B3433

EGYETEMI DOKTORI ÉRTEKEZÉS

IRÁNYITOTT FELÜLETI KÖLCSÖNHATÁSOK ALKALMAZÁSA EGY- ÉS TÖBBFÉMES Pt/Al_2O_3 KATALIZÁTOROK ELŐÁLLITÁSÁRA

Készitette:

Tálas Emilia

Témavezető:

Dr. Margitfalvi József
tudományos főmunkatárs

József Attila Tudományegyetem Központi Könyvtára SZEGED

MTA Központi Kémiai Kutató Intézete

1986.

TARTALOMJEGYZÉK

	Oldal
1. BEVEZETÉS	1
2. IRODALMI ÖSSZEFOGLALÁS	3
2.1 A heterogén fém és heterogenizált fémkomplex katalizátorok előállításának főbb módszerei	3
2.1.1 Fémion komplexek adszorpciója	3
2.1.2 A koadszorpció szerepe	6
2.1.3 Fémorganikus vegyületek és fémkomplexek immobilizációjának lehetőségei	9
2.1.4 Felületi OH csoportok reakciói	11
2.2 Reformáló eljárások	17
2.3 Kétfémes (Sn-Pt; Re-Pt) katalizátor-rendszerek jellemzése	20
2.3.1 A második fém állapota	20
2.3.2 Fém-fém kölcsönhatás szerepe	23
2.3.3 Sn-Pt katalizátorok előállításának lehetőségei	24
2.3.4 n-Hexán átalakulása egy- és kétfémes, hordozós, bifunkciós jellegü platina katalizátoron	26
3. KISÉRLETI RÉSZ	32
3.1 Általános ismertetés	32
3.2 Felhasznált anyagok	32
3.2.1 Fémprekurzorok előállitása	33
3.2.2 Pt/Al_2O_3 alapkatalizátorok előállitása	39
3.3 Felhasznált berendezések	41
4. NEM EGYENLETES (RADIÁLIS) FÉMELOSZLÁSU Pt ALAPU KATALIZÁTOROK ELŐÁLLITÁSA	49
4.1 H_2PtCl_6 adszorpciója Al_2O_3 hordozón	49
4.2 A második fém felvitele	54
4.3 A katalizátorok jellemzése	55
5. $Sn-Pt/Al_2O_3$ KATALIZÁTOROK ELŐÁLLITÁSA IRÁNYITOTT FELÜLETI REAKCIÓK ALAPJÁN	59
5.1 Platinán adszorbeált hidrogén reakciója SnR_4 tipusu vegyületekkel ($Pt-SnR_3$ felületi komplex képződése)	61
5.1.1 Hordozómentes platina alkalmazása	62
5.1.2 Al_2O_3 hordozós platina alkalmazása	63
5.2 A $Pt-SnR_{3-x}Cl_x$ felületi komplex bontása	66
5.3 Ónalkil homológok reakciókészsége	71
5.4 $Sn-Pt/Al_2O_3$ katalizátorok viselkedése n-hexán átalakulása során	73
5.4.1 Folyamatos üzemü átáramlásos reaktor kisérletek	74

Oldal

5.4.2 Hosszu impulzus mérések 77
5.4.3 A n-hexán átalakulási utak és a katalizátor előállitási módok közötti összefüggés 82

6. ÖSSZEFOGLALÁS 85

7. IRODALOMJEGYZÉK 86

1. BEVEZETÉS

A kataliziskutatás egyik fő kérdése a katalizátorok tervezhetősége, azaz adott kémiai reakcióhoz a reaktánsok és reakció jellegének ismeretében a legoptimálisabb, ugymond reakcióra szabott katalizátorok kialakitása.

A heterogén fém-és heterogenizált fémkomplex katalizátorok előállitásakor, modifikálásakor, reakció előtti preaktiválásakor, valamint a reakció közben végbemenő dezaktiválódásakor különböző tipusu kölcsönhatások játszódnak le, melyek együttesen határozzák meg a működő katalizátorok tulajdonságait. Ha a kölcsönhatások láncolatába bármely ponton beavatkozunk, megváltoznak a katalizátor sajátosságai. A kérdés az, vajon a konszekutiv kölcsönhatások láncolataiban hol, és milyen módon kell beavatkoznunk annak érdekében, hogy adott reakcióra megfelelő aktivitásu és szelektivitásu katalizátort nyerjünk.

A katalizátorok előállitásakor lejátszódó reakciók, kölcsönhatások tanulmányozására nagy figyelmet forditottak az elmult évtizedben. Elegendő ismeret birtokában képesek leszünk kialakitani a legalkalmasabbnak itélt aktiv centrumokat a hordozó felületén. Másfelől, a katalizátorkészités folyamatainak kézbentartásával, jól definiált felületi képződményeket létrehozva hasznos információkat szerezhetünk a heterogén katalitikus folyamatok mechanizmusáról.

A vegyipar számos, nagyvolumenü folyamatában egy- és többfémes platina alapu, hordozós katalizátorokat használnak. Ezek a katalizátorok fontos szerepet játszanak különféle hidrogénezési, dehidrogénezési reakciókban, nagy jelentőségük van a kőolajfeldolgozásban, a ben-

zin reformáló és aromatizáló technológiákban. A kétfémes katalizátor rendszerekkel kapcsolatban a leggyakrabban felmerülő kérdések:

- Mi a második fém szerepe?
- Milyen a két fém közötti kölcsönhatás természete?
- Irányitható-e illetve hogyan alakitható ki fém-fém kölcsönhatás?
- Szükség van-e ilyen kölcsönhatásra?

A Központi Kémiai Kutató Intézet II/1-es Katalizis Osztályán a hetvenes évek végétől kezdődően kiterjedt kutatás folyik heterogén katalizátorok előállitása és vizsgálata területén. Jelen munka szervesen kapcsolódik ehhez a tematikához. Célom volt különböző tipusu Pt/Al_2O_3; $Sn-Pt/Al_2O_3$ katalizátorok előállitásának, modifikálásának részletes vizsgálata. Kapcsolatot kivántam keresni a katalizátor készités módja és modellreakcióban mutatott viselkedése között. Modellreakcióként a n-hexán magas hőmérsékleten végbemenő reakcióját tanulmányoztam. Kisérleteim eredményeit - a bevezetést és az irodalmi áttekintést követően - három fejezetben mutatom be. A harmadik fejezetben ismertetem általános mérési módszereinket, a felhasznált anyagokat és berendezéseket. A negyedik fejezetben tárgyalom kétfémes katalizátorokban a két fém elkülönitésére, rétegekben való felvitelére kidolgozott eljárásunkat, és az ily módon előállitott katalizátorok jellemzését. Az ötödik fejezetben az $Sn-Pt/Al_2O_3$ katalizátorok irányitott felületi reakciók alapján történő előállitását, ezen katalizátorok tulajdonságait ismertetem.

2. IRODALMI ÖSSZEFOGLALÁS

Az áttekintés első részében a heterogén fém és heterogenizált fémkomplex katalizátor előállitás néhány elterjedt módszerét vázolom, beleértve az impregnálást, a fémionkomplexek adszorpcióján és koadszorpcióján alapuló hagyományos módszereket, valamint a fémkomplexek és fémorganikus vegyületek immobilizációjának lehetőségeit.

Az áttekintés második részében a katalitikus reformálással, a dehidrociklizáció egy- és kétfémes katalizátoraival, a kétfémes katalizátor rendszerek előállitásával és tulajdonságaival, valamint a dehidrociklizáció során végbemenő szénhidrogén reakciókkal kapcsolatos ismereteket kivánom összefoglalni.

2.1 A heterogén fém és heterogenizált fémkomplex katalizátorok előállitásának főbb módszerei

2.1.1 Fémion komplexek adszorpciója [1]

Hordozós fémkatalizátor aktiv elemeiként általában a periódusos rendszer 7a, 8 és 1b csoportjainak elemei használatosak. Leggyakoribb katalizátor hordozók: Al_2O_3; SiO_2; aktivszén, molekulasziták. A hordozós fémkatalizátor készités hagyományos módszere a fémprekurzor oldatával történő impregnálás, ezt követő száritás, majd redukció. Ha a fémprekurzort nem kötjük a hordozóhoz valamilyen kölcsönhatás segitségével, a fém diszperzitásfoka kicsi lesz, ami a legtöbb esetben hátrányos a katalitikus hatás szempontjából. Például hagyományos H_2PtCl_6-as impregnálással készült Pt/SiO_2 katalizátor sorozat esetén az átlagos krisztallit méret a Pt tartalom függvényében 60-170 Å kö-

zött változott, mig $Pt(NH_3)_4^{2+}$ kation adszorpciójával készitett Pt/SiO_2 katalizátor sorozat esetén a platina szemcsemérete 10-20 Å volt, miközben a Pt tartalom 0,4-5,5 s% között változott [1]. Feltételezve, hogy a felületen adszorbeált fémionok redukciója kezdeti atomos féloszláshoz vezet, a feladat az, hogy a redukció későbbi szakaszában illetve a katalizátor aktiválása során meggátoljuk a közel atomi méretü képződmények nagyobb fémkrisztallitokká történő növekedését.

A komplex fémionok oxidok felületén történő adszorpcióját vizes oldatban a következő tényezők határozzák meg:

- az oxid izoelektromos pontja (ami az oxid felületének a pH függvényében történő polarizálhatóságára utal)
- a vizes oldat pH-ja
- a fémkomplex természete

A 7a, 8, 1b csoport fémjeinek felvitelére két jól ismert fémkomplex családot használhatunk:

1) $[MCl_n]^{x-}$ tipusu klorokomplexek, melyekben a fém anion-komplexeket alkot, és a koordinációs szféra 4 vagy 6 klóratomból áll. Ilyen például a tetrakloroaurát $[AuCl_4]^-$, hexakloroplatinát $[PtCl_6]^{2-}$, hexakloro-iridát $[IrCl_6]^{2-}$, tetrakloropalladát $[PdCl_4]^{2-}$, hexaklororodát $[RhCl_6]^{3-}$ és hexakloroozmát $[OsCl_6]^{2-}$ anion. Ide sorolhatunk még olyan peroxid anionokat, mint a permanganát $[MnO_4]^-$ és a perrenát $[ReO_4^-]$, melyekben a koordinációs szféra klóratomok helyett 4 oxigén atomból áll.

2) $[M(NH_3)_n]^{x+}$ tipusu aminokomplexek, ilyenek például: $[Co(NH_3)_x]^{2+}$; $[Ni(NH_3)_x]^{2+}$; $[Cu(NH_3)_x]^{2+}$; $[Pd(NH_3)_4]^{2+}$; $[Ag(NH_3)_x]^{2+}$;

$[Pt(NH_3)_n]^{2+}$, valamint felhasználhatók még a következő kationkomplexek: $[Ru(NH_3)_5Cl]^{2+}$; $[Rh(NH_3)_5Cl]^{2+}$ és $[Ir(NH_3)_5Cl]^{2+}$.

SiO_2 hordozó esetén az adszorpció feltételei:

- pH > 1, legkedvezőbb a pH 6 körüli érték
- kationkomplex használata

Például a H_2PtCl_6 nem felel meg ezeknek a feltételeknek, igy Pt/SiO_2 nem készithető H_2PtCl_6-as adszorpcióval. A $Pt(NH_3)_2Cl_2$ oldat kationkomplexet szolgáltat, de pH értéke nem elég magas, ezért az adszorpció csekély. A $Pt(NH_3)_4(OH)_2$ oldatra mindkét feltétel teljesül, igy jól használhatjuk Pt felvitelre.

Al_2O_3 esetén az adszorpció feltételei:

- anion prekurzor oldat és pH < 8 vagy
- kation prekurzor oldat és pH > 8

H_2PtCl_6; $Pt(NH_3)_4(OH)_2$; $Pt(NH_3)_4Cl_2$ ammóniás oldata is megfelelő, viszont Na_2PtCl_6-ral történő impregnálás során az adszorpció kicsi, mivel az oldat pH-ja tul közel van az Al_2O_3 izoelektromos pontjához.

A fémkomplex-adszorpciót a következő tényezők korlátozhatják:

1) az oxid texturája (például egy 200 m^2/g fajlagos felületü γ-Al_2O_3 3 s% Pt-t köt meg)
2) a fémkomplex stabilitása
3) az oxid oldhatósága

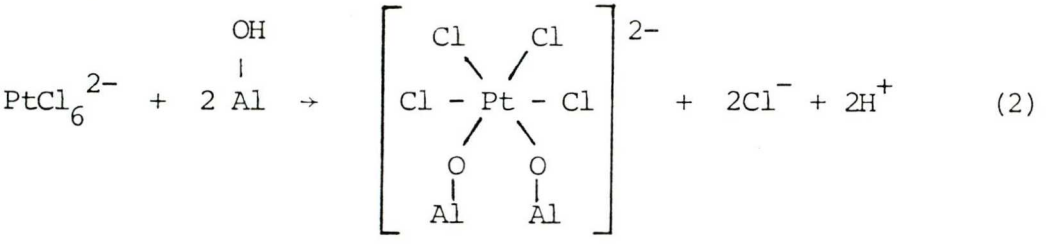
2.1.2 A koadszorpció szerepe

Castro és munkatársai [2] H_2PtCl_6 és HCl γ-Al_2O_3-on történő kompetitiv adszorpcióját vizsgálták benzin reformáló katalizátorok készitése során. Ezen katalizátorok aktivitása, szelektivitása, stabilitása más tényezők mellett attól is függ, hogy milyen az aktiv komponens eloszlása a hordozó pórus szerkezetében. A preparálás során mind az impregnálás, mind a száritási lépés meghatározhatja a koncentráció profilt. Abban az esetben, amikor az adszorbát-hordozó kölcsönhatás erős, a fémprekurzor végső eloszlása már az impregnálási lépés alatt kialakul, a száritás nem változtatja meg azt. (Kivéve, ha a fémtartalom nagyobb, mint a hordozó adszorpciós kapacitása.) Ha a kölcsönhatás gyenge, a száritási lépés fontossá válik. Amikor Al_2O_3-t H_2PtCl_6-val impregnálnak, az erős fémprekurzor-hordozó kölcsönhatás miatt a Pt a szemcsék külső kérgében helyezkedik el. A magas felületi fémtartalom kedvez a fémes fázis szintereződésének, ami negativ irányban befolyásolja a katalizátor aktivitását és szelektivitását. A Pt eloszlás koimpregnálással módositható. HCl-as koimpregnálással egyenletes Pt eloszlás érhető el, és egyuttal a Cl^- ion bevitelével növekszik a katalizátor savas jellege. 0,38 s%-nak megfelelő vizes H_2PtCl_6 oldat sorban 0; 0,1; 0,3 mol dm^{-3} HCl koncentráció mellett a pelletekben a Pt sugár irányu penetrációját 8%; 25%; 70%-nak találták. A Pt tartalom a pelletek belseje felé hirtelen lecsökkent, mialatt a Cl^- tartalom nőtt. 0,4 és 0,6 mol dm^{-3} HCl koncentráció mellett a penetráció teljessé vált.

A HCl adszorpciója γ-Al_2O_3-on egy felületi helyet érint:

$$\begin{matrix} OH \\ | \\ Al \end{matrix} + HCl \rightarrow \begin{matrix} Cl \\ | \\ Al \end{matrix} + H_2O \qquad (1)$$

A H_2PtCl_6 adszorpcióját a következő egyenlettel irták le:



$$PtCl_6^{2-} + 2\,Al\text{-}OH \rightarrow \left[\begin{array}{c} Cl \quad Cl \\ \diagdown \quad \diagup \\ Cl - Pt - Cl \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \quad O \\ | \quad | \\ Al \quad Al \end{array}\right]^{2-} + 2Cl^- + 2H^+ \qquad (2)$$

A leszakadt Cl^- megkötődhet az Al_2O_3-on, igy egyetlen H_2PtCl_6 molekula 4 felületi helyet foglalhat el.

A H_2PtCl_6 és HCl adszorpciója mindkét specieszre nézve irreverzibilis és igen gyors. A hordozó részecskén a diffuzió előrehaladtával egy gyorsan előrehaladó adszorpciós front alakul ki. Az adszorpciós front mögött helyezkednek el az adszorbeált specieszek, melyek telitik a felületet. Az adszorbeált részecskék koncentrációja a front előtt, valamint a specieszek oldatbeli koncentrációja nulla.

Bizonyos esetekben, például olyan reakciókban, ahol a pórusbemenetek gyorsan lemérgeződhetnek, az egyenletes vagy a "tojáshéj"-szerü fémeloszlásnál sokkal kedvezőbb lehet, ha "tojásfehérje" vagy "tojássárga" modell szerinti fémeloszlást alakitanak ki a katalizátor szemcséken belül. Ilyen fémeloszlások elérésére Becker és Nuttal [3] Al_2O_3 H_2PtCl_6-val és citromsavval történő koimpregnálását tanulmányozta. A kapillár felszivódás karakterisztikus ideje a következő összefüggéssel jellemezhető:

$$t = 2\,\eta\,x^2/\sigma\,r \qquad (3)$$

ahol t a penetráció ideje (s-ban), σ felületi feszültség , r a pórus sugár, η a folyadék dinamikus viszkozitása, x a tényleges kapillár hossz. A folyadék a pórusokba áramlik, miközben az aktiv komponensek

a pórusok falán adszorbeálódnak. A megoszlási görbét az adszorpció és deszorpció sebessége, valamint az aktiv specieszek relativ mennyisége határozza meg. Ha a rendszer eljutna az egyensulyhoz, a szemcse belsejében ujraeloszlás következne be. A gyors immobilizáció, azaz a H_2PtCl_6 redukciója megőrzi az eloszlást. Az impregnálási időt 2-30 perc között változtatták, a redukciót hidrazinnal (gőz állapotban) végezték, majd a szemcséket 90 C°-on utószáritották. A szemcséken belül a Pt gyürük élességét főként az impregnálás és a redukció között eltelt idő határozta meg. Öt perc impregnálási időt alkalmazva éles belső Pt gyürüt találtak. 30 perc impregnálási idő után majdnem egyenletes Pt eloszlást kaptak.

Több bázisu szerves savak és H_2PtCl_6 koimpregnációjával még számos szerző foglalkozik.

Jianguo és munkatársai [4] a H_2PtCl_6 és a tejsav, citromsav, borkősav, klórecetsav kompetitiv adszorpciójának egyensulyát, valamint az impregnálás kinetikáját tanulmányozták η-Al_2O_3-on. Citromsavas előadszorpciót követő H_2PtCl_6-as impregnálás "tojássárga" vagy "tojásfehérje"-szerü Pt eloszláshoz vezet, miközben a citromsav adszorpciós zónájában a Pt megkötődése csekély. Ezzel ellentétben a tejsav adszorpciós zónájában jelentős mennyiségü Pt kötődik meg, igy diffuz külső héjszerü Pt eloszlás alakul ki.

Yen-Shin Shyr és Ernst[5] szintén vizsgálták a Pt profil módositásának lehetőségét szférikus γ-Al_2O_3 szemcsékben. A H_2PtCl_6-os impregnáló oldathoz adagolva a következő anyagok koimpregnáló hatását tanulmányozták: HCl, HF, HNO_3, ecetsav, citromsav, borkősav, $AlCl_3$, NaCl, NaF, NaBr, $NaNO_3$, Na_3PO_4, Na benzoát, Na citrát. Egy óra illet-

ve 22 óra impregnálási idő után az 1. ábrán feltüntetett 9 Pt profil tipust különböztették meg.

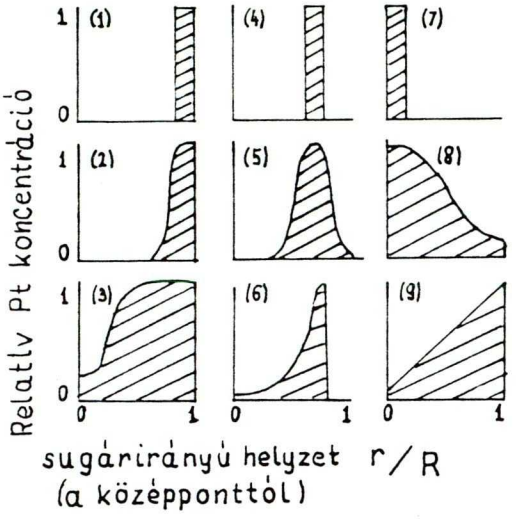
A monoton növekvő vagy monoton csökkenő profilt különösen érdekesnek találták. A monoton csökkenő profil modellként szolgálhat parciálisan mérgezett katalizátorok kinetikai tanulmányozásához. Diffuzió-korlátozott reakció esetén, illetve ha a külső kéreg fokozatosan mérgeződik, az ilyen katalizátorok gyakorlati jelentőségre is szert tehetnek.

A NaBr-ot hatásos adalékanyagnak találták. A NaBr - H_2PtCl_6 rendszer a szemcse középpontjától a felület felé haladva monoton növekvő, a NaBr - citromsav - H_2PtCl_6 rendszer monoton csökkenő Pt profilt mutatott. NaBr hiányában kéreg illetve mag tipusu eloszlás jött létre. A NaBr hatásmechanizmusát még nem tisztázták, valószinüleg a felületen adszorbeált platinával kölcsönhatásba lépve gyengiti a platina felülethez való kötődését.

2.1.3 Fémorganikus vegyületek és fémkomplexek immobilizációjának lehetőségei

A fémorganikus vegyületek kémiájának kifejlődése nagy hatással volt a katalizis kutatásra. A hatvanas években számos organikus átmeneti fémvegyületet sikerrel alkalmaztak homogén katalitikus reakciókban, például Π-allil komplexeket dién polimerizációs reakciókban, vagy karbonil-komplexeket hidroformilezésre, ciklopentadienil komplexeket hidrogénezésre [6].

A fémorganikus vegyületek és fémkomplexek immobilizációja uj



1. ábra

A koimpregnálás során tapasztalt platina profil tipusok:

1. Külső kéreg, élesen elhatárolt
2. Külső kéreg, diffuz
3. Külső kéreg, diffuz a középpont irányába
4. Belső kéreg élesen elhatárolt
5. Belső kéreg, diffuz
6. Belső kéreg, diffuz a középpont irányába
7. Mag, élesen elhatárolt
8. Mag, diffuz
9. A középponttól lineárisan növekvő koncentráció

utat nyitott a heterogén katalizisben is. A katalizátor készitás uj lehetőségeiről több összefoglaló közlemény jelent már meg [6], [7], [8], [9], [10].

Immobilizált komplexek előállitása során a felhasznált hordozó szerint három fő terület határolható el: szervetlen polimerek, réteg szerkezetü szervetlen anyagok (például grafit, csillám), szervetlen oxidok alkalmazása.

Az immobilizáció módjára különböző lehetőségek adódnak:

- a komplex beágyazása a mátrixba
- a komplex felvitele a hordozó felületére egy nem illékony oldószerfilm segitségével
- diszperz fémkomplexek kialakitása a hordozó felületén.

Ez utóbbi megvalósitható impregnálással vagy a komplex direkt szintézisével a hordozó felületén. A komplexek a felülethez rögzithetők kémiai kötésekkel, amikor is $\exists\sim L_l M_m X_x$ általános képlettel leirható felületi képződmény jön létre, ahol L a kötőhelyet (valamely felületi ligandumot), M a fématomot, X külső ligandumot, l, m, x pedig sztöchiometriai számot jelentenek. Ebben az esetben általában szerves polimereket, vagy szervetlen oxidokat használnak hordozóként. Szervetlen oxidban a kötőhelyek felületi OH-csoportok lehetnek, de elvben más csoportok, például $\exists$-S^-; $\exists$-NH_2; $\exists$-PCl_2 is használhatók.

2.1.4 Felületi OH csoportok reakciói

A felületi OH csoportokon keresztül különböző tipusu vegyületek, alkoxi vegyületek, fémhalogenidek, szerves savak sói, fémorga-

József Attila Tudományegyetem Központi Könyvtára SZEGED

nikus vegyületek, stb. kapcsolhatók az oxid hordozó felületéhez az alábbi reakcióséma [8] szerint:

$$n\ (E)\text{-}OH + MX_m \rightarrow [(E)\text{-}O]_n\ MX_{m-n} + nXH \qquad (4)$$

E = az oxidot alkotó elem

Alkoxi csoportokat tartalmazó bifunkciós ligandumok segitségével a fémkomplexeket hosszabb szénláncon keresztül rögzithetjük a felülethez. Példa erre a $(EtO)_3Si(CH_2)_nI$ $I = PR_n$; PAr_n; NH_2 stb. alkalmazása [11].

$$\exists\text{-}OH + (EtO)_3Si\ (CH_2)_nP\ Ph_2 \rightarrow [\ \exists\text{-}O\text{-}]_x\text{-}Si(OEt)_{3-x}\text{-}(CH_2)_n\text{-}PPh_2 \qquad (5)$$

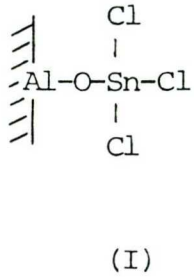
$$L + Rh_2Cl_2(C_2H_4)_4 \rightarrow L_yRhCl\ (C_2H_4)_z \qquad (6)$$

Az ilyen rendszerek viselkedése közeli rokonságot mutat a homogén katalizátorokkal.

