

Doktori (Ph.D.) értekezés

**ÚJ HORDOZÓKRA ALAPULÓ HIDROGÉNEZŐ
MODELLKATALIZÁTOROK VIZSGÁLATA**

Rémiás Róbert

Kémiai Doktori Iskola

Szegedi Tudományegyetem

Természettudományi és Informatikai Kar

Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék

Szeged

2009

Témavezetők:

Dr. Kónya Zoltán

Dr. Kukovecz Ákos

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés.....	5
2. Irodalmi áttekintés.....	7
2.1. Modell katalizátorok és jellemzésük.....	7
2.2. Fém nanorészecskék előállítása.....	9
2.3. Katalizátor hordozók szintézise, szerkezete és tulajdonságai.....	15
2.4. Tesztreakciók.....	22
2.4.1. Ciklohexén hidrogénezés/dehidrogénezés.....	22
2.4.2. Etilén hidrogénezés.....	23
2.5. Az adszorpció, és szerepe a katalízisben.....	25
3. Célkitűzések.....	26
4. Kísérleti rész.....	27
4.1. Felhasznált anyagok.....	27
4.2. Katalizátorok előállítása.....	28
4.3. Vizsgálati módszerek.....	31
5. Eredmények és értékelésük.....	36
5.1. A C ₆ szénhidrogének adszorpciójának vizsgálata.....	36
5.2. Pt és Rh nanorészecskék.....	42
5.3. SBA-15 szintézis.....	44
5.3.1. Transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálatok.....	44
5.3.2. FTIR vizsgálatok.....	45
5.3.3. N ₂ adszorpciós vizsgálatok.....	46
5.4. Katalitikus vizsgálatok a Pt/SBA-15 és a Rh/SBA-15 rendszeren.....	47
5.5. Mezopórusos szén (MPC) előállítása és jellemzése, katalitikus vizsgálatok eredményei.....	52
5.5.1. Transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálatok.....	52
5.5.2. N ₂ adszorpciós vizsgálatok.....	53
5.5.3. Termogravimetriás (TG) vizsgálatok.....	54
5.5.4. Katalitikus tesztreakciók.....	55
5.6. Ni/C katalizátorok vizsgálata.....	58
5.6.1. Transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálatok.....	58
5.6.2. N ₂ adszorpciós vizsgálatok.....	59
5.6.3. XRD vizsgálatok.....	60
5.6.4. Katalitikus vizsgálatok.....	61
5.7. ZnO/ZnGly előállítása.....	65
5.7.1. Zn-oxalát előállítása és vizsgálata.....	65
5.7.2. ZnO előállítása és vizsgálata.....	66
5.7.3. Zn-glicerolát előállítása és vizsgálata.....	67
5.7.4. Katalitikus vizsgálatok a Pt/ZnGly és Pt/ZnO rendszeren.....	71
6. Összefoglalás.....	73
7. Summary.....	76
Irodalomjegyzék.....	79

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnék köszönetet mondani **Dr. Kiricsi Imrének**, amiért lehetővé tette számomra, hogy az Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszéken végezhessem doktori disszertációm megírásához szükséges munkámat. Szeretném megköszönni Témavezetőimnek, **Dr. Kónya Zoltánnak**, és **Dr. Kukovecz Ákosnak**, hogy segítségemre voltak, bármilyen kérdéssel is fordultam hozzájuk, és hogy irányításuknak köszönhetően sikerrel vettem az akadályokat.

Külön köszönet illeti **Sápi Andrást** és **Horváth Endrét**, akik hasznos tanácsaikkal és észrevételeikkel hozzájárultak ahhoz, hogy a munkámat a lehető legjobb eredménnyel végezzem. Természetesen köszönetet kell mondanom a Tanszék többi dolgozójának is, amiért megteremtették azt a családi légkört, mely hozzásegített ahhoz, hogy a lehető legtöbbet hozzam ki magamból.

Hálás vagyok **Asbóth Csabának** és **Reisz Ferencnek**, akik mindig gyorsan pótolták az általam leamortizált üvegeszközöket és berendezéseket. Köszönöm **Dr. Halász János** hasznos tanácsait, mellyel elősegítette, hogy elmélyítsem ismereteimet a katalízis kutatásában.

Köszönöm szüleimnek és testvéreimnek, hogy minden percben támogattak a hosszú egyetemi évek alatt. Páromnak, **Taminak**, aki végig mellettem állt, és akkor is elviselt, amikor a legkevésbé sem érdemeltem meg.

Köszönöm általános iskolai osztályfőnökömnek és kémiatanáromnak, **Almásiné Császár Piroskának**, középiskolai osztályfőnökömnek, **Dr. Szabóné Virág Katalinnak**, és kémiatanáromnak, **Harmatiné Czakó Anikónak**, akik tanulmányaim során végtelen türelmükkel, útmutatásaikkal és tanácsaikkal segítettek és megmutatták, hogy mindenki mindent meg tud tanulni.

1. Bevezetés

A modern anyagtudomány az utóbbi években jelentős fejlődésen ment keresztül. A nanotechnológia rövid időn belül alkalmazott tudományággá vált, ezzel együtt megjelentek a kifejezetten erre a területre kifejlesztett műszerek és eszközök. A specializálódást elősegítették a nanoméretű anyagok előnyös tulajdonságai és viszonylag egyszerű szintézisük is. Manapság a nanométeres mérettartományba eső anyagok jelen vannak az orvostudományban, a szenzorika területén, a katalitikus reakciókban éppúgy, mint a különféle modern, környezetbarát gyártási- és hulladékkezelési technológiákban.

Mindezek miatt nyilvánvaló, hogy a nanoszerkezetű anyagok – legyenek fémek vagy nemfémek – jelentős érdeklődésre tarthatnak számot. Az anyagok méretének nanométeres tartományba történő csökkentésével azok fizikai és kémiai tulajdonságaik is megváltoznak. A felületvizsgáló módszerek megjelenésével lehetőségünk nyílt néhány atomnyi vastagságú rétegek vizsgálatára. Megállapíthatóvá vált a felületi atomi rétegek orientáltsága, lehetővé vált a hibahelyek fajtáinak és szerepének megismerése.

Már a 19. században felfedezték¹, hogy néhány fém és azok vegyületei képesek meggyorsítani bizonyos kémiai reakciók sebességét, miközben ők maguk gyakorlatilag változatlanul kerültek ki a reakcióból. Ez a jelenség, a katalízis, a teljes modern vegyipar alapja. Kezdetben – és főleg az egyszerűbb reakciók esetén – a katalízis kutatás legfőbb célja a lehető legnagyobb konverzió elérése volt. Nagyon korán kiderült azonban, hogy számos olyan, iparilag is fontos katalitikus reakció van, melyekben egy kiindulási anyagból többféle termék is képződhet. A mellékreakciók sokszor a kívánt termék szerkezeti izomereit eredményezték, de előfordult teljesen különböző anyagok képződése is.

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

A XX. század második felében a legsokoldalúbb szelektív katalizátorok a zeolitok voltak. Jól definiált mikropórusrendszerük révén alakszelektív katalitikus reakciók játszódhattak le bennük, emellett savas, hidrogénező és redoxi funkciókat lehetett beléjük építeni.

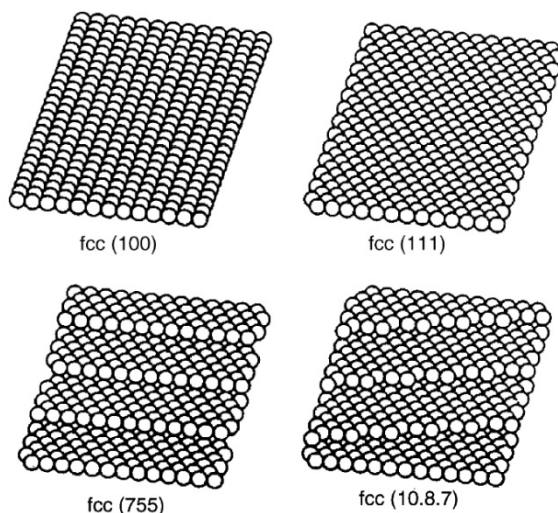
A következő fejlődési lépcsőfok a már szintéziskor teljesen szabályozott tulajdonságokkal rendelkező fém (különösen platina) nanorészecskék bevezetése volt. Az alkalmazott paramétereiktől függően (hőmérséklet, koncentráció, kiindulási fémsó minősége, stb.) más-más szerkezetű és méretű fémrészecskék keletkezhetnek², és ezek az apró eltérések a katalizátorban egy adott reakcióra nagy befolyással bírhatnak: megváltoztathatják az átmeneti termékek egyensúlyi mennyiségét és befolyásolhatják a felületen lejátszódó folyamatokat. A nanorészecskék szintézise során kialakuló fém kristálygócok fejlődése szabályozható polimer adalékokkal. Ezek egyrészt megakadályozzák a részecskék aggregálódását és így stabilizálják azokat, másrészt a polimer összetételétől függően a kialakuló fém nanorészecskék morfológiája más és más lehet.

A fémek katalitikus tulajdonságainak egyik vizsgálati módszere a fém egykristályok viselkedésének tanulmányozása kémiai reakciókban erre alkalmas eszközökkel. A fém egykristályoknak megvan az az előnye, hogy felületük igen jól meghatározott, ezáltal a felületen végbemenő folyamatok (diffúzió, adszorpció, reakció és a termékek deszorpciója) is könnyebben leírhatók, mint a reális rendszereké. Ugyanakkor az egykristály mérések hátrányai a nagyon komoly műszerigény (UHV kamra, felületi spektroszkópiai módszerek stb.), az alacsony flexibilitás és a valódi katalizátoroknál szinte minden esetben alkalmazott hordozók szerepének figyelmen kívül hagyása. Munkám során ezért a másik, széles körben elfogadott katalizátorjellemző technikát használtam: egyszerű modellreakciókat vizsgáltam „életszerű” körülmények között, valódi hordozós katalizátorokon.

2. Irodalmi áttekintés

2.1. Modell katalizátorok és jellemzésük

A katalízis - azon belül is a heterogén katalízis - vizsgálatát a fém egykristályok, mint modellrendszerek elterjedése tette lehetővé. Ezeknek megvan az az előnyük, hogy jól definiált kristálylapokkal rendelkeznek³ és azok felépítésétől függően a rajtuk lejátszódó folyamatok sebessége is különböző. Ezenkívül a kiindulási-, átmeneti-, és a végtermékek adszorpciója is vizsgálható volt ezeken a felületeken. Az egykristályok alkalmazását elősegítette a nagyvákuum technikák elterjedése, mert így lehetővé vált a felületek alapos vizsgálata. Az így kapott eredmények alapján azt találták, hogy a szabálytalan, hibahelyekkel teli felületek sokkal reaktívabbak, mint a szabályos, rendezett struktúrák⁴. Különböző felületi elrendeződésekre láthatunk példákat az **1. ábrán**.



1. ábra Jellemző egykristály felületek³

Hamar kiderült, hogy a felületek elrendeződése és szerkezete megváltozhat a reakciókörülmények (pl. hőmérséklet emelése), illetve magának a reakciónak a hatására. A vákuumban tapasztalt jelenségek és a reális körülmények között ténylegesen lejátszódó folyamatok nem minden esetben egyeztek meg⁵, így szükségessé vált olyan módszerek kifejlesztése, melyek segítségével reakció közben (*in situ*) is nyomon lehetett követni a

változásokat. Ezek főleg a spektroszkópiai eljárások voltak (Raman, FTIR, EXAFS, SFG, STM, XPS, stb.).

Bár az egykristályok reakciómodellezésre nagyon alkalmasak, technológiai alkalmazásuk gazdasági okokból megvalósíthatatlan: ipari mennyiségek esetén nagyon költséges lenne minden egyes katalizátorszemcse helyett fém egykristályt alkalmazni. Az iparban használt fém katalizátorokat változó méretű és alakú fémrészecskék alkotják, melyek általában valamilyen – az adott reakcióban inaktív – hordozó felületére vannak felvive. Ahogy a részecskék mérete – és így az egy részecskét alkotó atomok száma – csökken, úgy növekszik a diszperzitás és a fajlagos felület⁶.

A hordozónak sokszor más feladata is van azon kívül, hogy nagy felületével egyenletes eloszlást biztosítson az aktív fázisnak. A reaktánsok részben a hordozón adszorbeálódnak, a termékek a hordozóról deszorbeálódnak. A hordozó és a fématomok közötti kölcsönhatások elősegíthetik a katalizátor működését, más esetekben a hordozó maga is aktív katalizátora egyes reakciólépéseknek. Ilyen, ún. bifunkciós katalizátorra jó példa a petrolkémiai használt Pt/Al₂O₃ katalizátor. Itt a Pt-ra jellemző reakciókon (hidrogénezés és dehidrogénezés) kívül a hordozó savas jellege miatt izomerizáció is lejátszódik a folyamat során⁷. Mindezek miatt egy hordozós fémkatalizátor bonyolult rendszer, melynek egy adott feladatra való optimalizálásához érdemes jól ismert modellreakciót választani.

2.2. Fém nanorészecskék előállítása

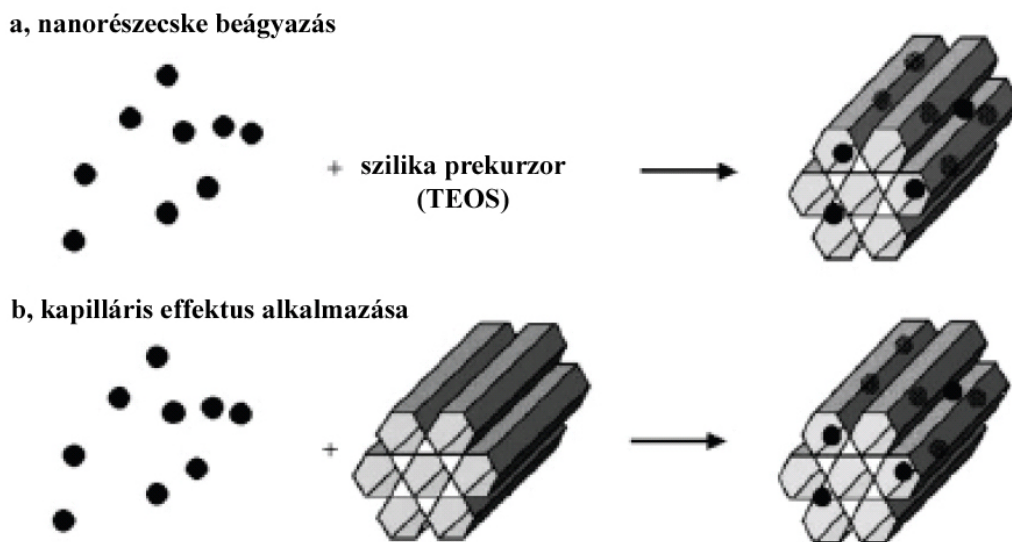
A fém nanorészecskék alkalmazását az tette lehetővé a katalízis-kutatásban, hogy az előállítási módszertől és az alkalmazott szintézisparaméterektől függően a képződött részecskék mérete és alakja viszonylag jól szabályozható. Az így kialakult részecskék jól jellemezhetőek mikroszkópiás módszerekkel, reakciókban mutatott viselkedésük pedig az eltérő diszperzitás, méret, és szerkezet miatt különböző.

Előállításukra több lehetőség mutatkozik. Az egyik módszer a litográfia alkalmazása. Somorjai és munkatársai elektronnyaláb litográfiát alkalmaztak szabályos, 50 nm átmérőjű Pt nanorészecskék előállítására SiO₂ felületén. Atomerő mikroszkóppal (AFM) és hőmérséklet programozott deszorpcióval (TPD) vizsgálták a kialakult felületet⁸. Tesztreakciónak az etilén hidrogénezését használták. A kapott eredmények (*Turnover Rate* – egy atomon egy másodperc alatt lejátszódó átalakulások száma – 80 molekula (Pt atom)⁻¹s⁻¹) jó egyezést mutattak a korábbi munkákkal, ahol hasonló körülmények között a turnover rate értéke 60-70 molekula (Pt atom)⁻¹s⁻¹ volt^{9,10}. Szintén Somorjai és munkatársai állítottak elő módosított litográfiai módszerrel Si felületre SiO₂ réteget. Az így kapott felületre párologtatással Pt-át juttattak. A fémfelület tisztítása azonban problémás volt¹¹. A felesleges polimer eltávolítása – mellyel lemaszkolták a felületet – többlépéses folyamatot kívánt meg. Első lépésben HF oldattal előkezelték a felületet (10 másodperc időtartamig), ezt követte az oxigénplazmás tisztítás. Végül egy ismételt HF-os kezelést alkalmaztak (szintén t=10 s ideig) majd pedig H₂SO₄:H₂O₂ 4:1 arányú elegyével 393 K-en tisztították a mintát.

A litográfiai módszerek egyik hátránya, hogy a létrehozott részecskék felvitele, illetve átvitele más hordozóra nehezen megvalósítható. A szabályozott alak- és méreteloszlás ilyenkor is megtartható, ha a nanorészecskéket kémiai úton, például a fémsó oldatfázisú alkoholos redukciójával készítjük. Wang és munkatársai sikerrel állítottak elő glikolos közegben 1-2 nm-es átlagos átmérőjű platina, ródiom és ruténium nanorészecskéket¹². Teraishi és munkatársai szintén alkoholt (metanolt, etanolt és 1-propanolt) alkalmaztak redukálószerként Pt nanorészecskék előállításakor¹³. Jelentős megfigyelésük abból állt, hogy felfedezték, hogy a fémrészecskék átmérőjét a redukálószerként alkalmazott alkohol is befolyásolja. Tapasztalataik szerint a nanorészecskék mérete csökken az alkalmazott alkohol szénatomszámának növekedésével (metanol > etanol > 1-propanol). A jelenség magyarázata valószínűleg abban keresendő, hogy az eltérő szénatomszám miatt a [PtCl₆]²⁻ ionok redukciója gyorsabban történik meg. Ezenkívül azt is megfigyelték, hogy a védőpolimerként

alkalmazott PVP (poli-vinil-pirrolidon) mennyiségének növelésével szintén csökkent a részecskék mérete. A magyarázat valószínűleg az, hogy a nagyobb PVP koncentráció miatt a polimer hamarabb borítja be a képződő kristálygócokat, ezzel megakadályozva további növekedésüket.

A hordozóra történő felvitel kétféleképpen történhet. Egyrészt lehetőség van arra, hogy a már kész nanorészecskéket tartalmazó oldatot hozzákeverjük a hordozó készítéséhez használt szintéziselegyhez, mintegy szerkezetirányító komponensként alkalmazva a nanorészecskéket. Másik lehetőségként adódik az, hogy külön-külön szintetizálják a nanorészecskéket és a hordozót, majd közös szuszpenziót hoznak létre a részecskéket pedig pl. szonikálással juttatják a hordozóra. E két módszert mutatja be vázlatosan az **2. ábra**¹⁴.

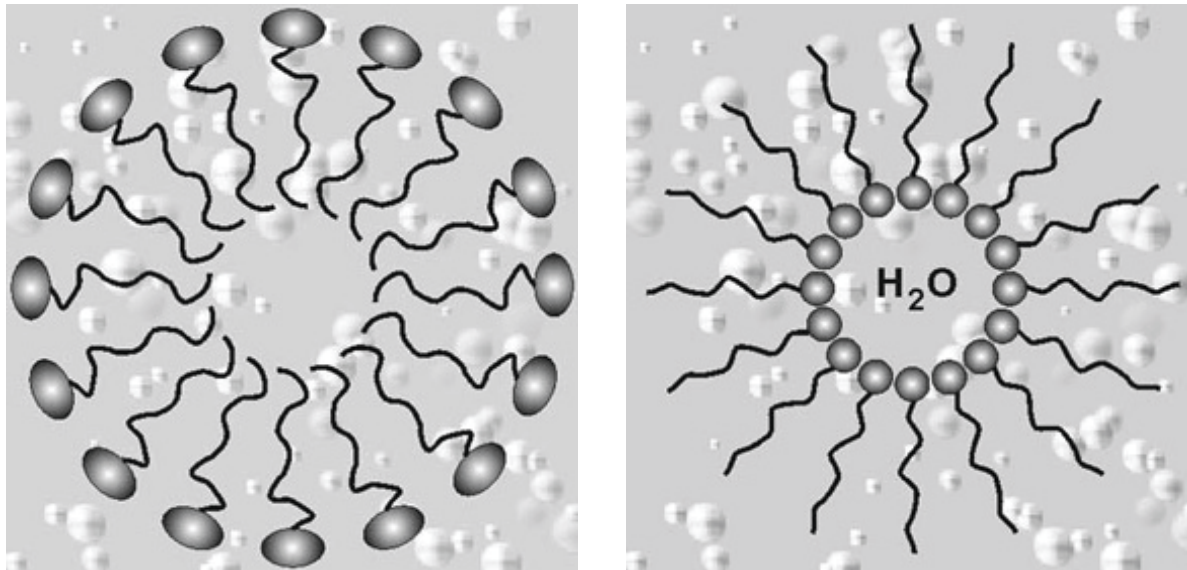


2. ábra Fém nanorészecskék hordozóra vitelére alkalmas módszerek elvi vázlata¹⁴

A védőpolimereket Rampino és Nord alkalmazta először Pd és Pt nanorészecskék előállításakor¹⁵. A polimeres részecskeszintézis lényege az, hogy a részecskéket körülvevő polimer megakadályozza azok aggregációját a sztérikus gátlás által. A védőpolimer mennyiségének változtatása nem csak a részecskék méretét tudja befolyásolni¹³, hanem azok alakját is. Erre a megállapításra jutottak El Sayed és munkatársai, amikor Na-poliakrilát jelenlétében állítottak elő Pt nanorészecskéket, redukálószerként hidrogént alkalmazva. Ha azonos volt a fémsó és a polimer aránya, akkor döntően köbös részecskéket kaptak, míg amikor az arány 5:1 volt, akkor a tetraéderes alak volt az uralkodó¹⁶. Mindezek mellett természetesen a polimer minőségének változtatása is befolyásolja a keletkező részecskék alakját és méretét. Miyazaki és munkatársai három különböző védőmolekulát alkalmaztak, a

fémsó (K_2PtCl_4) és a többi kísérleti paraméter változatlanul hagyása mellett. Azt tapasztalták, hogy NIPA (poli(N-izopropil-akrilamid)) alkalmazása esetén a részecskék alakja kőbös volt, PVP alkalmazásával a kapott részecskék alakja hexagonális, míg SPA esetén tetraédes részecskéket kaptak¹⁷. Egy másik tanulmányban a hőmérséklet és a NIPA/Pt arány szerepét vizsgálták¹⁸. Tekintve, hogy a NIPA kritikus oldódási hőmérséklete 309 K, így nem meglepő, hogy ennél alacsonyabb hőmérséklet esetén a részecskék alakja szabálytalan volt. Ha a szintézis 309 K-nél magasabb hőmérsékleten történt, akkor szabályos hexaédes részecskéket kaptak. Ugyanakkor pl. a fémsó:polimer arány kevésbé befolyásolta a morfológiát, tág összetétel-tartományban hexaédes részecskék keletkeztek. Az eddig alkalmazott polimerek mellett lehetőség van triblokk kopolimerrel történő stabilizálásra is, ahogy ezt Somorjai és munkatársai megmutatták². Poli(etilén-oxid)-poli(propilén-oxid)-poli(etilén-oxid) ($EO_{20}PO_{70}EO_{20}$) alkalmazásakor döntően kőbös morfológiájú részecskék keletkeztek.

A polimereken kívül felületaktív anyagokkal is lehetőség van a fém nanorészecskék stabilizálására. Ez történhet olaj-víz vagy víz-olaj rendszerben, és normál illetve inverz micellás megoldásokkal. Ezt mutatja be sematikusan az **3. ábra**.



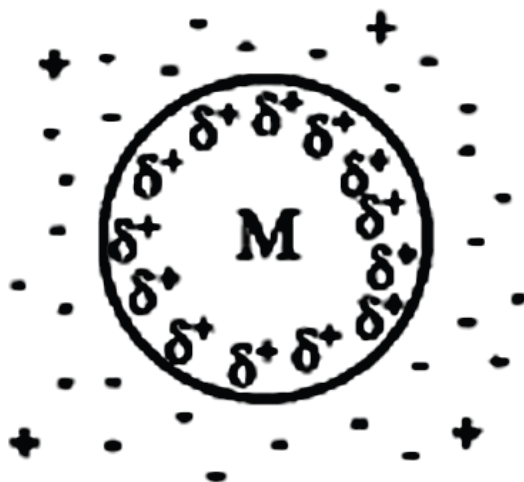
3. ábra Normál és inverz micellás rendszerrel történő stabilizálás lehetőségei

Veisz és munkatársai normál micellákat alkalmaztak Pd nanorészecskék stabilizálására¹⁹. Tapasztalataik szerint a részecskék mérete csökkent az alkilánc szénatomszámával, és a felületaktív anyag mennyiségének növelésével. Tenzidként alkil-

trimetil-ammónium-bromidot alkalmaztak (C_nTABr , $n=8-16$). Ezzel a módszerrel 1,6-6,8 nm közötti átmérővel rendelkező részecskéket kaptak.

Inverz micellás rendszerek esetén a micellák redukálószerként is szerepet kaphatnak. Bönnemann és munkatársai Pd részecskéket állítottak elő tetraalkil-ammónium-hidroborátot alkalmazásával. Itt a tenzid egyrészt redukálószerként működött, másrészt az alkiláncok stabilizálták a részecskéket.

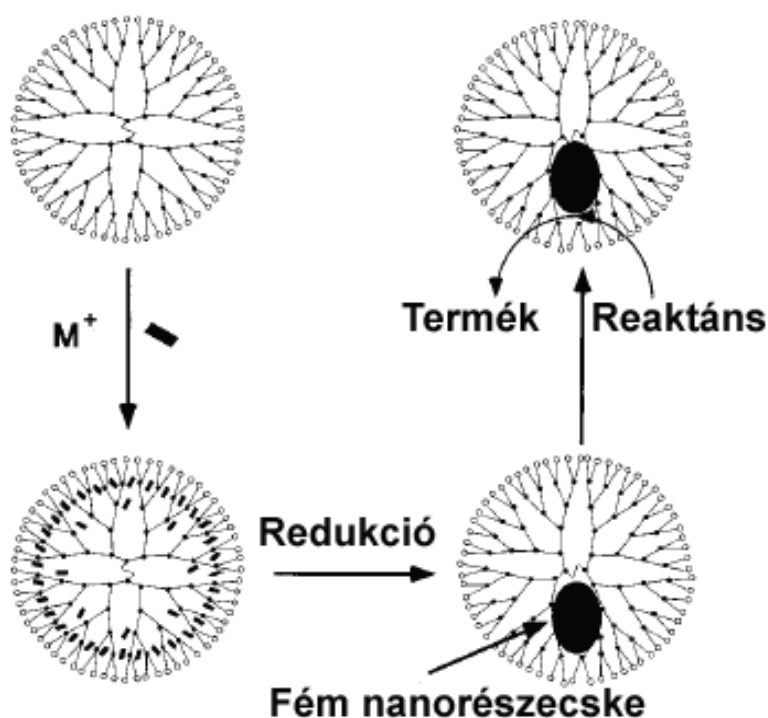
A részecske stabilizálás elektrolitokkal (4. **ábra**) is megoldható, többek között klorid-, citrát-, vagy oxalát anionokkal. A stabilizálás folyamán kialakuló kettősréteg egyrészt megakadályozza a részecskék aggregációját, másrészt lehetőséget ad a fémion redukációjára²⁰.



