



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

Chamam Mounir

**Kétfémes katalizátorok készítése
IRÁNYÍTOTT FELÜLETI REAKCIÓVAL:
Ge-Rh és Sn-Rh fizikai-kémiai és katalitikus vizsgálata**

Ph. D. Tézis

Témavezető: Paál Zoltán

Konzulens: Wootsch Attila

Université de Poitiers, LACCO UMR 6503,
Laboratoire de Catalyse par les Métaux

Magyar Tudományos Akadémia Izotópkutató Intézet,
Katalízis és Nyomjelzésttechnikai Osztály



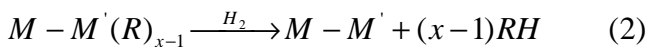
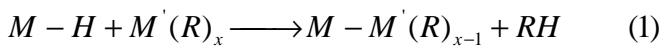
Budapest, 2007.

1. Bevezetés, célkitűzések

A modern vegyipar szárnyalása nagy részben a katalitikus eljárások kifejlesztésének köszönhető. A heterogén katalizátorok fejlesztése, illetve működésük megértése pedig az egyik kiemelt feladat a kutatók számára.

A gyakorlatban széles körben alkalmaznak kétfémes illetve többfémes heterogén katalizátorokat. Második fém hozzáadása lényegesen módosítja az egyfémes katalizátor aktivitását, stabilitását és szelektivitását. A kétfémes katalizátorok készítésének módszere azonban jelentősen meghatározza a katalizátorok viselkedését [1]. A többfémes katalizátorok készítésének „klasszikus” módszerei (pl.: együtt-lecsapás, egymást követő impregnálás, stb...) nehezen reprodukálhatóak és kontrollálhatóak. A probléma elkerülése céljából kidolgozták az un. „irányított felületi reakciók” („controlled surface reaction”, CSR) módszereit [1], amely során a második fémet szelektíven kiválasztott felületi helyeken lehet elhelyezni. A kezdeti módszerek során a fémek elektródpotenciál különbségét használták ki a kétfémes rendszer kialakításakor [2].

A redox eljárás korlátozott lehetőségei miatt 1984-ben három kutatócsoport is javasolta [3-5] kétfémes katalizátorok készítését fémorganikus vegyületek ojtásával (organometallic grafting). A módszer lényege, hogy az egyfémes katalizátor felületén adszorbeált hidrogént reagáltatják fémorganikus vegyülettel, majd a keletkező elsődleges felületi komplexet („primary surface complex”, PSC) hidrogénnel elbontják [3-5]:



M: első fém; M': második fém; R: alkilgyök.

Az első leírás óta eltelt időben, a módszert továbbfejlesztették, illetve egyre több reakcióban írták le az ilyen módon készített katalizátorok előnyös viselkedését. Mindazonáltal a készítési körülmények megválasztása, illetve a kialakuló fémek közti kölcsönhatások jellege (pl.: az elektronszerkezetet módosító és a geometriai hatás) nem tisztázott. Kérdés továbbá, hogy a módosító fém valóban minden esetben csak a felületen helyezkedik-e el, vagy kialakulnak „tömbi” kétfémes részecskék is.

A leggyakrabban a Pt módosítását vizsgálták fémorganikus ojtás eljárásával. Például az MTA Izotópkutató Intézet (IKI) és a Poitiers-i LACCO kutatói 2002-ben kimutatták a fémorganikus eljárással készített Pt-Ge katalizátorok különleges viselkedését szénhidrogének reakcióiban [6]: megfelelő mennyiségű (1/8 monoréteg = 1/8 Ge/Pt_{felületi}) Ge hozzáadás esetén a telített szénhidrogén izomerek szelektivitása jelentősen növekedett, amely a nagy koordinációjú (kis Miller-indexű) aktív centrumok blokkolásával volt magyarázható.

