



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Vegyészmérnöki és Biomérnöki Kar
Oláh György Doktori Iskola

Aranytartalmú kétfémes katalizátorok vizsgálata alkoholok aerob szelektív oxidációjában

Tézisfüzet

Készítette: **Nagy Gergely**
okleveles vegyész

Témavezető: **Dr. Vargáné Beck Andrea**
tudományos főmunkatárs

Konzulens: **Dr. Nagyné Dr. László Krisztina**
egyetemi tanár



Energiatudományi
Kutatóközpont

Energiatudományi Kutatóközpont
Felületkémiai és Katalízis Laboratórium

Budapest, 2020.

1. Bevezetés

A fenntartható fejlődés érdekében egyre fontosabbá válik a gazdaságosabb és környezetkímélő, a zöld kémia elveinek megfelelő vegyipari technológiák kifejlesztése, és ebben a katalízis szerepe megkérdőjelezhetetlen. Manapság kihívást jelent a fosszilis nyersanyagforrások mellett a megújuló alkalmazásának növekvő igénye is, amely szintén szükségessé teszi új katalitikus eljárások kidolgozását.

A szelektív oxidációs folyamatok fontos szerepet játszanak a vegyiparban, finomkémiai folyamatokban, így például alkoholok értéknövelt termékekké történő átalakításában. Haruta¹ és Hutchings² úttörő munkái nyomán egyre szélesedő aranykatalízis-kutatások az arany kedvező tulajdonságait igazolták ezekben a reakciókban, a leghatékonyabb nemesfémekkel összehasonlítva is. Heterogén katalizátorként általában arany nanorészecskéket alkalmaznak, amelyeket hordozón stabilizálnak. A hordozók közvetlen szerepet is játszhatnak a katalízisben, így hatással lehetnek a szelektivitásra, vagy az aktivitásra, de pontos szerepük sok reakcióban nem teljesen feltérképezett. Az aranykatalízisben is, mint a katalízisben általában, a hatékonyság további fokozásának egyik sikereket kecsegtető módja a kétfémes katalizátorok alkalmazása. Ennek eredményeképpen számos megnövelt hatékonyságú rendszer kifejlesztéséről számol be a szakirodalom, de továbbra is széles lehetőségeket kínál a módosító fém minőségének, a kétfémes rendszer szerkezetének adott folyamatban történő optimalizálása. Intézetünkben már korábban is folytak kutatások aranykatalizátorokkal elsősorban CO és glükóz oxidációjában.

PhD-munkám során egyfémű arany és aranytartalmú kétfémes (Au–Ag, Au–Ru, Au–Ir) nanorészecskéket hoztam létre, amelyeket oxidhordozókon adszorbeáltam, majd különböző előkezelésekkel aktiváltam. Az elkészült katalizátorok szerkezetét több, egymást kiegészítő vizsgálati módszerrel határoztam meg. Az előállított mintákat benzil-alkohol és glicerol szelektív oxidációjában, továbbá egyes katalizátorokon összehasonlításként CO oxidációjában is vizsgáltam. Hatékony katalizátorok fejlesztésének megalapozása céljából összefüggéseket kerestem a katalizátor összetétele, szerkezete és katalitikus tulajdonságai között. Különös figyelmet szenteltem a második fém és a hordozó hatásának, valamint az azokat befolyásoló tényezőknek a vizsgált reakciókban.

¹ Masatake Haruta and others, *Chemistry Letters*, 16.2 (1987), 405–8.

² G. J. Hutchings, *Journal of Catalysis*, 96.1 (1985), 292–95.

2. Irodalmi háttér

Az irodalomban általánosan elfogadott, hogy csak a nanoméretű aranyrészecskék aktívak oxidációkban. A részecskeméret hatása függ a reakciótól, de még azonos folyamatok esetén sem mindig egységes az álláspont az aranyrészecskék mérethatásáról. CO oxidációjában a méret csökkenésével jellemzően nő a felületi aranyatomokra vonatkoztatott aktivitás, amit elsősorban a koordinatíván telítetlen, aktívabb Au-atomok növekvő koncentrációjának tulajdonítanak³. Szelektív oxidációban az ehhez hasonló mérethatás mellett⁴ olyan eredményeket is publikáltak, amelyek szerint bizonyos mérettartományban az aktivitásnak maximuma mutatkozott⁵.

A hordozók két nagy csoportba oszthatók. Az egyik az úgy nevezett "aktív hordozók" csoportja, amelybe jellemzően redukálható félvezető oxidok tartoznak (pl. TiO_2 , Fe_2O_3), amelyek a felületükön lezajló redox folyamatok révén elősegíthetik az oxigénmolekula aktiválását⁶. A másik csoport a "passzív hordozók", ide a nem redukálható szigetelők tartoznak (pl. Al_2O_3 , SiO_2).

A CO oxidációja környezetvédelmi, egészségügyi és ipari szempontból is kiemelt fontosságú. Aranykatalizátorok esetén több mechanizmust is javasoltak, feltételezhető, hogy egyidejűleg több is érvényesül. Egyesek úgy vélik, hogy a hordozó teljesen inaktív a reakcióban⁷, míg mások szerint a hordozó, illetve a felületi hibahelyeik kulcsfontosságúak az oxigén aktiválásában⁸. Az aktív aranycentrumok minősége szerint vannak olyan elméletek, amelyek csak a fémes aranyat tartják aktívnak⁹, míg mások az ionos aranyat (Au^+ vagy Au^{3+}) is¹⁰. Kimutatták a víz aktiváló hatását, és hogy a víztartalom meghatározza a katalízis hőmérsékletprofilját és hőmérséklet-tartományát¹¹.

