

***Kisszénatomszámú szénvegyületek
adszorpciójának infravörös spektroszkópiai
vizsgálata hordozós katalizátorokon***

(PhD értekezés tézisei)

Óvári László



témavezető:

**Solymosi Frigyes
(a MTA rendes tagja)**

**SZTE-MTA Reakciókinetikai Kutatócsoport
Szegedi Tudományegyetem
Szeged
2000**

Előzmények és célkitűzések:

A telítetlen szénhidrogének katalitikus átalakítása köztudottan nagy jelentőséggel bír. Emiatt adszorpciójukat különféle katalizátorfelületeken kiterjedten vizsgálták - az infravörös spektroszkópia segítségével is. A nehezebben aktiválható telített szénhidrogének adszorpciójának jellemzői kevésbé ismertek, ezért végeztünk méréseket az etán és hordozós Rh katalizátorok kölcsönhatásával kapcsolatban, amelyet infravörös spektroszkópiával eddig még nem vizsgáltak. Célunk az volt, hogy megvizsgáljuk, milyen körülmények között képes a Rh aktiválni az etánt, és eközben milyen felületi reakciók játszódnak le.

A vegyiparban sokrétűen felhasznált szintézisgáz előállításának egyik módja a metán és a széndioxid reakciója. Ez számunkra azért is jelentős, mert hazánkban nagy természetes szén-dioxid mezői vannak, és jelentős a magas szén-dioxid tartalmú földgázkészlete. A szintézisgáz előállítását metánból és szén-dioxidból hordozós platina-fém katalizátorokon csoportunkban a korábbiakban részletekbe menően vizsgáltuk. Kimutattuk, hogy a reakcióban a metán elősegíti a szén-dioxid disszociációját. Mivel a földgáz jelentős mértékben etánt is tartalmaz, ezért a jelen munkában megvizsgáltuk az etán és a szén-dioxid koadszorpcióját hordozós ródiium katalizátorokon. Célunk az volt, hogy megértsük, hogyan befolyásolja az etán jelenléte a szén-dioxid adszorpcióját és fordítva, hatással van-e a szén-dioxid az etán és a Rh kölcsönhatására.

Mind környezetvédelmi, mind pedig elméleti jelentősége miatt választottuk az etil-jodid és különböző oxidok, illetve Rh-tartalmú katalizátorok kölcsönhatásának tanulmányozását.

Célunk az volt, hogy az adszorpció mechanizmusát és a képződő felületi formákat meghatározzuk.

Napjainkban intenzív kutatások folynak alternatív hajtóanyagok bevezetésének céljából. Néhány éve derült ki, hogy a dimetil-éter kitűnő hatásfokkal ég el a hagyományos motorokban, miközben kevesebb szennyezőanyagot bocsát ki. Ezekhez a kutatásokhoz csatlakoztunk mi is, amikor a dimetil-éter adszorpcióját vizsgáltuk hordozós Pt-fém katalizátorokon. Célunk az adszorpció mechanizmusának megismerése volt. Csoportunk egyéb vizsgálataiból kiderült, hogy az alumínium-oxid hordozós Pt és a Pd kiváló katalizátorai a dimetil-éter bomlásának, s aktivitásukat hosszú reakcióidő alatt sem veszítik el. A Rh azonban, amely szintén nagy kezdeti aktivitást mutat a folyamatban, gyorsan lemergeződik. Vizsgálatainkban választ kerestünk arra is, hogy mi okozza ezt a gyors aktivitásvesztést.

A platina-fémek sok reakciót nagyon jól katalizálnak, azonban meglehetősen drágák. A Mo_2C jónéhány esetben helyettesítheti őket, időnként még jobb katalitikus aktivitást és új reakcióutakat is eredményezve. A HZSM-5 hordozós Mo_2C katalizátoron például a metán igen nagy szelektivitással (70-80%) benzollá alakul. Mivel a metán aromatizációja során etilén, propán és propilén átmeneti képződésével is számolhatunk, ezért megvizsgáltuk e gázok adszorpcióját szilícium-dioxid hordozós Mo_2C katalizátoron. Célunk ismét az adszorpció mechanizmusának megállapítása, és a képződő felületi formák azonosítása volt.

Az utóbbi két évtizedben a metán értékesebb vegyületekké történő átalakítása intenzív kutatások tárgyát képezte. Az egyik lehetséges út, hogy először a metánból metil-kloridot állítunk elő, majd a metil-kloridból könnyű olefineket és hidrogén kloridot. Ebben a munkában a metil-klorid adszorpcióját HZSM-5 és SiO_2 -hordozós Mo_2C katalizátorokon vizsgáltuk,

remélve azt is, hogy a nyert ismeretek a metán aromatizációja mechanizmusának mélyebb megértéséhez is hozzájárulnak.

