B 3376

P h D - T É Z I S E K

(Atminősítéshez)

A KATALIZÁTOR MINT SZTEREOKÉMIAI TÉNYEZŐ HETEROGÉN KATALITIKUS FOLYAMATOKBAN

Dr. STRÓMÁN GÉZA

S z e g e d

1995.

I. Sztereokémiai és a heterogén katalízis kapcsolata

A heterogén katalitikus reakciók megvalósításának a vonzereje a folyamatok megnövelt sebességében és a kívánatosan nagy szelektivitásban van. E szelektivitások értelmezéséhez figyelembe kell vennünk azt is, hogy a heterogén katalitikus átalakulások a térben hogyan mennek végbe. A reakció helyét jelentő katalizátor struktúrája ebből a szempontból igen fontos, ezért célszerű azokat aszerint is megkülönböztetni, hogy milyen az aktív centrumok térbeli elhelyezkedése. A katalizátorok sztereokémiai hatásának alapja az, hogy a reagáló molekuláknak térben hozzá kell férniük az aktív centrumokhoz, és létre kell jönnie a megfelelő illeszkedéseknek is. A reagáló molekulák és az aktív centrumok atomjai között kémiai kötések jönnek létre, s ezeknek az összetett felületi vegyületeknek a térbeli szerkezete jelentősen befolyásolhatja és meghatározhatja a reakció irányát és szelektivitását.

II. Előzmények és célkitűzések

A benyújtott értekezés célja az, hogy a különböző szerkezetű katalizátorok alábbi esetein megmutassa a sztereokémiai tényezők jelentőségét.

Az aktív centrumoknak a katalizátor szerkezetében elfoglalt helye szerint három különböző típusú anyag vizsgálatával lehetséges tapasztalati úton megmutatni azt, hogy a katalizátorok specifikus geometriai szerkezete kölcsönhatásban a reagáló molekulákkal a katalitikus reakció meaghatározó feltétele lehet.

E tanulmány tárgya a katalizátor és reagáló molekulák kölcsönhatásának összehasonlító vizsgálata molekuláris szinten síknak tekinthető felületeken, közepes méretű pórusokban illetve grafitrétegek közt lejátszódó reakciók esetében.

A nagypórusú szilikagél savas felületi hidroxil-csoportjaira ioncserével fölvitt rézionok hidrogénben

nagy diszperzitású fém réz részecskékké redukálhatók, melyek maradványként réz(I)ionokat is tartalmazhatnak [1, 2]. Ezek a részecskék a reagáló molekulák méretéhez képest síknak tekinthetők, s a különböző rácssíkokban elhelyezkedő rézatomok illetve réz(I)ionok alkotják az aktív centrumokat [K3]. Sztérikus kölcsönhatás egy nagyjából sík felületű szilárd test és a reagáló molekula közt léphet fel.

A közepes pórusméretű ZSM-5 zeolit pórusaiban az egyenes szénláncú és a csak egy metil szubsztituenst tartalmazó szénhidrogén molekulák szabadon diffundálhatnak, míg a többszörösen elágazó vázú vegyületek mozgása erősen gátolt [3, 4]. A katalitikus hatást a szabályosan elhelyezkedő, egyenes és "cikk-cakk" alakú pórusok találkozási pontjainál lévő, erősen savas hidroxil csoportok fejtik ki. Sztérikus kölcsönhatás az aktív centrumot bezáró szűk térben a reagáló molekula, s az azt minden irányból körülvevő, a belső üreg falát alkotó kristályrács atomjai közt jöhet létre.

Az átmeneti fém-klorid grafit interkalációs vegyületek lítium bifenillel olyan terméket adnak, amelyben a grafit rétegrácsok közé nulla vegyértékállapotú fématomok épülnek be [5], melynek eredményeként a grafit rácssíkok a beépülő atom méretével arányosan (0,5-1 nm) el vannak távolodva egymástól. Az ilyen fématomokon, mint katalitikusan aktív helyeken lejátszódó reakciók megkövetelik a reaktánsok megfelelő illeszkedését és kölcsönhatását a grafit ráccsal. E nagy sztereospecifitást igénylő körülmények közt sztérikusan is meghatározott sajátos reakciók lejátszódása várható.