³ Ton V. W. Janssens and others, *Topics in Catalysis*, 44.1 (2007), 15.

⁴ Hironori Tsunoyama, Hidehiro Sakurai, and Tatsuya Tsukuda, *Chemical Physics Letters*, 429.4 (2006), 528–32.

⁵ Peter Haider and others, *Catalysis Letters*, 125.3–4 (2008), 169–76.

⁶ Masatake Haruta, *CATTECH*, 6.3 (2002), 102–15; C. K. Costello and others, *Applied Catalysis A: General*, 243.1 (2003), 15–24; Xiao Yan Liu and others, *Nano Today*, 8.4 (2013), 403–16.

⁷ C. K. Costello and others, *Applied Catalysis A: General*, 243.1 (2003), 15–24; Mitsutaka Okumura and others, *Applied Catalysis A: General*, Catalysis by Gold, 291.1 (2005), 37–44.

⁸ Haruta; Geoffrey C. Bond and David T. Thompson, *Gold Bulletin*, 33.2 (2000), 41–50.

⁹ Haruta; Mitsutaka Okumura and others, *Applied Catalysis A: General*, Catalysis by Gold, 291.1 (2005), 37–44.

¹⁰ C. K. Costello and others, *Applied Catalysis A: General*, 243.1 (2003), 15–24; Geoffrey C. Bond and David T. Thompson, *Gold Bulletin*, 33.2 (2000), 41–50.

¹¹ D.A.H. Cunningham, W. Vogel, and M. Haruta, *Catalysis Letters*, 63.1 (1999), 43–47.

A benzil-alkohol (BnOH) egy elterjedten alkalmazott, viszonylag könnyen oxidálható kiindulási tesztvegyület szelektív alkohoxidációs vizsgálatokban. Ezen felül a keletkező termékeknek (benzaldehyd, benzoésav, benzil-benzoát) ipari jelentőségük is van.

A melléktermékként keletkező benzoésavnak erős mérgező hatása van az aranykatalizátorokra¹². Ez a hatás bázis (pl. KF és K₂CO₃) hozzáadásával visszaszorítható, az aktivitás növelhető. A víz promotor hatásáról többek is beszámoltak¹³. BnOH oxidációjára egy olyan mechanizmust javasoltak, amelyben egyszerre két aranyatom is részt vesz, valamint bázikus OH⁻ is a deprotonálásban¹⁴.

Kísérleteztek bázikus hordozók alkalmazásával is BnOH oxidációjában¹⁵. Legjobb hordozónak a hidrotalcit bizonyult, amely rendelkezik erősen bázikus és savas OH-kal is. Azok a katalizátorok, amelyek se bázikus, se savas centrumokkal nem rendelkező hordozókkal készültek, elhanyagolható aktivitást mutattak.

Az ezredforduló után jelentősen megemelkedett az előállított biodízel mennyisége¹⁶. A folyamat során keletkező nagy mennyiségű glicerín gazdaságos feldolgozása jelenleg még nem megoldott. Egyik lehetőség a glicerín szelektív oxidációja, azonban a lehetséges termékek száma meglehetősen magas (pl. dihidroxiaceton, glicerinaldehyd, tartronsav). Ezért ennél a folyamatnál a szelektivitás is nagy jelentőséggel bír, az aktivitás mellett.

A glicerín oxidációját általában alacsony hőmérsékleten és erősen bázikus, vizes közegben kivitelezik. Kimutatták, hogy az aranyrészecskék méretének csökkenésével, az aktivitás növekedése mellett, a szelektivitások is megváltoznak¹⁷.

A katalizátorok aktivitásának növelését, a szelektivitás módosítását és a mérgezéssel szembeni ellenálló képesség növelését gyakran egy második fém hozzáadásával érik el.

Az arany és az ezüst korlátlan mértékben ötvöződnek egymással. Jól ötvözhető tulajdonságuk és az ezüst relatív olcsó ára miatt ez az egyik leginkább tanulmányozott kétfémes aranykatalizátor. Az előállítás módjától függően többféle szerkezetet is kimutattak.

¹² Emmanuel Skupien and others, *Catalysts*, 4.2 (2014), 89–115.

¹³ Emmanuel Skupien and others, *Catalysts*, 4.2 (2014), 89–115.; Xiaomin Yang and others, *Catalysis Communications*, 9.13 (2008), 2278–81.

¹⁴ Emmanuel Skupien and others, *Catalysts*, 4.2 (2014), 89–115.

¹⁵ Wenhao Fang and others, *Chemistry – A European Journal*, 17.4 (2011), 1247–56.

¹⁶ A. Muscat and others, *Global Food Security*, 2019, 100330.

¹⁷ William C. Ketchie and others, *Journal of Catalysis*, 250.1 (2007), 94–101; S. Demirel-Gülen, M. Lucas, and P. Claus, *Catalysis Today*, 1st International Symposium on Carbon for Catalysis 'CARBOCAT-1', 102–103 (2005), 166–72; Elżbieta Skrzyńska and others, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 382 (2014), 71–78.

