

Ph.D. értekezés

Tézisek

ÚJ HORDOZÓKRA ALAPULÓ HIDROGÉNEZŐ  
MODELLKATALIZÁTOROK VIZSGÁLATA

Rémiás Róbert

Témavezetők: Dr. Kónya Zoltán

Dr. Kukovecz Ákos

Szegedi Tudományegyetem

Természettudományi és Informatikai Kar

Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék

Szeged

2009

## 1. Bevezetés és az értekezés célkitűzései

A modern anyagtudomány az utóbbi években jelentős fejlődésen ment keresztül. A nanotechnológia rövid időn belül alkalmazott tudományággá vált, ezzel együtt megjelentek a kifejezetten erre a területre kifejlesztett műszerek és eszközök. A specializálódást elősegítették a nanoméretű anyagok előnyös tulajdonságai és viszonylag egyszerű szintézisük is. Manapság a nanométeres mérettartományba eső anyagok jelen vannak az orvostudományban, a szenzorika területén, a katalitikus reakciókban éppúgy, mint a különféle modern, környezetbarát gyártási- és hulladékkezelési technológiákban. Mindezek miatt nyilvánvaló, hogy a nanoszerkezetű anyagok – legyenek fémek vagy nemfémek – jelentős érdeklődésre tarthatnak számot. Az anyagok méretének nanométeres tartományba történő csökkentésével azok fizikai és kémiai tulajdonságai is megváltoznak. A felületvizsgáló módszerek megjelenésével lehetőségünk nyílt néhány atomnyi vastagságú rétegek vizsgálatára. Megállapíthatóvá vált a felületi atomi rétegek orientáltsága, lehetővé vált a hibahelyek fajtáinak és szerepének megismerése.

A katalizátorfejlesztés súlypontja a nagy konverzióról a nagy szelektivitású rendszerek kutatására tolódott át, hiszen hiába reagál el a kiindulási anyag 100 %-a, ha a képződött termékeknek mindössze kis mennyisége lesz felhasználható. Jobb esetben a maradék melléktermék egy másik gyártási ciklusban még felhasználható, rosszabb esetben azonban a melléktermék egyáltalán nem hasznosítható gazdaságosan, így keletkezését, illetve felhalmozódását anyagi, technológiai és környezetvédelmi okokból is kerülni kell.

Noha a fém nanorészecskék alkalmazása a katalízisben nem új keletű gyakorlat, még sok megválaszolatlan kérdés van ezen a területen. A fémek katalitikus aktivitásának vizsgálatára jól használhatók az egykristály vizsgálatok. Ezek azonban költségesek, nem valós üzemi körülmények között zajlanak és nem adnak információt arról, hogy ugyanazon anyag hogyan viselkedik más-más hordozók felületén. Éppen ezért munkánk fő célja az volt, hogy megvizsgáljuk, vajon ugyanaz a nemesfém nanorészecske katalizátorként hogyan viselkedik azonos szintéziskörülmények között, de más-más hordozóra felvive.

Első részfeladatként részletes tanulmányoztuk valamennyi hattagú gyűrűs szénhidrogén adszorpcióját szén- és szilikát alapú mezopórusos hordozókon. Ezután a hordozókra előre tervezett szerkezetű Pt és Rh nanorészecskéket vittünk fel, hogy feltérképezhessük az így kapható katalizátorok viselkedésének különbségeit.

Munkám befejező szakaszában igyekeztem új, az irodalomban még nem leírt szerkezetű hordozókat találni. E munka célja az volt, hogy a hordozós hidrogénező katalizátorok működését még jobban szabályozhatóvá tegyük, funkcióikat pedig bővítsük. Az általam konkrétan vizsgált hordozó rendszer a rúd alakú cink-glicerolátból előállítható ZnO volt.

## 2. Kísérleti módszerek

Munkánk során első lépésként az alkalmazott katalizátorhordozók adszorpciós tulajdonságait vizsgáltuk egy manuális volumetrikus adszorpciós berendezés segítségével, a kiindulási anyagra, az átmeneti- és végtermékekre.

Az alkalmazott nanorészecskék előállítására több módszert alkalmaztunk, ezáltal különböző nagyságú és alakú nanorészecskéket sikerült előállítani. Jellemzésükre transzmissziós elektronmikroszkópot használtunk, így a részecskék méreteloszlását is meghatároztuk.

