

Doktori (PhD) értekezés tézisei

Platina alapú kétfémes katalizátorok jellemzése

Készítette: Győrffy Nóra

Témavezető: Dr. Paál Zoltán

Készült a Pannon Egyetem
Anyagtudományok- és Technológiák Doktori Iskola keretében
a
MTA Izotópkutató Intézetének Katalízis és Nyomjelzéstechikai Osztályán



Budapest
2007

ELŐZMÉNYEK

A modern vegyipar termelési értékének nagy részét katalitikus folyamatokkal állítják elő. A XXI. században a kihívást olyan homogén és heterogén katalizátorok előállítására jelenti, amelyek a kémiai folyamatokban magas (akár 100%-os) szelektivitással működnek. Ilyen módon elkerülhető a felesleges melléktermékek keletkezése, amely gazdasági és környezetvédelmi szempontból is ideális. A tudomány jelenlegi állása szerint a szelektivitásról kevesebbet tudunk, mint arról, hogy mely paraméterek befolyásolják a katalizátorok aktivitását, vagyis az átalakulási sebességet. Az egyik legfontosabb katalitikus eljárás a benzin reformálás, amelynek során a természetes benzinfrafrakcióból nagy oktánszámú motorhajtó anyagot állítanak elő. Ebben az eljárásban is széles körben alkalmaznak kétfémes (esetleg többfémes) heterogén katalizátorokat. A legfontosabb ötvözet katalizátorok kétségtelenül a platina alapúak. A második fém hozzáadása lényegesen módosítja az egyfémes katalizátor aktivitását, stabilitását és szelektivitását. Ugyanakkor a második fém szerepe és hatása még nem teljesen tisztázott, főleg a fémek közti kölcsönhatásoknak és a második fém elhelyezkedésének szerepe vitatott (geometriai, illetve elektronhatás).

Munkám során különböző módon készített, tömbi és felületi módszerekkel módosított Pt alapú kétfémes katalizátorokat vizsgáltam. Céлом volt, hogy a második fém platinára gyakorolt hatását meghatározzam aktív és inaktív fémek esetén. Az aktív fémek közül a palládiumot és a ródiumpot, míg inaktív fémek közül a germániumot és az ónt választottuk. Céлом volt a különböző összetételű katalizátorok katalitikus tulajdonságainak meghatározásához megtalálni a megfelelő tesztreakciókat.

KÍSÉRLETI MÓDSZEREK

A katalizátorokat cirkulációs reaktorban a célnak megfelelően választott tesztreakciókkal teszteltem. Vizsgáltam az előkezelések, a reakció hőmérséklete és a hidrogénnyomás hatását. A PtPd katalizátorokat impulzus rendszerben is vizsgáltam. A katalitikus méréseken kívül elvégeztük számos katalizátorminta fizikai és kémiai jellemzését XPS, TEM és Mössbauer-spektroszkópia alkalmazásával.

ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK, TÉZISEK

1. Különböző fémekkel módosított Pt katalizátorokon szelektív tesztreakciók alkalmasak a kétfémes rendszer katalitikus tulajdonságainak jellemzésére.
 - a) PtPd katalizátorok vizsgálata alacsony hőmérsékleten lejátszódó, kis aktiválási energiájú reakciókkal eredményes. A metil-etil-ciklopropán (MECP) hidrogenatív

gyűrűfelnnyílásával és az akrolein hidrogénezésével a Pt és Pd közötti kis különbségek is kimutathatók.

- b) PtRh katalizátorok esetén a két fém C-C kötés hasításában mutatott jelentős különbség miatt a metilciklopentán (MCP) gyűrűnyitása megfelelő tesztreakció.
 - c) PtGe katalizátorok hat szénatomos szénhidrogének átalakulásával megfelelően jellemezhetőek. A dolgozatban a hexán és metilciklopentán átalakulásait mutattam be.
2. A két aktív fémet tartalmazó rendszerekben (PtPd és PtRh), a katalitikus tulajdonságok (aktivitás, szelektivitás) nem az egyes fémek „összegeként” adódik ki, hanem speciális kétfémes jelleg jön létre. A PtPd részecskéken nagyobb a MECP és az akrolein, míg a PtRh részecskéken kisebb az aktivitás a MCP átalakulásának reakcióiban. Ennek megfelelően PtRh katalizátorok esetén a reakció szelektivitása eltérő képet mutatott: az össztermék eloszlása Pt jellegű volt, míg a gyűrűnyitási termékek aránya Rh-os jellegnek felelt meg. A két aktív fém különböző atomokból álló (Pl.: M-M') felületi centrumokat alakít ki, amelyek katalitikus tulajdonsága mind a két fémtől különbözik.
 3. A kétfémes Pt katalizátorok felületi összetétele és katalitikus viselkedése jelentősen függ az alkalmazott előkezeléstől. A tesztreakciókban kapott eredmények különböznek a katalizátor eredeti, kezelés nélküli („as is”) állapotában, oxigénes, illetve ezt követő hidrogénes kezelése után. Reduktív atmoszférában a Pt, oxidatív atmoszférában pedig a másik fém (Pd, Rh, Ge, Sn) dúsul fel a felületen.
 4. Kis mennyiségű Ge hozzáadása csak a Pt felületét módosítja: nagy Pt részecskéken (kis diszperzitás) növeli, kis Pt részecskéken (nagy diszperzitás) esetén csökkenti a katalitikus aktivitást, amelyet a szelektivitások változásával értelmezhetünk:
 - a) hordozós Pt katalizátor (D=53%) esetén a Pt-Ge elektronikus kölcsönhatása miatt csökken a felületi hidrogén koncentráció, ennek következtében nő a dehidrogénezett felületi spécieszekből keletkező termékek aránya (töredékek, olefinek, benzol).
 - b) Hordozómentes Pt (D=1%) katalizátor esetén: a részben oxidált Ge egyrészt „hordozóként” viselkedik, adlineációs Pt-GeO_x helyeket alakít ki, ahol jelentős mértékben keletkeznek a telített termékek, másrészt a folyamatos Pt felület tördelése révén csökkenti a telítetlen termékek arányát és a szénképződést.
 5. A platina az ónnal stabilis Pt-Sn ötvözeteket képez, amelyek közül a Pt₃Sn fázis a C-C kötés bontásában inaktív, a C=C kettős kötés hidrogénezésében pedig jelentős, még az egyfémes Pt-nál is nagyobb aktivitást mutat. Erre a katalizátorra a C-C kötés hasításával járó reakciók tesztreakciókként nem alkalmazhatók.