CO oxidációjában majdnem minden Au:Ag összetételnél tapasztaltak aktivitásnövekedést az egyfémű katalizátorokhoz képest, valamint az ezüst javította a hosszú távú stabilitást¹⁸. Kis ezüsttartalmú aranykatalizátorokon aktivitásnövekedést figyeltek meg glükóz¹⁹ és benzil-alkohol oxidációjában, utóbbiban a szelektivitás vizes közegben a benzoésav, illetve a benzil-benzoát képződése irányába tolódott el²⁰.

Egy 2018-ban közölt tanulmány szerint glicerín oxidációjában Au–Ag/ZnO katalizátorban az ezüst rontotta az aktivitást az egyfémű aranytartalmú mintához képest²¹. Ezt egyrészt a jelentősen lecsökkent aranyfelülettel magyarázták, mivel az ezüst szétterült az aranyfelületén, másrészt az arany ezüst hatására megnövekedett parciálisan negatív töltésével, ami csökkentette az oxigén affinitását. Általánosan megállapítható, hogy az ezüst növeli az aranykatalizátorok aktivitását, ha nem túl magas a felületi ezüstkoncentráció.

Az Au és a Ru makroszkopikus méretben nem elegyednek. Nanoméretben azonban hordozótól és előállítási módszertől függően eltérő szerkezetek alakulhatnak ki. MgO-hordozós mintán azt találták, hogy Au magvú részecskék jöttek létre, aminek a felületén a Ru dúsul²². Az Au és Ru szinergikus együttműködését mutatták ki CO oxidációjában, metanol teljes oxidációjában²³ valamint n-oktanol és glicerín szelektív oxidációjában²⁴. Benzil-alkohol oxidációjában nem vizsgálták ezt a fém párt.

A munkám során vizsgált három kétfémű rendszer közül az Au–Ir a legkevésbé tanulmányozott. Az irídium sem ötvöződik az arannyal tömbi formában. Előállítottak olyan rendszert, ahol különvált a két fém²⁵, de található arra is példa, hogy ötvöződtek²⁶. CO oxidációjában²⁷, toluol teljes oxidációjában és fahéj aldehid redukciójában²⁸ tapasztalták az Au–Ir kétfémű katalizátoroknak az egyféműekénél előnyösebb tulajdonságait, benzil-alkohol szelektív oxidációjában még nem alkalmazták.

¹⁸ Alberto Sandoval and others, *Journal of Catalysis*, 281.1 (2011), 40–49; Zhenping Qu and others, *Applied Surface Science*, 277 (2013), 293–301.

¹⁹ Tímea Benkó and others, *Applied Catalysis A: General*, 479 (2014), 103–11.

²⁰ Xuemin Huang and others, *Applied Catalysis A: General*, 467 (2013), 407–13.

²¹ Iveta Kaskow, Piotr Decyk, and Izabela Sobczak, *Applied Surface Science*, 444 (2018), 197–207.

²² S. Galvagno and others, *Journal of Catalysis*, 69.2 (1981), 283–91.

²³ Lina A. Calzada and others, *Applied Catalysis B: Environmental*, 207.Supplement C (2017), 79–92.

²⁴ Laura Prati and others, *Catalysis Science & Technology*, 1.9 (2011), 1624–29.

²⁵ Xim Bokhimí, Rodolfo Zanella, and Carlos Angeles-Chavez, *The Journal of Physical Chemistry C*, 114.33 (2010), 14101–9.

²⁶ Jia Zhao and others, *Catalysis Communications*, 54.Supplement C (2014), 72–76.

²⁷ Alejo Aguirre and others, *Topics in Catalysis*, 59.2–4 (2016), 347–56.

²⁸ Jia Zhao and others, *Catalysis Communications*, 54.Supplement C (2014), 72–76.

3. Kísérleti módszerek

Katalizátorok előállítása

A munkámban használt jelölésrendszer szerint például az Au₈₅Ag₂₅/SiO₂-SOL minta nevében az első rész a fémtartalomra, (85 μmol Au + 25 μmol Ag)/g_{katalizátor}, a perjel utáni rész a hordozóra, míg a kötőjel utáni rész az előállításra utal. A SOL módszer lényege, hogy a fém nanorészecskéket a fémion prekursor vagy prekursorok NaBH₄-del végzett (kétfémes esetben sorozatos vagy együttes) redukciójával állítottam elő vizes oldatban PVA-stabilizátor jelenlétében. Az így keletkező szol részecskéit a hordozón adszorbeáltattam. Az Ir/Al₂O₃ mintát impregnálással (IMP) készítettem. A SMAD-eljárás során a kis nyomáson acetone gőz jelenlétében elpárologtatott fém vagy együttesen párologtatott két fém atomjai a hűtött falakon kifagyott acetoneba ágyazódtak és klasztereket alkottak. A felolvasztott acetoneos oldatból a fémklaszterek hordozóra helyezése adszorpcióval történt. A mintákat jellemzően kalcinálás és azt követő redukálás után is vizsgáltam.

Szerkezetvizsgálatok

A hordozók sav-bázis tulajdonságait CO₂ és NH₃ hőmérséklet-programozott deszorpciójával (TPD) jellemeztem. Az előállított katalizátorok fémtartalmát prompt-γ aktivációs analízissel (PGAA) vagy ICP-OES-sel határoztam meg. A részecskék méretét és az elemek eloszlását transzmissziós elektronmikroszkópiával és kapcsolódó EDS vizsgálatokkal vizsgáltam. A katalizátorok aktív nanorészecskéinek tanulmányozásához röntgen fotoelektron-spektroszkópiát (XPS), hőmérsékletprogramozott redukciót (TPR), diffúzió-reflexiós Fourier transzformációs IR spektroszkópiával követett CO adszorpciót (CO-DRIFTS), és CO+Kr impulzus-kromatográfiát használtam.

