

# **Dimetil-karbonát szintézis vizsgálata különböző szén hordozós katalizátorokon**

Doktori (Ph.D.) értekezés tézisei

**Merza Gabriella**

Témavezető:

Dr. Erdőhelyi András, professor emeritus

Környezettudományi Doktori Iskola

Szegedi Tudományegyetem  
Természettudományi és Informatikai Kar  
Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék



Szeged

2015

## **Előzmények és célkitűzések**

A zöld kémia a környezetbarát anyagok előállítására, tanulmányozására, összpontosít, olyan hosszú távon, gazdaságosan alkalmazható (azaz fenntartható) anyagokat és eljárásokat keresve, amelyek mind kísérleti mind ipari méretekben kivitelezhetőek. Előtérbe kerültek a környezetre veszélyes anyagok használatának kiküszöbölése vagy csökkentése érdekében tett lépések, amelyek megvalósításában a katalitikus kutatások élen járnak.

A dimetil-karbonát (DMC) környezetbarát, nem toxikus, biológiai úton könnyen lebontható vegyület. Sokrétűen felhasználható, kémiai reaktivitása irányítható a reakció körülményeinek változtatásával. A DMC alkalmazható üzemanyag-adalékként, reagensként, foszgénhelyettesítőként, valamint oldószerként. A DMC felhasználására kialakított folyamatok szelektívek, lehetővé teszik mind a hulladék, mind a melléktermékek keletkezésének minimalizálását.

A dimetil-karbonátot hagyományosan foszgén alkalmazásával állították elő, később klorid alapú katalizátorokat használva tanulmányoztak számos előállítási lehetőséget. A foszgén veszélyessége miatt napjainkban kerülendő. Klór származékokat használva katalizátorként a nemkívánatos sósav képződésével is számolni kell, így használatuk a zöld kémia által támasztott elvárásoknak nem felel meg.

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

A dolgozat célja, hogy vizsgálja a DMC környezetbarát katalitikus szintézisét alacsony környezeti hatású reagensek használatával, és a káros melléktermékek keletkezésének minimalizálásával. Az előállítási lehetőségek közül részletesen tanulmányoztam a metanol oxidatív karbonilezési reakcióját, amelyet áramlásos rendszerben, álló ágyas reaktorban, atmoszferikus nyomáson kiviteleztem. A reakciórendszerek komplexitása megkövetelte több párhuzamos kísérlet sorozat végrehajtását, mint például a katalizátorok tulajdonságainak jellemzését és a felületi formák nyomon követését.

## Kísérleti módszerek

Az aktív szén hordozós Cu, Cu-Ni és Ni katalizátorokat impregnálással állítottuk elő minden esetben. A hordozót, ami Norit (aktív szén) vagy MWCNT (többszálú szén nanocső) volt, ammónia oldatban feloldott számított mennyiségű  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  és/ vagy  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  sóval impregnáltuk. A kétfémes minták esetében a Cu/Ni atomarány 2 volt, a minták fémtartalma pedig minden esetben 10 m/m% volt. A mintákat a reakció előtt általában 873 K-en hidrogén áramban 1 órán keresztül redukáltuk.

A katalitikus reakciókat áramlásos rendszerben végeztük, álló ágyas kvarc reaktorban atmoszferikus nyomáson. A katalizátor előkezelése után a rendszert He áramban hűtöttük az adott reakcióhőmérsékletre.

A DMC szintézis során 1 g katalizátort használtunk. A reakciókat 393 K-en hajtottuk végre. A metanolt gázmosón keresztül vittük be a rendszerbe, CO és O<sub>2</sub> keverékét buborékolattuk át metanolon. A reagensek aránya ( $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CO}/\text{O}_2 = 2/1/1$ ) azonos volt a kísérletek során. Az együttes áramlási sebesség 16 ml/perc volt.

A DMC bontása során 0,3 g katalizátort előkezeltünk. A DMC-t gázmosón keresztül vittük a rendszerbe, szobahőmérsékletű DMC-n He vivőgázt buborékolattunk át ( $\text{DMC}/\text{He} = 1/4$ ). A DMC és a vivőgáz együttes áramlási sebessége 16 ml/perc volt. A hőmérséklet programozott reakciók esetében He áramban szobahőmérsékletre hűtöttük a rendszert és a reaktáns elegyben 5 K/perc sebességgel fűtöttük a katalizátort általában 873 K-ig. Az izoterm mérések esetében a reakció hőmérséklete 473 K volt. A termékeket tömegspektrométerrel is ellátott gázkromatográffal analizáltuk.

