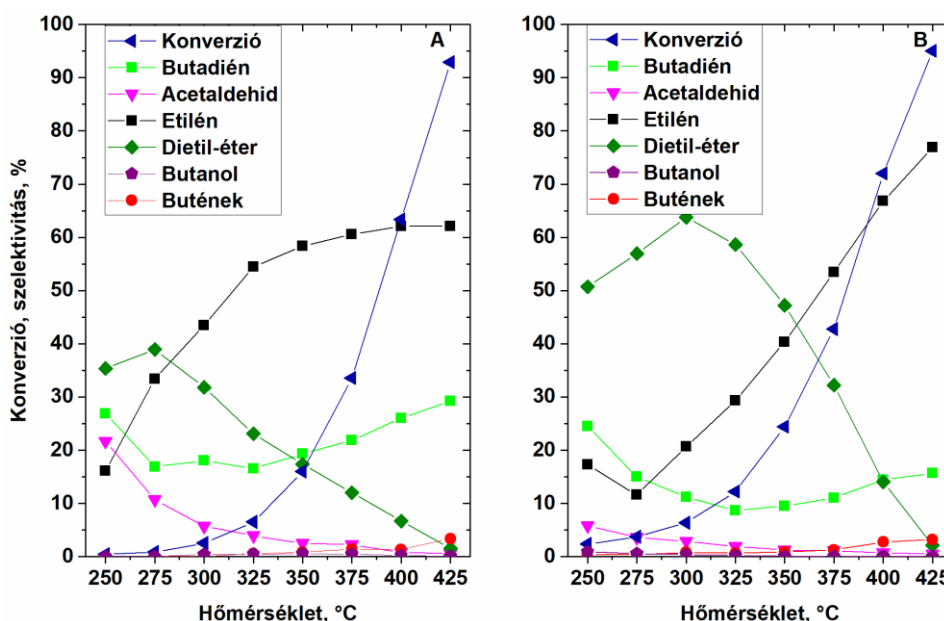
függetlenül attól, hogy mely Lewis-sav kationnal módosítottam az alapkatalizátort. A fém-oxid növelte az etanol dehidrogénező és dehidratáló aktivitást, valamint az aktivált felületi képződmények koncentrációját a sav-bázis aktív centrumokon. Utóbbi kedvezhetett a bimolekuláris C-C kapcsolási reakciók lejátszódásának.

5.3.2 Nagy fajlagos felületű SiO_2 - MgO katalizátorok

A katalizátor előállításához az SBA-15 szintézis receptjét módosítottam, valamint a nedves gyúrás módszerét alkalmaztam, ahol SiO_2 komponensként SBA-15 anyagot alkalmaztam (lásd a 4.1.2. fejezetet).

Tanulmányoztam, hogy miként hat a magnéziumtartalom változtatása az NGySBA katalizátorra és azt találtam, hogy 30 m/m% MgO tartalom mellett magasabb volt a butadién szelektivitás és nagyobb volt a konverzió, mint a 10, illetve 50 m/m% MgO-t tartalom mellett (melléklet 8. ábra). A 10 m/m% MgO-t tartalmazó katalizátoron a konverzió kisebb volt, mint 15%, magasabb hőmérsékleteken (300-450 °C-on) pedig egyáltalán nem keletkezett butadién. Az 50 m/m% MgO-t tartalmazó katalizátoron kis mennyiségben, körülbelül 10%-ban keletkezett butadién. A legmagasabb konverzió 70% volt. A katalizátorokkal elért eredményeket a melléklet 8. ábráján mutatom be.

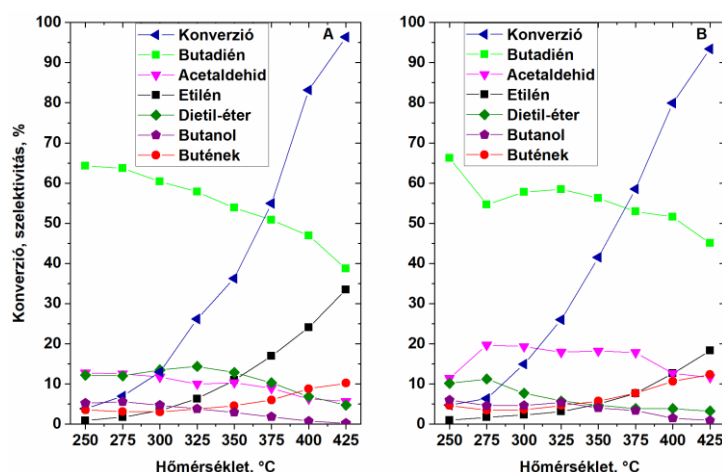
A 30 m/m% MgO-t tartalmazó katalizátorok aktivitását mutatja a reakció hőmérséklet függvényében a 24. ábra. Jelentős mennyiségben képződtek dehidratációs termékek, alacsonyabb hőmérsékleteken főleg dietil-éter, melynek képződése exoterm folyamat, míg a magasabb hőmérsékleteken az etilén keletkezés endoterm reakciója vált dominánssá. A két katalizátor közül az NGySBA katalizátor butadién szelektivitása a 250-425 °C közötti hőmérséklet tartományban 20-30% volt. A fő termékek azonban a dietil-éter és az etilén voltak, kevés butadién és acetaldehid mellett. Az ESzMET katalizátoron a butadién szelektivitás körülbelül 10% volt - jóval kisebb volt, mint az NGySBA mintán -. A termék elegyben 1-5% szelektivitással butén izomereket is lehetett azonosítani, míg krotil-alkoholt csak nyomokban lehetett kimutatni. Az aktívabb NGySBA katalizátoron több CO_2 és valamennyivel kevesebb NH_3 adszorbeálódott, mint a kevésbé aktív ESzMET katalizátoron (2. táblázat). Tehát a bázikusabb, de kevésbé savas tulajdonság együtt vezetett kedvezőbb katalitikus eredményre. Mindenesetre érdemes megjegyezni, hogy egy ilyen komplex reakciójánál számos egyéb tényező is alakíthatja, hogy milyen termék és milyen mennyiségben keletkezik.



24. ábra: Az etanol konverzió és szelektivitás hőmérsékletfüggése NGySBA (A) és ESzMET (B) katalizátorokon.

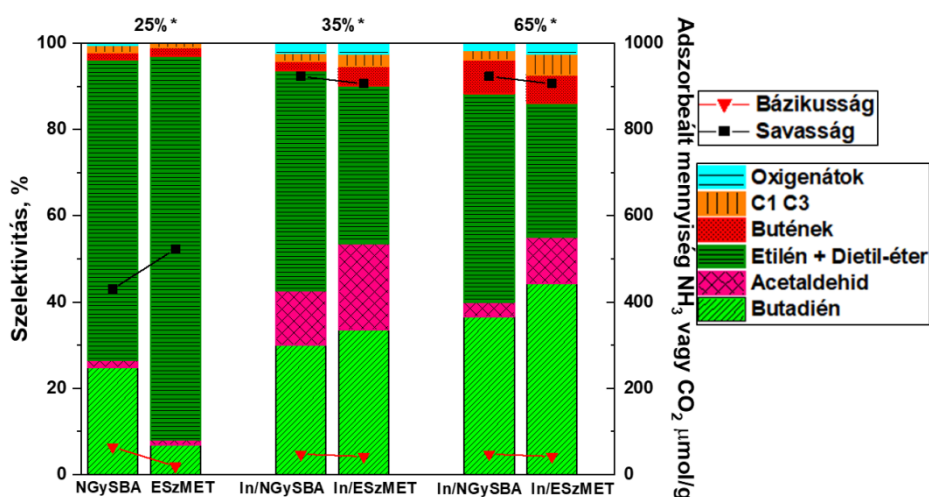
5.3.3 In_2O_3 -mal módosított, nagy fajlagos felületű $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ katalizátorok

Az előzőekben bemutattam, hogy az In_2O_3 módosító jelentős mértékben növeli a butadién hozamot. Megvizsgáltam, hogy miként változtatja az indium-oxid módosító a módosító mennyiségének függvényében az ESzMET alapkatalizátor aktivitását. Az 5 m/m% In_2O_3 módosító eredményezte a legnagyobb butadién hozamokat. Az ennél kisebb mennyiségű módosító (2 m/m% In_2O_3) mellett jelentős volt az etanol dehidratálódás, ami csökkentette a butadién hozamot. Az ennél nagyobb mennyiségben (10 m/m% In_2O_3) alkalmazott módosító visszaszorította és sebesség meghatározóvá tette a C-C kapcsolási reakciót, ami ugyancsak kedvezőtlen volt a butadién képződés szempontjából. A mérési eredményeket a melléklet 9. ábráján mutatom be. Az 5 m/m% In_2O_3 módosító hatását az NGySBA és ESzMET alapkatalizátorra a 25. ábrával szemléltetem. Egyértelműen látható, hogy a fém-oxid hatására megnőtt a butadién hozam és visszaszorultak a nem kívánatos mellékreakciók, az etilén és a dietil-éter képződése. A megnövekedett butadién szelektivitás mellett az acetaldehid, a butének és a butanol termékek szelektivitása is megnövekedett. Az alapkatalizátorokkal kapott konverzióhoz képest a konverzió is jelentősen nőtt. A katalizátorok 350 °C alatti hőmérsékleteken mutattak nagyobb butadién szelektivitást, ugyanis a magasabb hőmérsékleteken elért nagyobb konverzió (a nagyobb butadién hozam mellett) az etilén és a butének keletkezésének is kedvezett. A 25. B ábrán látható, hogy az In/ESzMET katalizátoron a vizsgált hőmérséklet tartományban 45%-60% volt a butadién szelektivitás.



25. ábra: Az etanol konverzió és szelektivitás hőmérsékletfüggése In/NGySBA (A) és In/ESzMET (B) katalizátoron.

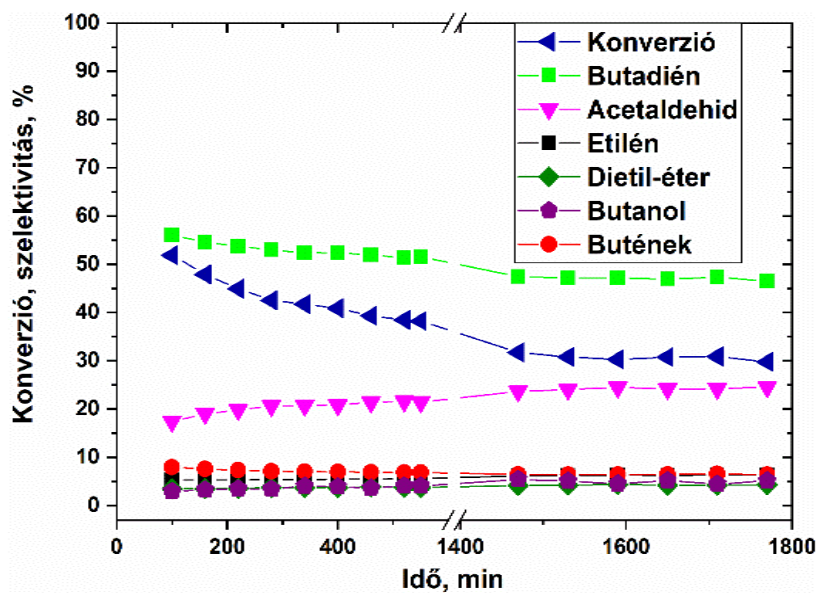
Az NGySBA és az ESzMET alapkatalizátorokon és In_2O_3 -mal módosított változatukon a konverzió téridő függését is mértem, hogy azonos hőmérsékleten, 350 °C-on, és azonos konverzió mellett össze tudjam hasonlítani a különböző katalizátorok szelektivitását. Az alapkatalizátorokat 25%-os konverzió mellett összehasonlítva megállapítható, hogy a nedves gyúrás eljárással készült NGySBA katalizátor mutat nagyobb butadién szelektivitást. Ezzel szemben 35, illetve 65%-os konverzió mellett is az In/ESzMET katalizátoron keletkezett több butadién és acetaldehid és kevesebb butén, dietil-éter és etilén.



26. ábra: Az etanol konverzió és szelektivitás összehasonlítása alapkatalizátorokon (NGySBA és ESzMET) és az 5 m/m% In_2O_3 -mal impregnált katalizátorokon (In/NGySBA és In/ESzMET) 350 °C-on, azonos konverziók mellett. Az azonos konverziók beállítása a téridő megválasztásával történt. A savasság és bázikusság jellemzésére megadjuk a TPD méréssel meghatározott, adszorbeált NH_3 , illetve CO_2 mennyiséget.

Megvizsgáltam az 5 m/m% In_2O_3 tartalmú In/ESzMET katalizátor katalitikus stabilitását. A reakciót 375 °C-on, 30 órán át folytattam. A konverzió 10 óra alatt 52%-ról

39%-ra csökkent, majd 24 óra elteltével 30%-on állandósult. A butadién szelektivitás időben csökkent, míg az acetaldehid szelektivitása növekedett. A többi termék szelektivitása változatlan maradt (26. ábra).

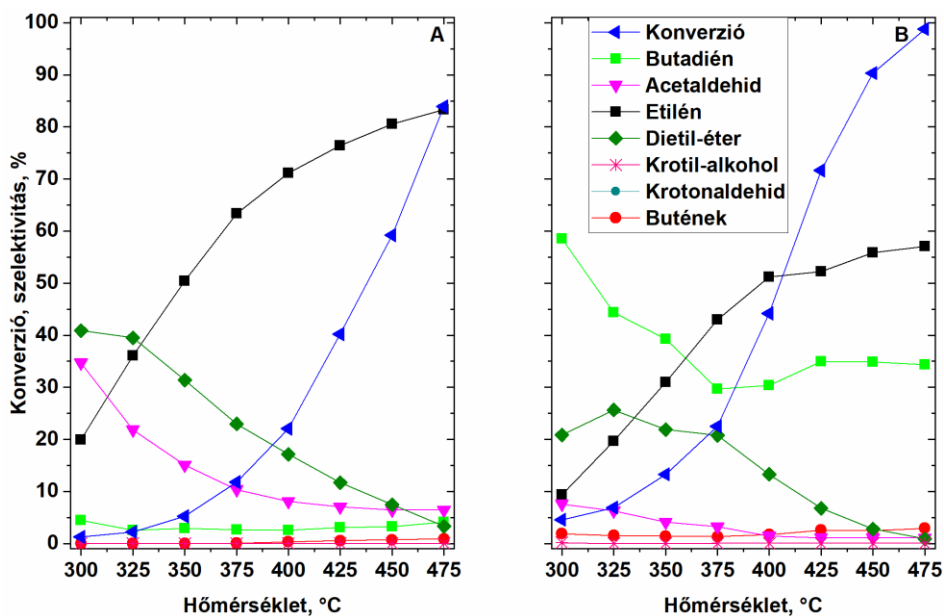


27. ábra: Az In/ESzMET katalizátor katalitikus stabilitása az ETB reakcióban.

5.3.4 Nagy fajlagos felületű MgO-SiO₂ katalizátorok

Ebben a fejezetben azoknak az MgO-SiO₂ katalizátoroknak a katalitikus tulajdonságairól számolok be, melyek készítéséhez mezopórusos széntemplát használatával előállított nagy fajlagos felületű MgO-t használtam (Nf katalizátorok), továbbá annak a katalizátornak az aktivitásáról, mely a széntemplátba bevitt MgO és SiO₂ prekursorok együttes hidrolizálásával készült. Minden Nf katalizátornak elkészítettem az ún. kis fajlagos felületű párját is templát használata nélkül (Kf katalizátor). A szintéziseknél 2/1 Mg/Si mólarányt alkalmaztam.

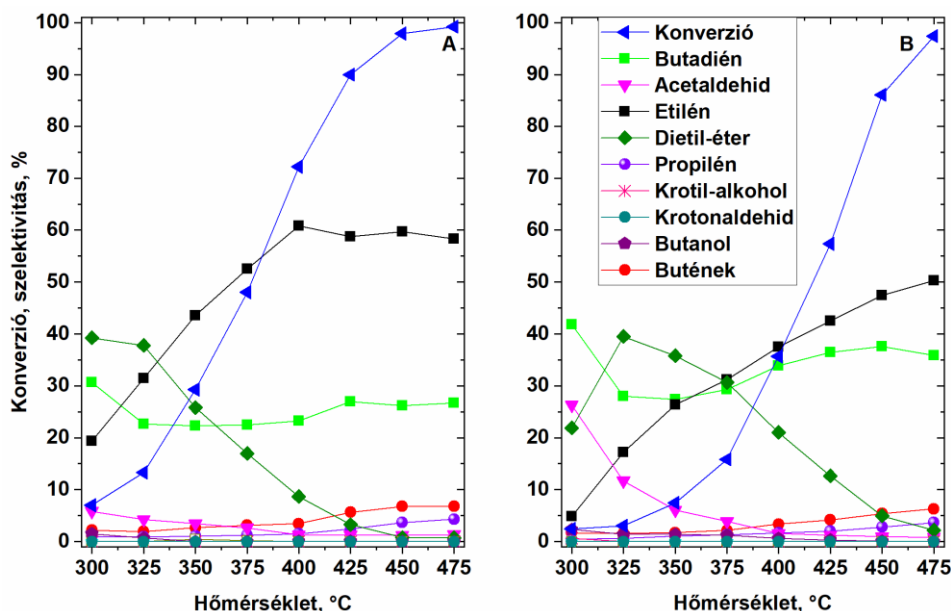
Az SZB-Kf katalizátoron (28A. ábra) a fő termék az etilén, a dietil-éter és az acetaldehid volt. A butadién szelektivitás kisebb volt, mint 6%. Egyéb C₄ termékeket nem tudtam kimutatni. Ezzel szemben az SZB-Nf katalizátor butadién szelektivitása 30-60%-volt. A nagyobb C-C kapcsolási aktivitást annak lehet tulajdonítani, hogy az SiO₂ komponens nem borította be teljesen az MgO bázikus felületét. Az első, etanol dehidrogénezési lépésben keletkezett acetaldehid képes volt tovább reagálni, ami magasabb butadién szelektivitást és alacsonyabb acetaldehid szelektivitást eredményezett. A nagyobb hozzáférhető MgO felületnek köszönhetően az SZB-Nf katalizátoron a konverzió nagyobb, mint az SZB-Kf katalizátoron, az etanol dehidratációs termékeinek szelektivitása pedig kisebb.