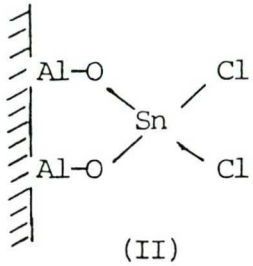
Szervetlen sók reakciójára a következő egyenletek szolgálhatnak példát [12]:

$$2\ (Si)\text{-}O\text{-}H \xrightarrow[-2HCl]{FeCl_3} [(Si)\text{-}O]_2FeCl \xrightarrow[-HCl]{H_2O} [(Si)\text{-}O]_2FeOH \qquad (7)$$

Al_2O_3 felületi OH csoportjai és $SnCl_4$ között végbemenő reakció eredményeképpen a következő felületi specieszek jöhetnek létre [13]:



(I)



(II)

A felületi OH csoportok metillitiummal metán képződése közben lépnek reakcióba. A felszabaduló metán mérése révén ez a reakció a felületi OH csoportok mennyiségi meghatározására alkalmas [14].

Az alkillitium vegyületekkel történő kezelés aktiv $\equiv$-OLi felületi specieszeket eredményez. Yuffa és munkatársai $NiCl_2$-ot $CuCl_2$-ot és $CoCl_2$-ot heterogenizáltak az alábbi reakcióséma szerint [15], [16]:

$$\equiv Si\text{-}OH \xrightarrow[-RH]{RLi} \equiv Si\ OLi \xrightarrow[-Li\ X]{MX_2} (\equiv SiO)_x\ M\ X_{2-x} \qquad (8)$$

$$(\equiv SiO)_x\ CoCl_{2-x} \xrightarrow[-HCl]{Ac\ AcH} \equiv Si\ O\ Co\ (Ac\ Ac) \qquad (9)$$

x = 1, 2 és AcAcH = acetilaceton

A kobalt acetilacetonát közvetlen reakciója a SiO_2 felületi OH csoportjaival a következő egyenlet alapján ment végbe [16]:

$$\equiv SiOH + Co\ (Ac\ Ac)_2 \xrightarrow[-\ Ac\ AcH]{50\ C^{\circ}\ (15\ perc)} \equiv SiO\ Co(Ac\ Ac) \qquad (10)$$

Összehasonlitásképpen impregnálással is, illetve a következő uton kapcsolták a felülethez a kobaltot:

$$\equiv SiOH \xrightarrow[-HCl]{Cl_3Si(CH_2)_3Cl} \equiv Si\text{-}O\text{-}Si(CH_2)_3Cl \xrightarrow[-NaCl]{AcAcNa} \qquad (11)$$

$$\rightarrow \equiv Si\text{-}O\text{-}Si\text{-}(CH_2)_3\ (Ac\ Ac) \xrightarrow[-HCl]{CoCl_2} \equiv Si\text{-}O\text{-}Si\text{-}(CH_2)_3(AcAc)CoCl \qquad (12)$$

Az igy előállitott katalizátorokat tetralin folyadékfázisu oxidációjában vizsgálták.

A litiummal aktivált felületi OH csoportok reakcióját felhasz-

nálva Margitfalvi és munkatársai olyan hordozós palládium katalizátorokat állitottak elő [17], [18], amelyekben a hordozó stabilizáló hatásának eredményeképpen részben ionos, részben dativ jellegü Pd-O kötések kialakitásával biztositották, hogy a palládium redukáló atmoszférában is megtartsa ionos állapotát:

$$\exists\text{-OLi} + PdCl_2L_2 \rightarrow (O)_y\, PdL_2\, Cl_{2-x} + x\,LiCl \qquad (13)$$

$$(O)_y\, PdL_2\, Cl_{2-x} \xrightarrow{H_2} (O)_y\, PdL_{2-z} + HCl + L_z \qquad (14)$$

A katalizátorokat akrilnitril hidrogénezési, klór-benzol és klór-nitrobenzol hidrodeklórozási reakciójában vizsgálták. A palládium ionos vagy fémes voltát ESCA mérésekkel is megerősitették.

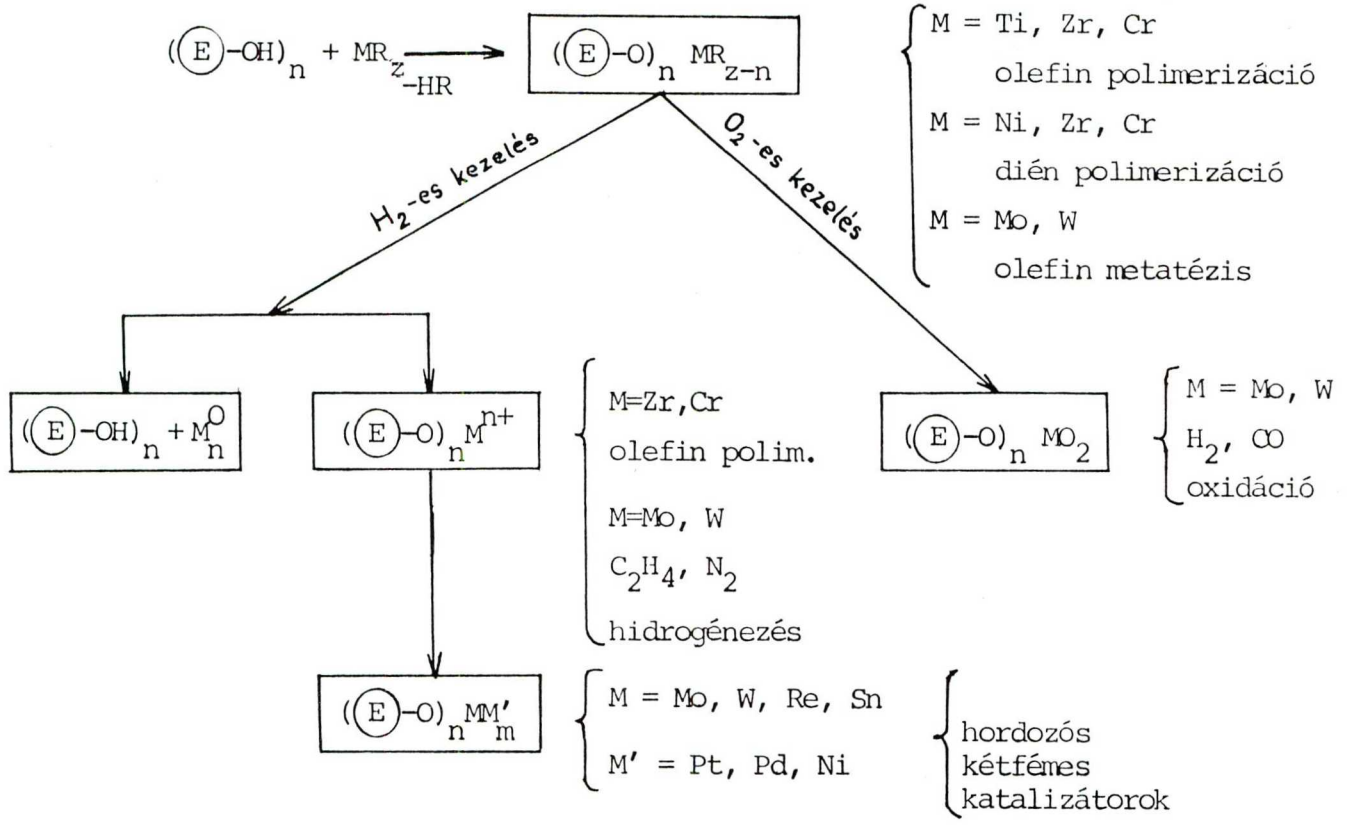
Átmeneti fémek fémorganikus vegyületei segitségével három lépcsőben készithetők heterogén katalizátorok [7]:

1) Felületi fémorganikus komplexek létrehozása (polimerizáció-, oligomerizáció-, olefin metatézis katalizátorok)
2) A felülethez kötött fémorganikus komplexek prekurzorként szolgálhatnak különböző oxidációs állapotu fémionok kialakitásához (hidrogénezések, oxidációs reakciók)
3) A felületi komplexek redukciójával hordozós fémkatalizátorok állithatók elő.

A 2. ábra vázolja ezeket a lehetőségeket.

Mind a felvitt fémvegyületek összetétele, mind a katalizátorok felhasználása tekintetében nagy változatosságot találunk.

Yu.I. Yermakov és munkatársai vizsgálták a Zr, Cr, Mo, W, Pd, Ni, Pt Π-allil komplexeiből készült katalizátor-sorozatokat [6].

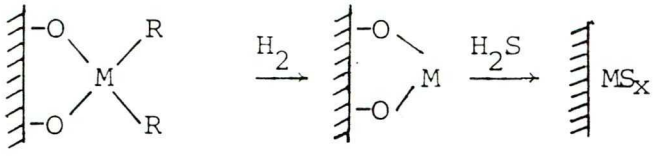


2. ábra

Oxidhordozós katalizátorok előállitása átmeneti fémek fémorganikus vegyületeinek felhasználásával

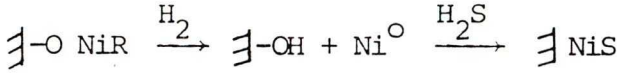
δ tipusu vegyületek köréből Margitfalvi és munkatársai a $[(CH_3)_3Pt\ X]_4$ X = Cl, Br, I komplexeket használták nagy diszperzitásu hordozós Pt katalizátorok előállitására [19].

Fémorganikus vegyületek alkalmazásával nagy diszperzitásu hordozós szulfid katalizátorokat is előállitottak [20] a következő reakcióséma szerint:



(15)

: SiO_2 felület; M: Mo vagy W; R: C_3H_5 vagy C_4H_7



(16)

A fémorganikus vegyületek alapján történő katalizátor előállitás során nem vizes közeg és általában inert atmoszféra alkalmazása szükséges.

A módszer előnye, hogy segitségével olyan felületi specieszeket is létrehozhatunk, melyek hagyományos uton (impregnálás, adszorpció, koadszorpció) nem előállithatók [9].

A felületi képződmények előre tervezhetők, az aktiv centrumok összetétele kontrollálható, ezért ilyen katalizátorok készitése és vizsgálata hozzásegithet a katalitikus folyamatok mechanizmusának jobb megértéséhez.

Nagy diszperzitásu, kedvező katalitikus tulajdonságu hordozós fém katalizátorok is elérhetők ezen az uton.

A kétfémes katalizátorokban bizonyos mértékig szabályozható a két fém közötti kapcsolat.

Fémorganikus vegyületek segitségével halogénmentes hordozós fém katalizátorok is előállithatók, igy felvilágositást nyerhetünk a hagyományos reformáló katalizátorokban a halogén szerepére.

A fémprekurzorok másik, igen nagy csoportját a karbonil komplexek alkotják, melyekkel azonban itt nem kivánok foglalkozni, mindössze utalni szeretnék az idevonatkozó fontosabb irodalmi összefoglalókra [21].

2.2 Reformáló eljárások

A negyvenes években a nagy oktánszámu benzin iránti kereslet hatására kifejlődött a katalitikus reformálás. A nagy oktánszámu motorhajtó anyagok előállitása mellett a reformáló eljárások célja vegyipari felhasználásra kerülő tiszta aromás szénhidrogének termelése is. Nyersanyagként a kőolaj közvetlen lepárlásakor, valamint a hidrokrakkoló illetve katalitikus krakkoló eljárásokban nyert benzinfrakciókat használják fel. A reformálással nyert termék-összetétel és - minőség a kiindulási benzin összetételétől, a reformálás során alkalmazott üzemi paraméterektől (nyomás, hőmérséklet, hidrogén-szénhidrogén mólarány) és a katalizátor minőségétől függ.

A hatvanas évekig kifejlesztett reformáló eljárások egyfémes, bifunkciós katalizátorokat alkalmaznak [22]. Ezek a katalizátorok hidrogénező-dehidrogénező komponensként fémes platinát, savas komponensként halogén tartalmu aluminiumoxidot vagy aluminoszilikátokat tartalmaznak. A legtöbb esetben $Pt/Al_2O_3^-$, Cl^- és/vagy F^- katalizátorokat használnak, mivel ezek termikusan és a regenerálhatóság szempontjából is stabilabb-

nak mutatkoznak, katalitikus aktivitásukat és szelektivitásukat hosszu ideig megtartják. A katalizátorok platinatartalma általában 1 s%-nál kisebb.

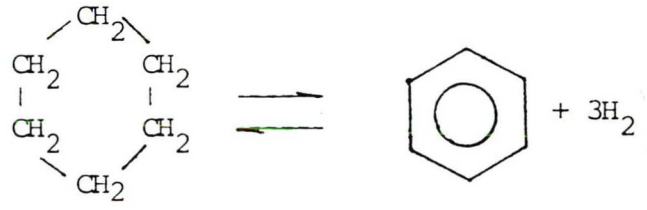
Lényeges változást hozott a kétfémes reformáló katalizátorok megjelenése. Először a Re-Pt kombináció [23] (Chevron Research Company, 1968) terjedt el széles körben.

Szénhidrogének átalakitására gyakran használnak Ir-Pt/Al_2O_3 [24] és Sn-Pt/Al_2O_3 katalizátorokat [25] is.

Ezekben a rendszerekben az egyfémes katalizátorokhoz képest növekszik a katalitikus aktivitás és szelektivitás, valamint nő a katalizátor stabilitása.

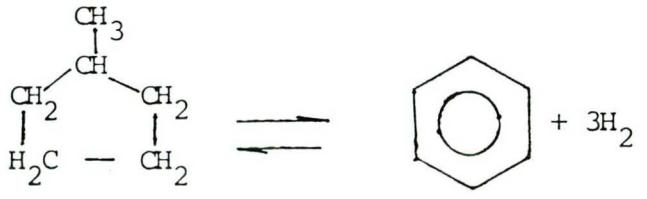
A szénhidrogének legfontosabb reakciói reformáló katalizátorok jelenlétében a következők [22]:

1. ciklohexánok dehidrogénezése aromásokká



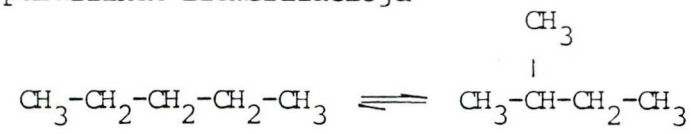
ciklohexán benzol (17)

2. alkilciklopentánok dehidroizomerizációja aromásokká



metilciklopentán benzol (18)

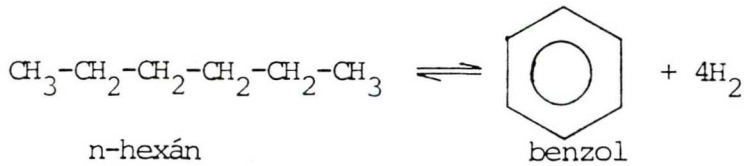
3. paraffinok izomerizációja



(19)

n-pentán 2-metil-bután

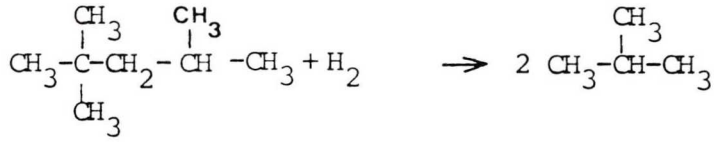
4. paraffinok dehidrociklizációja aromásokká



(20)

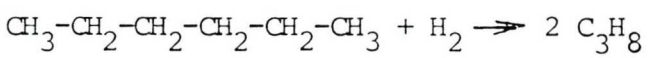
n-hexán benzol

5. szénhidrogének hidrogenolizise ill. hidrokrakk reakciói



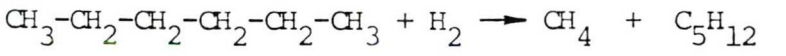
(21)

2,2,4-trimetil pentán izobután



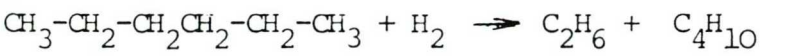
(22)

n-hexán propán



(23)

n-hexán metán n-pentán



(24)

n-hexán etán n-bután

A katalitikus reformálás érdekessége, hogy a fő reakciót képviselő dehidrogénezést hidrogén jelenlétében valósitják meg. A hirdogén jelenléte a katalizátor dezaktiválódásának mértékét csökkenti, főként a telitetlen szénhidrogének, mint kokszprekurzorok hidrogénezése utján.

A reformálási eljárások az alkalmazott nyomás szerint két nagy csoportba sorolhatók: nagynyomásu illetve kisnyomásu eljárások. A nagy-

nyomásu eljárásokat elsősorban a nagy oktánszámu benzinek előállitására, a kisebb nyomásu eljárásokat az egyedi aromások gyártására használják. A nagynyomásu eljárások legjelentősebb képviselője a Platforming eljárás, mely Pt/Al_2O_3 katalizátor alkalmazásával, 425-525 C° hőmérsékleten, 40-70 bar nyomáson, 1-4 kg/dm^3 h térsebességnél és 3-10 hidrogén:hidrogén mólaránynál üzemel. Itt emlithetjük még meg a Houdriforming (Pt/Al_2O_3), a Catforming (Pt/Al_2O_3, SiO_2), a Magnaforming ($Pt-Re/Al_2O_3$) eljárásokat is. Az alacsony nyomásu reformáló eljárások közé a Hidroforming (MoO_3/Al_2O_3), Thermofor (Cr_2O_3/Al_2O_3), a Hiperforming (Co/Mo) eljárások tartoznak. Az elmult évtizedben főként a $Re-Pt/Al_2O_3$ katalizátorok elterjedésének eredményeképpen a nagy oktánszámu benzinek előállitására épült reformáló üzemek is alacsony nyomáson müködnek. A katalitikus reformálás hőszinezete endoterm, ezért a megfelelő hőmérséklet, 480-530 C°-ot, külső hőközléssel biztositják. A reakcióidő előrehaladtával a katalizátorok kokszlerakódás miatti aktivitás csökkenését a hőmérséklet fokozatos növelésével kompenzálják, a maximális üzemi hőmérséklet elérése után a katalizátort regenerálják.

2.3 Kétfémes (Sn-Pt; Re-Pt) katalizátor-rendszerek jellemzése

2.3.1 A második fém állapota

A második fém szerepének tisztázására számos szerző tanulmányozta a 2. fém állapotát a kétfémes katalizátorokon. Mig a Re-Pt katalizátorok esetében általánosan elfogadott tény, hogy Re(O) van jelen és Re-Pt ötvözet jön létre, az Sn-Pt rendszerekre vonatkozóan az irodalomban eltérő vélemények alakultak ki. A hipotézisek szerint a kataliti-

kus tulajdonságokat javitó hatásnak lehetnek geometriai, vagy elektronszerkezeti okai. Feltételezik az ónnak ötvözetként, kétfémes klaszterként vagy ionos állapotban való létezését a hordozó felületén.

Dautzenberg és munkatársai [26] Sn-Pt ötvözet porok viselkedését hasonlitották össze tiszta fém Pt, hordozós Pt katalizátor és hordozós Sn-Pt katalizátor viselkedésével. Oxidációs vizsgálataik eredményeiből megállapitották, hogy az ón 0,6 s% fölötti mennyisége teljesen redukált, Sn(0) állapotban volt jelen, mig 0,6 ± 0,2 s%-nyi ón, ami az Al_2O_3-on kémiailag kötött, nem redukálható fémes ónná. TPR és röntgendiffrakciós vizsgálatokból, valamint a n-hexán reakcióját tanulmányozva arra a következtetésre jutottak, hogy a hordozós katalizátoron valódi ón-platina ötvözet, vagy kétfémes klaszterek vannak jelen. Igen valószinütlen, hogy egységesen adott Sn:Pt aránnyal biró részecskék képződjenek, a hordozó felületén lehetnek szabad platina helyek, platinában dus, illetve magas óntartalmu ötvözetek.

A Pt-Sn ötvözetek, az Sn^{4+} és Sn^{2+} ionok azonositására Mössbauer spektroszkópiai vizsgálatokat végeztek [27-29]. Platina-ón felületi komplexeket redukálva [7] nem mutattak ki fémes ónt. A katalizátoron kétféle Sn(II)-t figyeltek meg: csak a hordozóhoz kötött illetve a hordozóhoz és platina atomokhoz kötött iont.

Pakhomov és munkatársai [29] azt találták, hogy spinell hordozón, kis óntartalom esetén kialakuló ón-platina szilárd oldat vagy Pt_3Sn ötvözet javitja a katalitikus tulajdonságokat, PtSn, Pt_2Sn_3, $PtSn_2$ ötvözetek megjelenése dezaktiválja a katalizátort.

Berndt és munkatársai [30] Sn-Pt kölcsönhatásról számoltak be, de nem tudtak Pt-Sn és Pt-SnO tipusu részecskéket megkülönböztetni.

Ha a platina katalizátoron ón volt jelen, a hidrogén adszorpciós kapacitás éles csökkenését tapasztalták, ezen szerzők is ón-platina ötvözet létrejöttét feltételezték.

Hordozó nélküli katalizátorokon folytatott tanulmányok bizonyitékot szolgáltattak Sn-Pt ötvözetek kialakulására redukált katalizátorokban [31]. Pt_3Sn összetétel esetén a H_2 adszorpció jelentősen csökkent, PtSn és PtSn esetén pedig egyáltalán nem tapasztalták.

Ezen hordozó nélküli ötvözetek felületi összetétele függött annak a gáznak a természetétől, amellyel a katalizátor érintkezett [32].

Redukált Pt-Sn ötvözetek esetén az alacsonyabb szublimációs hővel rendelkező komponens felületi dusulását figyelték meg [33].

Karpiński és munkatársai [34] alkánok reakcióit tanulmányozták Sn-Pt ötvözet filmeken, csak kis óntartalom esetén mértek jelentős aktivitást.

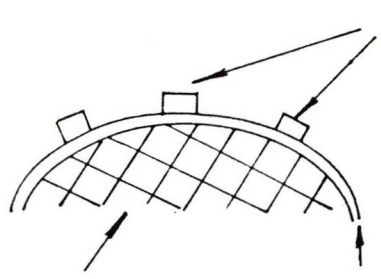
Bacaud és munkatársai [35] arról számoltak be, hogy magas fém boritottság esetén Pt-Sn ötvözet alakult ki, de alacsony Pt tartalom mellett Sn(II) volt jelen.

Muller és munkatársai [36] termogravimetriás és elektron mikrodiffrakciós módszereket alkalmazva ugy találták, hogy az ón teljes mennyisége parciálisan redukálódik.

Burch [37] az Sn-Pt/Al_2O_3 katalizátor óntartalmát 0,3-0,5 s% között változtatva, TPR módszerrel tanulmányozta a katalizátorok redukálhatóságát. Eredményei szerint a platina katalizálta az ón redukcióját, azonban az ón átlag oxidációs állapota a redukció után Sn(II), ami akkor sem csökkent, ha a redukció hosszu ideig folytatódott. Az ón-átlag oxidációs foka az egész tartományban független volt az ón

koncentrációjától. Ón jelenlétében a platina több hidrogént adszorbeált, mint anélkül. Ezek alapján arra a következtetésre jutott, hogy az Sn(II) a hordozóval való kölcsönhatás révén stabilizálódott, ezen katalizátorokban Sn-Pt ötvözetek nem alakultak ki.

Adkins és munkatársai [38] ESCA mérések alapján egy ón-alumināt "tojáshéj" létrejöttét feltételezik. A redukált Sn-Pt/Al_2O_3 katalizátorok szerkezetére vonatkozó elképzelésüket a 3. ábra mutatja be.



3. ábra

Redukált Sn-Pt katalizátor szerkezetének sematikus ábrázolása

2.3.2 Fém-fém kölcsönhatás szerepe

A kétfémes katalizátorok hatásmechanizmusával kapcsolatban egyesek a fém-fém kölcsönhatás szükségességét hangsulyozzák [24]. A kétfémes specieszek tulajdonságainak változása (az egyfémesekhez képest) a "modifikáló" és a "katalitikus" elem között létrejövő valamilyen kémiai kötésnek tulajdonitható. A változás általában nem pusztán a fémek egyedi tulajdonságainak összegződéséből ered [7].

Ha a katalizátor-előállitás kiindulási anyagai direkt fém-fém kölcsönhatást tartalmaznak, jó katalitikus tulajdonságu anyagok nyerhetők [9].

Kétfémes katalizátorok dezaktiválódása az idő függvényében azonban akkor is csökkenhet (az egyfémes rendszerekhez képest), ha nincs közvetlen kölcsönhatás a két fém között. Re-Pt/Al_2O_3 katalizátorok esetén a második fém előbb emlitett módon történő bevitele is magával hozta a stabilitás növekedését [39], [40]. Ha a második fém szerepe főként a kokszképződés mechanizmusának megváltoztatása, és ezáltal a kokszképződés mértékének csökkentése, akkor nincs szükség a katalizátoron belül a két fém közötti kölcsönhatás biztositására.