Katalitikus vizsgálatok

Hőmérsékletprogramozott katalitikus CO-oxidációs vizsgálatokat egy atomszférikus nyomáson működő áramlásos csőreaktorban, 0,5% CO + 10% O₂ tartalmú reaktánsleggyel és tömegspektrometriás (QMS) analízissel végeztem.

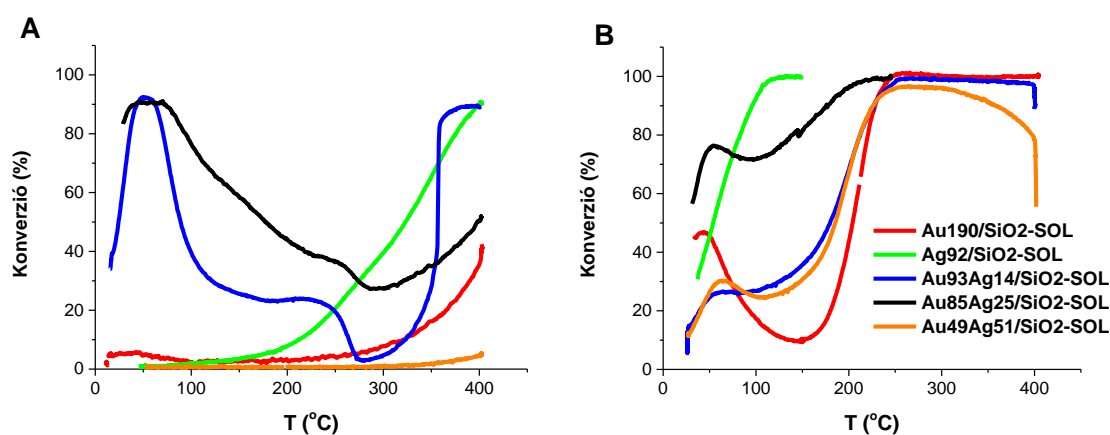
A benzil-alkohol oxidációját toluolos vagy xilolos oldatban (1,0 vagy 0,1 M BnOH), 80, illetve 60 °C-on, oxigén átbuborékolatásával, bázis hozzáadása nélkül, illetve K₂CO₃ hozzáadásával tanulmányoztam. Az analízist egy FID detektorral ellátott GC-vel végeztem. A reakciósebességet a konverziós görbék kezdeti, megközelítőleg lineáris szakaszából számítottam.

A glicerín oxidációs mérések 50 °C-on, glicerín 0,3 M vizes oldatában, 1,2 M NaOH jelenlétében, egy gázbevezetéssel ellátott üvegreaktorban történtek 3 bar O₂ nyomás alatt. A reakcióelegyből meghatározott időközönként vettem mintát. A minták analízise UV és törésmutató (RI) detektorral felszerelt HPLC-vel történt.

4. Eredmények

Glükóz, benzil-alkohol és CO oxidációjának összehasonlítása kétfémes Au–Ag/SiO₂ katalizátorokon

Munkatársaim korábban különböző Au:Ag molarányú SiO₂-hordozós katalizátorokat állítottak elő SOL módszerrel és vizsgálták glükóz szelektív oxidációjában kalcinálás, és azt követő redukálás után²⁹. Munkám során ezeket a katalizátorokat vizsgáltam CO, illetve benzil-alkohol bázismentes oxidációjában, és az eredményeket összevettem a már meglévő glükóz oxidációs adatokkal.



1. ábra A kétfémes AuAg/SiO₂ és megfelelő egyfémes katalizátorok hőmérsékletprogramozott CO-oxidációs konverziós görbéi kalcinált mintákon a második felfűtés során (**A**) és redukciót követő első felfűtés során (**B**)

CO hőmérséklet-programozott oxidációjában mind az Au:Ag arány mind az előkezelés befolyásolta az aktív hőmérséklet-tartományokat és a reakciósebességet. Az aranytartalmú katalizátorok két jól elkülöníthető, alacsony és magas hőmérsékletű-tartományban (LT és HT) mutatnak nagy aktivitást (1. ábra). Ez arra utal, hogy legalább két mechanizmus szerint játszódik le a CO oxidációja, amiknek eltérő az aktív hőmérséklettartománya. A redukálás megnövelte a

²⁹ Tímea Benkó and others, *Applied Catalysis A: General*, 479 (2014), 103–11

HT szakaszban az aktivitást, míg az LT szakaszban a kétfémes katalizátorokét csökkentette, az egyfémeseit növelte. Ez egyértelmű jele annak, hogy a két különböző mechanizmushoz eltérő aktív centrumok tartoznak, és a redukálás a magas hőmérsékletű mechanizmushoz tartozó centrumok kialakulásának kedvezett. Továbbá az alacsony hőmérsékleten aktív centrumnak aranyatomot kell tartalmaznia, mivel az Ag₉₂/SiO₂-SOL kis aktivitással rendelkezett az LT tartományban.