A) Az alifás alkoholok dehidrogéneződési reakciójának a mechanizmusa rézkatalizátorokon jól ismert. Ezért, például a különböző szerkezetű 1,3-aminoalkoholok alkalmasak a reaktáns molekulák síknak tekinthető felülethez való illeszkedésének sztereokémiai vizsgálatára. Az 1- és 2-pentén izomerek pedig hidrogéneződési és izomerizálódási reakcióik révén ugyancsak alkalmasak a katalizátor felületéhez való

illeszkedés, a molekula térszerkezete és a reakció szelektivitása közötti összefüggések kimutatására.

1) Ennek megfelelően tanulmányozni kívántam alifás 1,3-aminoalkoholok átalakulását hordozós rézkatalizátorokon. A 2-metil-, 2-etil-, 2-n-propil- és a 2-izopropil-3-dimetilamino-1-fenil-1-propanol segítségével igazolni kívántam az aminoalkohol molekuláknak a katalizátor felületéhez való illeszkedésének sztérikus feltételeit.

2) Ugyancsak célul tüztem ki, hogy meghatározzam a cisz- és transz-2-pentének izomerizációjának és hidrogéneződésének kezdeti sebességeit a reakcióhőmérséklet és a reaktánsok nyomásának függvényében ioncserével készült hordozós rézkatalizátorokon.

B) A közepes pórusméretű ZSM-5 zeolit, amely stabil, csak igen lassan dezaktiválódó katalizátora a szénhidrogének aromás vegyületekké történő átalakításának. Alakszelektív katalitikus tulajdonságokkal rendelkezik [3, 4] s ennek köszönhetően a katalitikus átalakulások a molekulák mérete illetve alakja szerint szelektíven mennek végbe. Ezért a pórusos térszerkezetű katalizátorok az aktív centrumainak reaktánsok általi hozzáférhetősége jól tanulmányozható.

3) Ennek alapján célom volt megvizsgálni az aromás vegyületek képződésének mechanizmusát n-pentánból ZSM-5 katalizátoron, továbbá értelmezni a reakció szelektivitását.

Ugyancsak céljaim közé tartozott eme ipari szempontból is fontos reakciónak optimális reakciókörülményeit meghatározni.

C) A grafit interkalációs vegyületeknek sajátos réteges kristályszerkezetük van. A megfelelő méretű szubsztrát, a grafitrács valamint az interkalált atomok, vagy molekulák között bonyolult kémiai, katalitikus és sztereokémiai kölcsönhatások jöhetnek létre. Az ilyen, interkalát típusú "Graphimet"-ek vizsgálata lehetőséget ad interkalált fématomok sajátosságainak tanulmányozására.

4) Végül, célul tűztem ki, hogy a Ventron-cég által forgalmazott réz, nikkel és platina "Graphimet"-ek (a továbbiakban grafimetek) szerkezete és katalitikus sajátosságai közötti összefüggéseket az 1-pentén, illetve a ciklohexén hidrogéneződési reakcióinak tanulmányozása révén vizsgálom.

III. Anyagok és vizsgálati módszerek

1) Az 1,3-aminoalkoholok átalakulásának tanulmányozásához ismert szintetikus módszerekkel tizenöt különböző 1-, 2-, 3-szubsztituált vegyületet állítottam elő [K11-K14]. Ezen anyagok átalakulásait rézkatalizátorokon, átáramlásos reaktorban a hőmérséklet és a térsebesség változtatása mellett vizsgáltuk [K3]. A termékek összetételét gázkromatográfiás analízissel határoztuk meg.

Az említett 2-alkil-3-dimetilamino-1-fenil-1-propanolok relatív reaktivitásait jellemző kinetikai adatokat ($K_i k_i / K_o k_o$) 533 K-en, rézkromit katalizátoron impulzusreaktorban végzett mérések révén Basset és Habgood egyenlete szerint számoltuk [K1].