Az utóbbi időben terjed a Rh tartalmú katalizátorok felhasználása (pl.: gépjárművek három utas katalizátoraiban, TWC). A Rh módosítása fémorganikus vegyületekkel azonban kevésbé vizsgált, illetve a vizsgálatok főleg szelektív hidrogénezési reakciókra korlátozódnak [7]. Az egyfémű Rh katalizátorok viselkedését metilciklopentán átalakulásának reakciójában vizsgálták az MTA Izotópkutató Intézetben, többek között megállapították, hogy a Rh részecskék mérete jelentős hatást gyakorol a reakció mechanizmusára [8]. Kis részecskéken (diszperzitás, D>70%) a C₁-C₅ töredék termékek valamennyi felületi köztitermékből képződhetnek, míg nagyobb részecskék esetén (D<70%) a töredékek kedvezményezetten a 2-metil-pentán adszorbeált köztitermékéből képződik.

Doktori munkám célja tehát Rh alapú kétfémes katalizátorok készítése és módosítása fémorganikus vegyületek felhasználásával, valamint a kapott katalizátorok jellemzése kémiai illetve fizikai módszerekkel.

Az elsődleges céлом a katalizátorok készítési körülményeinek optimalizálása, a készített kétfémes katalizátorok szerkezetének meghatározása és a katalitikus tulajdonságok vizsgálata volt megfelelő tesztreakciókban. A metilklopotán korábban jó modell molekulának bizonyult a Rh katalizátorok esetén [8]. Céлом volt továbbá a reakciómechanizmus illetve a reaktánsok és a katalizátor közötti kölcsönhatás feltárása kétfémes katalizátorokon.

Doktori munkámat az MTA Izotópkutató Intézetben, illetve a Poitiers-i Egyetemen működő LACCO kutatólaboratóriumban végeztem. A katalizátorokat Franciaországban készítettem, illetve ott végeztem el a fizikai vizsgálatok jelentős részét.

Referenciák:

- [1] V. Ponc, G.C. Bond, *Catalysis by Metals and Alloys, Stud. Surf. Sci. Catal.*, **95**, Elsevier, Amsterdam, 1995.
- [2] S. Szabó, F. Nagy, D. Móger, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **93**, 33 (1977).
- [3] J.L. Margitfalvi, M. Hegedűs, S. Göbölös, E. Tálás, P. Szedlacsek, S. Szabó, F. Nagy, *Proc. 8th Int. Congress on Catalysis*, Vol. 4, p. 903, Berlin, 1984.
- [4] C. Travers, J.P. Bournonville, G. Martino, in: *Proc. 8th International Congress on Catalysis*, Vol. 4, p. 891, Berlin, 1984.
- [5] R.G. Nuzzo, L.H. Dubois, N.E. Bowles, M.A. Trecocke, *J. Catal.* **85**, 267 (1984).
- [6] A. Wootsch, L. Pirault-Roy, J. Leverd, M. Guérin, Z. Paál, *J. Catal.* **208**, 490 (2002).
- [7] J.P. Candy, B. Didillon, E.L. Smith, T.B. Schay, J.M. Basset, *J. Mol. Catal.* **86**, 179 (1994).
- [8] D. Teschner, K. Matusek, Z. Paál, *J. Catal.* **192**, 335 (2000).

2. Katalizátorok módosítása, kísérleti módszerek

Munkám során először különböző diszperzitású (D=20-80%) egyfémű 1% Rh/Al₂O₃ katalizátorokat készítettem, majd módosítottam fémorganikus komplexek (GeR₄ vagy SnR₄, ahol R=butil-csoport) ojtásával. Az kétfémű katalizátorokat erre célra kialakított készülékben készítettük. A folyamat lépései:

- 1) Az egyfémű katalizátor redukciója (T=673 K, 2 óra, H₂ áram), ezt követően lehűtés szobahőmérsékletre, majd öblítés argonnal és heptán oldószer hozzáadása, levegő kizárása mellett (Ar). Hidrogén adszorpció (T=295 K, 30 perc buborékoltatás H₂-nel), ezt újabb követően argonos öblítés (30 perc).
- 2) Fémorganikus komplex ojtása: a katalizátor heptános szuszpenziójához hozzáadjuk a számított mennyiségű fémorganikus komplex levegőmentesített heptános oldatát *ojtási gáz* átbuborékoltatása közben, a hőmérséklet Ge esetén T= 343 K, Sn esetén T=323 K.
- 3) Katalizátor in-situ mosása heptánnal (az ojtás hőmérsékletén) majd szárítás T=393 K hőmérsékleten
- 4) Alkilgyök hidrogenolízise: A kétfémű katalizátort 473 vagy 673 K-en H₂-nel redukáltuk 4 órán át.