Kísérleti módszerek:

Vizsgálataink nagy részét infravörös spektroszkópiával végeztük, egy fém és üveg részekből épült vákuumrendszer segítségével, amelyben vákuumot turbomolekuláris pumpa segítségével állítottunk elő. Rutinszerűen $p \leq 5 \cdot 10^{-6}$ Torr nyomást tudtunk elérni. Az infracella kb. 10 cm hosszúságú volt, CaF_2 ablakokkal ellátva.

A hűtést egy folyékony nitrogénnel hűthető réztömb biztosította. A spektrumokat egy Bio-Rad FTS 155-ös Fourier-transzformációs infravörös spektrométerrel vettük fel. A spektrumfelvételek számát a minta átlátszóságának függvényében változtattuk 32 és 256 között. A felbontóképesség 4 cm^{-1} volt.

A platina-fém katalizátorokat a különböző hordozóknak a megfelelő fémsó oldattal történő impregnálásával állítottuk elő és közvetlenül a mérés előtt a megfelelő módon előkezeltük. A hordozós molibdén-karbid katalizátorokat hordozós molibdén-oxid *in situ* karbidizálásával nyertük. A mérésekhez a katalizátor anyagból 3 cm^2 -es önhordó pasztillákat préseltünk, amelyhez a felhasznált anyag mennyisége 30-40 mg volt.

Új eredmények:

1. Az etán adszorpciója hordozós Rh katalizátorokon⁴

1.1 Az alkalmazott SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , TiO_2 és HZSM-5 hordozókon az etán alacsony hőmérsékleten (140 K) gyengén kötött, molekuláris formában adszorbeálódik. A felületről molekuláris formában deszorbeálódik, új felületi forma hátrahagyása nélkül.

1.2 Rh jelenlétében az etán adszorpciójában 206 K-tól kezdődően etilidin ($\text{CCH}_3(\text{a})$) képződik. Az etán disszociációjából származó esetleges etil-csoportokat, vagy $\text{di-}\sigma$ etilént nem tudtunk kimutatni. π -etilén képződésére utaló jeleket észleltünk.

1.3 Az etilidin felületi forma 373 K-ig stabilis a szívatóssal szemben, bomlása közben új felületi forma kialakulását nem észleltük.

1.4 Magasabb adszorpciós hőmérsékleteken (473 K-tól) az etán felületi reakciója hidrogéntartalmú polimer szenet hoz létre a katalizátorok felületén.

2. Etán és szén-dioxid koadszorpciója hordozós Rh katalizátorokon⁴

2.1 Az etán elősegíti a szén-dioxid disszociációját, ugyanis C_2H_6 jelenlétében a Rh/HZSM-5 katalizátor felületén a szén-

monoxid képződés 200 K-el alacsonyabb hőmérsékleten következik be, mint etán jelenléte nélkül.

2.2 Az alkalmazott mérési körülmények mellett a széndioxid jelenléte az etilidin és a polimer szén képződését nem befolyásolta.

3. Etil-jodid adszorpció oxidokon és Rh/SiO₂ katalizátoron

3.1 Az etil-jodid 206 K-en molekuláris formában adszorbeálódik a vizsgált oxidok (SiO₂, Al₂O₃, MgO, TiO₂) felületén.

3.2 A hőmérséklet emelkedésével az alkalmazott mérési körülmények mellett az etil-jodid molekulárisan, kemisorbeált felületi forma hátrahagyása nélkül távozik a SiO₂ felületéről.

3.3 Az Al₂O₃, MgO és a TiO₂ aktívabbnak bizonyultak, ezek felületén az etil-jodid mintegy 250 K-től egy etoxi-jellegű átmeneti formává alakul, amely még valószínűleg erős kölcsönhatásban van a felületi jódatomokkal is. E forma szobahőmérséklet fölött Al₂O₃-on és a TiO₂-on etoxi-csoportokká alakul, amelyek 523 K-573 K-ig stabilisak. A MgO bázikussága miatt annak felületén 373 K-423 K-től a szén-szén kötés hasadásával felületi metoxi-csoportok alakulnak ki, amelyek 623 K-ig stabilisak.

3.4 A Rh/SiO₂ felületén 206 K-től az etil-jodid disszociációt szenved, és - valószínűleg etil köztiterméken keresztül - etilidinné alakul, mely 373 K-ig stabilis.

4. A dimetil-éter kölcsönhatása hordozós platina-fém katalizátorokkal^{1,2}

4.1 A hordozós Pt-fém katalizátorokon a dimetil-éter adszorpciójából a hordozóhoz kötött metoxi-csoportot észleltünk. A metoxi mennyisége az Rh/Al₂O₃, Rh/TiO₂ és a Rh/MgO esetében sokkal nagyobb volt, mint a Rh/SiO₂-n.