2) Az 1- és 2-pentének izomerizációjának és hidrogéneződésének kinetikáját 348-398 K hőmérséklet tartományban cirkulációs reaktorban vizsgáltuk. A reaktánsok és a hidrogén parciális nyomását 1,3 és 13 kPa közt változtattuk, s meghatároztuk a reakcióelegy összetételének időbeli változását. A kezdeti reakciósebességeket ezekből az adatokból számítottuk [K5, K6, K8].

3) Az általunk előállított különböző összetételű zeolitok ZSM-5 szerkezetét röntgendiffrakciós mérésekkel igazoltuk. A zeolitok elemi összetételét atomabszorpciós spektrofotometriával, víztartalmukat differenciális termikus analízissel határoztuk meg.

A katalitikus reakciókat kvarcból készült átáramlásos reaktorban vizsgáltuk [K9]. A hőmérsékletet 673 és 873 K közt, a térsebesség értékeit 0,7-92 gh/mól közt

változtattuk. A termékek elemzését Porapak-Q kolonnán, tölteten és OV-101 megosztófolyadékkal nedvesített kapilláris oszlopon gázkromatográfiás módszerekkel valósítottuk meg.

4) A réz, nikkel és platina grafimet katalizátorok szerkezetét az alábbi módszerekkel vizsgáltuk: röntgen fotoelektron spektroszkópia (XPS), röntgendiffrakció (XRD), differenciális scanning kalorimetria (DSC), nitrogén adszorpció (BET-módszer), transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM) és kémiai elemanalízis. A grafimetek mérhető szabad fémfelületét hidrogén kemiszorpcióval és szénmonoxid-hidrogén titrálással határoztuk meg. A grafimetek katalitikus aktivitását impulzusreaktorban végzett mérésekkel vizsgáltuk [K2, K4, K7].

IV. Új tudományos eredmények

1) A Mannich-bázisokból előállítható 1,3-aminoalkoholok rézkatalizátorokon történő átalakulásainak vizsgálat során egy új, igen szelektív heterogén katalitikus reakciót fedeztünk fel. Egyebek közt a 4-dimetil-amino-2-butanol mintegy 99 %-os szelektivitással alakul 2-butanonná [K12, K13].

E reakciók alapján új, heterogén katalitikus szintézismódszert dolgoztunk ki ketonok α-metilezésére [K10].

2) Új, szelektív, heterogén katalitikus fragmentációs reakciót ismertünk fel az 1,3-aminoalkoholok reakcióinak tanulmányozása során. Például a 4-dimetilamino-2-metil-2-butanol 100 %-ban acetonná és dimetilamino-etánná fragmentálódik [K12, K13].

3) Megállapítottuk, hogy a vizsgált 2-alkil-3-dimetil-amino-1-fenil-1-propanolok dehidrogéneződési reakciójának sebessége rézkatalizátorokon jelentős mértékben csökken a reakciócentrumhoz kapcsolódó szubsztituensek méretének megnövekedésével [K1]. Lineáris szabadenergia egyenlet

felhasználásával kimuattuk, hogy az említett szubsztituensek térkitöltését jellemző Charton konstansok, és az egyes aminoalkohol molekulák relatív átalakulási sebességei közt lineáris korreláció van (ϱ = -0,996).

4) Meghatároztuk az 1-pentén, cisz-2-pentén és transz-2-pentén kezdeti átalakulási sebességeit hidrogéneződési-izomerizációs reakciójukban rézkatalizá-toron, melyek értékei például 1,3 kPa reaktáns és 13 kPa hidrogén parciális nyomás esetén 348 K-en rendre 0,99; 0,15 és 0,12 mól/sec·$g_{réz}$. A hidrogéneződés szelek-tivitásai ezekben a reakciókban rendre 13 %, 3 % és 7%.

Megállapítottuk továbbá, hogy a hidrogéneződés sebessége 1,3 és 13 kPa közti nyomások esetén arányos volt a hidrogén parciális nyomásával, így ugyanez az izomerizáció sebességére vonatkozóan csak 1,3 és 6,7 kPa nyomások közt volt igaz. 6,7 és 13 kPa hidrogén nyomások közt az izomerizáció sebessége nem függött a hidrogén parciális nyomásától [K6].