A kétfémű katalizátorok készítése során több paramétert változtattam: a második fém típusa (Ge vagy Sn), mennyisége (1/8-2 monoréteg), az ojtási gáz típusa (Ar vagy H₂), és a hidrogenolízis hőmérséklete (T=473 vagy 673 K). A készítési eljárás hatását „vak módszerrel” un. Blank (fémorganikus komplex hozzáadása nélkül készített) katalizátorok preparálása és jellemzése útján tanulmányoztam. Munkám során összesen 42 katalizátort készítettem és vizsgáltam.

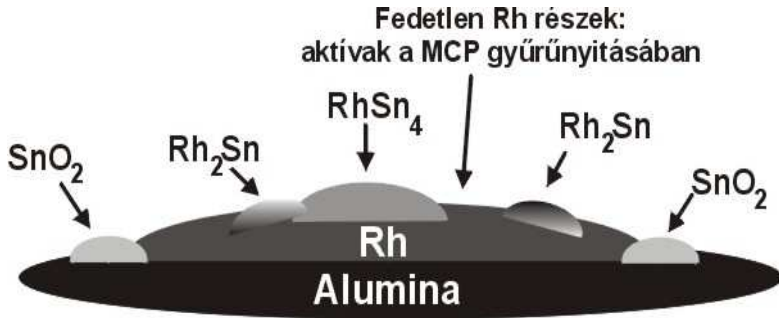
A katalizátorok szerkezetét a következő fizikai módszerekkel jellemeztük: az aktív fémfelület nagyságát (a fém diszperzitását) H_2 adszorpciós képesség mérésével, a részecskék méretét és alakját transzmissziós elektronmikroszkópiával (TEM), a Rh részecskék felületi szerkezetét a CO molekula adszorpciójának Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópiás (CO-FTIR) módszerével vizsgáltam. Az óntartalmú minták esetén, az ón vegyérték állapotát ^{119}Sn -Mössbauer spektroszkópiával határoztuk meg.

A készített katalizátorok katalitikus tulajdonságait metilciklopentán (MCP, 1.3 kPa) hidrogén jelenlétében lejátszódó átalakulásában vizsgáltam, cirkulációs reaktorban, különböző hidrogénnyomáson (16-64 kPa) és hőmérsékleten ($T=478\text{-}513\text{ K}$). A keletkezett termékelegyet on-line gázkromatográffal elemeztem.

3. Új eredmények, tézispontok

1. *Az disszertációban alkalmazott fémorganikus ojtás eljárásával a Ge illetve az Sn szelektíven a Rh felületére vihető fel Rh/ Al_2O_3 katalizátorok esetén.* Bizonyítottam, hogy a hordozón a második fém felvitele elhanyagolható. Az ón esetén, az ón és az alumina kölcsönhatása még magas hőmérsékletű kezelés után sem volt kimutatható.
2. *A fémorganikus vegyület hozzáadása nélkül (Blank vagy „vak” preparáció), a készítési eljárás a Rh részecskék méretének növekedését (szinterelődést) okozza.* A szinterelődést jelentősen csökkenti a fémorganikus vegyület jelenléte. A szinterelődés tovább csökkent, ha az ojtás során Ar helyett H_2 -t alkalmaztam.
3. *Az ojtás határfoka csökken a második fém mennyiségének növelésével.* Ténylegesen 1 monorétegnél több második fém nem vihető fel Ar jelenlétében végzett ojtás során a Rh felületére. *Az ojtás tehát a fémorganikus prekursor és pre-adszorbeált hidrogén közötti reakció.*

