

DOKTORI (PhD) ÉRTEKEZÉS

**A metilciklopentán (MCP) gyűrűnyitásának
mechanizmusa ródiium katalizátorokon**

**Készítette: Teschner Detre
Témavezető: Dr. Paál Zoltán
(MTA KK Izotóp- és Felületkémiai Intézet)**

**Veszprémi Egyetem
Doktori program: Környezettudomány
(Spektroszkópiai és elválasztási módszerek az
anyagtudományban és a környezeti analitikában)
2001**

A metilciklopentán (MCP) gyűrűnyitásának mechanizmusa ródiumpromotáz katalizátorokon

Értekezés doktori (PhD) fokozat elnyerése érdekében

Írta:

Teschner Detre

Készült a Veszprémi Egyetem Környezettudomány program

Spektroszkópiai és elválasztási módszerek az anyagtudományban és a környezeti analitikában (jelű: KK1) alprogramja keretében

Témavezető: Dr. Paál Zoltán

Elfogadásra javaslom (igen / nem)

.....

(aláírás)

A jelölt a doktori szigorlaton%-ot ért el,

Veszprém, Keszthely

.....

a Szigorlati Bizottság elnöke

Az értekezést bírálóként elfogadásra javaslom (igen / nem)

Első bíráló (Dr.) igen / nem

(aláírás)

Második bíráló (Dr.) igen / nem

(aláírás)

(Esetleges harmadik bíráló (Dr.) igen / nem)

(aláírás)

A jelölt az értekezés nyilvános vitáján%-ot ért el.

Veszprém, Keszthely

.....

a Bíráló Bizottság elnöke

A doktori (PhD) oklevél minősítése:.....

.....

Az EDT elnöke

Tartalomjegyzék

Köszönetnyilvánítás.....	6
A metilciklopentán (MCP) gyűrűnyitásának mechanizmusa ródium katalizátorokon ..	7
The mechanism of methylcyclopentane (MCP) ring opening on rhodium catalysts....	8
Der Mechanismus der Ringöffnung von Methylcyclopentan (MCP) an Rhodium-Katalysatoren.....	9
Bevezetés	10
Irodalmi áttekintés	12
2.1. Fémekkel katalizált szénhidrogén-reakciók	12
2.1.1. Szénszám csökkenésével nem járó, izomerizációs reakciók.....	12
2.1.2. Szénhidrogének hidrogenolízise	14
2.1.3. A metilciklopentán konverziója fémeken	18
2.1.3.1. Metilciklopentán konverziója savas és semleges katalizátorokon.....	19
2.1.3.2. Platina katalizátorok.....	20
2.1.3.3. Ródium katalizátorok	24
2.1.3.4. Irídium katalizátorok.....	25
2.1.3.5. Palládium katalizátorok	27
2.1.3.6. Többfémes és ötvözet katalizátorok	27
2.2. Ródium katalizátorok morfológiája és ennek hatása a katalitikus reakciókra ..	29
Célkitűzések	34
Kísérleti rész.....	35
4.1. A vizsgált katalizátorok és előállításuk.....	35
Rh/Al ₂ O ₃ (1-6) előállítása.....	35
Rh/Al ₂ O ₃ (7) előállítása	35
Rh(Ge)/Al ₂ O ₃ (8-11) előállítása.....	35
Rh/CeO ₂ (12-15) előállítása.....	36
(16-19) katalizátorok előállítása	36
Grafít-nanoszál hordozós Rh katalizátorok (20, 21) előállítása.....	36
4RhGNF(H).....	37
5RhGNF(P).....	37
Hordozómentes Rh (22) előállítása	37
4.2. Katalitikus mérések.....	39
4.2.1. A sztatikus cirkulációs reaktor felépítése és az elvégzett mérések leírása	39

4.2.2. A katalitikus mérésekhez alkalmazott reagensek	41
4.2.3. A katalitikus mérések kiértékelése	41
Konverzió	42
Aktivitás, „turnover frequency”	42
Szelektivitás1	43
Szelektivitás2, „szénszelektivitás”	43
4.3. A katalizátorok fizikai és kémiai jellemzése	44
4.3.1. Elektron-spektroszkópia (XPS, UPS).....	44
4.3.2. Elektron-mikroszkópia (TEM).....	44
4.3.3. Hőmérséklet-programozott redukció (TPR), H ₂ -O ₂ titrálás, alacsony hőmérsékletű hidrogén kemiszorpció	44
4.3.4. CO FTIR	45
Eredmények, diszkusszió	46
5.1. A katalizátorok kémiai állapota és fizikai jellemzői	46
5.1.1. A fémtartalom hatása a részecskeméret eloszlásra (Rh/Al ₂ O ₃).....	46
5.1.2. Rh/CeO ₂ katalizátorok TPR és kemiszorpciós vizsgálata	49
5.1.3. A katalizátorok felületi állapota (XPS, UPS).....	51
5.2. A kísérleti paraméterek hatása a metilciklopentán (MCP) reakciójában	55
5.3. A katalizátorok fizikai és kémiai jellemzőinek hatása az MCP reakcióra	68
5.4. Nyíltláncú C ₆ izomerek átalakulása Rh katalizátorokon	76
5.5. A MCP gyűrűnyitási mechanizmusában fellépő változás tanulmányozása Rh(Ge)/Al ₂ O ₃ katalizátorok segítségével	82
5.6 Szintézis: Az MCP gyűrűnyitásának mechanizmusa Rh katalizátorokon.....	89
Összegzés, tézispontok	93
Publikációk, előadások és konferencia posztterek listája	95
Megjelent cikkek	95
Elfogadott cikkek.....	95
Elküldött cikkek	95
Konferencia részvétel	96
További előadások.....	96
Irodalom.....	97

Köszönetnyilvánítás

Mindenek előtt köszönetemet szeretném kifejezni PAÁL ZOLTÁN professzor úrnak a lelkiismeretes témavezetésért, hasznos tanácsaiért, amelyek nagyban hozzájárultak a disszertáció megszületéséhez.

Köszönöm ugyancsak PAÁL ZOLTÁN és WOJNÁROVITS LÁSZLÓ igazgató uraknak, hogy a munka tárgyi feltételeit megteremtették.

Köszönöm Prof. DANIEL DUPREZnek és Prof. MAURICE GUERINnek hogy rendelkezésemre bocsátották a Poitiersben készült katalizátorokat és mérési eredményeket, továbbá, hogy meghívtak az általuk vezetett egyetemi részlegbe.

Köszönöm Prof. TERRY BAKERnek, hogy rendelkezésemre bocsátotta a grafit nanoszál hordozókat, melyeket katalizátor-készítéshez hasznosíthattam. Köszönet illeti MASTALÍR ÁGNESt az egyik grafit nanoszál hordozós katalizátorom preparációjában nyújtott segítségéért.

Köszönet illeti PAÁL ZOLTÁNT, UTE WILDet és Prof. ROBERT SCHLÖGLt az XPS mérésekben nyújtott közreműködésükért.

Köszönetemet fejezném ki néhai kollegáknak, MATUSEK KÁROLYnak a kemiszorpciós mérésekben nyújtott, és számos más segítségéért, továbbá Prof. SÁRKÁNY ANTALnak, mert mindig fordulhattam hozzá szakmai kérdésekben.

Külön köszönetemet szeretném kifejezni MATUSEKNÉ FÜLÖP EDITnek, aki "fiaként istápolta" engem is, fiatal tanoncot.

Köszönet illeti WOOTSCH ATTILA kollegámat, aki jól viselte közös megpróbáltatásainkat útjaink során.

Utoljára, de nem utolsó sorban szeretném megköszönni az Izotóp és Felületkémiiai Intézet összes dolgozójának, hogy családi hangulatot teremtve hozzájárultak a munkám szakmai segítésén túl ahhoz is, hogy emberi környezetben tudjak dolgozni.

A kutatásokat az Országos Tudományos Kutatási Alap (OTKA T25599) támogatta.

A metilciklopentán (MCP) gyűrűnyitásának mechanizmusa ródium katalizátorokon

A disszertáció a metilciklopentán gyűrűfelnyílásának mechanizmusát taglalja ródium katalizátorokon, amely a katalitikus mérések mellett számos katalizátorminta fizikai jellemzését (XPS, UPS, TEM, TPR, H_2/O_2 titrálás, CO FTIR) is tartalmazza. Az irodalomban található szerteágazó adatok alapján a szerző megvizsgálta a reakciókörülmények -, úgymint a hőmérséklet és hidrogénnyomás, továbbá a katalizátorok fizikai és kémiai paramétereinek (hordozó, részecskeméret, előkezelés, fém prekursor, második inaktív fém) hatását a gyűrűnyitás aktivitására és szelektivitására.

Megállapításra került, hogy a ródium minták a metilciklopentán konverziójában elsődlegesen hidrogenolitikus folyamatokat (gyűrűfelnyílás és töredékek képződése) katalizálnak. Az egyszeres C–C kötésszakadás alacsony hőmérsékleten és nagy hidrogén felesleg mellett kedvezményezett. A szerző megmutatta, hogy a gyűrűnyitás és a töredéktermékek keletkezése kapcsolt reakció. Sikertelenül bizonyítani, hogy a gyűrűfelnyílás felületi köztitermékeinek deszorpciós gátlása játszik szerepet a töredéktermékek szelektivitásának növekedésében.

A vizsgált katalizátorok az MCP konverziójában tapasztaltak alapján két csoportra – többnyire függetlenül az alkalmazott hordozótól, előkezeléstől, fém prekurzortól – bonthatók, úgymint jól diszpergált minták ($D > 75\%$) és kevésbé diszperz katalizátorok. Míg az első esetben az egyes felületi köztitermékek töredéktermékekké való továbbalakulásának a valószínűsége közel állandó, addig a kevésbé diszperz katalizátorokon a C_5 -ös gyűrű felnyílásának helyzete nem függ a reakciókörülményektől, és a töredékek főleg a $[2MP]_s$ felületi köztitermékből keletkeznek. Ezt jól bizonyítja, hogy a 2MP és a töredékek szelektivitásának összege a reakciókörülményektől függetlenül közel állandó, továbbá, hogy az MCP-ből keletkező töredéktermékek eloszlását jól lehetett közelíteni a 2MP hidrogenolízisének termékeloszlásával.

Az szerző az előzőek, továbbá a $3MP/nH$ és az iC_5/nC_5 arányok között talált összefüggés alapján a gyűrűnyitás felületi intermedierének lapszerű illeszkedésére következtet. Ezen kemisorpciós geometria és a tapasztalt deszorpciós gátlás alapján jól értelmezhető a megfigyelt töredéktermék-eloszlás is.

The mechanism of methylcyclopentane (MCP) ring opening on rhodium catalysts

The mechanism of methylcyclopentane ring opening was investigated on numerous rhodium catalysts. The effects of the parameters of catalysts (support, particle size, pretreatment, precursor phase and Ge deposition) and of reaction conditions (temperature, hydrogen excess) were examined. Some of the samples were characterized by TPR, chemisorption methods, XPS, UPS, TEM and CO FTIR.

Correlation between ring opening and fragmentation was established. It was proved that the hindrance of the ring opening surface intermediates towards desorption plays an important role in increasing the selectivity of multiple hydrogenolysis.

According to the catalytic patterns the catalysts could be divided into two groups: highly dispersed ($D > 75\%$) samples and less dispersed catalysts. While in the first case the probability of the ring-opening surface intermediates to undergo further hydrogenolysis was random, for less dispersed catalysts the position of the first C–C bond breaking was not affected by the reaction conditions, and fragments were produced mainly from the 2MP-surface intermediate. The fragmentation patterns of hexane isomers were successfully applied for modeling the fragment distribution of MCP.

Flat-lying chemisorption geometry was proposed for ring opening on Rh catalysts to explain the correlation observed between single and multiple hydrogenolysis.

Der Mechanismus der Ringöffnung von Methylcyclopentan (MCP) an Rhodium-Katalysatoren

Der Mechanismus der Ringöffnung von Methylcyclopentan wurde an zahlreichen Rhodium-Katalysatoren untersucht. Der Effekt der Eigenschaften der Katalysatoren (Träger, Teilchengröße, Vorbehandlung, Precursor Phase, Ge-Beladung) und der Reaktionsumstände (Temperatur, Wasserstoffpartialdruck) auf die Ringöffnung wurde bestimmt. Einige der Katalysatoren wurden mit Hilfe von TRP, H₂-O₂ Titration, XPS, UPS, TEM und CO FTIR charakterisiert.

Es wurde eine Korrelation zwischen der Ringöffnung und der Fragmentation gefunden. Es wurde bewiesen, daß die Hemmung der Desorption von Ringöffnungs-Oberflächenspecies eine wichtige Rolle spielt, wobei die Selektivität der mehrfachen Hydrogenolyse wächst.

Auf Grund der katalytischen Eigenschaften konnten die Katalysatoren in zwei Gruppen eingeteilt werden: disperse Katalysatoren (D > 75 %) und weniger disperse Katalysatoren. Im ersten Fall waren die Wahrscheinlichkeiten der Bildung von Ringöffnungs-Oberflächenintermediaten und ihre Teilnahme an weiteren hydrogenolytischen Reaktionsschritten identisch. Die Position der ersten C–C Bindungsaufspaltung wurde an den weniger dispersen Katalysatoren nicht durch die Reaktionsumstände beeinflusst und die Fragmente wurden vorwiegend aus den 2MP-Oberflächenspecies produziert. Die Hydrogenolyse von Hexan-Isomeren wurde erfolgreich angewendet, um die Fragmente-Verteilung von MCP zu modellieren.

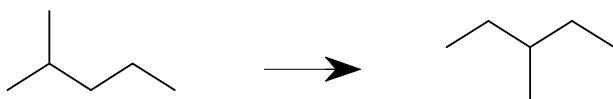
Eine flachliegende Chemisorptions-Geometrie der Ringöffnung wurde vorgeschlagen, um die Korrelation zwischen ein- und mehrfacher Hydrogenolyse zu erklären.