Az ismert reakciómechanizmus alapján értelmezni tudtuk a vizsgált pentén izomerek eltérő reaktivitásait és a reakciók különböző szelektivitásait.

5/a) Megállapítottuk, hogy a stabil és alakszelektív ZSM-5 katalizátorok segítségével n-pentánból 673 és 873 K között 15-35 %-nyi mennyiségben benzolt, toluolt és xilolt tartalmazó aromás elegy állítható elő. A termék csak kis mennyiségű magasabb aromás homológot tartalmaz [K9].

b) A különböző térsebességeknél végzett mérések alapján megállapítottuk, hogy az átalakulás első reakciója a pentán krakkolódása. Az aromás vegyületek az alkén köztitermék dimerizációja és dehidrociklizációja révén képződnek. A katalizátor alumíniumoxid tartalmának változtatása meghatározza a katalizátor aktivitását, de kevéssé befolyásolja a reakció szelektivitását. Az aromás vegyületek hozamát a melléktermékként keletkező metán és etán mennyisége korlátozza.

6) A ZSM-5 zeolitok módosítása gallium(III)nitrát oldatában végzett ioncserével a pentán krakkolódásának sebességét és szelektivitását nem befolyásolja. Ugyanakkor, a propán mennyisége a termékben csökken, s ezzel egyidejűleg az aromás vegyületek hozama jelentősen megnő.

A vizsgált körülmények közt az aromások legnagyobb hozama 53 tömeg % volt. Az ennek eléréséhez használt katalizátor galliumoxid tartalma 4,1 %, a reakcióhőmérséklet 823 K, a térsebesség pedig 14,6 gh/mól volt [K9].

7/a) Kísérleteink azt igazolták, hogy a réz grafimet - amely a hidrogénezödés vizsgált körülményei közt katalitikusan inaktív volt, és kémiai átalakulást szenvedett - rézoxidot, grafitot, réz(II)kloridot és/vagy réz(II)klorid interkalátot tartalmazó anyag [K2].

b) Transzmissziós elektronmikroszkópos felvételek alapján megállapítottuk, hogy a platina grafimet grafit szemcsék felületén lévő diszperz platina részecskékből áll. A platina grafimet aktív hidrogénező katalizátornak bizonyult [K12, K14].

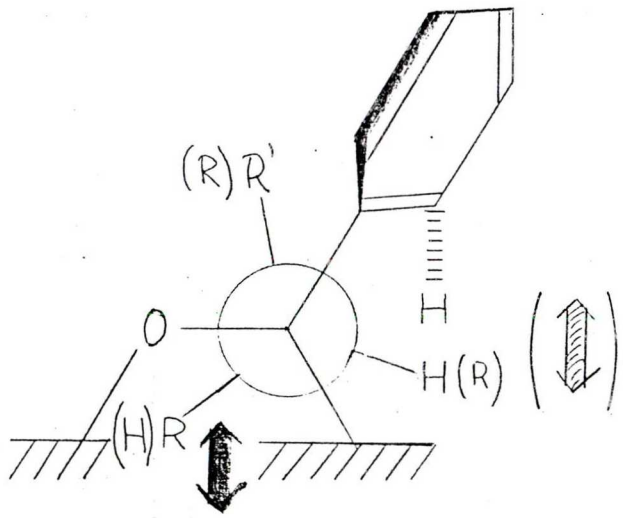
8/a) Megállapítottuk, hogy a nikkel grafimet eredeti állapotában a reaktánsok számára nehezen hozzáférhető nikkel részecskéket, és minden valószínűség szerint nikkelklorid interkalátot tartalmaz. A szemcse felületén röntgen fotoelektron spektroszkópiával nikkel nem volt kimutatható. A nikkel grafimet katalitikusan csak kevéssé volt aktív az 1-pentén és ciklohexén hidrogénezödési reakciójában [K2, K4, K7].

b) A nikkel grafimet eredeti szerkezetét röntgen fotoelektron spektroszkóp mintakamrájában argonion bombázással, vagy oxigénben való kezeléssel elroncsoltam, amelynek eredményeként a grafitszemcsék felületén fém, nikkel, vagy nikkeloxid részecskék jelentek meg. E részecskék, miután hidrogénnel redukáltuk, mérhető fémfelületükkel arányos hidrogénező aktivitást mutattak [K4].