4. *Az alkalmazott módszerrel a második fém nem csak az irodalomban ismertettek szerint az első fém felületén helyezkedik el, hanem bizonyos körülmények esetén, azzal „tömbi” vegyületet alkot. Ez alapján a fémorganikus vegyület felhasználásával készített katalizátorokat két csoportra osztottam: „felületi kétfémes katalizátorok” és „tömbi kétfémes katalizátorok”. Kis mennyiségű ($\leq 1/2$ monoréteg) Ge vagy Sn Ar-ban történő felvitele esetén „felületi kétfémes katalizátorokat” kaptam. Ebben az esetben a H_2 adszorpcióval mért diszperzitás csökkenése arányos a felvitt Ge vagy Sn mennyiségével, ami bizonyítja, hogy a második fém a Rh felületén helyezkedik el. A második fém mennyiségének növelésével ($> 1/2$ monoréteg) „tömbi kétfémes katalizátorokat” kaptam. A „tömbi” fázisok létrejöttét az Sn-Rh katalizátorok esetén Mössbauer spektroszkópiás módszerrel sikerült igazolnom (5. pont), míg a Ge-Rh katalizátorok közül csak a nagy részecskéket tartalmazó minták ($D=20\%$) esetén sikerült mikro-diffrakció módszerével valószínűsíteniem Rh_5Ge_3 fázist. A „tömbi kétfémes katalizátorok” létrejöttét a CO-FTIR sávokban tapasztalt eltolódással (hullámszám csökkenéssel) és a katalitikus aktivitás vizsgálatával is igazoltam.*
5. *Az Sn-Rh katalizátorok esetén három különböző RhSn-fázis alakul ki redukció után: SnO_2 , ónban szegény (legvalószínűbb a Rh_2Sn ötvözet) és ónban gazdag (legvalószínűbb a $RhSn_4$ ötvözet). Az SnO_2 szerepe valószínűleg a kis Rh (kétfémes) részecskék stabilizálása. Az Rh-Sn vegyületek közül a $RhSn_4$, és a Rh_2Sn nem aktív az MCP gyűrűnyitási reakcióiban, de a Rh_2Sn aktív a hidrogén adszorpciójában. Az inaktív Sn-Rh fázisok elhelyezkedése bizonyos felületi helyeken (pl.: kis Miller-indexű lapok – lásd 6. pont –) erősen befolyásolja a katalitikus aktivitást (lásd ábra).*



6. Az alkalmazott módszerrel mindkét második fém kis mennyiségű ($\leq 1/4$ monoréteg) felvitele Ar jelenlétében nagy diszperzitású ($D > 60\%$) anyakatalizátorra szelektíven a nagy koordinációjú (kis Miller-indexű) lapokra történik. A lapok szelektív blokkolását a hídszerkezetben adszorbeált CO (CO-FTIR) csökkenésével és katalitikus mérésekkel igazoltam. Az ilyen katalizátorokon a második fém hozzáadása aktivitásnövekedést okoz az MCP szelektív gyűrünyítási reakcióiban és csökkenti a fragmentumok ($< C_6$) képződését. A jelenséget az MCP lapokon történő erős adszorpciójának gátlásával magyaráztam. Mind a két második fém esetén névleges $1/4$ monoréteg (ténylegesen 1150 ppm Ge ill. 2200 ppm Sn) felvitelét találtam optimálisnak.
7. A második fém nagyobb mennyiségű (> 1 monoréteg) felvitele, Ar jelenlétében nagy diszperzitású ($D > 60\%$) anyakatalizátorra csökkenti a katalitikus aktivitást a metilciklopentán gyűrünyítási reakciójában. Továbbá, ha a hozzáadott ón mennyisége magas (esetünkben 2 monoréteg, 1,72%) a katalizátor teljesen inaktívnak bizonyult a C-C kötés hasításában. Az eredményeket a második fém bediffundálódásával, ötvözetfázisok létrejöttével magyaráztam (lásd 4. és 5. pontok). A nagy mennyiségű Ge hozzáadása nem okozott ilyen jelentős aktivitáscsökkenést, vagyis sikerült bizonyítanom, hogy a tömbi Rh-Ge (pl.: Rh_5Ge_3) rendszer katalitikusan nem inaktív.