2.3.3 Sn-Pt katalizátorok előállitásának lehetőségei

Sn-Pt kétfémes katalizátorok kialakitására több módszer is kinálkozik. Számos vizsgálat tárgya hagyományos uton, például H_2PtCl_6 és $SnCl_2 \times 2H_2O$ vizes [36] vagy acetonos [38] oldatával történő együttes impregnálással, illetve platina-ón komplexek vizes, klorid oldataival történő impregnálással [29] előállitott katalizátor. Burch és munkatársai ipari Pt/Al_2O_3 katalizátorokat $SnCl_4 \times 5H_2O$ acetonos oldatából felvitt ónnal módositottak [37], [44].

Más esetben a modellreakcióban a savas centrumok hatását kiküszöbölendő, az Al_2O_3 hordozót vizgőz kezeléssel (500 C°), azt követően kalcinálással (850 C°, 3 h) kloridmentesitették, majd Na_2CO_3-tal neutralizálták. Az igy előkezelt hordozóra a két fémet vizes $Pt(NH_3)_4(OH)_2$ és ón-tartarát oldatból koimpregnálással vitték fel [26].

Ötvözetfilmek tanulmányozásához az ónt és a platinát vákuumban szimultán elpárologtatták [34], illetve az ón-platina ötvözetek előállitása analitikai tisztaságu fémek összeolvasztásával történt [26], [31].

MTA Központi Könyvtár SZEGED József Attila

A hagyományos impregnálásos módszerek nem biztositják a fém-fém kölcsönhatás kialakulását; az impregnálás és az azt követő termikus kezelés során véletlenszerüen jöhet létre a kétfémes felületi képződmények keletkezése. Egyes esetekben szeparált kristályok képződhetnek [7].

Fém-fém kölcsönhatás kialakitására az adszorbeált hidrogénen keresztül történő elektrokémiai fémadszorpció nyujthat egy lehetőséget [41], [42].

Direkt platina-ón kapcsolat jöhet létre, ha platina komplexeket felületi ónionokon keresztül rögzitünk, vagy Sn-Pt klasztereket viszünk fel a hordozóra [7], [38]. Felülethez kötött Sn(II) ionok előállithatók a megfelelő ón vegyület és a hordozó OH csoportjainak reakciójával. Sn(II) tartalmu felületi komplexek nyerhetők a felülethez kötött Sn(IV) haloidok hidrogénes kezelésével.

Sn-Pt klaszterek katalitikus tulajdonságokat befolyásoló hatása a következő sorrend szerint változik [7]:

$$[PtCl_2\ (SnCl_3)_2]^{2-}/Al_2O_3 < [Pt(SnCl_3)_5]^{2-}/Al_2O_3 < [Pt_3Sn_8Cl_2]^{4-}/Al_2O_3$$

Megjegyzendő azonban, hogy a hordozós klaszterek csak enyhe körülmények között tartják meg eredeti nukleáritásukat [9]. A magas hőmérsékletü termikus kezelések során a fém-fém kötés megtartása nem biztositott.

Amiatt, hogy különböző tipusu felületi specieszek képződhetnek, a kétfémes katalizátorok tanulmányozásánál figyelembe kell venni, hogy még ugyanazon átlagösszetétel mellett is eltérően viselkednek a hagyományos eljárással, illetve klaszterekből vagy felületi reakciók utján készült katalizátorok.

2.3.4 n-Hexán átalakulása egy- és kétfémes, hordozós, bifunkciós jellegü platina katalizátoron

A n-hexán átalakulása során végbemenő reakciókat az alábbi táblázatban foglaltam össze:

Reakciótipus	Reakció-termék	Aktiv hely	
		fém	savas centrum
dehidrogéneződés	1-hexén, 2-hexén	+	-
hidrogenolizis	C_1-C_5 szénhidrogének	+	-
hidrokrakk	C_1-C_5 szénhidrogének	-	+
izomerizáció	2-metilpentán, 3-metilpentán	+	+
gyürü záródás	metilciklopentán	+	-
aromatizáció	benzol	+	-
láncnövekedés	toluol, etilbenzol	+	+
kokszképződés	szén depozitum	+	+

Mint a fenti táblázatból is kitünik, egyes reakciótermékek mindkét aktiv helyen képződhetnek, ugyanakkor a gyürü-záródási reakciók kizárólag a fémhez rendelhetők. Mivel munkám célja nem a n-hexán átalakulásának mechanizmus vizsgálata volt, az egyes reakciótipusok részletes ismertetésére nem térek ki. A fő hangsulyt az ón szerepének tárgyalására kívánom helyezni.

Savas centrumokban végbemenő főbb reakciók

A Pt/Al_2O_3 katalizátor jellegzetes sajátosságai közé tartozik, hogy bifunkciós jellegéből következően az izomerizáció a savas helyeken játszódik le [43].

A 2-metil-pentán képződésére vonatkozóan általánosan elfogadott az alábbi reakciósor:

$$\text{n-hexán} \xrightarrow[-H_2]{(1)} \text{1-hexén} \xrightarrow{(2)} \text{2-metil-pentén} \xrightarrow[+H_2]{(3)} \text{2-metil-pentán}$$

A n-hexánból a platinán végbemenő dehidrogénezési reakcióban elsődlegesen képződő 1-hexén (illetve 2-hexén) a hordozó savas centrumain 2-metil-penténné alakul át, amely a platinán igen nagy sebességgel 2-metil-pentánná hidrogénezödik.

A hordozónak tulajdonitott másik fontos reakció a hidrokrakk, melyben C_1-C_5 szénhidrogének képződnek. Ezen reakció nehezen különböztethető meg a platinán végbemenő, szintén szén-szén kötés szakadásával járó hidrogenolizistől.

A n-hexán magas hőmérsékleten végbemenő átalakulásában a lánc közepén történő szakadás általában a hidrokrakkra, mig a láncvégi szakadás a hidrogenolizisre utal.

Burch és Garla [44] megállapitották, hogy Pt/Al_2O_3 katalizátoron a hordozó savasságának növelésével az izomerizáció szelektivitása csökkent, ezzel párhuzamosan a hidrokrakk-szelektivitás megnövekedett. Az ón hatását vizsgálva azt tapasztalták, hogy egy adott konverzió értéken az $Sn\text{-}Pt/Al_2O_3$ katalizátoron a krakktermékek hozama kisebb volt, mint a Pt/Al_2O_3 katalizátorokon.

Véleményük szerint az ón az erősen savas krakkoló helyek blokkolásával módositja az oxid-hordozót. Ezek helyébe szelektiv olefin izomerizációs aktiv centrumok lépnek, melyek vagy az Al_2O_3-on már meglévő kevéssé savas helyek, vagy az Sn(II) ionok által a felületen létrehozott uj helyek lehetnek.

Általános megfigyelés, hogy az ónartalmu Pt katalizátorok jó dehidrogénezők, melyeket főként C_8-C_{12} paraffinok dehidrogénezésére, azaz lineáris olefinek előállitására alkalmaznak [45], [46]. Ezen sajátosság azzal hozható összefüggésbe, hogy az ón bevitele, kiváltképp annak ionos formában való stabilizálódása, csökkenti a hordozó azon savas centrumainak számát, amelyeken az elsődlegesen képződő olefinek izomerizációja végbemehet. Ily módon, különösen alacsony konverzióértékeknél, a monoolefinek nagy szelektivitással képződhetnek.

A fémeken végbemenő főbb reakciók

A fémeken végbemenő főbb reakciók hidrogénvesztéssel járnak, azaz a fém dehidrogénező sajátossága érvényesül.

A dehidrogénezés első lépcsőjében mono-olefinek keletkeznek, melyek további reakciói közül a savas centrumokon végbemenő izomerizációt már emlitettem.

A hidrogénvesztéssel járó reakciók közül a benzol képződése a legfontosabb, ezért ezzel részletesebben kivánok foglalkozni. A benzol képződésére az irodalomban különböző reakcióutakat feltételeztek.

a) konszekutiv dehidrogénezés

Az idevonatkozó elképzelések szerint a benzol képződése az alábbiak szerint játszódik le:

$$C_6H_{14} \xrightarrow[(1)]{-H_2} C_6H_{12} \xrightarrow[(2)]{-H_2} C_6H_{10} \xrightarrow[(3)]{-H_2} C_6H_8 \xrightarrow[(4)]{-H_2} C_6H_6 \qquad (25)$$

monoolefin diolefin triolefin benzol

Tétényi és munkatársai [47] izotópos nyomjelzéssel kimutatták, hogy a konszekutiv dehidrogénezés során az (1), (2) és (3) lépés a

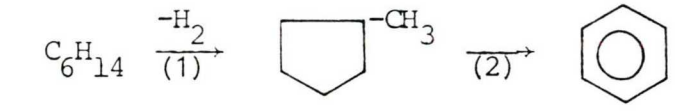
platinához rendelhető, mig a (4) reakció a gázfázisban is lejátszódhat. A konszekutiv dehidrogéneződéssel jól értelmezhető mind a benzolképződés, mind a platinán végbemenő kokszképződés is [48]. A cisz-, cisz-, cisz-konfigurációju triolefinből további dehidrogéneződéssel benzol, mig a transz konfigurációt tartalmazóból grafitszerü széndepozitum keletkezik.

b) C_6 gyürüzáródás

A C_6 gyürüzáródáson keresztül ciklohexán képződését feltételezték, amely többszörös dehidorgéneződés révén alakul át benzollá [49]. Ezen elképzelések szerint mind a gyürüzáródás, mind a dehidrogéneződés a platinán játszódik le.

c) C_5 gyürüzáródás

Abból a kisérleti tényből kiindulva, hogy metilciklopentánból platinán nagy sebességgel képződik benzol, többen is feltételezték az alábbi konszekutiv reakciósort:



(26)

A (2) reakciólépés történhet ciklohexán átmeneti képződése utján, illetve a C_5-ös gyürü lépcsőzetes dehidrogéneződésén, majd gyürübővülésén keresztül is [50].

d) Erősen dehidrogénezett köztitermékek képződése

Hőmérséklet programozott reakció módszerét alkalmazva Szklyarov és munkatársai [51], [52], valamint Margitfalvi és munkatársai [53], [54] azt tapasztalták, hogy a benzolképződés olyan erősen dehidrogénezett felületi specieszen keresztül játszódik le, amelyben a felü-

leti speciesz kevesebb, mint 6 hidrogén atomot tartalmazott. A benzolképződés sebességmeghatározó lépése ezen erősen dehidrogénezett felületi képződmény hidrogén felvétele.

Mivel a benzolképződés a platinához rendelhető, a platina és az ón közötti bármilyen nemü kölcsönhatás erre a folyamatra is meghatározó.

Sn-Pt klaszterek [26] vagy szilárd oldat kialakulásával számoló elképzelések szerint az ón, mint erős elektron-donor, elektron felesleget alakit ki a platinán. Amiatt, hogy az ón 4 vegyérték elektronnal rendelkezik, már igen kis mennyiség is hatásos lehet a platina módositására [44]. Ennek illetve a platina d-elektron szerkezete átrendeződésének hatására lecsökken a platina és a felületi szénhidrogén specieszek közötti kötés erőssége, ebből következik, hogy egy Sn-Pt felületi klaszteren a szénhidrogén boritottság mértéke kisebb, mint az egyfémes részecskén.

Sárkány és munkatársai [55] ily módon értelmezték az Sn-Pt/Al_2O_3 katalizátorokon tapasztalt nagyobb olefin szelektivitásokat és ezen katalizátorok kisebb mértékü önmérgeződését.

Völter és munkatársai [56], [57] az Sn-Pt/Al_2O_3 katalizátorok által mutatott nagyon benzol-szelektivitást egyrészt az előbb emlitett elektronszerkezet változással, másrészt geometriai hatásokkal magyarázták.

Az Sn-Pt/SiO_2 (nem savas) katalizátorokat vizsgálva Yermakov [7] szintén a fém-szénhidrogén kötés erősségének ónbevitel hatására történő változását hangsulyozta.

Dautzenberg és munkatársai is az Sn-Pt katalizátorok megnöveke-

dett stabilitását tapasztalták [26].

A két fém impregnálási sorrendjének változtatásával készült katalizátorok vizsgálatából arra az eredményre jutottak, hogy a Pt és az ón (oxid) által módositott hordozó közötti kölcsönhatás nem játszik fontos szerepet, mig a platina funkcióinak ón ötvözetek utján történő módositása alapvető. Feltételezik, hogy az Sn atomok a felületen koncentrálódnak, és csökkentik az egyes (az önmérgeződéshez elegendően nagy >3 Pt atom) felületi atomok számát.

Megfigyeléseik szerint nemsavas jellegü Sn-Pt katalizátorok esetén minden felületi reakció visszaszorult, kivéve a kemiszorbeált reaktánsok (de)hidrogénezését, amit monoatomos Pt helyek is katalizálhatnak. Bifunkciós katalizátorok müködésével kapcsolatban a szerzők feltételezik, hogy egy, a fémes centrumon keletkezett köztitermék (például olefin) játszik szerepet a katalizátor öregedéséért felelős széndepozitumok kialakulásában. A köztitermék diffuzióval jut a savas helyekhez, ahol szénprekurzorrá alakul. A szénprekurzor vagy a savas helyen marad, vagy a fémes helyekhez vándorol és végül is a platinán egy nagy helyigényü folyamatban széndepozitummá alakul. Az ón hatására a Pt helyek mérete lecsökken, igy a káros kokszképző folyamatok is visszaszorulnak.

3. KISÉRLETI RÉSZ

3.1 Általános ismertetés

Az irányitott felületi reakciók segitségével történő hordozós fémkatalizátor előállitás általában a következő lépéseket foglalja magába:

a) A katalizátor hordozó termikus előkezelése

b) A fémprekurzor felvitele a felületre, felületi komplex kialakitása adszorpcióval, illetve felületi reakciókkal

c) A felületi komplex elbontása

A katalizátor ténylegesen ható, aktiv formája a katalitikus reakciót közvetlenül megelőző termikus (oxigénes illetve hidrogénes) aktiválás során alakul ki.

A felületi komplex kialakitásánál végbemenő reakciók követésére gázvolumetriás módszert és gázkromatográfiás elemzést alkalmaztunk.

A felületi komplex bomlását hőmérséklet-programozott reakcióban vizsgáltuk (TPR).

A katalizátorok fémtartalmát királyvizes feltárás után atomabszorpciós módszerrel mértük.

A katalizátorok hidrogén-szorpciós kapacitását szobahőmérsékleten, impulzus módszerü hidrogén titrálással határoztuk meg [58].

A katalitikus tulajdonságok feltárása céljából vizsgáltuk a katalizátorok modellreakcióban mutatott viselkedését folyamatos üzemü átáramlásos reaktorban, valamint hosszu impulzus rendszerü mikroreaktorban [59], [60].

Modellreakcióként a n-hexán dehidrociklizációs reakcióját választottuk.

3.2 Felhasznált anyagok

A katalizátor-előállitás során hordozóként Ketjen CK 300 tipusu γ-Al_2O_3-ot használtam (fajlagos felülete 173 m^2/g, 1/16 inch átmérőjü 5-10 mm hosszu pellett illetve 0,31-0,63 mm átmérőjü szemcsefrakció). A nem egyenletes (radiális) Pt eloszlás kialakitását célzó méréseknél Leuna γ-Al_2O_3-ot (fajlagos felülete 200 m^2/g, szférikus, szemcsemérete 2,5-2 mm volt) és ICI 1211 tipusu Al_2O_3-ot használtam.

A felhasznált vegyszerek L-borkősav, $SnCl_4$, Na-citrát, $PtCl_4$ analitikai tisztaságuak voltak. A butillitium Fluka készitmény volt (15 s% butillitium n-hexános oldata). Oldószerként nátriumról desztillált benzolt, $CaCl_2$-ról desztillált acetont, CaH_2-en száritott, desztillált n-pentánt és n-hexánt, illetve a dehidrociklizációs mérésekhez kétszer desztillált, nátriumon száritott n-hexánt használtam, melynek izohexán tartalma 0,05 % alatt volt.

A katalizátor készités során a következő fémprekurzor vegyületeket használtam:

$SnCl_4$, H_2PtCl_6, $[(CH_3)_3PtBr]_4$, $Sn(CH_3)_4$, $Sn(C_2H_5)_4$, $Sn(C_2H_5)_2Cl_2$, $Sn(C_4H_9)_4$

3.2.1 Fémprekurzorok előállitása

H_2PtCl_6 ; M_s = 409,75 [61]

Hexakloro-platina savat az alábbi reakcióegyenlet szerint állitottam elő:

$$3\ Pt + 18\ HCl + 4\ HNO_3 = 3\ H_2PtCl_6 + 4\ NO + 8\ H_2O \qquad (27)$$

0,2757 g fémplatinát 2,7 m^3 forró királyvizben oldottam, miközben tömény HNO_3-at csepegtettem hozzá. A fém feloldódása után koncentrált sósav hozzáadásával kiüztem az oldatból a HNO_3 felesleget és vizfürdőn folyamatosan bepároltam. A száraz maradékot (H_2PtCl_6 x $6H_2O$) forró vizben feloldottam, majd ujra bepároltam. Ezt a müveletet háromszor megismételtem. A kapott vörösesbarna terméket 25 cm^3 desztillált vizben oldottam, igy 0,056 M H_2PtCl_6 törzsoldatot nyertem.

2 g $PtCl_4$-ot 20 cm^3 tömény HCl-ban feloldva szintén H_2PtCl_6-at nyertem, amit K_2PtCl_6-tá, majd $[(CH_3)_3PtI]_4$-dá alakitottam. A trimetil platina jodid kiindulási alapként szolgál más trimetil platina vevegyületek előállitásához [62], [63].

K_2PtCl_6 ; M_s = 485,95 [61]

Az előbbiek szerint elkészitett H_2PtCl_6-at 20 cm^3 desztillált vizben oldottam. Frissen készitett 25%-os KCl oldatot adtam hozzá mindaddig, mig sárga kristályos csapadék vált ki. Két óra állás után szürtem. A csapadékot KCl oldattal, majd vizes etanollal mostam. Száritószekrényben 110 C^o-on 2,5 órán keresztül száritottam, majd exszikkátorban P_2O_5 fölött tartottam. Keletkezett: 2,65 g; termelés: 91,8%.

$[(CH_3)_3PtI]$; M_s = 4 x 366,95 [62]

A K_2PtCl_6-ot az alábbi reakcióegyenlet alapján $[(CH_3)_3PtI]_4$-dá alakitottam:

$$3\ CH_3MgI + K_2PtCl_6 \quad Pt(CH_3)_3I + MfI_2 + 2\ MgCl_2 + 2KCl \qquad (28)$$

A Grignard reakcióhoz a benzolt és az étert fémnátriumról a metiljo-

didot $CaCl_2$-ról frissen desztilláltam.

A Grignard-reagens készitéséhez 100 cm^3-es háromnyaku lombikot használtam, amit visszafolyós hütővel ($CaCl_2$-os cső zárta), és csepegtető tölcsérrel láttam el. 0,93 g fém Mg forgácsot helyeztem a lombikba. Ezután az egész rendszert vákuumos szivatással és melegitéssel kiszáritottam, majd argonnal töltöttem fel. A magnéziumot kevés éterrel fedtem, majd 27 cm^3 éter és 3,84 cm^3 CH_3I elegyét kb. 30 percen keresztül becsepegtettem, mialatt a rendszert mágneses keverővel kevertettem.

Reflux feltéttel, csepegtető tölcsérrel és KPG keverővel ellátott, száraz, argonnal feltöltött 250 cm^3-es 3 nyaku lombikba 2,65 g K_2PtCl_6-ot, 27 cm^3 benzolt és 13,5 cm^3 dietil-étert helyeztem. Kb. 10 perc alatt, állandó keverés mellett beadagoltam a Grignard-reagenst, és még 4 órán keresztül kevertettem.

Az irodalmi megjegyzésekkel ellentétben a reakció nem indult robbanásszerü hevességgel, jeges hütésre nem volt szükség. 16 óra állás után a Grignard-reagens feleslegének elbontására a lombikot jeges fürdőbe helyeztem, 7 g jeget és 25 cm^3 hideg 10%-os HCl-at adtam a rendszerhez. A vizes réteg megvörösödött, a szerves fázis narancsszinü maradt. A két fázist elválasztottam, a vizes részt 3x25 cm^3 benzollal extraháltam. Az egyesitett benzolos részeket Na_2SO_4-on száritottam. Szürés után a szerves oldószert levegőáramban elpárologtattam. A száraz maradékot 1,5 cm^3 etanollal mostam, majd 32 cm^3 kloroformban oldottam. Az oldatot szürtem, a szürletet féltérfogatára pároltam, és 16 cm^3 acetont adtam hozzá. Ekkor narancssárga csapadék vált ki, amit kloroformban ujra oldottam és acetonnal ujra kicsaptam.

Keletkezett: 1,18 g ; Termelés: 54,1 %

A trimetilplatinajodid a következő egyenletek alapján alakitható át más trimetilplatina vegyületté:

$$2(CH_3)_3Pt\ I + Ag_2O(H_2O) = 2(CH_3)_3PtOH + 2AgI \quad (29)$$

$$2(CH_3)_3Pt\ I + Ag_2SO_4 = [(CH_3)_3Pt]_2SO_4 + 2AgI \quad (30)$$

$$[(CH_3)_3Pt]_2SO_4 + 2KBr = 2(CH_3)_3PtBr + K_2SO_4 \quad (31)$$

$Sn(CH_3)_4$; Ms = 178,83 [64]

A vegyületet Grignard-reakcióval állitottam elő a következő egyenlet alapján:

$$SnCl_4 + 4CH_3MgI \rightarrow (CH_3)_4Sn + 4MgClI \quad (32)$$

Csepegtető tölcsérrel, KPG keverővel, refluxfeltéttel és hőmérővel felszerelt száraz négynyaku lombikba 12,7 g Mg forgácsot, 15 cm^3 száraz anizolt és 25 cm^3 165-180 C° közötti petróleum-frakciót töltöttem. 32,7 cm^3 CH_3I-ot 150 cm^3 petróleumban (165-180 C°) oldottam. Ebből az elegyből 20 cm^3-t a magnéziumhoz adagoltam. A Grignard-reagens képződése még akkor sem indult meg, ha az elegyet 80 C°-ra felmelegitettem. Ezért 15 cm^3 dietil-étert adtam hozzá, mire a reakció beindult. A maradék CH_3I oldathoz 11,15 cm^3 $SnCl_4$-ot öntöttem és ezt az elegyet kb. 1 óra alatt a magnéziumhoz adagoltam. A reakcióelegyet 2 órán át 70 C°-on tartottam, miközben a dietil-étert kidesztilláltam. Ezután hütés közben 10%-os HCl-ot adtam a rendszerhez, mig a Mg-só feloldódott. A két fázis szétválása után a vizes részt kevés petróleummal extraháltam, az egyesitett szerves részt 10%-os sósavval, majd vizzel mostam, $CaCl_2$-on száritottam. Az $Sn(CH_3)_4$-t desztillációval nyertem ki (75-90 C° közötti frakció).

Keletkezett: 4,15 g ; Termelés: 24 % ; $n_{D20} = 1,4395$

$Sn(C_2H_5)_4$; Ms = 234 [65]

A vegyületet Grignard-reakcióval állitottam elő a következő egyenlet alapján:

$$C_2H_5Br + Mg = C_2H_5MgBr \quad (33)$$

$$4C_2H_5MgBr + SnCl_4 = (C_2H_5)_4Sn + 4MgBrCl \quad (34)$$

Visszafolyós hütővel(tetején a levegő nedvességének távoltartására szolgáló $CaCl_2$-os csővel), KPG keverővel és csepegtető tölcsérrel felszerelt 500 cm^3-es háromnyaku lombikban 15 g Mg reszelék, 75 cm^3 fémnátriumról desztillált vizmentes éter és pár szem jód kristály elegyébe 100 cm^3 vizmentes toluolban oldott 75 g (52,7 cm^3) etilbromidból néhány cm^3-t csepegtettem, és vizfürdőn addig melegitettem, mig a Grignard-reagens képződése megindult. A maradék toluolos etilbromidot kb. egy óra alatt olyan ütemben csepegtettem be, hogy az éter enyhe forrásban maradt. Végül az elegyet félórán keresztül forraltam. Ezután hütés (só-jég) és intenziv keverés közben 25 g (11,2 cm^3) vizmentes $SnCl_4$-ot, majd 50 cm^3 vizmentes toluolt csepegtettem a reakcióelegybe. A heves reakció lezajlása után az étert kidesztilláltam, mig a párlat hőfoka a 100 C°-ot el nem érte. Ezután még két órán át kb. 100 C°-on tartottam az elegyet. Lehülés után 75 cm^3 vizet, majd jeges hütés közben 125 cm^3 10%-os HCl-ot csepegtettem be. Ezután a vizes és szerves részt elválasztottam, a vizes fázist 3x25 cm^3 toluollal kiráztam. Az egyesitett szerves frakciókat 25 cm^3 10%-os HCl-val, majd vizzel mostam és 5 g vizmentes $CaCl_2$-on történő száritás után redős szürőn szürtam. Desztillálókészülékben először lehajtottam az oldószert, majd vá-

kuumdesztillációval kinyertem az $Sn(C_2H_5)_4$-t.