28. ábra: Az etanol konverzió és szelektivitás a hőmérséklet függvényében az SZB-Kf (A) és SZB-Nf (B) katalizátoron.

A nedves gyúrással készített katalizátorokkal nagy konverzió mellett is magas butadién szelektivitás érhető el (29. ábra). Az NGy-Nf mintán értem el nagyobb butadién

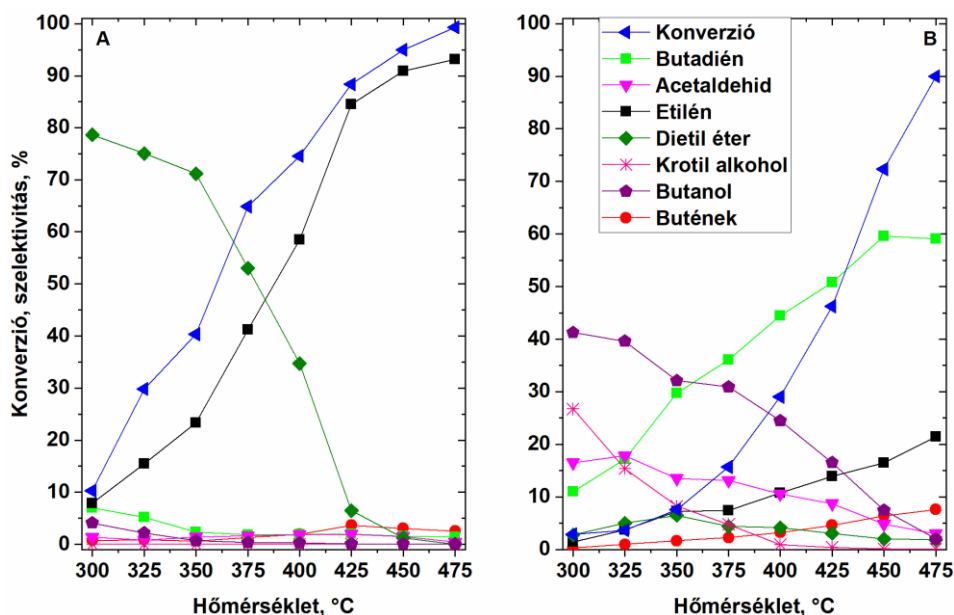
hozamokat, ami ezúttal is a nagy felületű MgO jelenlétével magyarázható. A 28. és 29. ábrát összevetve az is megfigyelhető, hogy az SZB-Kf katalizátoron azonos hőmérsékleteken nagyobb konverzió mellett nagyobb szelektivitással képződik etilén és a dietil-éter, mint az NGy-Kf katalizátoron, ami arra utal, hogy előbbi készítményben nagyobb szerephez jutott a dehidratálási reakcióban aktív erős sav funkció.



29. ábra: Az etanol konverzió és szelektivitás hőmérsékletfüggése az NGY-Kf (A) és NGY-Nf katalizátoron.

Az együttes hidrolízis (EH) módszerével előállított katalizátorok az együtt lecsapással (EL) előállított katalizátorral mutatnak hasonlóságot. Az EH-Kf katalizátoron a fő termékek a dietil-éter és az etilén. Szinte egyáltalán nem keletkezett butadién. Az EH-Nf katalizátor butadién szelektivitása nagy konverziók mellett magas. Alacsonyabb hőmérsékleten (kisebb konverzióknál) butadién mellett egyéb C₄-termékek (butanol, krotil-alkohol, butének) a butadién szelektivitással összemérhető szelektivitással képződtek. Úgy gondolom, hogy a széntemplát pórusaiban rendezetlenebb MgO-SiO₂ szerkezet képződött, mint a templát nélküli együttes hidrolízálásnál. Utóbbi esetben a két alkoxid homogén elegyből az elemi összetételnek megfelelő magnézium szilikát, a forszterit (Mg₂SiO₄) kristályosodott ki. A széntempláttal készült mintának jóval nagyobb a fajlagos felülete, ami rendezetlen nanoszerkezet kialakulását feltételezi (3. táblázat). Az XRPD eredmények azt mutatták, hogy az EH-Nf mintában kristályos MgO is van (8. ábra). A röntgenamorf fázisok és a nanokristallitok felületén több katalitikusan aktív hely, sarok, él, lépcső alakul ki, mint a kiterjedtebb kristályfelületeken.

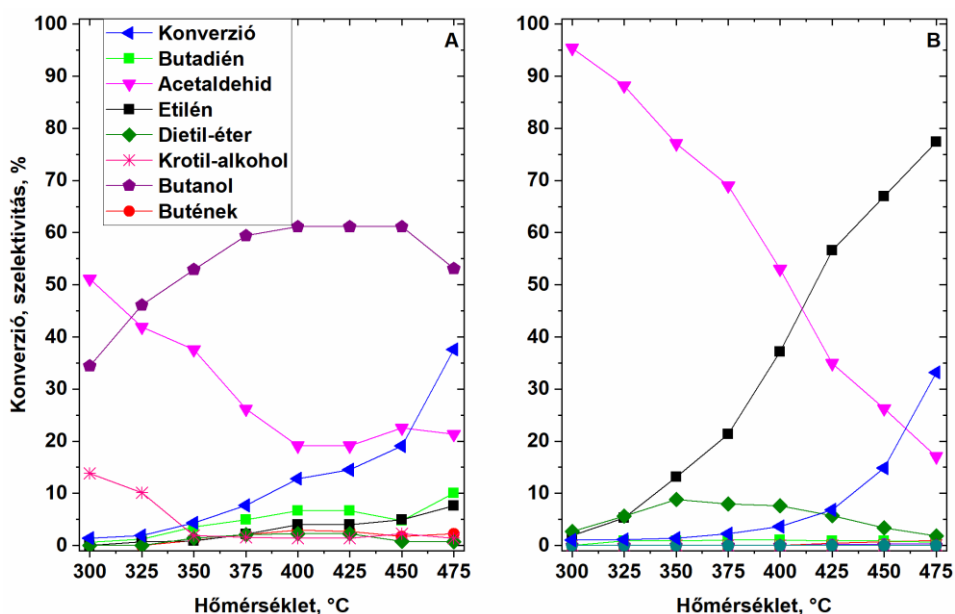
Ismételten hangsúlyozom, hogy nagyrészt az MgO morfológia és textúra határozza meg az MgO-SiO₂ katalizátorok bázikusságát és C-C kapcsolási aktivitását.



30. ábra: Az etanol átalakítása az EH-Kf (A) és az EH-Nf (B) katalizátorokon.

Közelebb juthatunk az MgO-SiO₂ katalizátorok katalitikus viselkedésének megértéséhez, ha az összetevők szerepét az etanol-butadién reakcióban külön-külön is megvizsgáljuk. A nagy fajlagos felületű MgO katalitikus aktivitását vizsgálva azt láthatjuk, hogy acetaldehid és butanol a fő reakciótermék (31A. ábra). Alacsony hőmérsékleten krotil-alkoholt, magasabb hőmérsékleten pedig butadiént lehet még kimutatni. Etilén és dietil-éter alig keletkezett. Ez a termékeloszlás arra utal, hogy az MgO önmagában jó katalizátora az etanol dehidrogénezésének és C-C kapcsolásnak (acetaldehid és C₄ termékek képződése), de dehidratáló aktivitása csekély. Alacsony hőmérsékleten kimutatható a dehidratálódásra igencsak hajlamos krotil-alkohol, miközben etilén és dietil-éter csak nyomokban van jelen.

A tiszta SiO₂-t használva katalizátorként azt tapasztaltam, hogy az alacsonyabb hőmérséklet tartományban a dehidrogéneződés volt a fő reakció (ezt bizonyítja a magas acetaldehid szelektivitás), majd a hőmérséklet emelésével a dehidrogéneződés helyett a dehidratálás vált a fő reakcióvá, miközben C-C kapcsolási reakciók egyáltalán nem játszódtak le (31B. ábra).



31. ábra: Az etanol átalakítása nagy fajlagos felületű MgO-n (A) és SiO₂-n (B).

A katalizátorokon elért katalitikus eredményeket (konverzió, butadién szelektivitás és képződési sebesség) a 4. táblázatban összegeztem.

4. táblázat: Katalizátorok aktivitása az ETB reakcióban 350 és 400 °C-on.²

Katalizátorok	350 °C			400 °C		
	C ^a , %	SBD ^b , %	rBD ^c , nmol/(g × sec)	C ^a , %	SBD ^b , %	rBD ^c , nmol/(g × sec)
Talkum típusú katalizátorok						
Talk	4,99	2,79	2,35	16,76	5,76	12,49
EL	7,66	7,66	8,69	30,78	6,56	32,05
NGy	4,57	28,23	19,00	22,82	35,48	110,77
1Zn/NGy	55,76	51,91	329,08	82,18*	52,46*	459,61
1In/NGy	22,77	37,64	104,28	60,75	14,52	156,99
1Ga/NGy	24,68	24,68	81,11	76,42	30,74	283,34
Nagy fajlagos felületű SiO₂-MgO típusú katalizátorok						
NGySBA	16,60	19,35	39,40	63,38	25,95	197,60
ESzMET	24,30	8,89	30,54	72,18	13,84	124,36
5In/NGySBA	53,85	36,24	250,01	46,78	83,11	448,79
5In/ESzMET	41,45	55,76	296,50	79,42	51,35	478,53
Nagy fajlagos felületű MgO-SiO₂ típusú katalizátorok						
SzB-Kf	5,17	2,37	2,23	22,23	2,02	7,54
SzB-Nf	13,42	39,25	63,77	44,52	30,48	167,72
NGy-Kf	28,75	22,01	80,72	71,98	23,14	185,31
NGy-Nf	7,42	27,07	29,20	35,49	33,24	168,34
EH-Kf	40,54	2,37	12,68	74,74	1,76	16,78
EH-Nf	7,06	29,85	31,30	29,46	44,47	161,11

² ^aKonverzió. A jelzett hőmérsékleten 1 órában át gyűjtött termékelegység analíziséből számolva, ^bSzelektivitás (%) = 100 (a termék szénatomszáma/az összes termék összegzett szénatomszáma). ^cA butadién képződési sebessége. Az 1 óra alatt képződött butadién mennyiségéből számított adat. *375 °C-on mért.

6 AZ EREDMÉNYEK ÉRTELMEZÉSE

6.1 Fém-oxidok sav-bázis tulajdonságai

Adszorpciós módszerrel mért hasonló sav-bázis tulajdonságai ellenére a Zn/NGy, In/NGy és Ga/NGy katalizátorok nagyon eltérő katalitikus aktivitást mutattak. A fém-oxidok hatása elsődlegesen nagyobb etanol dehidrogénező és megváltozott dehidratáló aktivitásban jelent meg. A különböző fém-oxidok eltérő aktivitásmódosító hatását megkísértem a módosító Lewis-sav fémion kémiai keménységével párhuzamba állítani. A Zn^{2+} ion η abszolút keménysége 10,88 eV, míg az In^{3+} és a Ga^{3+} ioné 13 illetve 17 eV. A Zn^{2+} és az In^{3+} ionok keménységüket tekintve a kemény és a puha Lewis-savak között, a határterületen helyezkednek el. A Zn^{2+} puha, a Ga^{3+} ion már kemény Lewis-savnak számít. Az Mg^{2+} ion is kemény Lewis-sav ($\eta = 32,55$ eV) és az Si^{4+} még keményebb [82]. Az O^{2-} anion kemény bázis. A kemény Lewis-sav Mg^{2+} és a kemény Lewis-bázis O^{2-} között erős ionos kötés jön létre. Minél stabilisabb az ionpár, annál kevésbé vesznek részt az Mg^{2+} ionok és az O^{2-} ionok elektron vagy elektronpár transzfer folyamatokban (akceptálnak, illetve donálnak elektront) [87].

Az MgO legstabilisabb (001) kristálylapján az ionpár stabilitása alig különbözik stabilitásától a kristály belsejében. Ez a kristálylap nem mutat Lewis-sav-Lewis-bázis tulajdonságot, rajta a szén-dioxid adszorpcióból nem képződik karbonát. Ezzel szemben a nanoszerkezetű MgO szén-dioxiddal stabilis karbonátokat képez. Ennek oka, hogy a nanorészecskéken igen nagy számban fordulnak elő sarkok, lépcsők és élek, melyeken az ionok koordináltsága alacsonyabb, mint az anyag belsejében, vagy a szabályos kristálylapokon. Az ezeken a helyeken elhelyezkedő ionpárok stabilitása kisebb, az ionok elektrontranszfer reakciókban aktívak. Az O^{2-} ion Lewis-bázisként viselkedik és képes elektronpárt donálni Lewis-savak betöltetlen elektrópályájára. Fentiek alapján belátható, hogy a katalizátorok sav bázis tulajdonságaira, katalitikus aktivitására és szelektivitására jelentős hatása van a katalizátor textúrának és morfológiának, amit a katalizátor készítés során alkalmazott módszerekkel a kémikusok képesek lehetnek irányítani. Így például Corma és munkatársai [88] kimutatták, hogy amennyiben az Mg-Al kettőshidroxid szintézisekor egyidejű ultrahangos kezelést is alkalmaznak, a hagyományos módszerrel előállított katalizátorhoz viszonyítva kisebb krisztallitméretű terméket nyernek. A kisebb krisztallitméretnek köszönhetően a kalcinálást követően nagyobb fajlagos felületű, több és erősebb bázikus helyet tartalmazó vegyes-oxid képződik. Ezt azzal magyarázták, hogy a nagy fajlagos felületnek köszönhetően több bázikus O^{2-} válik elérhetővé a reaktánsmolekulák

számára (több bázikus hely) és több kerül közülük koordinatív telítetlen pozícióba, azaz a sarkokra és az élekre (erősebb bázikus helyek). Katalitikus tesztreakciókkal bizonyították, hogy a módosított szintézissel előállított katalizátorok lényegesen aktívabbak a C-C kapcsolási reakciókban.

Általánosan elfogadott, hogy az MgO erős bázis. Ez a nézet nagyrészt azon alapszik, hogy a vízbe merített MgO a vizet lúgossá teszi. Az történik, hogy az MgO reagál a vízzel és a Lewis-bázis Brønsted-bázissá alakul. ($\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2$). A magnézium-hidroxid oldhatósága viszonylag kicsi, de juttat OH^- ionokat a vízbe és azt lúgosítja. Ezáltal a bázikusság titrálhatóvá válik [29]. A légszáraz szilárd MgO felületén számos Brønsted-bázis hidroxilcsoport van, amit még igen magas, 800 °C-körüli hőmérsékleten, nagy vákuumban sem lehet teljes mértékben eltávolítani [91]. A jelen munkában használt MgO felületén termikus aktiválás után is jelentős számban lehet hidroxilcsoport, mint ahogy az SiO_2 és a módosító fém-oxidok is hordoznak felületi hidroxilcsoportokat. Az egymással érintkeztetett MgO és az SiO_2 felületi hidroxilcsoportjaiból kalcináláskor víz lép ki. Jó esélye van, hogy a dehidratálási folyamatban Mg-O-Si kötések jöjjenek létre. A keletkező felületi képződmények, az Mg-kation és az Si-kation különböző erősségű polarizáló hatására, Lewis-savként nyilvánulnak meg. Ugyanakkor maradnak a kalcinált MgO fázis felületén Brønsted-bázis hidroxilcsoportok, melyek száma a reakció eleggyel érintkezésben, a reakció állandósult állapotában, sokkal nagyobb lehet, hiszen a reakcióban keletkezhetnek felületi etoxids csoportok és hidroxilcsoportok (például így, $\text{MgO} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{O}^- \text{Mg}^{2+} \text{OH}^-$), továbbá a dehidratálódási reakciókban keletkező víz disszociálódása ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$) is lejátszódik az MgO felületén felületi hidroxilcsoportok képződése közben.

A Zn^{2+} , In^{3+} és Ga^{3+} kationok tehát puhább Lewis-savak, mint az Si^{4+} és Mg^{3+} kationok. A puhább Lewis-sav kationok gyengébben polarizálják és ezáltal erősebb elektronpár donor Lewis-bázissá teszik a velük szomszédos O^{2-} anionokat, mint a keményebb Lewis-sav kationok. Ugyanakkor ezeknek a fém-oxidoknak a felülete is hordoz hidroxilcsoportokat, mellyel kalcináláskor oxigén hídon keresztül összekapcsolódhatnak az Mg- vagy az Si-ionokkal és új sav-bázis pár aktív helyeket hoznak létre. Az FT-IR és TPD mérések arra utalnak, hogy a fém-oxidos módosítás jelentősen megnövelte mind a savas, mind bázikus helyek erősségét és számát az alakatalizátor megfelelő jellemzőjéhez viszonyítva. Ez valószínűleg úgy történhetett, hogy a módosító fém-oxidok is vegyes oxid fázisokat hoztak létre az MgO és az SiO_2 fázisokkal, illetve felületüket nem csak Lewis-, hanem részben Brønsted-bázis hidroxilcsoportok borítják.