8. *Amennyiben az anyakatalizátor részecskemérete nagy, diszperzitása kicsi, a második fém szelektív felvitele nem detektálható (sem CO-FTIR módszerrel sem katalitikus teszt-reakcióval).*
9. *Alacsonyabb hőmérsékleten végzett hidrogenolízis után a második fém inkább a Rh felületén, míg magasabb hőmérséklet esetén inkább a Rh belsejében helyezkedik el, amit a Rh-Ge katalizátorok készítésének során a fémorganikus komplex megbontási hőmérsékletének (473 vagy 673 K) és gáz atmoszférájának (Ar vagy H₂) hatásának vizsgálata során megállapítottam. Az utóbbi esetben a CO-FTIR és katalitikus vizsgálatok alapján erős Rh-Ge „tömbi” kölcsönhatást feltételezünk, amely erős kölcsönhatás azonban nem blokkolja a felületi atomokat. Amennyiben az ojtás során Ar helyett H₂-t alkalmaztam, megnőtt a valószínűsége a háromdimenziós (több rétegű) Ge felületi specieszek kialakulásának, amelyek stabilizálják a Rh részecskék méretét (lásd 2. pont), de jelentősen csökkentik a katalitikus aktivitást sztérikus gátlásuk miatt.*

Összefoglalóan, eredményeim megerősítik az elektron-, illetve geometriai-hatások együttes létezését, vagyis a felületet módosító geometrikus hatások és a fém-fém kémiai kölcsönhatás egymástól nem elkülöníthetőek.

4. Az eredmények alkalmazási lehetősége

Doktori munkám során eljárást dolgoztam ki Rh/Al₂O₃ katalizátorok módosítására ón- és germánium-alkil vegyületek alkalmazásával. Sikerült feltérképezni a készítés során alkalmazott paraméterek hatását a készített katalizátor szerkezetére és gyűrűnyitási reakcióban mutatott viselkedésére.

Megállapítottam, hogy ha az egyfémű Rh katalizátor diszperzitása magas ($D > 60$ %) és a hozzáadott második fém mennyisége kevés ($\leq 1/4$ monoréteg) a nagy koordinációjú (alacsony Miller-indexű) aktív centrumok szelektíven blokkolhatók. Ilyen módon tehát olyan katalizátorok előállítására nyílik lehetőség, amelyek nagy számban csak kis koordinációs (magas Miller-indexű) aktív helyeket (lapok, élek) tartalmaznak. Ezek a katalizátorok képesek lehetnek szelektíven katalizálni nemcsak az általunk vizsgált C_5 -gyűrű nyitási reakciót, hanem más – ipari szempontból is fontos – reakciókat, pl.: telítetlen aldehidek szelektív hidrogénezését allil-alkohollá, nitrilek szelektív hidrogénezését primer aminokká, stb.... A lapok szelektív blokkolásával megakadályozható továbbá, hogy a szénhidrogének reakciói során erősen adszorbeált dehidrogénezett köztitermékek keletkeznek, amelyek a felületi szénlerakódások előfutárainak tekinthetők, ilyen módon növelni lehet a katalizátorok dezaktiválódással szembeni ellenállását. Hasonlóan, egyes nem kívánt melléktermékek, mint az aromások és a töredékek szintén dehidrogénezett köztitermékeken keresztül, főleg a magas koordinációjú helyeken keletkeznek, ezek blokkolásával a mellékreakciókat vissza lehet szorítani.

A katalizátorok előállítása és jellemzése során szerzett tapasztalatok tehát alapot adnak arra, hogy másik két (esetleg két aktív) vagy kettőnél több fémet is tartalmazó mintákat állítsunk elő és vizsgáljunk szénhidrogének átalakulásában. Például, lehetőség nyílik a reformálás során iparilag is alkalmazott Pt-Ir katalizátorok irányított módon történő előállítása vagy Rh módosítására Au felvitelével.

5. Közlemények

Publikációk

1. **Chamam, M.**, Wootsch, A., Pirault-Roy, L., Boghian, I., Paál, Z., Methylcyclopentane transformation on Ge-Rh bimetallic catalysts prepared by organometallic grafting, *Catal. Comm.* 8, 686–692 (2007).
2. Teschner, D., Vass, E.M, Hävecker, M., Zefeiratos, S., Schnörch, P., Sauer, H., Knop-Gericke, A., Schlögl, R., **Chamam, M.**, Wootsch, A., et al., Alkyne Hydrogenation over Pd Catalysts: A New Paradigm. *J. Catal.* 242, 26-37 (2006).
3. **Chamam, M.**, Lázár, K., Pirault-Roy, L., Boghian, I., Paál, Z., Wootsch, A., Characterization and catalytic properties of Rh-Sn/Al₂O₃ catalyst prepared by organometallic grafting, *Appl. Catal. A*, 332, 27-36 (2007).
4. **Chamam, M.**, Wootsch, A., Lázár, K., Paál, Z., Bourry, C., Boghian, I., Pirault-Roy, L., Structural properties and catalytic tests in methylcyclopentane ring opening reaction of Rh-Sn/Al₂O₃ catalysts prepared by organometallic grafting, in “*Sampling Catalysis Research in the Pannonian Region*” (István Pálinkó, Ed.), Hungarian Zeolite Association, 2006, Szeged, ISBN: 963 06 0138 9, p. 310-315.