4. **ábra** Az elektromos kettősréteggel történő stabilizálás elve²⁰

Fu és munkatársai azt vizsgálták, hogy az alkalmazott prekursor hogyan befolyásolja a kialakult részecske méretét és morfológiáját²¹. Amennyiben $K_2Pt(C_2O_4)_2$ volt a kiindulási fémvegyület, akkor nagyrészt köbös részecskéket kaptak. K_2PtCl_6 esetén kisebb méretben ugyan (3,5 nm a 6 nm-el szemben) de szintén köbös részecskéket, melyek között tetraédres alakúak is előfordultak. Amikor pedig K_2PtCl_4 volt a fémforrás, akkor a többi esethez képest viszonylag nagyméretű ($d=7,9$ nm) köbös és hexagonális részecskék keletkeztek. Magyarázatuk szerint a morfológiai eltérés valószínűleg a prekursorok szerkezeti különbözősége miatt reakciósebességi eltéréstől adódik, másrészt lehetséges, hogy az eltérő felületeken (Pt(100) és Pt(111)) az adszorpció mechanizmusa is eltér.

Dendrimerek jelenlétében is lehetőség van stabil nanorészecskék létrehozására. A dendrimerek olyan monodiszperz méreteloszlású makromolekulák, melyek szabályos 3D szerkezettel rendelkeznek. Egy központi magból kiinduló monomer egységek elágazó struktúrába való összekapcsolódása hozza létre a tökéletesen gömbszimmetrikus dendrimer részecskét²². Segítségükkel – azon kívül, hogy a részecskeméret és stabilitás szabályozásában is szerepet játszanak – méret-szelektív katalitikus reakciók végrehajtása is lehetségessé válik²³. Egy ilyen megoldás sematikus ábrázolását láthatjuk az **5. ábrán**.



5. ábra Fém nanorészecske egy dendrimer belsejében²³

Természetesen nem csak nemesfémekből lehet nanorészecskéket előállítani. Az egyik leginkább vizsgált átmenetifém a katalízisben a Ni. Számos, iparilag fontos folyamat katalizátora (hidrogén előállítás metánból, metanizálás, növényi olajok hidrogénezése, nitrilek hidrogénezése, stb.). Ebből egyenesen következik, hogy a Ni, mint nanorészecske is nagy érdeklődésnek van kitéve a katalízis kutatás területén. Rinaldi és munkatársai Ni nanorészecskéket állítottak elő Ni-acetátból, és az így kapott részecskéket SiO_2 és C hordozóra vitték fel²⁴. Tesztreakcióként ciklohexén hidrogénezést alkalmaztak folyadékfázisban. Meglepetésre azonban nem tapasztaltak jelentős katalitikus aktivitást a folyamat során. Egy elfogadható magyarázat szerint az alkalmazott szintézis paraméterek között nem sikerült teljesen eltávolítani a védőpolimert a Ni felületről. Liu, és munkatársai a

PVP mennyiség méret-befolyásoló hatását vizsgálták²⁵. Azt tapasztalták, hogy növekvő PVP:fém arány esetén a részecskék mérete csökken. Alakjuk gömbszerű, és a polimernek köszönhetően nem aggregálódnak. Wang és munkatársai hidrazin-hidrátos redukcióval állítottak elő Ni-nanorészecskéket²⁶. A kapott részecskék katalitikus aktivitását Raney-Ni katalizátorral hasonlították össze, *p*-nitrofenol hidrogénezés, mint modellreakció során. A részecskék méretét a reakció során alkalmazott szerves anyag minőségével sikerült befolyásolni (citromsav: $d=9$ nm, Na-dodecil-szulfonát: $d=60$ nm, Tween 80: 178 nm, PEG 6000: $d=184$ nm, D-szorbitol: $d=339$ nm). A katalitikus aktivitás a méret növekedésével csökkent, minél kisebbek voltak a részecskék, annál aktívabbnak mutatkoztak a vizsgált reakcióban. A Raney-Ni-el történő összehasonlítás során azt tapasztalták, hogy a nanorészecskék mind aktivitásban, mind pedig szelektivitásban jobb eredményt értek el.

2.3. Katalizátor hordozók szintézise, szerkezete és tulajdonságai

2.3.1. Szén nanocsövek

Kivételes tulajdonságaik miatt a szén nanocsövek 1991-ben történő felfedezésük óta a fizikai, kémia és anyagtudományi kutatások fókuszában vannak. Két csoportjuk van: egyfalú és többfalú szén nanocsövek. Előbbiket egyetlen, szabályos csőként feltekeredett grafénlapként képzelhetjük el, míg utóbbiak több koaxiálisan egymásba ágyazott egyfalú nanocsőként származtathatók. Az egymásba épülő csövek száma a több tízet, de akár a százat is elérheti²⁷.

Előállításukra három elterjedt módszer ismeretes. Nanocsövek állíthatók elő például grafit elektródok közé húzott elektromos ívkisüléssel. Cadek és munkatársai sikeresen maximalizálták a szén nanocső kitermelést a nyomás és az alkalmazott áramerősség helyes kombinációjának megválasztásával²⁸. A másik, szintén alkalmazott módszer egy grafit céltárgy lézeres elpárologatását alkalmazza. Kwok és Chiu sikerrel alkalmazták ezt a eljárást, amikor CO₂ lézer segítségével szintetizáltak szén nanocsöveket kvarc felületre²⁹.

Az eddig felsorolt módszerek egyik nagy hátránya, hogy meglehetősen drágák. Költséghatékony alternatívát kínál erre a CCVD módszer (*Catalytic Chemical Vapor Deposition*, kémiai elpárologatás) alkalmazása. Ennek során valamilyen általában oxidhordozós átmenetifém katalizátort alkalmaznak (Fe, Co, Ni), szénforrásként pedig például metán, etilén vagy acetilén szolgálhat. Attól függően, hogy mi a kiindulási anyag és mekkora a hőmérséklet, lehetőség van egyfalú és többfalú szén nanocsövek előállítására is ezzel a módszerrel.

Hernádi és munkatársai acetilénből kiindulva állítottak elő szén nanocsöveket³⁰. Katalizátorként vasat és kobaltot használtak, a legalkalmasabb hordozó kísérleteikben az MCM-41 volt. Az egyfalú szén nanocső szintézis optimalizálásának lehetőségeit többek között Kukovecz és munkatársai vizsgálták³¹. Ebben az esetben Fe,Mo katalizátort alkalmaztak MgO hordozón. A szintézisparaméterek kísérlettervezéses optimalizálása során úgy találták, hogy a kísérlet eredményét leginkább befolyásoló paraméterek a Fe:MgO arány, a szintézis hőmérséklete és a gáz áramlási sebessége.

Szén nanocsöveket a katalízisben katalizátorként és hordozóként is használnak. Katalizátorként történő lehetséges alkalmazásaik például a metán bontása³² vagy az etilbenzol sztirénné történő oxidatív dehidrogénezése³³. Hordozóként történő alkalmazásuk egyik tipikus

példája, amikor valamilyen átmenetifém sókat juttatnak a szén nanocső felületére, a fémet a nanocsőön redukálják és az így kialakított katalizátort alkalmazzák.

Garcia és munkatársai ruténiumot vittek fel többfalú szén nanocsővek felületére, a kapott katalizátor aktivitását pedig szennyvíztisztítás közben, az anilin eltávolításában tesztelték³⁴. Többek között azt találták, hogy a Na_2CO_3 -al kezelt hordozót tartalmazó katalizátor jobb hatásfokkal működött, mint amit csak salétromsavval kezeltek. Trepainer és munkatársai Co tartalmú katalizátort készítettek szén nanocső hordozón és ezt tesztelték állóágyas reaktorban Fischer-Tropsch szintézisben³⁵. Liang és munkatársai szén nanocső hordozós Pd-ZnO katalizátort állítottak elő és alkalmazták metanol szintézisre³⁶. Tapasztalataik szerint a szén nanocső, mint hordozó, jobb eredményeket adott a reakció során mint az aktív szén vagy Al_2O_3 , mint hordozót tartalmazó katalizátorok. Mindez valószínűleg annak köszönhető, hogy a nanocsővek tudták fajlagosan a legtöbb hidrogént adszorbeálni a vizsgált hordozó közül.

2.3.2. Az aktív szén, mint katalizátorhordozó

Kémiai inertsége és könnyű előállíthatósága hamar közkedvelté tette az aktív szenet mind a tudományban, mind az iparban. Régóta alkalmazott anyag a katalízisben is: nagy fajlagos felülete miatt előszeretettel alkalmazzák hordozóként. Ugyanakkor a hagyományos aktív szenet a zeolitok, az új mezopórusos anyagok és legújabban a szén nanocsövek kezdik kiszorítani a legfontosabb katalitikus alkalmazási területeiről.

Calvo és munkatársai palládium, nikkel és réz tartalmú, aktív szén hordozós katalizátorokat vizsgáltak hidrodeklórozási reakcióban³⁷. Az alkalmazott katalizátorok közül a palládium tartalmú bizonyult a legaktívabbnak. Egy másik tanulmányban aktív szén hordozós platinát használtak nitrobenzol hidrogénezésre³⁸.

2.3.3. A grafit, mint katalizátorhordozó

A grafit az aktív szénhez hasonlóan szintén előszeretettel alkalmazott katalizátorhordozó, köszönhetően inertségének és alacsony árának. Ennek megfelelően sok kutatócsoport vizsgálta előnyös tulajdonságait. Cerro-Alarcón és munkatársai Ru-Co és Ru-Ni kétfémes katalizátorokat készítettek és vizsgáltak grafit hordozón³⁹. Tesztreakciónak a normál bután hidrogenolízisét választották. Tapasztalataik szerint a katalizátor felületi struktúráját nagyban befolyásolja a két fém egymáshoz viszonyított mennyisége, és a redukció hőmérséklete. Hiyoshi és munkatársai grafit hordozóra felvitt Rh katalizátor viselkedését tanulmányozták naftalin hidrogénezése, mint tesztreakció során. Oldószerként szuperkritikus szén-dioxidot alkalmaztak⁴⁰. Munkájuk során azt tapasztalták, hogy a grafit hordozós Rh katalizátor sokkal aktívabbnak mutatkozott a vizsgált reakcióban (a konverzió és az egy fématomon egy másodperc alatt átalakult molekulák számát illetően is) mint az aktív szén hordozós katalizátor. Ezt a jelenséget azzal magyarázták, hogy a grafitra felvitt Rh több hidrogént képes adszorbeálni.

2.3.4. A mezopórusos szén

A pórusos anyagok a pórusméretüktől függően három csoportot alkotnak. A mikropórusos anyagok pórusainak átmérője kisebb, mint 2 nm, a mezopórusos anyagok ugyanezen jellemzője 2-50 nm között van, míg a makropórusos anyagok pórusai 50 nm-nél nagyobbak⁴¹. Sok mikropórusos anyag ismert, elég ha csak a mesterséges és a természetes

zeolitokra gondolunk^{42,43}. A mezopórusos anyagok nagy része szilika és alumina alapú, de közülük tartozik néhány oxid és szulfid is⁴⁴. Utóbbiak katalitikus alkalmazásakor gyakran kihasználják a mezopórusos hordozó saját savas karakterét kétfunkciós katalizátorok készítésére⁴⁵. Az utóbbi időkben a mezopórusos szenek szintézisének szinte követelmény lett az, hogy a pórusméretet bizonyos határok között változtatni lehessen. Kolloid szilika oldat (Ludox®) bepárlásával és a szilárd maradék szárításával szilika gömböket kapunk. A gömbök közötti tér szerves anyaggal való kitöltésével és karbonizálásával, majd a szilika templát hidrogén-fluoriddal történő eltávolításával mezopórusos szenet kapunk, melynek fajlagos felülete, pórusmérete- és térfogata függ az alkalmazott szilika templát minőségétől. Ezek a jellemzők tehát könnyen szabályozhatóvá válnak a templát megfelelő megválasztásával.

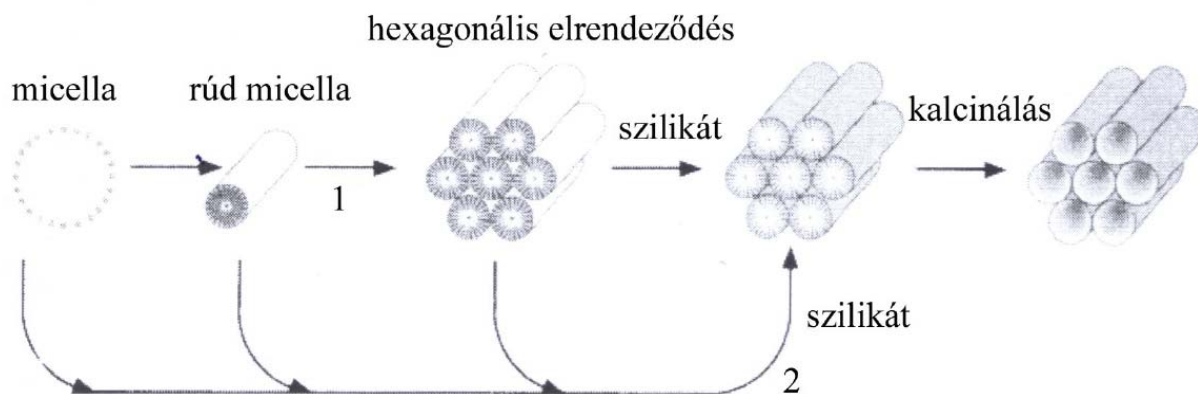
Az utóbbi évtizedben számos publikáció foglalkozott mezopórusos szén szintézissel, melyhez templátként mezopórusos MCM-48-at és SBA-15-öt használtak fel⁴⁶ használtak fel. A karbonizálást ebben az esetben kénsavval végezték el, a szilika templát eltávolítására pedig nátrium-hidroxid oldatot alkalmaztak. A vizsgálatok azt mutatták, hogy a kapott anyag 3 nm-es pórusokkal rendelkezett. Kang és munkatársai ezzel szemben már makropórusos szenet szintetizáltak és vizsgálták az adszorpciós tulajdonságokat⁴⁷ is. Az eljárás során a szilika templát pórusait fenol-formaldehid keverékkel töltötték meg, majd Ar atmoszférában karbonizálták. Az így kapott anyag fajlagos felülete 750 m²/g lett, míg a pórusok átlagos átmérője 62 nm. Xia és munkatársai szénforrásként sztirolt alkalmaztak⁴⁸. Az így kapott mezopórusos szén fajlagos felülete 779 m²/g lett. Látható, hogy ezen anyag szintézisére is számos módszer alapján van lehetőség. Az általunk alkalmazott módszerben acetilén használtunk szénforrásként⁴⁹.

2.3.5. Az SBA-15

Ahogy azt az előző fejezetben is említettük, a rendezett struktúrájú mezopórusos anyagok kutatása az utóbbi 10-15 évben egyre nagyobb figyelmet kap. A legelső ilyen, szervesetlen mezopórusos anyag az MCM-41 volt, melyet a Mobil Oil-nál állítottak elő első alkalommal, hexagonális pórusszerkezetével és nagy felületével sok alkalmazási lehetőséggel kecsegtetett⁵⁰, mint például a katalízis (katalizátorként és/vagy hordozóként) és adszorpció. Fajlagos felülete eléri az 1000 m²/g értéket, pórusmérete 2 nm körüli és nagyfokú rendezettség jellemzi.

Ezen anyagok szerkezetének kialakulására számos elmélet született, melyek közül a folyadékkristályon alapuló mechanizmust a Mobil kutatói javasolták⁵¹. Szerintük a

legfontosabb lépés a szilikátváz kialakulása, amely folyadékkristály mezofázisokon keresztül történik meg (6. ábra). A folyamat során a rúd alakú micellák rendeződnek hexagonális szerkezetbe, vagy a szilikát hozzáadása indítja a rúdszerű micellák hexagonális rendeződését, amivel egyidejűleg megtörténik a szilikát beépülés.



6. ábra Folyadékkristály templát mechanizmus⁵² (LCT)

Davis és munkatársai elmélete szerint a folyadékfázis nem jelenik meg a szintézis során⁵³. Mechanizmusuk szerint a rendezetlenül elhelyezkedő szerves micellák reakcióba lépnek a szilikáttal, és így alakul ki a micellák felületén néhány szilikátréteg, melyek később rendeződnek hexagonális struktúrává. Ezen szilikáttal borított micellák kialakulása helyett Steel és munkatársai úgy gondolják, hogy a felületaktív anyag szilikát templát hozzáadására egy lépésben hexagonális szerkezetté rendeződik⁵⁴. A szilikát rétegek közrefogják a rendezetten elhelyezkedő rúdmicellákat. Öregítés hatására ezek a rétegek összetömörödnek, így kialakul a hexagonális szerkezet. Monnier⁵⁵ és Stucky⁵⁶ javasolták a töltéssűrűség kiegyenlítőds modellt. Az elmélet szerint a szerkezet kialakulása lamelláris fázisra vezethető vissza, ami a különböző töltésű szilika és felületaktív anyag közötti kölcsönhatás miatt alakul ki. A negatív töltéssűrűség csökken, amikor a szilikát kondenzálódni kezd, ami magával vonja azt, hogy a szilikátréteg meggörbül, ezzel kiegyenlítve a töltések közötti különbséget. Ezen folyamat végén kialakul a hexagonális mezostruktúra.

Az SBA-15 szintézisét Zhao és munkatársai hajtották végre először nemionos triblokk kopolimer (Pluronic, poli(etilén-oxid)-poli(propilén-oxid)-poli(etilén-oxid)), mint templát felhasználásával^{57,58}. A szintézis során kapott anyagot egységes pórusméret és nagyfokú hexagonális rendezettség jellemzi. A pórusok mérete és a falvastagság könnyen szabályozható a szintézis hőmérsékletének (308-413 K) és idejének (12-72 óra) változtatásával. Ha emeljük

a hőmérsékletet és a reakcióidőt megnöveljük, akkor ezzel nagyobb pórusokat és vékonyabb falakat kapunk eredményül. Ez a jelenség valószínűleg azzal magyarázható, hogy a kopolimer etilén-oxid blokkjainak hidrofilitása a hőmérséklettel változik, illetve a protonáltság is befolyásolhatja. Ha emeljük a hőmérsékletet, akkor az etilén-oxid egységek hidrophil jellege csökken, ezzel a molekulán belüli hidrofób térfogat megnő, és ez eredményezi a pórusméret csökkenését. Ezen kívül a kopolimer koncentrációja is befolyásolja a kapott anyag szerkezetét. Túl tömény oldat esetén (>6 tf %) szilikagélt, túl híg oldat esetén (<0,5 tf %) pedig amorf szilikátot kapunk. Szilícium forrásként megfelelő lehet a tetraetil-ortoszilikát (TEOS), a tetrametil-ortoszilikát (TMOS), és a tetrapropil-ortoszilikát (TPOS) is. Az alacsony pH beállítására alkalmas lehet a HCl, a HBr, HI, valamint a HNO₃, H₂SO₄, és a H₃PO₄ is. Az egyedüli követelmény, hogy a pH a szilika izoelektromos pontja alatt (pH=2) legyen. A kopolimer összetételének (EO:PO arány) változtatásával lehetőség nyílik az SBA-15 szerkezetének megváltoztatására. Alacsony EO:PO arány esetén a hexagonális szerkezet a kedvezményezett, ezzel szemben a polipropilénoxid csoportok mennyiségét megnövelve köbös szerkezetű mezopórusos szilikátot kapunk. A szintézis mechanizmusára Katiyar és munkatársai javasoltak egy elméletet⁵⁹. Ezek alapján úgy gondolták, hogy a templát megfelelő koncentráció felett rúd micellákat alkot. Szilíciumforrás (TEOS) hatására a szilikát részecskék bevonják a micellákat, így a kapott anyag kristályosodás után kinyerhető. A templát eltávolítására két főbb módszert lehet alkalmazni. A templát eliminálható egyrészt oldószeres kioldással, másrészt levegőben vagy oxigénben történő kiegészítéssel.

2.3.6. A ZnO és Zn-glicerolát

A ZnO igen ígéretes anyaggá vált az utóbbi időkben a nanotechnológia számára. A nagy érdeklődés betudható egyszerű szerkezetének, könnyű előállíthatóságának és előnyös tulajdonságainak. Számos kutatócsoport foglalkozott irányított morfológiával rendelkező ZnO nanorészecskék előállításával. Több csoport is sikeresen állított elő szálas szerkezetű cink oxidot,^{60,61,62} és az általunk alkalmazott egyik módszer is ZnO nanorudak előállítását célozta meg^{63, 64}. Más kutatócsoportok ún. tetrapodokat szintetizáltak^{65,66}.

Katalitikus folyamatokban a ZnO hordozóként és aktív fázisként is szerepelhet. SiO₂ hordozóra felvitt, kisméretű ZnO kristályok eredményesen katalizálják a bioetanol reformációját⁶⁷. A tiszta SiO₂-nak még 673 K hőmérsékleten is elhanyagolható aktivitása volt a reakcióban, a tiszta ZnO ezzel szemben ezen a hőmérsékleten már mutatott katalitikus aktivitást. Az igazán jó katalizátor a mérések alapján a legalább 30 % ZnO-ot tartalmazó SiO₂

volt. Ezen már 573 K fölött elindult a reakció, és 400 °C-on – a ZnO tartalomtól függően – a konverzió elérte az 50-60 %-ot. A ZnO hordozóként történő alkalmazásának egyik példája Agrell és munkatársainak munkája, akik Pd/ZnO katalizátoron vizsgálták a metanol parciális oxidációját⁶⁸. Casanovas és munkatársai szintén Pd tartalmú, ZnO hordozós katalizátort vizsgáltak etanol reformálással, mint tesztreakcióval⁶⁹. A mérések során a Pd/ZnO katalizátorokat Pd/SiO₂-al hasonlították össze, valamint a hordozók önmagukban történő viselkedését is tanulmányozták. Eredményeik szerint a Pd/ZnO rendszer aktívabb, mint a Pd/SiO₂, továbbá egyik hordozónak sincs jelentős aktivitása önmagában a vizsgált reakcióban. Szintén etanol reformálást vizsgáltak Ni/Cu kétfémes katalizátoron ZnO hordozón Homs és munkatársai⁷⁰. Jól látható, hogy a ZnO mind katalizátorhordozóként, mind pedig katalizátorként alkalmazható bizonyos reakciókban, megfelelő körülmények között.

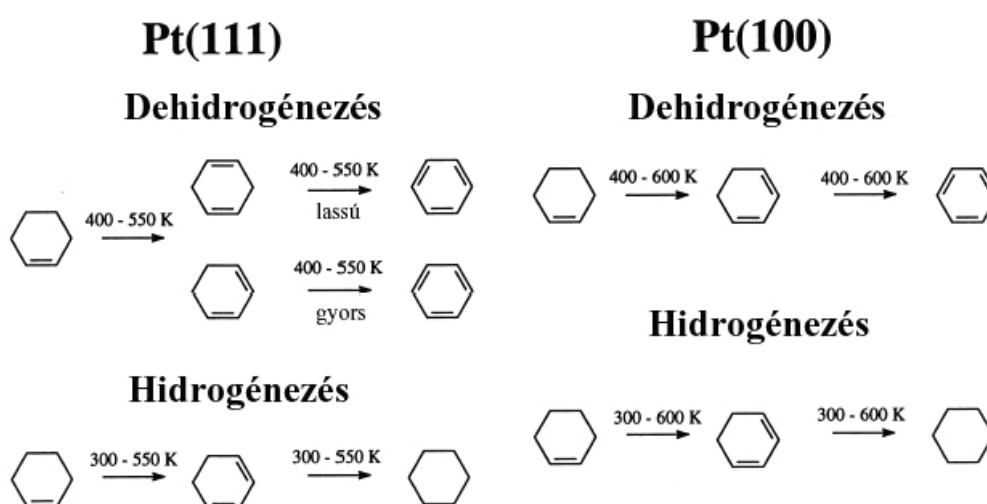
A Zn-glicerolát széleskörű gyakorlati alkalmazását jól illusztrálja a témában született számos szabadalom^{71,72}. Szintézisét Radoslovich és munkatársai 1970-ben publikálták, a vegyület előnyös tulajdonságait több közlemény is tárgyalja^{73,74}. A vegyület kozmetikai és bőrgyógyászati alkalmazását ezek az előnyös tulajdonságok teszik lehetővé. Jó felületfedő sajátsága és bőrön való adhéziója alkalmassá teheti UV-védő krémek készítésére.

2.4. Tesztreakciók

Egy katalizátor vizsgálatánál az egyik legfontosabb dolog a megfelelő tesztreakció, próbamolekula kiválasztása. Lehetőleg egyszerű, jól követhető folyamatot célszerű választani, melynek során könnyen detektálható, egymástól elkülöníthető termékek képződnek. Doktori munkám egyik tesztreakciójának a ciklohexén hidrogénezését/dehidrogénezését, a másíknak pedig az etilén hidrogénezését/dehidrogénezését választottam.