4.2 300 K-en és magasabb hőmérsékleteken a dimetil-éter bomlásából származó, a fémhez kötött szén-monoxidot mutattunk ki. A szén-monoxid mennyisége 500K-en maximális.

4.3 A hordozós Rh katalizátorok gyors lemergeződését a bomlás során keletkező erősen kötött formáknak (koks) a fémfelületen történő felhalmozódása okozza.

5. Kiszénatomszámú szénhidrogének adszorpciója Mo₂C/SiO₂ katalizátoron⁶

5.1 Az etilén, a propilén és a propán a SiO₂ hordozóval szobahőmérséklet alatt csak gyenge kölcsönhatásba lép, az adszorpció reverzibilis.

5.2 Az etilén és a Mo₂C kölcsönhatásából 253 K-től kezdődően etilidin képződik. A CCH₃ _{vas}(CH₃) rezgésének relatív intenzitása lényegesen nagyobb volt, mint platina-fémeken szokásos, ami az etilidin fragment alacsony felületi szimmetriájára utal.

5.3 A propilén a Mo₂C-al való kölcsönhatás következtében 253-273 K-től kezdődően részben propilidinné (CCH₂CH₃) alakul, de 300 K-ig marad a felületen erősen kötött molekuláris propilén is. Mindkét forma a 300 K-373 K hőmérséklet-tartományban elbomlik.

5.4 A propán 300 K-en és alacsonyabb hőmérsékleten csupán gyenge kölcsönhatásba lép a $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ felülettel, reverzibilis adszorpció és deszorpció történik. 573 K-en azonban a propán már aktiválódik, és a felületen a disszociációja során képződött propilént észleltünk.

6. Metil-klorid kölcsönhatása HZSM-5 és SiO_2 hordozós Mo_2C katalizátorokkal⁵

6.1 A HZSM-5-ön a CH_3Cl szobahőmérsékleten reverzibilisen adszorbeálódik. 473 K-en erősebb kölcsönhatás jön létre, melynek eredményeképpen az FTIR vizsgálatok szerint metoxi-csoportok és alkenil karbénium-ionok képződnek.

6.2 A CH_3Cl bomlásánál jelentkező etilén és propilén képződését a felületen átmenetileg kialakuló etoxi- és propoxi-csoportokkal írtuk le. A Mo_2C jelenléte csak enyhén befolyásolja a HZSM-5-ön zajló folyamatokat.

6.3 A SiO_2 -on a metil-klorid adszorpció hatására 473 K-től metoxi-csoportok képződnek. A Mo_2C elősegítette a metil-klorid disszociációját és megnövelte a metoxi-csoportok képződését a SiO_2 -on. Magasabb hőmérsékleten a Mo_2C elősegíti a C_1 formák kapcsolódását, mely felületi etoxi-csoportok kialakulásához vezet.

Publikációs lista

Írásos közlemények:

1. F.Solymosi, J.Cserényi, L.Óvári: A comparative study of the complete oxidation of dimethyl ether on supported group VIII metals - *Catal.Letters* 44, 89 (1997)

2. F.Solymosi, J.Cserényi, L.Óvári: Decomposition and oxidation of dimethyl ether on Rh catalysts - *J.Catal.* 171, 476 (1997)

3. E.Kapuy, C.Kozmutza, L.Óvári: A decomposition of the total energy at the HF-SCF and at several levels of correlation II. A study of the interaction in $(\text{H}_2\text{O})_2$ and $(\text{HF})_2$ systems - *J.Mol.Struct. (Theochem)* 422, 143 (1998) - *nem a disszertáció témájából*

4. F.Solymosi, A.Szóke, L.Óvári: Decomposition of ethane and its reaction with CO_2 over Rh/ZSM-5 catalyst - *J.Catal.* 186, 269 (1999)

5. J.Cserényi, L.Óvári, T.Bánsági and F.Solymosi: Adsorption and Reactions of CH_3Cl on Mo_2C based catalysts - *J.Mol.Catal.* - közlésre elfogadott

6. F.Solymosi, R.Németh, L.Óvári and L.Egri: Reactions of propane on supported Mo_2C catalysts *J.Catal.* - közlésre elfogadott

Konferencia előadások:

1. F.Solymosi, J.Cserényi, L.Óvári: A comparative study of the complete oxidation of dimethyl ether on supported Pt metals - *15th North American Catalysis Congress, Chicago, 1997.*

2. F.Solymosi, A.Szőke, L.Óvári: Decomposition of ethane and its reaction with CO₂ over Rh/ZSM-5 catalyst - *4th European Congress on Catalysis, Rimini, Olaszország, 1999. szeptember 5-10.*

3. Óvári L.: Az etán, valamint az etán - széndioxid gázkeverék és hordozós Rh katalizátorok kölcsönhatásának FT-IR vizsgálata - *Magyar Katalízis Napok '99, Szeged, 1999. október 21-22.*