6.2 Aktivitás, szelektivitás és katalizátor szerkezet

6.2.1 Felületi sav-bázis tulajdonság hatása

A katalizátorok szerkezeti jellemzése azt mutatta, hogy az együtt lecsapás és a nedves gyúrás módszerével készített EL és NGy katalizátorok az ásványi talkumtól lényegesen különböznek, nagyobb fajlagos felületűek és mezopórusos szerkezetűek. Amint az várható volt, a tömör, magas kristályossági fokú talkum ásvány nem mutatott számottevő katalitikus aktivitást. A másik két katalizátor összehasonlításával azonban értékes következtetésekre jutottam. Az együtt lecsapással készült katalizátor a két oxid homogén eloszlású elegye volt, míg a nedves gyúrással készült katalizátor a két oxid nanorészecskéiből állt össze, ahol a részecskék érintkezésénél Mg-O-Si kötések alakultak ki. Az oxid komponensek katalitikus viselkedését vizsgálva (31. ábra) láthattuk, hogy az MgO fázis lehet felelős a C-C kapcsolási reakció lejátszódásáért, míg az SiO₂ fázison alkohol dehidrogéneződés és a dehidratálódás játszódik le. Ennek megfelelően az MgO szigeteket tartalmazó minta nagyobb kapcsolási aktivitása szignifikáns butanol és butadién szelektivitásban nyilvánult meg. Ezzel szemben az együtt lecsapással készült, homogén Mg-Si eloszlású katalizátoron az acetaldehid, valamint a dietil-éter és az etilén volt a fő termékek. A szakirodalommal egyetértésben levonhatjuk a következtetést, hogy magas butadién hozamok eléréséhez a katalizátor kiegyensúlyozott savas és bázikus tulajdonságára van szükség, ami lehetővé teszi, hogy a sav és bázis felületi aktív helyek összhangban működjenek együtt az ETB reakció kiváltásában. A két katalizátor sav-bázis tulajdonságait összehasonlítva azt láthatjuk (3. táblázat), hogy a mért, közel azonos savasság mellett a nedves gyúrással (NGy) készült minta lényegesen több bázikus helyet tartalmaz, mint az együtt lecsapással (EL) készült katalizátor, ami az MgO nanorészecskék jelenlétével magyarázható az NGy mintában. Az eredmények arra is rámutatnak, hogy sav és bázis jellemzők alapján, például NH₃ és CO₂ adszorpcióval jellemzett katalizátor savasság és bázikusság adataiból, nem lehet bizonyossággal előre jelezni egy katalizátor hatékonyságát az ETB reakcióban, mert a katalizátor felületi alakulatok a választott adszorptívumoktól lényegesen különböző sav-bázis tulajdonságú etanollal, reakció intermedierekkel és termékekkel találkoznak és ezekkel kölcsönhatásban alakulnak ki a reakcióban ténylegesen aktív katalizátorfelületi sav-bázis alakulatok.

6.2.2 Fém-oxidok hatása

Elterjedt nézet, hogy a fém-oxid módosítók legfőbb szerepe az etanol dehidrogénezésének gyorsítása, mely reakciólépés, adott esetben, a butadién képződési

konszekutív reakció sebességmeghatározó lépése is lehet. Természetesen a fém-oxid módosító a katalizátor sav-bázis tulajdonságára is hatással van. A talkum és talkum-szerű EL és NGy katalizátorokkal elért eredményeim alapján a következő fő megállapításokat tehetjük: (i) a fém-oxid módosító, függetlenül attól, hogy a ZnO, In₂O₃, vagy Ga₂O₃, az alapkatalizátorok adszorpciós vizsgálattal jellemzett és különbözőnek talált sav-bázis tulajdonságait közel azonosra módosítja, (ii) az MgO-SiO₂ alapkatalizátorok fém-oxidos módosítás után is nagyrészt tovább viszik eredeti C-C kapcsolási és dehidratáló tulajdonságaikat, (iii) a sav és bázis adszorpciós vizsgálattal közel azonosnak talált sav-bázis tulajdonságok ellenére, a különböző fém-oxid módosítók szelektivitást befolyásoló hatása adott alapkatalizátorra különböző.

Az NGy alapkatalizátor ZnO és az In₂O₃ módosítói növelik a konverziót és a butadién képződés szelektivitását, miközben a Ga₂O₃ módosító csupán a konverziót növelte és a termékek szelektivitása szinte alig változott. Nem biztos, hogy fém-oxid adalékok jelentős hatással voltak az alapkatalizátor felületi sav és bázis alakulatainak abszolút és viszonylagos erősségére és viszonylagos mennyiségére, de az biztosan látszik, hogy megnövelték a katalizátorok adszorpciós kapacitását a jellemzésükre választott adszorptívumokkal szemben (3. táblázat). A konverzió növekedését és a termékszelektivitások változását, véleményem szerint, okozhatja az etanol, illetve a belőle képződött felületi köztitermékek és végtermékek megnövekedett felületi koncentrációja, ami a konszekutív reakciók sebességmeghatározó lépésének sebességét és a nem butadiénre vezető párhuzamos reakciók sebességét akkor is megnöveli, ha a reakciók valódi (az adszorpciós egyensúlyi állandót nem tartalmazó) sebességi állandója (k) változatlan maradt. Az eredmény a termék szelektivitások szignifikáns megváltozása. Zhang és munkatársai [89] szerint a megnövekedett aktivált felületi acetaldehid koncentrációk elősegítik az aldolkondenzációt, míg Chierigato és munkatársai [24] a felületen megnövekedett mennyiségben adszorbeálódott etanol és acetaldehid direkt kapcsolódásával növekvő sebességgel képződő krotal-alkohol keletkezésével értelmezik ezt a hatást. A köztitermékek felületi feldúsulását Pomalaza és munkatársai [54] is kimutatták. Véleményem szerint a fém-oxid módosítók megnövelik az etanol, az intermedierek és a termékek adszorpciós egyensúlyi állandóját (K), megnövelve így a felületen adszorbeálódott képződmények koncentrációját, a formális sebességi egyenletben pedig a látszólagos sebességi állandót (kK).

Remélem, hogy a fém-oxidok eltérő viselkedésének megértéséhez közelebb juthatok a kemény és lágy savak és bázisok elméletének alkalmazásával [90,91]. Hayasi és munkatársai [77] ZnO-val módosított MgO-SiO₂ katalizátorokat vizsgálva elméleti és kísérleti

eredmények alapján arra a következtetésre jutottak, hogy a Zn^{2+} relatív puhasága kedvez a magas butadién szelektivitásoknak. Az én kísérleteimben is ez a hatás látszik. Alacsony hőmérsékleten a Zn^{2+} jelentősen növeli a butadién szelektivitásokat és visszaszorulnak az etanolt fogyasztó dehidratációs lépések. Azonban magasabb reakcióhőmérsékleteken, ZnO jelenlétében, hexadiének, hexatriének, egyéb, hosszabb szénláncú diének, triének és aromások jelentek meg a termékelegyen. A keményebb Lewis-sav ion módosítók hatása éppen fordított: az etanol dehidratálódás lesz a kedvezményezett reakció, ami végeredményben csökkenti a C_4 termékek hozamát.

6.2.3 *Textúra és morfológia hatása*

A katalizátor textúra és morfológia hatását a termékszelektivitásra először úgy vizsgáltam, hogy növeltem az SiO_2 komponens fajlagos felületét, miközben az MgO-SiO_2 összetételt nem változtattam. Dolgozatomban az NGySBA és az ESzMET katalizátoron elért eredményeket mutattam be. A nedves gyúrással készült katalizátor bizonyult aktívabbnak és butadiénre szelektívebbnek. Ez az eredmény a fentebb már részletesen leírt okokkal magyarázható: a nedves gyúrással készült minta MgO szigeteket tartalmaz, így bázikusabb, mint az ESzMET minta (3. táblázat).

Amennyiben fenti katalizátorok aktivitását a talkum-szerű katalizátorokéhoz hasonlítjuk a következőket figyelhetjük meg: a talkum-szerű NGy katalizátoron a butadién szelektivitás nagyobb, valamint az egyéb C_4 termékek, azaz a butanol és a butének is nagyobb szelektivitással képződnek, miközben az NGySBA mintán magasabb konverziós értékeknél a dehidratálással képződő termékek (etilén, dietil-éter) szelektivitása a lényegesen nagyobb. Az ESzMET és az EL katalizátorokat összevetve azt láthatjuk, hogy míg az EL mintán a dehidratálás termékei mellett acetaldehid képződik nagy szelektivitással, addig a nagyobb fajlagos felületű ESzMET mintán érhetően nagyobb a konverzió, de érdekes módon nagyobb a butadién szelektivitás is. A dehidratációs termékek szelektivitása az EL katalizátor dehidratációs szelektivitásához hasonló. A nagyobb butadién szelektivitás ezúttal nagyobb CO_2 adszorpciós kapacitással is együtt járt (4. táblázat). Az eredményeket értelmezve megállapíthatjuk, hogy a nedves gyúrás módszernél az SBA-15 alkalmazása nem járt előnnyel, ugyanis a nagy fajlagos felületű SiO_2 bevitele a vegyes oxid katalizátorba a tiszta SiO_2 -re jellemző dehidratálási irányba mozdította el a reakciót. Részben emiatt, részben pedig a kisebb bázikusság miatt a kapcsolási szelektivitás csökkent. Az SBA-15 templát jelenlétében lejátszatott „együttes lecsapással” aktívabb SBA-15 szerkezetű MgO-SiO_2 katalizátort kaptam. Ez valószínűleg az ESzMET katalizátor kedvezőbb textúrájával és

morfológiájával lehet kapcsolatban (3. táblázat). A kevésbé rendezett struktúrához nagyobb számú, katalitikusan aktív kristályél, lépcső, csúcs és sarok tartozhat. Az eredmények világosan mutatják, hogy a sav-bázis tulajdonságokat és a katalizátor ETB szelektivitását a textúra és a morfológia változtatásával is lehet irányítani.

Az NGySBA és az ESzMET katalizátorpárt használva is megvizsgáltam a fém-oxid módosító hatását. A kísérletekhez az In_2O_3 módosítót választottam. A módosítás azonos szintre hozta a két minta adszorpciós módszerrel mért savasságát/bázikusságát, megnövelte az etanol konverziót és a butadién képződés szelektivitását. Érdekes eredményre jutottam, amikor a két alapkatalizátor és módosított katalizátor aktivitását azonos konverzióknál hasonlítottam össze (26. ábra). Az alapkatalizátorokon érvényesült az MgO-szigetekhez rendelhető nagyobb kapcsolási aktivitás. Mint említettem, az In_2O_3 közel azonos szintre hozta a savas/bázikus tulajdonságokat, azonban azonos konverzióknál az In/ESzMET katalizátoron találtam magasabb butadién/acetaldehid szelektivitásokat, ami alacsonyabb etilén/dietil-éter szelektivitásokkal társult. A jelenség magyarázata az ESzMET szintézissel nyert nagyobb fajlagos felület lehet, ugyanis ez a tulajdonság nagyban befolyásolja a módosító indium-oxid diszperzitását. A nagyobb diszperzításhoz nagyobb dehidrogénező aktivitás tartozik, nagyobb felületi acetaldehid koncentrációk alakulhatnak ki, ami elősegíti a kapcsolási reakciók lejátszódását. Ez az eredmény rámutat arra, hogy újszerű szintézismódszerek alkalmazásával javítható az MgO-SiO₂ alapú katalizátorok hatékonysága.

A katalizátor textúra és morfológia hatását a termékszelektivitásra ezután úgy vizsgáltam, hogy növeltem az MgO komponens fajlagos felületét, miközben az MgO-SiO₂ összetételt nem változtattam. Tudtam, hogy a katalizátorok hibahelyei (élek, lépcsők, csúcsok, sarkok) katalitikusan aktívabbak, mint a szabályos felületek. Az is ismert volt, hogy az SiO₂-vel nem borított MgO felület előnyös a butadién képződés szempontjából. Ezeket megfontolva a katalizátor MgO összetevőjét úgy módosítottam, hogy széntemplát segítségével nagy fajlagos felületű (Nf), mezopórusos MgO-t szintetizáltam és ennek felhasználásával készítettem az MgO-SiO₂ vegyes oxidokat. Összehasonlítás céljából hőbontással nyert, kis fajlagos felületű (Kf) MgO-ból készített mintákat is vizsgáltam. Az SiO₂-borítással (SZB) készített katalizátorpárral az volt a célom, hogy a kapcsolási reakciók szempontjából fontos MgO felületet, vagy annak egy részét SiO₂-vel eltakarjam, elzárva így azt a reaktánstól, de a felületeken új aktív képződményeket hozzak létre. A TEM felvételek (11. ábra és a melléklet 5. ábrája) és az XPS eredmények (3. táblázat) szerint ez részben sikerült. A katalitikus tesztreakciók eredménye (28. ábra) azt mutatja, hogy a SZB-Kf katalizátoron a tiszta SiO₂-re jellemző dehidratálás (31. ábra) a fő reakció és az acetaldehid

képződés visszaszorult. Ezzel szemben az SzB-Nf katalizátoron 40-60%-os butadién szelektivitást kaptam. A másik két fő termék itt is az etilén és a dietil-éter volt. Magán a nagyfelületű MgO-n a butanol volt a fő reakciótermék (33B. ábra). Az előzőekben már vázoltam, hogy a butadién képződés valószínűsíthető reakcióútján a krotil-alkohol az utolsó előtti lépés terméke, amiből dehidratálással képződhet butadién. Ennek fényében érthető, hogy a butadién képződéshez szükség van dehidratáló aktivitására. Az SiO₂ bevitelével az Nf-MgO-ba sikerült kiegyensúlyozott dehidratáló aktivitást kiváltani és butadién képződés irányába eltolni a reakciót.

A két, nedves gyúrással készült minta nagyon hasonló katalitikus aktivitást mutatott. Az NGy-Nf bázikussága jelentősen meghaladja az NGy-Kf mintáét (3. táblázat), ami magyarázatot adhat az előbbi valamivel magasabb kapcsolási aktivitásra. Az XPS felületanalízis azt mutatja, hogy a nagy fajlagos felületű MgO-ból készült NGy-Nf minta felületi Mg/Si aránya nagyobb, mint NGy-Kf párjáé (3. táblázat). A minták savasságát összevetve azt láthatjuk, hogy az NGy-Nf tartalmaz több és erősebb savas helyet, ami azzal magyarázható, hogy a nagy MgO felület több Mg-O-Si kötés kialakulását tette lehetővé. Ennek ellenére ezen a mintán alacsonyabb dehidratáló aktivitást találtam, amit a nagyobb szabad MgO felület és a hozzá köthető dehidrogénező/kapcsoló aktivitással állhat kapcsolatban.

Az együttes hidrolízissel készült mintáknál megfigyelhetjük, hogy míg az EH-Kf mintán szinte kizárólag csak a dehidratálás termékeit tudtam azonosítani, addig az EH-Nf mintán alacsonyabb konverziók mellett ugyan, de jelentős mennyiségben képződtek kapcsolási termékek (butanol, butadién, krotil-alkohol), valamint, magasabb hőmérsékleten, a hőmérséklettel csökkenő mennyiségben acetaldehid is jelen volt a termékek között. A szintézismódszerből eredően ezeknél a mintáknál az összetevő oxidok részleges elkülönülése nem volt várható, amit az elemtérképek alá is támasztottak (13. ábra). A képek a két komponens homogén eloszlásáról tanúskodnak. Az XRPD mérések (8C. ábra) azt mutatták, hogy az EH-Kf minta nem más, mint az Mg₂SiO₄ képletű forsterit, melyben az Mg/Si mólarány megegyezik a szintézishez választott 2/1 értékkel. A minta viszonylag kis fajlagos felületű (29 m²/g, 3. táblázat), valamint csak gyengén savas és bázikus helyeket tartalmaz. Ennek megfelelően, ez a katalizátor, az ásványi talkumhoz hasonlóan nem mutatott jelentős kapcsolási aktivitást, mintegy 90%-os szelektivitással etilén és dietil-éter képződött rajta. Az EH-Nf mintán mindkét módszerrel (TPD, FT-IR) jelentős bázikus hely koncentrációt találtam, miközben a savas helyek koncentrációja a nedves gyúrással és az SiO₂-borítással készített mintákon talált értékek közé esnek. Ebben a mintában is van kristályos MgO fázis

(periklász, 8C. ábra). A minta gyenge savasságának köszönhetően az alacsonyabb hőmérsékleteken csak nyomokban képződött etilén és dietil-éter, a fő termékek az acetaldehid mellett a kapcsolási termékek voltak, azaz a butanol, a butadién és a krotil-alkohol (30B. ábra). Érdemes megfigyelni, hogy a termék eloszlás nagyon hasonlít a nagy fajlagos felületű MgO-val kapott termék eloszláshoz (33B. ábra). Érdekes az is, hogy 300-350 °C között jelentős mennyiségű krotil-alkohol keletkezett, noha ez a termék még a legkevésbé aktív katalizátorokon is könnyen butadiénné alakult (35. ábra). Magasabb hőmérsékleteken már beindult a dehidratálódás, a krotil-alkohol és a butanol képződése visszaszorult, a butadién vált fő termékévé és megjelent az etilén is a termékek között.