2.4.1. Ciklohexén hidrogénezés/dehidrogénezés

Somorjai és munkatársai SFG (sum frequency generation) vibrációs spektroszkópiával részletesen tanulmányozták a ciklohexén hidrogénezést/dehidrogénezést Pt egykristályok felületén. A felületen nagy mennyiségű hidrogén jelenlétében 403 K alatt főleg az 1,3-ciklohexadién (1,3-CHD) volt megtalálható, ilyen körülmények mellett a hidrogénezés a domináns folyamat. Emelve a hőmérsékletet, 403 K felett már megjelent az 1,4-CHD is, és a dehidrogénezés is lejátszódott a hidrogénezéssel párhuzamosan. Következésképpen a dehidrogénezés lejátszódásában mindkét anyag szerepet kaphat. A vizsgálatok eredményeinek összefoglalásaként a következő mechanizmust javasolták a különböző Pt felületeken történő reakciók lejátszódására (7. ábra)



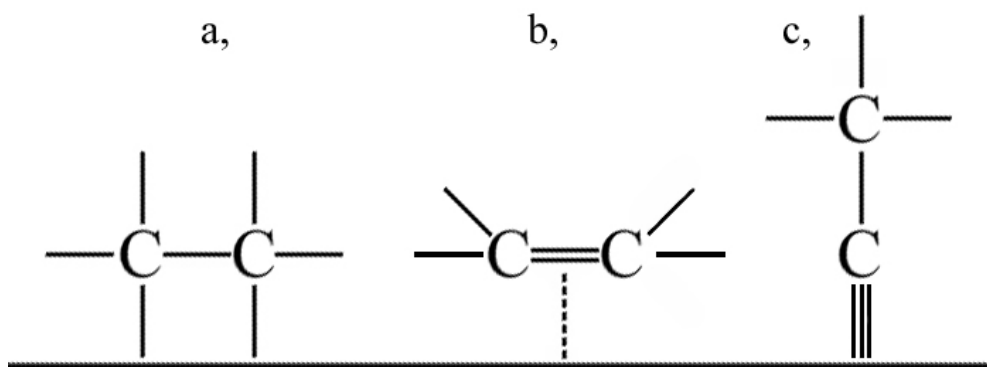
7. ábra A különböző Pt felületeken lejátszódó lehetséges mechanizmusok⁷⁵

Mivel a ciklohexén dehidrogénezése gyorsabban megy végbe Pt(100) felületen mint a Pt(111) felületen, és az 1,4-CHD jelenléte nem nyert bizonyítást, ez alapján joggal feltételezhető, hogy az 1,4-CHD gátolja a további dehidrogéneződést. Valamint a mérések alapján azt találták, hogy 400 K hőmérséklet alatt a domináns reakció a hidrogénezés. 400 K és 600 K közötti hőmérséklet esetén a hidrogénezés a dehidrogénezés párhuzamosan megy végbe, míg 600 K fölötti a dehidrogénezés válik mérvadóvá⁷⁶. A reakció lejátszódásához át kell alakulnia 1,3-CHD-né, és csak azután mehet végbe a további dehidrogéneződés, melynek végterméke a benzol. Jól látható, hogy a ciklohexén hidrogénezés/dehidrogénezés szerkezetérzékeny reakció, ami az 1,4-CHD, mint köztermék jelenlétével magyarázható. Ezt a szerkezetérzékenységet eredményesen ki lehet használni a katalizátorok tervezésénél és vizsgálatánál.

Látható, hogy egy ilyen, viszonylag egyszerű molekula, mint a ciklohexén hidrogénezése is sok lépésen keresztül, sokféleképpen valósulhat meg. Éppen ezért szenteltünk nagy figyelmet a lehetséges végtermékek és átmeneti-termékek, valamint a kiindulási anyag adszorpciójának vizsgálatára.

2.4.2. Etilén hidrogénezés

Az etilén hidrogénezése az előzőekkel szemben nem érzékeny a szerkezetre⁷⁷. Ez azt jelenti, hogy a reakció sebessége nem függ a katalizátorrészcskék szerkezetétől. Az 1930-as években, Horiuti és Polányi javasolták az első mechanizmust az etilén hidrogénezésének leírására⁷⁸. Ezen elmélet szerint az etilén adszorbeálódik a platina felületen, és első lépésként felbomlik az egyik kettős kötés – valószínűleg a π kötés – és kialakul két σ kötés a két szénatom és a fémfelület között. Ez az átmeneti termék a di- σ -etilén, amin keresztül megtörténik a későbbi reakció. UV fotoemissziós spektroszkópiával tanulmányozták az etilén hidrogénezés részlépéseit⁷⁹. Ezen mérések alapján azt találták, hogy 52 K hőmérséklet alatt a fizisorbeált etilén π -formában van jelen, azaz kölcsönhatás alakul ki a két szén közötti π kötés és a fémfelület között. Ha a hőmérsékletet 52 K fölé emeljük, akkor ez a kölcsönhatás megszűnik és kialakul a már említett di- σ forma⁸⁰. Amennyiben a hőmérséklet tovább emelkedik, abban az esetben a di- σ formában lévő etilén dehidrogéneződik, és így kialakul az etilidin forma (MC-CH₃)⁸¹. Ha tovább emeljük a hőmérsékletet, akkor az etilidin is bomlik, grafit prekursor keletkezése közben⁸². E három megjelenési forma látható a **8. ábrán**.



8. ábra Az etilén megjelenési formái fémfelületen

a, di- σ -forma; b, π -forma; c, etilidin

Az etilidin az eddigi kutatások szerint nem vesz részt a reakcióban, nem tekinthető a hidrogénezés köztitermékének. Ezt először Davis és munkatársai mutatták ki ^{14}C izotópjelzéssel⁸³. A továbbiakban Beebe és Yates *in situ* IR spektroszkópiát alkalmazva kimutatták, hogy a reakciósebesség hasonló volt a Pd/Al₂O₃ katalizátoron mért értékhez, ahol mindegy volt, hogy a felület borított volt e etilidinnel vagy sem⁸⁴. Ez az eredmény is megerősítette azt a feltételezést, hogy az etilidin forma nem vesz részt tevékenyen a reakcióban. A π -forma és a di- σ forma szerepét maghatározandó, Mohsin és munkatársai transzmissziós IR spektroszkópiát alkalmaztak⁸⁵. A mérések alapján mindkét megjelenési forma képes etánná hidrogéneződni. Ezen kívül kimutatták, hogy csak a di- σ forma képes átalakulni etilidinné abban az esetben, ha nincs jelen hidrogén és emeljük a hőmérsékletet, valamint, hogy mind a di- σ , mind pedig a π -forma sokkal gyorsabban reagál hidrogénnel, és alakul át etánná, mint az etilidin.

Az etilén Pt-felületen történő adszorpcióját több kutatócsoport is vizsgálta. Berlovitz és munkatársai például mind H₂ jelenlétében, mind pedig H₂ jelenléte nélkül is tanulmányozták az etilén adszorpcióját⁸⁶. A tapasztalt különbségeket azzal magyarázták, hogy hidrogén jelenlétében az etilén sokkal gyengébben kötődik a felülethez. Abban az esetben ha nincs jelen hidrogén, az etilén-fém kölcsönhatás jóval erősebb. A dehidrogénezési folyamat során első lépésben etilidin képződik, majd folyamatos H-vesztés során visszamarad a szén a felületen. Az erősebb etilidin-fém kölcsönhatás azzal magyarázható, hogy ebben az esetben egy etilidin molekula három fématommal áll kölcsönhatásban. Mindez azt sugallja, hogy a hidrogénezési folyamattal szemben a dehidrogénezés során az etilidin forma is szerepet kap. Valószínűleg ezzel magyarázható, hogy acetilént, mint dehidrogénezés során keletkezett terméket csak igen magas hőmérsékleten lehet megfigyelni. A jellemző tapasztalat az, hogy a

hőmérsékletet egy bizonyos határig emelve az hidrogénezés visszaszorul, mert a képződő etán gyorsan dehidrogéneződik. A méréseink során mi is ezt tapasztaltuk.

2.5. Az adszorpció, és szerepe a katalízisben

Egy heterogén reakció öt fő lépésen keresztül játszódik le. Az első lépés a reagáló anyagok adszorpciója a hordozó felületén. Ezt követi a diffúzió a katalitikusan aktív centrumig. Harmadik lépésként bekövetkezik a kémiai reakció. A folytatásban az aktív centrum diffúzió útján felszabadul. Majd végezetül a termék(ek) deszorbeálódnak a felületről. Általában az adszorpció, a deszorpció, és a kémiai reakció sebessége között a következő összefüggés áll fent:

$$V_A, V_D \ll V_R \quad \text{vagy} \quad V_A, V_D \gg V_R \qquad \text{1. egyenlet}$$

Ahogy az a **1. egyenlet** alapján látható, az adszorpció és a deszorpció vagy sokkal lassabb, mint maga a kémiai folyamat, vagy sokkal gyorsabb. Mindezek miatt szükséges lehet az alkalmazott katalizátorhordozókon történő adszorpció vizsgálata a különböző kiindulási anyag(ok)ra, illetve a termékekre vonatkozólag. Maga az adszorpció történhet magán a fémfelületen, és a hordozón is. Ezen folyamatok modellezésével és elméleti kémiai megközelítésével jól kiegészíthetjük az gyakorlati mérések által kapott eredményeket. Saeys és munkatársai sűrűség-funkcionál elmélet (DFT, Density Funcional Theory) segítségével tanulmányozták a Pt(111) felületen történő ciklohexén, ciklohexán, valamint az 1,3-CHD és az 1,4-CHD adszorpcióját⁸⁷. A diénekre kapott, három lehetséges adszorpciós modell által meghatározott adszorpciós energiák nagyon közel vannak egymáshoz. Ez a molekulák hasonló szerkezetéből következik. A ciklohexán és a ciklohexén esetében már hat, különböző adszorpciós modellt kaptak eredményül, melyek energiái szintén közel vannak egymáshoz, mely ez esetben is a hasonló szerkezettel magyarázható. Ahogy azt később látni fogjuk, a mi mérési eredményeink is hasonló tendenciát mutatnak a molekulák hasonlóságából adódó, eredményeket illetően⁸⁸.

3. Célkitűzések

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

Első részfeladatként részletes tanulmányoztuk valamennyi gyűrűs C_6 szénhidrogén adszorpcióját szén alapú és szilikát alapú mezopórusos hordozókon. Ezután a hordozókra előre tervezett szerkezetű Pt és Rh nanorészecskéket vittünk, hogy feltérképezhessük az így kapható katalizátorok viselkedésének különbségeit.

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

4. Kísérleti rész

4.1. Felhasznált anyagok

Adszorbeátumok:

- benzol (99 % GC, Aldrich)
- ciklohexén (99 %, Aldrich)
- ciklohexán (99+ %, Aldrich)
- 1,3-ciklohexadién (1,3-CHD, 97 % GC, Aldrich)
- 1,4-ciklohexadién (1,4 CHD, 98 % GC, Aldrich)

Modellreakcióhoz felhasznált anyagok:

- ciklohexén (99 %, Aldrich)
- etilén (99,5 %, Messer)

Katalizátorkészítéshez felhasznált vegyületek:

- RhCl_3 (Aldrich)
- K_2PtCl_4 (Aldrich)
- Ni-acetil-acetonát (Aldrich)
- $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ (Aldrich)
- Poli-vinil-pirrolidon (PVP) (M= 40000 Aldrich)
- etilén-glikol (Molar)
- etil alkohol (99,5 % Reanal)

SBA-15 szintézishez felhasznált anyagok:

- Pluronic P-10400 (BASF)
- cc. HCl (37 %, Molar)
- desztillált víz
- tetraetil-ortoszilikát (Aldrich)

Mezopórusos szén szintéziséhez felhasznált anyagok:

- Ludox® SM30
- Ludox® AS40
- Ludox® HS40
- acetilén (98,0 %, Messer)
- HF (38 %, Molar)

A katalitikus rendszer működtetéséhez alkalmazott gázok:

- oxigén (99,5 %, Messer)
- nitrogén (99,95 %, Messer)
- hidrogén (99,5 %, Messer)

4.2. Katalizátorok előállítása

Pt nanorészecskék előállítása

10 mg PVP-t (poli-vinil-pirrolidon) adtunk 40 cm³ etilén-glikolhoz, majd az így készült oldatot 5 percig szonikáltattuk (Hielscher típusú ultrahangos szonikátorral). Ezt követően szobahőmérsékleten 100 mg K₂PtCl₄ és 1 cm³ desztillált víz oldatát adtuk az elegyhez cseppenként adagolva. A Pt-oldat adagolását követően megszüntettük a szonikálást. Az így képződött Pt-szol utókezelés nélkül, szobahőmérsékleten történő tárolás során is stabilnak mutatkozott.

Rh nanorészecskék előállítása

Első lépésként 10 mg RhCl₃-ot oldottunk 1 cm³ desztillált vízben. Az így kapott oldatot egy percen keresztül, lassan csepegtettük a már előzetesen elkészült másik oldathoz, mely 53 mg PVP-ből és 40 cm³ etilén-glikolból állt. Az adagolás során az etilén-glikolos oldat hőmérséklete 463 K volt. Folyamatos keverés és 1 órás forralás után újabb Rh adagolás következett, amely során 100 mg RhCl₃-ot oldottunk 1 cm³ desztillált vízben. Az így elkészített oldatot nagyon lassan, 10 perc alatt, csepegtetve adtuk a forrásban lévő oldathoz.

Az adagolás befejezése után a reakcióelegyet további 1 órán át kevertettük a már említett hőmérsékleten.

SBA-15 előállítása

Az SBA-15 szintézisénel az irodalomban található módszert alkalmaztuk⁵⁷. Szerkezetkialakító adalékunk a Pluronic P-10400 volt. Ennek 16 g-ját 600 g 1,6 mol/dm³ koncentrációjú HCl oldatban 308 K-en feloldottuk, majd állandó keverés közben 24,8 g tetraetil-ortoszilikátot adtunk hozzá. Az oldatot 24 órán át 308 K-en kevertettük, majd a kapott gél autoklávba tettük és 363 K-en 24 órán át kristályosítottuk. Ezután az anyagot szűrtük, semlegesre mostuk, végül levegőn 363 K-en szárítottuk. A templát anyag eltávolítása a pórusokból kalcinálással történt. Ehhez az SBA-15-öt kvarccsónakba, majd a csónakokat kvarcreaktorba helyeztük, és N₂ atmoszférában (100 cm³/perc áramlási sebességet alkalmazva) 2 K/perc felfűtési sebességgel 773 K-re fűtöttük, majd ezen a hőmérsékleten O₂ atmoszférában (ez esetben is 100 cm³/perc áramlási sebességet alkalmazva) 2 óráig kezeltük.

Pt/SBA-15 és Rh/SBA-15 előállítása

Számított mennyiségű Pt és Rh szuszpenziót adtunk 50 cm³ vízmentes etil-alkoholhoz, majd szonikálás közben az előzőleg szintetizált és kalcinált SBA-15-öt szobahőmérsékleten hozzáadtuk az elegyhez. 10 perc szonikálás után az így nyert szuszpenziót 1 órán át kevertettük, majd 368 K-en 24 órán át szárítottuk. A kapott katalizátorok 1 tömeg% fémtartalmúak lettek.

Mezopórusos szén (CMH) előállítása

A nagy felületű, mezopórusos szén előállítása két fő lépésből állt. Elsőként a templátként használt szilika felületére létrehoztuk a szénréteget, majd ezt követően a szilikát kioldottuk miáltal kialakult a pórusos szerkezet. Háromféle különböző részecskeméretű kolloidális szilikát (Ludox[®] SM30 – 5-8 nm; Ludox[®] AS40 – 13-20 nm; és Ludox[®] HS40 – 8-11 nm) használtunk templátként. Szénforrásként nitrogénnel hígított acetilént alkalmaztunk. A kolloidális szilikát rotációs vákuumbepárlóban 363-423 K közötti hőmérsékleten bepároltuk, ezzel egy szilárd anyagot kaptunk, ami a tulajdonképpeni templát volt. Ezt 423 K-en levegőn szárítottuk. Adott mennyiséget ebből a szilárd szilikából kvarccsónakba mértünk, amit kvarc

csőreaktorba helyeztük. $300 \text{ cm}^3/\text{min}$ N_2 árammal öblítettük a rendszert 10 percig az oxigén eltávolítása céljából, majd $60 \text{ cm}^3/\text{min}$ acetilént adagoltunk a reaktorba a nitrogén mellé. Maga a reakció 1 órán át tartott 1170 K hőmérsékleten. A folyamat végeztével a reaktort szobahőmérsékletre hűtöttük. A szilika templát eltávolítása 38 %-os HF oldattal történt 12 órán át, majd desztillált vizes mosás után levegőn 353 K hőmérsékleten szárítottuk a visszamaradt anyagot.

Rh/CMH és Pt/CMH előállítása

A Rh tartalmú CMH hordozós katalizátor előállítása nem különbözött lényegesen az előbb ismertetett módszertől. 35 cm^3 SM30 szilika és 1 cm^3 $5,5 \text{ mg}/\text{cm}^3$ koncentrációjú Rh nanorészecske szuszpenzió elegyét bepároltuk, majd a további lépések a fentebb ismertetett módon történtek. A Pt tartalmú minta előállítása is hasonlóképpen zajlott, azzal a különbséggel, hogy ebben az esetben az SM30 szilikához 40 cm^3 $1,3 \text{ g}/\text{dm}^3$ koncentrációjú $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ oldatot adtunk.

Szén nanocsövek előállítása

Az általunk használt szén nanocsöveket a tanszéken állították elő CCVD eljárással, kétfémes vas-kobalt katalizátor felhasználásával. $30 \text{ cm}^3/\text{min}$ acetilén és $270 \text{ cm}^3/\text{min}$ N_2 elegyét vezettek be a reaktorba 973 K hőmérsékleten. Katalizátorként Al_2O_3 hordozóra felvitt 2,5 % kobalt(II)-acetát és 2,5 % vas(II)-acetát keverékkatalizátort alkalmaztak. A 30 perces reakciót követően a képződött terméket NaOH oldattal tisztították az alumina hordozó eltávolítása érdekében, majd desztillált vizes mosás után szárították. A képződő amorf szenet oxidatív kezeléssel távolították el, majd a semlegesre mosott terméket levegőn szárították.

A tört szén nanocső előállításához az előzetesen a fent említett módszerrel szintetizált nanocsöveket golyós malomban örölték 12 órán át levegő atmoszférában.

Szénhordozóra felvitt Ni tartalmú katalizátorok előállítása

A Ni részecskék felvitelét a különböző hordozókra (szén nanocső, tört szén nanocső, aktív szén, és grafit) számított mennyiségű Ni-acetil-acetonát felhasználásával végeztük el. Benzolban történő oldás után a megfelelő mennyiségű hordozó hozzáadásával szuszpenziót hoztunk létre, majd szonikáltuk és kevertük azt. Az oldószer elpárolgása után a visszamaradt

anyagot 378 K-en szárítottuk, majd 2 órán át kalcináltuk levegőben 458 K-en, végül 653K-en 1 órán át. Az így kapott mintákat 623 K-en redukáltuk hidrogén atmoszférában 1 órán át.

4.3. Vizsgálati módszerek

Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM)

Az előállított anyagokat transzmissziós elektronmikroszkóppal vizsgáltuk. Elsősorban a hordozók és a nanorészecskék morfológiájának meghatározása volt a módszer célja, másrészt pedig a nanorészecskék méretének meghatározását is TEM-mel végeztük. A mintákat Cu-rostélyra vittük fel cseppentős technikával. A mintákról készült képeket egy Philips CM10 típusú, 100 kV-os gyorsítófeszültséggel dolgozó készülékkel vettük fel.

Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM)

A pásztázó elektronmikroszkópot főleg a ZnO/Zn-glicerolát rendszer vizsgálatára alkalmaztuk. Az általunk használt készülék egy Hitachi S-4700 típusú, hideg katódos téremissziós pásztázó elektronmikroszkóp volt. A mintákat kétoldalú, szén bevonatú ragasztószalagra vittük fel, melyet előzőleg egy alumínium mintatartón helyeztünk el. A minták töltődését elkerülendő, felületüket Ar^+ plazmával működő *sputter coater* (plazma-porlasztásos bevonást alkalmazva) készülékben 2-4 nm vastag arany-platina réteggel vontuk be.

Röntgendiffrakciós vizsgálatok (XRD)

A röntgendiffrakciós vizsgálatok egy Rigaku Miniflex II típusú röntgendiffraktométer segítségével történtek, a Cu K_{α} hullámhosszán 3-80 2Θ fok között. A kiértékelés során egyrészt az adatbázisban található standardok diffraktogramjával hasonlítottuk össze a szilárd anyagok adatait, másrészt a szintézisben résztvevő anyagok vizsgálatával állapítottuk meg, hogy vajon végbement-e a reakció.

Fajlagos felület meghatározás nitrogén adszorpcióval

A nitrogén adszorpciós vizsgálatokat *Quantachrome Nova 2000* típusú automata adszorpciós készülékkel végeztük. Első lépésként a mintákat 423 K-en 1 órán át vákuumban előkezeltek, majd a N₂ adszorpciós izotermákat a cseppfolyós nitrogén hőmérsékletén (77 K) vettük fel. A kapott izotermák kiértékelését *NovaWin* program segítségével végeztük. A fajlagos felület meghatározása (az adszorpciós izoterma 0,1-0,3 relatív nyomás tartományát figyelembe véve) a BET-módszer szerint történt.

Infravörös spektroszkópia (IR)

Az FTIR vizsgálatokat KBr-os pasztillával vettük fel, KBr háttérkorrekció mellett egy Bruker Vertex 70 típusú készülékkel. A méréseket szobahőmérsékleten végeztük el, 4000-600 cm⁻¹ hullámszám tartományban, 4 cm⁻¹ felbontás és 16 s⁻¹ scannelési sebesség mellett.

Termo-gravimetriás vizsgálatok (TG)

A termogravimetriás vizsgálatokat egy Setaram Labsys típusú berendezéssel végeztük, különböző atmoszférában (N₂ vagy O₂, 30 cm³/perc), 10 K/perc felfűtési sebesség mellett.

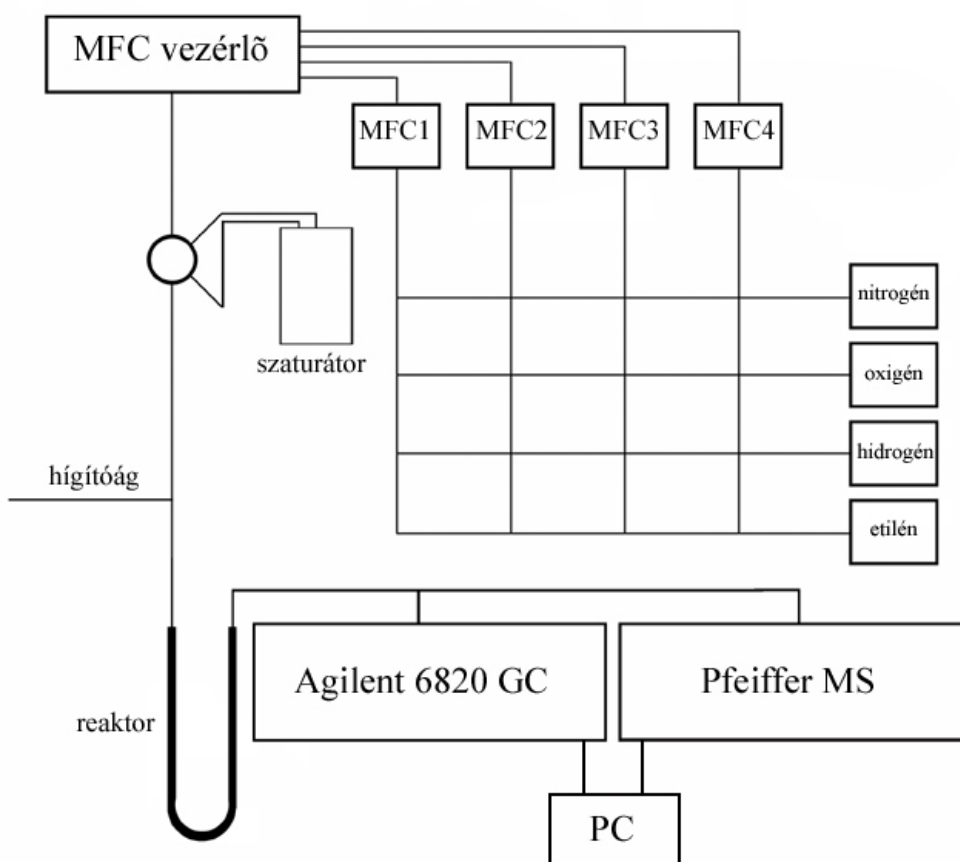
Gázkromatográfiás és tömegspektrometriás vizsgálatok (GC, MS)

A katalitikus tesztreakciók *in situ* monitorozását egy Agilent 6820 típusú gázkromatográfjal és egy Pfeiffer Prisma típusú tömegspektrométerrel oldottuk meg. A teljes katalizátor-tesztelő rendszer főbb alkotóelemei a következők voltak:

- tömegáram-szabályzók (MFC)
- MFC vezérlőegység
- reaktor a csatlakozásokkal
- hőmérséklet-szabályozók
- maga a számítógép, melyről az irányítás és adatgyűjtés történt

A tömegáram-szabályzók közvetlenül a gázpalackokra voltak csatlakoztatva 1/8 inch átmérőjű csövekkel. A maximális bemeneti nyomás 5 bar volt, a kimeneti oldalon pedig 1 bar.

Reaktorunk egy üvegből készült, „U” alakban meghajlított cső volt, belső átmérője a katalizátor ágy magasságában 8 mm, a katalizátort egy pórusos üvegfritt tartotta. Az anyagkihordás, és a GC elszennyeződésének megakadályozása érdekében a reaktor kimeneti ágában üveggyapot tömitést helyeztünk el. Ez nem zavarta a gázok áramlását, de visszatartotta az esetlegesen kiáramló finom eloszlású anyagszemcséket. A teljes rendszert nyomásbiztos Swagelok® elemekből állítottuk össze. A rendszer sematikus felépítése látható a **9. ábrán**.



9. ábra Az alkalmazott rendszer felépítése

Az MFC vezérlőegységet közvetlenül a panelről (MFC vezérlő), vagy közvetve a számítógépről is tudtuk vezérelni. Mivel a tömegáram-szabályzókat (MFC) gyárilag nitrogénre hitelesítették, ezért azokon az ágakon, ahol nem csak nitrogént alkalmaztunk, szükségessé vált a kalibrálás. Ennek során egy buborékos áramlásmérővel több alkalommal (legalább háromszor) véletlenszerűen beállított áramlási sebességek mellett megmértük a valós áramlási sebességeket, és ezek függvényében ábrázoltuk az elméleti, beállított értéket. Az így kapott egyenes meredekségének és tengelymetszetének értékét a DAQFactory

programba beágyazva sikerült mindegyik gázáramra és tömegáram-szabályzóra pontos kalibrációt kapni. A gázkromatográf és a tömegspektrométer saját vezérlő programokkal rendelkezett.

A tömegspektrométerben elektron ionizációval hoztuk létre a fragmenteket, majd ezeket a quadropol analizátor segítségével detektáltuk különböző tömegszámaik alapján. A vákuumkamrában az evakuált teret egy rotációs elővákuum-pumpa és egy turbomolekuláris pumpa biztosította. Mérés közben a vákuumkamrában a nyomás 2×10^{-7} mbar, a kamra hőmérséklete 323 K, az elektron ionizáció gerjesztési energiája pedig 1800 eV volt. A mérés során a következő tömegszámokat monitoroztuk: 2, 14, 16, 18, 28, 32, 44, 56 (ciklohexán), 67 (ciklohexén), 78 (benzol), 79 (1,3-CHD és 1,4-CHD). A tömegspektrométer mintavételezési (scannelési) sebessége 10 perc^{-1} volt.