PUBLIKÁCIÓK, ELŐADÁSOK ÉS KONFERENCIA POSZTEREK LISTÁJA

Megjelent közlemények:

1. B. Veisz, L. Tóth, D. Teschner, Z. Paál, **N. Győrffy**, U. Wild, R. Schlögl
Palladium–Platinum Powder Catalysts Manufactured by Colloid Synthesis
I. Preparation and Characterization
Journal of Molecular Catalysis A, 238 (2005) 56-62.
2. **N. Győrffy**, L. Tóth, M. Bartók, J. Ocskó, U. Wild, R. Schlögl, D. Teschner, Z. Paál
Palladium-Platinum Powder Catalysts Manufactured by Colloid Synthesis
II. Characterization and Catalytic Tests after Oxidizing and Reducing Treatment
Journal of Molecular Catalysis A, 238 (2005) 102-110.
3. A. Wootsch, Z. Paál, **N. Győrffy**, S. Ello, I. Boghian, J. Leverd, L. Pirault-Roy
Characterization and Catalytic Study of Pt-Ge/Al₂O₃ Catalysts prepared by organometallic grafting
Journal of Catalysis, 238 (2006) 67-78.
4. **Nóra Győrffy**, Zoltán Paál, Attila Wootsch, Sándor Szabó, István Bakos
Study on the Pt-Rh interaction by methylcyclopentane ring opening reaction
in “*Sampling Catalysis Research in the Pannonian Region*” (szerkesztő: Pálkó I.) Magyar Zeolit Társaság, 2006, Szeged, ISBN: 963 06 0138 9, p. 208-213.
5. Z. Paál, **N. Győrffy**, A. Wootsch, L. Tóth, I. Bakos, S. Szabó, U. Wild, R. Schlögl
Preparation, Physical Characterization and Catalytic Properties of Unsupported Pt-Rh Catalyst
Journal of Catalysis, 250 (2007) 254-263.
6. **N. Győrffy**, A. Wootsch, S. Szabó, I. Bakos, L. Tóth, Z. Paál
Reactions of Methylcyclopentane on Rh-Pt Catalyst Prepared by Underpotential Deposition of Rh on a Pt/SiO₂
Topics in Catalysis, 46 (2007) 57-64.

Előadások, poszterek:

1. **N. Győrffy**, B. Veisz, L. Tóth, Z. Paál, D. Teschner, R. Schlögl, U. Wild, J. Ocskó, M. Bartók: Preparation, characterization of model Pd-Pt catalysts and its catalytic properties in the opening of the cyclopropane ring - *POSZTER*
Europacat-VI., 2003. augusztus 31.- szeptember 4., Innsbruck
2. **Győrffy Nóra**: Modell Pt-Pd katalizátorok jellemzése és katalitikus vizsgálata metil-etil-ciklopropán izomerek hidrogenatív gyűrűfelnnyílási reakciójában - *ELŐADÁS*
VII. Doktori Iskola, 2004. április 19., Tahí
3. A. Wootsch, **N. Győrffy**, M. Chamam, L. Pirault-Roy, S. Szabó, I. Bakos, Z. Paál: Hydrocarbon Transformation as a Tool for the Disclosure of the Surface State on Metal Catalysts - *ELŐADÁS*
7th Pannonian International Symposium on Catalysis, 2004 szeptember 12-16., Srní

4. **N. Győrffy**, A. Wootsch, S. Szabó, I. Bakos, Z. Paál: Characterization of Rh-Pt/SiO₂ catalysts by methylcyclopentane ring opening reaction - *POSZTER*
Europacat-VII., 2005. augusztus 29 – szeptember 2., Szófia
5. **Győrffy Nóra**: Tesztreakciók alkalmazása kétfémes Pt katalizátorok jellemzésére
Katalízis Munkabizottsági ülés, PhD bemutató előadás, 2006. március 7., Budapest
6. **Győrffy Nóra**: Kétfémes Pt katalizátorok jellemzése tesztreakciókkal - *ELŐADÁS*
Fiatal Kutatói Beszámoló, 2006. június 13., KK, Budapest
7. **Nóra Győrffy**, Zoltán Paál, Attila Wootsch, Sándor Szabó, István Bakos: Study on the Pt-Rh interaction by methylcyclopentane ring opening reaction - *ELŐADÁS*
8th Pannonian International Symposium on Catalysis, 2006. július 4-7., Szeged