Jelentős kapcsolási aktivitás azokon a katalizátorokon volt megfigyelhető, melyek közepesen erős bázikus helyeket tartalmaztak. Ezeknek a helyeknek a jelenlétére az adszorbeált CDCl_3 2230 cm^{-1} környékén megjelenő $\nu_{\text{C-D}}$ sávját tekintettem diagnosztikusnak. Azt is megfigyeltem, hogy a sáv, az NGy-Kf minta kivételével, a nagy fajlagos felületű MgO-ból készült mintáknál jelentkezett és nagyobb CO_2 adszorpciós kapacitással párosult. A minták savasságát vizsgálva is hasonló megállapítást tehettem, azaz a nagy fajlagos felületű MgO-ból készült minták felületén van több közepes erősségű savas hely. Megállapítottam, hogy a nagy fajlagos felületű MgO használatával több Mg-O-Si kötést tudtam kialakítani. Növelni tudtam a minták savasságát és bázikusságát is. Mivel a vegyes oxidok összetevői magukkal viszik egyedi tulajdonságaikat, a nagy felületű MgO-t tartalmazó vegyes oxidok nagyobb kapcsolási hatékonyságot mutattak, mint a kis fajlagos felületű MgO-t tartalmazó vegyes oxid katalizátorok. Az SiO_2 komponens a dehidratáló aktivitásért felelős. Az együttes hidrolízissel (EH) készült katalizátorok homogén vegyes oxidok. Azonban az EH katalizátorpárnál is a hatékonyabb katalizátort akkor nyerjük, ha az előállításnál széntemplátot alkalmazunk. Ez azzal magyarázható, hogy a templát pórusaiban kialakult gélből kalcináláskor nagyobb fajlagos felületű, hibahelyekben gazdagabb szerkezet alakult ki, mely nem kristályosodott ki forszteritként.

6.3 Reakcióháló felderítése

A reakciómechanizmus megismerésének első szintje a reakcióháló felderítése, a kívánt termék, esetünkben a butadién képződésére vezető reakciólépések feltárása. Ehhez gyakran elegendő a katalizátor aktivitásnak, szelektivitásnak és annak megismerése, hogy ezek miként változnak a reakciókörülmények és a katalizátorszerkezet függvényében. A vizsgálatokkal valószínűsíteni lehet a konszekutív ETB reakció intermediereit és szerencsés esetben

egyik-másik feltételezett intermediert a termékelegyen ki is lehet mutatni. A feltételezett intermediert kimutatása sem erős bizonyíték arra, hogy az valóban a konszekutív átalakulásban keletkezett és nem egy attól független reakcióban melléktermékként. A reakcióháló felderítésénél még nagyobb nehézséget az jelent, ha egy valószínűnek tartott intermediert nem mutatható ki a termékelegyen, mivel ilyenkor azért nem lehet kizárni, hogy kis felületi koncentrációban, aktivált felületi komplexként előfordul a felületen és tovább viszi a konszekutív folyamatot. Ilyenkor megerősíthetjük vagy kizárhatjuk a feltételezett reakció intermediert létezését olyan reakció vizsgálatával, mellyel kísérletet teszünk a kívánt termék előállítására magából az intermediertől. Reakcióháló felderítő kutatásomat ilyen vizsgálatokra alapoztam. A reakciómechanizmus mélyebb megismerésének eszközei a reakciókinetika feltárása, az operando felületanalitikai és elméleti kémiai módszerek alkalmazása. A legkorszerűbb mechanizmusvizsgálatok ezeket módszereket együtt használják a levont következtetések többoldalú megerősítésének szándékával. A mechanizmus felderítés említett korszerű módszerinek alkalmazása kívül maradt jelen kutatás keretein.

Az 5. ábrán két, javasolt ETB reakcióutat mutattam be. Az egyik szerint a butadién képződése acetaldehid aldol addíciójával/kondenzációjával indul. A képződő krotonaldehid hidrogéneződésével krotil-alkohol, abból pedig dehidratálódással butadién keletkezik [22,23]. Chierigato és munkatársai [24] szerint a krotil-alkohol adszorbeálódott etanol és acetaldehid vízkilépéssel járó, közvetlen, felületi reakciójában képződik. Az aldol addíciós mechanizmust megkérdőjelezi, hogy a termékelegyen 3-hidroxi-butanolt egyáltalán nem lehetett kimutatni. Krotonaldehidet ritkán és csak nyomokban azonosítottam. A krotil-alkohol viszont viszonylag alacsony reakcióhőmérsékleten vagy gyengén savas katalizátor alkalmazásakor megjelent a termékek között. Nem kérdés, hogy a butadién a krotil-alkohol dehidratálódásával képződik. Ha a dehidratálási reakció sebességi állandója nagy a krotil-alkohol képződés sebességi állandójához képest, akkor kicsi a krotil-alkohol felületi koncentrációja és nem jelenik meg krotil-alkohol a termékelegyen. Kérdés, milyen reakcióút valószínűsíthető a krotil-alkohol intermediert képződésére?

A 3-hidroxi-butanolról ismert, hogy rendkívül instabilis vegyület, azaz gyorsan átalakul, krotonaldehiddé vagy visszaalakul acetaldehiddé (retro aldolkondenzáció), vagy polimerizálódik. Ez a köztermék vegyszerként nem is kapható, így ezt a lehetséges közterméket reaktánsként nem tudtam vizsgálni, a többi valószínűsített intermediert átalakulását viszont igen. Acetaldehidet, krotonaldehidet, és krotil-alkoholt egyenként butadién előállításban aktív katalizátorra tápláltam. Acetaldehidből és a krotonaldehidből csak polimer termékeket kaptam, miközben a katalizátor gyorsan fáradt. Az etanol acetaldehiddé

oxidálódásakor hidrogén képződik. Megvizsgáltam a hidrogén hatását az aldehidek átalakulására. A hidrogén sem akadályozta meg az aldehidek polikondenzációs reakcióját. A butadién előállítás reakciókörülményei között sem az MgO-SiO_2 vegyes oxid, sem az alkalmazott fém-oxidok nem tudták aktiválni a molekuláris hidrogént az aldehyd redukálásához. A szakirodalomból ismert, hogy az etanol/acetaldehyd, illetve az etanol/krotonaldehyd elegy reagáltatásával viszonylag nagy hozammal nyerhető butadién. Az etanol/acetaldehyd elegy felhasználásával elérhető nagyobb hozamok nem meglepőek, ugyanis a reakcióláncba acetaldehydet táplálunk be, aminek képződése, adott esetben, lehet a konszekutív ETB reakció sebességmeghatározó lépése (kétlépéses eljárás). A krotonaldehyd/etanol elegy továbbalakulását a Meerwein–Ponndorf–Verley (MPV) redukciós lépéssel magyarázzák, melyben a krotonaldehydet egy etanol molekula redukálja acetaldehyd és krotil-alkohol intermediér képződése közben, mely utóbbi butadiénné dehidratálódhat. Az MPV reakció feltételezése etanol feleslegben kézenfekvő, hiszen ebben a reakcióban nem csak a krotil-alkohol intermediér keletkezik, hanem acetaldehyd is, ami részt vehet az ETB reakció továbbvitelében. A feltételezett krotonaldehyd intermediér alkohollá redukálásához az etanol mellett elvben rendelkezésre állhat az etanol dehidrogéneződéskor keletkező, felületen megőrzött, aktivált hidrogén is. Két etanol molekulából két acetaldehyd molekula keletkezik és két molekula H_2 . Az egyik molekula H_2 , ha aktivált állapotban megőrződött a katalizátor felületén, felhasználódhat a krotonaldehyd krotil-alkohollá redukálására, de a másik molekula hidrogén melléktermék. Ha egy acetaldehyd az MPV reakcióban keletkezik, akkor az aldolkondenzációs mechanizmusú reakció fenntartásához csak egy további acetaldehydnek kell etanol dehidrogéneződéssel keletkeznie. A reakció állandósult állapotában egy mól butadién képződést egy mól H_2 képződés kísér, akár a reakcióban in situ keletkezett H_2 -vel akár MPV reakcióban történik a krotonaldehyd redukálódása. A sztöchiometriai egyenletből is ez következik.

A reakció sztöchiometriája természetesen akkor sem más, ha a reakció megkerüli a krotonaldehyd képződést és a krotil-alkohol etanol és acetaldehyd közvetlen felületi összekapcsolódásával megy végbe.

Az aldol mechanizmussal kapcsolatban több kérdés is felmerülhet: (i) alacsony konverzióknál és alacsony acetaldehyd koncentrációknál alacsony a bimolekulás aldehyd reakció valószínűsége, ugyanakkor krotil-alkohol képződés éppen ilyen körülmények között volt kimutatható; (ii) a már szobahőmérsékleten is rendkívül instabilis, polimerizálódásra hajlamos 3-hidroxi-butanalnak nagy szelektivitással kellene krotonaldehyddé alakulnia, de semelyik molekula sem jelent meg a termékelegyben, akármilyen rövid téridőket is

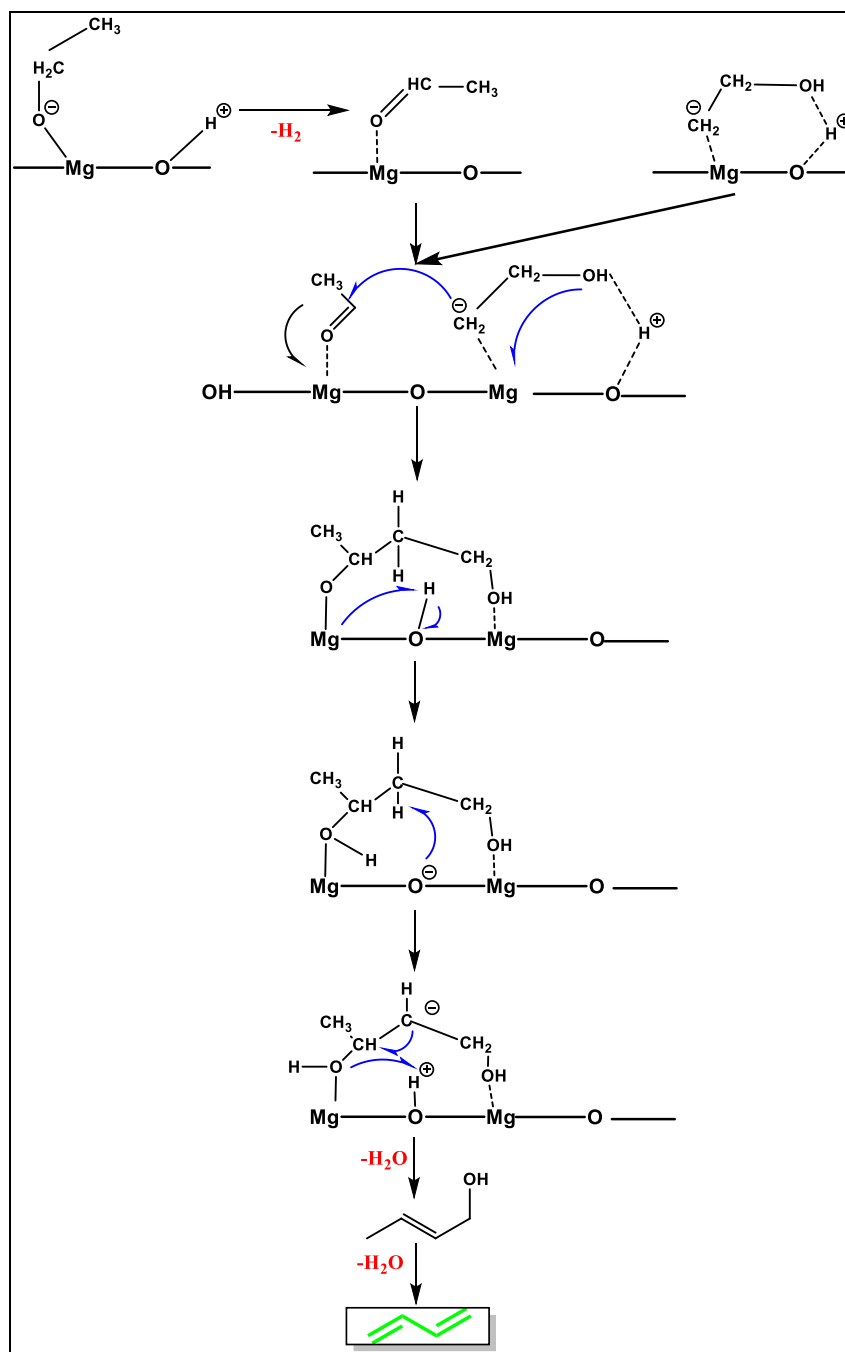
használtam, ami jelezné, hogy akár intermedier is lehetne; (iii) etanol/krotonaldehid elegy könnyen butadiénné alakítható, ami valószínűsíti, az MPV redukció lehetőségét, de nem bizonyíték arra, hogy a tiszta etanolból krotonaldehid közterméken keresztül játszódna le a reakció (iv) bizonyos körülmények között a butanol mellett hexanol és 2-etil-butanol is képződik a reakcióban, amit az alkoholok kapcsolódását leíró Guerbet mechanizmussal lehet értelmezni.

A Guerbet mechanizmus sok tekintetben rokon az ETB mechanizmussal. A feltételezett Guerbet mechanizmus szerint az etanol dehidrogéneződést, acetaldehid kapcsolás és a kapott acetaldol (krotonaldehid) butanollá redukálódása követi. A krotonaldehid redukálódás történhet a két felületen aktiválódott, etanol dehidrogénezéssel keletkező hidrogén molekulával. Ennek feltétele, hogy az aktivált hidrogén a katalizátoron megőrződjön (ne kerüljön a termékelegybe) és hasznosulni tudjon a butanolképző redukálásban. Ennél sokkal valószínűbb, hogy az acetaldol képző lépések után, etanol feleslegben, a butanol képződés a krotonaldehid MPV redukálódásával folytatódik, mely reakcióban butanol és két molekula acetaldehid keletkezik. Ezáltal a katalizátor etanol dehidrogénező és hidrogén megtartó képességétől függetlenül mindig újraképződik az acetaldehid és egy butanolra vezető reakciólánc alakulhat ki.

A butadiénre vezető reakció a Guerbet reakciótól annyiban biztosan különbözik, hogy keletkezzen bárhogy, krotil-alkohol intermedier dehidratálódásnak kell lejátszódnia. A krotonaldehidet keresztül vezető reakció csak úgy képzelhető el, hogy a kétlépéses butanollá redukálódás második lépésének sebességi állandója sokkal kisebb, mint az első lépésé, a krotil-alkohol képződésé. A felületen aktiválódott krotil-alkohol komplexszel megtörténhet, hogy nem butanollá hidrogéneződik, hanem butadiénné dehidratálódik. Ahhoz, hogy butadién képződjön, a dehidratálódás sebességi állandójának sokkal nagyobbnak kell lennie, mint a krotil-alkohol butanollá hidrogéneződésnek. Itt van jelentősége a vegyes-oxid katalizátorok dehidratáló Lewis-sav funkciójának és természetesen a reakciókörülményeknek is.

Érdekes megvizsgálni a Chierigato és munkatársai [24,75] által felvázolt elképzelést is, mely szerint a C-C kapcsolódás nem a Guerbet mechanizmus szerinti, aldolkondenzációval játszódna le, hanem a katalizátor felületén adszorbeálódott etanolból képződő karbanion és a felületen aktiválódó etanol molekulák reakciójában krotil-alkohol képződés és vízkilépés közben. A butadién, elképzelésünk szerint, a krotil-alkohol intermedier dehidratálásával keletkezik (32. ábra). A mechanizmus lényege, hogy felületen lejátszódó összehangolt átalakuláshoz nem kell sem etanol dehidrogénezést követően megőrzött, aktivált hidrogén, sem MPV transzfer hidrogénezési lépés, csak etanol hidrogénvesztés és egy azt követő

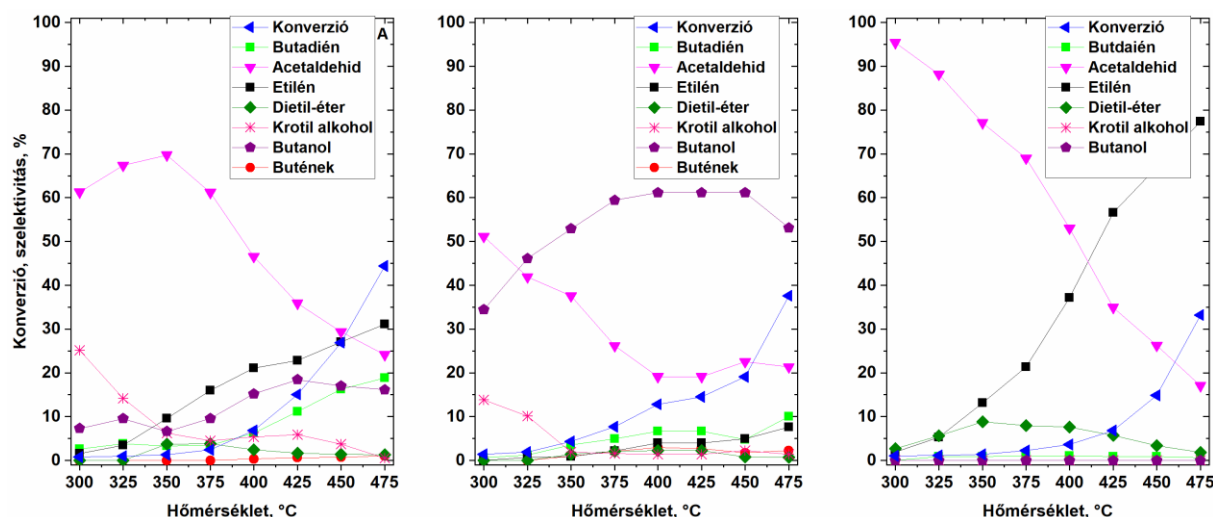
felületi etanol-acetaldehid kapcsolódás felületi krotil-alkohol intermedierré. A butadién képződéshez a krotil-alkohol dehidratálódásnak kedvezményezettnek kell lenni a butanolra vezető hidrogéneződéshez képest.



32. ábra: Feltételezett krotil-alkohol-butadién reakcióút [24].