Keletkezett: 11,66 g ; Termelés: 51,5 % ; n_{D20} = 1,4209

$Sn(C_2H_5)_2Cl_2$; Ms = 247,59 [65]

A vegyületet a következő reakcióegyenlet szerint állitottam elő:

$$Sn(C_2H_5)_4 + SnCl_4 \rightleftharpoons 2Sn(C_2H_5)_2Cl_2 \qquad (35)$$

50 cm^3-es száraz gömblombikban jéghütés közben 5,8 g (0,025 mol) $Sn(C_2H_5)_4$-t s 6,5 g (0,025 mol) $SnCl_4$-ot elegyitettem. A lombikra visszafolyós hütőt szereltem, amelynek felső végét $CaCl_2$-os csővel zártam. Az elegyet 2 órán keresztül 220 C°-on tartottam. A terméket vákuumdesztillációval nyertem ki.

Keletkezett: 9,6 g ; Termelés: 75 % ; Op = 84 C°

$Sn(C_4H_9)_4$; Ms = 347,15 [64]

A vegyületet Grignard-reakcióval állitottam elő a következő egyenlet alapján:

$$SnCl_4 + 4C_4H_9MgBr \rightarrow Sn(C_4H_9)_4 + 4\ MgClBr \qquad (36)$$

Csepegtető tölcsérrel, KPG keverővel, refluxfeltéttel, hőmérővel ellátott száraz négynyaku lombikba 12,7 g Mg forgácsot, néhány jód kristályt, majd 15 cm^3 száraz dietil-étert és 25 cm^3 benzolt adtam. 59 cm^3 butilbromidot 150 cm^3 száraz benzolban oldottam, az elegyből 20 cm^3-t a magnéziumhoz adagoltam a Grignard-reagens képződésének beinditására, majd a maradékhoz 11,15 cm^3 $SnCl_4$-ot adtam. Az $SnCl_4$-os elegyet olyan ütemben csepegtettem be (kb. egy óra), hogy a reakcióelegy hőmérsékle-

te 80-100 C°-on tartottam, miközben az étert kidesztilláltam. Hütés közben az elegyhez 10%-os HCl-at csepegtettem, mig a Mg-só feloldódott. A fázisok elkülönülése után a vizes részt benzollal extraháltam. Az egyesitett szerves fázisokat 7 cm^3 10%-os HCl-val, majd vizzel mostam. Az oldószert desztillációval eltávolitottam, a maradékot vákuumdesztillációval tisztitottam.

Keletkezett: 21,99 g ; Termelés: 69,22 % ; $n_{D\,20}$ = 1,4740

Az ónalkil vegyületek azonositása törésmutató illetve olvadáspont mérés, valamint IR felvétel alapján történt.

3.2.2 Pt/Al_2O_3 alapkatalizátorok előállitása

Az irányitott felületi reakciókon alapuló katalizátor módositásokhoz két módszerrel állitottam elő Pt/Al_2O_3 alapkatalizátort:

1) H_2PtCl_6 alapu katalizátorok

1A. Az Al_2O_3-t (Ketjen CK 300, 0,31-0,63 mm átmérőjü szemcsefrakció) száritószekrényben 20 órán keresztül 120 C°-on száritottam, majd 5 napig levegőn tartottam. 0,86 g $PtCl_4$-ot 85 cm^3 50 C°-os 0,5 M sósavban oldottam, ezzel az oldattal 100 g légszáraz Al_2O_3-t egyenletesen nedvesitettem, levegőn száritottam. A redukció előtt N_2-nel öblitettem, majd H_2-ben 200 C°-ra fütöttem, és 2 órán keresztül tartottam ezen a hőmérsékleten. Ezután 300 C°-ra, majd 1 óra elmultával 400 C°-ra emeltem a hőmérsékletet. 2,5 óráig tartó 400 C -os hidrogénes kezelés után a redukált katalizátort N_2-ben lehütöttem.

1B. A nagyobb platina diszperzitás elérése érdekében a redukció előtti száritás időtartamát megnöveltem. 48 órán át szobahőfokon, majd 3

órán át 150 C°-on száritottam az impregnált Al_2O_3-ot.

2) Alkilplatina-halogenid alapu katalizátorok

2A. 10 g Al_2O_3-t (Ketjen CK 300 0,31-063 mm átmérőjü szemcsefrakció) 6 órán keresztül 300 C°-on vákuumos szivatással száritottam. Csepegtető tölcsérrel felszerelt háromnyaku lombikba Ar atmoszféra alatt betöltöttem 50 cm^3 n-pentánt, majd az előkezelt hordozót. 0,082 g $(CH_3)_3$ PtBr és 75 cm^3 n-pentán elegyét szobahőfokon 25 perc alatt rázogatás közben a hordozóhoz adagoltam. 1,5 óra állás után a folyadékot dekantáltam, a katalizátort 4x25 cm^3 n-pentánnal mostam, vákuumos szivatással 50 C°-os vizfürdőn 1,5 órán keresztül száritottam. A redukált forma elérésére a felületen adszorbeált $(CH_3)_3$PtBr-ot hőmérséklet-programozott reakcióban hidrogén jelenlétében elbontottam. Ezzel a módszerrel halogénmentes Pt/Al_2O_3 katalizátort állitottam elő.

2B. Az 5. fejezetben tárgyalt (40) felületi reakcióval 0,09 % óntartalmu, ionos ónnal módositott Al_2O_3 hordozót állitottam elő, amelyre az előbbiekben leirt módon $(CH_3)_3$PtBr-ból platinát vittem fel.

1. táblázat

Pt/Al_2O_3 alapkatalizátorok

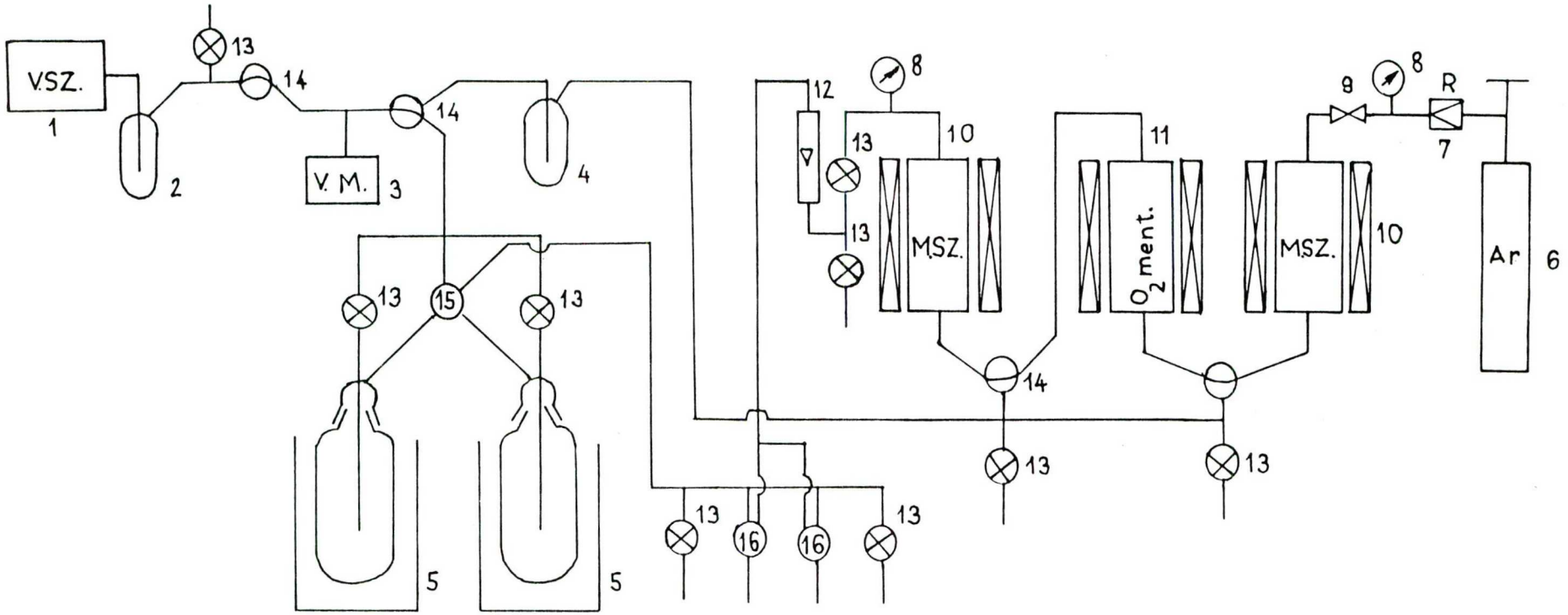
Katalizátor	Pt prekurzor	Pt %	Halogén %	H/Pt** 0,500	0,550	400,500	400,550
1A	H_2PtCl_6	0,5	1,38	-	0,11	-	0,23
1B	H_2PtCl_6	0,5	1,42	0,29		0,35	-
2A	$(CH_3)_3PtBr$	0,5	-	0,78	-	0,82	-
2B*	$(CH_3)_3PtBr$	0,5	-	-	38,37	-	39,21

* A hordozó 0,09 % ionos ónt és 0,96 % litiumot tartalmazott

** A H/Pt aránynál a termikus előkezeléstől való függésére több szerző is utal [66], [67], [59]. Általános megfigyelés, hogy a redukció előtti oxigénes kezelés a H/Pt arány növekedését eredményezi [59]. Menon [66] a hidrogénben végzett redukció hőmérsékletének 400-500 C° közötti növelésekor a H/Pt arány kismértékü csökkenését tapasztalta, jelentősebb mértékü csökkenés általában 500-600 C° között volt megfigyelhető. Hasonló jelenséget tapasztalt Szedlacsek [59], [68] is. Adott esetben a magasabb hőmérsékleten végzett méréseket az indokolta, hogy a későbbiekben előállitott Sn-Pt/Al_2O_3 katalizátorok aktivitását 520 C° hőmérsékleten is tanulmányoztam.

3.3 Felhasznált berendezések

A hordozós katalizátorok fémorganikus alapon történő előállitásakor általában követelmény a nedvesség (oldószerek, gázok, eszközök) és a levegő oxigénjének kizárása, ami speciális vákuum-inert gáz-rendszert igényel. Ezért egy vákuum-argon üvegberendezést használtam, amelynek vázlatos rajza a 4. ábrán látható. A berendezés müködése a következő:



4. ábra: A vákuum - argon üvegberendezés vázlatos rajza

1: olajrotációs vákuumszivattyu, 2: pufferedény, 3: ionizációs vákuummérő, 4: csapda a gáztisztitók regenerálásához, 5: cseppfolyós N_2-nel hütött csapdák, 6: 6 m^3-es Ar gázpalack, 7: Ar-reduktor, 8: manométerek, 9: tüszelep, 10: Ersorbbal töltött száritók, 11: Cu-tartalmu kontakttal töltött O_2-mentesitő, 12: rotaméter, 13: átmeneti vákuumcsapok, 14: háromágu csap, 15: háromágu vákuumcsap, 16: kettősjáratu csapok

A védő intert gáz tisztitása és száritása céljából az argon gáz vonalába két molekulaszürővel töltött adszorbens van beépitve. A 20 cm^3/perc - 5 dm^3/perc közötti áramlást biztositó tüszelep (9) utáni adszorbens eltávolitja az argon viztartalmának jelentős részét és egyéb szennyezéseit. Az oxigénmentesités egy BASF gyártmányu, Cu-tartalmu kontakttal történik, amelynek regenerálását 200 C^o-on 1:3 H_2-N_2 elegygyel végeztük. A második, ERSORB-bal töltött és 400 C^o-on vákuumban regenerált száritó eltávolitja az oxigénmentesités során keletkező vizet. A (16)-os kettős járatu csapok biztositják a vákuum és az argon váltott használatát. A (15) háromnyaku vákuum csap lehetővé teszi, hogy a négy csapból álló csaprendszer szivatását az (5) csapdákon és a (13) csapokon keresztül felváltva végezhessük.

A gázfejlődéssel járó felületi reakciók követésére az 5. ábrán feltüntetett gáz-volumetriás készüléket használtam. A mérés lépései a következők:

a.) A reaktor vizmentesitésére szivatással, majd többszörös argonos öblitéssel

b.) A vizmentes oldószer ismételt O_2 mentesitésére szivatás és argonos öblités többszöri váltogatásával

c.) A volumetriás készülék öblitésére argonnal és a Hg szint beállitása

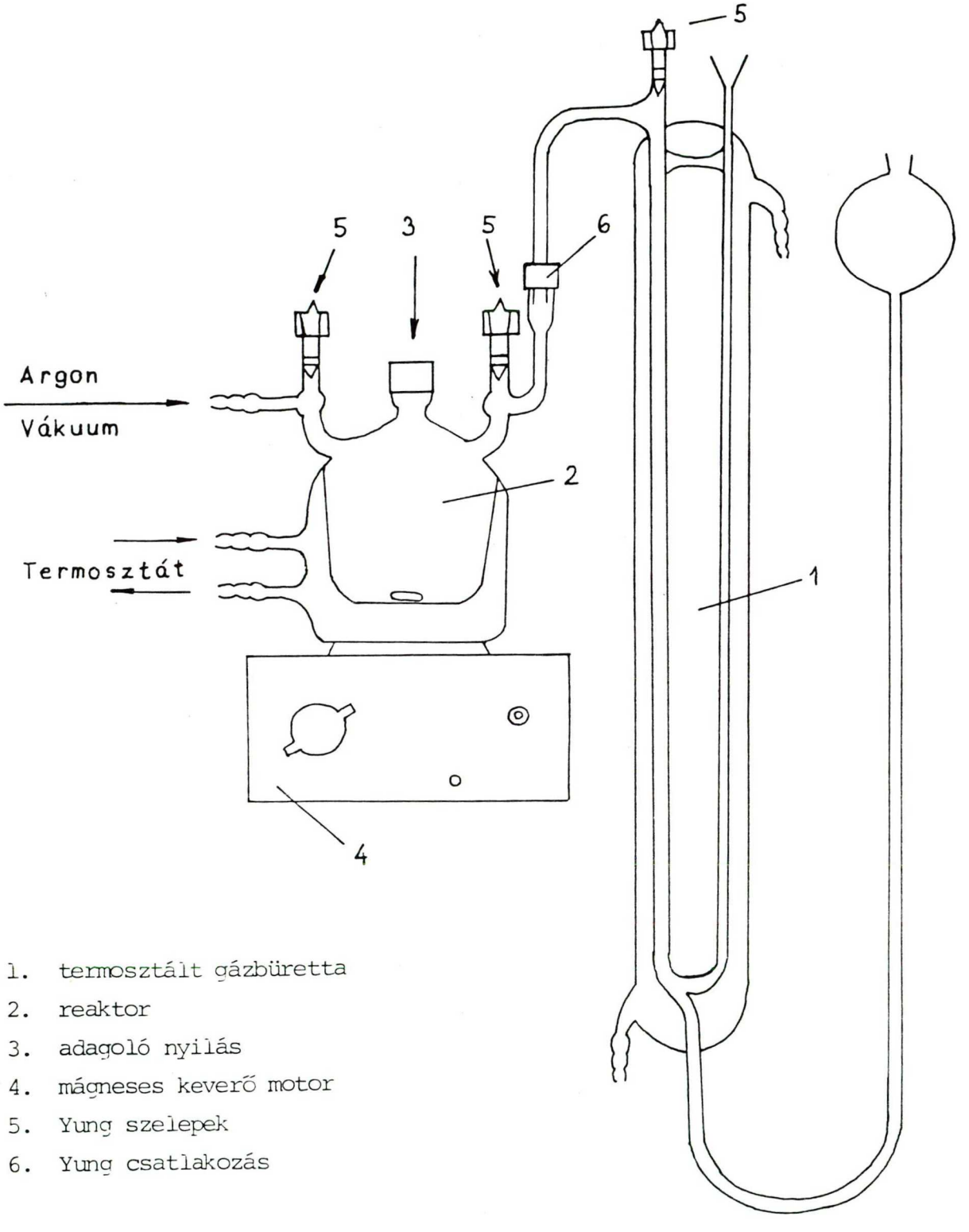
d.) Temperáló folyadék cirkuláltatása

e.) Hőkezelt hordozó beadagolása argon áramban

f.) Keverés meginditása, Hg szint ellenőrzése

g.) A fémorganikus vegyület beadagolása

József Attila Tudományegyetem Központi Könyvtára SZEGED



1. termosztált gázbüretta
2. reaktor
3. adagoló nyilás
4. mágneses keverő motor
5. Yung szelepek
6. Yung csatlakozás

5. ábra: Gázvolumetriás berendezés

h.) A reakció követése a fejlődött gáz térfogatának mérésével

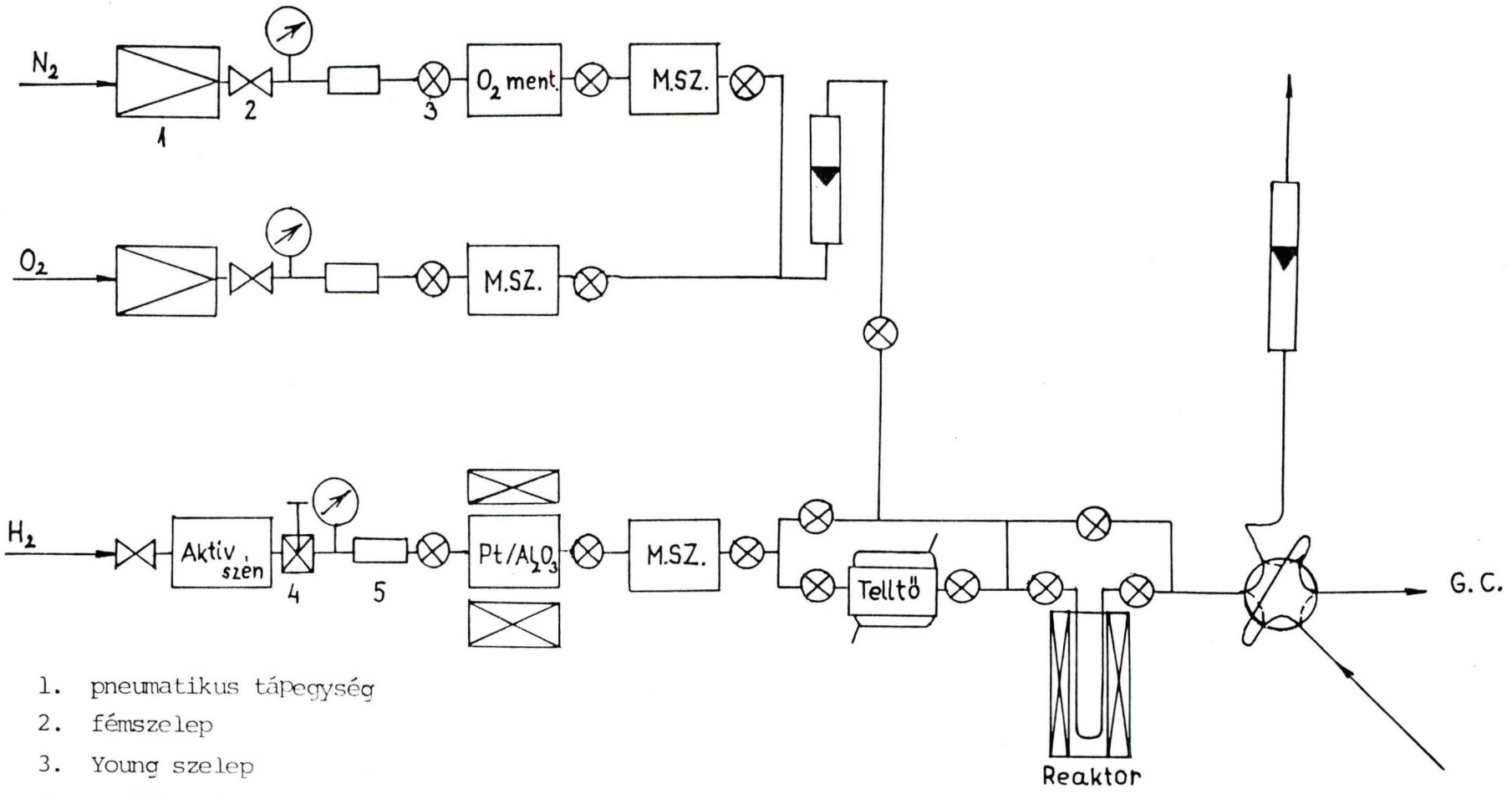
i.) A fémorganikus vegyület fölöslegének eltávolitása vizmentes oldószerrel történő többszörös mosással és dekantálással

j.) Száritás vákuumos szivatással

A felületi komplex hőmérséklet-programozott bontását és a n-hexán dehidrociklizációs reakcióját átáramlásos reaktorban a 6. ábrán vázolt berendezés segitségével vizsgáltam. A gázokat használatuk előtt tisztitottam, molekulaszürőn átvezetve vizmentesitettem, a H_2-t Pt/Al_2O_3 katalizátor kontakton oxigénmentesitettem.

A hőmérséklet-programozott reakciók tanulmányozása során a n-hexán telitőt a két Yung-szelep segitségével kiiktattam a rendszerből. Reaktorként egy 6 mm átmérőjü üvegspirált használtam. A reaktor fütését egy CHINOIN LP839 tipusu hőmérséklet-programozóval biztositottam. A reaktor hőmérsékletét 5 C°/perc fütési sebesség mellett szobahőfokról 500 C°-ig emeltem. A H_2 áramlás sebessége 30 cm^3/perc, a bemért katalizátor mennyiség ∿ 0,5 g volt. A hatágu mintavevő csap (V = 0,526 cm^3) segitségével meghatározott időnként (2-3 percenként) mintát adagoltam a rendszerhez kapcsolt gázkromatográfba.

A n-hexán reakcióját atmoszférikus körülmények között vizsgáltam. A szénhidrogén betáplálás gázfázisban történt. A n-hexán-hidrogén keveréket a telitőben állitottam elő hidrogén hexánon való átbuborékoltatásával. A telitő 20 C°-os hőmérséklete 5,3:1 hidrogén-szénhidrogén mólarányt biztositott. A katalizátor egy 6 mm átmérőjü U-alaku kvarccsőben foglalt helyet. A katalizátor mennyisége 0,2 g vagy 0,5 g, a reaktor terhelése 2,0 illetve 5,1 g hexán/(g kat x óra) volt. A katalizátor réteg előtt egy 50 mm hosszu kvarctöltet (szemcseátmérő 0,31 -



1. pneumatikus tápegység
2. fémszelep
3. Young szelep
4. szabályozószelep
5. kapilláris

6. ábra: Reaktorrendszer vázlatrajza

0,63 mm) helyezkedett el. A reaktor hőmérsékletét termoelemmel mértem. A reakcióhőmérséklet 500 C° volt. A reaktorból kilépő gázelegy egy 80 C°-ra termosztált rézcsövön keresztül jutott a mintavevő csaphoz. A reakciót 4 órán át követtem. A katalizátor aktivitásának és szelektivitásának meghatározása a reakciótermék gázkromatográfiás elemzése alapján történt.

A katalizátort betöltés után magában a reaktorban lehetett előkezelni, és a reakció megkezdéséig ellenőrzött atmoszférában és adott hőmérsékleten tartani. A termikus előkezelések adatait az egyes katalizátorok tárgyalásánál adom meg.