A gázkromatográfban egy GS-Gaspro (l=60 m, d=0,32 mm, állófázis vastagsága: 0,25 μm , elméleti tányérszám 3710/m) típusú kolonna végezte a komponensek elválasztását. A kolonnatér hőmérséklete a C6 szénhidrogének elválasztásakor 493 K volt, míg az etilénnel végzet kísérletek során 363 K. A betáplálás hőmérséklete egységesen 473 K volt. A detektálás lángionizációs detektorral (FID) történt, melynek hőmérséklete 573 K volt mind a két esetben. A mintavétel a reaktor kilépési pontján manuálisan történt, egyenlő időközökkel, egy a gázútba épített 6-utas mintavevő csap segítségével. A bejuttatott minta mennyisége 250 μl volt.

A mérések előtt a katalizátorokat aktiválni kellett. Ez több lépésből állt, és az egyes katalizátortípusoktól függően más és más volt az eljárás. A részletes ismertetést a megfelelő fejezetben tárgyaljuk.

Ciklohexén hidrogénezés

A ciklohexén bevezetése a rendszerbe egy üvegből készült folyadékszaturátoron keresztül történt. A reakcióhoz használt hidrogént adott áramlási sebességgel keresztülbuborékolt a ciklohexéneken, és a szaturátorból kilépő gázelegy már ciklohexént és hidrogént is tartalmazott. A kettő arányát a szaturátor hőmérsékletének változtatásával tudtuk szabályozni, miközben a hidrogén áramlási sebességét változatlanul hagytuk, így nem változott a tartózkodási idő a reaktorban. A szaturátor kimenő ágát elektromosan fűtöttük, így akadályozva meg a kilépő gázelegyből a ciklohexén kondenzálását.

Etilén hidrogénezés

Az etilént a reakciókhoz a kereskedelemben kapható palackból (99,5 %) nyertük, egy külön tömegáram-szabályzóra csatlakoztatva. A többi paraméter megegyezett a fent említettekkel.

Adszorpciós mérések

Az adszorpciós méréseket egy manuális volumetrikus adszorpciós rendszerrel hajtottuk végre. A rendszer állt a rotációs pumpából, amely biztosította a vákuumot, a nyomásmérőből, a mintatartókból (egyikben az adott mennyiségű szilárd adszorbens, másikon az adszorbeátum telített gőze) és az ezeket összekötő csőrendszerből. A holtterfogat meghatározása He gázzal történt.

A mérések előtt a vizsgált adszorbenseket (50 mg minta, minden esetben) vákuumban, 773 K-en aktiváltuk 1 órán keresztül, vákuumban. Miután szobahőmérsékletre hűtöttük az adszorbent, folyadék termosztáttal hőmérsékletét az adott kísérlethez kívánt értékre állítottuk. Ezt követően kis lépésekben juttattuk a vizsgálni kívánt anyag gőzét az adszorpciós térbe és az egyensúly beállta után feljegyeztük a nyomásváltozást. Ezt addig folytattuk, amíg el nem értük a szerves anyag adott hőmérsékletre érvényes gőznyomását. Az adszorbens tömegéből és a nyomásértékekből meghatároztuk, hogy adott hőmérsékleten hogyan változik az adszorbens egységnyi tömegére vonatkoztatott adszorpciós képessége a relatív nyomás függvényében.

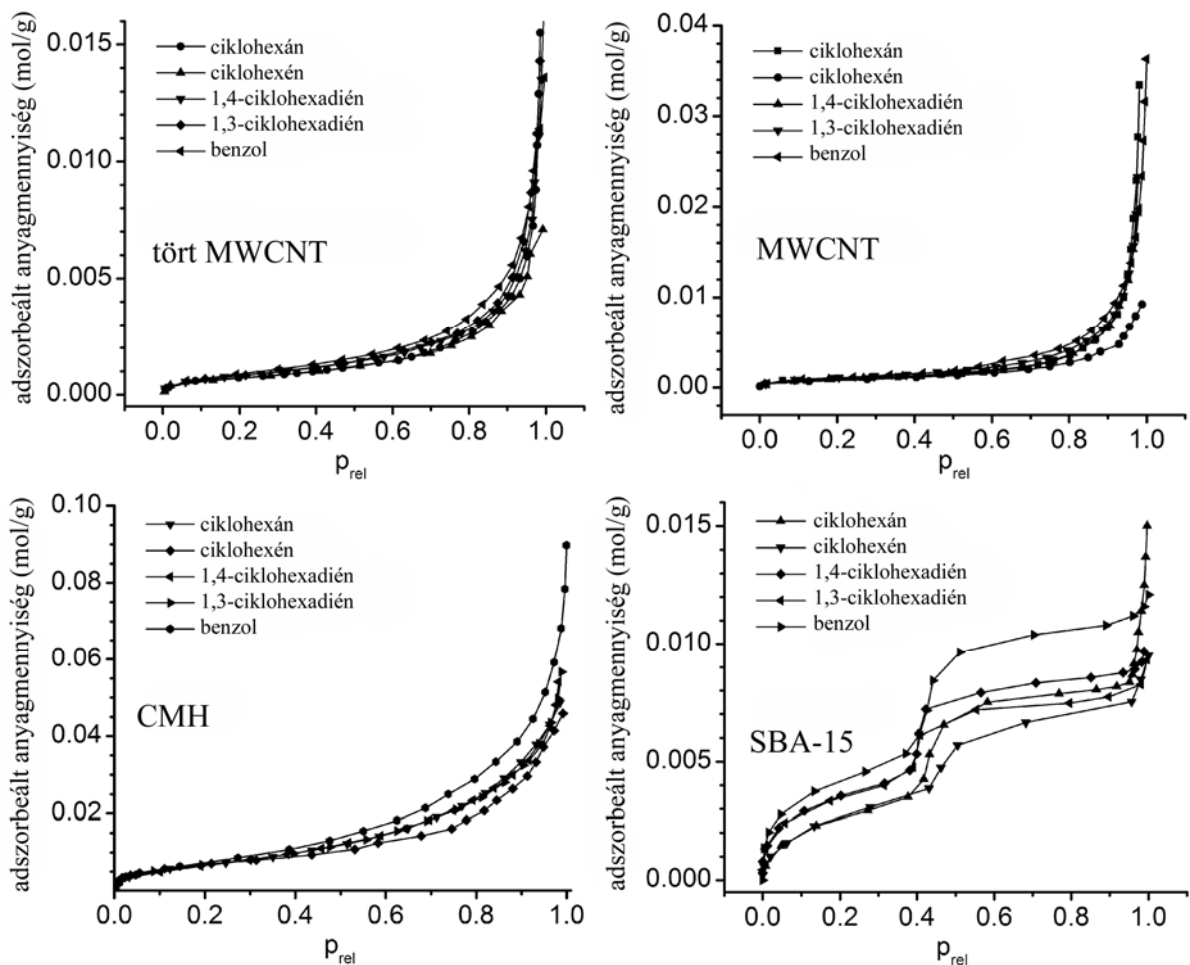
5. Eredmények és értékelésük

Jelen fejezetben először ismertetjük az adszorpciós mérések eredményeit, majd a katalizátorok vizsgálatából nyert következtetések kerülnek sorra.

5.1. A C6 szénhidrogének adszorpciójának vizsgálata

Katalizátorhordozóként általában nagy fajlagos felületű anyagokat választanak. Ha túl kicsi a felület, akkor a felületi reakció lejátszódásának kicsi az esélye, ha viszont túl nagy, akkor túl sok időt tölt a reaktáns a felületen, ezáltal megnő a mellékreakciók lejátszódásának esélye. Ezért döntöttünk úgy, hogy megvizsgáljuk az általunk alkalmazott hordozók adszorpciós tulajdonságait a ciklohexén hidrogénezésben/dehidrogénezésben előforduló anyagokra vonatkozóan. Az adszorpciós mérések során vizsgáltuk a benzol, ciklohexén, ciklohexán, az 1,3-ciklohexadién és az 1,4-ciklohexadién adszorpcióját a különböző katalizátorhordozókon (SBA-15, mezopórusos szén, MWCNT, tört MWCNT).

Az első lépésben meghatároztuk az adszorbeált anyagmennyiségeket a relatív nyomás függvényében; a különböző adszorbensekre és adszorbeátumokra kimért görbéket a **10. ábra** mutatja.



10 ábra A különböző adszorbenseken mért adszorpciós izotermák

Az SBA-15 esetén jól megfigyelhető a kapilláris kondenzáció jelensége, ami a mezopórusos anyagokra jellemző adszorpciós sajátosság. Összehasonlítva az eredeti többfalú szén nanocső mintát a tört nanocső mintával látható, hogy a tört nanocsövek esetén – valószínűleg az amorf szén jelenléte miatt – kisebb adszorbeált anyagmennyiséget mértünk. Jól látható, hogy a mezopórusos szén esetén kaptuk a legnagyobb adszorbeált anyagmennyiségeket, ami a nagy fajlagos felületnek köszönhető. Mindazonáltal az is szembetűnhet, hogy ebben az esetben nem tapasztaltuk a mezopórusos anyagokra jellemző kapilláris kondenzáció jelenségét. Erre valószínűleg az a magyarázat, hogy a mezopórusok mellett nagyszámú mikropórus is található a mintában.

A $0 < p_{rel} < 0,3$ tartományban a II. és IV. típusú izotermára is jól értelmezhető a kísérleti Freundlich-izoterma egyenlete (**2. egyenlet**):

$$Q = K_f \cdot p_{rel}^n \quad \text{2. egyenlet,}$$

ahol Q jelenti az adszorbeált anyagmennyiséget tömegegységre vonatkoztatva (mol/g), K_f a proporcionális együttható (dimenziója szintén mol/g), a p_{rel} a relatív nyomás, n pedig az adszorpció kitevője. A Freundlich-izoterma jól alkalmazható illékony szerves anyagok adszorpciójának leírására szénalapú adszorbenseken⁸⁹, de könnyű szénhidrogének SBA-15-ön történő adszorpciójának jellemzésére is alkalmazható⁹⁰. A Freundlich-izotermából számolt paraméterek láthatóak az **1. táblázatban**.

1. táblázat A Freundlich-izotermából számolt paraméterek

Adszorbens	A_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Adszorbátum	K_f		n	
tört MWCNT	146	Ciklohexán	1,20	$\pm 0,05$	0,309	$\pm 0,022$
		Ciklohexén	1,25	$\pm 0,09$	0,347	$\pm 0,060$
		1,4-ciklohexadién	1,48	$\pm 0,06$	0,351	$\pm 0,023$
		1,3-ciklohexadién	1,46	$\pm 0,04$	0,356	$\pm 0,016$
		Benzol	1,70	$\pm 0,08$	0,391	$\pm 0,025$
MWCNT	193	Ciklohexán	1,61	$\pm 0,15$	0,332	$\pm 0,051$
		Ciklohexén	1,68	$\pm 0,16$	0,385	$\pm 0,076$
		1,4- ciklohexadién	1,93	$\pm 0,15$	0,423	$\pm 0,056$
		1,3- ciklohexadién	2,40	$\pm 0,16$	0,461	$\pm 0,057$
		Benzol	2,41	$\pm 0,14$	0,474	$\pm 0,050$
MPC	1630	Ciklohexán	11,12	$\pm 0,23$	0,305	$\pm 0,009$
		Ciklohexén	11,47	$\pm 0,33$	0,310	$\pm 0,012$
		1,4- ciklohexadién	12,29	$\pm 0,83$	0,375	$\pm 0,017$
		1,3- ciklohexadién	11,70	$\pm 0,22$	0,339	$\pm 0,007$
		Benzol	15,55	$\pm 0,48$	0,456	$\pm 0,015$
SBA-15	693	Ciklohexán	5,13	$\pm 0,19$	0,421	$\pm 0,019$
		Ciklohexén	5,28	$\pm 0,16$	0,424	$\pm 0,014$
		1,4- ciklohexadién	5,86	$\pm 0,26$	0,311	$\pm 0,014$
		1,3- ciklohexadién	5,60	$\pm 0,40$	0,295	$\pm 0,008$
		Benzol	6,71	$\pm 0,46$	0,289	$\pm 0,026$

A K_f arányossági együttható értéke meghatározza az adszorpció számára hozzáférhető aktív helyek számát, így ez nagyjából arányos a fajlagos felületek értékeivel. A másik érdekesség, ami megfigyelhető, hogy a K_f értéke függ a C6 gyűrű telítettségétől is. Jól látható,

hogy azonos adszorbensen belül a benzolhoz tartozó K_f érték a legnagyobb. Ez az eredmény azt sugallja, hogy az adszorbens aktív helyeinek száma függhet magától az adszorbeálódó molekulától is. Az n paraméter értéke megmutatja a kölcsönhatás erősségét az adszorbens és az adszorbeátum között. Az **1. táblázatban** látható, hogy n értéke az szénalapú adszorbensek esetén az aromás jelleg növekedésével szintén nő. Egy lehetséges magyarázat a jelenségre, hogy a kevésbé telített molekulák jobban tudnak rendeződni a felszínen. Másrészt viszont néhány érv ez ellen szól. Nevezetesen: (i) a Freundlich-izoterma a $p_{rel}<0,3$ szakaszra lett alkalmazva, ahol a *stacking* kölcsönhatás sokkal kifejezettebb nagy felületi borítottság esetén, (ii) az SBA-15-ön történő adszorpció esetén pont az előbbi jelenség fordítottja figyelhető meg. Itt erősebb kölcsönhatás figyelhető meg a teljesen telített ciklohexán és a hordozó között, és n értéke erősen csökken, miközben az aromás jelleg nő. Éppen ezért a *stacking* kölcsönhatással nem jellemezhető jelen esetben a Freundlich-izoterma n paraméterének viselkedése.

Ezt követően a 6-31G bázist alkalmazva meghatároztuk az adszorbeátumok legfontosabb QSAR paramétereit (quantitative structure activity relationship – kvantitatív szerkezet-hatás összefüggés). Ezek a paraméterek láthatóak a **2. táblázatban**.

2. táblázat

	Felület (Å ²)	Térfogat (Å ³)	D* (Å ³)	Tömeg (amu)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Gap (eV)
Ciklohexán	259,75	375,76	11,01	84,16	-11,533	6,175	17,708
Ciklohexén	256,14	361,37	10,82	82,15	-9,235	5,323	14,558
1,4-ciklohexadién	250,18	347,33	10,63	80,13	-8,989	5,192	14,181
1,3-ciklohexadién	247,32	346,25	10,63	80,13	-8,136	3,730	11,866
Benzol	239,18	328,11	10,43	78,11	-8,997	4,074	13,071

*D: polarizálhatóság

A paraméterek közül négy (felszín, térfogat, polarizálhatóság és molekulatömeg) méretfüggő, míg a maradék három (HOMO – legnagyobb energiájú betöltött molekulapálya, LUMO – legkisebb energiájú betöltetlen molekulapálya, Gap – tiltottsáv szélesség) nem. A klaszter analízis elvégzése után látható, hogy a számítások szerint a két dién a leginkább hasonló molekula, ahogy ezt a szerkezetükből várható is volt. A ciklohexén és a ciklohexán is sokban hasonlítanak egymáshoz, és a diénekhez. A legnagyobb eltérés természetesen a benzol

esetében tapasztalható, mint az egyedüli aromás molekula. Jól látható, hogy ezekkel a QSAR paraméterekkel jól leírhatóak a vizsgált szénhidrogén molekulák. Ezt a feltételezést erősítik a $p_{rel}=0$ értékre extrapolált adszorpciós kapacitások értékei is. A parciális legkisebb négyzetek módszerét alkalmazva (PLS – partial least squares) meghatároztuk az adszorpciós kapacitások elméleti értékeit. Ezek után a következő megállapításokra jutottunk: (i) két QSAR paraméter elegendő ahhoz, hogy nagyjából leírjuk az adszorpció jelenségét abban az esetben, ha a PLS módszerrel kapott és a mért kapacitások megegyeznek. (ii) de a PLS módszer nem tudja visszaadni azokat a különbségeket, melyek az eltérő szénhidrogének adszorpciójához tapasztalhatóak. Éppen ezért mind a 7 QSAR paraméterre szükség van.

Bevezettük a Pearson korrelációs együtthatót (P_r) ami megmutatja, hogy milyen erős lineáris összefüggés van egy adatsorok között. Minél közelebb van P_r értéke egyhez, annál nagyobb a valószínűsége a lineáris kapcsolat meglétének az adatsorok között. Azért, hogy felfedjük ezeket az összefüggéseket az adszorpciós tulajdonságok és a Freundlich-izoterma paramétere között, a Pearson korrelációs együtthatók értékeit a **3. táblázatba** foglaltuk.

3. táblázat A Pearson korrelációs együtthatók a Freundlich-izoterma paramétere és a QSAR faktorok között

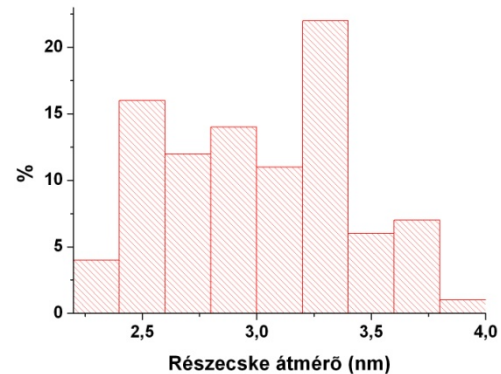
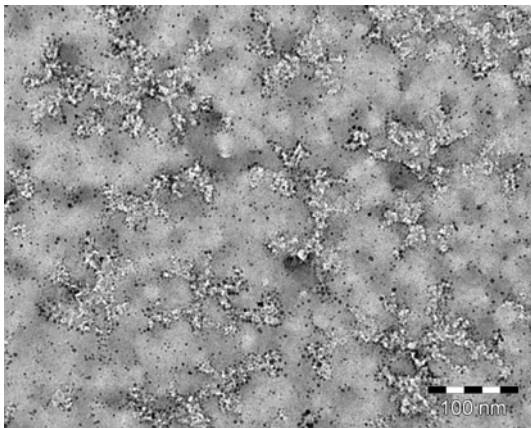
QSAR faktor	tört MWCNT		MWCNT		MPC		SBA-15	
	K_f	n	K_f	n	K_f	n	K_f	n
Felszín	-0,98	-0,94	-0,92	-0,95	-0,88	-0,92	-0,94	0,89
Térfogat	-0,98	-0,97	-0,88	-0,96	-0,85	-0,91	-0,94	0,89
Polarizálhatóság	-0,97	-0,96	-0,87	-0,96	-0,82	-0,89	-0,92	0,90
Tömeg	-0,97	-0,96	-0,87	-0,96	-0,82	-0,88	-0,92	0,90
HOMO	0,62	0,75	0,73	0,87	0,32	0,40	0,47	-0,71
LUMO	-0,77	-0,81	-0,96	-0,95	-0,54	-0,58	-0,64	0,83
gap	-0,71	-0,81	-0,86	-0,94	-0,43	-0,50	-0,56	0,79

Megfigyelhető egy negatív korreláció az adszorbeált molekula és a Freundlich-izoterma K_f paramétere között. Egy lehetséges magyarázat a jelenségre, hogy a telített C6 gyűrűk nagyobbak, így kevesebb is elég ahhoz, hogy az adszorbens összes hozzáférhető helyét elfoglalják azonos relatív nyomás esetén, és így K_f értéke csökken a méret növekedésével.

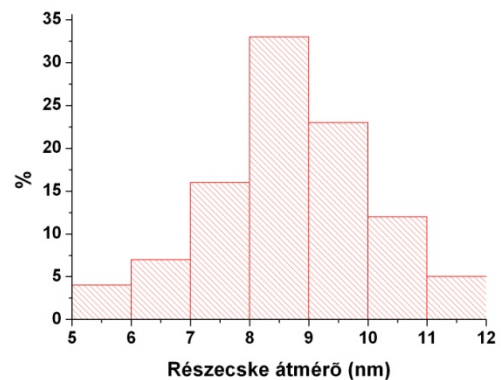
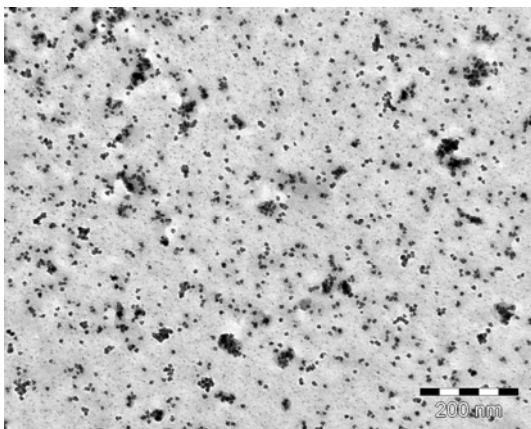
Tovább vizsgálva a **3. táblázat** adatait, az alkalmazott adszorbenseket három csoportba tudjuk sorolni az n paraméter alapján. Mindkét szén nanocső mutat egyfajta negatív korrelációt a Freundlich-izoterma paraméterek és a QSAR faktorok között. Kivétel képez a HOMO értéke, ami esetén pozitív korreláció figyelhető meg. Az említett erős negatív korreláció az n paraméter és a LUMO illetve a gap között. Ezt a jelenséget Crespo és munkatársai is megfigyelték benzol és ciklohexén esetén egyfalú szén nanocső felületén⁹¹. A magyarázatot Marquis és munkatársai adták meg, mint a szén nanocső királis szeparációját⁹². A mezopórusos szén esetén azt tapasztaltuk, hogy a korreláció az adszorbeátum elektron szerkezete és az izoterma jellemzői között közepes erősségű. Ebből a szempontból a mezopórusos szén semleges adszorbens, nem tapasztalható lényeges különbség a különböző telítettségi fokú molekulák adszorpciója között. Másrészt az SBA-15 esetében tapasztalható, erősen pozitív korreláció Freundlich-izoterma n paramétere, és a QSAR paraméterek között (kivéve a HOMO esetét) azt mutatja, hogy az SBA-15 – adszorbeátum kapcsolat annál érzékenyebb, minél nagyobb a nyomásváltozás és minél jobban telített a molekula. Ez a jelenség pont ellenkezője annak, amit a szén nanocsövek és a mezopórusos szén esetén tapasztaltunk. A teljes adszorbeált mennyiséget figyelembe véve az SBA-15 jelentősen többet adszorbeált az aromás molekulákból, mint a telített anyagokból. Ez egyezik a korábban leírtakkal, azaz hogy az SBA-15 több aromás C6 gyűrűt képes adszorbeálni, mint telített molekulát azonos relatív nyomáson^{90,93,94}. Mindezek azt mutatják, hogy a relatív nyomást emelve vagy csökkentve az adszorbeált anyagmennyiség nagyobb mértékben változik az SBA-15 esetén, ha telített adszorbeátumról van szó. Ezt a jelenséget kihasználva lehetőség mutatkozik az SBA-15-ön, mint hordozón alapuló hidrogénezés folyamatok un. finomhangolására.

5.2. Pt és Rh nanorészecskék

A fém nanorészecskék előállítását – ahogy azt a kísérleti részben már leírtuk – két méretben hajtottuk végre. A **11. és 12. ábrákon** láthatjuk az ezekről készült TEM felvételeket, és a hozzájuk tartozó részecskeméret eloszlásokat.

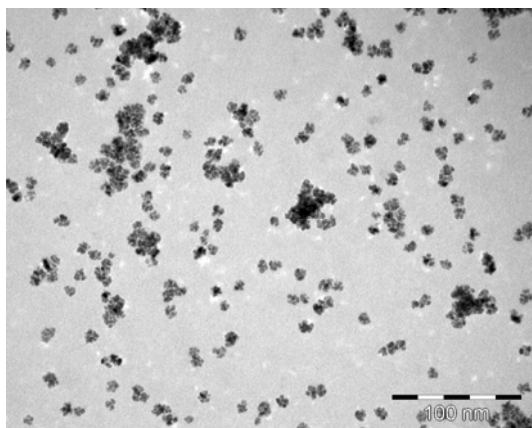


11. ábra Pt nanorészecskék TEM képe és méreteloszlása



12. ábra Rh nanorészecskék TEM képe és méreteloszlása

A Pt részecskék mérete a 2,5-3,5 nm-es tartományba esik, jól elkülöníthetők egymástól. Ezzel szemben a Rh részecskék jóval nagyobbak, és a TEM képek alapján több, kisméretű részecske alkot egy egységet. Annak kiderítésére, hogy ez vajon mennyire erős kölcsönhatás, ultrahangos kezelésnek vetettük alá a minta egy kis mennyiségét 5 perc időtartamra. Úgy gondoltuk, hogy ha ez szimpla aggregációs jelenség, akkor a szonikálás hatására szét kell, hogy essenek különálló részecskékre. Az így kapott mintáról készült TEM felvétel látható a **13. ábrán**.



13. ábra Rh nanorészecskék TEM képe 5 perc ultrahangos kezelés után

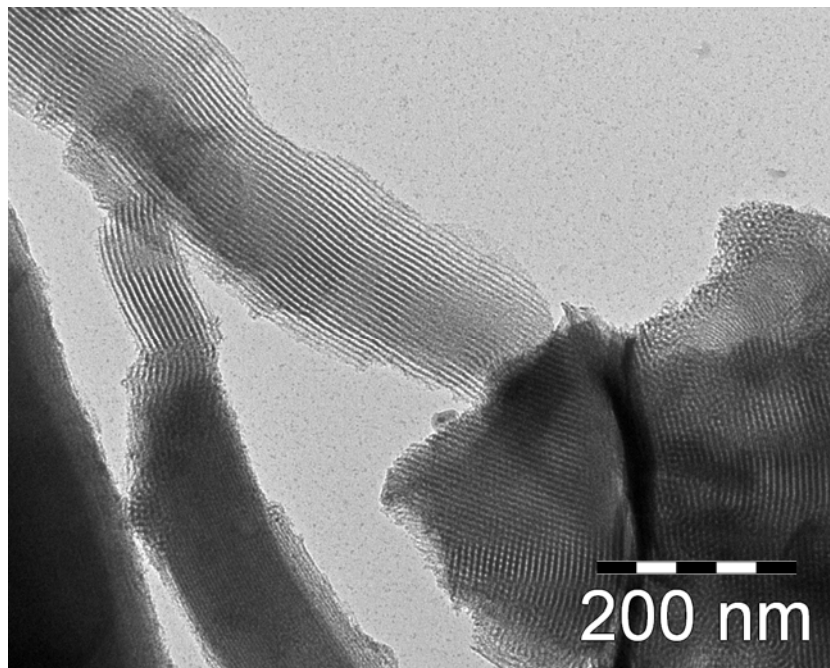
Ahogy az a **13. ábrán** megfigyelhető, nem történt változás a részecskék méretét és alakját illetően. Ebből arra következtettünk, hogy az alkalmazott szintézis körülmények között ilyen módon növekednek a Rh részecskék.