Bevezetés

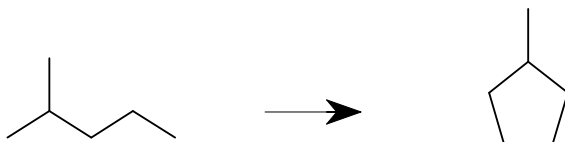
Közel ötven éve annak, hogy az Universal Oil Products Company elsőnek vezetett be savas alumínium-oxidon nemesfémeket (Pt) tartalmazó katalizátort a katalitikus reformálás eljárásába [1, 2], lecserélvén az addig használt molibdén- vagy krómoxidtartalmú katalizátorokat. Azóta intenzív kutatómunka folyik az átmenetifémek katalitikus tulajdonságainak és az általuk katalizált reakciók mechanizmusának megismerése végett. Az alkének és alkinek hidrogénezése, az alkének izomerizációja, dimerizációja és hidrogenolízise, továbbá az alkánok dehidrogénezése, izomerizációja, hidrogenolízise és dehidrociklizációja mind-mind az átmenetifém-felületek által is katalizált szénhidrogén reakciónak minősülnek. Könyvtárnyi szabadalom, cikk és összefoglaló jelent meg e kutatómunka eredményeképpen, azonban – ellentétben a homogén katalitikus folyamatokkal – a fémek által katalizált szénhidrogén reakciók mechanizmusa még mindig kevésbé ismert, ma is sok vita tárgya. Számos – általam is bemutatásra kerülő – mechanizmus nem több, mint javasolt reakció mechanizmus. Ahogy az előbbieken láttuk, a fémek által katalizált reakciók igen sokrétűek, így átfogó kép, egységes elmélet, amely összeegyeztetné a tapasztaltakat, hiányzik.

Mind elméleti, mind pedig ipari szempontból a heterogén katalitikus reakciók egy fontos csoportját képezik a szénhidrogének fémeken történő vázreakciói. A főbb reakciók a következőképpen adhatók meg:

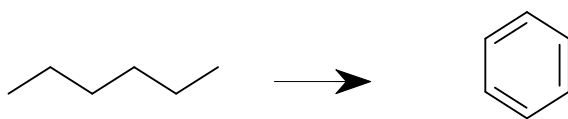
1. alkánok izomerizációja, pl.



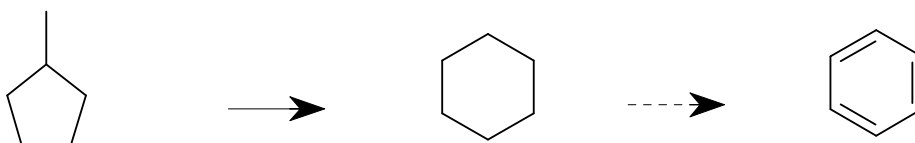
2. alkánok C₅-gyűrűzárása, pl.



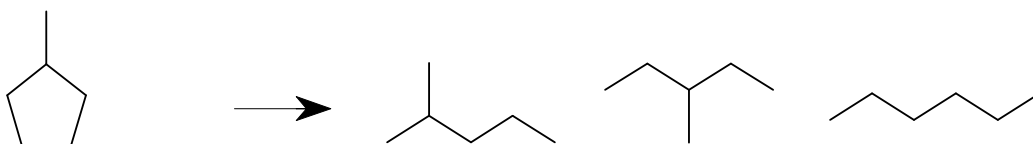
3. alkánok dehidrociklizációja, pl.



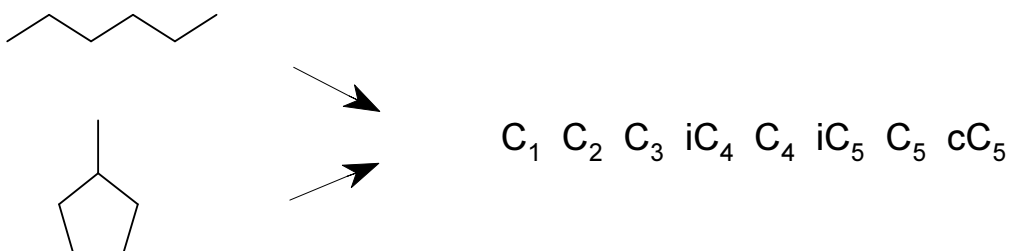
4. szubsztituált cikloalkánok gyűrűbővülése és aromatizációja, pl.



5. cikloalkánok gyűrűfelnyílása, pl.



6. alkánok és cikloalkánok hidrogenolízise, pl.



Az elkövetkező oldalakon megpróbálok összefoglalást adni az alkánok és cikloalkánok tárgykörben összegyűlt, – a jelen dolgozat értelmezése szempontjából is fontos – ismeretekről. Ezek közül röviden áttekintem a szénhidrogének izomerizációját, majd pedig részletesen tárgyalom a szén–szén kötés szakadásával járó reakciókat.

A disszertáció tárgya az 5. *egyenlet* szerinti reakció, vagyis a C_5 -s gyűrű (metilciklopentán, MCP) felnyílása ródiium katalizátoron. E reakció mechanizmusának megértése mind elméleti, mind pedig gyakorlati szempontból fontos, melyhez a reakciót befolyásoló jellemzők szisztematikus vizsgálata nagyban hozzájárulhat.

Irodalmi áttekintés

2.1. Fémekkel katalizált szénhidrogén-reakciók

2.1.1. Szénszám csökkenésével nem járó, izomerizációs reakciók

A petrolkémia egyik legfontosabb eljárása a katalitikus reformálás. Típusukat tekintve az 1-6. reakciónak megfelelő reakciók játszódnak le reformáló katalizátorokon – platina savas hordozón diszpergálva. A reakció körülményei között (700-800 K és 500-3000 kPa) a szénváz izomerizációja kétfunkciós mechanizmus szerint megy végbe. A mechanizmus három fő, konszekutív lépésre bontható, úgymint dehidrogéneződés a fémen, a képződő olefin izomerizációja karbónium-ionos mechanizmussal a savas hordozón, és az izomer olefin visszahidrogéneződése.

A platina azonban önmagában is képes a vázolt átalakulások kiváltására. Platinán lejátszódó vázreakcióról először a szovjet katalitikus iskola tagjai számoltak be [3]. Csontszén-hordozós platinán többszörösen szubsztituált ciklopentánok hidrogenolízisét és alkánok dehidrociklizálódását észlelték. Anderson és Baker [4] alkánok izomerizációját (izobután és neopentán izomerizációját n-butánná illetve izopentánná) mutatta ki párologtatott Pt filmen. A platinán kívül más átmenetifémek is mutatnak kisebb-nagyobb aktivitást az ilyen szénhidrogén vázátrendeződési reakciókban [5, 6, 7, 8].

A fémeken lejátszódó izomerizációs reakciók mechanizmusáról sokféle elképzelés látott napvilágot, amelyeket két csoportban tárgyalhatunk. "Kötéseltolódásos" (bond shift) mechanizmus szerinti átalakulás a szénváz szerkezetétől függetlenül, bármely, legalább három szénatomot tartalmazó szénhidrogén esetén lejátszódhat. Az átalakulás egy C–C kötés a szomszédos szénatomra történő eltolódását foglalja magában. Az egyik izomerizációs reakció lefutásának értelmezésére javasolt elképzelés sokszor nem alkalmazható egy másik reakció leírására, így nincs átfogó képünk a kötéseltolódásos mechanizmusról. Számos, különböző kemisorpció geometriával rendelkező felületi köztiterméket javasoltak az irodalomban.

Anderson és Avery [9] a neopentán izomerizációjára egy α,α,γ -háromszorosan (három fém-szén kötés) adszorbeált felületi köztiterméket tételezett fel. A mechanizmus módosításaként Muller és Gault [10] felületi ciklopropán jellegű átmeneti képződményt valószínűsített. A francia csoport később egyetlen fématom részvételével képződő, metallociklobután típusú átmeneti komplex részvételét javasolta a mechanizmusban [11]. Az előbbiekkal ellentétben Rooney és munkatársai [12] policikloalkánok izomerizációját vizsgálva, a javasolt háromszorosan adszorbeált köztitermék szterikus gátoltságából kiindulva egyszerűbb, egy hidrogénatom elvesztésével keletkező felületi képződmény kialakulását tételezte fel.

A másik vázátrendeződési mechanizmus a C_5 -gyűrűs izomerizáció. Az elképzelés szerint a főláncukban legalább öt szénatomot tartalmazó szénhidrogének egy ciklopentán-gyűrű keletkezése és annak a záródásától eltérő pozícióban lejátszódó felnyílása révén képesek izomerizálódni [13]. A mechanizmus legalább két lépésből, egy gyűrűzárási és egy ciklopentán gyűrűnyitási lépésből tevődik össze. A gyűrűnyitás pozíciójának tehát jelentős szerepe van abban, hogy milyen izomerek alakulnak ki. Felismerték, hogy az MCP gyűrűnyitása során keletkező termékek kezdeti eloszlása lényegében véve megegyezik a nH, a 2MP és a 3MP (n-hexán, 2-metilpentán, 3-metilpentán) izomerizációjában mért izomer eloszlásokkal akkor, ha katalizátorként nem-savas hordozójú platinát használtak [13, 14]. Ez az egyezés vezette Gault és munkatársait arra a következtetésre, hogy a három nyíltláncú hexán-izomer (nH, 2MP, 3MP) izomerizációjának és az MCP gyűrűnyitásának egy közös, öt szénatomot tartalmazó gyűrűs köztiterméke van. Miután a következőkben részletesen foglalkozom a C_5 -ös gyűrű felnyílásával, ezért a mechanizmust itt tovább nem tárgyalom, csupán megjegyzem, hogy több cikk [11, 15, 16] részletes elemzést ad a lehetséges mechanizmusról.

A két fő izomerizációs reakcióút megkülönböztetésére ^{13}C -mal jelzett molekulák sikeresen alkalmazhatók, melyről Gault [11] átfogó összefoglalót közölt.

2.1.2. Szénhidrogének hidrogenolízise

A katalitikus krakkolás folyamatában a nagy relatív molekulatömegű szénhidrogének motorbenzinnek megfelelő illékonyságú kisebb fragmentumokká töredeznak. Az eljárás során savas zeolitokat használnak, amelyeken karbokationos mechanizmussal játszódik le a reakció. Ettől különbözik a szénhidrogének fémeken, hidrogén jelenlétében történő C–C kötésszakadásával járó reakciója, a hidrogenolízis. Szűkebb értelemben – és a dolgozatban a továbbiakban is – megkülönböztetjük az alkánok degradációját (a tényleges hidrogenolízis) és a cikloalkánok gyűrűjének felnyílását (gyűrűnyitás). Ennek alapja a reakciók következő alfejezetben tárgyalt különböző hidrogén érzékenysége és aktiválási energiája. Az eltérést a gyűrű rotációjának gátoltsága okozza. Jelen fejezet témája a szűkebb értelemben vett hidrogenolízis.

Mint minden katalitikus reakciót, a hidrogenolízist is a katalizátor aktivitásával és szelektivitásával jellemezhetjük. Az aktivitás jellemzésére általánosan alkalmazzák az "átalakulási frekvenciát" (turnover frequency), amely az egységnyi aktív felületen vagy egy aktív helyen időegység alatt elreagált molekulák számát adja meg. A reakció szelektivitásának leírására sokféle jellemzőt használnak. Hidrogenolízisre leggyakrabban a következőket találhatjuk az irodalomban:

- a hidrogenolízis mélysége, azaz a reaktáns töredezettségének mértéke;
- a hidrogenolízis mintázata, azaz az egyes kötések szakadásának a valószínűsége.

A hidrogenolízis mélységét definiálhatjuk úgy, mint az egy reaktáns molekulából képződő töredékek száma. Paál és Tétényi [8, 17] bevezette a ζ fragmentációs faktort:

$$\zeta = \frac{\sum_{i=1}^{n-1} C_i}{\sum_{i=1}^{n-1} \frac{i}{n} C_i},$$

ahol C_i az i szénatomszámú töredék móljainak száma, amely C_n szénhidrogénből keletkezett. ζ 2 és n közötti értéket vehet fel, ennek megfelelően beszélhetünk egyszeres és többszörös szakadásról. Vannak fémek – Ir, Pd, Pt és Rh –, melyek a reakciókörülményektől többnyire függetlenül egyszeres szakadást katalizálnak, és megint mások – Co, Ni, Cu, Ru, Ag, Re és Os –, melyekre a többszörös

hidrogenolízis a jellemző [8]. Egyes esetekben ζ akár a maximális $i=n$ értéket is elérheti, amikor is a reaktáns teljes egészében metánná degradálódik. A négy egyszeresen szakító fém viszonylag nagy konverzióig (kb. 20 %-ig) megtartja e tulajdonságát [18].

Leclercq és munkatársai [19] különböző szerkezetű szénhidrogénekben a szénlánc szakadásának pozícióját vizsgálták platina katalizátorokon. Az általuk definiált reaktivitás-faktor

$$\omega_i = \frac{\text{Az adott kötés aktuális szakadási valószínűsége}}{\text{Az adott kötés szakadási valószínűsége statisztikus hidrogenolízis esetén}},$$

alkalmas a különböző kötések összehasonlítására. A kritérium csak az egyszeresen szakító fémek esetén alkalmazható. A demetilezés (főleg Rh és Pd) és a deetilezés (főleg Ir és Pt) általában kedvezményezett reakció [20]. A tercier vagy kvaterner szénatomokhoz kapcsolódó kötések általában "érintetlenek" maradnak Rh és Ir katalizátorokon, ha egyébként lehetőség lenne a kötések felhasadásra más demetilezési vagy deetilezési reakciókban [20, 21, 22]. Ezek alapján arra következtettek, hogy a molekulák egy adott jellegzetes részének ("archetypal part" [21]) kedvezményezett adszorpciója eredményezheti a megfigyelt töredéktermék eloszlást. Különböző szerkezetű molekulák reakcióinak vizsgálata tehát hozzájárul a felületi köztitermékek azonosításához.

Egy harmadik, némileg a ζ és az ω ötvözeteként felfogható jellemző az M_f ("fission parameter"), amit a C_1 -nél nagyobb töredékek és a metán arányaként definiáltak [23]:

$$M_f = \frac{\sum_{i=2}^{n-1} (n-i)C_i}{C_1}$$

Amennyiben a paraméter értéke kb. 1 akkor láncvégi -, ha $M_f \ll 1$ többszörös -, és ha $M_f \gg 1$ akkor pedig statisztikus vagy belső szakadásról beszélhetünk.