A minták kezdeti aktivitássorrendje nagyon hasonló volt benzil-alkohol és glükóz oxidációjában, illetve a kalcináltak esetén a CO oxidációjában is. A BnOH bázismentes oxidációjában a katalizátorok kis konverzióknál dezaktiválódtak. A nagy Au-tartalmú kétfémes katalizátorok voltak a legaktívabbak, míg az Au₄₉Ag₅₁/SiO₂-SOL, amin a hozzáférhető aktív Au felület jelentősen lecsökkent, és az egyfémese Ag katalizátor kalcinált és redukált formában is inaktív volt a szelektív oxidációkban.

Meglepő módon a kalcinált Au₁₉₀/SiO₂-SOL is inaktív volt benzil-alkohol oxidációjában, viszont redukálás után közepes aktivitással rendelkezett. Kis mennyiségű ezüst hozzáadás növelte az arany aktivitását, azonban az Ag arányának további növelése dezaktiválódáshoz vezetett. Az Au₄₉Ag₅₁/SiO₂-SOL inaktivitását az alkohol adszorpciójához, aktiválásához szükséges több szomszédos aranyatomot tartalmazó centrumok hiányának tulajdonítom, ahogyan korábban glükóz oxidáció esetén is értelmezték az inaktivitását³⁰. A redukció hatása jóval erőteljesebb a benzil-alkohol oxidációjában, mint a glükóz oxidációjában.

Glicerín oxidációja kétfémes Au–Ag/Al₂O₃ katalizátorokon

A kétféle módszerrel (SOL és SMAD) előállított Al₂O₃-hordozós Au–Ag-katalizátorokban (Au:Ag = 4:1) a STEM–EDS- és XPS-vizsgálatok kétfémes részecskék jelenlétét és az ezüst felületi dúsulását mutatták. A SOL mintákon a részecskék jobb méretstabilitással rendelkeztek, mint a SMAD mintákon, ami a stabilizálószer-maradványok védőhatását jelzi. Az XPS eredmények alapján a kétfémes SOL mintákhoz képest a SMAD minták felületén nagyobb mértékben dúsult az ezüst, ami kalcinálás hatására fokozódott. A kezeletlen kétfémes katalizátorok felületén az ezüst fémes állapotban volt, az egyfémese ezüst mintáén pedig részben oxidos volt. Kalcinálás hatására a kétfémes SOL mintában nem változott az ezüst oxidációs állapota, ellenben a SMAD mintában kismértékű oxidáció mutatkozott. Az előbbit az Ag–Au

³⁰ Tímea Benkó and others, *Applied Catalysis A: General*, 479 (2014), 103–11

intenzívebb, az utóbbit a feltételezhetően vastagabb külső Ag rétegben gyengébb kölcsönhatásának tulajdonítom.

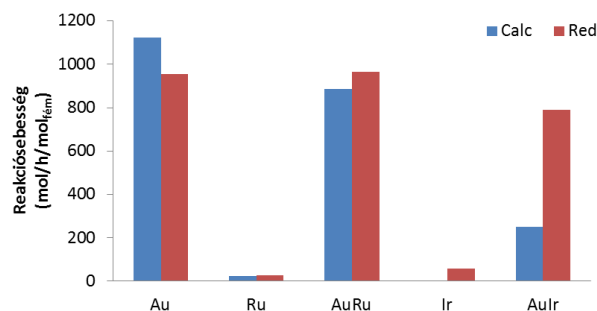
Glicerin oxidációjában az egyfémű ezüst minták elhanyagolható aktivitással rendelkeztek. Az aranytartalmú SOL minták a SMAD mintákhoz képest jóval nagyobb aktivitásának oka egyrészt a kisebb fémrészecske-méret, másrészt az arany kisebb mértékű borítottsága ezüsttel. A kétfémű kezeletlen SOL katalizátor kisebb mértékű szinergikus hatást mutatott, mint a SMAD. A kalcinált állapotban megnövekedett aktivitása a stabilizátor maradványok eltávolításának az eredménye. Kalcinálás hatására csökkent a szinergikus hatás, különösen a SMAD katalizátoron az ezüst fokozott felületi dúsulása miatt. Az ezüst hozzáadása elősegítette a glicerinsav továbboxidálódását a SOL mintákon, ezzel növelte a tartronsav szelektivitását. A kevésbé aktív SMAD katalizátorokon nem mutatkozott ez a jelenség.

Benzil-alkohol oxidációja kétfémű Au–Ru/Al₂O₃ és Au–Ir/Al₂O₃ katalizátorokon

A kétfémű mintákban kétfémű részecskék jelenlétét igazolták a szerkezetvizsgálatok, mindkét esetben a második fém felületi dúsulását mutatva. Az arannyal való kölcsönhatást jelezte a ruténium és az irídium redox tulajdonságainak módosulása is. Mivel az egyfémű irídium és ruténium az aranyhoz képest nagyon kis aktivitással rendelkeztek a BnOH oxidációjában, ezért feltehető, hogy a kétfémű mintákon az arany az aktív centrumok fő komponense, amely tulajdonságait a második fém módosítja és/vagy valamely elemi lépésben, feltehetőleg az oxigénaktiválásban kiegészíti.