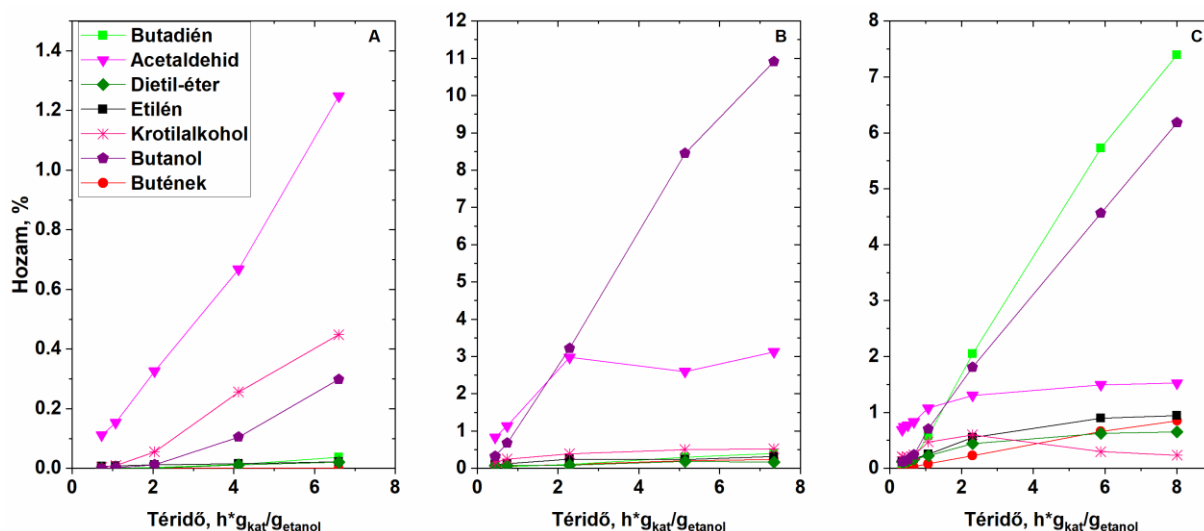
A nagy fajlagos felületű MgO alapú katalizátorokkal kapott kísérleti eredményeim a 32. ábra szerinti reakciómechanizmust támasztják alá [24,75]. A tiszta összetevők katalitikus viselkedését vizsgálva azt tapasztaltam, hogy az MgO-n az acetaldehid és a butanol a fő termékek, míg az SiO_2 -n acetaldehid képződés mellett csak az etanol dehidratálódás kap

szerepet (33C. ábra). A két MgO mintát összehasonlítva megfigyelhető, hogy a nagy fajlagos felületű MgO-n (33B. ábra) lényegesen több butanol képződik. Ez azzal magyarázható, hogy ezen a mintán több és aktívabb katalitikus hely van, mint a hőbontással nyert, szabályosabb kristályszerkezetű MgO felületén. A krotil-alkohol megjelenése a termékelegyen alacsonyabb reakcióhőmérsékletek alkalmazása mellett alátámasztani látszik, hogy ez a termék a felületen adszorbeálódott etanol és acetaldehid reakciójában képződhet. Alacsony hőmérsékleten a krotil-alkohol nem dehidratálódik butadiénné és nem redukálódik butanollá. Magasabb hőmérsékleteken egyre kisebb szelektivitással képződik krotil-alkohol. A krotil-alkohol szelektivitás csökkenésével párhuzamosan nő a butadién szelektivitás. Az is megfigyelhető, hogy az erősebb dehidratáló aktivitású, kis fajlagos felületű mintán képződik a butadién nagyobb szelektivitással és hozammal (33A. ábra).



33. ábra: Az etanol átalakítása kis felületű MgO (A), nagy felületű MgO (B) és SiO₂ (C) katalizátorokon.

A téridő függés mérések eredményei (34. ábra), azt mutatják, hogy kis téridőknél butanol és az acetaldehid a fő termékek. Nagyobb téridőknél ezek képződése visszaszorul, miközben a termékek között megjelenik a krotil-alkohol és a butadién.



34. ábra: A kis fajlagos felületű MgO-n (A), a nagy fajlagos felületű MgO-n (B) és az EH-Nf katalizátoron 350 °C-on mért téridő függések.

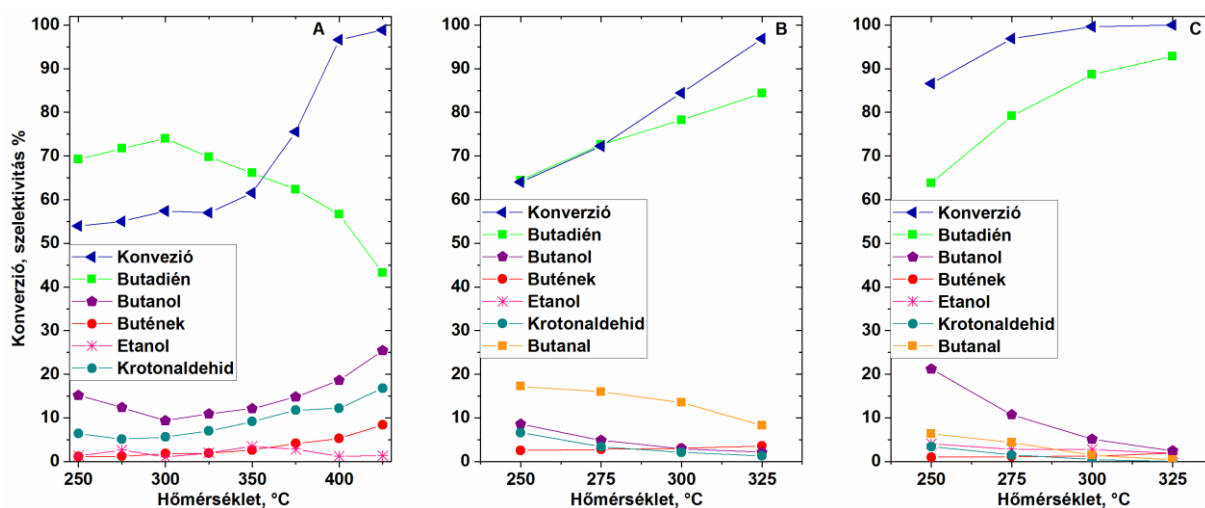
A fentebb tett kijelentések azzal magyarázhatók, hogy a nagyobb téridőknél nagyobb felületi acetaldehyd koncentrációk tudnak kialakulni, és az aldolkondenzáció mellett beindulhat a közvetlen etanol-acetaldehyd kapcsolási reakció is, a Guerbet reakció mellett pedig a C-C kapcsolási termék krotal-alkohol dehidratálódása.

Mint említettem az SiO₂ bevitelével és így az Mg-O-Si kötések kialakításával egyaránt növekedett a katalizátorok sav-bázis helyeinek száma és erőssége is. Az SiO₂-tartalmú mintáknál, egyetlen katalizátor készítménytől eltekintve, nem találtam néhány százaléknál magasabb butanol szelektivitást. A 35. ábrán a krotal-alkohol konverzióját mutatom be Talk, EL és NGy katalizátoron. Az SiO₂-tartalmú katalizátorokon már alacsony hőmérsékleten is nagy szelektivitással képződik butadién. Érdekes megfigyelni azt is, hogy a Talk és EL módszerrel előállított katalizátorokon a krotalaldehid és a butanol szelektivitása együtt változik (35A. és 35B. ábra). Ezt azzal lehet magyarázni, hogy a betáplált krotal-alkohol képes reakcióba lépni saját enol formájával a butanallal (MPV-reakció), miközben butanol, belőle pedig krotalaldehid keletkezett (3. egyenlet).



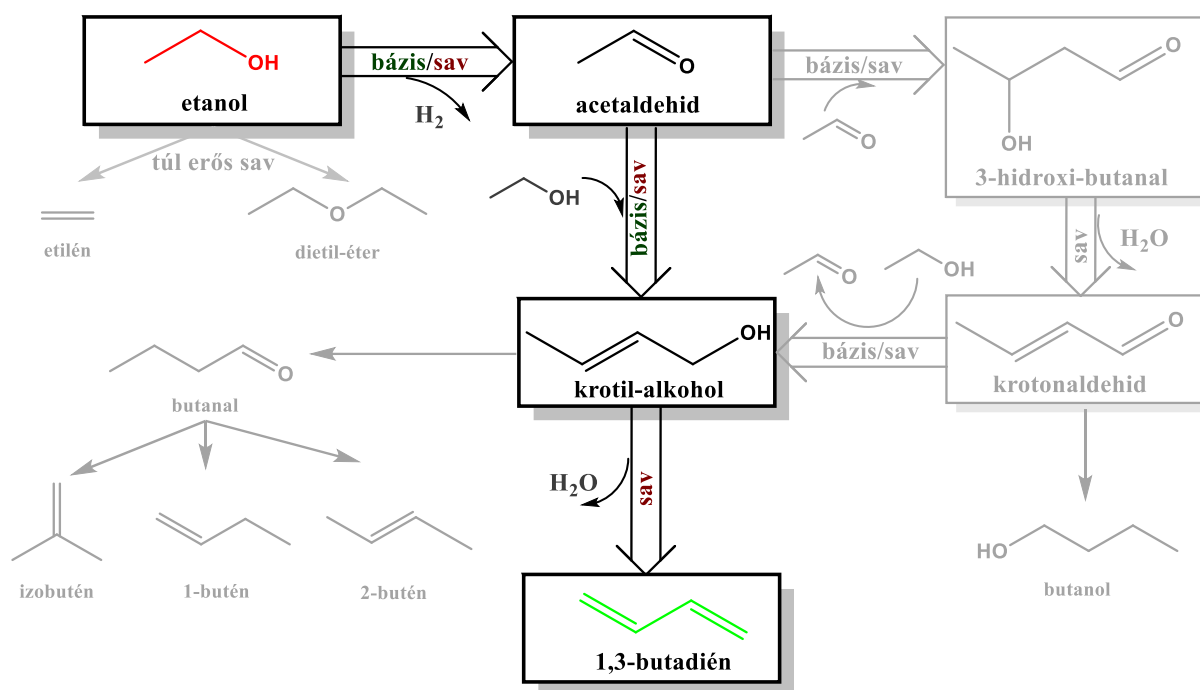
Utóbbi kísérleti eredmény azt támasztja alá, hogy a reakció intermediereként valószínűsített krotalaldehid keletkezhet a butadiénre vezető konszekutív reakcióktól független átalakulásban is. Tehát esetleges kimutatása nem perdöntő bizonyíték az aldolkondenzációs mechanizmus mellett.

Az EH-Nf katalizátorral (30B. ábra) a tiszta MgO katalizátorral kapotthoz hasonló termékeloszlást kaptam. Már alacsony hőmérsékleteken is 10% feletti butadién szelektivitásokat mértem. Ez nem meglepő, lévén, hogy ez a katalizátor savas helyeket is tartalmaz. A 34C. ábra azt mutatja, hogy rövid téridőknél a butanol, krotil-alkohol és a butadién közel azonos hozammal képződik. A téridő növelésével a krotil-alkohol képződése maximumon fut keresztül, ami arra utal, hogy ez a vegyület egy közttermék, melynek rovására képződnek a C₄ termékek, köztük a butanol és a butadién.



35. ábra: A krotil-alkohol átalakítása a Talk (A), EL (B) és NGy (C) katalizátorokon.

A fém-oxid adalékok butadién hozamokra gyakorolt pozitív hatása értelmezhető az általam előnyben részesített, közvetlen etanol-acetaldehyd kapcsolást valószínűsítő reakcióúton (36. ábra). Mint láthattuk, a fém-oxidok elősegítik a sebességhatározó etanol dehidrogénezést (6A. ábra), és ezáltal etanol feleslegben felgyorsulhat a sebességhatározó etanol-acetaldehyd kapcsolási reakció.



36. ábra: A butadién képződés eredményeim által valószínűsített reakcióútja.

7 ÖSSZEFOGLALÁS

Nincs általánosan elfogadott leírása a heterogén katalitikus ETB reakció konszekutív lépéseinek és mechanizmusának. A butadién és a melléktermékek képződésére felvázoltam egy kísérleti eredményeimmel összhangban lévő, kézenfekvő reakcióhálót. Véleményem szerint MgO-SiO_2 vegyes oxid katalizátoron etanolból dehidrogéneződéssel acetaldehid keletkezik. Az acetaldehid molekula víz és krotil-alkohol keletkezése közben közvetlenül kapcsolódik egy etanol molekulához a katalizátor felületén. A butadién a krotil-alkohol intermedier dehidratálódásával keletkezhet. Elvben aldolkondenzációval képződő krotonaldehidet keresztül is képződhet krotil-alkohol, de ezt a reakcióutat kevésbé tartom valószínűnek, mint a fent említett közvetlen kapcsolódást, mivel krotonaldehid általában nem jelent meg a termékelegyen, és a krotonaldehid etanollal vagy etanol/hidrogén keverékkel való reakciója sem eredményezett butadiént. Azonban nem tudom, hogy milyen intermedierek vannak a katalizátor felületén, és milyen felületi átalakulások mennek végbe, mielőtt egy feltételezett intermedier megjelenik, vagy nem jelenik meg a termékelegyen. A krotil-alkohol intermedier gyakran megjelent. Ha ez nem történt meg, akkor biztosan butadiénné és/vagy butanollá és butanollá hidrogéneződött olyan mértékben, hogy a termékelegyen kimutathatatlaná vált.

Nyilvánvaló, hogy az ETB reakcióhoz a katalizátornak etanol dehidrogénező, C-C kapcsolási és dehidratáló aktivitása kell legyen. A reakciót olyan katalizátorok válthatják ki, mint például az MgO-SiO_2 vegyes oxidok, amelyek Lewis-sav és Lewis-bázis aktív alakulatokat tartalmaznak. A butadiénképződés minden egymást követő reakciólépésének kiváltásához a reakcióeleggyel kölcsönhatásban kialakuló különböző aktív helyek összehangolt együttműködése szükséges. A szükséges katalitikusan aktív felületi képződmények harmóniájának megteremtése az ETB katalizátort kigondoló és elkészítő vegyész feladata. Ez a feladat nem lenne olyan nehéz, ha tudnánk, hogy mely aktív képződmények irányítják a rendkívül összetett reakciót, vagyis a reakciómechanizmus mélyebb ismeretére lehetne hagyatkozni. Ahhoz, hogy ehhez közelebb kerüljünk, vizsgálatokat végeztem a katalizátor összetétel, a katalizátor felületi jellemzői, valamint az ETB aktivitás és szelektivitás összefüggéseinek megismerésére. Különböző kémiai összetételű, szerkezetű és morfológiájú MgO-SiO_2 katalizátorokat, valamint fém-oxidokkal, nevezetesen cink-, indium- és gallium-oxiddal módosított MgO-SiO_2 katalizátorokat készítettem. Felismertem, hogy az MgO-SiO_2 katalizátorok katalitikus tulajdonságai nem csak a kémiai összetétellel, hanem textúrájuk és morfológiájuk alakításával is szabályozhatók. A

katalizátorok kémiai és katalitikus tulajdonságait megfelelő előállítási módszer kidolgozásával és alkalmazásával lehet irányítani. Ásványi talkummal megegyező összetételű MgO-SiO_2 -t nedves gyúrás és együtt lecsapás módszerekkel készítettem. Ásványi talkumot is vizsgáltam. Összefüggést kerestem a savasság, a bázikusság és az ETB aktivitás között. A legnagyobb butadiénhozamot a nedves gyúrással előállított katalizátorral kaptam. A kedvező aktivitást és szelektivitást a katalizátor gyenge savasságának és erős bázikusságának tulajdonítottam. Ez utóbbi tulajdonságot illetően rámutattam, hogy az az MgO komponens textúrájával és morfológiájával szabályozható. A nedvesen gyúrt katalizátor fém-oxiddal (ZnO , In_2O_3 vagy Ga_2O_3) történő módosításával jelentősen növelhető volt a butadién hozam. Ezt felgyorsított etanol dehidrogénezéssel értelmeztem, amely reakciólépés feltehetően meghatározta a teljes ETB folyamat sebességét. A fém-oxidos módosítás hatására a katalizátorok adszorpciós módszerrel mért savassága és bázikussága közel azonos szintre emelkedett, azonban katalitikus aktivitásuk jelentősen eltért. Ennek oka az lehet, hogy a reaktánsok és intermedierek sav-bázis tulajdonságai nagymértékben eltérnek a katalizátorfelület sav-bázis tulajdonságainak vizsgálatára használt adszorptívumok savasságától és bázikusságától. Ezenkívül figyelembe kell venni, hogy a reaktánsok és reakciótermékek kölcsönhatásba lépnek a katalizátorral, és módosítják annak felületét. Például a Lewis-bázis O^{2-} helyek reakcióba léphetnek vízzel és Brønsted-bázis OH^- csoportok keletkezhetnek. A módosított, nedvesen gyúrt katalizátorok ETB aktivitását tekintve a Zn -tartalmú katalizátornak volt a legmagasabb ETB aktivitása. Kevésbé vagy még kevésbé voltak aktívak azok a készítmények, amelyek indium- vagy galliumionokat tartalmaztak. A módosító fémkation katalitikus hatása összefüggést mutathat a módosító kation kémiai keménységével. A legpozitívabb katalitikus hatású Zn^{2+} ion puha Lewis-sav, míg az In^{3+} és Ga^{3+} ionok kemény savak. A lehetséges összefüggés megerősítése azonban további munkát igényel. Úgy gondolom, hogy a katalitikus aktivitás és a butadién szelektivitás azért nőtt meg, mert az adalékok hatására módosultak a katalizátor felület sav-bázis tulajdonságai és megváltozott a reaktánsok és reakciótermékek adszorpciós egyensúlya is.