5.3. SBA-15 szintézis

Az SBA-15 szintézisét követően a kapott termékről TEM felvételeket készítettünk, valamint meghatároztuk a minta fajlagos felületét N_2 adszorpcióval. A TEM felvételek segítségével a csatornák épségéről kaphatunk információt, míg a N_2 adszorpció mértékéből a fajlagos felületet határozhatjuk meg.

5.3.1. Transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálatok

A TEM képekből felvilágosítást nyerhetünk a minták szerkezetét illetően, valamint a csatornák alakja is láthatóvá válik.

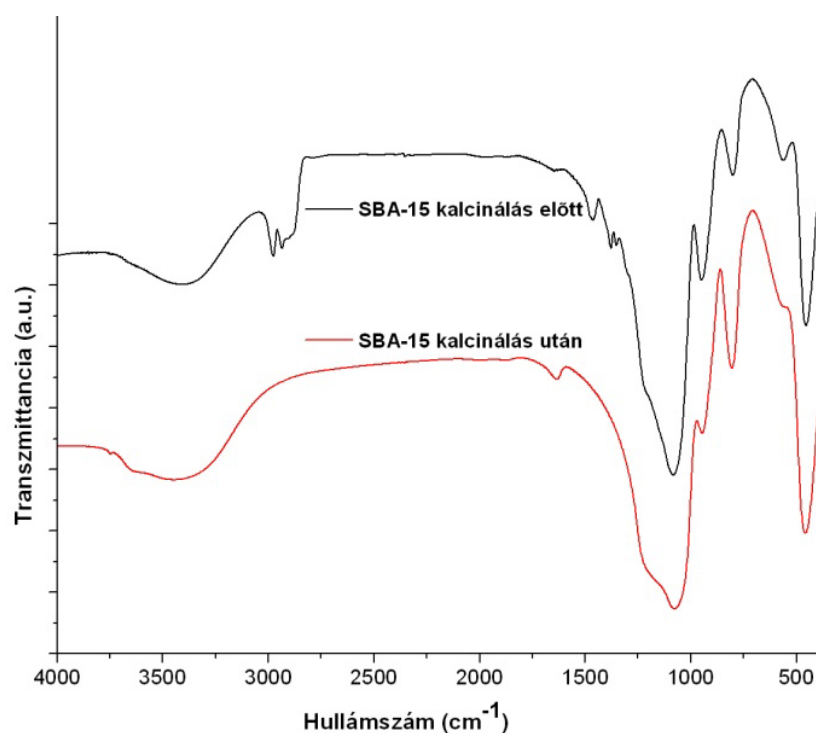


14. ábra SBA-15 TEM felvétele kiégetés után

A 14. ábrán láthatjuk az SBA-15 csatornáit a kalcinálás után. Ezek hosszúsága változó 500-700 nm közötti, átmérőjük 8-10 nm.

5.3.2. FTIR vizsgálatok

A 15. ábrán a kalcinálás előtti (fekete grafikon) és a kalcinálás utáni (piros grafikon) SBA-15 FTIR spektruma látható. A számunkra fontos hullámszám tartomány a CH vegyérték rezgések tartománya ($2800\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$) volt.

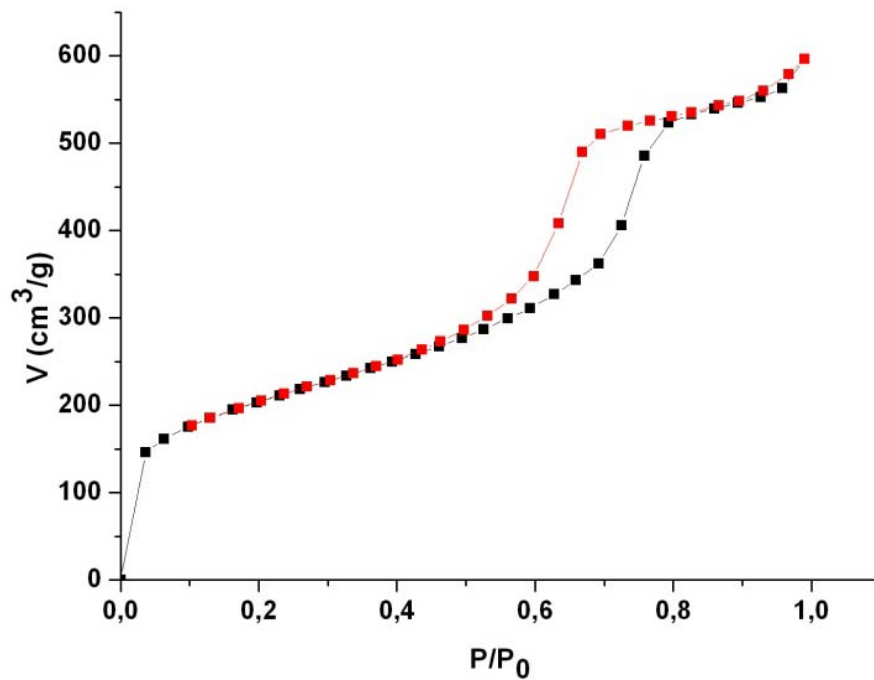


15. ábra SBA-15 IR spektruma kalcinálás előtt (felső grafikon) és kalcinálás után (alsó grafikon)

A kalcinálás előtti SBA-15 minta IR spektrumának CH tartományában a mintában lévő szerves anyag sávjai jól láthatók. Ennek az anyagnak az eltávolítása történik meg a kalcinálás során, amikor is a polimert tulajdonképpen kielegetjük a csatornákból. Az erről a mintáról készült IR spektrum látható a kép alsó részén. Megfigyelhető, hogy ebben az esetben a CH tartományban nem tapasztalható szerves anyag jelenlétére utaló nyom. Ezek alapján állíthatjuk, hogy az alkalmazott paraméterek között a templát eltávolítása sikeresen megtörtént.

5.3.3. N₂ adszorpciós vizsgálatok

A 16. ábrán a mért adszorpciós izoterma látható. A BET-analízis alapján a fajlagos felület 693 m²/g-nak adódott.



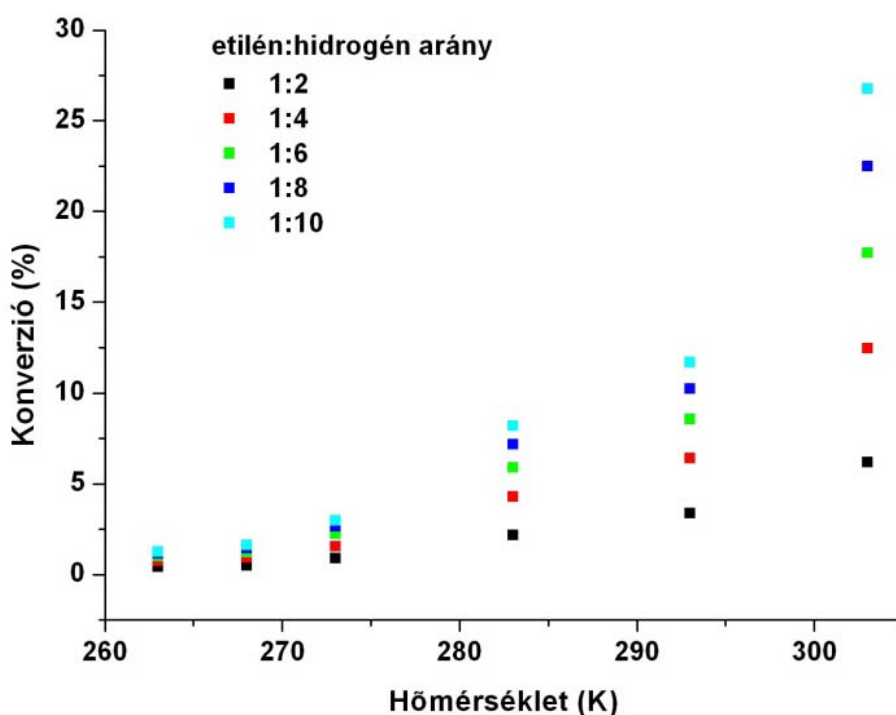
16. ábra A kiégetett SBA-15 adszorpciós izotermája

Az adszorpciós izotermán jól megfigyelhető a mezopórusos anyagokra jellemző IV-es típusú izoterma. Ennek az a jellegzetessége, hogy adott relatív nyomásnál (ez jelen esetben kb. 0,6) a kapilláris kondenzáció jelensége figyelhető meg; ilyenkor a pórusok telítődnek az adszorbenssel, és a kapillárisokban lejátszódik a kondenzáció jelensége. Eközben már kismértékű nyomásváltozás is nagymértékű adszorpciót eredményez ebben a tartományban.

5.4. Katalitikus vizsgálatok a Pt/SBA-15 és a Rh/SBA-15 rendszeren

Pt/SBA-15 mint katalizátor vizsgálata

A katalizátorként használt mintákat minden esetben aktiválnunk kellett. A mérésekhez 2 mg katalizátort és 1000 mg üveggyöngyöt alkalmaztunk. Mindkét komponens átmérője 0,4-0,5 mm volt. Aktiváláskor először 773 K hőmérsékletre fűtöttük fel a reaktort N₂ áramban (100 cm³/perc). Ezt követően 2 órán át állandó O₂ áramban (100 cm³/perc) leégettük a PVP-t a fémrészecskék felületéről. Harmadik lépésként 1 órán át H₂ atmoszférában (573 K, 30 cm³/perc) kezeltük elő a mintákat. Először 6 különböző hőmérsékleten vizsgáltuk meg a konverziót, 5 eltérő etilén:hidrogén arány mellett. Az áramlási sebességeket úgy állítottuk be, hogy a reaktorban (egész pontosan a katalizátor ágyban) a gázok tartózkodási ideje 1,5 s legyen (GHSV = 2400 /h), az etilén áram pedig 1,36 μmol/s. Az így kapott konverziók láthatóak az **17. ábrán**.



17. ábra A Pt/SBA-15 mintákon mért konverziók különböző hőmérsékleten és etilén:hidrogén arány mellett

Ahogy az a **17. ábrán** látható, a hőmérséklet emelésével a konverzió folyamatosan emelkedik. Ugyanez figyelhető meg a hidrogén mennyiségének növelésekor is.

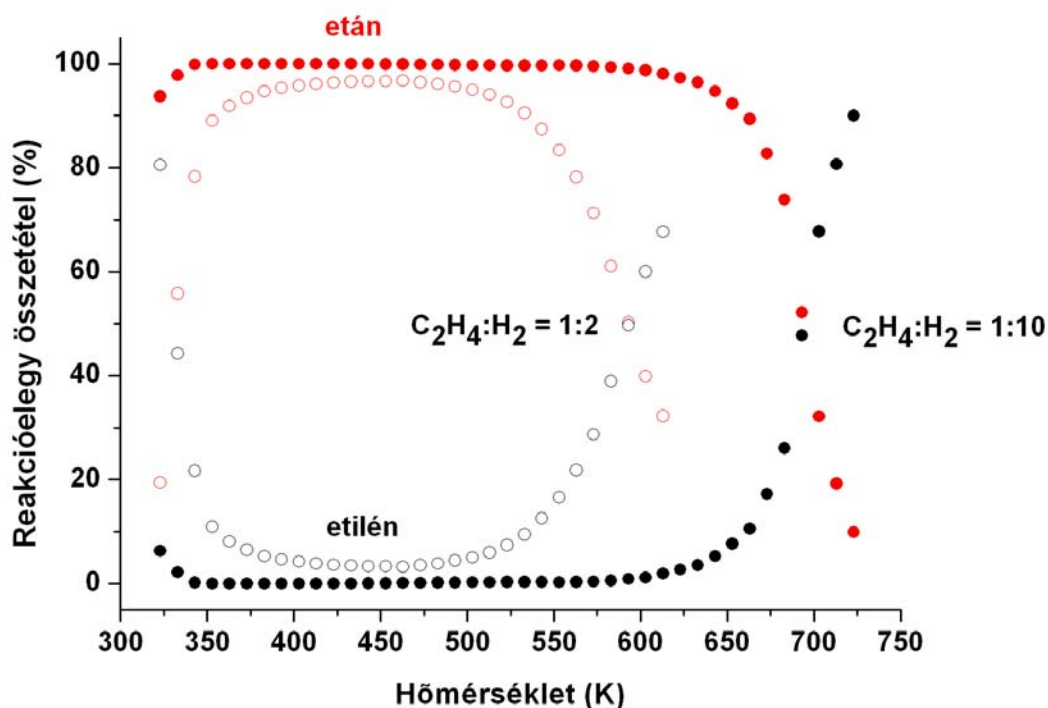
Ha ezeknek a konverzióknak a természetes alapú logaritmusát ábrázoljuk az $1/T$ függvényében, akkor egy egyenes kapunk az Arrhenius összefüggés értelmében. Ennek az egyenesnek a meredeksége megadja a reakció aktiválási energiáját. Elvégeztük ezt a műveletsort is, az így kapott aktiválási energia értékek láthatóak a **4. táblázatban**.

4. táblázat Az aktiválási energia függése az $H_2:C_2H_4$ aránytól

$H_2:C_2H_4$ arány	2	4	6	8	10
E_a (kJ/mol)	46,17±2,87	47,87±2,87	48,72±2,99	50,08±3,09	51,31±3,15

Jól látható, hogy a hidrogén mennyiségének növelése (azon túl, hogy emeli a konverziót is) megnöveli az aktiválási energia értékét. Ez valószínűleg annak tulajdonítható, hogy a $H_2:C_2H_4$ arány növelésével megváltozik az etilén-fém közötti kölcsönhatás, és az etilén adszorbeált formájában változás következik be. Az irodalomban található adatok szerint etilén feleslegben az etilidin forma a legnagyobb mennyiségben előforduló forma a felületen. Ahogy csökken az etilén felesleg és nő a hidrogén mennyisége, az etilidin megjelenési formát fokozatosan kiszorítja

Ha meggondoljuk azt, hogy egy ideig a hőmérséklet emelésével nő a hidrogénezés sebessége, majd egy idő után elkezd csökkenni, mert a dehidrogénezés válik kedvezményezetté, kézenfekvő a kérdés, mekkora az a maximális hőmérséklet, ami még egyrészt gazdaságos lehet az ipar számára, másrészt pedig ahol még nem indul el a dehidrogénezés. Ezért végrehajtottunk TPR (Temperature Programmed Reaction – Hőmérséklet Programozott Reakció) vizsgálatokat is. 2 K/perc sebességgel emeltük a reaktor hőmérsékletét, és figyeltük, hogyan változik a konverzió.

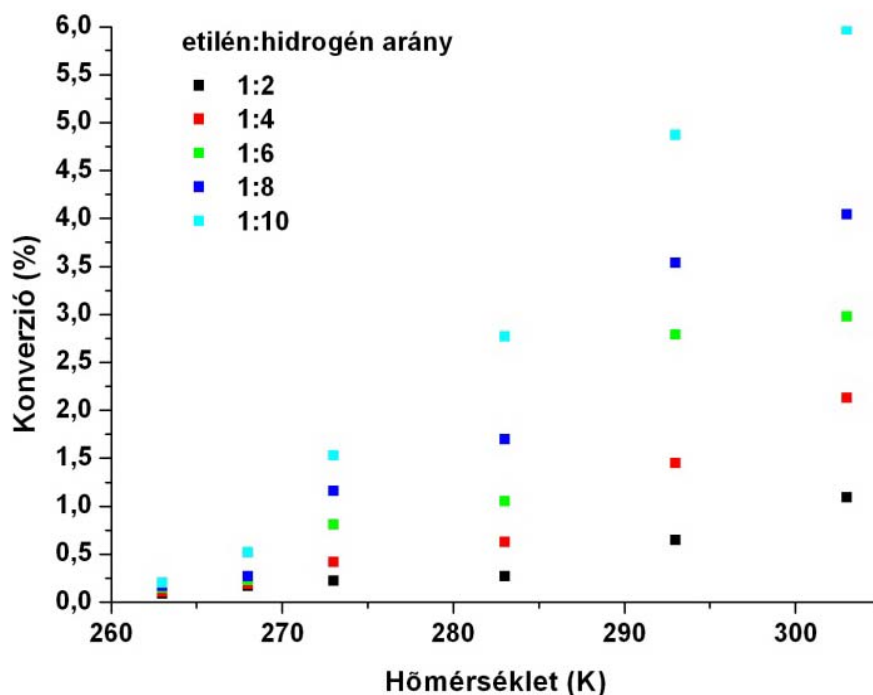


18. ábra A Pt/SBA-15 minta TPR mérésének grafikonja

A 18. ábrán látható a két különböző $C_2H_4:H_2$ arány (1:2 és 1:10) mellett végrehajtott TPR mérés grafikonja. Az alacsonyabb H_2 mennyiség esetén kb. 600 K-nél van az egyensúlyi hőmérséklet. Abban az esetben, amikor több hidrogén volt a reakcióelegyben, ez az egyensúly eltolódott 700 K-re. Ez természetesen egyezik azzal, amit előzetesen vártunk, hiszen ha több a hidrogén, akkor nagyobb a valószínűsége, hogy hidrogénezés történik, mint dehidrogénezés.

Rh/SBA-15 mint katalizátor vizsgálata

A minták katalitikus tulajdonságainak vizsgálata ebben az esetben is az aktiválással kezdődött. A mérések menete is azonos volt, így első lépésben itt is a különböző hőmérsékleteken, más és más etilén:hidrogén arány mellett hajtottuk végre a méréseket.



19. ábra A Rh/SBA-15 mintákon mért konverziók különböző hőmérsékleten és etilén:hidrogén arány mellett

A 19. ábrán láthatóak az így kapott konverziós értékek. A kapott eredmények szintén azt mutatják, amit a Pt/SBA-15 rendszer esetén tapasztaltunk, nevezetesen, hogy a növekvő hőmérséklet és hidrogén mennyiség nagyobb konverziót eredményez.

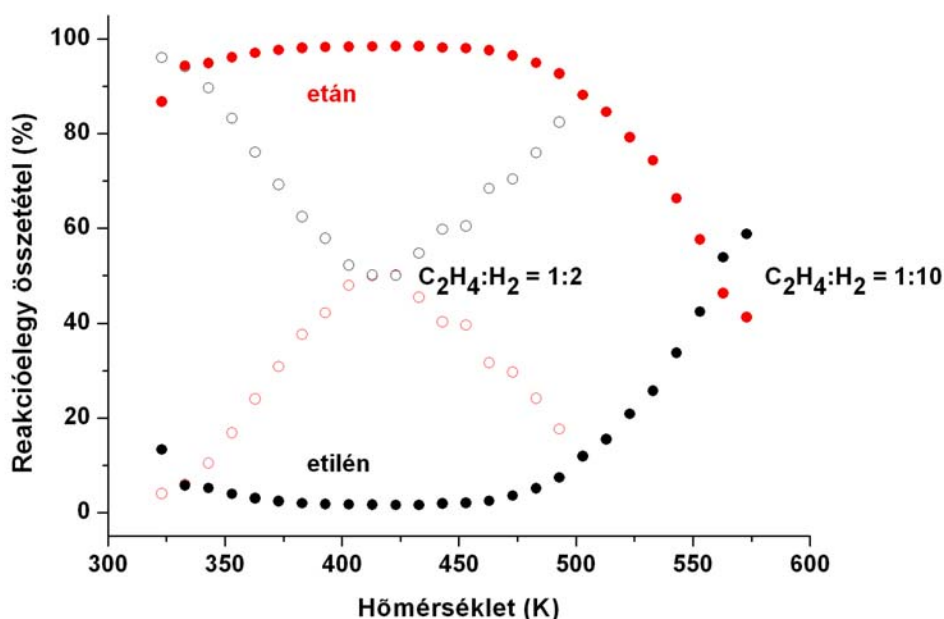
Ebben az esetben is meghatároztuk az aktiválási energia értékeket. az eredmények az 5. táblázatban láthatóak.

5. táblázat Az aktiválási energia függése az H₂:C₂H₄ aránytól

H ₂ :C ₂ H ₄ arány	2	4	6	8	10
E _a (kJ/mol)	38,41±3,62	48,43±4,20	51,03±7,84	53,48±9,35	56,49±7,23

Ahogy az előző esetben, így most is azt tapasztaltuk, hogy a hidrogén mennyiségének növelésekor az aktiválási energia értéke nőtt. A jelenség magyarázata valószínűleg ugyanaz, mint az előző esetben.

A TPR méréseket ez esetben is elvégeztük.



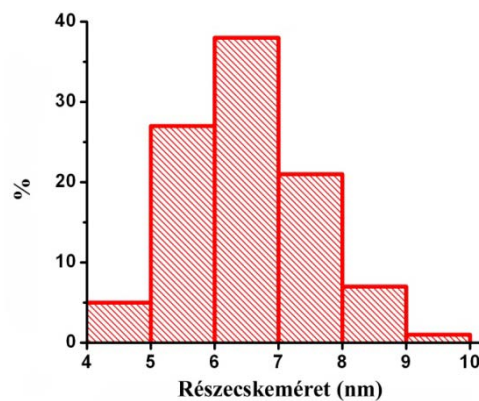
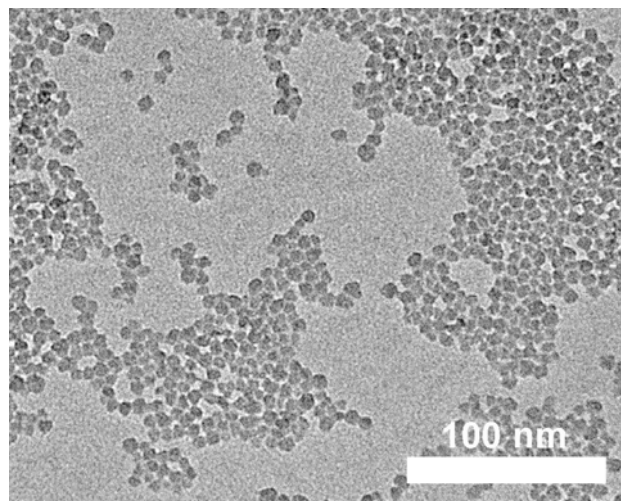
20. ábra A Rh/SBA-15 minta TPR mérésének grafikonja

A 20. ábrát megfigyelve látható, hogy ebben az esetben jelentős különbség van a két eltérő mérési beállítás eredménye között. Kis mennyiségű H₂ jelenlétében a hidrogénezés lassan indul meg, a hőmérséklet emelésével fokozatosan nő az etán mennyisége a reakcióelegyben. Körülbelül 410 K hőmérsékletet elérve, azonban a hidrogénezés üteme lelassul, és a továbbiakban mértéke folyamatosan csökken. Ezzel szemben, amikor az etilén:hidrogén arány 1:10, akkor már a reakció kezdetekor jelentős konverziót tapasztaltunk. 560 K-nél azonban már ebben az esetben is csökken a hidrogénezés mértéke. Természetesen itt is bebizonyosodott, hogy a nagyobb mennyiségű hidrogén jelenlétében a hidrogénezés az előnyben részesített reakció. A kapott adatokból úgy tűnik, hogy a Rh felületén kis mennyiségű H₂ esetén már alacsony hőmérsékleten is nagy az etilidín borítottság. A hőmérséklet emelkedésével a reakciósebesség nő egy ideig, de az etilidín képződés sebessége egy idő után már valószínűleg dominánssá válik. Nagyobb mennyiségű H₂ jelenlétében az etilidín képződés jelentősen visszaszorul, így a hidrogénezés sokkal kifejezettebb.

5.5. Mezopórusos szén (MPC) előállítása és jellemzése, katalitikus vizsgálatok eredményei

5.5.1. Transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálatok

Első lépésben a templátmentesített, SM30-as szilikából készült mezopórusos szénről készítettünk elektronmikroszkópos képet.

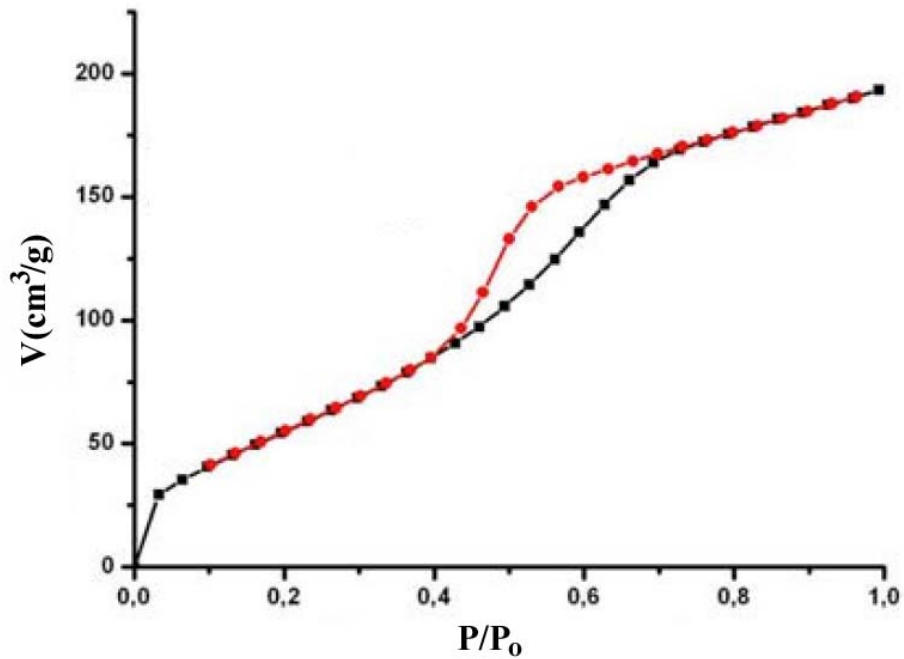


21. ábra A katalizátorhordozóként alkalmazott mezopórusos szén TEM képe, és a részecskék átmérőjének eloszlása

A **21. ábrán** (bal oldal) látható az anyagról készült TEM felvétel. A részecskék alakja szabályosnak mondható, a felvétel alapján készült méreteloszlás (jobb oldal) szerint az átlagos méret kb. 6-7 nm.

5.5.2. N₂ adszorpciós vizsgálatok

Ebben az esetben is végrehajtottuk a BET módszer szerinti fajlagos felület meghatározást.