A legnagyobb hidrogenolizáló aktivitást a VIII₁, VIII₂ oszlopok fémeinél (Ru, Os, Rh és Ir) észlelhetjük; a periódusos rendszerben ettől jobbra és balra elhelyezkedő fémek aktivitása annál kisebb, minél távolabb vannak a VIII. csoporttól [16, 24].

Egy adott katalizátornál a hidrogén parciális nyomása jelentősen befolyásolja a reakciósebességet. A heterogén katalitikus folyamatok részlépéseit nagymértékben

befolyásolja a reaktánsok és a termékek ad- és deszorpciója, valamint a felületi intermedierek kialakulásának valószínűsége. Ebből következően a reakciók hidrogénre vonatkozó kísérleti kinetikus rendje jelentősen eltérhet a reakció sztöchiometria alapján várt értékétől. Néhány kivételtől eltekintve [25] viszonylag kicsi hidrogén-borítottságoknál érhető el maximális hidrogenolízis aktivitás [26, 27]. Sok közlemény szerint a C–C kötés szakadásával járó reakcióknak negatív hidrogénrendje van, tehát a hidrogén ily módon gátolja a reakciót [6]. A reakciósebesség hidrogénnyomástól való függése a felületi reakció körülményeiről, a köztitermék dehidrogénezettségének mértékéről adhat felvilágosítást. Paál [28] részletesen vizsgálta a hexán izomerek katalitikus konverzióját platina katalizátorokon a hidrogénnyomás függvényében, és a következő sorrendet állította fel:



Tehát az optimális felületi hidrogénborítottság a kötéseltolódásos dehidroizomerizációtól a C₅-ciklikus reakciók irányában növekszik. Az ábrából látszik, hogy a hidrogenolízis köztiterméke erősebben dehidrogénezett, mint a C₅-ös gyűrű – ugyancsak C–C kötés szakadásával járó – felnyílása.

A hidrogenolízis mechanizmusával kapcsolatos elképzelések megegyeznek abban, hogy a vizsgált reaktánsnak legalább két szénatomjával kell a katalizátor felületéhez kötődnie. Az eltérések leginkább abban mutatkoznak, hogy mely szénatomok és milyen mértékben lépnek kölcsönhatásba a felületi fématomokkal. A javasolt mechanizmusokat a vizsgált fémek szerint rendszerezük.

Platina katalizátorokon az etán hidrogenolízisének aktiválási energiája jóval nagyobb, mint amit nagyobb szénatomszámú alkánokra mértek [29]. Emellett az etán magasabb hőmérsékleten reagál [30], következésképp az α,β -adszorbeált intermedierek nem játszanak jelentős szerepet az etán hidrogenolízisének kívül. A kötéseltolódásos izomerizáció első lépése is egy C–C kötés szakadása, ezért valószínű, hogy ezen izomerizációs út és a hidrogenolízis kapcsolt reakció [9], s így közös köztitermékük van. Az izomerizációnál már említett, α,α,γ -háromszorosan

adszorbeált felületi köztiterméket tételeztek fel. A hidrogenolízis akkor következik be, ha a β - γ pozíciójú kötés szakadása után a γ szénatom nem képes kialakítani az új kötést az α atommal. Tercier szénatomot tartalmazó alkánoknál a tercier szénatomhoz viszonyított β pozíciójú kötés szakadása kedvezményezett [19]. Miután a többszörösen szubsztituált szénatomon a legkisebb a C–H kötés energiája, ezért az adszorpció ezeken a helyeken fog lejátszódni. Az elsődleges adszorpció (α pozíció) után az γ pozíciójú szénatom többszörös kötéssel egy másik fématomhoz kapcsolódik, és így a β pozíciójú C–C kötés annyira feszültté válik, hogy az felhasad. Ehhez két szomszédos felületi platinaatom szükségeltetik. Gault et al. [31, 32] "metallociklobután komplexe" azt feltételezi, hogy a két, platínával kölcsönható szénatom nem kettő, hanem egy és ugyanazon fématomhoz kapcsolódik. A két kvaterner szénatomot tartalmazó 2,2,3,3-tetrametil-bután C(IV)–C(IV) kötésének kedvezményezett szakadása, továbbá a 2,2-dimetil-bután demetilezése azonban nem magyarázható az előzőekben vázoltak alapján; itt α - δ pozíciójú kölcsönhatás valószínűsíthető [22, 33]. Palládium katalizátorokon a demetilezés a domináns reakció hexán izomerek hidrogenolízisében. Iridium katalizátorokon főleg szekunder–szekunder és primer–szekunder C–C kötések szakadása történik; magasabb rendű szénatomot tartalmazó kötések hidrogenolízise nem kedvezményezett [21]. Weisang és Gault [34] ezt egy α,β -dikarbén két metallokarbin speciessé történő átalakulásával magyarázta. Az irídiumhoz hasonló mechanizmust javasolt Coq és Figueras [33] nagy ródium részecskéket tartalmazó katalizátorokon, míg kis Rh részecskéken egy fématomot igénylő π -allil felületi intermedierek lehetnek a dominánsak.

Azokon a fémeken, ahol a szénhidrogének nagymértékű degradációja játszódik le ($\zeta > 2$), több szén-fém többszörös kötés alakulhat ki, ami a molekula nagymértékű instabilizációja révén a molekula felaprózódásához vezet. Tulajdonképpen ezt egyfajta deszorpciós gátlásként is felfoghatjuk [35]. Ennek ellentmondani látszik az a tény, miszerint számos többszörösen szakító fémnek a teljes aktivitása is nagy.

2.1.3. A metilciklopentán konverziója fémeken

A szénhidrogén-kémia egyik fontos állomása volt az a megfigyelés, hogy a platina szelektíven katalizálja a ciklopentánok átalakulását. Ciklopentán konverziójában 573 K-en a Pt/aktívszén n-pentán keletkezését katalizálta [3], a Ni/Al₂O₃ viszont az összes lehetséges egyenes-láncú szénhidrogének (C₁-C₅) elegyét eredményezte.

A C–C kötésszakadásával járó reakciókhoz a hidrogén felvétele szükséges, tehát a hidrogén pozitív hatását várnánk a reakció sebességére. A hidrogenolitikus reakciókban tapasztaltak szerint azonban a reakciósebességnek alacsony hidrogénnyomásnál van maximuma, és e felett széles tartományban a $p(\text{H}_2)$ negatív kitevővel szerepel [26, 27]. Ebből arra következtettek, hogy a hidrogenolízis köztterméke egy többszörösen disszociált képződmény. A metilciklopentán fémeken történő konverziója során gyűrűnyitási- és töredéktermékek keletkeznek. A töredékek keletkezése, ha a demetilezéstől eltekintünk, legalább két C–C kötés szakadásával jár. Míg a töredéktermékek keletkezésére közelítőleg igaznak bizonyult az előbb említett hidrogénhatás, addig a gyűrűnyitásra platinán teljesen ellentétes volt a tapasztalat. A C₅-ös gyűrű felnyílásának sebessége a hidrogénnyomás növekedtével nő. Azonos körülmények között ezen felnyílás sokkal gyorsabb volt, mint a megegyező szénszámú nyíltláncú alkánok hidrogenolízise, a folyamat látszólagos aktiválási energiája pedig kisebb volt [16]. A megállapítások alapján nyilvánvaló, hogy az alkánok és a C₅-ös gyűrű C–C kötéseinek szakadása eltérő módon megy végbe, ami a felületi közttermékek különböző jellegét előlegezi.

A hetvenes években összehasonlító vizsgálatokat végeztek C₆-szénhidrogénnel átmenetifémeken, hogy osztályozzák azok katalitikus tulajdonságait. Azt találták, hogy négy fém (Ir, Pt, Pd és Rh) alkalmas alkánok C₅-ös ciklizációjára, miközben az MCP konverziójában főleg C₆-os alkánok keletkeznek [8]. Ez a négy fém egyszeres-, míg más fémek – Co, Ni, Cu, Ru, Ag, Re és Os – többszörös C-C kötéshasadást katalizálnak.

Az előbb említett közlemény következtetéseire némi kiegészítés szükséges, hogy a kép teljes legyen. Coq és munkatársai [36] vizsgálták számos szénhidrogén – köztük az MCP – hidrogenolízisét Ru/Al₂O₃ katalizátorokon, és a hidrogenolízis mélységében jelentős részecskeméret hatást tapasztaltak. Az aktív fázis diszperzitása nagymértékben befolyásolta a többszörös C–C kötésszakadás

résarányát. Nagy ruténium részecskéken a reaktáns szénhidrogéntől függetlenül a ζ fragmentációs faktort mindig 4 fölöttinek találták. Ezzel ellentétben egyszeres C–C kötésszakadás ($\zeta \sim 2$) volt az uralkodó a nagyon kis Ru aggregátumokon. Hasonló tendenciát mutatott ki Schepers [37] Ni katalizátorokon.

A reakció hőmérséklete ugyancsak befolyásolja a hidrogenolízis mélységét. Nagyobb hőmérsékleten a többszörös C–C kötésszakadás egyre jelentősebb, ahogy azt Ni [37, 38], WC [39], Rh[40], Ir[21, 41] esetén tapasztalták.

2.1.3.1. Metilciklopentán konverziója savas és semleges katalizátorokon

A metilciklopentán konverziója nem-savas katalizátorokon főleg gyűrűnyitási termékeket eredményez. Azonban, ha a katalizátor savas funkcióval is rendelkezik, egy új reakcióút nyílik meg, mégpedig a gyűrűbővülés. Számos kísérletet folytattak zeolit-hordozós átmenetifémekkel, amikor is összehasonlították azok aktivitását és szelektivitását az MCP konverziójában [42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50]. Ezen közlemények jelentős részét Sachtlér és csoportja [44-50] szolgáltatta.

A zeolit-hordozós Rh minták aktivitása az MCP reakcióban fordítottan arányos a hordozó proton koncentrációjával: $\text{Rh}/\text{SiO}_2 > \text{Rh}/\text{NaY}_{(\text{neutralizált})} > \text{Rh}/\text{NaY} > \text{Rh}/\text{HY}$ [44]. Hasonló eredményeket kaptak palládium katalizátorokra is [46]. Mivel a ródium egy aktív hidrogenolizáló fém, 473 K-en a gyűrűnyitás bizonyult az uralkodó reakciónak az összes Rh/Y mintán. A gyűrűbővülés, noha kicsi volt a szelektivitása, 2,5-szer gyorsabb volt Rh/HY-on, mint Rh/NaY és HY fizikai keverékén (azonos proton- és fémszám mellett) [44]. Ez bizonyítja, hogy a legaktívabb gyűrűbővülési aktív centrumok a fém klasztereket és a savas centrumot egymás közelében tartalmazták [48]. A hőmérséklet növelésével a gyűrűbővülés szelektivitása nőtt, ami következik a reakció nagyobb aktiválási energiájából is. Azon a hőmérsékleten (523 K), ahol Rh/HY-on a gyűrű bővülése és felnyílása azonos szelektivitással játszódtott le, a gyűrűbővülés dominált Pt/HY és Pd/HY esetén [45, 48].

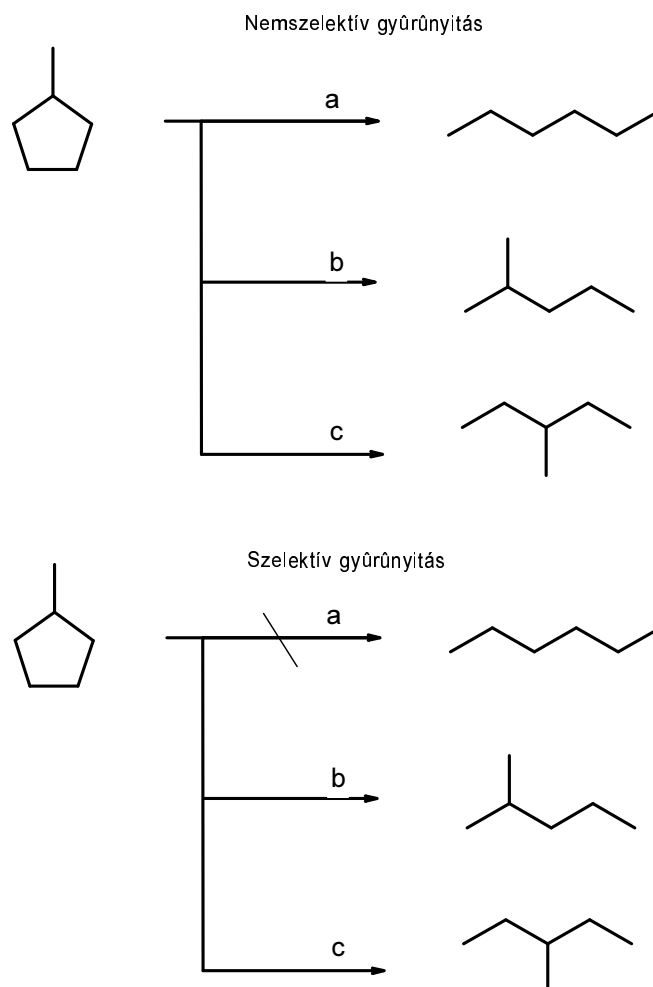
Rh/NaY-on a gyűrűnyitás szelektivitása 473 K-en nem függött a kontaktidőtől (TOS), és a gyűrűbővülés még 523 K-en is elhanyagolható volt. Hasonló viselkedést tapasztaltak Pt/NaY esetén is [45], viszont Pd/NaY-on drasztikus változásokat lehetett megfigyelni a kontaktidő változtatásával [48, 50]. Kezdetben a gyűrűnyitás nagy szelektivitással játszódtott le, a kontaktidő növelésével azonban a bővülés vált uralkodóvá. Ezt a viselkedést a gyűrűnyitási centrumokon kialakuló szén-

lerakódással magyarázták, tehát a különböző centrumok különböző mértékben dezaktiválódtak. Ha a savas helyeket NaOH-val semlegesítették, a szelektivitások a Pd/SiO₂ esetén tapasztaltakhoz közelítettek.