Felismertem, hogy az ETB aktivitás és szelektivitás a katalizátor textúrájától és morfológiájától is függ. Ezek a jellemzők a kristályhibák, lépcsők, élek csúcsok és sarkok mennyiségével, azaz a koordinációsan telítetlen ionok felületi koncentrációjával és sav-bázis tulajdonságaival kapcsolatosak. Ez késztetett arra, hogy megvizsgáljam, hogy az MgO-SiO_2 katalizátor komponensek fajlagos felülete és a kationeloszlás homogenitása hogyan befolyásolja a katalitikus tulajdonságokat az ETB reakcióban. Olyan vegyes oxid katalizátorokat készítettem, amelyekben az SiO_2 komponens nagy fajlagos felületű volt,

valamint olyanokat, melyekben az MgO komponens fajlagos felülete volt nagy. Nedves gyúrással MgO-t és nagy fajlagos felületű SBA-15 anyagot egyesítettem. Templátos szintézissel is készítettem vegyes oxidot. Egy módosított SBA-15 szintézis módszert használtam Mg- és Si-alkoxid reagáltatásához. Ez utóbbi módszert együtt szintézisnek neveztem el. A nedves gyúrással előállított vegyes oxid lett a jobb ETB katalizátor. Mindkét fenti MgO-SiO₂ készítményből In₂O₃-mal módosított katalizátort is előállítottam. Ezek közül a módosított együtt szintetizált katalizátor lett az aktívabb.

Nagy fajlagos felületű magnézium-oxidot szilárd széntemplát módszerrel állítottam elő. Ezt az anyagot nedves gyúrással szilícium-dioxid komponenssel egyesítettem, vagy felületének egy részét szilícium-dioxiddal borítottam be. Egy harmadik katalizátort is előállítottam széntemplát pórusaiba bevitt Mg- és Si-alkoxidok oldatának vegyes oxiddá hidrolizálásával. A templátot ezután elégettem, hogy megkapjam az oxidkatalizátort. Referenciaként elkészítettem minden egyes katalizátor kis fajlagos felületű MgO-t tartalmazó párját. A nagy fajlagos felületű magnézium-oxidot tartalmazó katalizátor ETB-aktivitása rendre magasabb volt, mint referencia katalizátor párjáé.

Amikor a nagy fajlagos felületű magnézium-oxidot szilícium-dioxiddal egyesítettem, nagyszámú Mg-O-Si kötések és optimális savas és bázikus tulajdonságok jöttek létre a katalizátorban.

SUMMARY

There is no generally accepted description of the consecutive steps and mechanism of the heterogeneous catalytic ETB reaction. I outlined a plausible reaction network for the formation of butadiene and by-products, which network was in accordance with my experimental results. In my opinion, an acetaldehyde molecule, obtained from ethanol by dehydrogenation over an MgO-SiO₂ mixed oxide catalyst, links directly to an ethanol molecule on the catalyst surface giving water and crotyl alcohol. Butadiene is obtained by the dehydration of the crotyl alcohol intermediate. I considered that the reaction route of crotyl alcohol formation through crotonaldehyde, formed via aldol condensation, was less likely than the above-mentioned direct coupling, because crotonaldehyde usually did not appear in the product mixture and its reaction with ethanol or ethanol/hydrogen mixture did not provide butadiene. However, we cannot really know what kind of intermediates are on the catalyst surface and what surface transformations proceed before a putative intermediate appears or does not appear in the product mixture. Nevertheless, the crotyl alcohol intermediate often appeared in the product mixture. When it did not, it must have been dehydrated to butadiene and/or hydrogenated to butanal and butanol in such an extent that it became undetectable among the products. Obviously, for the ETB reaction the catalyst is required to have ethanol dehydrogenation, C-C coupling, and dehydrating activity. The reaction can be triggered by catalysts, like the MgO-SiO₂, containing Lewis-acid and Lewis-base active sites. For initiating all the consecutive reaction steps of butadiene formation concerted cooperation of different active sites, which are formed in interaction with the reaction mixture, is necessary.

The chemist, who designs and prepares ETB catalyst, is in the position to establish the harmony of the needed catalytically active surface formations. This task would be a less difficult if it was known, which active formations steer the extremely complex reaction, i.e., if it was possible to rely on a deeper understanding of the reaction mechanism. To get closer to this I continued studies to learn about the relationships of catalyst formulation, catalyst surface characteristics, and ETB activity and selectivity.

I prepared MgO-SiO₂ catalysts, having different chemical composition, texture, and morphology, as well as, MgO-SiO₂ catalysts modified by metal oxides, namely zinc, indium and gallium oxides. I recognized that the catalytic properties of MgO-SiO₂ catalysts can be controlled not only by the chemical composition, but also by shaping its texture and morphology. The chemical and catalytic properties of catalysts can be directed by developing suitable method for their preparation. I made MgO-SiO₂ having the same composition as

mineral talc using wet kneading and co-precipitation methods. I also examined a mineral talc. I looked for correlation between acidity, basicity, and ETB activity. The highest butadiene yields were obtained using the catalyst, produced by wet kneading. I attributed its favourable activity and selectivity to its weak acidity and strong basicity. Regarding the latter feature, I showed that it can be controlled by the texture and morphology of the MgO component.

By modifying the wet-kneaded catalyst with a metal oxide (ZnO, In₂O₃, or Ga₂O₃) it was possible to significantly increase the butadiene yield. I interpreted this by accelerated ethanol dehydrogenation, which reaction determined most probably the rate of the consecutive ETB process. As a result of the metal oxide modification, the acidity and basicity of the catalysts, measured by adsorption method, increased to about the same level, however their catalytic activity was significantly different. This can be because the acid-base properties of the reactants and intermediates are much different from the acidity and basicity of the adsorptives, used for testing the acid-base properties of the catalyst surface. Moreover, it must be considered that the reactants and reaction products interact with the catalyst and modifies its surface. For instance, Lewis base O²⁻ sites can react with water and generate Brønsted base OH⁻ sites. Regarding the ETB activity of the modified wet-kneaded catalysts the Zn-containing catalyst had the highest ETB activity. Less or even less active were those preparations that contained indium or gallium ions. The catalytic effect of the modifying metal cation shows correlation with the chemical hardness of the cation. The Zn²⁺ ion, having the most positive catalytic effect, is a soft Lewis acid, whereas the In³⁺ and Ga³⁺ ions are hard acids. However, verification of this finding requires further work. It was argued that the catalytic activity and the butadiene selectivity could be increased by modifying the acid-base properties of the catalyst surface, and also by changing the adsorption equilibria of the reactants and products.

I realized that the ETB activity and selectivity also depend on the texture and morphology of the catalyst. These characteristics are related to the amount of crystal defects, steps, edges, peaks, and corners, i.e., the surface concentration of coordinatively unsaturated ions and their acid-base properties. This realization prompted me to investigate how the specific surface area (SSA) of the MgO-SiO₂ catalyst components and the homogeneity of the cation distribution influence the catalytic properties of the ETB catalyst. I prepared mixed oxide catalysts wherein the SiO₂ component was of high SSA, and also catalysts, containing high SSA MgO.

I combined MgO and SBA-15 by wet kneading and by a modified synthesis method of SBA-15, using mixed Mg and Si-alkoxide solution. Latter method is referred to as co-

synthesis. The mixed oxide produced by wet kneading became the better ETB catalyst. Catalysts, modified by In_2O_3 were prepared from both of these MgO-SiO_2 preparations. The modified co-synthesized catalyst was the more active.

Magnesia, having high SSA was prepared using the solid carbon template method. I combined this material with a silica component by wet kneading, or by coating a fraction of its surface by silica. I prepared also a third catalyst by hydrolyzing a solution of Mg and Si alkoxides in the pores of the carbon template into a mixed oxide. The template was burned then to extract the oxide catalyst. For reference, I prepared the corresponding pair of each catalyst containing low SSA MgO. The ETB activity of the catalysts containing high-SSA magnesia was always higher than that of the corresponding reference catalysts.

When high-SSA MgO was combined with silica, large number of Mg-O-Si bonds and optimal acidic and basic properties were generated in the catalyst structure.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Hálás vagyok *Dr. Halász Jánosnak* egykori szeretett egyetemi tanáromnak, aki a kémiaért és a környezetvédelemért való elhivatottságával és rajongásával ösztönzött és irányított a tudományos pálya felé. Köszönöm tanár úr, hogy emberileg és szakmailag is mind végig példát mutatott nekem.

Szerencsésnek tartom magam, hogy a kutatómunkámat a Természettudományi Kutatóközpontban a legnagyobb szakemberek között tölthettem. Külön köszönettel tartozom a kollégáimnak *Fekete Miklósnak*, *Dr. Lónyi Ferencnek*, *Dr. Mihályi Magdolnának*, *Dr. Novodárszki Gyulának*, *Dr. Solt Hannának*, *Dr. Szegedi Ágnesnek*, *Dr. Vikár Annának* és *W. Farkas Ágnesnek*, akik nélkül ez a munka nem jöhetett volna létre. Legnagyobb hálával tartozom koordinátoraimnak, *Dr. Barthos Róbertnek* és a csoport vezetőjének *Prof. Valyon Józsefnek* a támogatásukért és a közreműködésükért.

Köszönettel tartozom *Dr. May Zoltánnak* az ICP-OES mérésekért, *Dr. Pásztai Zoltánnak*, hogy bevezetett az XPS mérések világába, *Dr. Domján Attilának*, hogy az NMR mérésekkel közelebb juttatott a katalizátorok szerkezetének megértéséhez, *Dr. Fogarassy Zsoltnak*, hogy lehetővé tette a TEM felvételek elkészítését, valamint *Dr. Varga Tamásnak* és *Szenti Imrének*, akik megtanítottak a TEM és SEM-EDX mikroszkópok használatára.

Végezetül hálásan köszönöm nővéremnek *Vinczéné Szabó Dorottyanak*, aki eltérő szakmabeli érdeklődése és képzettsége ellenére eddigi tudományos munkámat lelkes érdeklődéssel mind végig követte és szeretettel ösztönözte.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] E. V. Makshina, M. Dusselier, W. Janssens, J. Degreève, P.A. Jacobs, B.F. Sels, Review of old chemistry and new catalytic advances in the on-purpose synthesis of butadiene, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 7917–7953. doi:10.1039/c4cs00105b.
- [2] W. Klaus, H.-J. Arpe, *Ipari Szerves Kémia*, Nemzeti Tankönyvkiadó, 1994.
- [3] W.C. White, Butadiene production process overview, *Chem. Biol. Interact.* 166 (2007) 10–14. doi:10.1016/j.cbi.2007.01.009.
- [4] F.T. Last, *Ecosystems of the World (Tree Crop Ecosystems)*, in: F.T. Last (Ed.), *Ecosyst. World*, Vol 19, Elsevier Science, Amsterdam, 2001: pp. 379–407.
- [5] P.M. Priyadarshan, *Biology of Hevea Rubber*, Springer International Publishing, Cham, 2017. doi:10.1007/978-3-319-54506-6.
- [6] J.B. Van Beilen, Y. Poirier, Production of renewable polymers from crop plants, *Plant J.* 54 (2008) 684–701. doi:10.1111/j.1365-313X.2008.03431.x.
- [7] L. Ortega, S. Cervený, C. Sill, N.A. Isitman, A.L. Rodriguez-Garraza, M. Meyer, S. Westermann, G.A. Schwartz, The effect of vulcanization additives on the dielectric response of styrene-butadiene rubber compounds, *Polymer (Guildf.)* 172 (2019) 205–212. doi:10.1016/j.polymer.2019.03.073.
- [8] S.L. Kahn, J.O. Podjasek, V.A. Dimitropoulos, C.W. Brown, Natural rubber latex allergy, *Disease-a-Month*. 62 (2016) 5–17. doi:10.1016/j.disamonth.2015.11.002.
- [9] A. Pontén, N. Hamnerius, M. Bruze, C. Hansson, C. Persson, C. Svedman, K. Thörneby Andersson, O. Bergendorff, Occupational allergic contact dermatitis caused by sterile non-latex protective gloves: Clinical investigation and chemical analyses, *Contact Dermatitis*. 68 (2013) 103–110. doi:10.1111/cod.12010.
- [10] L.Y. Cao, J.S. Taylor, A. Sood, D. Murray, P.D. Siegel, Allergic Contact Dermatitis to Synthetic Rubber Gloves, *Arch. Dermatol.* 146 (2010) 1001–1007. doi:10.1001/archdermatol.2010.219.
- [11] V.N. Ipatieff, To the question of the decomposition of ethyl alcohol due to various catalysts, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.* 35 (1903) 449–452.
- [12] O.G. Filippov, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.* 42 (1910) 364–365.
- [13] J. Ostromisslenski, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.* 47 (1915) 1472–1506.
- [14] S. V. Lebedev, *J. Gen. Chim.* 3 (1933) 698–708.
- [15] J. Halász, H. István, I. Kiricsi, *Környezetvédelmi technológia*, JATE Press, Szeged, 2012.
- [16] I. Bin Samsudin, H. Zhang, S. Jaenicke, G. Chuah, Recent Advances in Catalysts for the Conversion of Ethanol to Butadiene, *Chem. Asian J.* 15 (2020) 4199–4214. doi:10.1002/asia.202001023.

- [17] A.C. Council, Butadiene Product Stewardship Guidance Manual, (n.d.). <https://www.americanchemistry.com/industry-groups/olefins/resources/butadiene-product-stewardship-guidance-manual> (accessed October 26, 2022).
- [18] C. Angelici, B.M. Weckhuysen, P.C.A. Bruijninx, Chemocatalytic Conversion of Ethanol into Butadiene and Other Bulk Chemicals, *ChemSusChem*. 6 (2013) 1595–1614. doi:10.1002/cssc.201300214.
- [19] J.G. Speight, Petrochemicals, in: *Handb. Ind. Hydrocarb. Process.*, Elsevier, 2020: pp. 511–552. doi:10.1016/B978-0-12-809923-0.00012-6.
- [20] A. Kostyniuk, D. Bajec, B. Likozar, One-step synthesis of ethanol from glycerol in a gas phase packed bed reactor over hierarchical alkali-treated zeolite catalyst materials, *Green Chem*. 22 (2020) 753–765. doi:10.1039/C9GC03262B.
- [21] The Michelin Group, Universal registration Document, (2019).
- [22] M.Y. O. M. Kagan, M. Y. Lyubarskii, G. D. Podurovskaya, G.D.L. and O.M.P. Kagan, Hydrocarbons, *Izv. Akad. Nauk SSSR , Ser. Khim. Nauk.* (1947) 173–178.
- [23] W.J. Toussaint, J.T. Dunn, D.R. Jackson, Production of Butadiene from Alcohol, *Ind. Eng. Chem.* 39 (1947) 120–125. doi:10.1021/ie50446a010.
- [24] A. Chieragato, J. Velasquez Ochoa, C. Bandinelli, G. Fornasari, F. Cavani, M. Mella, On the Chemistry of Ethanol on Basic Oxides: Revising Mechanisms and Intermediates in the Lebedev and Guerbet reactions, *ChemSusChem*. 8 (2015) 377–388. doi:10.1002/cssc.201402632.
- [25] R. Ohnishi, T. Akimoto, K. Tanabe, Pronounced catalytic activity and selectivity of MgO-SiO₂-Na₂O for synthesis of buta-1,3-diene from ethanol, *J. Chem. Soc. Commun.* 70 (1985) 1613–1614. doi:10.1039/C39850001613.
- [26] S. Kvisle, A. Agüero, R.P.A. Sneed, Transformation of ethanol into 1,3-butadiene over magnesium oxide/silica catalysts, *Appl. Catal.* 43 (1988) 117–131. doi:10.1016/S0166-9834(00)80905-7.
- [27] H. Niiyama, S. Morii, E. Echigoya, Butadiene Formation from Ethanol over Silica-Magnesia Catalysts, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* (1972). doi:10.1246/bcsj.45.655.
- [28] S.K. Bhattacharyya, B.N. Avasthi, One-Step Catalytic Conversion of Ethanol to Butadiene in a Fluidized Bed, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 2 (1963) 45–51. doi:10.1021/i260005a010.
- [29] B.B. Corson, H.E. Jones, C.E. Welling, J.A. Hinckley, E.E. Stahly, Butadiene from Ethyl Alcohol. Catalysis in the One-and Two-Stop Processes., *Ind. Eng. Chem.* 42 (1950) 359–373. doi:10.1021/ie50482a039.
- [30] Y. Kitayama, M. Satoh, T. Kodama, Preparation of large surface area nickel magnesium silicate and its catalytic activity for conversion of ethanol into buta-1,3-diene, *Catal. Lett.* 36 (1996) 95–97. doi:10.1007/bf00807211.
- [31] Y. Kitayama, A. Michishita, Catalytic activity of fibrous clay mineral sepiolite for