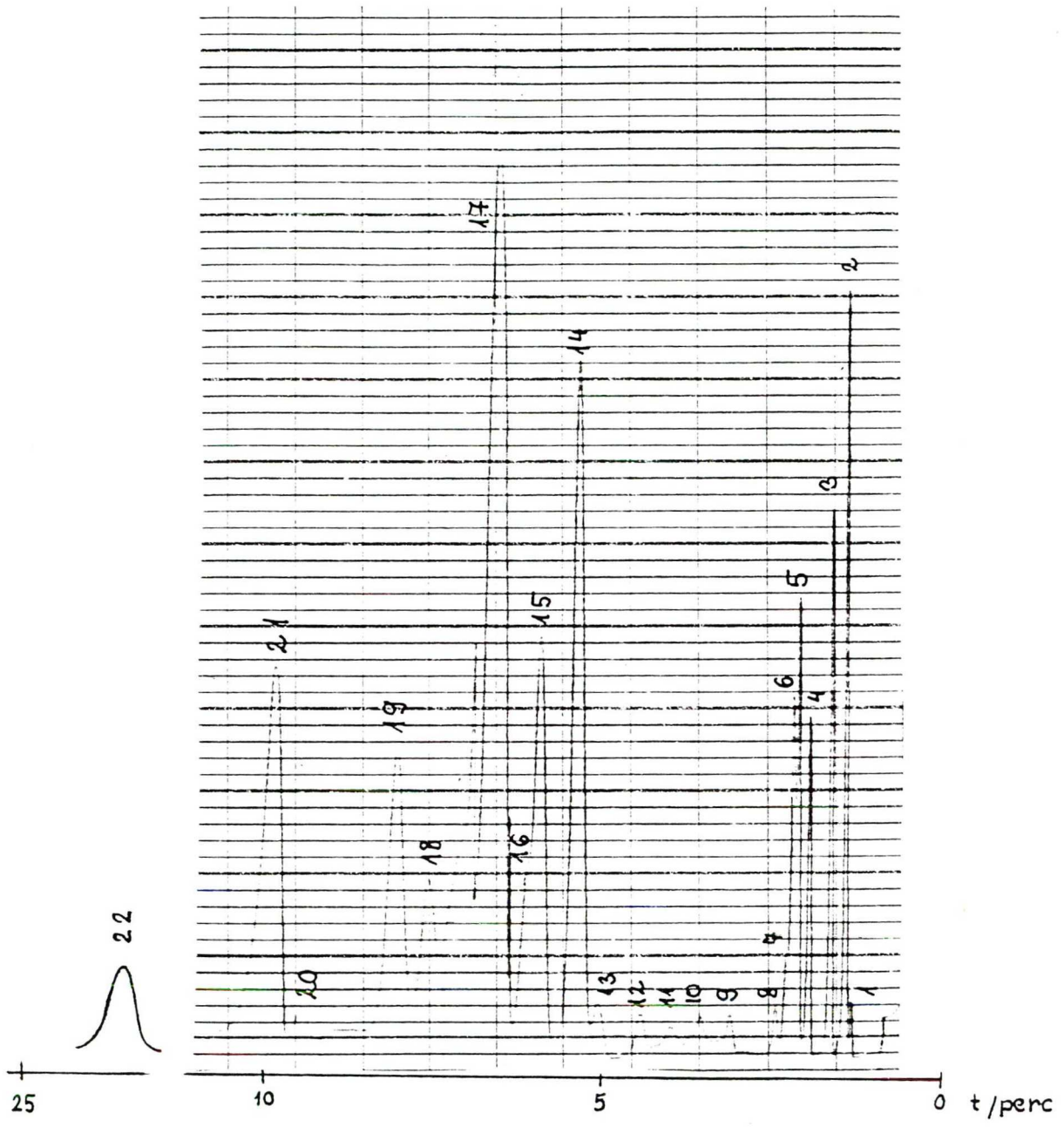
A gázkromatográfiás méréseket CHROM 4 tipusu gázkromatográf segitségével végeztem. A mérések során lángionizációs detektort használtam. A N_2 vivőgáz áramlási sebessége 30 cm^3/perc, az elpárologtató hőmérséklete 220 C° volt.

$Sn(CH_3)_4$ és $Sn(C_2H_5)_4$ felviteli reakciója és a felületi komplex termikus bontása esetén 1,2 m hosszu,Al_2O_3-dal töltött fém kolonnát használtam, melynek hőmérséklete 70 C °volt. Az Al_2O_3 biztositotta a metán, etán és etilén megfelelő elválasztását, C_3-nál magasabb szénszámu termékek kimutatására nem volt alkalmas.

Az $Sn(C_4H_9)_4$-mal végzett kisérletekben és a n-hexán dehidrociklizációs reakciójában a keletkezett termékek analizisére 10 % Silicone DC 410 fázist tartalmazó Chromosorb HMDS hordozót alkalmaztam. A kolonna saválló acélból készült, hossza 3,5 m. A mérések során a kolonna hőmérséklete 55 C° volt.

A mennyiségi kiértékelés a csucsmagasságok alapján - előzetesen meghatározott kalibrációs faktorok segitségével történt.

A 7. ábra egy jellemző dehidrociklizációs kromatogramot mutat be.



7. ábra

A n-hexánból Pt/Al_2O_3 katalizátoron képződött termékek egy jellemző kromatogramja

1.	metán	9.	i-pentán	16.	1-hexén
2.	etán	10.	n-pentán	17.	n-hexán
3.	propán	11.	n-pentén	18.	2-hexén
4.	i-bután	12.	2,2-dimetilbután	19.	metilciklopentán
5.	n-bután	13.	izo-hexén, ciklopentán	20.	metilciklopentén, hexadién
6.–8.	n-butének	14.	2-metil-pentán	21.	benzol
		15.	3-metil-pentán	22.	toluol

4. NEM EGYENLETES (RADIÁLIS) FÉMELOSZLÁSU Pt ALAPU KATALIZÁTOROK ELŐÁLLITÁSA

4.1 H_2PtCl_6 adszorpciója Al_2O_3 hordozón

A hexakloroplatinasav Al_2O_3-on történő adszorpciójának vizsgálata során célom volt az un. tojássárga modellnek megfelelő katalizátor-szemcsék előállitása, melyekben a platina a szemcse belsejében koncentrálódik, mig a szemcse külső része platinában szegény vagy platinamentes lesz. Ilyen katalizátor-szemcsék külső rétegébe második fémként bevihető ón, rénium, stb. olymódon, hogy a fémrétegek elkülönülnek. Az igy előállitott katalizátorokban a két fém között nem alakulhat ki közvetlen kölcsönhatás. A katalizátorok modellreakcióban mutatott viselkedéséből következtethetünk a második fém szerepére illetve a két fém közötti kölcsönhatás szükségességére is.

A nem egyenletes platinaeloszlás kialakitására Ernst és munkatársai módszerét [5] használtam fel. A kivánt platinaprofil elérése érdekében variáltam az impregnálási időt, az impregnáló oldat összetételét, az Al_2O_3 minőségét, illetve különböző előimpregnálást alkalmaztam. Az adszorpciós vizsgálatokhoz minden esetben 0,1 g hordozót mértem be. Az impregnáló oldatok az alábbi törzsoldatok - 0,0565 M H_2PtCl_6 oldat, 0,1 M borkősavoldat, 0,1 M citromsav oldat, 0,1 M nátriumcitrát oldat - megfelelő desztillált vizes higitásával készültek. Az oldattérfogat minden esetben 0,5 cm^3 volt. A mérések szobahőmérsékleten történtek. Az impregnálási idő elteltével a szemcséket szürtem, majd 2 cm^3 desztillált vizzel mostam a szemcsék külsejére tapadt oldat eltávolitása érdekében. Ezután a mintákat 120 C°-on száritószekrényben 8 órán keresztül száritottam, ezt követően 500 C°-on H_2 áramban (V_{H_2} = 30 cm^3/perc) 1 órán ke-

resztül redukáltam. Az ily módon készült katalizátorokat a 2., 3., 4. táblázatban foglaltam össze. A kialakult platinaprofil jellemzésére az Ernst által leirt osztályozást [5] használtam.

2. táblázat

A koimpregnálás hatása a platinaprofilra

N°	Al_2O_3	Impregnálási oldat összetétele (mol) H_2PtCl_6	Borkősav	Citromsav	Na-citrát	Impregnálási idő (h)	Pt profil típus
1	ICI	0,005	-	-	-	1	1
2	ICI	0,005	-	0,010	-	1	5
3	ICI	0,005	0,010	-	-	1	2
4	ICI	0,005	-	-	0,010	1	1
10	ICI	0,005	0,010	-	-	22	2
9	Leuna	0,005	0,010	-	-	22	1
8	Ketjen	0,005	0,010	-	-	22	5
13*	ICI	0,005	0,020	-	-	22	5
14*	ICI	0,005	0,040	-	-	22	5
15*	ICI	0,005	0,020	-	-	22	5
16*	ICI	0,005	0,010	-	-	148	5

Pt profil tipusok:

1. külső kéreg, élesen elhatárolt
2. külső kéreg, diffuz
3. külső kéreg, diffuz a középpont irányában
4. belső kéreg, élesen elhatárolt
5. belső kéreg, diffuz
6. belső kéreg, diffuz a középpont irányában
7. mag, élesen elhatárolt
8. mag, diffuz
9. középpontból lineárisan növekvő koncentráció

*Már az impregnálás alatt részleges platina redukció volt megfigyelhető

3. táblázat

Borkősavas előnedvesités hatása a platinaprofilra

N°	Al_2O_3	Előnedvesitési idő (h)	Impregnáló oldat összetétele (mol) H_2PtCl_6	borkősav	Impregnálási idő (h)	Pt profil tipus
* 21	ICI	24	0,005	-	22	8
* 22	ICI	24	0,005	-	96	8
* 23	ICI	24	0,005	-	148	8
24	Leuna	24	0,005	-	22	H
25	Leuna	24	0,005	-	72	H
**26	Leuna	24	0,005	-	148	H
**27	ICI	24	0,005	-	24	H
**28	ICI	24	0,005	-	72	H
**29	ICI	24	0,005	-	148	H
30	Ketjen	24	0,005	-	24	H
* 36	Leuna	6,5	0,005	-	16	8
* 37	Ketjen	6,5	0,005	-	16	8
* 38	Leuna	6,5	0,005	-	16	8
* 39	Ketjen	6,5	0,005	-	16	8
* 40	ICI	6,5	0,005	-	16	8
31	Leuna	1,5	0,005	-	5	6
32	Ketjen	1,5	0,005	-	5	8
33	ICI	1,5	0,005	-	5	5
34	Leuna	1,5	0,005	-	24	7
35	Ketjen	1,5	0,005	-	24	8
5	ICI	0,33	0,005	-	22	5
6	Leuna	0,33	0,005	0,010	22	5
7	Ketjen	0,33	0,005	0,010	22	5
11	ICI	0,25	0,005	-	1	2
12	ICI	0,25	0,005	-	22	5

H: homogén eloszlás

Pt profil tipusok:

1. külső kéreg, élesen elhatárolt
2. külső kéreg, diffuz
3. külső kéreg, diffuz a középpont irányában
4. belső kéreg, élesen elhatárolt
5. belső kéreg, diffuz
6. belső kéreg, diffuz a középpont irányában
7. mag, élesen elhatárolt
8. mag, diffuz
9. középpontból lineárisan növekvő koncentráció

Megjegyzés: Az előnedvesités során a borkősav oldat koncentrációja 0,1 M volt.
*Már az impregnálás alatt részleges Pt redukció volt megfigyelhető
**A borkősavas előáztatás előtt a hordozót 3 órán keresztül 500 C°-on O_2-ben kezeltem.

4. táblázat

A platinaprofil alakulása sósavas előnedvesités után

N°	Al_2O_3	Impregnált oldat összetétele (mol) H_2PtCl_6	Borkősav	Impregnálási idő (h)	Pt profil tipus
17	ICI	0,005	0,010	22	H
18	ICI	0,005	0,010	96	H
19	ICI	0,005	0,020	22	H
20	ICI	0,005	0,020	96	H

H: homogén eloszlást jelöl

Megjegyzés: A szemcséket az impregnálóoldat ráöntése előtt 24 órán át 1 N HCl oldatban tartottam, desztillált vizzel öblitettem, és enyhén szikkadni hagytam.

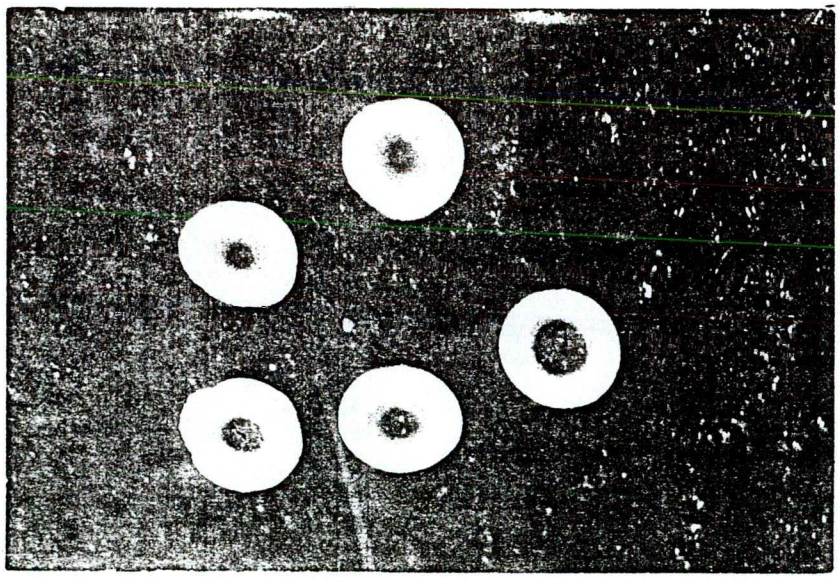
Vizsgálataimból az alábbi következtetések vonhatók le:

- Borkősavas H_2PtCl_6 oldat használata nem vezetett a kivánt eredményre. Állás közben és nagyobb borkősav koncentrációk mellett a H_2PtCl_6 redukálódott, igy a platina front megkötődött, nem jutott el a szemcsén belül a kivánt helyre.
- A sósavas előáztatás egyenletes platina eloszlást eredményezett.
- A 24 óráig tartó borkősavas áztatás szintén homogén, vagy közel homogén eloszlást hozott létre.
- 5 óra alatt a H_2PtCl_6 front nem jutott el a szemcse belsejéig.
- Az elérni kivánt platina profilt leginkább N° 34 minta közelitette meg (7-es tipus). N° 34-et redukálás előtt 0,5 órán át desztillált vizben tartva csak 8-as tipusu platina eloszlás érhető el, ezért a mosófolyadék mennyiséget és a mosás idejét a lehetőség szerinti mi-

nimális értéken kell tartani.

Az előző vizsgálatok alapján a "tojássárga" tipusu Pt/Al_2O_3 (L1) katalizátor készitésére a következő módszert találtam legalkalmasabbnak [66]:

10 g Leuna gyártmányu Al_2O_3-ot 100 cm^3 0,1 M vizes borkősav oldatban áztattam szobahőmérsékleten másfél órán keresztül. Ezután szürtem, desztillált vizes mosás nélkül, enyhén szikkadni hagytam. Az ily módon előkezelt hordozót 50 cm^3 0,00565 M H_2PtCl_6 vizes oldatában tartottam, szobahőmérsékleten, 24 órán keresztül, majd szürtem, 3x20 cm^3 desztillált vizzel mostam, száritószekrényben 120 C°-on 8 órán keresztül száritottam. A fém kialakitása érdekében 500 C°-on 30 cm^3/perc H_2 áramlás mellett 1 órán keresztül redukáltam. Az igy előállitott katalizátor [L1] 0,55 s% Pt-t tartalmazott. A katalizátor szemcsék metszete a 8. ábrán látható.



8. ábra

L1 katalizátor szemcsék metszete

4.2 A második fém felvitele [69]

Munkám során kétfajta ón-beviteli módszert alkalmaztam:

a) konvencionális impregnálás [37]

b) az általunk kidolgozott irányitott felületi reakción alapuló módszer. Ez utóbbi módszer részletes tárgyalására az 5. fejezetben térek ki.

A rénium felvitele impregnálással történt.

a) $Sn-Pt/Al_2O_3$ (L2)

Az előzőekben leirt (L1) Pt/Al_2O_3 katalizátor 3 gramját 3 cm^3 $2,85x10^{-2}$ M acetonos $SnCl_4$ oldattal (törzsoldat: 3,3 cm^3 $SnCl_4$/1000 cm^3 aceton) nedvesitettem, majd 10 percig infralámpa alatt szárítottam. Az ón végső oxidációs állapotának kialakitására 1 órán keresztül 400 C° hőmérsékleten oxigénben, majd 1,5 órán keresztül 500 C° hőmérsékleten hidrogénben kezeltem a katalizátort. Az igy előállitott katalizátorban az Sn/Pt atomarány 1 volt.

b) $Sn-Pt/Al_2O_3$ (L4)

1,17 g az előzőekben leirt (L1) Pt/Al_2O_3 katalizátort 150 C° hőmérsékleten $1x10^{-4}$ bar nyomáson termikusan kezeltem 6 órán keresztül, majd inert gázban szobahőmérsékletre hütöttem. Ezt követően 10 cm^3 n-hexánnal nedvesitettem, 0 C°-ra hütöttem, majd hozzáadtam 2 cm^3 butillitiumot. 24 óra elteltével a reakcióelegyet 50 C°-ra melegitettem és ezen a hőmérsékleten tartottam 2,5 órán keresztül. A reakció után a butillitiumot tartalmazó oldatot dekantáltam, a hordozót 5x10 cm^3 n-hexánnal mostam 25 C°-on, végül 50 C°-on $1x10^{-4}$ bar nyomáson szárítottam. 0,4 cm^3 $SnCl_4$-ot acetonnal 10 cm^3-re higitottam, ezt az

oldatot hozzáadtam a száritott litiumozott hordozóhoz. A rendszert 20 órán keresztül 50 C°-on tartottam, majd az $SnCl_4$ oldatát dekantáltam, az ónt tartalmazó katalizátort 5x10 cm^3 acetonnal mostam, szobahőmérsékleten majd $1x10^{-4}$ bar vákuumban száritottam, 50 C°-on 1 órán át. Az ón végső állapotának kialakitására a katalizátort 5 C°/perc felfütési sebesség mellett 50-500 C° hőmérséklettartományban hidrogénben kezeltem.

Re-Pt/Al_2O_3 (L3)

0,039 g NH_4ReCl_6-t 3 cm^3 térfogatu 2:1 arányu aceton-desztillált viz elegyben oldottam fel. Ezzel az eleggyel nedvesitettem a fentiekben leirt módon előállitott (L1) Pt/Al_2O_3 katalizátor 3 g-ját. Infralámpa alatt 10 percig száritottam, majd a rénium végleges oxidációs állapotának kialakitására 1 órán keresztül 400 C° hőmérsékleten oxigénben, ezt követően 1,5 órán keresztül hidrogénben kezeltem a katalizátort. Az igy előállitott Re-Pt/Al_2O_3 katalizátorban a Re/Pt atomarány 1 volt.

4.3 A katalizátorok jellemzése

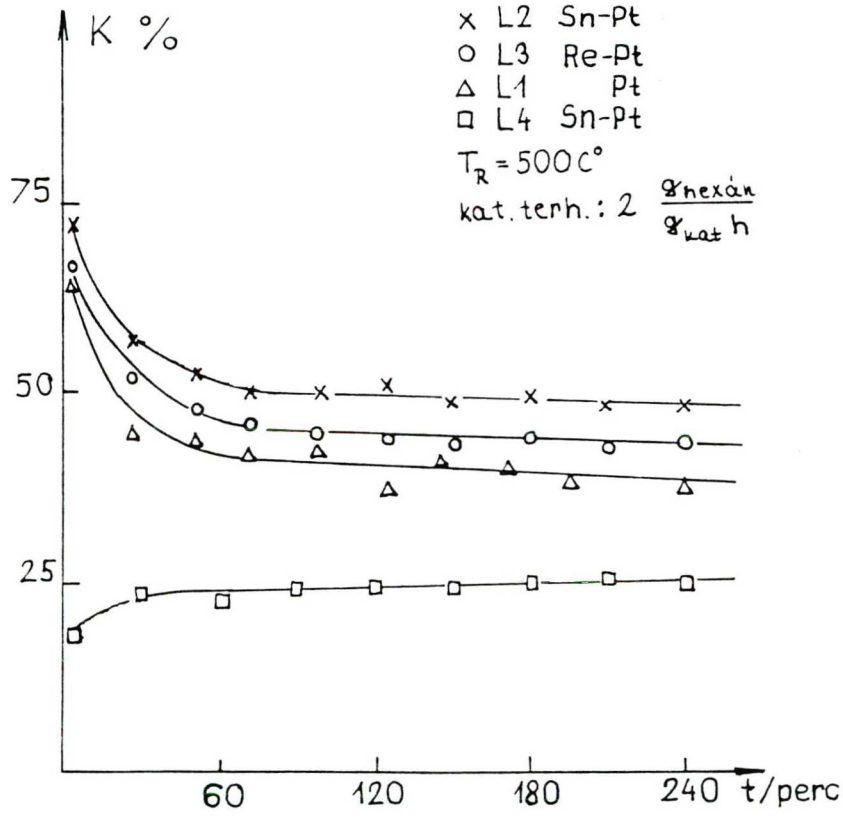
A vizsgált katalizátorok fémtartalom és hidrogén kemiszorpció adatait az 5. táblázatban foglaltam össze:

N°	*Pt tartalom %	Második fém	Második fém mennyisége %	H/Pt 0; 500	400; 500
L1	0,49	-	-	0,096	0,141
L2	0,45	Sn	0,33	0,099	0,236
L3	0,46	Re	0,51	0,059	0,146
L4**	0,52	Sn	1,12	0,001	0,086

*Feltárás után atomabszorpcióval mért értékek, ** Li tart. 1,1%

A katalizátorokat n-hexán reakciójában folyamatos átáramlásos reaktorban vizsgáltam. Reakció előtt a katalizátorokat 1 órán át 400 C°-on oxigénáramban, majd N_2-es öblités után 1,5 órán keresztül 500 C°-on H_2 áramban kezeltem. (v = 30 cm^3/perc)

A konverzióértékek időbeli változását a 9. ábra mutatja be.



9. ábra

Kétfémes katalizátorok fém-fém kölcsönhatás nélkül

A 4. órához tartozó konverizó- és szelektivitás adatokat a 6. táblázatban foglaltam össze.

A kapott kisérleti adatok egyértelmüen arra utalnak, hogy a második fém bevitele az alap Pt/Al_2O_3 katalizátor sajátosságait megváltoztatja. A hagyományosan bevitt rénium és ón megnövelte a katalizátor aktivitását (lásd 9. ábra; 6. táblázat). Az ón bevitele kedve-

6. táblázat

Katalizátor	Konverzió %	Szelektivitás % benzol	$I\text{-}C_6$	MCP	olef.	krakk
L1 Pt/Al_2O_3	38,06	12,2	19,4	9,1	13,1	43,2
L3 Pt/Al_2O_3	43,78	8,7	14,9	11,3	6,1	55,9
L2 $Sn\text{-}Pt/Al_2O_3$	47,91	11,8	22,7	9,9	12,2	39,7
L4 $Sn\text{-}Pt/Al_2O_3$	25,13	18,6	30,9	1,1	36,5	9,7

zőbbnek mutatkozott, az aktivitás növekedése mellett a krakk-szelektivitás kismértékü csökkenését is eredményezte.

A rénium bevitele, a Pt/Al_2O_3 rendszer Re/Al_2O_3-mal való higitásakor kapott eredményekhez [39], [40] hasonlóan, a krakkszelektivitás növekedésére vezetett. Ismeretes egyébként a rénium nagy hidrogenolizáló aktivitása, amely csak kén bevitelével (szelektiv mérgezéssel) csökkenthető [70].

Mind az ón mind a rénium jelen esetben alkalmazott beviteli módja egyértelmüen bizonyitotta, hogy kétfémes katalizátorokban az aktivitás növekedése illetve az öregedés mértékének csökkenésére nem feltétlenül rendelhető kétfémes felületi képződmény kialakulásához.

Az L4 jelü óntartalmu katalizátort a hagyományos módtól eltérően állitottam elő. Mint a későbbiekben erre részletesen kitérek (lásd 5. fejezet) az adott katalizátorban egyrészt a litium, másrészt az ón bevitele lecsökkenti a hordozó savas centrumainak számát. Ennek tulajdonitható a savas centrumokon végbemenő hidrokrakk reakciók jelentős mértékü visszaszorulása. Az izo-hexánoknak a C_6 olefinekhez viszonyitott arányában tapasztalt csökkenés is a savas centrumok jellegének megváltozására utal. Azt is meg kell emliteni, hogy az L4 jelü kata-

lizátor bár kisebb aktivitással rendelkezett, mint az L1; L2; L3, igen stabilnak mutatkozott. Aktivitás-csökkenés 30 perc és 4 óra reakcióidő között gyakorlatilag nem volt tapasztalható.

Az L4 jelü katalizátoron kapott eredmények arra is utalnak, hogy nemcsak a második fém bevitele, hanem a bevitel módja is döntő a kétfémes katalizátorok előállitása során.

József Attila Tudományegyetem Központi Könyvtára SZEGED

5. $Sn-Pt/Al_2O_3$ KATALIZÁTOR ELŐÁLLITÁSA IRÁNYITOTT FELÜLETI REAKCIÓK ALAPJÁN

A kétfémes katalizátorok problémaköréhez kapcsolódva, a megfelelő felületi reakciók megtalálásával bizonyitani kivántuk, hogy az $Sn-Pt/Al_2O_3$ katalizátor másképpen viselkedik, ha az ónt közvetlenül a platinához kapcsoljuk, illetve ha ón-hordozó kölcsönhatást hozunk létre.

Mint már a 2.3 fejezetben emlitettem, a kétfémes katalizátor előállitás hagyományos, koimpregnálásos módszere esetében a termikus kezelés során a platina-ón kapcsolat kialakulása véletlenszerü. Az Sn-Pt kötést tartalmazó klaszterek használatakor magasabb hőmérsékleten deklasztereződés léphet fel [28]. Kétfémes karbonil klaszterek esetén a deklasztereződést Guczi és munkatársai [71] részletesen is vizsgálták.

Véleményünk szerint Sn-Pt kölcsönhatás csak irányitott felületi reakciók segitségével biztositható.