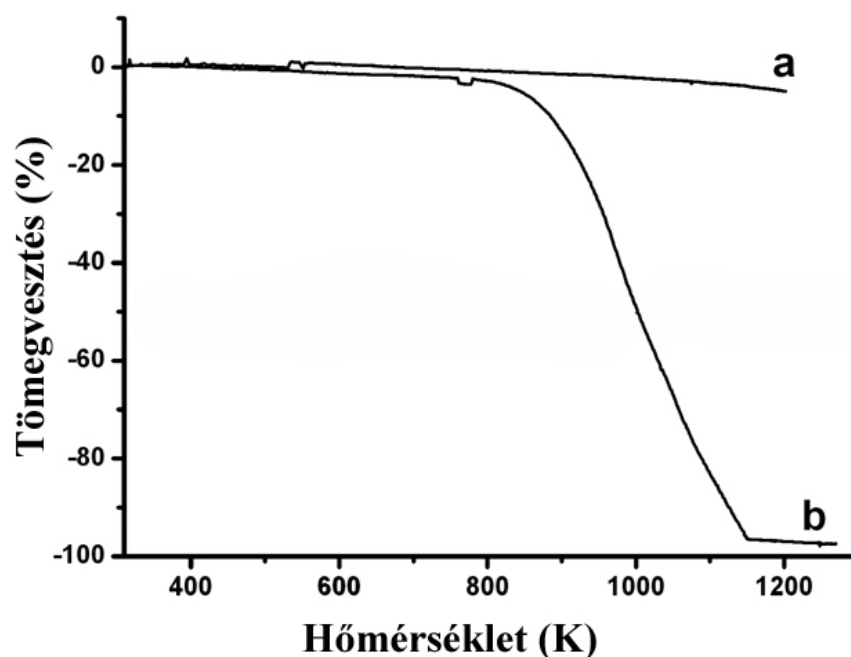


22. ábra A templátmentesített mezopórusos szénről készült adszorpciós izoterma

A **22. ábrán** látható a mezopórusos szénről készült izoterma. A vizsgálat során az anyag fajlagos felületére 1630 m²/g értéket kaptunk. Ez az érték messze a legmagasabb az alkalmazott anyagok között, melyekkel dolgoztunk.

5.5.3. Termogravimetriás (TG) vizsgálatok

Végeztünk termogravimetriás vizsgálatokat is, annak megállapítására, hogy mennyire stabil a képződött szén. Ezért inert atmoszférában, és levegőn is végrehajtottuk a kísérletet.



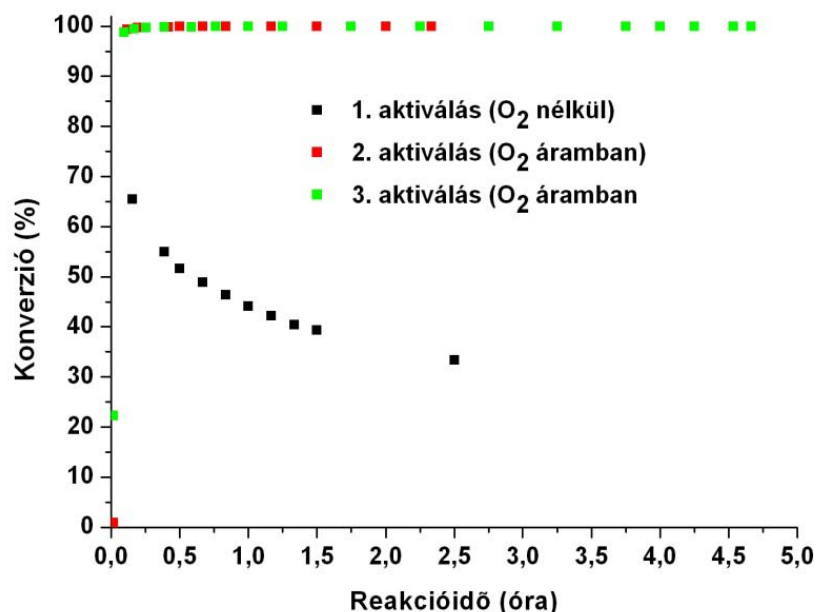
23. ábra Mezopórusos szén tömegvesztése: a, inert atmoszférában (N₂) b, levegőn

A 23. ábrán látható, hogy inert atmoszférában mindössze 1000 K felett volt tapasztalható kismértékű tömegcsökkenés. Ezzel szemben levegőben 800 K-en elkezdődött az oxidáció, amely 1000 K-en már kb. 50 %-os tömegvesztést okozott. A folyamat kb. 1150 K hőmérsékletig tartott, és majdnem a teljes anyag elégett az alkalmazott paraméterek között. Ezek az információk fontosak voltak számunkra a későbbiekben, amikor a katalizátor aktiválását végeztük el. Szükséges volt tudnunk, hogy mekkora az a hőmérséklet, amit még jelentős károsodás nélkül kibírnak az alkalmazott minták.

5.5.4. Katalitikus tesztreakciók

A katalizátor vizsgálatokat két, különböző fémtartalommal is elvégeztük. Ahogy azt a kísérleti részben ismertettük, Pt és Rh tartalom esetén is megvizsgáltuk a konverziót. A mérések hőmérséklete 323 K volt, a szaturátor és ezzel a ciklohexén hőmérséklete a Pt tartalmú minták esetében 303 K, a Rh tartalmú minták esetében pedig 273 K. A H₂ áram – amely átbuborékolt a szaturátoron, így vitte magával a ciklohexén gőzt - 10 cm³/perc volt, így ennek megfelelően a ciklohexén áram rendre 1,52 μmol/s, és 2,19 μmol/s volt. A katalizátorágy magassága 2 cm volt, ezek alapján a GHSV= 600 h⁻¹, a tartózkodási idő pedig ennek megfelelően t= 6 s volt.

A Pt/CMH minta volt az első, így még az optimális aktiválási paramétereket is meg kellett találnunk. Annak ellenére, hogy ugyan a hordozó elég stabil, az első aktiválás során mindössze N₂ és H₂ gázt alkalmaztunk. Ahogy az a **22. ábrán** is látható, abban az esetben, amikor nem alkalmaztunk oxigént az aktiválás során, a konverzióértékek rohamosan csökkentek, a katalizátor hamar elvesztette aktivitását. Ezt követően, ugyanazt a mintát beaktiváltuk újra, de már oxigént is alkalmaztunk a folyamat során.

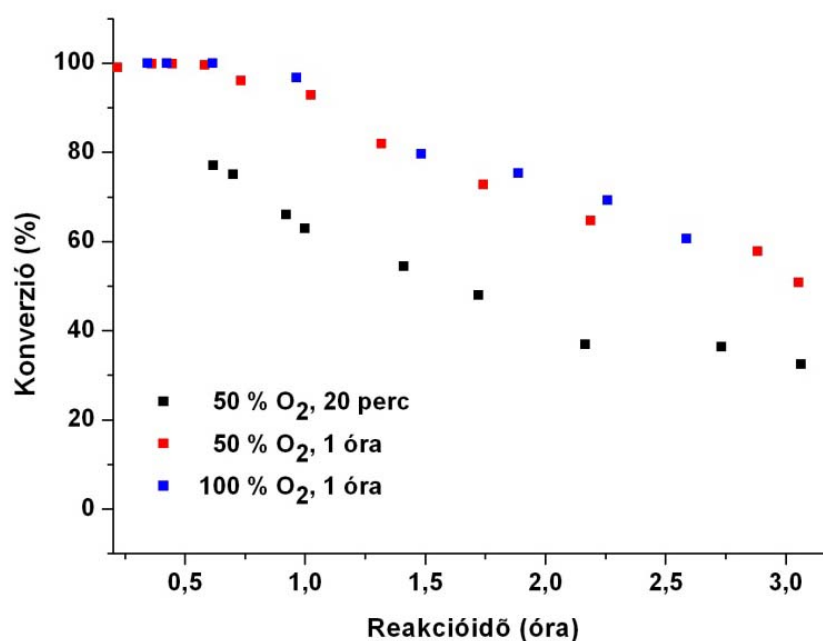


24. ábra A Pt/MPC rendszeren mért konverziók különböző aktiválási módszerek esetén

Az **24. ábrán** látható, hogy az első oxigénes aktiválás után a konverzió a mérés teljes ideje alatt 100 % volt. A mérés végeztével ugyanezt a katalizátort újra beaktiváltuk az előző

módszer alapján, és ismét reakcióba vittük. Ahogy az látható, ez esetben is végig 100 % volt a konverzió. Ennek a magyarázata az lehet, hogy a szintézis során először visszük bele az anyagba a Pt részecskéket, és csak ezt követően történik a karbonizáció. Ekkor valószínűleg szénréteg rakódik le a fém felületére (hasonlóan ahhoz, mint amikor egy katalitikus folyamat során szénlerakódás képződik az aktív helyeken), ami megakadályozza a teljes katalitikus aktivitásának kihasználását. Az oxigénes aktiválással ezt a szénréteget – melynek szerkezete valószínűleg gyengébb, mint a hordozóé – égetjük le, szabaddá téve ezzel a fémfelületet a ciklohexén és a hidrogén számára.

Ezt követően a Rh tartalmú katalizátort vizsgáltuk meg hasonló körülmények között. A mérések során kapott konverziós grafikonok a **23. ábrán** láthatóak.



25. ábra. A Rh/CMH rendszeren mért konverziók különböző aktiválási módszerek esetén

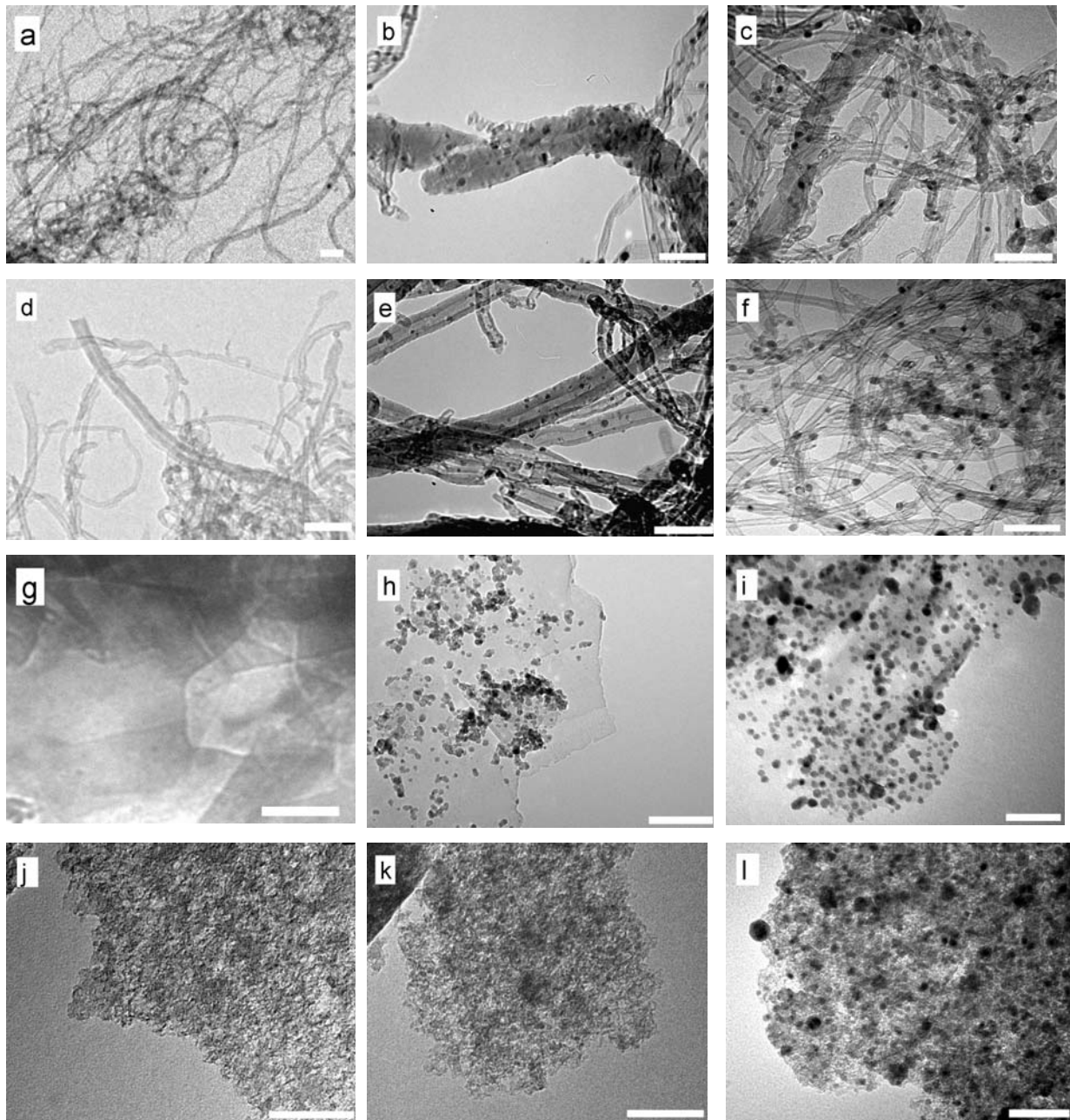
A **25. ábrán** látható, hogy ebben az esetben is jelentős különbség van a konverzióértékek között. Míg az első esetben az 50 % O₂ tartalmú gázelegy 20 percig áramolt keresztül a mintán az aktiválás során, addig a második aktiválás során ez az idő már 1 óra volt. Ez igen szembevetendő különbséget eredményezett, hiszen a konverzióértékek ebben az esetben jóval magasabbak. A harmadik aktiválás során már tiszta oxigént alkalmaztunk, de ekkor nem változott jelentősen a konverzió. Valószínűleg ebben az esetben is a Rh felületére lerakódott szénréteg leégetéséhez kellett az O₂, és a kapott értékek tükrében úgy tűnik, hogy

az aktiválás időtartamának nagyobb szerepe van ebben, mint az alkalmazott gáz összetételének.

5.6. Ni/C katalizátorok vizsgálata

5.6.1. Transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálatok

A hordozókról, a kezeletlen és a redukált katalizátorokról is készítettünk TEM felvételeket.



26. ábra A tiszta szén nanocső (a), a NiO/szén nanocső (b), a Ni/szén nanocső (c), a tört szén nanocső (d), a NiO/tört szén nanocső (e), a Ni/tört szén nanocső (f), a grafit (g), a NiO/grafit (h), a Ni/grafit (i), az aktív szén (j), a NiO/aktív szén (k) és a Ni/aktív szén (l) TEM képe

A **26. ábrán** a katalizátorok TEM felvételei láthatóak. Hosszúságuk változó, ezzel szemben az átmérőjük szűk határon belül mozognak. A redukció előtti (b) és a redukció utáni (c) képen nem fedezhető fel lényeges változás a NiO/Ni részecskék méretét illetően.

A tört nanocsöveket tartalmazó minták TEM felvételeit megfigyelve két dolgot fedezhetünk fel. Egyrészt, a csövek végei nyitottak, másrészt hosszúságuk valamennyivel kisebb, mint az előző esetben.

5.6.2. N₂ adszorpció vizsgálatok

Természetesen ebben az esetben is végrehajtottuk a BET módszer szerinti fajlagos felület meghatározást.

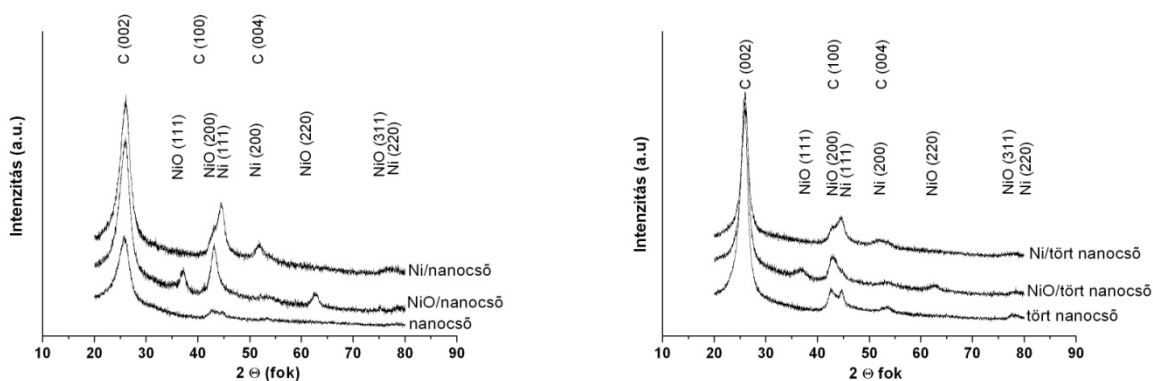
6. táblázat A N₂ adszorpció mérések eredményei

Minta	Ni tartalom (%)	S _{BET} (m ² /g)
Ni/szén nanocső	5,5	275
Ni/tört szén nanocső	5,5	237
Ni/grafit	5,5	3
Ni/aktív szén	5,5	650

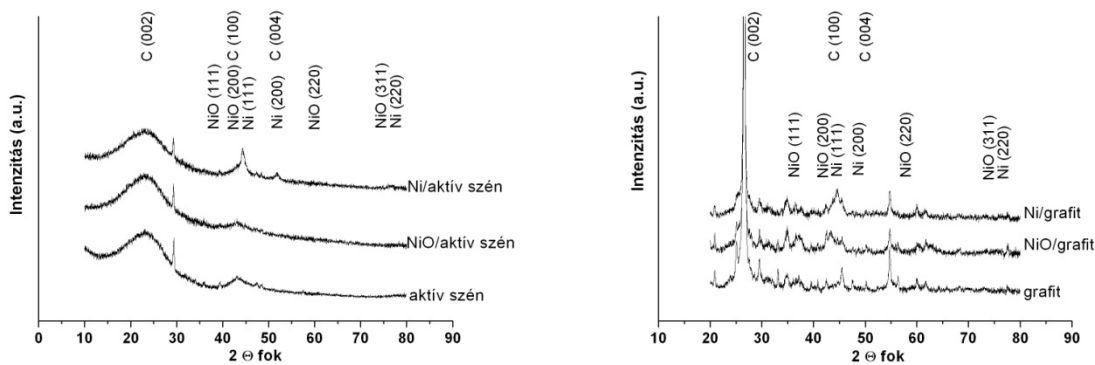
A **6. táblázatban** összesítve láthatóak az eredmények. A legnagyobb fajlagos felülettel az aktív szén rendelkezik, ami természetesen nem meglepő, hiszen ezért is alkalmazzák mind a mai napig adszorbensként. A sor másik végén a grafit helyezkedik el, ami szintén várható volt, hiszen lemezes szerkezete miatt kicsi a felülete. A tört szén nanocső és a szén nanocső közötti fajlagos felület különbség talán azzal magyarázható, hogy az őrlés során amorf szén is képződik, aminek a felülete kisebb, és a mérés során ez is számításba kerül.

5.6.3. XRD vizsgálatok

A mintákon végeztünk XRD vizsgálatokat is; az eredmények a **27. és 28. ábrán** láthatóak. A kapott diffraktogramokból is meghatároztuk a részecskék átlagos átmérőjét a Scherrer-egyenlet segítségével, és ezeket összevetettük a TEM képek alapján számolt értékekkel. Ezen kívül a reflexiók elhelyezkedéséből egyértelműen meg tudtuk mondani, hogy végbement-e a redukció.



27. ábra A Ni/szén nanocső (bal oldal) és a Ni/tört szén nanocső (jobb oldal) mintákról készült röntgendiffraktogramok



28. ábra A Ni/aktív szén (bal oldal) és a Ni/grafit (jobb oldal) mintákról készült röntgendiffraktogramok

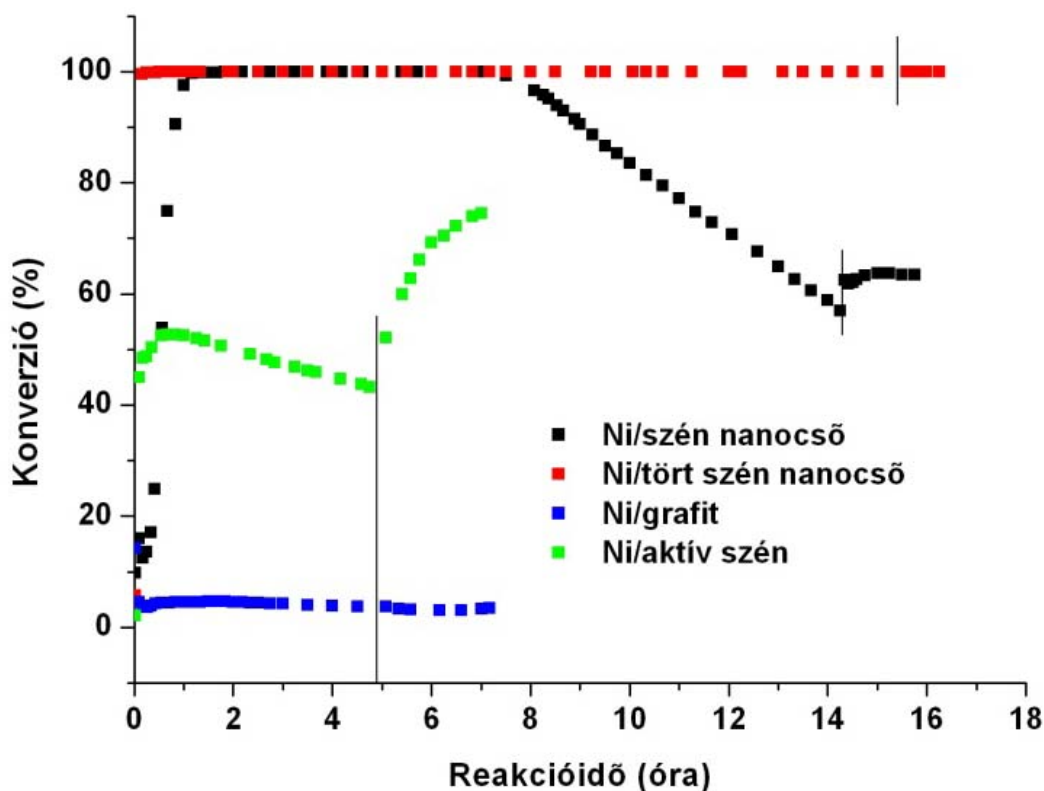
7. táblázat A különböző hordozókon lévő részecskék (NiO és Ni) méreteloszlása a TEM és az XRD mérések alapján nanométerben

Hordozó	NiO		Ni	
	TEM	XRD	TEM	XRD
szén nanocső	5,6 ± 1,6	7,4 ± 0,4	5,4 ± 0,7	5,6 ± 0,3
tört szén nanocső	3,1 ± 1,2	3,8 ± 0,4	6,2 ± 1,0	7,7 ± 0,3
aktív szén	-	-	6,7 ± 2,4	8,6 ± 0,7
grafit	3,5 ± 1,1	5,9 ± 0,3	5,6 ± 1,6	10,6 ± 0,2

A **7. táblázatban** összesítve láthatóak a katalizátorok fémrészecskéinek méreteloszlása a két különböző módszer alapján. Az XRD adatok valószínűleg felülről közelítik a helyes értéket, így valószínűleg a két módszer által kapott eredmény között lehet a pontos adat. Látható, hogy milyen erősen függ a kialakult részecskék mérete az alkalmazott hordozó szerkezetétől annak ellenére, hogy kémiai összetételt illetően nagyon kevés különbség van közöttük.

5.6.4. Katalitikus vizsgálatok

A mintákat ez esetben is aktiválnunk kellett a mérések előtt. Első lépésben N₂ atmoszférában (100 cm³/perc, 623 K hőmérsékletig, 30 K/perc fűtési sebességgel) majd pedig ezen a hőmérsékleten H₂ atmoszférában (1 óra, 30 cm³/perc). Tesztreakcióként a ciklohexén hidrogénezést választottuk a következő paraméterek mellett: a reaktor hőmérséklete 323 K, a szaturátorban a ciklohexén hőmérsékletét pedig úgy állítottuk be (T=300 K), hogy a ciklohexén:hidrogén arány hígítás nélkül 1:4, hígítással pedig 1:9 legyen. A H₂ áram 10 cm³/perc volt, a katalizátorágy magassága ebben az esetben 0,6 cm, ennek megfelelően a GHSV=2000 h⁻¹ volt, a tartózkodási idő pedig t= 1,8 s. A mérések első felében arra voltunk kíváncsiak, hogy mennyi ideig őrzik meg aktivitásukat a katalizátorok. Az első mérések eredményei láthatóak a **29. ábrán**.



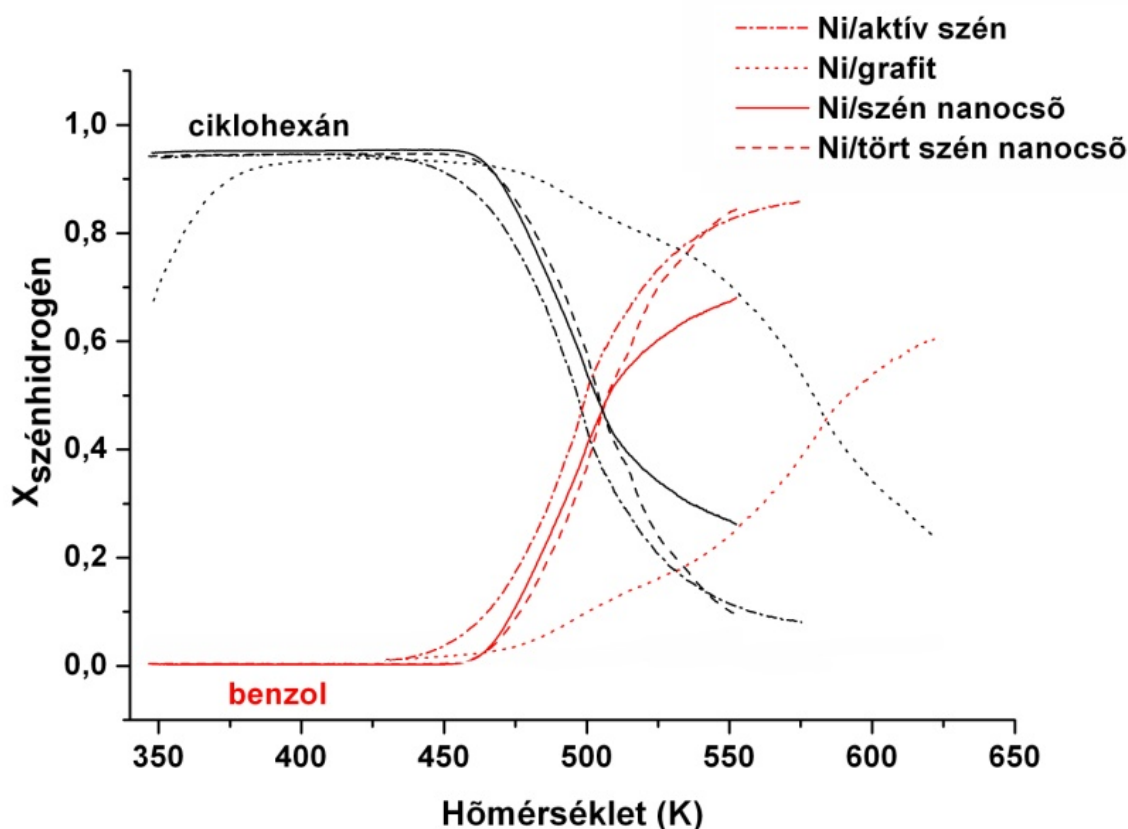
29. ábra A különböző hordozós Ni katalizátorokon mért konverziók

Ahogy az megfigyelhető a **29. ábrán**, a két nanocsöves mintán elért konverziók a kiindulási CH: H₂ (1:9) arány esetén jóval magasabbak, mint a grafitos és az aktív szenes minta esetén. A sima szén nanocső esetén a katalizátor kb. 1 óra alatt éri el a maximális aktivitás értékét. 8 óra elteltével az aktivitás elkezdi csökkenni, ennek mértéke egyenletes. Ezzel szemben a tört szén nanocsöves minta gyakorlatilag a kezdetektől fogva 100 %-os konverziót produkál. Még 16 órával a reakció elindítását követően is maximális konverziót mértünk ezen a mintán. A grafit hordozós minta végig alacsony aktivitást mutatott, ez a fajlagos felület tekintetében nem is meglepő, ennek volt a legkisebb a felülete. Az aktív szén, mint hordozó, közepes aktivitással indul, majd kismértékű emelkedés után elkezdi csökkenni az aktivitás. Ez a csökkenés nem olyan nagymértékű, mint a szén nanocsöves minta esetén.