2.1.3.2. Platina katalizátorok

A metilciklopentán reakcióban legtöbbet tanulmányozott fémkatalizátor a platina. A Pt még nagyobb hőmérsékleten (570-600 K) is viszonylag kis hidrogenolizáló aktivitást mutat, ellentétben Rh és Ir katalizátorokkal, amelyek már kb. 500 K-en aktívak [8]. Hordozós Pt katalizátorok esetén az MCP „a” pozícióban (1. ábra) történő gyűrűfelynyílása 10%-ról 40%-ra növekedett, amikor a katalizátorok diszperzitása nőtt [13, 14, 51]. Számos reakciómechanizmust javasoltak a mérési eredmények magyarázatára [13, 14, 51, 52, 53, 54, 55, 56]. Gault és munkatársai [13, 14] három mechanizmust javasoltak e reakcióra Pt katalizátorokon. Nagydiszperzitású Pt minták esetén nem-szelektív gyűrűfelynyílás következik be, ami a három termék (nH, 2MP, 3MP) statisztikus, 2:2:1 arányú keverékét eredményezi. Itt α,β - π -adszorbeált vagy α,α,β -háromszorosan adszorbeált speciést javasoltak köztitermékként. Amikor a Pt részecskék mérete nagyobb, mint 2,5 nm, szelektív mechanizmus dominált, ami a két elágazó láncú izomer (2MP és 3MP, „b” és „c” pozíciójú C-C kötés szakadása) keletkezését jelenti. Ebben az esetben $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -négyyszeresen adszorbeált species létezését tételezték fel.

Paál [55, 56] fémfelületeken asszociatív, lapszerű geometriájú intermediert javasolt, ahol a kemisorpció centrum az MCP tercier szén atomja (σ -alkil típusú szorpció). Ezen köztitermék könnyen magyarázatot adhat a szelektív mechanizmusú gyűrűfelynyílásra. Nagyobb hőmérsékleten, vagy kis felületi hidrogén borítottságnál az előbb vázolt köztiterméket fokozatosan felváltja egy telítetlen képződmény [57, 58]. E telítetlen felületi species gyűrűnyitása kis 2MP/nH arányú izomerek elegyét eredményezi, vagy deszorbeálódhat 1-metilciklopenténként. Ezt a feltételezést támasztja alá az 1-MCP-én és a 2MP/nH arány közti korreláció [55, 59].



1. ábra: Az MCP gyűrűfelnnyílása szelektív és nem-szelektív esetben

Egy innsbrucki kutatócsoport [51] beszámolt arról, hogy azonos Pt részecskeméret mellett a hordozó is befolyásolhatja a gyűrűnyitási termékek eloszlását. Egy alternatív mechanizmust javasoltak a nem-szelektív gyűrűnyításra, feltételezve, hogy a hordozó/aktívfázis határán lévő Pt atomok a felelősek a nH képződéséért [51-54]. Ez az "adlineációs" koncepció képes megmagyarázni a reakció függését a részecskemérettől. A nem-szelektív reakcióút hozzájárulásának az előbbiek értelmében arányosnak kell lennie a fázishatár hosszával, ami arányos a fém részecskék átmérőjével. Másfelől a szelektív reakcióút arányos a fémrészecskék felületével, amely a részecskeátmérő négyzetével arányos. Így tehát a szelektív/nem-szelektív mechanizmusú reakcióutak aránya egyenesen arányos a részecskemérettel, ami pontosan megegyezik a tapasztaltakkal. Az adlineációs mechanizmus létére további kísérleti eredmények mutatnak [52, 60, 61, 62, 63]. A mechanizmus legújabb értelmezése szerint a nem-szelektív gyűrűnyításért ionos Pt^{x+}

entitások felelősek, amelyek a hordozó/fém határfelületén helyezkednek el [53]. A hordozó hatása az adlineációs centrumok aktivitására abban nyilvánul meg, hogy milyen mértékben képes elektronokat elszívni a határfelületi platinaatomoktól (vagy polarizálni azokat).

Számos csoport vizsgálta a katalizátorok előkezelésének hatását az MCP gyűrűnyitási reakció aktivitására és szelektivitására [53, 59, 64, 65, 66]. Az EUROPT-1 aktivitása folyamatosan csökkent a hidrogénes előkezelés hőmérsékletének emelésével [59]. Az a minta viszont, amelyet 723 K-en levegőben kezeltek feltűnően aktívnak mutatkozott. Ezt annak tulajdonították, hogy az oxigénes kezelés eltávolította a platina felületéről a szennyeződések [63], így ennek a katalizátornak volt a legtisztább a felülete. A minta jellemzően alig szelektív gyűrűnyitást katalizált, a b/a arány 1,3 és 1,9 között mozgott. A hidrogénben kezelt katalizátorok esetén mért b/a arányok maximumot mutattak a reakció hőmérsékletének függvényében. Ahogy az előkezelés hőmérséklete nőtt, a 2MP/nH maximumok egyre nagyobb reakció hőmérsékleteknél jelentek meg. A b/a arány a 8,5-ös értéket is elérte, ami meglepően magas érték, ha figyelembe vesszük a minta diszperzitását (~60%). Valószínűnek látszik, hogy felületi szénképződmények jelentékenyen módosították a gyűrűnyitás aktív centrumainak eloszlását [63]. Vaarkamp et al. [67] Pt/Al₂O₃ katalizátoron jóval kisebb csökkenést talált az n-hexán szelektivitásában (13,2-ről 8,5-re), amikor a redukció hőmérsékletét 573 K-ről 823 K-re növelte.

Redukálható hordozójú (TiO₂, ZrO₂, CeO₂) minták esetén az „erős-fém-hordozó-kölcsönhatás” (Strong-Metal-Support-Interaction, SMSI) miatt a hidrogénes előkezelés drasztikus változásokat idézhet elő. Anderson et al. [64] vizsgálta ezt a hatást, amikor is TiO₂ és SiO₂ hordozós platina katalizátorok MCP reakcióbeli viselkedését hasonlította össze. Amikor a Pt/TiO₂ mintát alacsony hőmérsékleten redukálták (573 K), az normál kemisorpció tulajdonságokat mutatott. S habár az aktivitása hasonló volt a szilícium-dioxid hordozójú mintáéhoz, a termékeloszlásban lényeges különbségek mutatkoztak. A Pt/TiO₂ nagyobb szelektivitással termelt n-hexánt. Magas hőmérsékletű redukció (773 K) után a katalizátor már nem kemisorbeált hidrogént, és a gyűrűnyitási aktivitása is megszűnt. Szobahőmérsékletű oxidációt követően a minta részlegesen visszanyerte hidrogén-szorpció kapacitását, és az egy fématomra vonatkoztatott aktivitása az eredeti értékre állt vissza. Mindamellett ebben a „köztes” állapotban a katalizátoron még több nH és kevesebb 2MP keletkezett. 673 K-es oxidációt követő alacsony

hőmérsékletű redukció (573 K) visszaállította az eredeti katalitikus tulajdonságokat. A megnövekedett nH szelektivitás a fém-titándioxid fázishatáron – adszorpció Pt-Ti^{3+} centrumon – lezajló reakció eredménye lehetett. Amíg Pt/SiO_2 esetén a magasabb hőmérséklet nagyobb nH szelektivitást eredményezett, addig a titándioxid hordozós mintán a hatás ellentétes volt.

Clarke et al. [68] jelentős szelektivitással (18-20 %) tapasztalt demetilezési reakciót ($\text{MCP} \Rightarrow$ ciklopentán és metán) 2 % Pt/TiO_2 minta esetén, amikor azt magas hőmérsékleten redukálták. Emellett a gyűrűnyitás közelítőleg nem-szelektív jellegű volt, egyezően [64, 65]-vel, és a teljes aktivitásban kb. két nagyságrend csökkenést tapasztaltak. Erősen hidrogénszegény reakció-eleggyel ($\text{MCP:H}_2 = 1:1$) teljesen a nem-szelektív mechanizmus uralkodott. Ennek megfelelően a felületi hidrogénborítottság jelentősen befolyásolja a megvalósuló reakcióutat.

A hidrogénnyomásnak mind az aktivitásra [56, 67, 69, 70] – maximumos görbe –, mind a szelektivitásra [56] hatása van. Az aktivitásban tapasztaltak értelmezhetők a reaktáns molekula és a hidrogén versenyeként ugyanazon felületi centrumért [71]. Zhuang és Frennet [69] eltolódást talált a maximumok pozíciójában: ahogy a reakció hőmérséklete nőtt, a maximumok nagyobb hidrogénnyomásnál jelentek meg. Zimmer és Paál [56] vizsgálták Pt-kormon és EUROPT-1-n a hidrogén hatását különböző alkil-ciklopentánok gyűrűnyitási reakcióiban. Az EUROPT-1 2-4-szer aktívabbnak bizonyult. A reakcióban olefinek és gyűrűnyitási- valamint nyomokban dezalkilezési termékek keletkeztek. A hidrogén mennyiségének növelésével a gyűrűnyitás vált a fő reakcióvá, az olefin képződésének az alacsony hidrogénnyomás kedvezett. A gyűrű felnyílása közel statisztikusan játszódott le a hordozós minta esetén – jó egyezésben [67]-vel –, és erősen gátolt volt Pt-kormon az alkil csoport szomszédságában. EUROPT-1-n nem találtak hidrogénfüggést a 2MP/nH arányban, viszont szignifikáns változások voltak megfigyelhetők a Pt-kormon. Növekvő $p(\text{H}_2)$ csökkentette a nH relatív mennyiségét. Vaarkamp [67] tekintélyes változásokat figyelt meg a hidrogénnyomás függvényében a gyűrűnyitás/dezalkilálás arányában hordozós Pt katalizátorokon. Ez az arány kis $p(\text{H}_2)$ -nél 10 körül volt, de nagy hidrogénfelesleg alkalmazása esetén 100 fölötti értéket is felvehetett. A megfigyelés jó egyezésben van a két C–C kötésszakadási típus korábban is tapasztalt különböző hidrogénfüggésével. Az alkil-láncban történő C–C kötésszakadás tulajdonképpen egy alkán hidrogenolízis, így különbözik a

speciális gyűrűfelynyílástól, amelynek nagy felületi hidrogén-borítottságok kedveznek [8, 70].

Az MCP gyűrűnyitását a Pt mintákon tapasztalt részecskeméret függés miatt szerkezet-érzékeny [72] reakciónak tartották [13, 14]. Ezek alapján érdemes megvizsgálni különböző egykristály-felületek katalitikus viselkedését ebben a reakcióban, és összehasonlítani azokat hagyományos katalizátorokon mért eredményekkel. Somorjai és csoportja [73] kimutatta, hogy e reakció aktivitásában és szelektivitásában nincsenek jelentős különbségek az (111), (332) és (557) kristályorientációs felületek – mindegyik hatszöges orientációjú teraszokkal rendelkezik – között. A platina felületén lévő lépcsők nem okoztak különbséget a reakció sebességében, mivel ezeken a helyeken gyorsan szén lerakódások halmozódtak fel. A négyzetes szimmetriájú (100) felület aktívabbnak mutatkozott, azonban az aktiválási energiában már nem tapasztaltak különbséget. Mindkét típusú felület szelektív gyűrűnyitást katalizált. Somorjaiékkal ellentétben, Dauscher és munkatársai [74] különbségeket találtak az eltérő kristályfelületek aktivitásában és szelektivitásában. Az MCP konverziójában tapasztalt aktivitás a következő sorrendben csökkent: polikristályos Pt > Pt(557) > Pt(311) > Pt(119) > Pt(111). Kiterjedt, 40 %-t meghaladó krakkolódást mértek Pt(111) és Pt(311) felületeken. A 2MP/3MP arány közel állandó ($2,3 \pm 0,3$) volt az orientációtól függetlenül. A Pt(311) felületen mért 0,5-ös 3MP/nH arányt – ami nagydiszperzitású mintákra jellemző – még soha nem tapasztaltak Pt egykristály felületen. A többi minta szelektív gyűrűfelynyílást mutatott.

2.1.3.3. Ródium katalizátorok

Mérhető konverziók ródium felületeken már 70-100°C-kal alacsonyabb hőmérsékleten figyelhetők meg, mint a platina katalizátorokon. A nyíltláncú szénhidrogének átalakításában és alkil-ciklopentánok gyűrűnyitásban a ródium kisebb szelektivitással katalizál szénszám csökkenésével nem járó reakciókat [40, 44, 75, 76, 77].

Rh katalizátorokon a gyűrűnyitás túlnyomórészt szelektív mechanizmussal (2MP/nH: 3-25) játszódik le; csak egyetlen közleményben [78] olvashatunk majdnem nem-szelektív felynyílásról egy „ultra-diszperz” Rh/Al₂O₃ estén, ahol a b/a arány 2-nek adódott. A katalizátor aktivitása két nagyságrenddel kisebb volt, mint a megfelelő 0,1-

0,25-ös diszperzitásúaké. A cikk platinánál tapasztalt részecskeméret függést közöl Rh/Al₂O₃-ra (2MP/nH: 2-25), és állandó (20-25) b/a értékeket Rh/SiO₂-re 493 K-en. Az ilyen mérvű részecskeméret-függést fenntartással lehet kezelni. Még a szerzők korábbi munkájában [75] is csak kis mértékű növekedést találunk az nH szelektivitásában (2-8 %), amikor Rh/Al₂O₃-on a Rh részecskék méretét csökkentették (T=496 K). Ezzel párhuzamosan, Rh/SiO₂-on az nH szelektivitása 1-3 % között mozgott. Az előzőekben tapasztalt részecskeméret függéssel ellentétben, Anderson et al. [77] a TiO₂ hordozós, nagyobb Rh részecskéken mutatott ki némileg nagyobb mennyiségű nH-t. Coq és munkatársai [33, 76] elhanyagolható mértékű függést észleltek az MCP reakcióban, ellentétben a 2,2,3,3-tetrametilbután konverziójával. (Ez a reaktáns iC₇-t és metánt ad kis részecskéken és iC₄-t nagy Rh részecskék esetén.) Látható, hogy nincs egységes kép az MCP reakció részecskeméret függését illetően, azonban a legtöbb irodalmi adat kis szenzitivitásról tájékoztat. Az adlineációs mechanizmus ennek megfelelően ródium minták esetén elhanyagolhatónak tűnik.

Jelentős részecskeméret függést írtak le az MCP konverziójának sebességére vonatkozóan [33, 75, 76, 78]. Alumínium-oxid hordozón a nagy Rh részecskék két nagyságrenddel aktívabbak voltak, mint a kis részecskék. Rh/SiO₂ esetén az aktivitási görbének 25 % diszperzitás körül minimuma és 75 % körül maximuma volt. Az eddigiek alapján is látszik, hogy a hordozó valamilyen módon befolyásolja a reakciót, ha nem is az adlineációs mechanizmuson keresztül. Ezt látszik alátámasztani az is, hogy redukálható hordozójú (TiO₂) minták esetén az előkezelés hőmérséklete csak kis mértékben befolyásolta a gyűrűnyitás szelektivitását [40, 77, 79].