Az alkalmazott felületi reakciók a következők:

a) Sn-Pt kölcsönhatás kialakitása

Módszerünkben egyfémes Pt/Al_2O_3 katalizátorból indultunk ki, és a platina felületén preadszorbeált hidrogén ónalkil vegyületekkel végbemenő reakcióját használtuk fel:

$$Pt(H)_a + SnR_{4-x}Cl_x \longrightarrow Pt\text{-}Sn\ R_{4-x-1}Cl_x + RH \qquad (37)$$

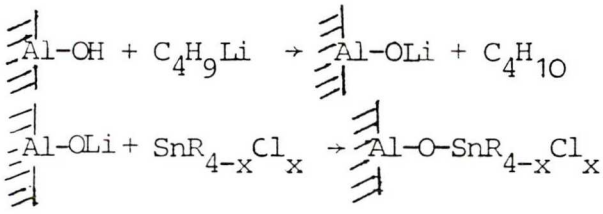
$$Pt\text{-}SnR_{4-x-1}Cl_x \xrightarrow[\Delta T]{H_2} Pt\text{-}Sn + (4-x-1)RH + xHCl \qquad (38)$$

$SnR_{4-x}Cl_x$: $Sn(CH_3)_4$; $Sn(C_2H_5)_4$, $Sn(C_4H_9)_4$, $Sn(C_2H_5)_2Cl_2$

A (37) reakció volumetriás módszerrel illetve a termékek gázkromatográfiás elemzésével követhető. A (38) reakció vizsgálatára a hőmérséklet-programozott reakció módszerét (lásd 3.3 fejezet) alkalmaztam. Ily módon lehetőség nyilt a felületi reakciók sajátosságainak feltárására, a reakciók irányithatóságának bizonyitására. A vizsgálati módszerek kidolgozása kisérleti munkám jelentős hányadát képezte.

b) $Sn-Al_2O_3$ kölcsönhatás kialakitása

Az ón-hordozó kapcsolat kialakitására az aktivált felületi OH csoportok reakcióját használtuk fel:



$$\equiv Al\text{-}OH + C_4H_9Li \rightarrow \equiv Al\text{-}OLi + C_4H_{10} \qquad (39)$$

$$\equiv Al\text{-}OLi + SnR_{4-x}Cl_x \rightarrow \equiv Al\text{-}O\text{-}SnR_{4-x}Cl_x \qquad (40)$$

$SnR_{4-x}Cl_x$: $Sn(C_2H_5)_2Cl_2$; $SnCl_4$

A (40) reakció részletes vizsgálatára alkalmas egyszerü kisérleti módszer nem ismeretes. A (39) reakcióval kapcsolatban arra törekedtem, hogy az egyes katalizátorok előállitása során a hordozó felületi hidroxil koncentrációja mindig ugyanaz az érték legyen, ezt a hordozó megfelelő termikus előkezelésével (150 C^o, 6 óra, vákuumos szivatás) biztositottam. A (39), (40) felületi reakciók részletes vizsgálatával nem foglalkoztam, csupán az egyes katalizátorok előállitására alkalmaztam ezeket. Az ón vegyület rögzitése után a katalizátorokat H_2-ben kezeltem (felfütés 500 C^o-ig). ESCA mérések bizonyitották, hogy az igy felvitt ón ionos állapotu marad.

5.1 Platinán adszorbeált hidrogén reakciója SnR_4 tipusu vegyületekkel ($Pt-SnR_3$ felületi komplex képződése)

Ónalkil vegyületek pirolizisével, fotolizisével számos szerző foglalkozik [72-76]. Ezen vegyületek termikus bontásával nagy tisztaságu fém-ón rétegek állithatók elő [72]. Az ónalkil vegyületek heterogén katalitikus bontására a (37) reakció felhasználására a katalizátor készitésben ezidáig nincsenek irodalmi adatok.

Méréseim során a preadszorbeált hidrogén kialakitása céljából a platina alapkatalizátorokat minden esetben 500 C^{o}-on 2 órán keresztül hidrogénáramban (v = 30 cm^3/perc) kezeltem, hidrogénben hütöttem, majd a levegő oxigénjének kizárása mellett a gázvolumetriás készülék száraz benzolt tartalmazó reakcióedényébe töltöttem. A felületi reakciót az ónalkil vegyületek beinjektálásával inditottam. A (37) reakció követésével kapcsolatban az alábbiakat szeretném megjegyezni:

- a volumetriás módszer önmagában nem nyujt elegendő információt a felületi reakció szelektivitására;
- kis katalizátor mennyiségekkel (1-5 g) végzett munkák esetén a fejlődő gáz kis térfogata (1-2 cm^3) nem adott lehetőséget pontos kinetikai mérések végzésére;
- a felületi reakció pontosabb követése érdekében mértem a fejlődő gáz össztérfogatát és meghatároztam az etán és etilén megoszlását a gázfázisban. Ezen adatok alapján a gázoldhatóság figyelembe vételével számitottam ki a fejlődött gázok (etán, etilén) összmennyiségét.

Az előbb leirt módon kezelt tiszta Al_2O_3-on nem tapasztaltam

gázfejlődést, ami egyértelmüen arra utal, hogy a vizsgált reakció sajátosságait az aluminium-oxid nem befolyásolja.

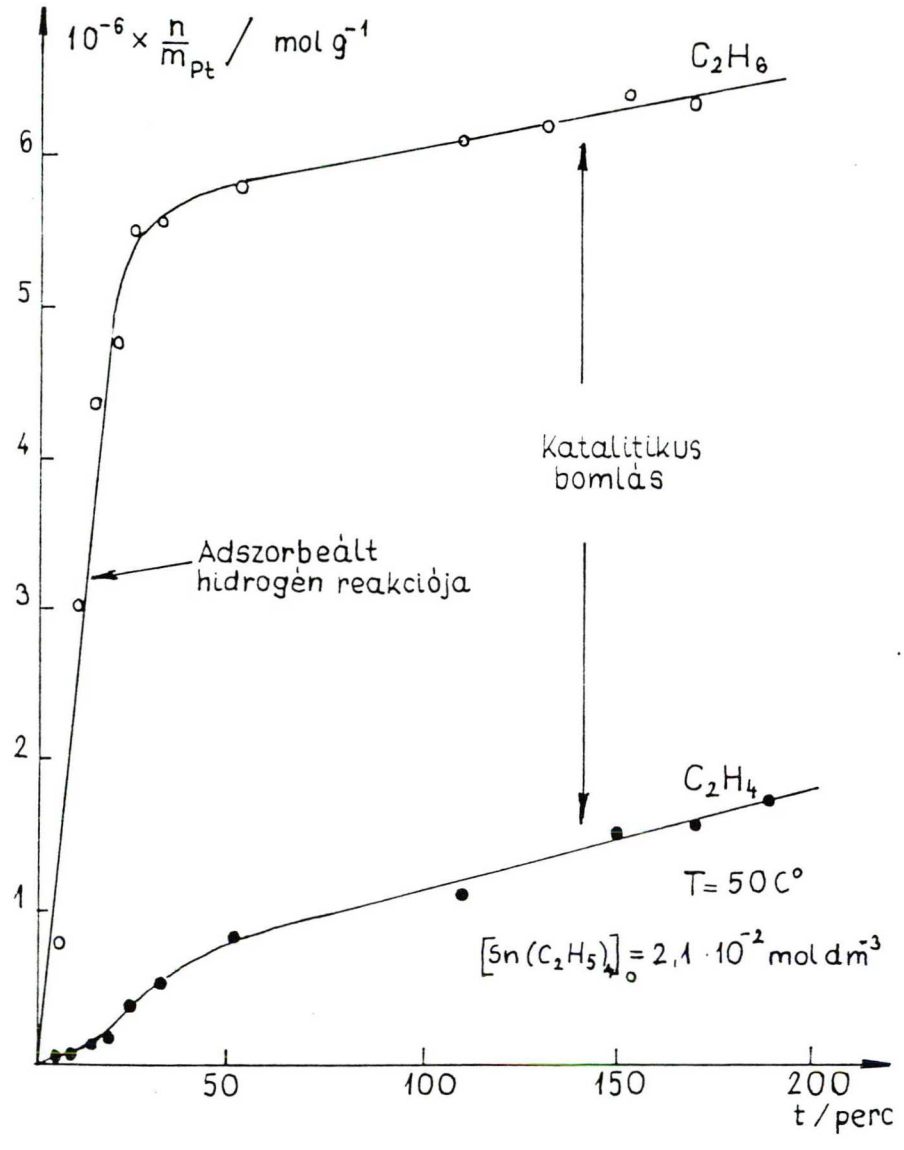
5.1.1 Hordozómentes platina alkalmazása

Tekintettel arra, hogy vizsgálataim fő célja hordozós platina katalizátorok ónnal történő módositása volt, célszerünek látszott, hogy a módositásnál alkalmazott felületi reakció sajátosságait hordozómentes platinán is tanulmányozzam. Ezen vizsgálatokban fémplatina port használtam, melynek előkezelése a korábbiakban leirtaknak megfelelően történt. A Pt korom fajlagos felülete $\sim$ 1 m^2/g , TPD hidrogénszorpciós kapacitása 0,1 cm^3/g volt [77].

A 10. ábrán a fémplatinán preadszorbeált hidrogén és $Sn(C_2H_5)_4$ reakcióját mutatom be.

Mint az ábrán is látható, a reakció kezdeti szakaszában gyors és szelektiv etán-képződést figyeltem meg. A reakció előrehaladtával az etán-képződés sebességének csökkenése, valamint ezzel párhuzamosan az etilén képződése tapasztalható. A reakciónak ebben a szakaszában az etán és az etilén képződési sebessége a kisérleti hibahatáron belül megegyezett.

A kapott kisérleti eredmények alapján feltételezzük, hogy a reakció kezdeti szelektiv szakasza rendelhető a platinán adszobeált hidrogén és az $Sn(C_2H_5)_4$ között végbemenő reakcióhoz, a második, lassubb szakasz az $Sn(C_2H_5)_4$ platinán végbemenő katalitikus bomlása.



10. ábra

Fémplatina poron preadszorbeált hidrogén és $Sn(C_2H_5)_4$ reakciója

5.1.2 Al_2O_3 hordozós platina alkalmazása

Ezen vizsgálatokban az 1B jelzésü Pt/Al_2O_3 alapkatalizátort, valamint $Sn(C_2H_5)_4$-t használtam.

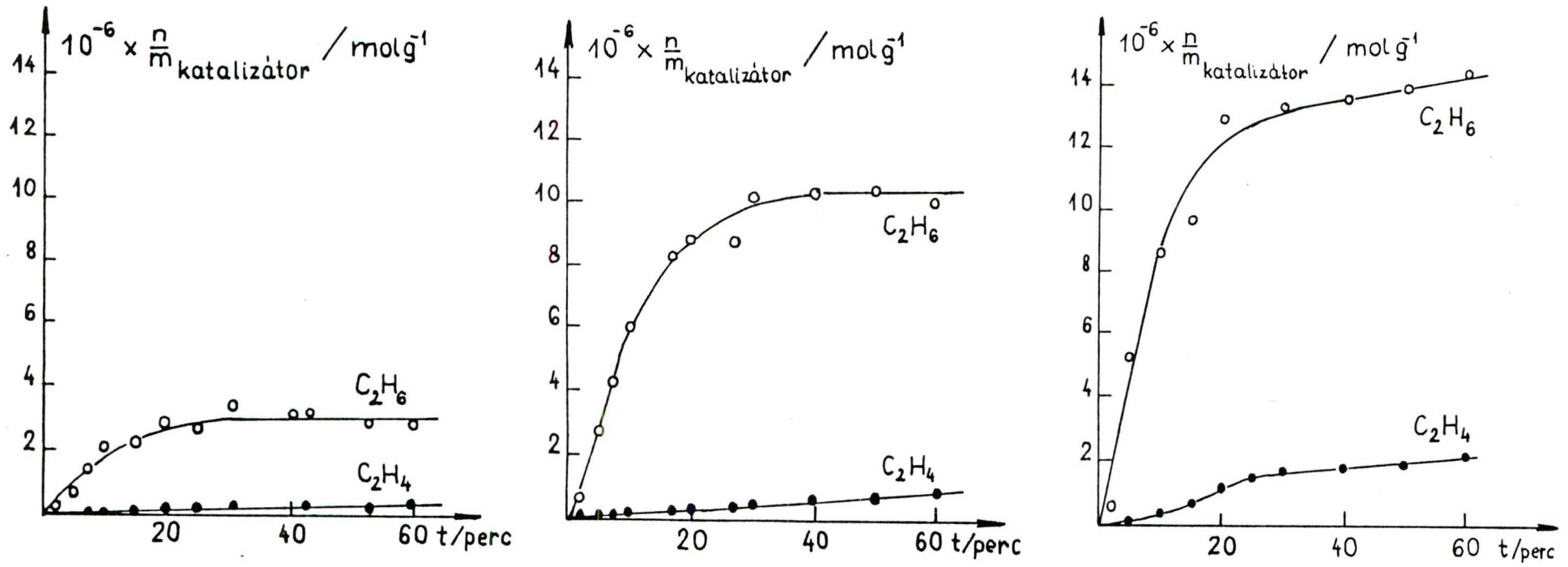
Kis $Sn(C_2H_5)_4$ koncentráció esetén (lásd 11/a ábra) az etilén

képződés igen kismértékü. A képződött etán mennyisége a (37) egyenlet sztöchiometriáját feltételezve, a kisérleti hibahatáron belül megegyezik a bemért $Sn(C_2H_5)_4$-ből maximálisan nyerhető gáz mennyiséggel.

Növelve az ónprekurzor kiindulási koncentrációját, az etánképződés kezdeti sebességének jelentős növekedését tapasztaltam (lásd 11/b ábra). Ezen kisérleti körülmények között a reakció kezdeti szakaszában az etánképződés szelektivitása meghaladja a 95%-ot. 15 perc elteltével a görbék lefutása hasonlóvá válik a fémplatina poron tapasztaltakhoz (lásd 10. ábra).

Az $Sn(C_2H_5)_4$ kiindulási koncentrációjának további növelésével (lásd 11/c ábra) az etánfejlődés kezdeti sebessége tovább nőtt, ugyanakkor a reakció későbbi szakaszában az etánképződés szelektivitásának csökkenését tapasztaltam. Szükséges megemliteni, hogy az adott hidrogénes előkezelést követően a Pt/Al_2O_3 katalizátor által megkötött hidrogén összmennyisége $8,46x10^{-6}$ mol H/g kat volt a hidrogén titrálásos mérések alapján. (A nagyobb Pt diszperzitás elérése érdekében a hidrogénes kezelés előtt az alapkatalizátort egy órán keresztül 400 C° hőmérsékleten oxigénáramban tartottuk ebben a sorozatban.) Ezek alapján értelmezhető egyrészt az etán képződésének lecsökkenése, másrészt az etilénképződés mértékének megváltozása a reakció második szakaszában ($\sim$ 15 perc reakcióidő eltelte után).

Ezen vizsgálatokból egyértelmüen megállapitható volt, hogy a Pt/Al_2O_3-on adszorbeált hidrogén hasonló módon reagál, mint a fémplatinán adszorbeált hidrogén. Mellékreakcióként az ónprekurzor vegyület katalitikus bomlásával kell számolni.



a)

$[Sn(C_2H_5)_4]_o = 2{,}61 \times 10^{-4}$ mol dm^{-3}

b)

$[Sn(C_2H_5)_4]_o = 1{,}29 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3}

c)

$[Sn(C_2H_5)_4]_o = 3{,}88 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3}

11. ábra

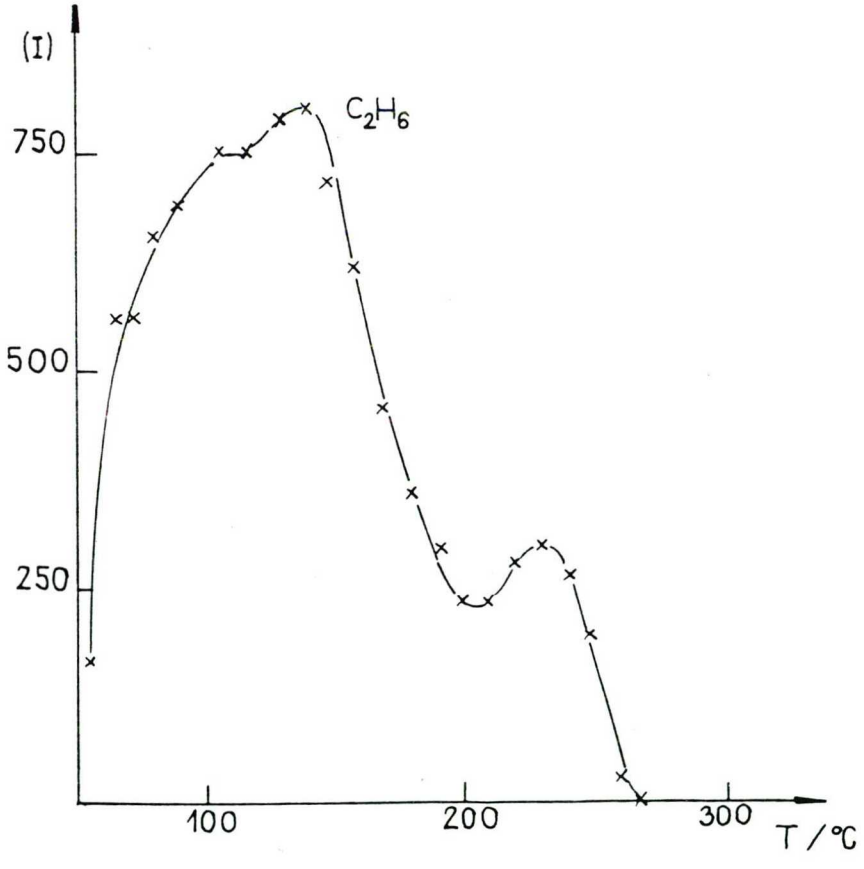
Al_2O_3 hordozós platinán preadszorbeált hidrogén és $Sn(C_2H_5)_4$ reakciója

(v = 10 cm^3/g$_{kat}$ T = 50 C°, benzol)

5.2 A Pt-$SnR_{3-x}Cl_x$ felületi komplex bontása

A (37) reakció utján kialakitott felületi komplexek bomlását a 3.3 fejezetben leirt körülmények között H_2 jelenlétében hőmérséklet-programozott reakcióban tanulmányoztam. Az un. "bontási görbéken" a fejlődött szénhidrogénekre kapott intenzitás értékeket tüntettem fel a hőmérséklet függvényében. (I = kromatográfiás csucsmagasság x érzékenység/bemért katalizátor tömege.)

A 12. ábrán a platina por felületén kialakitott kompex (lásd 5.1.1 fejezet) bontását mutatom be.



12. ábra

Pt poron kialakitott felületi komplex bontása

A reakció során csak etán fejlődését tapasztaltam, etilén képződését nem észleltem. A 200 C° fölötti tartományban etán mellett metán és kismennyiségü propán képződését is kimutattam. Ezen tartományban képződő szénhidrogéneket a Pt kormon adszorbeált oldószermyomok hidrogenolizisének tulajdonitottam. Az 50-200 C° tartományban képződő etánt rendeltem az Sn-C kötés hidrogenoliziséhez.

Az Al_2O_3 hordozós platina katalizátorokon kialakitott felületi komplex bontási görbéinek jellege függ az Sn:Pt aránytól. Különböző Sn:Pt arány elérése érdekében az ónprekurzor koncentrációja és a reakcióidő változtatásával, az 1A jelü Pt/Al_2O_3 alapkatalizátort felhasználva katalizátor-sorozatot állitottam elő. Mint már az 5.1 fejezetben emlitettem, a (37) reakció szelektivitásának elvesztését az etilénképződés mértékének növekedése jelzi, ezért az ónfelviteli reakciót általában akkor állitottam le, amikor az etilén a gázfázisban kimutathatóvá vált. A legjellemzőbb bontási görbéket mutató rendszerek előállitására vonatkozó adatokat a 7. táblázatban foglaltam össze.

Jellegzetes bontási görbék láthatók a 13. sz. ábrán. Alacsony Sn:Pt aránynál, azaz ahol a körülmények az Sn-Pt kölcsönhatás kialakulásának kedveznek, a fő termék etán volt, metán és etilén csak nyomnyi mennyiségben fejlődött. A bontási görbe két fő részből tevődik össze:

1. 100-200 C° hőmérséklettartományba eső szakasz
2. 250-300 C° közötti éles csucs

Ez utóbbi nem változott arányosan a bevitt ón mennyiségével. A "vak" kisérletből (Sn/Pt = 0, $[Sn(C_2H_5)_4]_o$ = 0) megállapithatjuk, hogy mind a 250-300 C° körüli jelentkező etán csucs, mind a 200-300 C° tartomány-

7. táblázat

$Sn-Pt/Al_2O_3$ katalizátorok előállitása

N°	Sn prekurzor	t_R/perc	Sn $M\ dm^{-3}$	Sn:Pt bemért	Sn:Pt mért **	Sn:Pt számolt ***	Sn % mért	Sn % számolt
(Pt-Sn)A3	$Sn(C_2H_5)_4$	4	$6,85x10^{-4}$	0,25	0,066	0,072	0,02	0,02
(Pt-Sn)A5	$Sn(C_2H_5)_4$	7	$8,60x10^{-4}$	0,50	0,21	0,22	0,06	0,06
(Pt-Sn)A4	$Sn(C_2H_5)_4$	27	$3,79x10^{-3}$	2,00	0,31	0,44	0,09	0,13
(Pt-Sn)D3	$Sn(C_2H_5)_4$	201	$3,37x10^{-2}$	6,57	1,50	-	0,45	-
(Pt-Sn)D2	$Sn(C_2H_5)_2Cl_2$	120	$1,32x10^{-2}$	5,25	2,39	-	0,72	-
Al_2O_3	$Sn(C_2H_5)_4$	90	$5,05x10^{-3}$	-	-	-	0,12	0,16

* Li-mal módositott 1A Pt/Al_2O_3

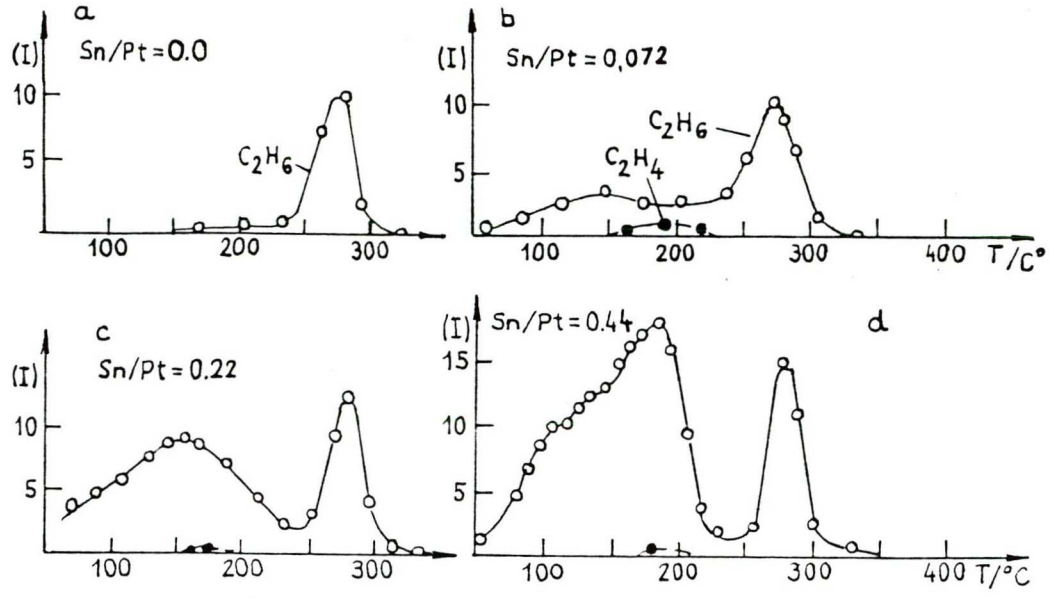
** királyvizes feltárás után atomabszorpcióval mért érték

*** a bontási görbék integrálásából 3 etil illetve Al_2O_3 esetén 4 etil csoport leszakadását feltételezve

ban fejlődő kismennyiségü metán az adszorbeált oldószernyomok hidrogenolizisének tulajdonitható. A 250-300 C° körüli etán csucs tiszta Al_2O_3-on (lásd 14c ábra) nem figyelhető meg.

A 100-200 C° körüli hőmérséklettartományt az Sn-C kötés hasitásához rendelhetjük. Jó egyezést tapasztaltam az integrált, csucsterületnek megfelelő etán mennyiségéből számolt óntartalom, és az atomabszorpcióval mért értékek között, ha 3 etil csoport leszakadását feltételeztem (lásd 7. táblázat).