A kétfémű mintákon indukciós periódust figyeltem meg a K₂CO₃ hozzáadásával végzett katalitikus tesztekben. Ez a jelenség a ruténium és irídium által a légkörből megkötött szennyezőkre (főleg víz) vezethető vissza, melyek hatással vannak az aranyfelületre is, kezdetben gátolva a reaktánsok adszorpcióját. A kétfémű Au–Ru mintán az indukciós szakaszt követően a reakciósebesség megközelítette az egyfémű aranyét (2. ábra). A redukálás szignifikánsan javította az irídiumtartalmú minták katalitikus tulajdonságait. A redukált kétfémű Au–Ir-katalizátor viszonylag jó aktivitással rendelkezett, de nem érte el a kétfémű Au–Ru-mintáét. A becsült, felületi Au-atomokra vonatkoztatott aktivitás alapján szinergikus együttműködésre következtettem az Au és a Ru között, és redukált állapotban az Au és Ir esetében is. A fém ruténiumon és irídiumon az oxigén disszociatíven kemisorbeálódik, ezzel reaktívabb oxigént biztosíthat az Au-centrum regenerálására a β -hidridelimináció nyomán képződő Au–H-ből. A Ru és Ir jelenlétében kalcinálás után nagyobb mértékben elektronhiányos,

stabilabb $\text{Au}^{\delta+}$ aranyfelület keletkezik, ami elősegítheti a szubsztrátum adszorpcióját és a β -hidrideliminációt.



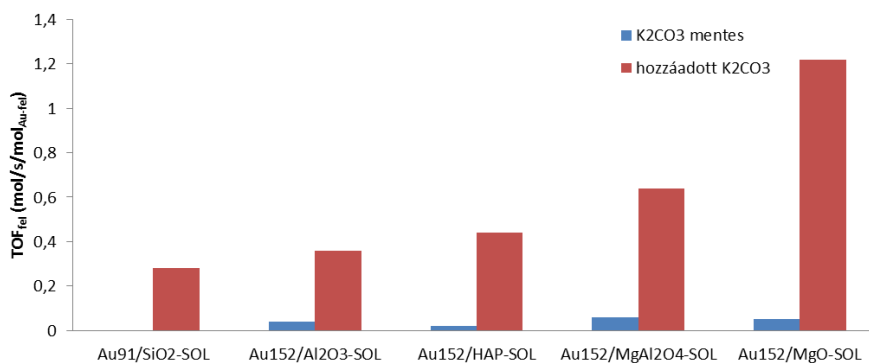
2. ábra Az Au₉₁/Al₂O₃-SOL, Ru₄₉/Al₂O₃-SOL, Au₄₇Ru₃₅/Al₂O₃-SOL, Ir₁₈₇/Al₂O₃-IMP, és Au₄₉Ir₁₅/Al₂O₃-SOL katalizátorok kezdeti aktivitása benzil-alkohol oxidációban (0,1 M BnOH és K₂CO₃ toluolban, 80 °C)

Hordozóhatás benzil-alkohol oxidációjában

Az öt vizsgált, nem redox hordozó CO₂- és NH₃-TPD-vizsgálata alapján a SiO₂ sem bázikus, sem savas centrumokat nem tartalmazott, a MgO csak bázikus, míg az Al₂O₃, MgAl₂O₃ és HAP mind bázikus, mind savas centrumokat tartalmaztak, eltérő mennyiségben és erősséggel. Továbbá a hordozók eltérő felületi OH-koncentrációval rendelkeztek. A 400 °C-os kalcinálás az Au-részecskék különböző mértékű szinterelődését eredményezte a különböző hordozókon. DRIFT-spektroszkópiával követett CO-adszorpciós mérések eltérő koncentrációjú, részleges pozitív töltésű és stabilitású Au-centrumok jelenlétét mutatták ki kalcinált állapotban a különböző hordozókon. A fémes Au-centrumokon oxigén koadsorpciója kisebb, szintén eltérő mértékű elektronhiányt indukált. A különböző mintákon adszorbeált CO IR sávjainak relatív intenzitása jól korrelált az adszorbeált CO tömegspektrométerrel követett CO+Kr impulzuskromatográfiával meghatározott egyensúlyi koncentrációival.

Bázis hozzáadása nélkül a xilol oldatban is megállt a benzil-alkohol oxidációja kis konverzióknál a benzoésav inhibíciós hatása miatt. A K₂CO₃ hozzáadása megszüntette ezt a dezaktiválódást, és szignifikánsan növelte az elért konverziót és a kezdeti aktivitást is (3. ábra). A benzaldehid szelektivitása még viszonylag nagy konverzió mellett is magas volt (>75%), a savcentrumok valamelyest növelték a benzil-benzoát képződését. A felületi aranyatomokra vonatkoztatott kezdeti reakciósebességek alapján a legtöbb erős bázikus centrumot tartalmazó MgO- és MgAl₂O₄-hordozós minták voltak a legaktívabbak. A legtöbb, de túlnyomóan gyengébb bázikus centrumot tartalmazó HAP-hordozós katalizátor a részecskeméretéhez képest kisebb aktivitását a feltehetőleg kisebb hozzáférhető Au-felülete okozta. A bázikus centrumok kis koncentrációja,

illetve hiánya az Al_2O_3 - és SiO_2 -hordozós katalizátorok kisebb aktivitását eredményezte. Az Au/ SiO_2 minta K_2CO_3 nélkül inaktív volt, ami megegyezik a korábbi mérési eredménnyel, tehát önmagukban az Au nanorészecskék nem elégségesek a BnOH-oxidáció katalizálásához az alkalmazott körülmények között.