A nem túl szignifikáns részecskeméret hatással ellentétben a reakció körülmények, úgymint a reakció hőmérséklete és a hidrogénnyomás jelentősen befolyásolja a szelektivitást [40, 44]. Az alacsonyabb hőmérséklet (kivéve Anderson [77]) és a nagyobb hidrogénfelesleg a gyűrűnyitást még szelektívebb irányba tolják el.

2.1.3.4. Irídium katalizátorok

Az irídium – hasonlóan a ródiumhoz – meglehetősen aktív hidrogenolizáló katalizátor, és már alacsony (423-473 K) hőmérsékleten aktív az MCP

gyűrűnyitásban. Gault és munkatársai [34, 80] irídium esetén is feltételezték, hogy közös köztterméke van a C_5 -ös gyűrű felnyílásának és bezáródásának. A $2MP \leftrightarrow 3MP$ izomerizációt észleltek, az izohexán $\leftrightarrow$ n-hexán reakciót azonban nem. Továbbá az MCP gyűrűnyitása nem eredményezett nH-t. Foger és Anderson [21] azt állította, hogy a terciér-szekunder C–C kötés hasadása nem történik meg, és a szekunder-szekunder kötések pedig egyenértékűek, tehát a 2MP/3MP arány a statisztikus, 2 közelében van. Ők a részecskeméret változtatásával mindig ugyanezt az eredményt kapták, tehát feltételezhetően a gyűrűfelnyílás pozíciója nem függ a részecskemérettől. van Senden et al. [81] viszont megállapította, hogy irídium felületen is képződhet MCP-ből nH, azonban a reakcióban a felületi szénképződményeknek jelentős szerepe van. Ir/ Al_2O_3 katalizátoron, ha a fém felülete "tisztá" volt, az n-hexán képződése szinte teljesen elhanyagolható (2 %). Ha azonban a felületen a szén lerakódások számottevőek voltak, a nH képződése akár a 10-18 %-ot is elérhette. A reakcióban tapasztalt önmérgeződés következtében a reakció aktiválási energiájában növekedést észleltek. A részecskeméret csökkentése (18-ról 1,5 nm-re) nem befolyásolta a C_5 -ös gyűrű felnyílásának pozícióját. Mindamellett, a kisebb irídium részecskék jobban ellenálltak az önmérgeződésnek.

Sárkány [82] vizsgálta a hidrogén hatását az MCP gyűrűnyitási reakcióra Ir/ Al_2O_3 katalizátoron. Ha csökkentette a H_2 /MCP arányát a reakcióelegyben, a reakciósebesség először nőtt, majd pedig egy maximumon keresztülhaladva csökkent. Ez pontosan az a harang alakú görbe, amelyről néhány oldallal korábban említést tettem. Csökkentve a hidrogén parciális nyomását a 2MP/nH arány folyamatosan csökkent, jelezve, hogy a C(III)–C(II) kötés szakadásának valószínűsége nőtt. A reakcióelegy kontaktidejét növelve, a kezdeti erősen szelektív gyűrűnyitás megváltozott: az n-hexán szelektivitása jelentősen megnőtt, jó egyezésben van Santen eredményeivel. A katalizátort 633 K-en 2,2-dimetilbutánnal mérgezve és utána elvégezve az MCP tesztreakciót az észlelt 2MP/nH arány igen alacsony (2,5-3) volt, és a hidrogénnyomás függvényében is csak kicsit változott. A felületen megkötött szénhidrogén speciesek, amelyek borítottsága és minősége a hidrogénnyomás függvénye, jelentősen hozzájárultak a reakció termékszelektivitásához. Geometriai vagy elektron-kölcsönhatásra visszavezethetően a megkötött, blokkoló speciesek módosítják a működő katalizátor felületi állapotát.

Dees és munkatársai [41] Al_2O_3 és SiO_2 hordozós Ir katalizátorokat vizsgáltak MCP reakcióban különböző hőmérsékleten. Növekvő hőmérséklettel a

töredéktermékek keletkezése kedvezményezettebb volt, és az elágazó láncú hexán izomerek szelektivitása csökkent. A n-hexán szelektivitása közel állandónak adódott, és némileg nagyobb volt Ir/SiO₂ esetén. Az Al₂O₃ hordozós és a kisebb diszperzitású Ir/SiO₂ katalizátor nagyobb szelektivitással termelt töredékeket.

2.1.3.5. *Palládium katalizátorok*

A ródiummal és az irídiummal ellentétben a palládium közel nem-szelektív módon nyitja az MCP C₅-ös gyűrűjét. Paál és Tétényi [83] szerint a C₅-ciklikus reakciómechanizmus a palládiummal katalizált szénhidrogének vázreakcióiban is jelentős szerepet játszik. A gyűrűnyitási termékek eloszlása a következőnek adódott: 2MP/nH ~ 3 és a 2MP/3MP körülbelül a statisztikus 2. Sachtler csoportjának zeolit-hordozós palládium katalizátorokról szóló több munkájában [46-50] is az előzőkhöz nagyon közeli számokat találhatunk (b/a: 2,5-3 és b/c: 1,8-2,2). Koscielski et al. [84] a hidrogén nyomását csökkentve a nH szelektivitásának növekedését tapasztalta. Del Angel és munkatársai [78] nem mutattak ki részecskeméret függést sem a reakciósebességre, sem pedig a gyűrűnyitás szelektivitására vonatkozóan.

2.1.3.6. *Többfémű és ötvözet katalizátorok*

A kétfémű hordozós katalizátorok számos esetben aktívabbak és szelektívebbek, továbbá kevésbé dezaktiválódnak. A geometriai elmélet a promotorok pozitív hatását annak tulajdonítja, hogy a felületi atomokat az ötvöző "hígítja", ezáltal csökkenti az aktív alakulat méretét, és így a reakció szelektivitását megváltoztatja. Az elektronelmélet szerint az ötvöző az aktív fém elektronszerkezetét módosítja. Többfémű katalizátoron a gázfázis minőségétől függően az egyik vagy a másik komponens szegregációja is bekövetkezhet.

Del Angel et al. [85] folytonos változást tapasztalt az MCP gyűrűfelnnyílás szelektivitásában, amikor a Rh-Pd/Al₂O₃ ötvözetben a két fém arányát a tiszta Rh és Pd között változtatta. Koscielski és munkatársai [84] minimumot találtak a nH szelektivitásában Pt-Pd ötvözet esetén az egyfémű rendszerekhez viszonyítva.

A platina más fémekkel történő ötvözése erősen befolyásolja a C₅-ös gyűrű felnyílásának a pozícióját [86]. Nem-szelektív mechanizmusú gyűrűnyitást tapasztaltak platina-arany ötvözetben (15 % Pt), míg ugyanakkora Pt részecskék esetén csak szekunder-szekunder C–C kötésszakadást észleltek. Az ötvözet csak

levegőn történő előkezelés után mutatott aktivitást, hidrogénes kezelés dezaktiválta a mintát. Ebből arra következtettek, hogy a felületen erősen higított platina és az oxigén közvetlen közelsége szükséges a nem-szelektív gyűrűnyitás létrejöttéhez. Pd-Au minta aktivitása kisebb volt, de említésre méltó szelektivitásváltozás nem volt tapasztalható. Amennyiben a Pt/Al₂O₃ eredetileg is nem-szelektíven végezte a gyűrűnyítást, indium vagy ón adagolása nem változtatott a mechanizmuson [87]. Az ón stabilizálta a platina aktivitását [88]. Növekvő óntartalommal a hidrogenolízis szelektivitása csökkent, a dehidrogéneződés konstans maradt, és az aromatisálás maximumon ment keresztül. Így tehát az ón hatása valószínűleg abban áll, hogy hígítja a platina felületét, és ezáltal megszünteti a hidrogenolízishez szükséges számos egybefüggő atomból álló katalitikus alakulatokat. Hasonló eredményeket kaptak Sexton és munkatársai is [89].

Az irídium csökkenti a platina katalizátor szenesedését, ezáltal megnöveli annak élettartamát [90]. Eközben az irídium nagyobb hidrogenolitikus aktivitása miatt a Pt-Ir mintának is megnőtt a C–C kötéshasítási aktivitása [41]. Az ötvözet az MCP reakcióban a hőmérséklet emelésével egyre nagyobb szelektivitással termelt nH-t. Hasonló hatással van a reakcióra tiofénes előkezelés is [85]. Kén Rh/Al₂O₃ mintához történő adagolása csökkentette a töredéktermékek keletkezését és megnövelte a nH szelektivitását [91]. Réz és ródium 1:1 arányú keveréke nem okoz szelektivitásváltozásokat az eredeti Rh mintához képest. Ha azonban az arányt megnövelték (3:1), a n-hexán szelektivitása nőtt [92]. Rh-Ag/TiO₂ aktivitása csökkent, és nőtt a nH képződése [93]. Ez az eltolódás jelentősebb volt, amikor az ezüstöt és a ródiumot együttes impregnálással vitték fel a hordozóra. További nH szelektivitás-növekedést tapasztaltak magas hőmérsékletű (773 K) redukció után. Ezeket a változásokat a reakció mechanizmusának módosulásával (multi-site ↔ single-site) értelmezték, vagyis az eltolódást a folytonos alakulatok (multi-site) blokkolása okozta, és az így keletkező kisebb katalitikus centrumok inkább a nem-szelektív gyűrűnyításnak kedveznek.

2.2. Ródium katalizátorok morfológiája és ennek hatása a katalitikus reakciókra

Taylor [94] aktív centrumokról szóló közleménye óta tekintélyes mennyiségű munka foglalkozott a különböző katalizátorok specifikus aktivitása megállapításának kérdéskörével. A kemisorpciók technikák fejlődése nagyban hozzájárult a fémfelületek pontos meghatározásához [95, 96, 97], és így lehetőség nyílt széles diszperzitás tartományban a katalitikus reakciók egységnyi fémfelületre vagy egy felületi atomra vonatkozó aktivitásának kiszámítására.

Számos reakcióban – például a ciklohexán dehidrogénezésében [98] vagy a ciklohexén hidrogénezésében [99] – a fajlagos aktivitás függetlennek bizonyult a fémrészecske méretétől. Az első olyan reakció, ahol a katalitikus aktivitás nagymértékben függött a katalizátor szerkezetétől, a neopentán konverziója volt platinán [100]. Boudart ennek alapján a fémek felületén lezajló reakciókat szerkezet-érzékeny – az aktivitás független a részecskemérettől, felületi struktúrától – és szerkezet-érzékeny csoportokba sorolta [72]. Szerkezet-érzékeny reakciókban speciális, geometriai megfelelés szükséges a reaktánsok és a felület között, a szerkezet-érzékeny esetben pedig a felület összes fématomja aktív lehet.

Több esetben, így platina felületeken a metilciklopentán gyűrűjének felnyílása során [14] is, az aktivitásban nem mutatkozott jelentős különbség a részecskeméret függvényében, míg a szelektivitásban igen (lásd előző alfejezet). Nyilvánvalóan ez nem magyarázható egyféle aktív alakulat mennyiségének változásával. Hasonló szerkezet-érzékenységet figyelték meg a hexánok izomerizációjában [101].

A heterogén katalízisnek máig az egyik legnagyobb kihívása a hordozós fémkatalizátorok felületi struktúrája és aktivitása közötti összefüggések megértése. Ehhez elengedhetetlen a fémrészecskék felületi szerkezetének – úgymint az exponált kristályfelületeknek, éleknek, sarkoknak – részletes ismerete. A hordozó, a részecskék mérete, vagy a katalizátor előkezelése nagymértékben befolyásolja a felületi szerkezetet.

Yacaman és munkatársai [102] megmutatták, hogy a szilícium-dioxid hordozós ródium részecskéknek az 1-2,5 nm-es tartományban ikozaéderes vagy dekaéderes struktúrájuk van. Számos kísérleti bizonyítékból arra következtethetünk, hogy Rh/Al₂O₃ mintákon viszont főleg négyzetes profilú oktaéderes ródium

részecskék találhatók, továbbá, hogy a hordozó és a fém közti kölcsönhatás stabilizálja az említett formát. Rupprechter és kollégái [103, 104, 105] ródium nanorészecskéket növesztettek orientált NaCl lapon, amit Al_2O_3 -dal fedtek be, majd pedig a NaCl szubsztrátumot flotálással eltávolították. Az Rh részecskék többsége (80%) szigorúan négyzetes, vagy közel hasonló (négyzetes -, pseudopentagonális vagy hexagonális gúla) kontúrral rendelkezett. Körülbelül 10 % háromszögletes profilú volt. A ródium részecskék megtartották a NaCl szubsztrátum orientált (001) jellegét. A négyzetes profilú részecskék nagy része fél oktaéder, (001) bázislappal és (111) oldallapokkal. Néhány esetben a részecskék a sarkoknál (110) lapokkal csonkítottak voltak. A háromszögletes részecskék fél tetraédernek bizonyultak.