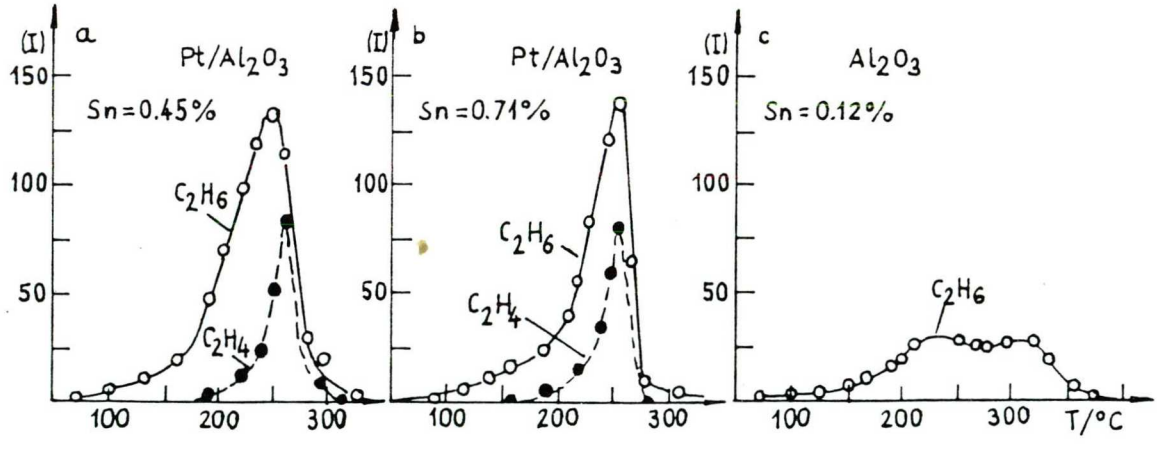
Ezekből a kisérleti adatokból levonható az a következtetés, hogy jelen esetben a kétfémes Sn-Pt speciesz képződése valóban irányitott módon megy végbe.



13. ábra

Sn-Pt/Al_2O_3 katalizátorok előállitása (irányitott reakció feltételek, Sn-Pt kölcsönhatás). A felületi komplex hőmérsékletprogramozott bontása

a) "vak" b) (Pt-Sn)A3 c) (Pt-Sn)A5 d) (Pt-Sn)A4



14. ábra

Sn-Pt/Al_2O_3 katalizátorok előállitása (az irányitottság elvesztése, Sn-Al_2O_3 kölcsönhatás). A felületi komplex hőmérsékletprogramozott bontása

a) (Pt-Sn)D3 b) (Pt-Sn)D2 c) tiszta Al_2O_3

Ha a felviteli reakció során nagy kiindulási ón-koncentrációkat és hosszabb reakcióidőket alkalmazunk, az irányithatóság részben vagy egészében megszünik. Mint a 14. ábrán látható, ezek a minták az előbbiektől (lásd 13. ábra) teljesen eltérő bontási görbéket szolgáltattak. Az Sn-Pt specieszek képződése mellett az ón-prekurzor nagy része a hordozóhoz kötődött és csak magasabb hőmérsékleten reagált a felületi OH csoporttal. Ez a mellékreakció jelentős változást okoz a bontási görbe alakjában.

Az etán csucs maximuma magasabb hőmérsékletek felé tolódott el, közel a tiszta Al_2O_3-on láthatóhoz. Ezzel párhuzamosan jelentős menynyiségü etilén fejlődött, ami az Sn-Al_2O_3 kölcsönhatás indirekt bizonyitéka lehet, mig a 180 C° alatti kis váll az Sn-Pt kölcsönhatással hozható kapcsolatba.

A csucsok helyzetében fellépő különbség (lásd 13-14. ábra) annak tulajdonitható, hogy a platinán vagy az Al_2O_3-on kialakitott elsődleges felületi komplex bontásának hidrogén forrása különböző eredetü.

Feltételezzük, hogy adott körülmények között, a hőmérséklet-programozott reakciók során, a hidrogén adszorbeálódik azon platina helyeken, amelyek nincsenek $-SnR_n$ specieszekkel boritva. Ez a folyamat viszonylag alacsony hőmérsékleten is lejátszódhat. Ez a hidrogén növeli az $-SnR_n$ bomlásának valószinüségét a platinán, az alacsonyabb hőmérsékleti tartományban fejlődő etánt eredményezve. Az Al_2O_3 helyeken a-azonban ilyen tipusu hidrogén nem áll rendelkezésre. Atomos hidrogén hiányában az Al_2O_3-on az Sn-$R_{3-x}Cl_x$ komplex bontásában a felületi OH csoportok játszanak szerepet, vagy előtérbe kerül az $-SnR_{3-x}Cl_x$ hőbomlása. Ennek eredményeképpen a görbe maximuma magasabb hőmérsékletek felé tolódik és a reakciótermékek között megjelenik az etilén is.

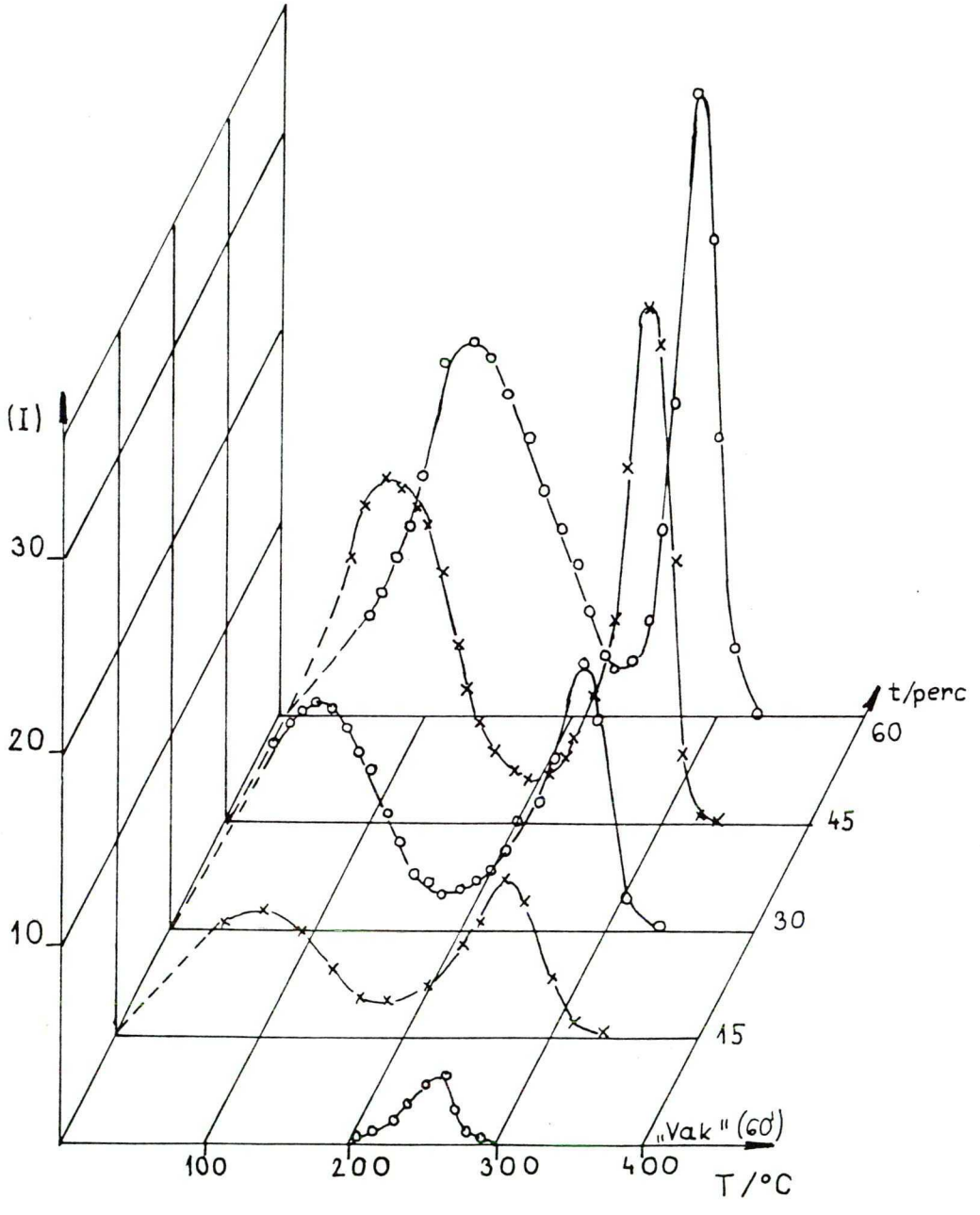
Nagyobb diszperzitásu alapkatalizátort használva a rendszer az előbbiekben leirtaktól némileg eltérően viselkedett. Az 1 B Pt/Al_2O_3 alapkatalizátorból készült sorozatban a reakcióidőnek a felületi komplex minőségére és mennyiségére gyakorolt hatását vizsgáltam. A hőmérséklet-programozott reakcióban kapott bontási görbéket a 15. ábrán mutatom be. A főtermék etán volt (200-300 C^o tartományban kis mennyiségü metán és propán is fejlődött). A 200-300 C^o között található éles etán csucs nem tulajdonitható csupán az oldószer hidrogenolizisének, bár ugyanazon tartományban jelentkezett. A második etán csucs nagysága a reakcióidő előrehaladtával nőtt.

Annak megállapitására, hogy ez a csucs mely felületi speciesz bomlásából származik, a későbbiekben sorra kerülő deutérium nyomjelzéses vizsgálatok lesznek alkalmasak.

5.3 Ónalkil homológok reakciókészsége

Ónalkil homológokat azonos körülmények között reagáltattam platina felületén adszorbeált hidrogénnel. A Pt/Al_2O_3 alapkatalizátor mennyisége 1 g, az oldat térfogat 10 cm^3, az oldószer benzol, az $Sn\ R_4$ kiindulási koncentráció $2,57x10^{-3}$ mol dm^{-3}, a bemért Sn:Pt arány 1, a reakció hőmérséklete 50 C^o, a reakcióidő 60 perc volt minden esetben.

A felületre felvitt ón mennyiségekre a 8. táblázatban feltüntetett értékeket kaptam.



15. ábra

Önfelvitel a reakcióidő függvényében. A felületi komplex hőmérséklet-programozott bontása

8. táblázat

Alapkatalizátor	$Sn\ R_n$	Sn %*
1B	$Sn(CH_3)_4$	0,29
	$Sn(C_2H_5)_4$	0,14
	$Sn(C_4H_9)_4$	0,11
2A	$Sn(CH_3)_4$	0,23
	$Sn(C_2H_5)_4$	0,14
	$Sn(C_4H_9)_4$	0,08

* Hőmérséklet-programozott bontást követő királyvizes feltárásból atomabszorpcióval mért értékek.

Az ónalkil vegyületek (37) reakcióban mutatott reakciókészségére a következő sor irható fel:

$$Sn\ (CH_3)_4 > Sn(C_2H_5)_4 > Sn(C_4H_9)_4$$

Ez a sor összhangban van az alkil csoportok térigényével.

5.4 $Sn-Pt/Al_2O_3$ katalizátorok viselkedése n-hexán átalakulása során

A különböző módon előállitott katalizátor tipusok azonositására a továbbiakban a következő jelöléseket használom:

(Pt-Sn)A - Pt/Al_2O_3 alapkatalizátorra $Sn(C_2H_5)_4$ szelektiv reakciójával (37), (38) ónt vittem fel.

(Pt-Sn)B - A Pt/Al_2O_3 alapkatalizátor felületi OH csoportjait litiummal aktiváltam, majd $SnCl_4$-ot rögzitettem a hordozóhoz (39), (40).

(Sn-Pt)B - Al_2O_3 felületi OH csoportjait litiummal aktiváltam, majd

$SnCl_4$-ot rögzitettem a hordozóhoz. Az igy módositott hordozóra $(CH_3)_3PtBr$ segitségével platinát vittem fel (ez a katalizátor azonos a 3.2.2 fejezetben leirt 2B alapkatalizátorral).

(Pt-Sn)C - A Pt/Al_2O_3 alapkatalizátort acetonos $SnCl_4$ oldattal impregnáltam.

(Pt-Sn)D - Bármely önfelviteli reakció során az irányitottság hiánya lépett fel.

A jelölésnek megfelelően az A jelü katalizátorok Pt-Sn kölcsönhatást, a B jelü katalizátorok $Sn-Al_2O_3$ kölcsönhatást tartalmaznak, mig a C és D jelü katalizátorok esetében nem definiált felületi képződmények jöttek létre. A Pt-Li jelü katalizátor a (Pt-Sn)B jelü katalizátor prekurzora.

Ezen sorozatban az 1A jelü Pt/Al_2O_3 alapkatalizátort használtam fel.

5.4.1 Folyamatos üzemü átáramlásos reaktor kisérletek

A 9. táblázatban azon katalizátor jellemzőit foglaltam össze, melyeket n-hexán dehidrociklizációs reakciójában folyamatos üzemü átáramlásos reaktorban vizsgáltam.

Reakció előtt a katalizátorokat 1,5 órán keresztül 550 C°-on H_2 áramban (v = 30 cm^3/perc) kezeltem. A reakció hőmérséklete 500 C°, a katalizátor terhelése 5,1 $g_{hexán}\ g^{-1}_{katalizátor}\ h^{-1}$ volt. A mérés a 3.3 fejezetben leirtak szerint történt. A reakciót 4 órán át követtem. A konverzió értékek időbeli változását a 16. ábra mutatja be. A 4. órához tartozó szelektivitás és koksztartalom adatokat a 10.

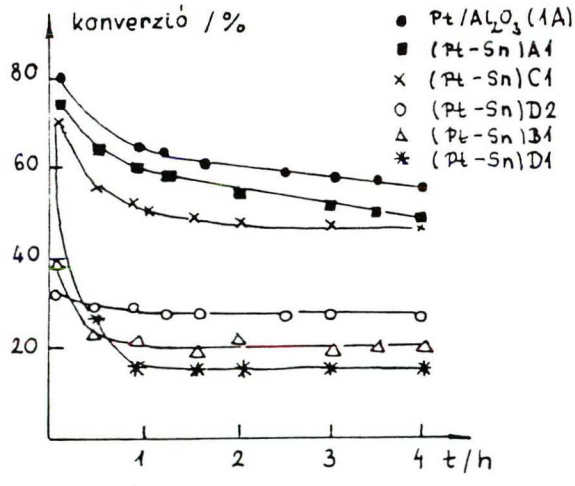
9. táblázat

Folyamatos üzemü átáramlásos reaktorban vizsgált Sn-Pt/Al_2O_3 katalizátorok

Katalizátor	Sn prekurzor	Sn:Pt atomarány*
Pt/Al_2O_3 (1A)	-	-
(Pt-Sn)A1	$Sn(C_2H_5)_4$	0,42
(Pt-Sn)B1 **	$SnCl_4$	0,40
(Pt-Sn)C1	$SnCl_4$	0,40
(Pt-Sn)D1	$SnCl_2(C_2H_5)_2$	3,80
(Pt-Sn)D2 **	$SnCl_2(C_2H_5)_2$	2,39

* Atomabszorpcióval mért érték

** Li-modifikált Pt/Al_2O_3



16. ábra

A konverzió változása az idő függvényében (folyamatos üzemü, átáramlásos reaktor)

táblázatban tüntettem fel. Az ón bevitele a katalizátorok aktivitását az ón oxidációs állapotától függetlenül csökkentette. Emellett megváltoztatta a katalizátorok öregedését.

10. táblázat

Folyamatos üzemü átáramlásos reaktor kisérletek eredményei
(4 óra elteltével)

Katalizátor	Konverzió %	Benzol	C_1-C_5	Metil ciklopentán	C_6 izomerek	C_6 olefinek	koksztartalom %
Pt/Al_2O_3 (1A)	55,4	16,8	27,8	11,4	29,5	12,41	1,50
(Pt-Sn) A1	48,2	9,6	29,2	12,9	29,7	13,4	0,63
(Pt-Sn) B1	23,0	6,7	4,9	9,3	12,6	57,1	0,78
(Pt-Sn) C1	48,2	11,4	40,9	13,9	20,6	10,9	-
(Pt-Sn) D1	15,1	2,9	39,7	19,1	23,0	13,3	0,77
(Pt-Sn) D2	26,4	3,2	33,2	18,1	26,8	16,4	0,78

A Pt/Al_2O_3 (1A) és a (Pt-Sn) A1 katalizátorok esetén az aktivitás fokozatos csökkenése figyelhető meg, mig azokra a katalizátorokra, melyek ionos állapotu ónt tartalmaznak, a kezdeti gyors aktivitás-csökkenés után nagyobb stabilitás jellemző az idő függvényében.
1 és 4 óra reakcióidő között konverziócsökkenés gyakorlatilag nem volt kimutatható (lásd (Pt-Sn) B1 és (Pt-Sn) D1 katalizátorok).

A 4.3 fejezetben leirtakkal összhangban a vizsgált kataliátorok szelektivitása alapvetően függött a katalizátor-előállitás módjától.

A (Pt-Sn) A1 jelü katalizátoron a benzol-szelektivitás jelentős csökkenését tapasztaltam. A (Pt-Sn) B1 katalizátor legjellegzetesebb sajátossága a C_1-C_5 szénhidrogének, valamint a C_6 izomerek képződésének nagymértékü csökkenése, ezzel párhuzamosan a C_6 olefinek képződésének növekedése. A magas óntartalmu katalizátorokon a benzol képződése drasztikus módon visszaszorult(lásd (Pt-Sn) D1, (Pt-Sn) D2 katalizá-

torok), ami feltehetően a platina aktiv helyeinek az ón által történő mérgezésével értelmezhető.

A koksz-képződés az óntartalmu katalizátorok esetén jelentősen visszaszorult az egyfémes platina katalizátoron tapasztalt értékhez képest.

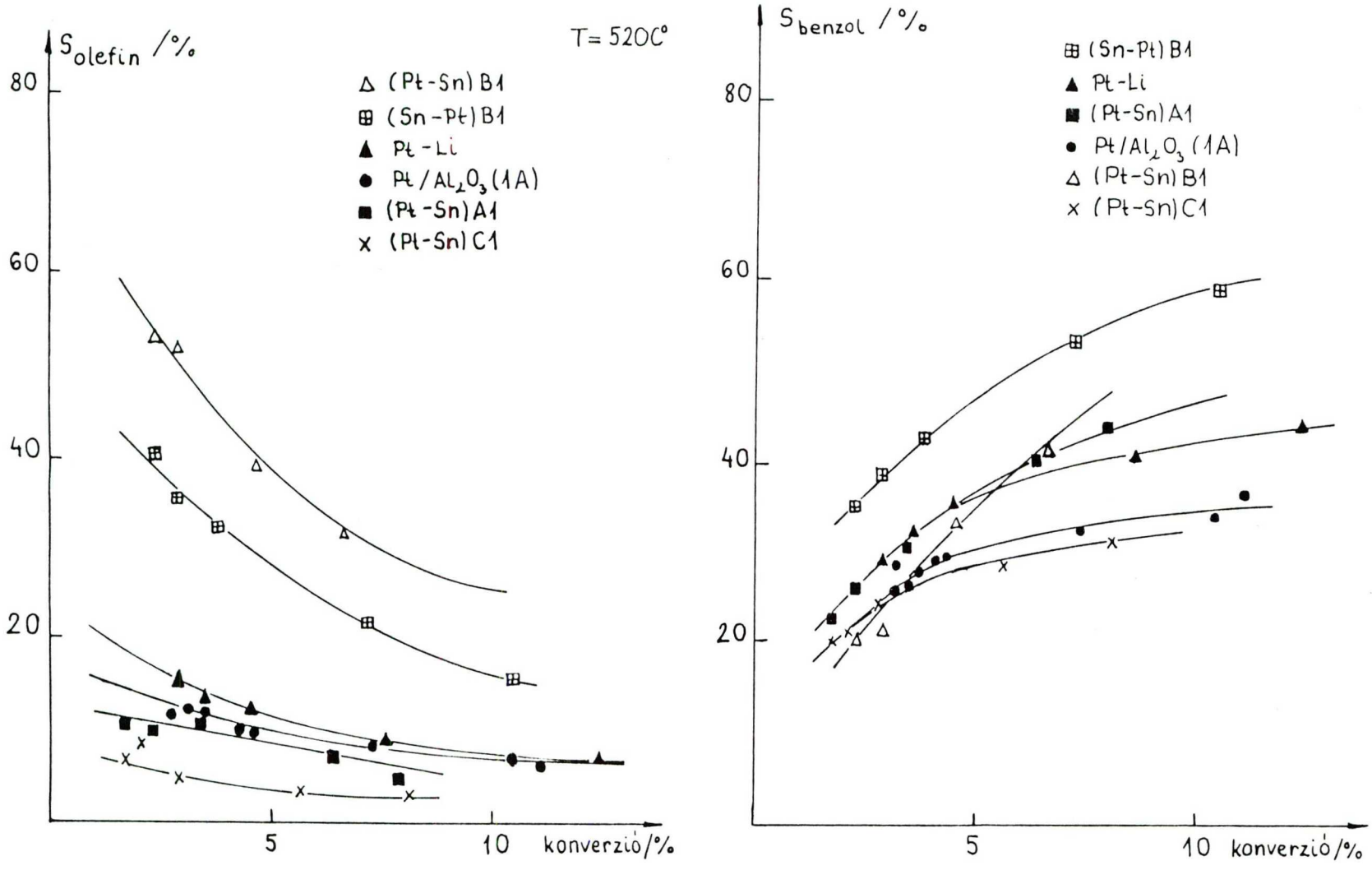
Meg kell emliteni, hogy a 10. táblázatban bemutatott szelektivitás adatok tájékoztatást nyujtanak a reakcióutaknak az ónbevitel különböző formáitól való függésére, azonban ezen szelektivitás értékek eltérő konverzió értékekhez tartoznak, ezért csak megközelitő összehasonlitásra adnak lehetőséget. Pontosabb információk szerzésére csak a kis konverzió értékeknél kapott eredmények alkalmasak.

5.4.2 Hosszu impulzus mérések

Az általam előállitott különböző tipusu Sn-Pt/Al_2O_3 katalizátorokat Hegedüs Mihály vizsgálta a hosszu impulzus rendszerü mikroreaktorban [60]. A kezdeti sebesség adatokat közös közleményünkben publikáltuk [42].

Ezen kisérletsorozatból kiválasztottam a megegyező Sn:Pt aránnyal rendelkező, de különböző módon előállitott katalizátorokon kapott eredményeket, melyek bemutatására a szelektivitás-konverzió ábrázolás módot választottam. Ezen összefüggésekből ugyanis közvetlen információ nyerhető a n-hexán átalakulása során keletkező reakcióterмékek képződésének utjaira.

Az emlitett katalizátorokat összehasonlitottam az előállitásukhoz felhasznált 1A jelü platina alapkatalizátorral, valamint a (Pt-Sn) B1 katalizátor előállitás első lépcsőjében keletkező Li-Pt/Al_2O_3 katalizátorral. Az eredményeket a 17. és 18. ábrán mutatom be.

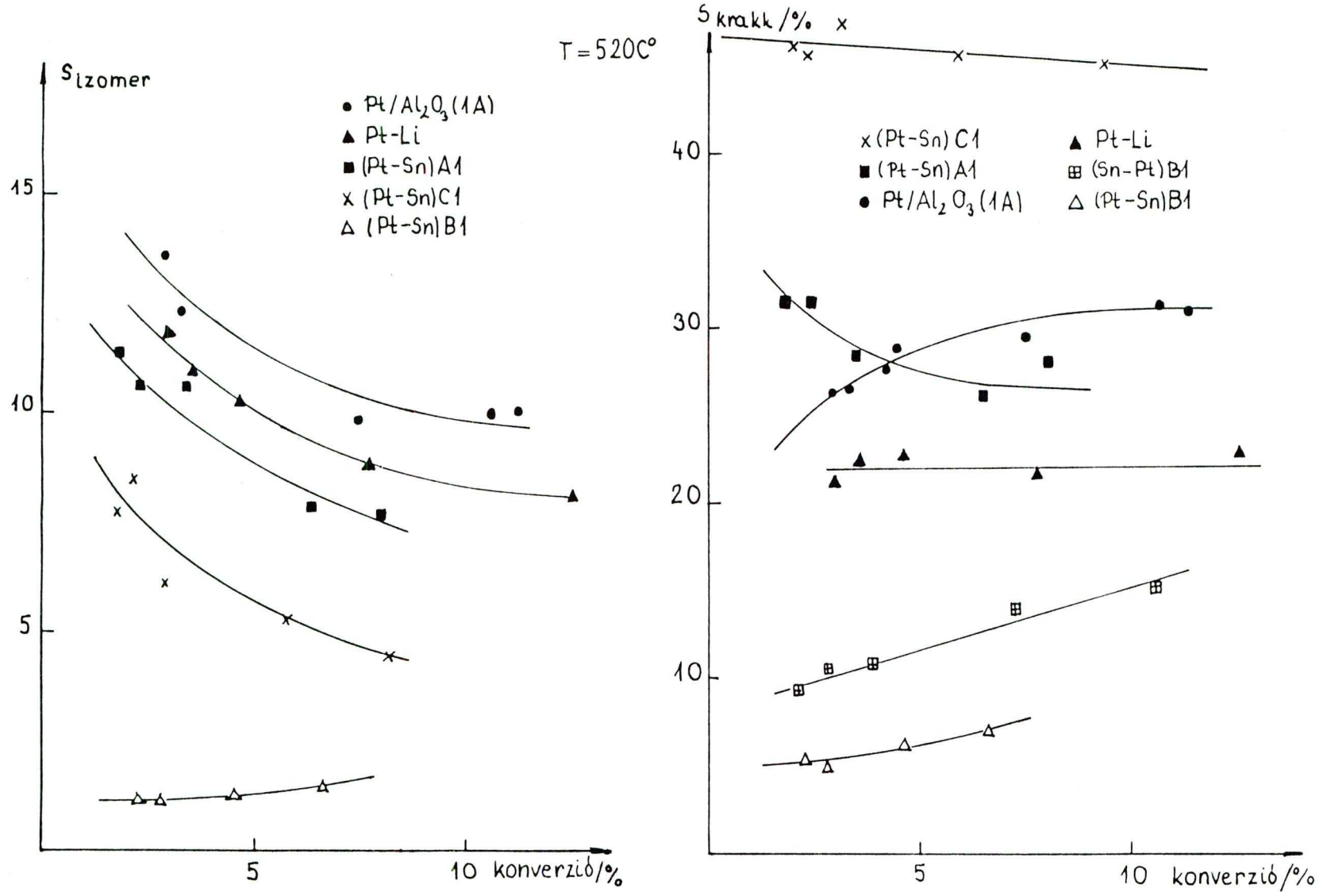


a.)

b.)