Ezt követően a CH: H₂ arányt lecsökkentettük (1:4) a H₂ betáplálást leállítottuk a reaktor oldalágán. Ezzel elértük azt, hogy a tartózkodási idő a reaktorban megnövekedjen. Ezt szimbolizálja a grafikonon látható függőleges vékony fekete vonal. A grafit és a tört nanocső esetén nem tapasztaltunk változást. A grafitnál valószínűleg a kis fajlagos felület volt a szűk keresztmetszet, míg a másik esetben eddig is maximális volt a konverzió. Ezzel szemben a

sima nanocsöves minta esetén az eddig tapasztalt konverziócsökkenés megállt, és kismértékű emelkedés volt tapasztalható. Ez kb. 1 óra múlva beállt egy viszonylag állandó értékre. A legnagyobb változást ezzel a lépéssel az aktív szenes minta esetén értük el. A katalizátor aktivitása jelentős emelkedésbe kezdett, bőven meghaladta az addig tapasztalt maximális értéket is.

A mérések másik felében arra voltunk kíváncsiak, hogy a hidrogénezés/dehidrogénezés egyensúlyát hogyan befolyásolják a különböző hordozók. Tudvalévő, hogy a hidrogénezésnek, mint exoterm reakciónak az alacsony hőmérséklet a kedvező, míg a dehidrogénezésnek a magas hőmérséklet, tekintve hogy ez endoterm reakció. Éppen ezért a reakciókat úgy hajtottuk végre, hogy a reaktort egyenletesen fűtöttük (2 K/perc), és vizsgáltuk a reaktorból kilépő gáz összetételét a hőmérséklet függvényében.



30. ábra A különböző hordozós mintákon végrehajtott katalitikus mérések

A 30. ábrán látható a TPR mérések eredménye. A feketével jelölt grafikonok a ciklohexán mennyiségének a változását jelzik a reakcióelegyben, míg a piros vonalak a benzolt jelképezik. Jól látható, hogy a két nanocsöves minta esetén az egyensúlyi hőmérséklet (ahol a hidrogénezés és a dehidrogénezés egyensúlyban van) megegyezik (504 K). Tekintve,

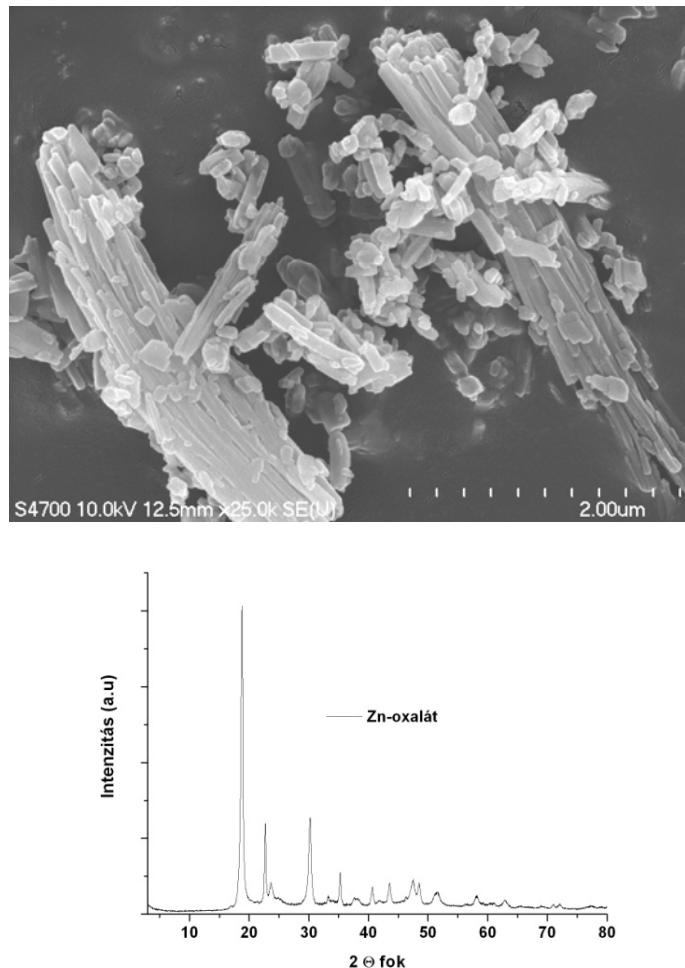
hogy a két hordozó szerkezete lényegesen nem tér el egymástól, ez nem is meglepő. Az aktív szén esetén ez a hőmérséklet valamivel alacsonyabb (496 K). A legmagasabb értéket a grafitnál tapasztaltuk (579 K). Ezen kívül, az 530 K-nél tapasztalható meredekség-változás a grafitot jelző grafikonban arra enged következtetni, hogy azon a hőmérsékleten valamiféle mechanizmusváltás történhetett.

Jól látható, hogy az eltérő szerkezetű, de azonos összetételű hordozók –ami azt is eredményezi, hogy a kialakult nanorészecskék mérete is különböző - esetén is mennyire különböző a katalizátorok viselkedése⁹⁵.

5.7. ZnO/ZnGly előállítása

ZnO szintézisre számos példát találhatunk az irodalomban. Mi egy kétlépéses, hidrotermális módszert választottunk, mert úgy találtuk, hogy a legjobb reprodukálhatóságot és hozamot ezzel az eljárással lehet elérni⁶³. Az első lépés során kapott Zn-oxalátról készült SEM képet és XRD felvételt láthatjuk az **31. ábrán**. Az diffraktogramok alapján ténylegesen megtörtént a kémiai reakció, ahogy ezt mások is tapasztalták. A SEM felvételen a vékony rudas szerkezet jól megfigyelhető.

5.7.1. Zn-oxalát előállítása és vizsgálata

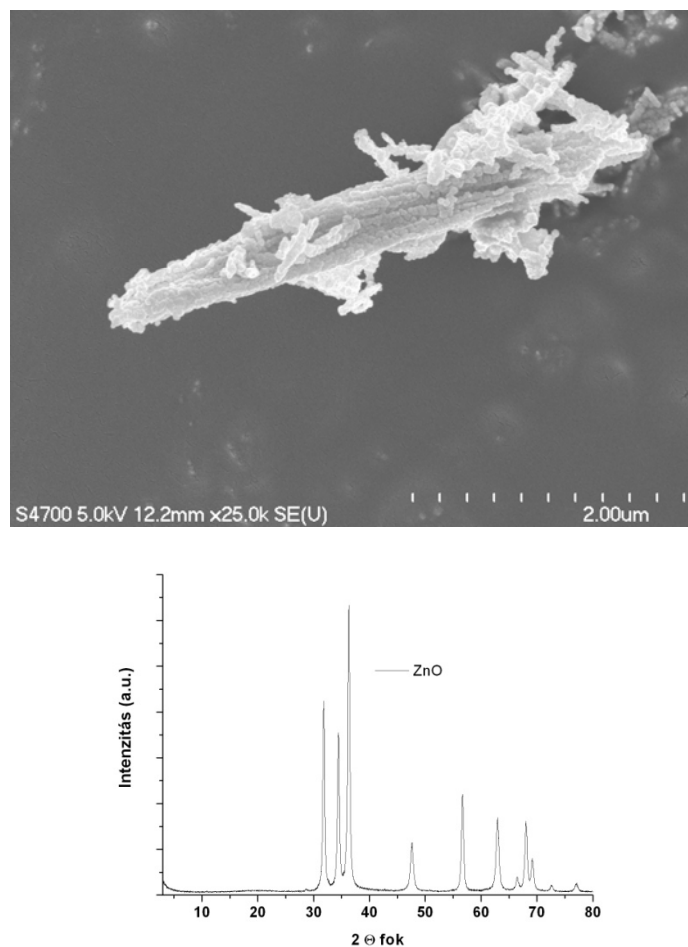


31. ábra Zn-oxalát SEM képe és röntgendiffraktogramja

A **31. ábrán** látható a Zn-oxalát SEM képe és röntgendiffraktogramja. Ezek jó egyezést mutatnak az irodalomban található hasonló adatokkal, így kijelenthetjük, hogy a szintézis eredményes volt.

5.7.2. ZnO előállítása és vizsgálata

A Zn-oxalátból kalcinálással előállított ZnO SEM képe és XRD felvétele látható a **32. ábrán**.

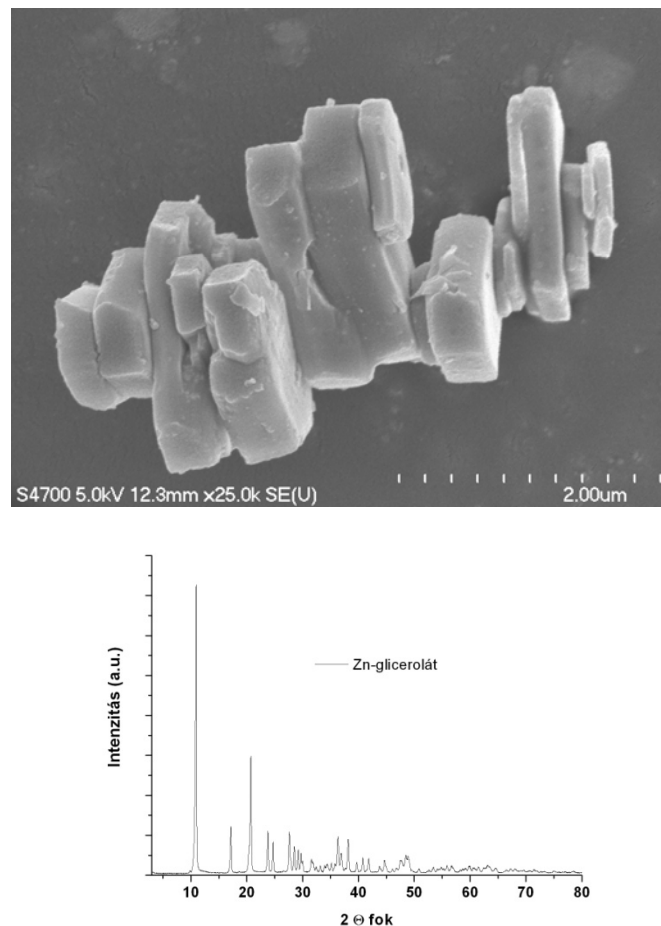


32. ábra A Zn-oxalátból képződött ZnO SEM képe és XRD felvétele

Ahogy az az XRD grafikonon megfigyelhető, a korábbi anyagra jellemző reflexiók eltűntek, és helyettük megjelentek a ZnO-ra jellemző reflexiók. Az anyag szerkezete örökölte a kiindulási anyag – a Zn-oxalát – felépítését, ez esetben is vékony szálak a jellemzőek.

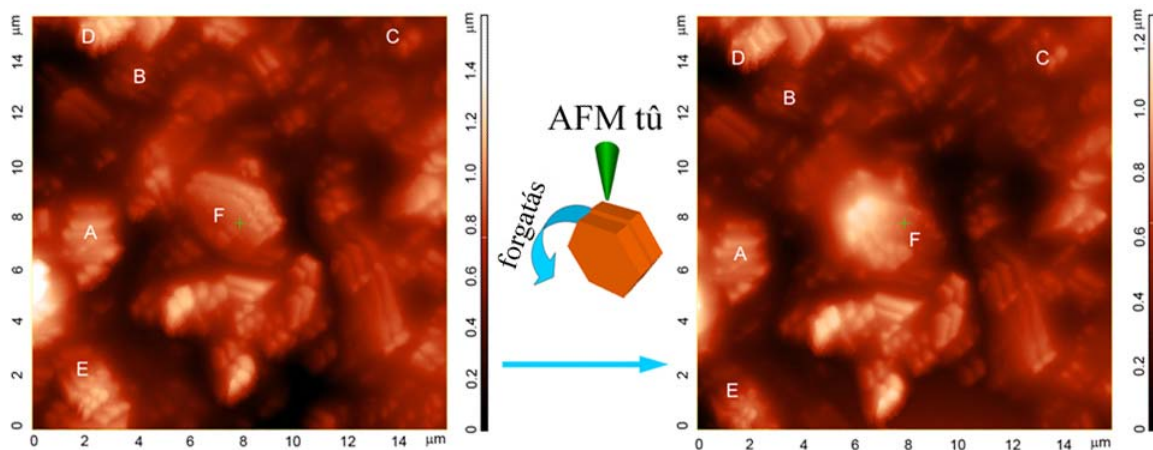
5.7.3. Zn-glicerolát előállítása és vizsgálata

Végezetül a Zn-glicerolát szintézisét hajtottuk végre a kísérleti részben már ismertett módon. Az így kapott anyagról készült SEM kép és XRD látható az **33. ábrán**.



33. ábra Zn-glicerolát részecskék SEM képe és XRD felvétele

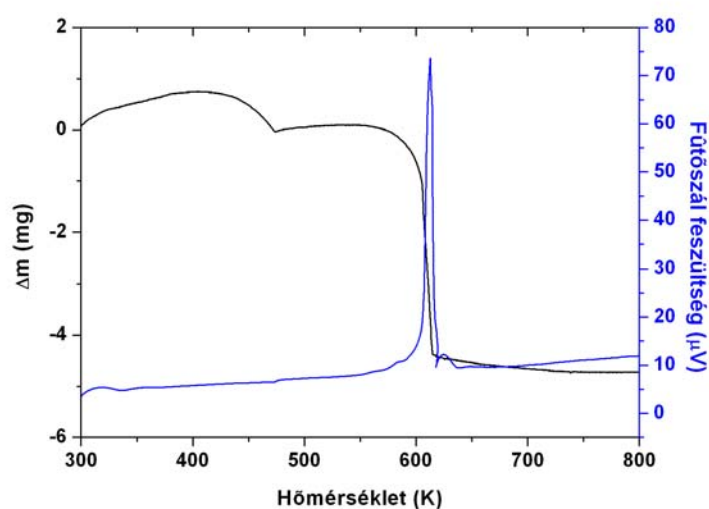
A **33. ábrán** a SEM felvételt megfigyelve szembetűnik a Zn-glicerolátra jellemző lemezes hexagonális szerkezet. A másik dolog, ami figyelemreméltó, az az, hogy ez esetben is kismértékben megmaradt a kiindulási anyag morfológiája. Ha jobban megnézzük a részecskéket, akkor látható, hogy egy oszlopszerű felépítéssel van dolgunk ebben az esetben is. Valószínűleg nem a lapok véletlenszerűen történő összetapadásáról van szó, hanem a ZnO „oszlopokból” alakul ki ez a szerkezet. Ennek igazolására vizsgálatokat végeztünk AFM technikával.



34. ábra A ZnGly-ról készült AFM felvétel forgatás előtt („F” bal oldal) és forgatás után („F” jobb oldal). Látható, hogy a többi, betűvel jelzett lap helyzete nem változott.

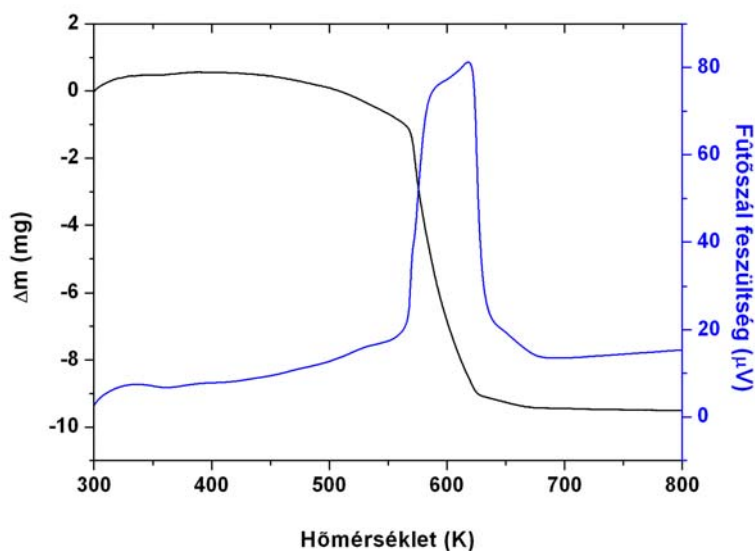
Ahogy az a **34. ábrán** látható, az „F”-el jelölt lapcsoport az AFM tûvel való elmozdítás után együtt fordult el, ami arra enged következtetni, hogy ténylegesen nem csak összetapadásról van szó, hanem a szintézis során a ZnGly részben megőrzi a kiindulási ZnO struktúráját.

A Zn-glicerolátról és az abból készített, 1 % Pt tartalmú Pt/ZnGly-ról is termogravimetriás analízist készítettünk, és megvizsgáltuk, hogy a kalcinálás során, O_2 atmoszférában vajon mennyit veszít a tömegéből, és kémiaiilag történik-e valamilyen változás az anyaggal. Az így kapott termogravimetriás görbe látható a **35. ábrán**.



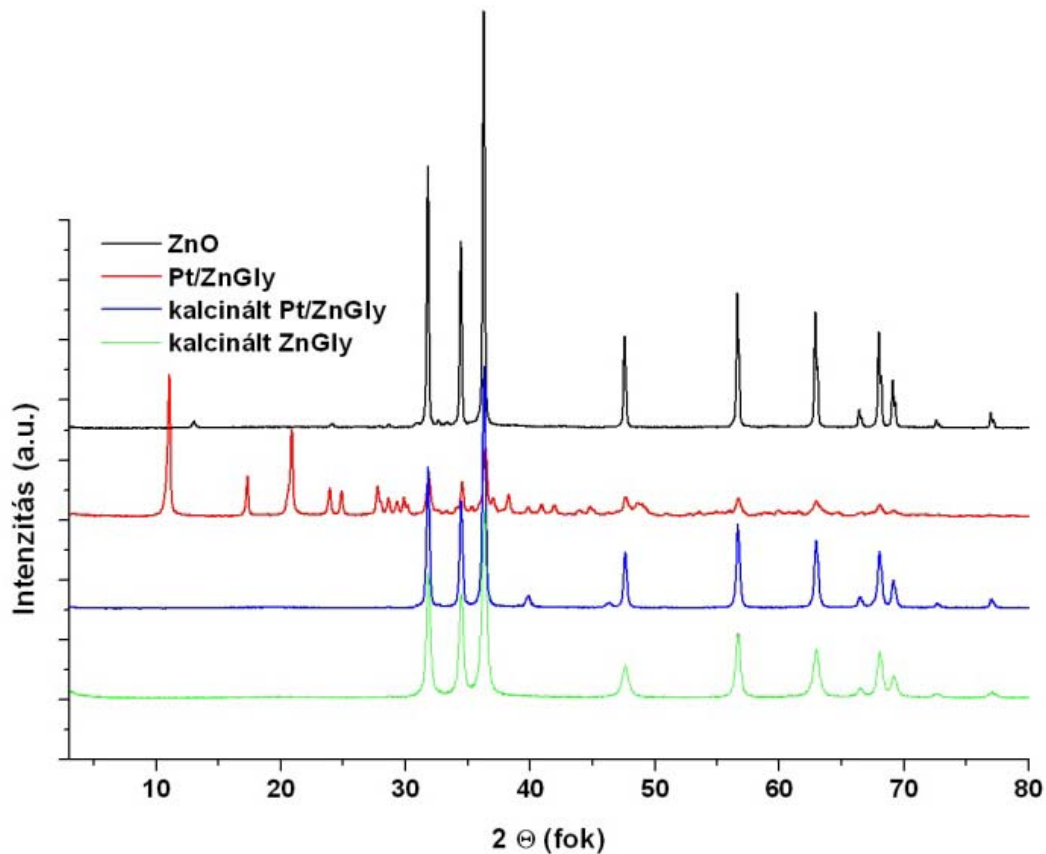
35. ábra. A ZnGly-ról készült termogravimetriás analízis eredménye

Ahogy az a **35. ábrán** látható, kb. 600 K-ig lényeges tömegváltozás nem történt a folyamat során. Ezen a hőmérsékleten azonban gyorsan lejátszódó exoterm reakció játszódik le, melyet tömegcsökkenés kísér. A reakciót követően gyakorlatilag nem tapasztalható semmilyen változás, a minta tömege nem változott a továbbiakban.



36. ábra. A Pt/ZnGly-ról készült termogravimetriás analízis eredménye

A **36. ábrán** is az előzőhöz hasonlóan figyelhetünk meg. Lényeges különbség azonban, hogy a tömegcsökkenés ez esetben alacsonyabb hőmérsékleten kezdődik meg, és lefutás is lassabb, miközben a reakció ugyanúgy exoterm. Mind a két reakció során képződött anyagról készítettünk röntgendiffraktometriás analízist, és ezeket összehasonlítottuk a kiindulási ZnGly-al és a ZnO-al.

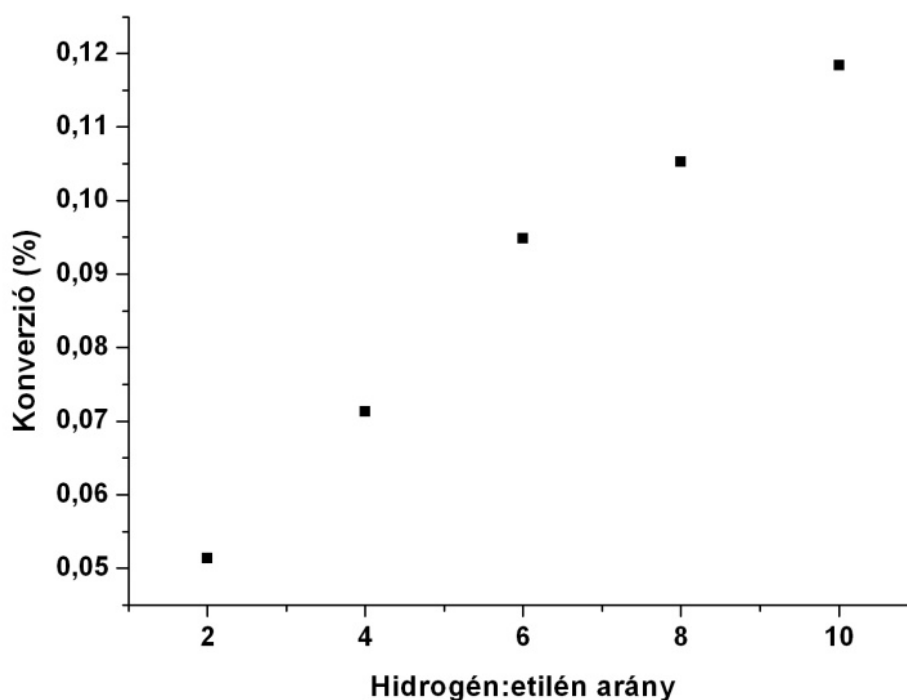


37. ábra. A kalcinált anyagok reflexióinak összehasonlítása a kiindulási anyagokkal

A **37. ábrán** látható a kalcinálás utáni röntgendiffraktogramja a sima ZnGly-nak és a Pt/ZnGly-nak összehasonlítva a sima ZnO-al és a kalcinálás előtti ZnGly-al. Ahogy az megfigyelhető, a kalcinálás során mindkét ZnGly-ból a kalcinálás során ZnO képződött. Az exoterm reakció nagy valószínűséggel a vegyület szerves alkotóelemeinek oxidációját jelentette. Ha megnézzük a Pt/ZnGly kalcinálás utáni reflexióit, akkor felfedezhetjük rajta a Pt-ra jellemző csúcsokat, amik a kalcinálás előtti mintában nem láthatóak.

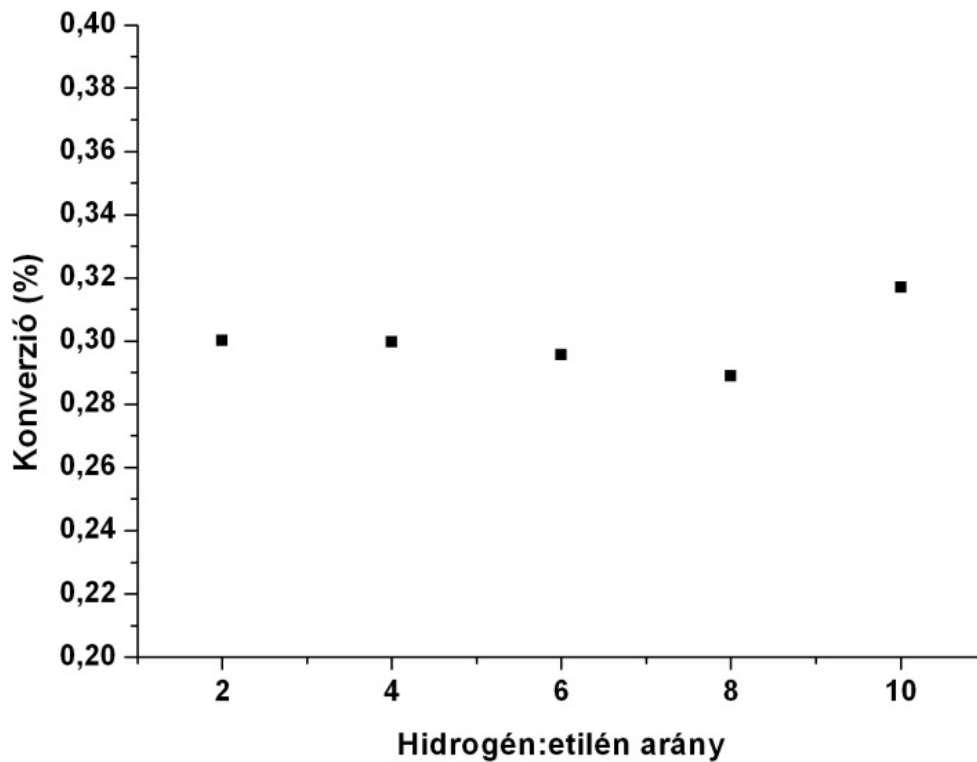
5.7.4. Katalitikus vizsgálatok a Pt/ZnGly és Pt/ZnO rendszeren

Első lépésként az 1 % Pt/ZnGly mintát vizsgáltuk a katalitikus reakcióban kalcinálás után. A kalcinálás után – ahogy az az előző fejezetben látható volt – gyakorlatilag tiszta ZnO-á alakult át a ZnGly, így tulajdonképpen egy kerülő úton előállított, Pt/ZnO katalizátorról beszélünk. Ezt a mintát alkalmaztuk katalizátorként a már eddig is alkalmazott etilén hidrogénezési reakcióban. Aktiválásként a katalizátor mintákat először inert atmoszférában (N₂) felfűtöttük 573 K-re, majd ezen a hőmérsékleten tartottuk 1 órán keresztül, 30 cm³/perc H₂ áram alatt. Végezetül szintén N₂ atmoszférában hűtöttük le a mérés hőmérsékletére. A méréseket 303 K hőmérsékleten hajtottuk végre, miközben a hidrogén: etilén arányt változtattuk 1:2 és 1:10 tartományban, 5 különböző beállítást alkalmazva. A tartózkodási idő ez esetben is t=1,5 s volt, (GHSV=2400 h⁻¹), az etilén áram pedig 1,36 μmol/s.