- butadiene formation from ethanol, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* c (1981) 401. doi:10.1039/c39810000401.
- [32] C. Angelici, M.E.Z. Velthoen, B.M. Weckhuysen, P.C.A. Bruijnincx, Effect of Preparation Method and CuO Promotion in the Conversion of Ethanol into 1,3-Butadiene over SiO₂–MgO Catalysts, *ChemSusChem*. 7 (2014) 2505–2515. doi:10.1002/cssc.201402361.
- [33] C. Angelici, M.E.Z. Velthoen, B.M. Weckhuysen, P.C.A. Bruijnincx, Influence of acid–base properties on the Lebedev ethanol-to-butadiene process catalyzed by SiO₂–MgO materials, *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 2869–2879. doi:10.1039/C5CY00200A.
- [34] M. Zhang, M. Gao, J. Chen, Y. Yu, Study on key step of 1,3-butadiene formation from ethanol on MgO/SiO₂, *RSC Adv.* 5 (2015) 25959–25966. doi:10.1039/C4RA17070A.
- [35] K. Shimizu, K. Sugino, K. Sawabe, A. Satsuma, Oxidant-Free Dehydrogenation of Alcohols Heterogeneously Catalyzed by Cooperation of Silver Clusters and Acid-Base Sites on Alumina, *Chem. Eur. J.* 15 (2009) 2341–2351. doi:10.1002/chem.200802222.
- [36] S. Li, Y. Men, J. Wang, S. Liu, X. Wang, F. Ji, S. Chai, Q. Song, Morphological control of inverted MgO–SiO₂ composite catalysts for efficient conversion of ethanol to 1,3-butadiene, *Appl. Catal. A Gen.* 577 (2019) 1–9. doi:10.1016/j.apcata.2019.03.007.
- [37] C. Angelici, M.E.Z. Velthoen, B.M. Weckhuysen, P.C.A. Bruijnincx, Effect of Preparation Method and CuO Promotion in the Conversion of Ethanol into 1,3-Butadiene over SiO₂–MgO Catalysts, *ChemSusChem*. 7 (2014) 2505–2515. doi:10.1002/cssc.201402361.
- [38] C. Angelici, F. Meirer, A.M.J. van der Eerden, H.L. Schaink, A. Goryachev, J.P. Hofmann, E.J.M. Hensen, B.M. Weckhuysen, P.C.A. Bruijnincx, Ex Situ and Operando Studies on the Role of Copper in Cu-Promoted SiO₂ –MgO Catalysts for the Lebedev Ethanol-to-Butadiene Process, *ACS Catal.* 5 (2015) 6005–6015. doi:10.1021/acscatal.5b00755.
- [39] J.V. Ochoa, A. Malmusi, C. Recchi, F. Cavani, Understanding the Role of Gallium as a Promoter of Magnesium Silicate Catalysts for the Conversion of Ethanol into Butadiene, *ChemCatChem*. 9 (2017) 2128–2135. doi:10.1002/cctc.201601630.
- [40] P. Tu, B. Xue, Y. Tong, J. Zhou, Y. He, Y. Cheng, J. Ni, X. Li, Effect of Doping Metal Oxide in ZnO/SBA-15 on Its Acid-Base Properties and Performance in Ethanol-to-Butadiene Process, *ChemistrySelect*. 5 (2020) 7258–7266. doi:10.1002/slct.202000637.
- [41] X. Wang, Y. Men, J. Wang, S. Liu, Q. Song, M. Yang, The influence of zinc loadings on the selectivity control of bio-ethanol transformation over MgO–SiO₂ catalysts, *Appl. Catal. A Gen.* 598 (2020) 117565. doi:10.1016/j.apcata.2020.117565.
- [42] O. V. Larina, P.I. Kyriienko, S.O. Soloviev, Ethanol Conversion to 1,3-Butadiene on ZnO/MgO–SiO₂ Catalysts: Effect of ZnO Content and MgO:SiO₂ Ratio, *Catal. Lett.* (2015). doi:10.1007/s10562-015-1509-4.
- [43] Y. Sekiguchi, S. Akiyama, W. Urakawa, T.R. Koyama, A. Miyaji, K. Motokura, T. Baba, One-step catalytic conversion of ethanol into 1,3-butadiene using zinc-

- containing talc, *Catal. Commun.* 68 (2015) 20–24. doi:10.1016/j.catcom.2015.04.023.
- [44] H.T. Abdulrazzaq, A. Rahmani Chokanlu, B.G. Frederick, T.J. Schwartz, Reaction Kinetics Analysis of Ethanol Dehydrogenation Catalyzed by MgO–SiO₂, *ACS Catal.* 10 (2020) 6318–6331. doi:10.1021/acscatal.0c00811.
- [45] V.L. Dagle, M.D. Flake, T.L. Lemmon, J.S. Lopez, L. Kovarik, R.A. Dagle, Effect of the SiO₂ support on the catalytic performance of Ag/ZrO₂/SiO₂ catalysts for the single-bed production of butadiene from ethanol, *Appl. Catal. B Environ.* 236 (2018) 576–587. doi:10.1016/j.apcatb.2018.05.055.
- [46] O. V. Larina, N.D. Shcherban, P.I. Kyriienko, I.M. Remezovskyi, P.S. Yaremov, I. Khalakhan, G. Mali, S.O. Soloviev, S.M. Orlyk, S. Dzwigaj, Design of Effective Catalysts Based on ZnLaZrSi Oxide Systems for Obtaining 1,3-Butadiene from Aqueous Ethanol, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 8 (2020) 16600–16611. doi:10.1021/acssuschemeng.0c05925.
- [47] K. Wang, X. Peng, X. Gao, Y. Araki, H. Zhao, J. Liang, L. Xiao, J. Chen, G. Liu, J. Wu, G. Yang, N. Tsubaki, Insights into the synergistic effect of active centers over ZnMg/SBA-15 catalysts in direct synthesis of butadiene from ethanol, *React. Chem. Eng.* 6 (2021) 548–558. doi:10.1039/D0RE00449A.
- [48] P.I. Kyriienko, O. V. Larina, N.D. Scherban, I.M. Remezovskyi, L.M. Alekseenko, P.S. Yaremov, S.O. Soloviev, S.M. Orlyk, Catalytic Properties of ZnLaZrSi-Oxide Systems in the Process of Obtaining 1,3-Butadiene from Ethanol–Aqueous Mixtures, *Theor. Exp. Chem.* 56 (2020) 329–337. doi:10.1007/s11237-020-09662-2.
- [49] S.A. Akhade, A. Winkelman, V. Lebarbier Dagle, L. Kovarik, S.F. Yuk, M.-S. Lee, J. Zhang, A.B. Padmaperuma, R.A. Dagle, V.-A. Glezakou, Y. Wang, R. Rousseau, Influence of Ag metal dispersion on the thermal conversion of ethanol to butadiene over Ag-ZrO₂/SiO₂ catalysts, *J. Catal.* 386 (2020) 30–38. doi:10.1016/j.jcat.2020.03.030.
- [50] F. Lin, V.L. Dagle, A.D. Winkelman, M. Engelhard, L. Kovarik, Y. Wang, Y. Wang, R. Dagle, H. Wang, Understanding the Deactivation of Ag–ZrO₂ /SiO₂ Catalysts for the Single-step Conversion of Ethanol to Butenes, *ChemCatChem.* 13 (2021) 999–1008. doi:10.1002/cctc.202001488.
- [51] W. Janssens, E. V. Makshina, P. Vanelderen, F. De Clippel, K. Houthoofd, S. Kerkhofs, J.A. Martens, P.A. Jacobs, B.F. Sels, Ternary Ag/MgO–SiO₂ catalysts for the conversion of ethanol into butadiene, *ChemSusChem.* 8 (2015) 994–1008. doi:10.1002/cssc.201402894.
- [52] G. Pomalaza, G. Vofo, M. Capron, F. Dumeignil, ZnTa-TUD-1 as an easily prepared, highly efficient catalyst for the selective conversion of ethanol to 1,3-butadiene, *Green Chem.* 20 (2018) 3203–3209. doi:10.1039/C8GC01211C.
- [53] G. Pomalaza, P. Simon, A. Addad, M. Capron, F. Dumeignil, Properties and activity of Zn–Ta-TUD-1 in the Lebedev process, *Green Chem.* 22 (2020) 2558–2574. doi:10.1039/D0GC00103A.
- [54] G. Pomalaza, M. Capron, F. Dumeignil, Improving the synthesis of Zn-Ta-TUD-1 for

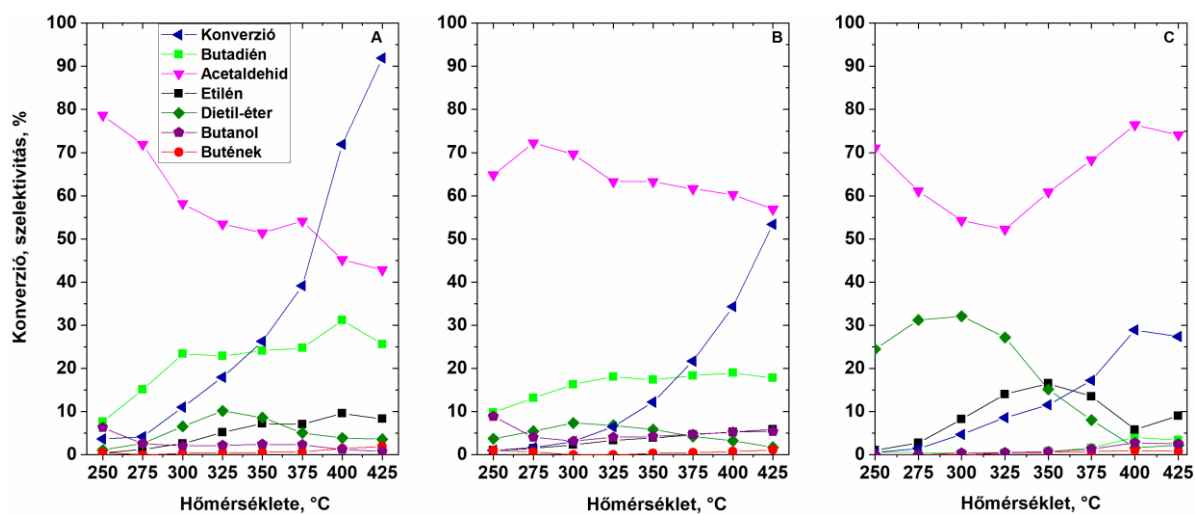
- the Lebedev process using the Design of Experiments methodology, *Appl. Catal. A Gen.* 591 (2020) 117386. doi:10.1016/j.apcata.2019.117386.
- [55] K. Wang, L. Guo, W. Gao, B. Zhang, H. Zhao, J. Liang, N. Liu, Y. He, P. Zhang, G. Yang, N. Tsubaki, One-Pot Hydrothermal Synthesis of Multifunctional ZnZrTUD-1 Catalysts for Highly Efficient Direct Synthesis of Butadiene from Ethanol, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 9 (2021) 10569–10578. doi:10.1021/acssuschemeng.1c02630.
- [56] A. Klein, R. Palkovits, Influence of structural parameters on the conversion of ethanol into 1,3-butadiene using mesoporous zeolites, *Catal. Commun.* 91 (2017) 72–75. doi:10.1016/j.catcom.2016.12.009.
- [57] V.L. Sushkevich, D. Palagin, I.I. Ivanova, With Open Arms: Open Sites of ZrBEA Zeolite Facilitate Selective Synthesis of Butadiene from Ethanol, *ACS Catal.* 5 (2015) 4833–4836. doi:10.1021/acscatal.5b01024.
- [58] A. Klein, K. Keisers, R. Palkovits, Formation of 1,3-butadiene from ethanol in a two-step process using modified zeolite- β catalysts, *Appl. Catal. A Gen.* 514 (2016) 192–202. doi:10.1016/j.apcata.2016.01.026.
- [59] V.L. Sushkevich, I.I. Ivanova, Ag-Promoted ZrBEA Zeolites Obtained by Post-Synthetic Modification for Conversion of Ethanol to Butadiene, *ChemSusChem.* 9 (2016) 2216–2225. doi:10.1002/cssc.201600572.
- [60] P.I. Kyriienko, O. V. Larina, S.O. Soloviev, S.M. Orlyk, C. Calers, S. Dzwigaj, Ethanol Conversion into 1,3-Butadiene by the Lebedev Method over MTaSiBEA Zeolites (M = Ag, Cu, Zn), *ACS Sustain. Chem. Eng.* 5 (2017) 2075–2083. doi:10.1021/acssuschemeng.6b01728.
- [61] L. Qi, Y. Zhang, M.A. Conrad, C.K. Russell, J. Miller, A.T. Bell, Ethanol Conversion to Butadiene over Isolated Zinc and Yttrium Sites Grafted onto Dealuminated Beta Zeolite, *J. Am. Chem. Soc.* 142 (2020) 14674–14687. doi:10.1021/jacs.0c06906.
- [62] X. Huang, Y. Men, J. Wang, W. An, Y. Wang, Highly active and selective binary MgO–SiO₂ catalysts for the production of 1,3-butadiene from ethanol, *Catal. Sci. Technol.* 7 (2017) 168–180. doi:10.1039/C6CY02091G.
- [63] W. Reschetilowski, M. Hauser, F. Alscher, M. Klauck, G. Kalies, Studies on the Binary MgO/SiO₂ Mixed Oxide Catalysts for the Conversion of Ethanol to 1,3-Butadiene, *Catalysts.* 10 (2020) 854. doi:10.3390/catal10080854.
- [64] S. Jarczewski, M. Drozdek, P. Michorczyk, C. Cuadrado-Collados, J. Gandara-Loe, J. Silvestre-Albero, L. Lityńska-Dobrzyńska, P. Kuśtrowski, On the catalytic role of superficial VO_x species and coke deposited on mesoporous MgO replica in oxidative dehydrogenation of ethylbenzene, *Appl. Surf. Sci.* 504 (2020) 144336. doi:10.1016/j.apsusc.2019.144336.
- [65] H. Tamon, H. Ishizaka, Influence of gelation temperature and catalysts on the mesoporous structure of resorcinol-formaldehyde aerogels, *J. Colloid Interface Sci.* 223 (2000) 305–307. doi:10.1006/jcis.1999.6640.
- [66] W.-C. Li, A.-H. Lu, C. Weidenthaler, F. Schüth, Hard-Templating Pathway To Create

- Mesoporous Magnesium Oxide, *Chem. Mater.* 16 (2004) 5676–5681. doi:10.1021/cm048759n.
- [67] M. Yoshimune, T. Yamamoto, M. Nakaiwa, K. Haraya, Preparation of highly mesoporous carbon membranes via a sol–gel process using resorcinol and formaldehyde, *Carbon N. Y.* 46 (2008) 1031–1036. doi:10.1016/j.carbon.2008.03.007.
- [68] K.Z. Gaca, J. Sefcik, Mechanism and kinetics of nanostructure evolution during early stages of resorcinol–formaldehyde polymerisation, *J. Colloid Interface Sci.* 406 (2013) 51–59. doi:10.1016/j.jcis.2013.05.062.
- [69] S. Purwajanti, H. Zhang, X. Huang, H. Song, Y. Yang, J. Zhang, Y. Niu, A.K. Meka, O. Noonan, C. Yu, Mesoporous Magnesium Oxide Hollow Spheres as Superior Arsenite Adsorbent: Synthesis and Adsorption Behavior, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 8 (2016) 25306–25312. doi:10.1021/acsami.6b08322.
- [70] G. Onyestyák, Outstanding efficiency of indium in bimetallic catalysts for hydroconversion of bioacids to bioalcohols, *Catal. Commun.* 38 (2013) 50–53. doi:10.1016/j.catcom.2013.04.018.
- [71] G. Onyestyák, S. Harnos, C.A. Badari, E. Drotár, S. Klébert, D. Kalló, Acetic acid hydroconversion over mono- and bimetallic indium doped catalysts supported on alumina and silicas of various textures, *Open Chem.* 13 (2015) 517–527. doi:10.1515/chem-2015-0060.
- [72] R. Barthos, A. Hegyessy, S. Klébert, J. Valyon, Vanadium dispersion and catalytic activity of Pd/VO_x/SBA-15 catalysts in the Wacker oxidation of ethylene, *Microporous Mesoporous Mater.* 207 (2015) 1–8. doi:10.1016/j.micromeso.2014.12.038.
- [73] M. Mohai, XPS MultiQuant: multimodel XPS quantification software, *Surf. Interface Anal.* 36 (2004) 828–832. doi:10.1002/sia.1775.
- [74] X. Huang, Y. Men, J. Wang, W. An, Y. Wang, Highly active and selective binary MgO–SiO₂ catalysts for the production of 1,3-butadiene from ethanol, *Catal. Sci. Technol.* 7 (2017) 168–180. doi:10.1039/C6CY02091G.
- [75] J.V. Ochoa, C. Bandinelli, O. Vozniuk, A. Chiericato, A. Malmusi, C. Recchi, F. Cavani, An analysis of the chemical, physical and reactivity features of MgO–SiO₂ catalysts for butadiene synthesis with the Lebedev process, *Green Chem.* 18 (2016) 1653–1663. doi:10.1039/C5GC02194D.
- [76] S. Shylesh, A.A. Gokhale, C.D. Scown, D. Kim, C.R. Ho, A.T. Bell, From Sugars to Wheels: The Conversion of Ethanol to 1,3-Butadiene over Metal-Promoted Magnesia-Silicate Catalysts, *ChemSusChem.* 9 (2016) 1462–1472. doi:10.1002/cssc.201600195.
- [77] Y. Hayashi, S. Akiyama, A. Miyaji, Y. Sekiguchi, Y. Sakamoto, A. Shiga, T. Koyama, K. Motokura, T. Baba, Experimental and computational studies of the roles of MgO and Zn in talc for the selective formation of 1,3-butadiene in the conversion of ethanol, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 25191–25209. doi:10.1039/C6CP04171J.
- [78] M. Lewandowski, G.S. Babu, M. Vezzoli, M.D. Jones, R.E. Owen, D. Mattia, P.