Az oxidhordozós nemesfém katalizátorok aktiválása és regenerálása mind oxidációs, mind pedig redukciós lépéseket is magába foglal – zömében magas hőmérsékleten –, amelynek eredményeképp termikusan stabilis részecskéket kapunk. Ez a többlépéses kezelés nemcsak eltávolítja a szennyezőket, hanem határozott morfológiai változásokat is okoz a fém/hordozó egészében. Számos munka azt sejteti, hogy magas hőmérsékleten ($T > 873 \text{ K}$) és oxidáló atmoszférában a ródium erős kölcsönhatásban áll a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ hordozóval. A kölcsönhatás eredményezheti új vegyület keletkezését, vagy a fém beágyazódását felület alatti rétegekbe [106, 107, 108]. A ródium hordozóba való bediffundálására mutat, hogy az oxidációs előkezelés hőmérsékletének emelésével az integrált TPR (hőmérséklet-programozott redukció) terület és az infravörös CO intenzitás is erősen lecsökken [109]. A magas hőmérsékletű redukció visszaállította a felületi ródium mennyiségét. Amennyiben hordozóként szilícium-dioxidot használtak, nem tapasztalták a ródium eltűnését a felületről magas hőmérsékletű oxidációt követően [110]. Egymást követő TPR/TPO (hőmérséklet programozott redukció/oxidáció) ciklusok segítségével kétfajta Rh részecskét azonosítottak SiO_2 hordozón: egy könnyen- és egy nehezen oxidálható/redukálható-t. Ezt az Rh részecskék méretével hozták összefüggésbe, továbbá a két típus az előkezelés hőmérsékletének változtatásával egymásba átalakítható volt. A részecskék mérete a magas hőmérsékletű oxidáció és redukció során szinterelődés miatt nőhet. A nagy részecskék viszont oxidációt követő alacsony hőmérsékletű redukcióval kis kristályok aggregátumává voltak formálhatók. Ez jó egyezésben van Wang és Schmidt [111] megfigyelésével, mely szerint 825 K-es oxidációt követő 675 K-es redukció hatására a ródium részecskéken repedések keletkeznek. Rupprechter és munkatársai [103-105] modellkatalizátoraikat mind

oxidáló, mind pedig redukáló atmoszférában is vizsgálták. A katalizátorokat 673 K-es oxigénes kezelésnek vetették alá, melynek következtében vékony oxidréteg keletkezését tapasztalták. A vékony oxidréteg megjelenését bizonyították röntgen fotoelektron-spektroszkópiás (XPS) mérések is [112, 113]. Amennyiben a kezelés hőmérsékletét növelték, orientált növekedésű Rh_2O_3 burok képződését látták. XPS technikával Burkhardt és Schmidt [112] 773 K-es oxidációt követően közel 100 %-ban Rh^{3+} -t azonosított hordozós (SiO_2 , Al_2O_3) ródium katalizátorokon. Az oxidációt követő alacsony hőmérsékletű redukció (LTR) lekerekített, szabálytalan külsejű részecskék keletkezését eredményezte. Lekerekített gúákat és kettős, vagy polikristályos részecskéket azonosítottak a sötét látóteres képeken. Tökéletes redukciót követően $\text{Rh}/\text{Rh}_2\text{O}_3/\text{Rh}$ szendvics-struktúrák kialakulása gyanítható. Amennyiben az oxidációt magas hőmérsékletű redukció követte, a részecskék lekerekítettek, tehát csonkítottak, de az eredeti habitus újra megjelent. Az újrakristályosodás tökéletes volt, a nagyfelbontású elektron-mikroszkópiai (HREM) képek a polikristályos fázis eltűnését és egykristály Rh részecskék megjelenését bizonyították. Abban az esetben, amikor a fémtartalom nagy volt, tehát a részecskék közel helyezkedtek el egymáshoz, többszörös összenövés volt megfigyelhető. A szinterelődést, a részecskék összenövését, az Rh részecskék szétterülése indukálta. Az előkezelés következtében előálló szétterülésnek, tehát a felületi szabadenergia csökkenésének a hajtóereje az Al_2O_3 felületi hidroxil-csoportjainak eltávolításának -, vagy pedig az Rh részecskék és a hordozó közti „hidrogén-párna” eltűnésének tudható be [114, 115, 116].

Számos szénhidrogén reakcióban (n-bután-, n-pentán-, neopentán hidrogenolízis) egy viszonylag magas (675-725 K) hőmérsékletű oxidációt (HTO) követő LTR (500-600 K) a magas hőmérsékletű redukciós előkezeléssel összehasonlítva az aktivitás 5-10-szeres növekedését eredményezte [105, 117, 118]. Az etán hidrogenolízisében ez akár 1000-szeres aktivitásnövekedést is okozhat [119, 120]. n-Bután hidrogenolízisének szelektivitása erősen függ az exponált egykristály felületi struktúrájától [117]. Rh(111) felületen a középső C–C kötés szakadása kedvezményezett (50 % etán képződött), míg Rh(110) és Rh(100) kristálylapokon statisztikus hidrogenolízis játszódtott le. Nagydiszperzitású $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ és Rh/SiO_2 minták jelentősen különböztek az egykristály felületektől, mivel az észlelt etán szelektivitás 80%-os volt. A részecskeméret növelése a C_2 szelektivitás Rh(111)-nél tapasztaltakhoz való közeledését eredményezte. HTO/LTR kezelés hatására az etán

szelektivitása 30%-ra csökkent, miközben az aktivitás többszörösére növekedett. Az itt bemutatott katalitikus változások nyilvánvalóan nem az előkezelés következtében létrejövő diszperzitásváltozásból "újra-diszpergálódás", hanem a katalizátor fém-szemcsék morfológiájának nagymértékű átalakulásából adódnak.

Amennyiben az előkezelés hőmérsékletén az alkalmazott hordozó nem inert, például redukálható, ez további nehézségeket okoz. Titán-dioxid és más redukálható hordozó esetén a magas hőmérsékletű redukció hatását számos kutatócsoport is vizsgálta [121, 122, 123, 124]. Ma már kellőképp tisztázott, hogy megfelelően magas (~773 K) hőmérsékleten a ródium részecskék részleges betokozódása (erős-fém-hordozó-kölcsönhatás, SMSI) történik [121, 122]. Ez a jelenségcsoport magában foglalja a redukált TiO_x speciesek migrációját a hordozóról a fém felületére, és ezáltal drasztikus csökkenést okozván mind a fém kemisorpció kapacitásában, mind pedig a katalitikus aktivitásában [123, 124]. Az eredeti aktivitás és kemisorpció kapacitás magas hőmérsékletű oxidációt követő LTR segítségével visszaállítható, mivel így a részlegesen redukált speciesek oxidációja és hordozóhoz történő visszamigrációja játszódik le. Rupprechter és munkatársai [105] vizsgálták metilciklobután gyűrfelnyílását Al_2O_3 és TiO_2 hordozós ródium katalizátorokon. Míg az inert-hordozós esetben a redukciós hőmérséklet függvényében kb. 523 K-nél maximális aktivitást észleltek, addig a Rh/TiO_2 aktivitása folytonos, közel exponenciális csökkenést mutatott a 373-673 K-es tartományban. E csökkenést ők két hatás összegeként értelmezték: Kramer et al. [125] kimutatta, hogy az oxigén-hibahelyek száma a TiO_2 felületen exponenciálisan nő a redukció hőmérsékletének növelésével. Így megnő az alacsony vegyértékű Ti kationok száma a felületen, és ez megváltoztatja a Rh-TiO_2 fázishatáron kialakuló elektromos teret (adlineációs modell). Másrészt kimutatták azt is, hogy a fém részecskék mozgékony TiO_x speciesekkel történő borítása már alacsonyabb hőmérsékleten is megindul [126], tehát ez is hozzájárulhat az erős aktivitás csökkenéshez. A szelektivitások, az aktivitással ellentétben nem változtak: az észlelt $i\text{C}_5/n\text{C}_5$ arány $4,5 \pm 0,5$ körül alakult. Ez azt sejteti, hogy az említett hatások miatt a reakcióban aktív centrumként működő együttesek száma erősen változhat ugyan, azonban ezen alakulatok természete az előkezelés hatására nem változik. Viszonylag állandó szelektivitásokat észlelt Resasco és csoportja [79] MCP gyűrfelnyílásában Rh/TiO_2 katalizátorokon, azonban ők az előbb tárgyalt Al_2O_3 hordozós ródiumhoz hasonlóan 523 K-en maximális aktivitást tapasztaltak.

A titán-dioxidhoz hasonlóan a cérium-dioxid is könnyen redukálható, azonban viselkedése eltér az előbb bemutatottaktól. A cérium-dioxidot adalékanyagként használják autók kipufogógázainak tisztításában, mivel javítja a katalizátor nemesfémek diszperzitását [127], másrészt hatékonyan képes oxigén tárolására [128]. Az utóbbi években számos publikáció látott napvilágot, amely a CeO_2 tartalmú katalizátorok kemisorpció [129, 130], nanostrukturális [131] és katalitikus viselkedését [132, 133] taglalja. A cérium-dioxid hordozós ródium katalizátorok kemisorpció tulajdonságainak megállapítása elég nehéz a hordozó jelentős hozzájárulása miatt. Számos munka [129, 130] bizonyítja hidrogén (és oxigén) spillover (kemisorbeált speciesek migrációja a hordozó és az aktív fázis között) jelenség meglétét már szobahőmérsékleti körülmények között. Széleskörűen elfogadott, hogy hidrogén spillover hatására a CeO_2 hordozó teljes felületi redukciója bekövetkezhet. Ezen redukció nagy része reverzibilis, mivel a hordozó felületének eredeti oxidációs állapota visszaállítható magas hőmérsékletű vákuumozással. A folyamat során először fordított hidrogén-spillover játszódik le, majd pedig víz deszorpciójával oxigén-vakanciák képződnek. A ródium és a hordozó közötti spillover mértéke számos paraméternek a függvénye. A CeO_2 fajlagos felülete [130], az előkezelés körülményei [134] és klórtartalmú prekursor [135] használata mind nagymértékben befolyásolja az észlelt H, O/Rh arányt. A fém-prekursorból származó kloridion, CeOCl keletkezése által, drasztikusan csökkenti a spillovert [135]. Ez azért történhet meg, mert a kemisorbeált hidrogén vándorlásában az elérhető hidroxil-csoportok döntő szerepet játszanak [129]. Ezeknek a száma azonban erősen lecsökken az oxoklorid keletkezésével. A hidroxil-csoportok populációja a redukciós/evakuációs körülmények változtatásával ugyancsak befolyásolható [134], ami szintén a fentemlített hatáshoz vezethet.

A CeO_2 -ot, lévén redukálható hordozó, gyakran vizsgálták az erős-fém-hordoz-kölcsönhatással kapcsolatban. A klasszikus Rh/ TiO_2 -től eltérően azonban számos különbséget találtak mind HREM, mind pedig kemisorpció technikák alkalmazásával. A kemisorpció kapacitás teljes elvesztése [129], és a Rh részecskék dekorációja [131] nem volt megfigyelhető azon redukciós előkezelés alkalmazásánál, amikor is a titán-dioxid rendszer már SMSI állapotban volt. Ennek megfelelően a katalitikus aktivitásokban sem tapasztalták a korábban tárgyalt drasztikus csökkenést [136].

Célkitűzések

A heterogén katalitikus rendszerek jellemzően komplex rendszerek, és így a reakciót meghatározhatja – a reaktáns geometriájából következő specifikus kemisorpció által – maga a reaktáns, vagy a katalizátor felülete (szerkezetérzékenység), vagy a felületen lévő nem sztöchiometrikus komponensek (úgy mint hidrogén, oxigén, szén) [137]. Ezeken túl ugyancsak jelentős szerepe lehet a reakció-körülményeknek.

Megállapíthatjuk, hogy bár a metilciklopentán fémeken történő átalakulása széles körben vizsgált reakció, nincs általánosan elfogadott elmélet a reakció mechanizmusáról. A reakcióhoz vezető kemisorpció geometriája és a dehidrogéneződés mértéke továbbra is vita tárgya. Túl sok paraméter – hőmérséklet, hidrogénfelesleg, hordozó, részecskeméret, előkezelés, mérgezés, második fém jelenléte, stb. – játszik szerepet a gyűrűnyitás aktivitása és szelektivitása szempontjából, és különböző fémeken más és más lehet az uralkodó. Ezek alapján kijelenthetjük, hogy nem kell elfogadnunk ("vakon adaptálnunk") a különféle fémekre javasolt mechanizmusokat, hanem széleskörű vizsgálatokra van szükség a disszertáció tárgyául szolgáló reakció mechanizmusának feltérképezését illetően. Mind a reakciókörülmények, mind pedig a katalizátor főbb jellemzőinek a hatását részletes vizsgálat alá kell vonnunk. Ennek megfelelően tárgyalom a hidrogénfelesleg és a hőmérséklet-, továbbá a katalizátor kémiai és fizikai jellemzőinek (hordozó, részecskeméret, előkezelés, fém prekursor, második inaktív fém) hatását. Célul tűztük ki egy, a ródium katalizátorokra általánosan érvényes mechanizmus megalkotását.

Kísérleti rész

4.1. A vizsgált katalizátorok és előállításuk

A hordozós katalizátorok előállításának számos módja ismert, a folyamat azonban szinte minden esetben két fő lépésre bontható. Az első az aktív komponens fémsójának (prekurzor) a hordozóra való felvitele, a másik pedig a prekursor átalakítása a katalitikus reakcióhoz szükséges fázissá, fémmé, oxiddá, szulfiddá. Sokféle eljárás ismeretes, amikor a só felvitele folyadékfázisból – többnyire vizes oldatból – történik; mi is ilyen eljárást, az impregnálást alkalmaztunk.

A katalizátorok legfontosabb adatait, az alkalmazott jelöléseket az 1. táblázat tartalmazza.

Rh/Al₂O₃ (1-6) előállítása

Kezdődő nedvesedésig (incipient wetness) való impregnálást végeztünk, amihez megállapítottuk a hordozó (Rhône-Poulenc γ -Al₂O₃, 200 m²/g) pórusainak folyadékfelvevő képességét (cm³/g). Ennek ismeretében könnyen számíthattuk a prekursor só (RhCl₃·xH₂O) mennyiségét, amit az adott térfogatú desztillált vízben feloldva és a hordozóhoz adva, a kívánt fémtartalmú mintát tudtuk előállítani. Az impregnált mintákat 393 K-en szárítottuk és 573 (LTR) vagy 973 (HTR) K-en hidrogénáramban 1 h-t redukáltuk.

Rh/Al₂O₃ (7) előállítása

Az 1RhAl minta a hordozó (Rhône-Poulenc γ -Al₂O₃, 60 m²/g) Rh(NO₃)₃ vizes oldatának impregnálásával készült. A mintát 393 K-en szárítottuk, 773 K-en 4 h hosszat levegőn kalcináltuk és 673 K-en 2 h-t H₂/N₂ keverékben redukáltuk.