A reakció alatt a katalizátorok felületének összetételében és azok oxidációs állapotában végbement változások követéséhez röntgen fotoelektron spektroszkópiás (XPS) vizsgálatokat végeztünk. A minták kezelését egy nagynyomású cellában végeztük, amely közvetlenül kapcsolódott egy záró szeleppel izolálható analizáló kamrához. A minta levegő kizárásával átemelhető volt az analizáló kamrából a nagynyomású cellába. A katalizátor előkezelése, majd a reakció minden szakaszában XP spektrumokat rögzítettünk, amelyre egy PHOIBOS 150 MCD 9 félgömb energia analizátorral ellátott SPECS készüléket használtunk.

A katalitikus reakció közben a kialakuló felületi formák analíziséhez infravörös spektrumokat rögzítettünk egy diffúz reflexiós cellával felszerelt FTIR spektrométerrel. A vizsgálat során a katalitikus méréseknél alkalmazott kinetikai paramétereket használtuk.

A katalizátor és a DMC közötti kölcsönhatás tanulmányozására hőmérséklet programozott deszorpció (TPD) méréseket végeztünk. A DMC-t 323 K-en adszorbeáltattuk a katalizátoron, majd ezt követően 20 K/perces sebességgel He áramban 900 K-ig fűtöttük, a deszorbeálódó termékeket tömegspektrométerrel analizáltuk.

A katalizátorok sav-bázis sajátosságait  $\text{NH}_3$  és  $\text{CO}_2$  TPD mérésekkel jellemeztük. Az előkezelt mintára 373 K-en vezettük az  $\text{NH}_3$  vagy  $\text{CO}_2$  áramot, majd öblítettük He-mal. Végül a rendszert He áramban 873 K-ig fűtöttük. A deszorbeálódó terméket hővezetőképességi detektorral mértük (BELCAT A).

## Új tudományos eredmények

### T 1.

A metanol oxidatív karbonilezése során a szén hordozós Cu katalizátorok figyelemreméltó katalitikus tulajdonságokat mutattak. A DMC kitermelés atmoszferikus nyomáson a Cu/MWCNT katalizátoron 0,99% volt a közel állandó aktivitású szakaszban. A Cu/Norit katalizátoron elért DMC kitermelés volt a legmagasabb, 13,2%. Mindkét eredmény meghaladja az irodalomban található nagy nyomáson mért értékeket is. Az irodalmi adatoktól eltérően az általunk előállított szén hordozós Cu-Ni katalizátorok aktivitása elmaradt a Cu/Norit esetében mért értéktől. Ezekben az esetekben Cu-Ni ötvözet jött létre, ami felelős lehet a gyengébb katalitikus aktivitásáért.

### T 2.

Cu/MWCNT esetében a DMC és a MF (metil-formiát) képződése időben nőtt, a keletkezett CO<sub>2</sub> mennyisége pedig csökkent a reakció első szakaszában. Az XPS eredmények szerint ez idő alatt a felületi Cu oxidálódott, Cu<sup>+</sup> és Cu<sup>2+</sup> egyaránt keletkezett. Ezekből a megfigyelésekből arra következtettünk, hogy a DMC és a MF kialakulását az oxidált fém katalizálta, amíg a CO<sub>2</sub> képződés erőteljesebb volt a fém rézen.

### T 3.

Cu/Norit katalizátoron DMC szintézis során a hőmérséklet függvényében a CO<sub>2</sub> képződési sebessége folyamatosan emelkedett, de a MF és a DMC képződési sebesség görbéinek maximuma volt. Megállapítottuk, hogy a DMC szintézis optimális reakcióhőmérséklete 393 K. A Cu/Norit katalizátoron a CO<sub>2</sub> és a DMC képződési sebessége a kontaktidő függvényében lineárisan emelkedett, míg a MF képződési sebessége maximum görbe szerint változott a metanol oxidatív karbonilezése során.