A hordozók előállítását a már korábban ismert módon hajtottuk végre, valamint előállítottunk mezopórusokkal rendelkező, nagy fajlagos felületű amorf szenet is. A hordozók vizsgálatára a nitrogénadszorpciós vizsgálatot, XRD technikát, IR spektroszkópiát és termikus analízist (TG) alkalmaztunk, szerkezetük megfigyelésére pedig transzmissziós és pásztázó elektronmikroszkópiát, mint képalkotó módszereket használtunk.

Az előállított katalizátorokat ciklohexén hidrogénezés/dehidrogénezés, és etilén hidrogénezés/dehidrogénezés folyamatokban, mint modellreakciókban vizsgáltuk. A reakciók követését GC és MS technikával hajtottuk végre.

### 3. Az értekezés tézisei

#### *T.1. Hattagú gyűrűs C6 szénhidrogének adszorpció viselkedésének jellemzése*

1.a. Részletesen tanulmányoztuk a hattagú gyűrűs C6 szénhidrogének molekuláris jellemzői és adszorpció tulajdonságai közötti különbségeket különböző szénalapú hordozókon és SBA-15-ön. Megállapítottuk, hogy a szén nanocsövek egyértelmű preferenciát mutatnak az aromás adszorptívumok felé, az SBA-15 esetén viszont az adszorpció kis nyomásfluktuációkra érzékenyebben reagál, ha az adszorptívum telített szénhidrogén. Ez a jelenség kihasználhatónak tűnik az egy-egy kiválasztott reakcióra optimált katalizátorok racionális tervezése során.

1.b. Az általunk kifejlesztett új mezopórusos szénforma (CMH) a hattagú gyűrűs C6 szénhidrogének adszorpciójában semleges viselkedést mutatott abban az értelemben, hogy az adszorpcióra csak az adszorptívum molekulák mérete gyakorolt jelentős hatást, azok elektronszerkezete viszont nem. Ezért a CMH megfelelő hordozónak tűnik ahhoz, hogy például különböző fém nanorészecskék katalitikus aktivitását úgy hasonlíthassuk össze, hogy a tesztreakció kimenetét a reaktánsok és/vagy termékek kedvezményezett adszorpciója sem befolyásolja.

#### *T.2. Rh/CMH és Pt/CMH rendszerek etilén hidrogénező aktivitásának vizsgálata*

2.a. A CMH mezopórusos szén abból a szempontból is jól alkalmazható katalizátor-hordozónak tűnik, hogy oxigénnel szembeni ellenálló-képessége magas hőmérsékleten (800 K) is megmarad. A Rh/CMH és Pt/CMH katalizátorok készítésekor így a fém prekuzurok felvihetők közvetlenül a CMH prekuzorra, mivel a következő karbonizálási lépésben a fémfelületekre rakódó szénréteg később oxidációval eltávolítható a hordozó szerkezetének sérülése nélkül. E speciális stabilitás nélkül a katalizátorok készítéséhez a kész CMH-ra kellene előre legyártott fémrészecskéket felvinni, ami a szintézist bonyolultabbá tenné.

2.b. Megállapítottuk, hogy a Rh/CMH és Pt/CMH katalizátorok aktiválása során alkalmazott oxidatív kezelés időtartama nagyobb hatással van az etilén konverzióra, mint a gázelegy oxigéntartalma. A jelenség egy lehetséges magyarázata, hogy a fémfelületen található szénréteg leégése valószínűleg viszonylag lassú folyamat. Így még oxigénszegény

környezetben is több, katalitikusan aktív fémfelület válik szabaddá akkor, ha a reakcióhoz kellően sok idő áll rendelkezésre.

### *T.3. A szén hordozó szerkezetének hatása a ciklohexén hidrogénezésére*

3.a. A különböző hordozókra felvitt, katalitikusan aktív Ni részecskék viselkedése ciklohexén hidrogénezésben lett összehasonlítva. A különböző nagyságú Ni részecskék (amit az XRD és a TEM vizsgálatok is megerősítettek) azonos szintézismódszerrel lettek előállítva, azonos kémiai összetételű, de különböző szerkezetű hordozókon. Ez az eltérés a katalitikus mérésekben is megmutatkozott. Ezek alapján elmondhatjuk, hogy az azonos kémiai összetételű, de különböző szerkezetű hordozók és a fém között eltérő kölcsönhatás alakul ki a szintézis, és a reakció során.