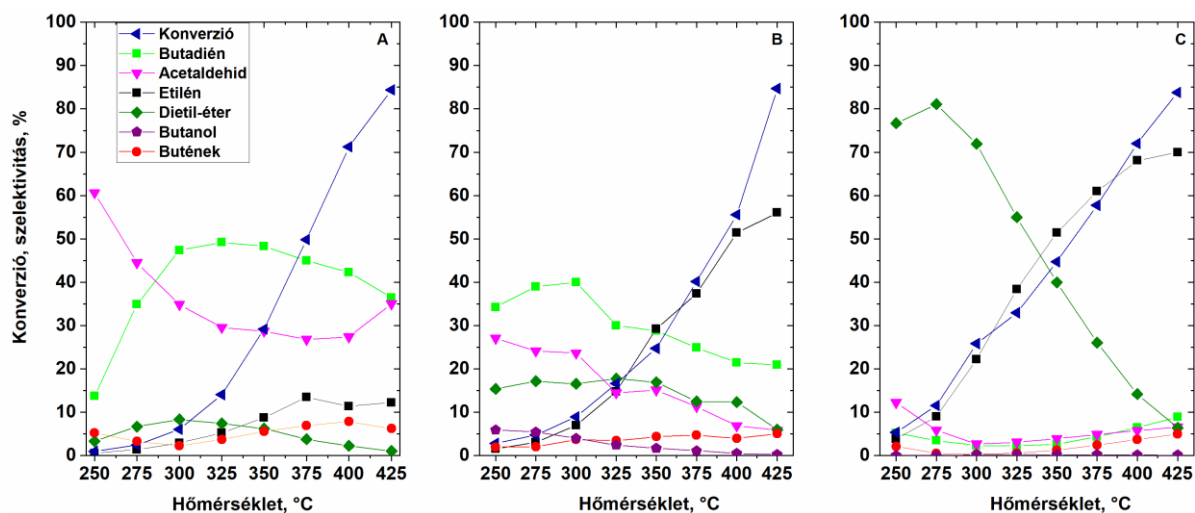
- Plucinski, E. Mikolajska, A. Ochendusko, D.C. Apperley, Investigations into the conversion of ethanol to 1,3-butadiene using MgO:SiO₂ supported catalysts, *Catal. Commun.* 49 (2014) 25–28. doi:10.1016/j.catcom.2014.02.003.
- [79] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems, in: *Handb. Heterog. Catal.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2008: pp. 515–531. doi:10.1002/9783527610044.hetcat0065.
- [80] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, P. Llewellyn, G. Maurin, *Adsorption by Powders and Porous Solids*, Elsevier, 2014. doi:10.1016/C2010-0-66232-8.
- [81] L. Wang, A. Lu, C. Wang, X. Zheng, D. Zhao, R. Liu, Nano-fibriform production of silica from natural chrysotile, *J. Colloid Interface Sci.* 295 (2006) 436–439. doi:10.1016/j.jcis.2005.08.055.
- [82] J.H. Kwak, J.Z. Hu, R.V.F. Turcu, K.M. Rosso, E.S. Ilton, C. Wang, J.A. Sears, M.H. Engelhard, A.R. Felmy, D.W. Hoyt, The role of H₂O in the carbonation of forsterite in supercritical CO₂, *Int. J. Greenh. Gas Control.* 5 (2011) 1081–1092. doi:10.1016/j.ijggc.2011.05.013.
- [83] Q. Zhu, B. Wang, T. Tan, Conversion of Ethanol and Acetaldehyde to Butadiene over MgO–SiO₂ Catalysts: Effect of Reaction Parameters and Interaction between MgO and SiO₂ on Catalytic Performance, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 5 (2017) 722–733. doi:10.1021/acssuschemeng.6b02060.
- [84] S. Khabtou, T. Chevreau, J.C. Lavalley, Quantitative infrared study of the distinct acidic hydroxyl groups contained in modified Y zeolites, *Microporous Mater.* 3 (1994) 133–148. doi:10.1016/0927-6513(94)00015-8.
- [85] C.A. Emeis, Determination of Integrated Molar Extinction Coefficients for Infrared Absorption Bands of Pyridine Adsorbed on Solid Acid Catalysts, *J. Catal.* 141 (1993) 347–354. doi:10.1006/jcat.1993.1145.
- [86] E.A. Paukshtis, N.S. Kotsarenko, L.G. Karakchiev, Investigation of proton-acceptor properties of oxide surfaces by IR spectroscopy of hydrogen-bonded complexes, *React. Kinet. Catal. Lett.* 12 (1979) 315–319. doi:10.1007/BF02064262.
- [87] G. Pacchioni, H. Freund, Electron Transfer at Oxide Surfaces. The MgO Paradigm: from Defects to Ultrathin Films, *Chem. Rev.* 113 (2013) 4035–4072. doi:10.1021/cr3002017.
- [88] M. CLIMENT, Increasing the basicity and catalytic activity of hydrotalcites by different synthesis procedures, *J. Catal.* 225 (2004) 316–326. doi:10.1016/j.jcat.2004.04.027.
- [89] H. Zhang, M.Y.S. Ibrahim, D.W. Flaherty, Aldol condensation among acetaldehyde and ethanol reactants on TiO₂: Experimental evidence for the kinetically relevant nucleophilic attack of enolates, *J. Catal.* 361 (2018) 290–302. doi:10.1016/j.jcat.2018.02.030.
- [90] R.G. Pearson, Absolute electronegativity and absolute hardness of Lewis acids and

- bases, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 6801–6806. doi:10.1021/ja00310a009.
- [91] R.G. Pearson, *Chemical Hardness*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2005. doi:10.1002/3527606173.

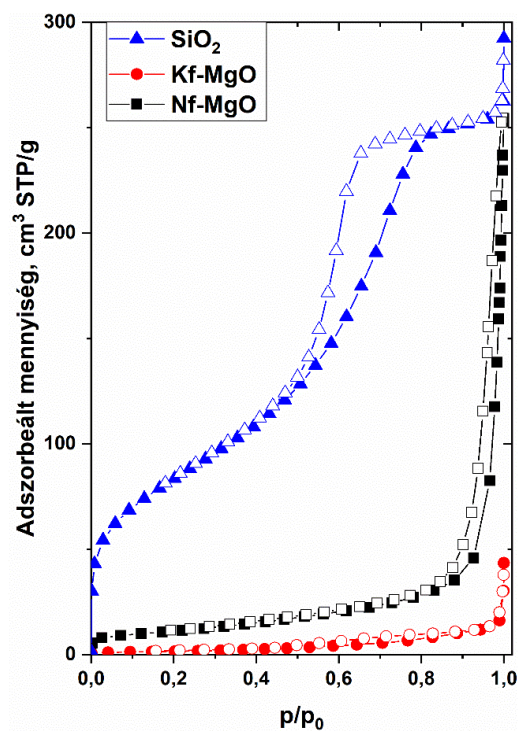
MELLÉKLET



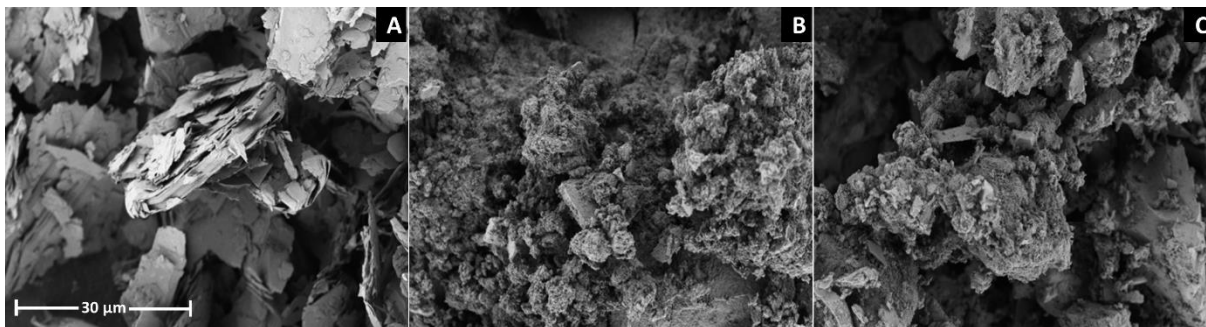
1. ábra: Az etanol átalakítása a Zn/Talk (A), In/Talk (B) és Ga/Talk (C) katalizátorokon.



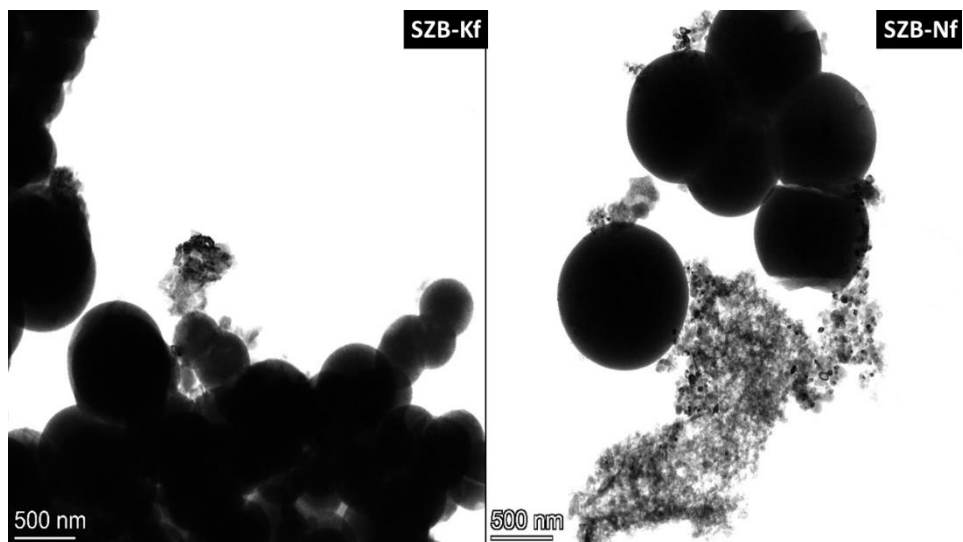
2. ábra: Az etanol átalakítása az Zn/EL (A), In/EL és Ga/EL katalizátorokon.



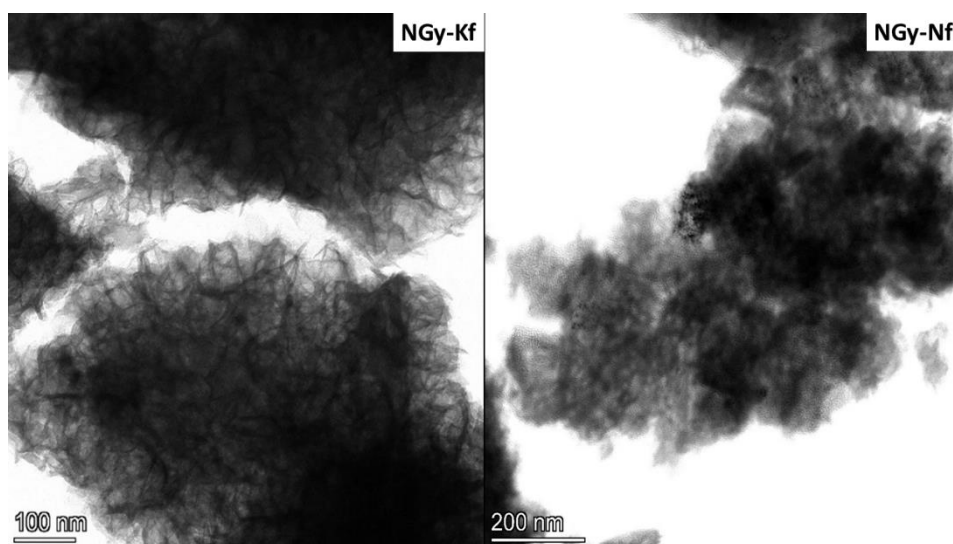
3. ábra: A tiszta SiO_2 , kis fajlagos felületű MgO és a nagy fajlagos felületű MgO N_2 fiziszorpció izotermái. Az adszorpció ágat teli, míg a deszorpció ágat üres szimbólumokkal jelöltem.



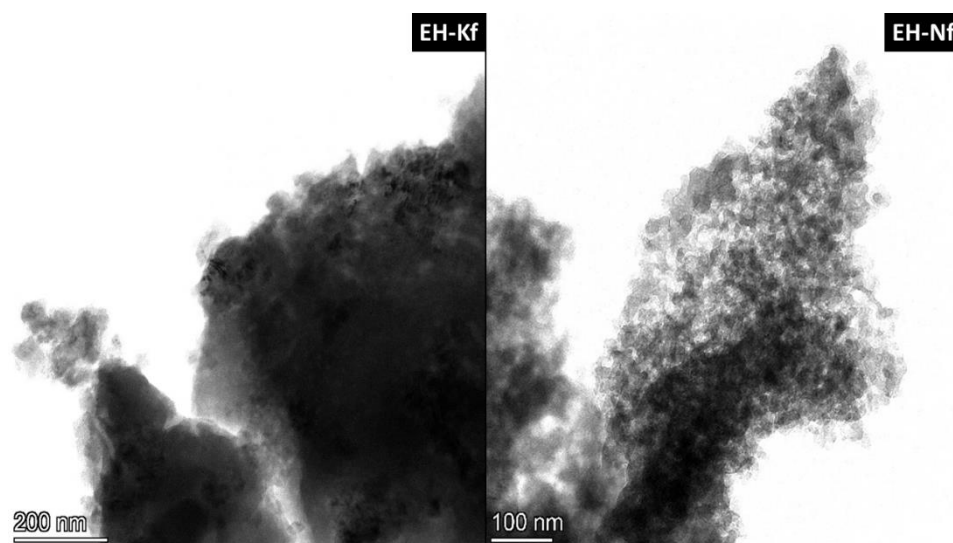
4. ábra: A talkum (A), az EL (B) és az NGy (C) alapkatalizátorok SEM felvételei.



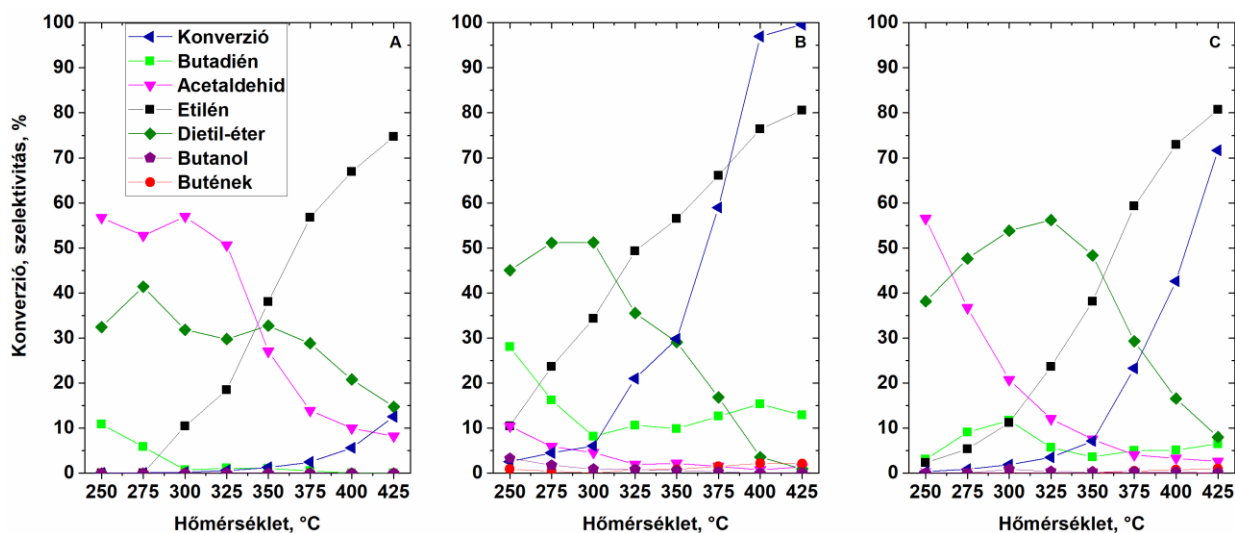
5. ábra: Az SiO_2 -borítás módszerével készült katalizátorokról készült TEM felvételek.



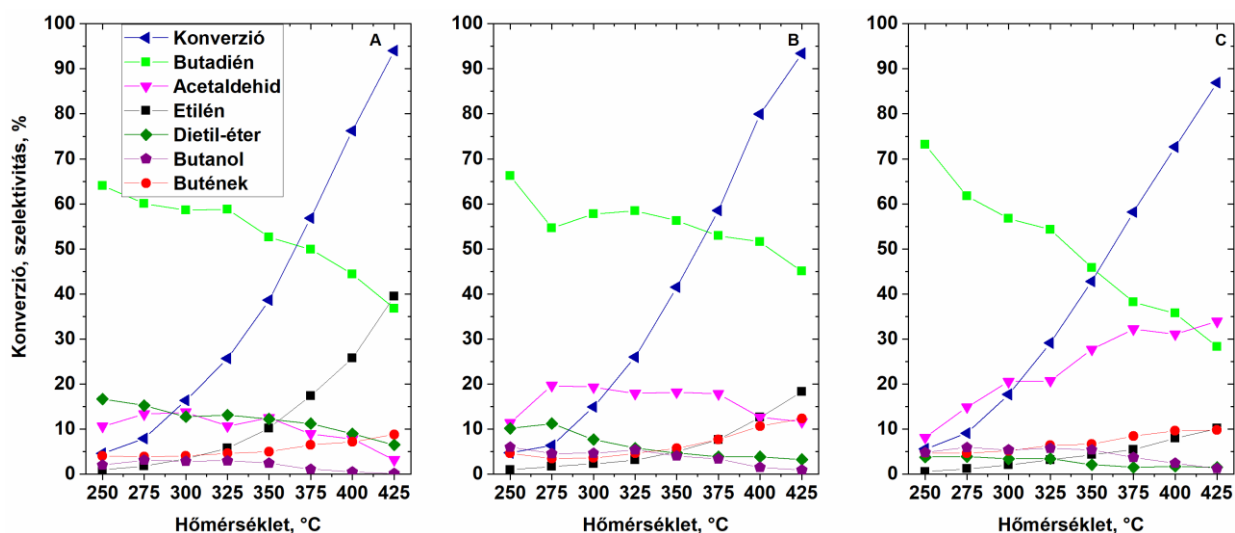
6. ábra: A nedves gyúrás módszerével készült katalizátorokról készült TEM felvételek.



7. ábra: Az együttes hidrolízis módszerével készült katalizátorokról készült TEM felvételek.



8. ábra: az etanol átalakítása a 10% MgO-SBA-15 (A), 30% MgO-SBA-15 (B) és 50% MgO-SBA-15 (C) katalizátorokon.



9. ábra: az etanol átalakítása az 2% In₂O₃/ESzMET (A), 5% In₂O₃/ESzMET (B) és 10% In₂O₃/ESzMET (C) katalizátorokon.