### T 4.

A DMC izoterm bontása során a Cu/MWCNT és Cu/Norit mintákon kapott aktiválási energiákat figyelembe véve (a metanol oxidatív karbonilezésénél használt reakció hőmérsékletére) a számolt DMC konverzióból megállapítottuk, hogy a szintézis alatt a bomlás mértéke nem számottevő.

#### **T 5.**

A savas helyek száma több és a BET felület is nagyobb a Norit hordozón, mégis a Cu/MWCNT volt aktívabb a DMC bontás során. Az újra oxidált mintán magasabb volt a konverzió, mint a redukált katalizátoron és a Cu/Norit esetében a termékösszetétel is megváltozott. A redukált mintán főként DME, míg a reoxidált mintán jellemzően metanol keletkezett. A DMC bomlása során a redukált mintán a DMC dekarbonilezése játszódik le, míg a reoxidált katalizátoron annak hidrolízise.

#### **T 6.**

A különböző kezelések során Cu/MWCNT mintán és Cu/Norit katalizátoron rögzített NH<sub>3</sub> TPD görbék alapján megállapítottuk, hogy a redukált mintákon kevés savas hely található. A DMC bontása során mennyiségük jelentősen megnőtt függetlenül attól, hogy a DMC bomlás időben állandó vagy csökkenő volt. A hordozó savas karaktere a Cu/MWCNT és Cu/Norit a katalizátorok esetében nem meghatározó tényező.

#### **T 7.**

Az aktív szén hordozós Cu katalizátorok esetében rögzített XP spektrumok a Cu oxidációját mutatták a DMC szintézis alatt. A reakció első perceiben Cu<sup>0</sup> volt a felületen, majd Cu<sup>+</sup>, de ekkor még DMC nem keletkezett. Először a Cu<sup>+</sup>, később a Cu<sup>2+</sup> mennyisége is nőtt időben. A Cu<sup>2+</sup> mennyiségének növekedésével a DMC képződése megindult, majd az idő előrehaladtával mennyisége is nőtt. A teljesen oxidált minta inaktív volt a DMC szintézis során. Eredményeink szerint a Cu<sup>+</sup> és a Cu<sup>2+</sup> egyaránt szükséges a DMC szintézishez.

#### **T 8.**

Cu/Norit esetében a DMC képződése egy hosszabb indukciós szakasz után indult meg. A katalizátor eltérő előkezelése különböző hatását gyakorolt a DMC szintézisére a Cu/Norit esetében. Az alacsonyabb hőmérsékletű redukálás a DMC képződés indukciós idejét elnyújtotta. Amikor az előkezelés után a katalizátort a reakció előtt oxidáltuk, a DMC képződés indukciós ideje enyhén csökkent. Az indukciós szakaszban rögzített XP spektrumok a felületi Cu<sup>+</sup> és Cu<sup>2+</sup> arányának változását mutatták. Ebből az következik, hogy a DMC szintézis során nem csak a Cu oxidációs állapota, hanem Cu<sup>+</sup> és Cu<sup>2+</sup> mennyisége és egymáshoz viszonyított aránya is meghatározó tényező.

## **T 9.**

A tiszta hordozókon felvett XP spektrumok rávilágítottak arra, hogy nem történt jelentős változás a hordozó felületén, bár az O 1s spektrum enyhe változást mutatott a katalizátor oxigén tartalmában.

## **T 10.**

Az infravörös mérések bebizonyították, hogy metoxi csoportok csak az oxidált réz felületen alakultak ki. Eszerint a reakció első lépése a réz oxidációja volt, majd ezt követte a metoxi csoportok kialakulása, amely a katalizátor rezének tovább oxidálását eredményezte.

Megállapítottuk, hogy a CO adszorpció számára kedvezőbb a  $\text{Cu}^+$ , mint a  $\text{Cu}^{2+}$  helyek elérhetősége.

A metanol aktiválása  $\text{Cu}^+$ -on történt.