3. ábra Különböző hordozós Au-katalizátorok felületi Au-atomokra vonatkoztatott kezdeti aktivitása K_2CO_3 mentesen és K_2CO_3 hozzáadásával végzett reakcióban (0,1 M BnOH xilolban, 60°C)

A hordozó bázikussága növeli az aktivitást, azonban az arany diszperzitása, hozzáférhetősége, felületi töltése és a hordozó különböző erősségű bázikus és savas centrumainak, valamint a felületi hidroxil-csoportoknak, illetve adszorbeált víznek (a reakció melléktermékéből) a koncentrációja és hozzáadott bázis jelenléte együttesen határozza meg az aranyrészecskék viselkedését a BnOH szelektív oxidációjában.

5. Tézisek

1. Az Au–Ag/SiO₂ katalizátorokon a CO oxidációjában legalább két, különböző hőmérséklet-tartományban domináló, eltérő mechanizmus működésére következtettem. A folyamat mechanizmust vált a hőmérséklet emelésével. A két különböző mechanizmushoz eltérő aktív centrumok tartoznak. A katalizátor hidrogénes redukciója a magas hőmérsékleten jellemző mechanizmushoz tartozó centrumok kialakulásának kedvez. Az alacsony hőmérsékleten aktív centrumok mindenképpen tartalmaznak aranyatomot. (1)
2. Megállapítottam, hogy a nanoméretű aranyrészecskék jelenléte önmagában nem elégséges feltétele a benzil-alkohol oxidálásának szerves oldószerben. Szükséges még a megfelelő promotor (felületi bázikus centrumok, vagy hozzáadott bázis, víz, második fém) jelenléte is ahhoz, hogy a katalízis lejártsódjon. A promotorok a benzil-alkohol deprotonálásában (bázikus centrumok, víz), az Au-centrumok töltésállapotának módosítása révén (második fém, hordozó sav-bázis tulajdonságai) a szubsztrátum adszorpciójának és a β -hidrideliminációnak elősegítésével, valamint az oxigén aktiválásában (második fém), ezzel az Au-centrumok regenerálásának elősegítésével játszhatnak szerepet. Az OH-csoportok savassága befolyással van a szelektivitásra. (1, 3)
3. Kimutattam, hogy a SiO₂-hordozós Au–Ag-rendszerben az arany és az ezüst kölcsönhatása szinergizmust eredményez a benzil-alkohol bázismentes oxidációjában, ha a kétfémes részecskék felületén az aranyatomok koncentrációja nagyobb. Ez arra mutat, hogy a benzil-alkohol adszorpciójának van egy minimális összefüggő aranyfelület igénye, ahogyan ezt korábban glükóz esetén is feltételezték. A katalitikus aktivitás Au:Ag atomaránytól függő változásának trendje hasonló az előzőleg glükóz oxidációra vonatkozóan publikálthoz, ami az aktív centrumok hasonlóságára utal a két reakcióban. (1)
4. Kimutattam, hogy az arany módosítása ezüsttel (Au:Ag = 4:1 atomarányban) kismértékű szinergikus aktivitásnövekedést okoz a glicerinnel szelektív oxidációjában a szoladszorpció (SOL) és szolvatált fématom depozíció (SMAD) módszerrel készült AuAg/Al₂O₃ katalizátorokon is. Az utóbbi kisebb aktivitása a nagyobb fémrészecske-méretnek és az igazoltan kétfémes részecskék felületén az ezüst nagyobb mértékű dúsulásának tulajdonítható. Elsőként tapasztaltam, hogy az ezüst hatása kedvez a glicerinsav továbboxidálásának, a szelektivitást a tartronsavképződés irányába tolta el a SOL mintán. (2)

5. Au–Ru és Au–Ir kétfémes nanorészecskéket állítottam elő vizes oldatban a korábban nem használt módon, Au és Ru, ill. Ir prekursor ionok NaBH_4 -del PVA stabilizátor jelenlétében történő együttes redukálásával. STEM–EDS-vizsgálatok szerint mindkét szolban a módosító fém (Ru, Ir) dúsult a kétfémes részecskék felületén. Vizsgálataim szerint ez az elrendeződés megmarad alumínium-oxid-hordozón adszorbeált állapotban, majd 400 °C-on végzett kalcinálás és azt követő redukálás után is. (4)
6. Benzil-alkohol szelektív oxidációjában bázis (K_2CO_3) jelenlétében a kalcinált és a redukált Au–Ru/ Al_2O_3 és a redukált Au–Ir/ Al_2O_3 egységnyi moláris összes fémtartalomra vonatkoztatott katalitikus aktivitása kevéssel elmaradt az Au/ Al_2O_3 katalizátorétól, míg az egyfémes Ru/ Al_2O_3 és Ir/ Al_2O_3 mintáké elhanyagolható volt. Azonban a kétfémes katalizátorok becsült, egységnyi aranyfelületre vonatkoztatott aktivitása jelentősen meghaladta az egyfémes aranykatalizátorét, ami alapján az arany és a ruténium illetve irídium szinergikus együttműködésére következtettem. (4)