Rh(Ge)/Al₂O₃ (8-11) előállítása

Az 1RhAIP minta δ -Al₂O₃ (Degussa oxid C, 110 m²/g) Rh(NO₃)₃ vizes oldatának impregnálásával készült. A mintát 393 K-en szárítottuk, 773 K-en 4 h hosszat levegőn kalcináltuk és 673 K-en 2 h-t H₂/N₂ keverékben redukáltuk. Az 1RhAIB minta az 1RhAIP katalizátorból Ge(nC₄)₄ adagolása nélkül a következőkben ismertetendő kétfémes előállítási módon készült. Az előállítást egy, az atmoszférától

elszeparált, folyadék és gáz ki- és bevezetést tartalmazó üvegkészülékben hajtottuk végre.

A kétfémes (Rh-Ge) minták előállítása ugyancsak az 1RhAIP mintából történt:

1. a 673 K-es redukció után hűtés argonban
2. n-heptán adagolás többszörös feleslegben (a katalizátor a folyadék alján helyezkedik el)
3. H₂ buborékoltatás és kemiszorpció 30 percig
4. Ar buborékoltatás a nem kemiszorbeált hidrogén eltávolítására
5. Ge(nC₄)₄ adagolás
6. a fémorganikus vegyület rögzítése a fém felületén 343 K-en 6 óra hosszan
$$\text{Rh}-(\text{H})_x + \text{Ge}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4 \rightarrow \text{Rh-Ge}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_{4-x} + x \text{n-C}_4\text{H}_{10}$$
7. Ar buborékoltatás
8. szárítás 393 K-en, 1 h
9. redukció H₂-ben 673 K-en, 4 h (a fémorganikus vegyület elbontása)
$$\text{Rh-Ge}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_{4-x} + 4-x / 2 \text{H}_2 \rightarrow \text{Rh-Ge} + 4-x \text{n-C}_4\text{H}_{10}$$
10. hűtés argonban

Rh/CeO₂ (12-15) előállítása

Hasonlóan az 1-6 katalizátorokhoz, a CeO₂ (Rhodia Company, 96 m²/g) hordozót RhCl₃ vizes oldatával impregnáltuk. 393 K-es szárítást követően a mintákat először 573 K-en kalcináltuk (2 h), majd 573 (LTR) vagy 773 (HTR) K-en redukáltuk (2 h).

(16-19) katalizátorok előállítása

Az adott hordozót (Rhône-Poulenc γ-Al₂O₃, 200 m²/g; Rhône-Poulenc DBM 200 szilika, 250 m²/g; Rhodia Company CeO₂, 96 m²/g; Degussa ZrO₂, 40 m²/g) Rh(NO₃)₃ vizes oldatával impregnáltuk, szárítottuk (393 K), kalcináltuk (723 K) és redukáltuk (773 K).

Grafít-nanoszál hordozós Rh katalizátorok (20, 21) előállítása

A minták hordozójául szolgáló grafít-nanoszálat a bostoni Northeastern Egyetemen állították elő [138], és a fémtartalmú minták vizsgálata egy közös (National Science Foundation, USA/Magyar Tudományos Akadémia) projekt keretében valósult meg. Baker és csoportja három különböző típusú nanoszál

állított elő, amelyek hidrogéntároló kapacitással rendelkeznek [139]. Én két fajta hordozót ("herringbone" H; "platelet" P) használtam a katalizátoraimhoz.

4RhGNF(H)

A katalizátor a Bartholomew-Boudart [140] módszer szerinti impregnálással készült. Adott mennyiségű hordozót és etanolban feloldott $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ -t adagoltunk 1:4 arányú etanol/toluol elegyéhez keverés közben. 25 órás kevertetés után az oldószert elpárologtattuk, és a mintát 343 K-en vákuumban (16 h) szárítottuk, majd 473 K-en (4 h) és 673 K-en (6 h) redukáltuk.

5RhGNF(P)

A $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ prekursor n-butanolban feloldottuk és lassan a hordozóhoz adagoltuk. Szárítás (323 K), kalcinálás (523 K, 4 h) és redukció (573 K, 20 h) után a mintát szobahőmérsékleten oxigénben passzíváltuk.

Hordozómentes Rh (22) előállítása

A Rh kormot RhCl_3 vizes oldatának formaldehides redukciójával állítottuk elő KOH-os közegben. A kálium tartalmat híg salétromsavval távolítottuk el, majd a mintát desztillált vízben mostuk. Szűrés és foszfor-pentoxid fölötti szárítás után a kormot 513 K-en in-situ hidrogénben kezeltük.

No.	Katalizátor rövidítés	Hordozó	Fém tartalom		Diszperzitás [%]	Fém prekursor	Redukció hőmérséklete [K]	Készítés helye
			Rh [%]	Ge [%]				
1	10RhAIL	Al ₂ O ₃	10	–	18	RhCl ₃ *xH ₂ O	573	MTA KK IKI
2	10RhAlH	Al ₂ O ₃	10	–	18	RhCl ₃ *xH ₂ O	973	MTA KK IKI
3	3RhAIL	Al ₂ O ₃	3	–	25	RhCl ₃ *xH ₂ O	573	MTA KK IKI
4	3RhAlH	Al ₂ O ₃	3	–	32	RhCl ₃ *xH ₂ O	973	MTA KK IKI
5	03RhAIL	Al ₂ O ₃	0,3	–	~80	RhCl ₃ *xH ₂ O	573	MTA KK IKI
6	03RhAlH	Al ₂ O ₃	0,3	–	~85	RhCl ₃ *xH ₂ O	973	MTA KK IKI
7	1RhAl	Al ₂ O ₃	1	–	73	Rh(NO ₃) ₃	673	Poitiers
8	1RhAlP	Al ₂ O ₃	1	–	80	Rh(NO ₃) ₃	673	Poitiers
9	1RhAlB	Al ₂ O ₃	1	–	62	Rh(NO ₃) ₃	673	Poitiers
10	1RhAlGe1/2	Al ₂ O ₃	1	0,15	64	Rh(NO ₃) ₃	673	Poitiers
11	1RhAlGe2	Al ₂ O ₃	1	0,15	65	Rh(NO ₃) ₃	673	Poitiers
12	10RhCeL	CeO ₂	10	–	13, 10 ^a	RhCl ₃ *xH ₂ O	573	MTA KK IKI
13	10RhCeH	CeO ₂	10	–	16	RhCl ₃ *xH ₂ O	773	MTA KK IKI
14	2RhCeL	CeO ₂	2	–	38, 36 ^a	RhCl ₃ *xH ₂ O	573	MTA KK IKI
15	2RhCeH	CeO ₂	2	–	35	RhCl ₃ *xH ₂ O	773	MTA KK IKI
16	5RhAl	Al ₂ O ₃	5	–	21	Rh(NO ₃) ₃	773	Poitiers
17	5RhSi	SiO ₂	5	–	36	Rh(NO ₃) ₃	773	Poitiers
18	5RhCe	CeO ₂	5	–	~20	Rh(NO ₃) ₃	773	Poitiers
19	5RhZr	ZrO ₂	5	–	11	Rh(NO ₃) ₃	773	Poitiers
20	4RhGNF(H)	GNF ^b	4	–	30	RhCl ₃ *xH ₂ O	513	Szeged, Boston
21	5RhGNF(P)	GNF ^b	5	–	30	Rh(NO ₃) ₃	513	Boston
22	RhBlack	–	100	–	~2	RhCl ₃ *xH ₂ O	523	MTA KK IKI

^a Poitiersben mért eredmények

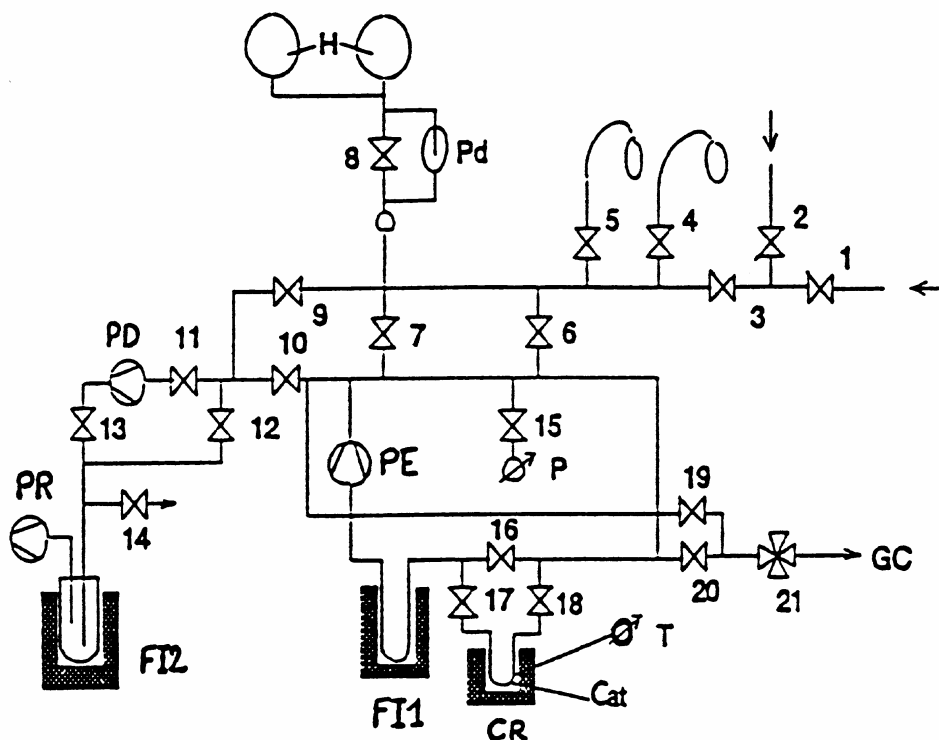
^b GNF: grafit nanoszál

1. táblázat: A disszertációban tárgyalt katalizátorok legfontosabb adatai

4.2. Katalitikus mérések

4.2.1. A sztatikus cirkulációs reaktor felépítése és az elvégzett mérések leírása

A katalitikus mérőberendezés vázlatos ábrája a 2. ábrán látható.



2. ábra: A katalitikus berendezés

Jelek: **Cat**: reaktorcső a katalizátorral, **CR**: a reaktorcső fűtése, **FI1**: cseppfolyós nitrogén csapda (csak előkezelés és regenerálás alatt), **FI2**: cseppfolyós nitrogén csapda, **PD**: diffúziós szivattyú, **PR**: rotációs szivattyú, **PE**: elektromágneses keverő, **P**: manométer, **T**: termoelem, **H**: hidrogén ballonok, **Pd**: palládium szűrő, **GC**: gázkromatográf.

Az alkalmazott berendezések típusai:

- **Rotációs szivattyú**: Pfeiffer Balzers, DUO 2.5 A
- **Diffúziós szivattyú**: Tungsram, OG 150
- **Manométer**: Datametrics, Barocel Pressure Sensor, 570A-1000T-2C2-V4, Datametrics, Electronic-Manometer, 1014

- **Kemence:** Chinothem 10 A, LP 849
- **Szelepek:** J. Young, Acton
- **Gázkromatográf:** Chrompack, CP 9001
- **Gázkromatográfiás kolonna:** CHROMPACK, CP-Sil 5CB kapilláris kolonna, hossza: 50 m, átmérője: 0,32 mm, állófázis: dimetilpolisziloxán szilícium-dioxidon
- **GC paramétereinek beállítása:** nitrogén (vivőgáz): 30 cm³/min, hidrogén (detektor): 30 cm³/min, levegő (detektor): 250 cm³/min, kolonna hőmérséklete: 303 K, detektor hőmérséklete: 393 K

A berendezés három fő részre osztható, úgymint, a vákuumrendszer, a keverőtér a reaktorról és mintaadagolókkal, és harmadikként a mintavevő az analizátorral. A vákuumrendszerbe két szivattyút, egy olajrotációs szivattyút (PR) és egy olajdiffúziós szivattyút (PD) építettünk be, amely a reakciótér szívását teszi lehetővé. Mindkét szivattyú előtt védelmi célból, továbbá a jobb vákuum elérése érdekében cseppfolyós nitrogénnel töltött csapdát helyeztünk el. Az egyik az ábrán is látható (FI2), a másik a diffúziós pumpával egybe van építve. A keverőtér ($V=155\text{ cm}^3$) evakuálása után, a szénhidrogénből és hidrogénből álló keverék előállítása a 4. és 6. csapon keresztüli szénhidrogén és a 7. csapon keresztüli hidrogén bemérésével történik. A megfelelő mennyiségek adagolását és a reakciótér nyomásának mérését egy Barocel 570 A típusú nyomásérzékelő és a hozzá csatlakozó elektromos kijelző segítségével végezhetjük el. A gázok keveredését, és a katalizátoron keresztüli áramoltatását egy négyszöghullám-generátor által vezérelt elektromágneses keverő végzi. A katalizátort a 17 és 18-as csapok által közrefogott reaktortérbe helyezzük. Az említett két csap nyitása és a 16 egyidejű zárása lévén a reaktortér kapcsolódik a keverőtérhez, és így lehetőség nyílik a keverőtérben előállított gázelegy katalizátoron való átáramlására. A cirkulációs berendezés Pyrex üvegből készült, az egyes részeket zsírmentes teflon-csapok (1-21) kötik össze. Amennyiben a katalizátor *in-situ* előkezelését 773 K feletti hőmérsékleten végeztem, kvarc-reaktorcsövet alkalmaztam. A reakciótér hőmérsékletét a CR jelű kemencével és az ott elhelyezett termoelemhez kapcsolódó Eurotherm hőmérséklet-szabályzóval $\pm 1\text{ K}$ pontossággal a kívánt értékre állíthatjuk. A reakciótermékek elemzésére egy Chrompack CR 9001 típusú gázkromatográfot használtam lángionizációs detektorral. A reakciótérből a 21 jelű Perkin-Elmer adagolócsappal vehetünk mintát, amelyet a csap fordításával a

gázkromatográf vivőgáz áramába öblítünk. A reakciótermékek elválasztása egy 50 m hosszú CP-Sil 5CB kapilláris kolonnán történt. A kromatográfiás csúcsok integrálására és további kezelésére egy Mosaic nevű számítógépes szoftvert alkalmaztam.