## **Az eredmények gyakorlati alkalmazása**

A dimetil-karbonát szerves szintézisek során alkalmazható reagens, aromás polikarbonátok előállításában foszgénhelyettesítő és ketonok helyett használható oldószer. Használata oxigéntartalmú adalékanyagként benzinben és gázolajban ígéretes a károsanyag kibocsátás csökkentésére. Magas oxigéntartalma miatt oktánszámjavító adalékanyagként is alkalmazható. Az egyre növekvő felhasználási igények miatt fontos a DMC előállításának fejlesztése. Egy környezetbarát és hosszútávon gazdaságos technológia kialakítása, melyhez a dolgozatomban leírtak jó alapként szolgálnak, az ipar és a társadalom érdeke.

## Közlemények

### Az értekezés alapjául szolgáló közlemények

1. **G. Merza**, B. László, A. Oszkó, G. Pótári, K. Baán, A. Erdőhelyi  
*The direct synthesis of dimethyl carbonate by the oxycarbonylation of methanol over Cu supported on carbon nanotube*  
J. Mol. Catal.: A Chem. 393 (2014) 117-124. IF: 3,651
2. **G. Merza**, B. László, A. Oszkó, G. Pótári, E. Varga, A. Erdőhelyi  
*The Synthesis of Dimethyl Carbonate by the Oxycarbonylation of Methanol over Cu Supported on Carbon Norit*  
Catal. Lett. 145 (2015) 881-892. IF: 2,307
3. **G. Merza**, B. László, A. Oszkó, K. Baán, A. Erdőhelyi  
*The decomposition of dimethyl carbonate over carbon supported Cu catalysts*  
React. Kinet. Mech. Cat. (nyomtatásban) IF: 1,170

Összesített impakt faktor: 7,128

### Előadások, posztetek:

1. G. Merza, B. László, A. Oszkó, A. Erdőhelyi  
The decomposition and production of dimethyl carbonate on different carbon supported Cu, Ni and Cu-Ni catalysts (poszter)  
*12<sup>th</sup> Pannonian Symposium on Catalysis*, Trest, Csehország, 2014.
2. G. Merza, B. László, A. Oszkó, A. Erdőhelyi  
The synthesis and decomposition of dimethyl carbonate on different carbon supported Cu catalysts (előadás)  
*International Conference on Green Chemistry and Sustainable Engineering*, Barcelona, Spanyolország, 2014.
3. G. Merza, B. László, A. Oszkó, K. Baán, A. Erdőhelyi  
Dimethyl carbonate synthesis on different carbon supported Cu catalysts  
*Tavaszi szél 2013 Konferencia*, Sopron, 2013. (előadás)



4. G. Merza, B. László, A. Oszkó, G. Pótári, A. Erdőhelyi  
The synthesis of dimethyl carbonate by oxidative carbonylation of methanol on different supported Cu catalysts (előadás, poszter)  
*XI<sup>th</sup> European Congress on Catalysis*, Lyon, Franciaország, 2013.
5. G. Merza, B. László, A. Oszkó, G. Pótári, A. Erdőhelyi  
Dimethyl carbonate synthesis on different carbon supported catalysts (előadás)  
*Carbocat – V (ICC 2012 pre-Conference)*, Brixen, Olaszország, 2012.
6. G. Merza, G. Pótári, K. Baán, B. László, A. Erdőhelyi  
Dimethyl carbonate synthesis – oxidative carbonylation of methanol  
*Cross Border Cooperation Programme 2007-2013, Catalysts for Bio-Ethanol and Bio-Methane Conversion Conference*, Szeged, 2012. (előadás)
7. J. Kiss, P. Pusztai, L. Óvári, K. Baán, **G. Merza**, A. Erdőhelyi, A. Kukovecz, Z. Kónya  
Decoration of Titanate Nanowires and Nanotubes by Gold Nanoparticles: XPS, LEIS, HRTEM and XRD Characterization (előadás)  
*ACSIN-12 Conference*, Tsukuba, Japán, 2013.

**Egyéb közlemények:**

1. J. Kiss, P. Pusztai, L. Óvári, K. Baán, **G. Merza**, A. Erdőhelyi, A. Kukovecz, Z. Kónya  
*Decoration of Titanate Nanowires and Nanotubes by Gold Nanoparticles: XPS, HRTEM and XRD Characterization*  
e-J. Surf. Sci. Nanotech. 12 (2014) 252-258. IF: -