6. Alkalmazási lehetőségek

A SiO_2 -hordozós Au–Ag kétfémes katalizátorok jó CO oxidációs képességgel rendelkeztek, még alacsony hőmérsékleten is. Ebben a képességében jelentős ipari alkalmazási lehetőségek rejlenek. Egyik legjelentősebb felhasználási lehetősége a levegő minőségének javítása. Ez elsősorban olyan helyeken szükséges, ahol nincs lehetőség kívülről pótolni a levegőt, csak a levegő visszaforgatása lehetséges, mint például tengeralattjárók vagy űrhajók esetén. Másik nagy kutatási terület az autók katalizátoraként történő alkalmazása, ahol az aranytartalmú katalizátorágyat egy második lépcsőben használják, így egy kevésbé meleg gázeleggyel találkozik, ahol már jobb hatásfokkal rendelkeznek, mint a hagyományos platina/palládium alapú katalizátorok. A SOL módszerrel készült kétfémes Al_2O_3 -hordozós Au–Ag kétfémes minta jelentősen növelte a tartronsav hozamát, amely jóval értékesebb, mint a glicerin és glicerinsav. Ezért ebben a katalizátorban nagy lehetőség rejlik a bioüzemanyagok előállítása során melléktermékként keletkező, glicerin feldolgozásában. A katalizátorok által mutatott szelektív alkohol-oxidációnak a finomkémiai iparban van jelentősége (például aldehidek előállítása), mivel a konvencionális gyártási eljárásokhoz képest sokkal „zöldebb” termelés megvalósítását teszi lehetővé.

7. Közlemények

A dolgozat alapjául szolgáló közlemények

1. **Gergely Nagy**, Tímea Benkó, László Borkó, Tamás Csay, Anita Horváth, Krisztina Frey, Andrea Beck

Bimetallic Au–Ag/SiO₂ Catalysts: Comparison in Glucose, Benzyl Alcohol and CO Oxidation Reactions

Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 115 (2015) 45–65

DOI: 10.1007/s11144-015-0835-2, IF: 1,265 FI: 15

2. Jouve Andrea, **Gergely Nagy**, Ferenc Somodi, Cristina Tiozzo, Alberto Villa, Antonella Balerna, Andrea Beck, Claudio Evangelisti, Laura Prati

Gold-Silver Catalysts: Effect of Catalyst Structure on the Selectivity of Glycerol Oxidation

Journal of Catalysis, 368 (2018) 324–35

DOI: 10.1016/j.jcat.2018.10.019, IF: 7,723 FI: 2

3. **Gergely Nagy**, Andrea Beck, György Sáfrán, Zoltán Schay, Shaofeng Liu, Tianbo Li, Botao Qiao, Junhu Wang, Károly Lázár

Nanodisperse Gold Catalysts in Oxidation of Benzyl Alcohol: Comparison of Various Supports under Different Conditions

Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 128 (2019) 71-95.

DOI: 10.1007/s11144-019-01615-8, IF: 1,520 FI: 3

4. **Gergely Nagy**, Gál Teodóra, Ferenc Dávid Srankó, György Sáfrán, Boglárka Maróti, István Sajó, Franz Schmidt, Andrea Beck

Selective Aerobic Oxidation of Benzyl Alcohol on Alumina Supported Au-Ru and Au-Ir Catalysts

Molecular Catalysis, 492 (2020), 110917

DOI: 10.1016/j.mcat.2020.110917, IF: 3,687 (2019) FI: 0

Egyéb közlemények

5. Marta Stucchi, Andrea Jouve, Alberto Villa, **Gergely Nagy**, Miklós László Németh, Claudio Evangelisti, Rodolfo Zanella, Laura Prati

Gold-Silver Catalysts: Ruling Factors for Establishing Synergism

ChemCatChem, 11 (2019), 4043-4053

DOI: 10.1002/cctc.201900591, IF: 4,853 FI: 0

Előadások

1. **Gergely Nagy**, Dávid Srankó, László Borkó, György Sáfrán, Geszti Tamásné, Andrea Beck
Kétfémes Au-Cu/Al₂O₃ katalizátorok: szinergikus hatás benzil-alkohol aerob szelektív oxidációjában

MKE 2, (2015), Hajdúszoboszló

2. **Gergely Nagy**; Andrea Beck; Tímea Benkó; György Sáfrán; Dávid Srankó
Aluminum oxide-supported bimetallic Au-Cu catalysts in the selective aerobic oxidation of glucose and benzyl alcohol

V. Interdiszciplináris Doktorandusz Konferencia, (2016), Pécs

3. **Gergely Nagy**

Kétfémes katalizátorok aerob szelektív oxidációban

Fiatal Kutatók Napja, (2016), Budapest

Poszterek

1. **Gergely Nagy**, György Sáfrán, Dávid Srankó, László Borkó, Zoltán Schay, Boglárka Maróti, Franz Schmidt, Ferdinand Hofer, Andrea Beck

Aerobic oxidation of benzyl alcohol and glucose on alumina supported Au-containing bimetallic catalysts: Comparison of Ag, Cu, Ru and Ir as second metals

13th Pannonian International Symposium on Catalysis (2016), Siófok

2. **Gergely Nagy**, Ferenc Somodi, György Sáfrán, Zoltán Schay, Teodóra Gál, Andrea Beck, Laura Prati, Claudio Evangelisti, Cristina Tiozzo

Sol derived alumina and silica supported Au-Ag bimetallic catalysts: structure and activity in aerobic selective oxidation of benzyl alcohol

33rd European Conference on Surface Science (ECOSS 33) (2017), Szeged

3. **Gergely Nagy**, Dávid Srankó, Károly Lázár, György Sáfrán, Andrea Beck, Shaofeng Liu, Tianbo Li, Hailian Tang, Botao Qiao, Rile Ge and Junhu Wang

Support effect of Au catalysts in aerobic benzyl-alcohol oxidation: effect of acid-base properties

14th Pannonian International Symposium on Catalysis (2018), Starý Smokovec, Slovakia