3.b. Szén hordozós Ni katalizátorokon elvégzett ciklohexén hidrogénezési TPR mérésekkel bizonyítottuk, hogy a 3.a pontban említett eltérések a hidrogénezési reakció hőmérsékletfüggésében is megfigyelhetők. Az aktív szén hordozós Ni veszíti el legalacsonyabb hőmérsékleten a hidrogénező aktivitását, a szén nanocső hordozós katalizátorok (kezeletlen ill. tört nanocső) egymáshoz nagyon hasonló profilt mutatva kb. 10-15 K-el tovább hidrogéneznek, a Ni/grafit rendszer pedig az aktív szenesnél ~100 K-el magasabb hőmérsékleten is mutat még hidrogénező aktivitást. Ekkor a másik három hordozón már a dehidrogénezési reakció dominál. Méréseink alapján magas hőmérsékletű katalitikus hidrogénezési feladatok megoldására a grafit hordozós katalizátorok látszanak legalkalmasabbnak.

### *T.4. A H<sub>2</sub> mennyiségének jelentősége az etilén katalitikus hidrogénezésében*

4.a. Megvizsgáltuk az etilén hidrogénezést SBA-15 hordozós nemesfémeken. Kis mennyiségű hidrogént alkalmazva az etilén konverzió a Rh/SBA-15 felületén alacsony maradt, és még 400 K hőmérsékleten sem emelkedett jelentős mértékben. A jelenségre egy lehetséges magyarázat az irodalom alapján a magas etilidin borítottság. Megnövelve a hidrogén mennyiségét, az etilidin képződés visszaszorul, és így a hidrogénező aktivitás nagyobb mértékűvé válik. Másrésztől, a Pt/SBA-15 rendszer ettől eltérő viselkedést mutat. Az

etilidin képződés a Pt felületén már alacsony hidrogén mennyiség esetén is kismértékű, ennek megfelelően a katalizátor hidrogénező aktivitása nagy. A Rh/SBA-15 felületen a hidrogénezés folyamata már 550 K felett lassul, addig a Pt felületen ugyanez 700 K körül következik be. Ez a jelentős különbség származhat abból a tényből, hogy a felületi etilidin sokkal nagyobb szerepet játszik a dehidrogénezésben mint a hidrogénezésben.

4.b. A  $H_2$  arányát  $H_2:C_2H_4 = 2$  értékről fokozatosan 10-re növelve növelve az etilén konverzió és az aktiválási energia értéke is emelkedik mind Rh/SBA-15, mind Pt/SBA-15 esetén. Az aktiválási energia változása Rh esetén jóval nagyobb (kezdeti érték: 38,41 kJ/mol, végső érték: 56,49 kJ/mol) mint platinán (kezdeti érték: 46,17 kJ/mol, végső érték: 51,31 kJ/mol). A jelenség háttérében valószínűleg a két fém jelenlévő etilén megjelenési formájában bekövetkező mennyiségi (etilidin aránya a felületen) és minőségi (di- $\sigma$ -forma vs.  $\pi$ -forma) különbségek állnak.

#### *T.5. Új, ZnO hordozós hidrogénező katalizátor fejlesztése*

5.a. ZnO nanorudakat cink-glicerolát (ZnGly) mikrorudakká alakítva megmutattuk, hogy a ZnO konvertálható úgy ZnGly-á, hogy a termék részben örökölje a kiindulási ZnO morfológiáját. Mivel a kiindulási ZnO közismerten a legkönnyebben szabályozható morfológiájú anyagok közé tartozik, ez az irodalomban korábban még nem publikált eredmény megnyithatja az utat a legváltozatosabb alakú ZnGly mikrostruktúrák előállítására felé.