Előadások:

1. **Wootsch, A.**, Györffy, N., Chamam, M., Pirault-Roy, L., Szabó, S., Bakos, I., Paál, Z., Hydrocarbon transformation as a tool for the disclosure of the surface state on metal catalysts, Proceeding of the 7th Pannonian International Symposium on Catalysis, Srní, Csehország, 2004. szept. 12-16.
2. **Chamam, M.**, Ródium katalizátorok készítése fémorganikus komplex felhasználásával. Budapest, BME doktori konferencia, 2004. nov. 24.

3. **Chamam, M.**, Rh-Sn fizikai tulajdonságai elemzése, H₂-adszorpció, TEM, CO-FTIR és ¹¹⁹Sn-Mössbauer-spektroszkópia ill. kémiai tulajdonságai meghatározása MCP átalakulásában. BME doktori konferencia, 2005. február 07.
4. **Chamam, M.**, Preparation of bimetallic Rhodium catalysts by using organometallic complexes. Université de Poitiers, 2005. május 05.
5. **Chamam, M.**, Etude comparative des performances de catalyseurs Rh-Ge et Rh-Sn préparés par voie organométallique pour la réaction d'ouverture du cycle méthylcyclopetane, *Master Recherche Deuxième Année*, Poitiers, 2005. június 21.
6. **Chamam, M.**, Ródium katalizátorok készítése fémorganikus komplex felhasználásával, *Katalízis Munkabizottság*, Szeged, 2006. október 26-27.
7. **Chamam, M.**, Ródium katalizátorok készítése fémorganikus komplexek felhasználásával, Rh-Ge és Rh-Sn katalizátorok összehasonlítása MCP átalakulásában, *Intézeti beszámoló*, 2007. június 04.
8. Teschner, D., Schlögl, R., Jackson, S.D., **Chamam, M.**, Wootsch, A. et al., Pd-C surface phase as an essential parameter of selective alkyne hydrogenation, *SYMPOSIUM ON APPLIED CATALYSIS*, Glasgow, UK, 2007. július 18-20.
9. Teschner, D., Vass, E.M., Hävecker, M., Zafeiratos, S., Schnörch, P., Knop-Gericke, A., Borsodi, J., **Chamam, M.**, Wootsch, A., Schlögl, R., Pd-C surface phase as an essential parameter of selective alkyne hydrogenation: a high-pressure XPS study, *8th EUROPACAT*, Turku, Finnország, 2007. augusztus 26-31.

Poszterek:

1. **Chamam, M.,** Wootsch, A., Lázár, K., Bourry, C., Boghian, I., Pirault-Roy, L., Paál, Z., Characterization of tailor-made Rh-Sn/Al₂O₃ catalysts by ¹¹⁹Sn-Mössbauer spectroscopy and methylcyclopentane ring opening reaction, *7th EUROPACAT*, Szófia, Bulgária, 2005. augusztus 28-szeptember 01.
2. **Chamam, M.,** Wootsch, A., Lázár, K., Paál, Z., Bourry, C., Boghian, I., Pirault-Roy, L., Structural properties and catalytic tests in methylcyclopentane ring opening reaction of Rh-Sn/Al₂O₃ catalysts prepared by organometallic grafting, *8th Pannonian Symposium on Heterogeneous Catalysis*, 2006. Szeged, július 4-7.
3. **Chamam, M.,** Wootsch, A., Lázár, K., Pirault-Roy, L., Paál, Z., Methylcyclopentane transformation on Rh-M (M = Ge, Sn) catalysts prepared by organometallic grafting, *1st European Chemistry Congress*, Budapest, 2006. augusztus 27-31.