V. Következtetések

a) Megállapítottuk, hogy közvetlen sztérikus kölcsönhatás révén a sík felületek alig vagy egyáltalán nem változtatják meg a folyamatok kémiai történéseit. Az aminoalkoholok tanulmányozott reakcióinak irányát és szelektivitását e vegyületek kémiai tulajdonságai határozzák meg [K12]. E molekulák számára az aktív centrumok elérhetők, s az azokhoz való illeszkedés nem gátolt. A pentén izomerek eltérő reaktivitása a molekulák eltérő térszerkezetével értelmezhető.

b) A vizsgált 2-alkil-3-dimetilamino-1-fenil-1-propanolok esetén az adszorbeált intermediernek a reakció létrejöttéhez szükséges konformációjában



az egymás közelében elhelyezkedő nagy térkitöltésű csoportok és a katalizátor között taszító jellegű sztérikus kölcsönhatások lépnek fel, amelyek a reaktáns illeszkedésének megnehezülésével a reakciósebesség csökkenésében nyilvánulnak meg.

c) A pórusos szerkezetű katalizátorok szűk belső tere jelentős mértékben korlátozhatja nagy méretű molekulák

keletkezését, ezáltal növelve a komplex reakciók szelektivitását. A pentán reakciójában a ZSM-5 zeolit pórusaiban benzol, toluol és xilolok könnyen képződhetnek, míg a trimetilbenzolok és a magasabb homológok valamint policiklusos vegyületek képződése erősen gátolt. Az utóbbi vegyületek képződése számára az aktív centrum körül nincs elég hely.

d) A grafit interkalációs vegyületei, mint katalizátorok esetében a grafit kristálysíkjai közt a reaktáns és a kristályszerkezet közötti katalitikus kölcsönhatások nem érvényesülhetnek, mivel a kristálysíkok közti tér a vizsgált reakciók számára a szerkezet mérete és labilitása következtében nem hozzáférhető.

VI. F ü g g e l é k

Az elmúlt években a térkémiai vizsgálataim köre biokémiai modellekre is kiterjedt. Példaként említem, hogy a membránfehérje bakteriorodopszin nagyméretű polietilénglikol reagensek reakciójában kimutattuk, hogy a membránfelület hidratációja következtében az onnan sztérikus okok miatt kiszoruló makromolekula szelektíven reagál az ún. kizárási zónán kívüli amino csoportot tartalmazó oldalláncokkal [K15]. Közvetett bizonyítékok alapján azt is sikerült megmutatnunk, hogy a bakteriális biolumineszcencia fénykibocsátásért felelős enzime milyen térbeli elrendeződésben köti meg szubsztrátjait, s az intermedier feltételezett térbeli szerkezete alapján értelmezni tudtuk a különböző lánchosszúságú aldehidek hatékonyságát a fénykibocsátásban [K16].

VII. I r o d a l o m

1. Shimokawabe, M., Takezawa, N. N., Minochi, C. és Takashi, K.: *Applied Catalysis* 2 (1982) 379

2. Evans, J. W., Wainwright, M. S., Bridgewater, A. J. és Young, D. J.: *Applied Catalysis* 7 (1983) 75

3. Jacobs, P. A.: *J. Physical Chemistry* 86 (1982) 300

4. Haag, W. O., Lago, R. M. és Rodewald, P. G.: *J. Molecular Catalysis* 17 (1982) 161

5. Volpin, M. E., Novikov, Yu. N., Lapkina, N. D., Kasatochkin, V. I., Struchkov, Yu. T., Kazakov, M. E., Stukan, R. A., Povitskij, V. A., Karimov, Yu. S. és Zvarikina, V. A.: *J. American Chemical Society* 97 (1975) 3366

*