17. ábra

Szelektivitás-konverzió összefüggések



18. ábra

Szelektivitás-konverzió összefüggések

A 17/a ábrán a C_6 olefinek (1-hexén, 2-hexén) szelektivitás értékeinek konverzió-függése látható. A vizsgált tartományban a konverzió növekedésével a szelektivitás értékek csökkenését tapasztaltam minden katalizátoron. Ez egyértelmüen arra utal, hogy a képződő lineáris olefinek további reakciókban vesznek részt. Ugyanakkor a szelektivitás abszolut értékeiben lényeges különbség van az egyes katalizátorok között, ami a katalizátorok előállitási módjaihoz rendelhető. A (Pt-Sn) A1 katalizátor nagy hasonlóságot mutat a platina alapkatalizátorhoz (1A). A platina alapkatalizátor dehidrogénező tulajdonságát a litiummal történő módositás csak kis mértékben befolyásolta. Ezzel ellentétben az ionos ón jelenlétében (illetve Sn-Al_2O_3 kölcsönhatása kialakitása esetén) függetlenül attól, hogy az ón rögzitése a platina felvitel előtt, vagy azt követően történt, jelentősen növelte a dehidrogénezés sulyát a bruttó folyamatban.

A 17/b ábrán a benzol-szelektivitás értékek konverzió-függését mutatom be. Ezek a görbék utalnak arra, hogy a katalizátor tipusától függetlenül a benzol főként konszekutiv reakcióban keletkezik. Kis konverzió értékeknél az alapkatalizátor, a (Pt-Sn) B1 és (Pt-Sn) C1 katalizátorok viselkedése alig tér el egymástól, magasabb konverzió értékeknél a (Pt-Sn) B1 katalizátorok a benzolképződés szelektivitása megnő az előző kettőhöz képest, ami közvetett módon azt jelzi, hogy ebben a tartományban az összehasonlitott katalizátorokon a benzolképződés más-más uton megy végbe. A (Pt-Sn) A1 katalizátor nagyobb benzol-szelektivitást mutatott, mint a platina alapkatalizátor. Ez összhangban van azzal a mások által is leirt megfigyeléssel, hogy a Pt-Sn kölcsönhatás a benzol-szelektivitás növekedését eredményezi [26], [56], [57].

A (Sn-Pt) B1 jelü katalizátor különösen nagy benzol-szelektivitás értéket szolgáltatott. Ez a kisérleti adat utal a fémfelviteli sorrend fontosságára a katalizátor előállitása során.

A 18/a ábrán a C_6 izomer-szelektivitás és a konverzió összefüggését tüntettem fel. Az (Sn-Pt) B1 katalizátoron C_6 izomerek képződése nem volt kimutatható. Ez a tény magyarázatul szolgálhat az előbbiekben emlitett magas benzol-szelektivitás értékekhez. Ugyancsak kismértékó C_6 izomerképződést tapasztaltam a hasonló jellegü (Pt-Sn) B1 katalizátoron, ez összhangban van a folyamatos üzemü átáramlásos reaktorban végzett kisérletek eredményeivel. Érdekes megemliteni, hogy a savas centrumok litiummal való mérgezése csak kevéssé hatot az izomerképződés szelektivitására (lásd Pt-Li és Pt alapkatalizátor).

A 18/b ábrán a krakk-szelektivitás és a konverzió összefüggése látható.

A platina alapkatalizátor viszonylag nagy krakk-szelektivitást mutatott a vizsgált konverzió tartományban. A Pt-Sn kölcsönhatást tartalmazó (Pt-Sn) A1 jelü katalizátoron hasonló értékeket figyelhetünk meg, ami arra utal, hogy e kölcsönhatás kialakitásával a krakkolásért felelős aktiv helyek minőségét lényegében nem változtattuk meg. Meg kell azonban jegyezni, hogy a görbék különböző menete jelzi, hogy a krakk-termékek képződése az emlitett két katalizátoron valószinüleg eltérő sajátosságu konszekutiv reakciók eredménye. A Pt-Li katalizátor a vizsgált konverziótartományban konstans krakk-szelektivitás értéket mutatott, ami arra utal, hogy ezen a katalizátoron a krakk-termékek primer termékeknek tekinthetők.

Meglepően nagy krakkoló és az alapkatalizátornál jóval gyengébb izomerizáló képességgel rendelkezett a (Pt-Sn) C1 katalizátor.

Ez a katalizátor mutatta a legkisebb olefin-szelektivitás értéket. Ezek alapján feltételezhető, hogy a nagy krakk-szelektivitásért az i-C_6 prekurzor vegyületek nem kívánatos mellékreakciója a felelős. Meg lehet említeni, hogy az ónfelvitelt követő hidrogénes termikus kezelés során az $SnCl_4$-ból képződő HCl megkötődik az Al_2O_3 hordozón, növelve annak savasságát, s ez okozhatja a krakk reakciók sulyának növekedését. Az (Sn-Pt) B1 és (Pt-Sn) B1 katalizátorok mutatták a legkisebb szelektivitás értékeket.

5.4.3 A n-hexán átalakulási utak és a katalizátor előállitási módok közötti összefüggés

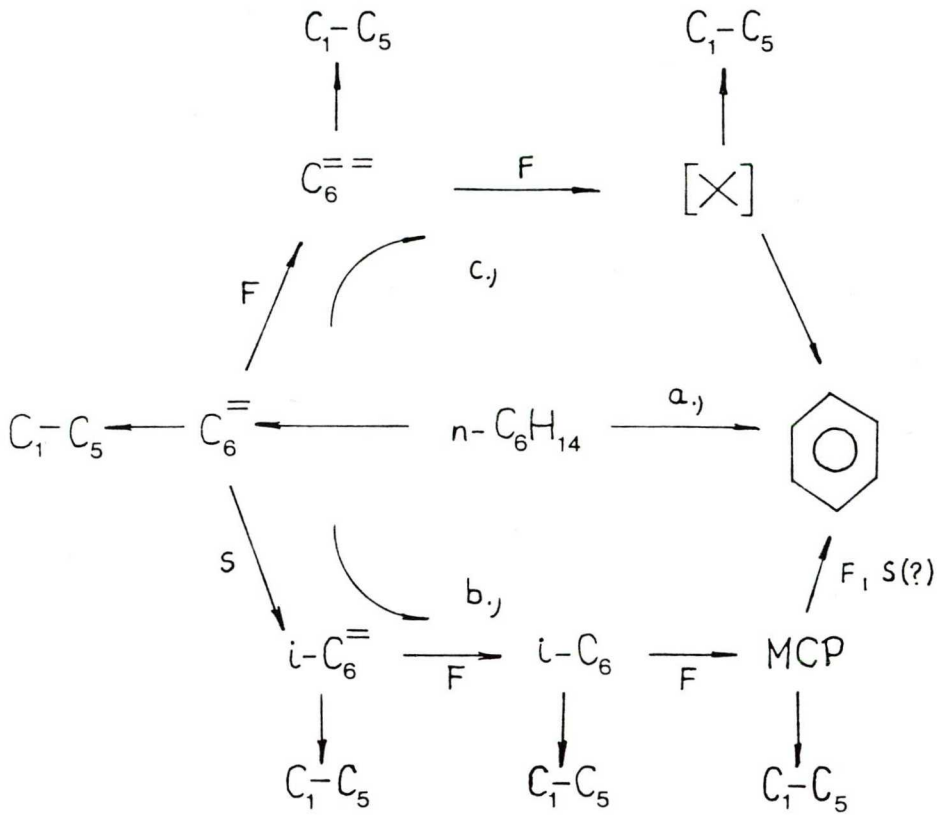
A 19. ábrán, főként irodalmi adatok alapján sematikusan vázoltam a n-hexán átalakulásának lehetséges utjait bifunkciós, egy- és többfémes platina katalizátorokon. Három benzolképződési ut feltételezhető:

a) közvetlen átalakulás

b) C_6 izomerek és metil-ciklopentán köztitermékeken keresztül történő átalakulás

c) konszekutiv dehidrogénezés

A b. és c. reakcióutak monoolefinek képződését kivánják meg. A b. reakcióut feltételezi, hogy a lineáris olefinek a savas centrumokon alakulnak át i-C_6 olefinekké, melyekből a fémes centrumokon képződnek az i-C_6 szénhidrogének (2-metilpentán, 3-metilpentán).



19. ábra

A n-hexán átalakulásának lehetséges utjai bifunkciós, egy- és többfémes platina katalizátorokon

F: fémes aktiv helyek

S: savas aktiv centrumok

MCP: metil-ciklopentán

[X]: többszörösen dehidrogénezett köztitermék

Kisérleti eredményeink egyértelmüen arra utalnak, hogy az Sn-Pt/Al_2O_3 katalizátorokban az ionos ón jelenléte ((Pt-Sn)B és (Sn-Pt)B tipusu katalizátorok) a b. reakcióut kezdeti lépését, azaz az i-C_6 szénhidrogének kialakulását gátolja. Ezért itt előtérbe kerül a c. ut, azaz a monoolefinek konszekutiv dehidrogénezése révén végbemenő benzolképződés. A krakk-termékek szelektivitás értékeiben mutatkozó nagy eltérések jelzik azt, hogy ezek képződésében milyen

sullyal birnak a $C_6^=$, $i\text{-}C_6^=$, $i\text{-}C_6$, MCP, [x], $C_6^{==}$, [X] köztitermékek hidrokrakk reakciói illetve hidrogenolizise.

A Pt-Sn fém-fém kölcsönhatás, amennyiben a hordozó savassága nem változik, a c) és az a) reakcióut egymáshoz viszonyitott arányát változtatja meg. Idevonatkozó pontos megállapitásokat csak igen kis konverzióértéknél mért adatok szolgáltathatnak.

6. ÖSSZEFOGLALÁS

1) Koimpregnálás segitségével nem egyenletes (radiális) fémeloszlásu Pt/Al_2O_3 katalizátorokat állitottam elő, melyeknek platinamentes külső rétegét Sn, Re, Li bevitelével módositottam.

2) Bizonyitottam, hogy az $Sn-Pt/Al_2O_3$ és $Re-Pt/Al_2O_3$ katalizátorok aktivitás növekedéséhez illetve az öregedés mértékének csökkenéséhez nem feltétlenül szükséges a két fém közötti kölcsönhatás biztositása.

3) Uj reakciót, a platinán adszorbeált hidrogén ón-alkilokkal végbemenő reakcióját alkalmaztam Sn-Pt kölcsönhatás kialakitására. Tanulmányoztam ezen reakció sajátosságait fémplatina poron és Pt/Al_2O_3 katalizátorokon.
Bizonyitottam, hogy a módszer alkalmas $Sn-Pt/Al_2O_3$ katalizátorok előállitására.

4) Az Al_2O_3 hordozó felületi OH csoportjai litiummal történő módositásával, és azt követően $SnCl_4$ rögzitésével különböző Sn-Pt katalizátorokat állitottam elő, melyekben az ón ionos formában stabilizálódott.

5) Az előállitott katalizátorokat n-hexán reakciójában vizsgáltam. Bizonyitottam, hogy a katalizátor előállitási módja jelentősen befolyásolja a katalizátor szelektivitását, öregedési és kokszképzési hajlamát.

6) A modellreakcióban kapott eredmények alapján feltételezhető, hogy az ipari $Sn-Pt/Al_2O_3$ katalizátorok kedvező tulajdonságai az ionos ón jelenlétéhez rendelhetők.

7. IRODALOMJEGYZÉK

1. J.P. BRUNELLE: Pure and Appl.Chem. 50, 1211 (1978)
2. A.A. CASTRO, O.A. SCELZA, E.R. BENVENUTO, G.T. BARONETTI, S.R. De MIGUEL, J.M. PARERA: Preparation of Catalysts III. Ed. G. Poncelet, P. Grange, P.A. Jacobs, Elsevier, Amsterdam, 1983, p. 47.
3. E.R. BECKER, T.A. NUTTAL: Preparation of Catalysts II. Ed. B. Delmon et al., Elsevier, Amsterdam, 1979, p. 159.
4. WANG JIANGUO, ZHANG JIAYU and PANG LI: Preparation of Catalysts III., Ed. G. Poncelet, P. Grange, P.A. Jacobs, Elsevier, Amsterdam, 1983, p. 57.
5. YEN-SHIN SHYR and W.R. ERNST: J.Catal. 63, 425 (1980)
6. Yu.I. YERMAKOV: Catal.Rev.Sci.Eng., 13(1), 77 (1976)
7. Yu.I. YERMAKOV, B.N. KUZNETSOV: J.Mol.Catal., 9, 13 (1980)
8. Yu.I. YERMAKOV, B.N. KUZNETSOV, V.A. ZAKHAROV: Studies in Surface Science and Catalysis 8., Catalysis by Supported Complexes, Elsevier, Amsterdam, 1981.
9. Yu.I. YERMAKOV: J.Mol.Catal., 21, 35 (1983)
10. A.Ya. YUFFA, G.V. LISICHKIN: Uszp.Khim., 47(8), 1414 (1978)
11. M. CZAKOVÁ, M. ČAPKA: J.Mol.Catal., 11, 313 (1981); Z.M. MICHALSKA, M. ČAPKA, J. STOCH: J.Mol.Catal., 11, 323 (1981)
12. N.A. STEPANOV, V.M. SMIRNOV, S.I. KOLTSOV, V.B. ALESKOVSKII: Zh.Prikl.Khim., 50, 2567 (1977)
13. D.P. DAMYANOV, L.T. VLAEV: Preparation of Catalysts III. Ed.. G. Poncelet, P. Grange, P.A. Jacobs, Elsevier, Amsterdam, 1983, p. 101.

14. J.J. FRIPIAT, J. UYTTERHOEVEN: J.Chem.Soc., 66, 80 (1962)

15. A.Ya. YUFFA, L.M. RYAZANOVA, G.M. GVOZDEVA, M.Yu. TUROVA: Kinet.Katal., 22(6), 1465 (1981)

16. A.Ya. YUFFA, V.V. BERENTSVEIG, G.V. KUDRYAVTSEV, G.V. LISICHKIN: Kinet.Katal., 22(6), 1469 (1981)

17. MARGITFALVI J., GÖBÖLÖS S., HEGEDÜS M., KERNNÉ TÁLAS E., BÁTHORY J., FUYER T.-né: Eljárás ionos palládiumot tartalmazó hidrodehalogénező és hidrogénező katalizátorok előállitására. Szolgálati találmány, MTA KKKI, 1983.

18. MARGITFALVI J., GÖBÖLÖS S., KERNNÉ TÁLAS E., HEGEDÜS M.: III. Belga-Magyar Katalizis Kollokvium, Csopak, 1985.

19. J. MARGITFALVI, S. GÖBÖLÖS, M. HEGEDÜS, F. NAGY: React.Kinet. Catal.Lett., 21(4), 541 (1982)

20. Yu.I. YERMAKOV, B.N. KUZNETSOV, A.N. STARTSEV, P.A. ZHDAN, A.P. SHEPELIN, V.I. ZAIKOVSKII, L.M. PLYASOVA and J.A. BURMISTROV: J.Mol.Catal., 11, 205 (1981)

21. D.G. BAILEY, S.H. LANGER: Chem.Rev., 81(2), 110 (1981)

22. F.G. CIAPETTA, D.N. WALLANCE: Catal.Rev., 5(1), 67 (1971)

23. M.E. KLUKSDAHL: US Patent, 3 415 737 (1968)

24. I.H. SINFELT: US Patent, 3 953 368 (1976)

25. B.F. 2 042 984 (1969; Ger.Offen. 2 027 296 (1970); U.S. Patent 3 577 474 (1971); U.S. Patent 3 692 501 (1972); Ger.Offen. 2 206 381 (1972); Ger.Offen. 2 153 891; Ger.Offen. 2 113 520 (1972); Ger.Offen. 2 222 250 (1972)

26. F.M. DAUTZENBERG, J.N. HELLE, P. BIOLEN and W.M.H. SACHTLER: J.Catal., 63, 119 (1980)

27. R. BACAUD, P. BUSSIERE, F. FIGUERAS: J.Catal., 69, 399 (1981)

28. V.I. KUZNETSOV, E.N. YURCHENKO, A.S. BELYI, E.V. ZATOLOKINA, M.A. SMOLIKOV, V.K. DUPLYAKIN: React.Kinet.Catal.Lett., 21, 419 (1982)

29. N.A. PAKHOMOV, R.A. BUYANOV, E.M. MOROZ, E.N. YURCHENKO, A.P. CHERNYSHEV, N.A. ZAITSEVA, G.R. KOTELNIKOV: React.Kinet.Catal. Lett., 14, 329 (1980)

30. H. BERNDT, H. MEHNER, J. VÖLTER, W. MEISEL: Z.Anorg.Allg.Chem., 429, 47 (1977)

31. H. VERBEEK, W.M.H. SACHTLER: J.Catal., 42, 257 (1976)

32. R. BOUWMAN, P. BIOLEN: Surf.Sci., 41, 348 (1974)

33. R.A. VanSANTEN, W.M.H. SACHTLER: J.Catal., 33, 202 (2979)

34. Z. KARPIŃSKI, J.K.A. CLARKE: J.Chem.Soc.Faraday Trans II. 71, 893 (1975)

35. R. BACAUD, P. BUSIERE, F. FIGUREAS, J.P. MATHIEU: Preparation of Catalysts I., Ed. B. Delmon, P.A. Jacobs, G. Poncelet, Elsevier, Amsterdam, 1976, p. 509

36. A.C. MULLER, P.A. ENGELHARD, J.E. WEISANG: J.Catal., 56, 65 (1979)

37. R. BURCH: J.Catal., 71, 348 (1981)

38. S.R. ADKINS, B.H. DAVIS: J.Catal., 89, 371 (1984)

39. R.J. BERTOLACINI, R.J. PELLET: Catalyst Deactivation, Ed. B. Delmon, G.F. Froment, Elsevier, Amsterdam, 1980, p. 73.

40. J. MARGITFALVI, S. GÖBÖLÖS, F. KWAYSSER, M. HEGEDÜS, F. NAGY and L. KOLTAI: React.Kinet.Catal.Lett., 24, 315 (1984)

41. J. MARGITFALVI, S. SZABÓ, F. NAGY, S. GÖBÖLÖS, M. HEGEDÜS: Preparation of Catalysts III., Ed. G. Poncelet, P. Grange, P.A. Jacobs, Elsevier, Amsterdam, 1983, p. 473.

42. J. MARGITFALVI, M. HEGEDÜS, S. GÖBÖLÖS, E. KERN-TÁLAS, P. SZEDLACSEK, S. SZABÓ, F. NAGY: 8th International Congress on Catalysis, Berlin(West) Jul. 2-6., 1984, Vol. 4, Verlag Chimie, Weinheim, 1984., p. 903.

43. P.B. WEISZ: Adv. in Catal., 13, 137 (1963)

44. R. BURCH, L.C. GARLA: J.Catal., 71, 360 (1981)

45. Z.A. SADYHOVA, N.V. NEKRASOV, V.R. GUREVICH and S.L. KIPERMAN: Kinet.Katal., 22, 396 (1981)

46. S.B. KOGAN, N.M. PODKLYETNOVA, O.M. ORANSKAYA, I.V. SEMENSKAYA and N.R. BURSIAN: Kinet.Katal., 22, 663 (1981)

47. Z. PAÁL and P. TÉTÉNYI: Acta Chimica, 58(1), 273 (1980)

48. Z. PAÁL: Adv. in Catal., 29, 273 (1980)

49. V. AMIR-EBRAHIMI, F.G. GAULT: J.Chem.Soc. Faraday Trans. I, 77, 1813 (1981)

50. Y. BARRON, G. MAIRE, J.M. MULLER, F.G. GAULT: J.Catal., 5, 428 (1966)

51. A.V. SKLYAROV, V.V. ROZANOV and M.U. KISLYUK: Kinet.Katal., 19, 416 (1978)

52. V.V. ROZANOV, A.V. SKLYAROV: Kinet.Katal., 19, 1533 (1978)

53. J. MARGITFALVI, P. SZEDLACSEK, M. HEGEDÜS and F. NAGY: React. Kinet.Catal.Lett., 24, 323 (1984)

54. J. MARGITFALVI, M. HEGEDÜS et al.: Acta Chimica, 111(4), 573 (1982)

55. A. SÁRKÁNY, H. LIESKE, T. SZILÁGYI, L. TÓTH: 8th International Congress on Catalysis, Berlin(West) Jul. 2-6., 1984., Vol. 2. Verlag Chimie, Weinheim, 1984., p. 613.

56. J. VÖLTER, G. LIETZ, M. UHLEMANN and M. HERMANN: J.Catal., 68, 42 (1981)

57. J. VÖLTER, H. LIESKE and G. LIETZ: React.Kinet.Catal.Lett., 16, 87 (1981)

58. J. FREEL: J.Catal., 25, 139 (1982)

59. SZEDLACSEK P.: n-Hexán reakciói Pt/Al_2O_3 katalizátorokon, Egyetemi doktori értekezés, 1986.

60. J. MARGITFALVI, P. SZEDLACSEK, M. HEGEDÜS, F. NAGY: Applied.Catal., 15, 69 (1985)

61. Szerk. Chernyaev
Szintez kompleksznüh szoedjinyenyij metallov platinovoj grupü
Izdatyelsztvo Nauka, Moszka, 1964, 94. o.

62. D.E. CLEGG, J.R. HALL: Inorg. Syn., 10, 71 (1967)

63. O.M. IVANOVA, A.D. GEL'MAN: Zh.Neorgan. Khim., 3(6), 1334 (1958)

64. I. FÖLDESI: Acta Chimica, 45, 237 (1965)

65. LENGYEL B., CSÁKVÁRI B.: Általános és szervetlen kémiai praktikum II., Tankönyvkiadó, Budapest, 1967., 337. o.

66. P.G. MENON, G.F. FROMENT: J.Catal., 59, 138 (1979)

67. R. BURCH, L.C. GARLA: J.Catal., 73, 20 (1982)

68. J. MARGITFALVI, S. GÖBÖLÖS, M. HEGEDÜS, P. SZEDLACSEK, F. NAGY: Proc. Vth Intern. Symp. Heterogeneous Catalysis, Varna, 1983., Part I., 261.

69. MARGITFALVI J., KERNNÉ-TÁLAS E., FUYER Tiborné: Eljárás kétfémes katalizátorokban a két fém elkülönitésére, rétegekben való felvitelére, Szolgálati találmány, 1984.

70. Z. SCHAY, K. MATUSEK and L. GUCZI: Applied Catal., 10, 173 (1984)

71. I. BÖSZÖRMÉNYI, S. DOBOS, L. GUCZI, L. MARKÓ, K. LÁZÁR, W.M. REIFF, Z. SCHAY, L. TAKÁCS, A. VIZI-OROSZ: 8th International Congress on Catalysis, Berlin(West), Jul.2-6., 1984., Vol. 5. Verlag Chimie,

Weinheim, 1984., p. 183.

72. K.G. KOCHETIKHINA, G.A. DORMACHEV, G.A. RAZUVAEV: Metody Poluch. Anal. Veshchestv. Osoboi Chist., 1970., 125.

73. R.P. JOHNSON, S.J.W. PRICE: Can.J.Chem., 50, 51 (1972)

74. J.E. TAYLOR, T.S. MILAZZO: J.Phys.Chem., 82, 49 (1978)

75. M. CHRISTIANSON, D. PRICE, R. WHITEHEAD: J. Organomet.Chem., 102, 273 (1975)

76. E.S. SELIKHOVA, V.A. UMILIN: Khim.Khim.Tekhnol. 1969(1), 121

77. HEGEDÜS M.: Platina katalizátorok hidrogénszorpciós tulajdonságainak vizsgálata termodeszorpciós módszerrel, Egyetemi doktori értekezés, 1981.

Köszönetet mondok dr. Margitfalvi József csoportvezetőnek, aki munkámat irányitotta.

A II/11. csoport minden dolgozójának köszönöm az általuk nyujtott segitséget.

Köszönettel tartozom dr. Göbölös Sándornak, aki a katalizátor előállitás területén hasznos elméleti és gyakorlati tanácsaival segitette munkámat.

Köszönetemet fejezem ki Millián Lászlónénak a gyakorlati munkában nyujtott segitségéért.

Köszönet illeti dr. Hegedüs Mihályt a hosszu impulzus vizsgálatokért és dr. Koltai Lászlót az atomabszorpciós fémmeghatározásokért.