5.b. A szabályozott alakú ZnGly mikrorudak termikusan újra ZnO-á alakíthatók. Megvizsgáltuk az így kapott ZnO-ra épülő Pt/ZnO és a kereskedelmi forgalomban kapható ZnO-ból készített Pt/ZnO katalizátorok etilén hidrogénező aktivitását és azokat különbözőnek találtuk. A ZnGly-ből kialakított katalizátor a Pt/SBA-15-höz hasonlóan viselkedett, amennyiben a  $H_2$  mennyiségének emelésének hatására az etilén konverzió növekedett. Ezzel szemben a kereskedelmi ZnO hordozós katalizátor használatakor a  $H_2$  mennyiségének nem volt számottevő hatása a konverzióra. Ez a megfigyelés oxid hordozóra is igazolja a T3a/b tézispontokban szénre már megfogalmazott megfigyelésünket: fém nanorészecskéket tartalmazó hidrogénező katalizátorok tervezésekor figyelembe kell venni, hogy az azonos anyagi összetételű, de eltérő szerkezetű hordozókra épített katalizátorok viselkedésében komoly különbségek is lehetnek.

#### 4. A doktori értekezés alapját képező közlemények

1. E. Horváth, R. Puskás, **R. Rémiás**, M. Mohl, A. Kukovecz, Z. Kónya, G. A. Somorjai and I. Kiricsi  
*„A novel catalyst type containing noble metal nanoparticles supported on mesoporous carbon – Synthesis, characterization and catalytic properties”*  
*Topics in Catalysis*, 2009, **52**, 1242  
IF: 2,36
2. A. Sápi, **R. Rémiás**, Z. Kónya, A. Kukovecz, K. Kordás, I. Kiricsi  
*„Synthesis and Characterization of Nickel Catalysts Supported on Different Carbon Materials”*  
*Reaction Kinetics & Catalysis Letters*, 2009, **2**, 379  
IF: 0,584
3. **R. Rémiás**, A. Kukovecz, M. Darányi, G. Kozma, S. Varga, Z. Kónya, I. Kiricsi  
*“Synthesis of Zn-glycerolate microrods from ZnO nanorod sacrificial template”*  
*Eur. J. Inorg. Chem.* 2009, 3622  
IF: 2,597
4. **R. Rémiás**, A. Sápi, A. Kukovecz, Z. Kónya, I. Kiricsi  
*“Adsorption of C6 hydrocarbon rings on mesoporous catalyst supports”*  
*Chem. Phys. Lett.* (2009) közlésre benyújtva

Összesített impakt faktor: 5,541



## 5. Konferencia előadások, poszterek

### *Előadások*

**R. Rémiás**, A. Gazsi, É. Molnár, T. Tóth, Á. Kukovecz, Z. Kónya, I. Kiricsi  
13<sup>rd</sup> Zeolite Forum, Polanczyk, Poland  
Study of catalysts containing Pt-nanoparticles on SBA-15 in a model hydrogenation reaction

**R. Rémiás**, Z. Fodor, Á. Kukovecz, Z. Kónya, I. Kiricsi  
14<sup>th</sup> Zeolite Forum, Kocierz, Poland  
Adsorption of possible model compounds for hydrogenation/dehydrogenation reactions on SBA-15

### *Poszterek*

**R. Rémiás**, A. Gazsi, É. Molnár, T. Tóth, Á. Kukovecz, Z. Kónya, I. Kiricsi  
8<sup>th</sup> Pannonian International Catalysis Symposium  
*Hydrogenation activity of Pt/SBA-15 catalysts in the conversion of cyclohexene to cyclohexane*

É. Molnár, **R. Rémiás**, Á. Kukovecz, G. Tasi, Z. Kónya, I. Kiricsi  
28<sup>th</sup> European Congress on Molecular Spectroscopy  
*New experimental method for IR spectroscopic investigation of reactions taking place on supported metal surfaces*

**R. Rémiás**, Á. Kukovecz, Z. Kónya, I. Kiricsi  
29<sup>th</sup> European Congress on Molecular Spectroscopy  
*A study on the metal nano(Pt, Rh)/SBA-15 catalyst system*

**R. Rémiás**, Á. Kukovecz, Z. Kónya, I. Kiricsi  
6<sup>th</sup> International Mesostructured Materials Symposium  
*Catalytic hydrogenation of cyclohexene on Rh/SBA-15 systems*

E. Horváth, R. Puskás, **R. Rémiás**, Á. Kukovecz, Z. Kónya, I. Kiricsi

9<sup>th</sup> Pannonian International Symposium On Catalysis

*Synthesis and characterization of noble metal nanoparticles supported in the ordered pore system of mesoporous carbon*