38. ábra Az Pt/ZnGly mintán mért konverziók különböző H₂:C₂H₄ arányok mellett

A 38. ábrán látható, hogy a katalizátor aktivitása, illetve az elért konverzió meglehetősen alacsony. Mindezek mellett ebben az esetben is megfigyelhető az a jelenség, hogy a hidrogén: etilén arány növelésével a konverzió emelkedik.



39. ábra A Pt/ZnO mintán elért konverziók

A **39. ábrát** megfigyelve, ahol szintén nem túl magas konverziós értékeket láthatunk, szembejuthat az, hogy ebben az esetben a katalizátor aktivitás gyakorlatilag változatlan maradt annak ellenére, hogy a hidrogén: etilén arányt ugyanolyan mértékben változtattuk, mint az eddigi esetekben.

6. Összefoglalás

A Ph.D. munkám első célja egy olyan átfogó adszorpciós mérésorozat elvégzése volt, melynek során megvizsgáljuk azokat a hordozókat – mint adszorbenseket – és a lehetséges közti, illetve végtermékeket – mint adszorptívumokat – melyeket az utóbbi években Tanszékünkön alkalmaztak a fém nanorészecskék – mint katalizátorok – vizsgálata során. Ennek során egy manuális volumetrikus adszorpciós rendszert alkalmaztunk. Megállapítottuk, hogy a szén nanocsövek egyértelmű preferenciát mutatnak az aromás adszorptívumok felé, az SBA-15 esetén viszont az adszorpció kis nyomásfluktuációkra érzékenyebben reagál, ha az adszorptívum telített szénhidrogén. Az általunk kifejlesztett új mezopórusos szénforma (CMH) a hattagú gyűrűs C₆ szénhidrogének adszorpciójában semleges viselkedést mutatott abban az értelemben, hogy az adszorpcióra csak az adszorptívum molekulák mérete gyakorolt jelentős hatás, azok elektronszerkezete viszont nem. Ez a jelenség kihasználhatónak tűnik az egy-egy kiválasztott reakcióra optimált katalizátorok racionális tervezése során. A mezopórusos szén abból a szempontból is jól alkalmazható katalizátor-hordozónak tűnik, hogy oxigénnel szembeni ellenálló-képessége magas hőmérsékleten (800 K) is megmarad. A Rh/CMH és Pt/CMH katalizátorok készítésekor így a fém prekuzurok felvihetők közvetlenül a CMH prekuzorra, mivel a következő karbonizálási lépésben a fémfelületekre rakódó szénréteg később oxidációval eltávolítható a hordozó szerkezetének sérülése nélkül. E speciális stabilitás nélkül a katalizátorok készítéséhez a kész CMH-ra kellene előre legyártott fémrészecskéket felvinni, ami a szintézist bonyolultabbá tenné. Megállapítottuk, hogy a Rh/CMH és Pt/CMH katalizátorok aktiválása során alkalmazott oxidatív kezelés időtartama nagyobb hatással van az etilén konverzióra, mint a gázelegy oxigéntartalma. Így még oxigénszegény környezetben is több, katalitikusan aktív fémfelület válik szabaddá akkor, ha a reakcióhoz kellően sok idő áll rendelkezésre.

A különböző hordozókra felvitt, katalitikusan aktív Ni részecskék viselkedését ciklohexén hidrogénezésben hasonlítottuk össze. A különböző nagyságú Ni részecskék (amit az XRD és a TEM vizsgálatok is megerősítettek) azonos szintézismódszerrel lettek előállítva, azonos kémiai összetételű, de különböző szerkezetű hordozókon. A TPR mérésekkel bizonyítottuk, hogy az említett eltérések a hidrogénezési reakció hőmérsékletfüggésében is megfigyelhetők. Az aktív szén hordozós Ni veszíti el legalacsonyabb hőmérsékleten a hidrogénező aktivitását, a szén nanocső hordozós katalizátorok (kezeletlen ill. tört nanocső)

egymáshoz nagyon hasonló profilt mutatva kb. 10-15 K-el tovább hidrogéneznak, a Ni/grafit rendszer pedig az aktív szénénél ~100 K-el magasabb hőmérsékleten is mutat még hidrogénező aktivitást. Ekkor a másik három hordozón már a dehidrogénezési reakció dominál. Méréseink alapján magas hőmérsékletű katalitikus hidrogénezési feladatok megoldására a grafit hordozós katalizátorok látszanak legalkalmasabbnak.

Előállítottunk különböző alakú és méretű Pt és Rh nanorészecskék két különböző módszer segítségével és SBA-15 hordozót alkalmazva katalitikus aktivitást mutattak etilén hidrogénezés során. Kis mennyiségű hidrogént alkalmazva az etilén konverzió a Rh/SBA-15 felületén alacsony maradt, és még 400 K hőmérsékleten sem emelkedett jelentős mértékben. Megnövelve a hidrogén mennyiségét, az etilidin képződés visszaszorul, és így a hidrogénező aktivitás nagyobb mértékűvé válik. Másrészt, a Pt/SBA-15 rendszer ettől eltérő viselkedést mutat. Az etilidin képződés a Pt felületén már alacsony hidrogén mennyiség esetén is kismértékű, ennek megfelelően a katalizátor hidrogénező aktivitása nagy. A Rh/SBA-15 felületen a hidrogénezés folyamata már 550 K felett lassul, addig a Pt felületen ugyanez 700 K körül következik be. A H₂ arányát H₂:C₂H₄ = 2 értékről fokozatosan 10-re növelve az etilén konverzió és az aktiválási energia értéke is emelkedik mind Rh/SBA-15, mind Pt/SBA-15 esetén. Az aktiválási energia változása a Rh esetén jóval nagyobb (kezdeti érték: 38,41 kJ/mol, végső érték: 56,49 kJ/mol) mint platinán (kezdeti érték: 46,17 kJ/mol, végső érték: 51,31 kJ/mol). A jelenség hátterében valószínűleg a két fémen jelenlévő etilén megjelenési formájában bekövetkező mennyiségi (etilidin aránya a felületen) és minőségi (di- σ -forma vs. π -forma) különbségek állnak.

ZnO nanorudakat cink-glicerolát (ZnGly) mikrorudakká alakítva megmutattuk, hogy a ZnO konvertálható úgy ZnGly-á, hogy a termék részben örökölje a kiindulási ZnO morfológiáját. Mivel a kiindulási ZnO közismerten a legkönnyebben szabályozható morfológiájú anyagok közé tartozik, ez az irodalomban korábban még nem publikált eredmény megnyithatja az utat a legváltozatosabb alakú ZnGly mikrostruktúrák előállítására. A szabályozott alakú ZnGly mikrorudak termikusan újra ZnO-á alakíthatók. Megvizsgáltuk az így kapott ZnO-ra épülő Pt/ZnO és a kereskedelmi forgalomban kapható ZnO-ból készített Pt/ZnO katalizátorok etilén hidrogénező aktivitását és azokat különbözőnek találtuk. A ZnGly-ből kialakított katalizátor a Pt/SBA-15-höz hasonlóan viselkedett, amennyiben a H₂ mennyiségének emelésének hatására az etilén konverzió növekedett. Ezzel

szemben a kereskedelmi ZnO hordozós katalizátor használatakor a H₂ mennyiségének nem volt számottevő hatása a konverzióra. Ez a megfigyelés oxid hordozóra is igazolja a szénre már megfogalmazott megfigyelésünket: fém nanorészecskéket tartalmazó hidrogénező katalizátorok tervezésekor figyelembe kell venni, hogy az azonos anyagi összetételű, de eltérő szerkezetű hordozókra épített katalizátorok viselkedésében komoly különbségek is lehetnek.

7. Summary

The first objective of my doctoral research was undertaking a comprehensive study on the adsorption properties of six-membered C₆ hydrocarbon rings over some novel mesoporous materials that have recently been tested at our Department as supports for metallic nanoparticle catalysts. These measurements were done in a manual volumetric adsorption apparatus and revealed the following. Carbon nanotubes exhibit clear adsorption preference towards more aromatic molecules, whereas on SBA-15 the adsorption process is more sensitive to minor pressure variations when the adsorbate is saturated. Our new mesoporous carbon support (CMH) featured a neutral behavior insofar as adsorption on its surface is governed by size effects only and is not influenced by the electronic structure of the adsorbate. It is anticipated that this finding will contribute to the rational design of optimal catalysts for a particular reaction. An important asset of using mesoporous carbon as catalyst support is its high oxygen tolerance at elevated temperatures (800 K). This allows preparing Rh/CMH and Pt/CMH catalysts by impregnating the CMH precursor with the metal precursors and carbonizing the system. The oxygen tolerance of CMH allows the subsequent oxidative removal of unwanted carbonaceous deposits from the metal surfaces without damaging the structure of the support. Without this special stability it would be necessary to complicate Rh/CMH or Pt/CMH synthesis by first preparing CMH and metallic nanoparticles separately and then combining them in a second step. We have found that the duration of activation affects the ethylene hydrogenation activity of Rh/CMH and Pt/CMH catalysts more than the oxygen content of the activation gas mixture does. Therefore, even at low oxygen concentrations it is more favorable to have the reaction run for a longer time because this will result in a larger available metal surface area.

The behavior of catalytically active Ni particles supported over various supports was compared in cyclohexene hydrogenation. Ni nanoparticles of different size (as determined by independent XRD and TEM measurements) were formed when using the same synthesis method on various supports with identical chemical composition (pure carbon) but different structure. Cyclohexene hydrogenation TPR was applied to demonstrate that the differences reported in 3.a for Ni/carbon catalysts are also observable in the temperature dependence of

the hydrogenation reaction. Ni/active carbon loses its hydrogenation activity at the lowest temperature, Ni supported on pristine and on shortened carbon nanotubes can maintain hydrogenation for 10-15 K more (the two nanotube types feature very similar TPR profiles), whereas the Ni/graphite system exhibits hydrogenation activity even at temperatures 100 K above that of Ni/active carbon. At this temperature the performance of the other three catalysts is dominated by dehydrogenation reactions. Summarizing, graphite appears to be a suitable support material for high temperature catalytic hydrogenation tasks.

We synthesized Pt and Rh nanoparticles of various shapes and sizes using two different methods and found them to be active catalysts of ethylene hydrogenation when supported over SBA-15. When the amount of H₂ in the system is small, ethylene conversion over Rh/SBA-15 remains low and can not be significantly improved by increasing the reaction temperature to above 400 K. Increasing the H₂ amount represses ethylidene formation and results in a more pronounced hydrogenation activity. On the other hand, the Pt/SBA-15 system exhibits a different behavior. Since ethylidene formation over Pt is repressed even at low H₂ concentration, this catalyst has a higher hydrogenation activity. Over Rh/SBA-15 the dehydrogenation reaction route becomes preferred at 550 K and hydrogenation performance deteriorates above this temperature, whereas hydrogenation can be clearly detected over Pt/SBA-15 at temperatures close to 700 K. When increasing the H₂:C₂H₄ ratio gradually from 2 to 10 we observed increases in the ethylene conversion and in the activation energy of ethylene hydrogenation over both Rh/SBA-15 and Pt/SBA-15. The change in the activation energy is more pronounced for Rh (from 38.41 kJ/mol to 56.49 kJ/mol) than for Pt (from 46.17 kJ/mol to 51.31 kJ/mol). We explain this observation by the qualitative (di- σ -form vs. π -form) and quantitative (ethylidene amount on the surface) differences between the appearance of ethylene-derived species on the two different metals.

We demonstrated by converting ZnO nanorods into zinc-glycerolate (ZnGly) microstacks that it is possible to transform ZnO into ZnGly in such a way that the product partially inherits the morphology of the parent ZnO. Since ZnO can be synthesized in a large morphological variety, our new and previously unpublished method opens up the way towards preparing ZnGly microstructures in several interesting shapes. Morphologically controlled ZnGly microstacks can be converted back to ZnO by thermal treatment. We compared the ethylene hydrogenation activity of Pt/ZnO prepared from such ZnO with that of Pt/ZnO

obtained from a commercial ZnO powder and found them to be different. The catalyst obtained via the ZnGly pathway exhibited a behavior similar to Pt/SBA-15 insofar as ethylene conversion over it increased linearly with the amount of H₂. On the other hand, the amount of available H₂ had a negligible effect on the hydrogenation activity of Pt/ZnO prepared from commercial ZnO. This finding agrees well with our previous results discussed for carbonaceous supports: when designing a hydrogenation catalyst utilizing supported metallic nanoparticles, one should always consider that supports.

Irodalomjegyzék

-
- ¹ Bond G.C., Heterogén Katalízis, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1990
- ² Kónya Z., Puentes V.F., Kiricsi I., Zhu J., Alivisatos P., Somorjai G.A., *Catal. Lett.* 2002, **3-4**, 137
- ³ Somorjai G.A., *Science*, 1985, **227**, 902
- ⁴ Bersanek S.L., Somorjai G.A., *J. Chem. Phys.* 1975, **62**, 3149
- ⁵ Kibler L.A., Cuesta A., Kleinert M., Kolb D.M., *J. Electroanal. Chem.* 2000, **484**, 73
- ⁶ van Hardeveld R., Hartog F., *Surf. Sci.* 1969, **15**, 189
- ⁷ Mills G.A., Heinemann H., Milliken T.H., Oblad A.G., *Ind. Eng. Chem.* 1953, **45**, 134
- ⁸ Jacobs P.W., Ribeiro F.H., Somorjai G.A., S.J. Wind, *Catal. Lett.* 1996, **37**, 131
- ⁹ Cremer P.S., Somorjai G.A., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1995, **91**, 1
- ¹⁰ Zaera F., Somorjai G.A., *J. Am. Chem. Soc.* 1984, **106**, 2288
- ¹¹ Choi Y.K., Zhu J., Grunes J., Bokor J., Somorjai G.A., *J. Phys. Chem. B* 2003, **107**, 3340
- ¹² Wang Y., Ren J., Deng K., Gui L., Tang Y., *Chem. Mater.* 2000, **12**, 1622
- ¹³ Teranishi T., Hosoe M., Tanaka T., Miyake M., *J. Phys Chem B.* 1999, **103**, 3818
- ¹⁴ Somorjai G.A., Rioux R.M., *Catal. Today* 2005, **100**, 201
- ¹⁵ Rampino L.D., Nord F.F., *J. Am. Chem. Soc.* 1942, **62**, 2745
- ¹⁶ Ahmadi T.S., Wang Z.L., Green T.C., Henglein A., El-Sayed M.A., *Science*, 1996, **272**, 1924
- ¹⁷ Miyazaki A., Balint I., Nakano Y., *J. Nanop. Res.* 2003, **5**, 69
- ¹⁸ Miyazaki A., Nakano Y., *Langmuir*, 2000, **16**, 7109
- ¹⁹ Veisz B., Király Z., *Langmuir*, 2003, **19**, 4817
- ²⁰ Özkar S., Finke R.G., *J. Am. Chem. Soc.* 2002, **124**, 5796
- ²¹ Fu X., Wang Y., Wu N., Gui L., Tang Y., *Langmuir*, 2002, **18**, 4619
- ²² Bosman A.W., Janssen H.M., Meijer E.W., *Chem. Rev.* 1999, **99**, 1665
- ²³ Niu Y., Yeung L., Crooks R., *J. Am. Chem. Soc.* 2001, **123**, 6480

-
- ²⁴ Rinaldi R., Porcari A.M., Rocha T.C.R., Cassinelli W.H., Ribeiro R.U., Bueno J.M.C., Zanchet D., *J. Mol. Cat. A: Chemical*, 2009, **301**, 11
- ²⁵ Liu X., Guo M., Zhang M., Wang X., Guo X., Chou K., *Nonferr. Met. Soc. of China*, 2008, **27**, 642
- ²⁶ Wang A., Yin H., Lu H., Xue J., Ren M., Jiang T., *Cat. Comm.* 2009, **10**, 2060
- ²⁷ Kónya Z., Nagy J.B., Kiricsi I., *Nanotechnológia*, Magyar Tudomány, 2003, **9**, 1114
- ²⁸ Cadek M., Murphy R., McCarthy B., Drury A., Lahr B., Barklie R.C., Panhuis M., Coleman J.N., Blau W.J., *Carbon*, 2002, **40**, 923
- ²⁹ Kwok K., Chiu W.S.H., *Carbon*, 2005, **43**, 437
- ³⁰ Hernadi K., Kónya Z., Siska A., Kiss J., Oszkó A., Nagy J.B., Kiricsi I., *Mat. Chem. Phys.* 2002, **77**, 536
- ³¹ Kukovecz Á., Méhn D., Nemes-Nagy E., Szabó R., Kiricsi I., *Carbon*, 2005, **43**, 2842
- ³² Muradov N., *Catal. Commun.* 2001, **2**, 89
- ³³ Mestl G., Maksimova N.I., Keller N., Roddatis V.V., Schlögl R., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001, **40**, 2066
- ³⁴ Garcia J., Gomes H.T., Kalck P.S.P., Figueiredo J.L., Faria J.L., *Carbon*, 2006, **44** 2384
- ³⁵ Trépainier M., Tavasoli A., Dalai A.K., Abatzoglou N., *Fuel Proc. Techn.* 2009, **90**, 367
- ³⁶ Liang X.L., Dong X., Lin G.D., Zhang H.B., *Appl. Catal. B: Env.* 2009, **88**, 315
- ³⁷ Calvo L., Gillaranz M.A., Casas J.A., Mohedano A.F., Rodríguez J.J., *Appl. Catal. B: Env.* 2008, **78**, 259
- ³⁸ Vilella I.M.J., Miguel S.R., Scelza O.A., *Chem. Eng. Journal*, 2005, **114**, 33
- ³⁹ Alarcón M.C., Valiente A.M., Ramos I.R., Ruíz A.G., *Appl. Catal. A: Gen.* 2004, **275**, 257
- ⁴⁰ Hiyoshi N., Yamaguchi A., Rode C.V., Sato O., Shirai M., *Cat. Comm.* 2009, **10**, 1681
- ⁴¹ McNaught A.D., Wilkinson A., *IUPAC compedium of chemical terminology*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1997
- ⁴² Robson H., Lillerud K.P., In: Robson H (ed) *Verified syntheses of zeolitic materials*, Elsevier, Amsterdam, 2001
- ⁴³ Jacobs P.A., Martens J.A., *Zeolites: synthesis of high-silica aluminosilicate zeolites*, Elsevier, Amsterdam, 1987

-
- ⁴⁴ Kiricsi I., Fudala Á., Méhn D., Kukovecz Á., Kónya Z., Hodos M., Horváth E., Urbán M., Kanyó T., Molnár É., Smajda R., *Curr. Appl. Phys.*, 2006, **6**, 212
- ⁴⁵ Jacobs P.A., *Carboniogenic activity of zeolites*, Elsevier, Leuven, 1997
- ⁴⁶ Ryoo R., Joo S.H., Sun S., *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**, 7743
- ⁴⁷ Kang S., Yu J-S, Kruk M., Jaroniec M., *Chem. Commun.*, 2002, 1670
- ⁴⁸ Xia Y., Yang Z., Mokaya R., *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 19293
- ⁴⁹ Horváth E., Puskás R., Rémiás R., Mohl M., Kukovecz Á., Kónya Z., Kiricsi I., *Top. Catal.* 2009, **52**, 1242
- ⁵⁰ Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth W.J., Vartuli J.C., Beck J.S., *Nature*, 1992, **359**, 710
- ⁵¹ Beck J.S., Vartuli J.C., Kennedy G.J., Kresge C.T., Roth W.J., Schramm S.E., *Chem. Mater.* 1994, **6**, 1816
- ⁵² Ying J.Y., Mehnert C.P., Wong M.S., *Angew. Chem. Int. Ed.* 1999, **38**, 56
- ⁵³ Chen C.Y., Burkett S.L., Li H.X., Davis M.E., *Microporous Mater.* 1993, **2**, 27
- ⁵⁴ Steel A., Carr S.W., Anderson M.W., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1994, 1571
- ⁵⁵ Monnier A., Schüth F., Huo Q., Kumar D., Margolese D., Maxwell R.S., Stucky G.D., Krishnamurty M., Petroff P., Firouzi A., Janicke M., Chmelka B.F., *Science* 1993, **261**, 1299
- ⁵⁶ Stucky G.D., Monnier A., Schüth F., Huo Q., Margolese D., Kumar D., Krishnamurty M., Petroff P., Firouzi A., Janicke M., Chmelka B.F., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1994, **240**, 187
- ⁵⁷ Zhao D., Feng J., Huo Q., Melosh N., Frederickson G.H., Chmelka B.F., Stucky G.D., *Science* 1998, **279**, 548
- ⁵⁸ Zhao D., Huo Q., Feng J., Chmelka B.F., Stucky G.D., *J. Am. Chem. Soc.* 1998, **120**, 6024
- ⁵⁹ Katiyar A., Ji L., Smirniotis P., Pintu N.G., *J. Chromatography A*, 2005, **1069**, 119
- ⁶⁰ Zhang H., Feng J., Wang J., Zhang M., *Mater. Lett.*, 2007, **61**, 5202
- ⁶¹ Tonto P., Mekasuwandumrong O., Phatanasri S., Pavarajarn V., Praserttham P., *Ceram. Int.*, 2008, **34**, 57
- ⁶² Zhao J., Jin Z.G., Li T., Liu X.X., *Appl. Surf. Sci.*, 2006, **252**, 8287
- ⁶³ Jia Z., Yue L., Zheng Y., Xu Z., *Mat. Chem. Phys.*, 2008, **107**, 137
- ⁶⁴ Rémiás R., Kukovecz Á., Darányi M., Kozma G., Varga Sz., Kónya Z., Kiricsi I., *Eur. J. Inorg. Chem.* 2009, 3622
- ⁶⁵ Chen L., Song W., Xie C., Lin L., Wang J., *Mat. Lett.*, 2007, **61**, 4603

-
- ⁶⁶ Yu K., Zhang Y., Xu R., Ouyang S., Li D., Luo L., Zhu Z., Ma J., Xie S., Han S., Geng H., *Mat. Lett.*, 2005, **59**, 1866
- ⁶⁷ Seker E., *Int. J. Hyd. E.*, 2008, **33**, 2044
- ⁶⁸ Agrell J., Germani G., Jaras S.G., Boutonnet M., *Appl. Cat. A: General*, 2003, **242**, 233
- ⁶⁹ Casanovas A., Llorca J., Homs N., Fierro J.L.G., Piscina P.R., *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 2006, **250**, 44
- ⁷⁰ Homs N., Llorca J. Piscina P.R., *Cat. Today*, 2006, **116**, 361
- ⁷¹ Taylor R.M., Brock A.J., US Patent, Patent Number 4,544,761 1985
- ⁷² Taylor R.M., Brock A.J., US Patent, Patent Number 4,876,278 1989
- ⁷³ Radoslovich E.W., Raupach M., Slade P.G., Taylor R.M., *Aust. J. Chem.* 1970, **23**, 1962
- ⁷⁴ P.G. Slade, E.W. Radoslovich, M. Raupach, *Acta Cryst.*, 1971, **27**, 2432
- ⁷⁵ McCrea K.R., Somorjai G.A., *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2000, **163**, 43
- ⁷⁶ Rioux R.M., Hsu B.B., Grass M.E., Song H., Somorjai G.A., *Catal. Lett.*, 2008, **126**, 10
- ⁷⁷ Zaera F., Somorjai G.A., *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 2288
- ⁷⁸ Horiuti I., Polanyi M., *Trans. Faraday Soc.*, 1934, **30**, 1164
- ⁷⁹ Cassuto A., Kiss J., White J., *Surf. Sci.*, 1991, **255**, 289
- ⁸⁰ Ibach H., Lehwald S., *Surf. Sci.*, 1982, **117**, 685
- ⁸¹ Cremer P., Stanners C., Niemantsverdriet J., Shen Y., Somorjai G.A., *Surf. Sci.*, 1993, **328**, 111
- ⁸² Land T., Michely T., Behm R., Hemminger J., Comsa G., *J. Chem. Phys.*, 1992, **97**, 6774
- ⁸³ Davis S., Zaera F., Gordon B., Somorjai G.A., *J. Catal.*, 1985, **92**, 250
- ⁸⁴ Beebe T., Yates J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 663
- ⁸⁵ Mohsin S., Trenary M., Robota H., *J. Phys. Chem.*, 1988, **92**, 5229
- ⁸⁶ Berlowitz P., Megiris C., Butt J.B., Kung H.H., *Langmuir*, 1985, **1**, 206
- ⁸⁷ Saeys M., Reyniers M.F., Neurock M., Marin G.B., *Surf. Sci.*, 2006, **600**, 3121
- ⁸⁸ Rémiás R., Sapi A., Kukovec A., Konya Z., Kiricsi I., *Chem. Phys. Lett. kozlesre benyujtva*
- ⁸⁹ Do D.D., *Adsorption analysis: equilibria and kinetics*, Imp. Coll. Press, London, 1998

⁹⁰ Newalkar B.L., Choudary N.V., Kumar P., Komarneni S., Bhat T.S.G., *Chem. Mat.*, 2002, **14**, 304

⁹¹ Crespo D., Yang R.T., *Ind. Eng Chem. Res.* 2006, **45**, 5524

⁹² Marquis R., Greco C., Sadokierska I., Lebedkin S., Kappes M.M., Michel t., Alvarez L., Sauvajol J.L., Meunier S., Mioskowski C., *Nano Letters*, 2008, **8**, 1830

⁹³ Grande C.A., Araujo J.D.P., Cavenati S., Firpo N., Basaldella E., Rodrigues A.E., *Langmuir* 2004, **20**, 5291

⁹⁴ Vinh-Thang H., Huang Q.L., Eic M., Trong-On D., Kaliaguine S., *Langmuir*, 2005, **21**, 5094

⁹⁵ Sápi A., Rémiás R., Kónya Z., Kukovecz Á., Kordás K., Kiricsi I., *React. Kinet. Catal. Lett.*, 2009, **96**, 379