A katalizátorok tesztelése során minden mintán több hőmérsékleten (általában 468-513 K) is hidrogénnyomás függést mértem. A keverőtérbe bemértem 10 Torr szénhidrogént, és ehhez változó mennyiségű (általában 120, 240, 360, 480 Torr) hidrogént adagolva végeztem el a katalitikus reakciót. A disszertációban szereplő eredmények öt perces mintavételi idő alkalmazása melletti mérésekből származnak. Nyilvánvalóan kivételt képez ez alól a konverzió hatásáról szóló rész, ahol a mintavételi idő változtatásával vizsgáltuk a konverzió hatását. A különböző mérések között a katalizátort regenerációs kezelésnek vetettem alá a reakció hőmérsékletén. A regeneráció két lépést tartalmazott: 2 perc oxidáció 30 Torr levegőn, majd pedig 3 perc redukció 100 Torr nyomású hidrogénben. A kezelés után a katalizátorok reprodukálható eredményeket szolgáltatottak.

4.2.2. A katalitikus mérésekhez alkalmazott reagensek

A katalitikus mérésekhez felhasznált reagenseket a 2. táblázatban foglalom össze:

	Név	Tisztaság [%]	Szennyező [%]	Gyártó
MCP	Metilciklopentán	99,65	n-hexán 0,35	Merck
2MP	2-metilpentán	97,65	2,3-dimetilbután 1,79 3-metilpentán 0,56	Merck
3MP	3-metilpentán	99,46	2-metilpentán 0,54	Merck
nH	n-hexán			Merck

2. táblázat: A használt reagensek adatai

4.2.3. A katalitikus mérések kiértékelése

A Mosaic program által szolgáltatott, integrált gázkromatográfiás csúcsterületi értékeket egy MS Excel fájlba beolvasva végeztem el a mérések kiértékelését. A kiértékelés során a következő, a reakcióra jellemző paramétereket számítottam ki: konverzió, aktivitás „turnover frequency” 1/h egységben kifejezve, szelektivitás¹, szelektivitás².

Minekután a lángionizációs detektor a különböző szénhidrogéneket különböző érzékenységgel észleli – az elvéből adódóan közelítőleg a szénatomszámmal arányos jelet ad –, az integrált területeket az adott szénhidrogénre jellemző korrekciós faktorokkal súlyozni kell. A korrekciós faktorokat az Intézetben korábban megállapították, és én is ezeket használtam.

Ezek alapján először kiszámítottam a reakció utáni gázelegy egyes komponenseinek korrigált területét:

$$A_{\text{kor}}^i = \frac{A^i}{f^i},$$

ahol A^i az i-edik komponens integrált csúcsterülete és f^i az i-edik komponens korrekciós faktora. Amennyiben a katalitikus reakció egyik terméke ugyanaz, mint a reaktáns esetleges szennyezője, úgy a reakciótermék területét a szennyező koncentrációjának figyelembevételével is korrigáltam.

Ezek alapján az i-edik komponens koncentrációja:

$$c^i = \frac{A_{\text{kor}}^i}{\sum A_{\text{kor}}^i}$$

Konverzió

A tanulmányozott reakciók részben mólszám növekedésével járnak, ezért a konverzió számításánál ezt figyelembe kellett vennünk. Így konverzióként a termékekben lévő szén mennyiségét hasonlítottuk az összes bemért kiindulási szén mennyiségéhez:

$$X(\%) = \frac{\sum_{\text{termékek}} (c^i \cdot n^i)}{\sum_{\text{termékek}} (c^i \cdot n^i) + (c^{\text{reaktáns}} \cdot n^{\text{reaktáns}})} \cdot 100,$$

ahol n^i az i-edik komponens szénszáma.

Aktivitás, „turnover frequency”

A „turnover frequency” megmutatja az egységnyi idő alatt egy felületi fématomon átalakult reaktánsok számát h^{-1} egységben:

$$\text{TOF} = X \cdot \frac{p_{\text{reaktáns}} \cdot V_{\text{keverőtér}}}{R \cdot T_{\text{keverőtér}}} \cdot \frac{M_{\text{Rh}}}{m_{\text{katalizátor}} \cdot y \cdot D} \cdot \frac{1}{t},$$

ahol $p_{\text{reaktáns}}$ a bemért reaktáns nyomása Pa-ban, $V_{\text{keverőtér}}$ a keverőtér térfogata m^3 -ben, $T_{\text{keverőtér}}$ a keverőtér hőmérséklete K-ben, $R=8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_{\text{Rh}}=103 \text{ g/mol}$,

$m_{\text{katalizátor}}$ a bemért katalizátor tömege g-ban, y a katalizátor ródium tartalma, D a ródium diszperzitása, t pedig a reakció kontaktideje (mintavételi idő) órában.

Szelektivitás1

Kifejezi a reakciótermékek mólszázalékos megoszlását:

$$\text{Szelektivitás1} = \frac{c^i}{\sum_{\text{termékek}} c^i} \cdot 100$$

Szelektivitás2, „szénszelektivitás”

Kifejezi, hogy az adott termékben, vagy termékcsoporthoz hány százalékban van jelen a termékekben megjelenő szén:

$$\text{Szelektivitás2} = \frac{(c^i \cdot n^i)}{\sum_{\text{termékek}} (c^i \cdot n^i)} \cdot 100$$

Amennyiben mólszám növekedésével járó és mólszám növekedésével nem járó reakciók egyszerre játszódhatnak, a szelektivitás1 nem alkalmas annak kifejezésére, hogy a reaktáns milyen százalékban reagál az egyik vagy a másik reakcióút szerint. Ezt a szelektivitás2 jelöli.

Ezért, ha azonos típusú reakciókat hasonlítok össze (például az MCP gyűrűjének felnyílása *n*-hexánná vagy 2-metilpentánná; vagy pedig a töredéktermékek egymáshoz viszonyított eloszlása), akkor a szelektivitás1-t használom. Azonban, ha például a gyűrűnyitási reakciót hasonlítom a töredékképződéshez, akkor minden esetben szelektivitás2-t értek.

Az előzőek alapján egyértelmű, hogy ha a TOF egy adott komponensre, vagy termékcsoporthoz vonatkozó részére vagyunk kíváncsiak, akkor azt a következő képlet segítségével számíthatjuk:

$$\text{TOF}^i = \text{TOF} \cdot \text{Szelektivitás2}$$

4.3. A katalizátorok fizikai és kémiai jellemzése

4.3.1. Elektron-spektroszkópia (XPS, UPS)

A méréseket Berlinben egy Leybold LHS 12 MCD műszerrel végeztük *pass energy* módban ($PE = 48$ eV); röntgen forrásként Mg K_{α} anód szolgált. Az XPS kötési energiák kalibrálásához az Au $4f_{7/2}$ 84,0 eV-os kötési energiájú vonalát használtuk. A Rh 3d, az O 1s és a C 1s tartományt figyeltük meg. Irodalmi adatokat [141, 142, 143] használtunk az elemek kötési energiájának és a vegyértékállapotok azonosítására. Az energiacsúcsok kiértékeléséhez *szatellit* és *Shirley háttér* kivonást alkalmaztunk. A különbségi spektrumokat vagy közvetlen kivonással, vagy pedig az intenzitások megfelelő kötési energiáknál történő normalizálásával [144] kaptuk meg. Az UPS spektrumot He II sugárzással (40,8 eV) hoztuk létre; $PE = 12$ eV. A szárított pormintát egy rozsdamentes acél tartóra helyeztük [145]. A mintát kétféleképpen, egyrészt kezeletlenül, másrészt a preparációs kamrában 200 Torr nyomású hidrogénnel történő érintkeztetés ($T = 483$ K) után mértük. A spektrumokat vákuumozás után *in-situ* vettük fel.

4.3.2. Elektron-mikroszkópia (TEM)

Az elektron-mikroszkópiás mérések két helyen, Bostonban és Poitiersben történtek. Bostonban egy JEOL 2000FXII készüléket használtunk, melynek felbontása 0,18 nm. A katalizátor mintát izobutil-alkoholban diszpergáltuk, a szuszpenzió egy cseppjét lyukacsos szén filmre juttattuk, majd pedig beszárítottuk. Poitiersben a méréseket egy Philips CM120 típusú készüléken (felbontás 0,35 nm) végeztük. Itt a mintát etanolban szuszpendáltattuk, és egy vékony szénréteggel borított Cu rácsra vittük fel.

4.3.3. Hőmérséklet-programozott redukció (TPR), H_2 - O_2 titrálás, alacsony hőmérsékletű hidrogén kemisorpció

A méréseket egy hagyományos áramlásos készülékben -, a kemisorpciós méréseket pedig a gázok impulzusszerű adagolásával végeztük. Az elemzéshez egy Chrompack CR 9001 típusú gázkromatográfot alkalmaztunk hővezető-képességi detektorral. A kromatográfiás csúcsok integrálására és további kezelésére a már

korábban is említett Mosaic nevű számítógépes szoftvert használtuk. A mérésekhez általában 100 mg mintát mértünk be a készülékbe. A redukciót 10% H₂/Ar keverékkel végeztük; a fűtési sebesség 20 K/perc volt. A gázkeverék tömegáramát szabályzóval 20 cm³/perc értéken tartottuk. A kívánt redukciós hőmérséklet elérése után a mintákat még két óra hosszan az adott hőmérsékleten tartottuk. A redukció után a katalizátorokat argonban szobahőmérsékletre hűtöttük, és elvégeztük a hidrogén kemisorpciót és a H₂-O₂ titrálást. A cérium-dioxid hordozós minták esetén a hidrogén kemisorpciót 188 K-en, illetve a cseppfolyós nitrogén (78 K) hőmérsékletén végeztük, hogy minimalizáljuk a kemisorbeált gázok spillover folyamatbeli részvételét. A mérések kiértékeléshez a következő egyenletekben bemutatott sztöchiometriát vettük alapul:

1. Hidrogén kemisorpció: $2 \text{ Rh} + \text{H}_2 = 2 \text{ Rh-H}$,
2. Oxigén titrálás: $2 \text{ Rh-H} + 1,5 \text{ O}_2 = 2 \text{ Rh-O} + \text{H}_2\text{O}$,
3. Hidrogén titrálás: $2 \text{ Rh-O} + 3 \text{ H}_2 = 2 \text{ Rh-H} + 2 \text{ H}_2\text{O}$.

Az egyenletekből jól láthatóan feltételeztük, hogy egy ródium atom egy H v. O atomot kemisorbeál, tehát O/Rh, H/Rh (kemisorbeált gázatomok száma/összes fématom száma) maximum egy, ha az összes fém a felületen van.

4.3.4. CO FTIR

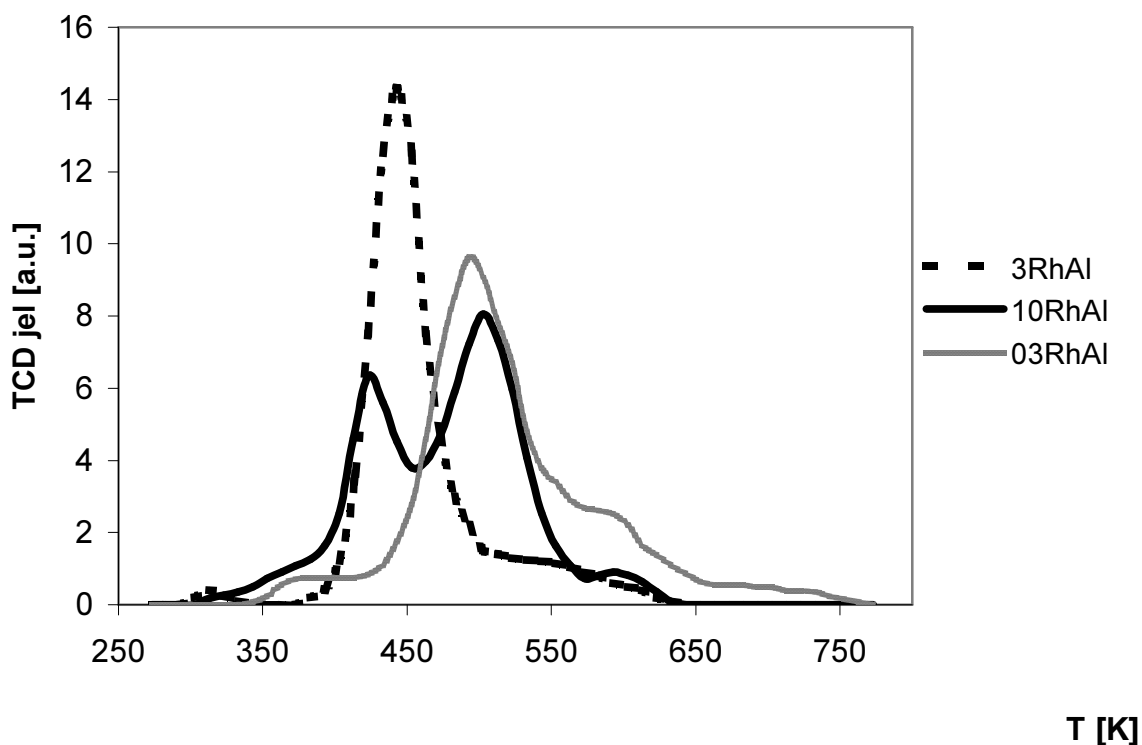
A méréseket egy Fourier NICOLET Magma (Spektrometer 750) típusú készüléken végeztük Poitiersben. A katalizátor mintát őrléssel finomam homogenizáltuk, majd pedig egy vékony pasztillát alakítottunk ki belőle. Ez a pasztilla került az IR cellába, ahol *in-situ* redukáló kezelésnek vetettük alá. A redukciót 523 K-en 1 órán keresztül 1 cm³/s hidrogénáramlási sebesség mellett hajtottuk végre. E kezelés során a már eleve redukált minta felületén lévő, a levegőn való tárolás miatt kialakuló oxidréteget távolítottuk el. Vákuumozás után mértük a minta hátteret, majd pedig CO telítésig történő adagolása után felvettük a minta spektrumát. A spektrumok kezelésére, a csúcsok felbontására egy Peaksolve nevű programot használtunk. Irodalmi adatokat [146, 147] használtunk a különböző felületi CO képződmények azonosítására.

Eredmények, diszkusszió

5.1. A katalizátorok kémiai állapota és fizikai jellemzői

5.1.1. A fémtartalom hatása a részecskeméret eloszlásra (Rh/Al₂O₃)

A klórtartalmú prekuzorral történő impregnálást követően a három különböző fémtartalmú mintát (0.3, 3 és 10% Rh) hidrogénes redukciónak vetettük alá. A redukció lefolyásáról hőmérséklet-programozott redukcióval (TPR), a keletkező mintákról pedig elektron mikroszkópiával (TEM) szereztünk információt.



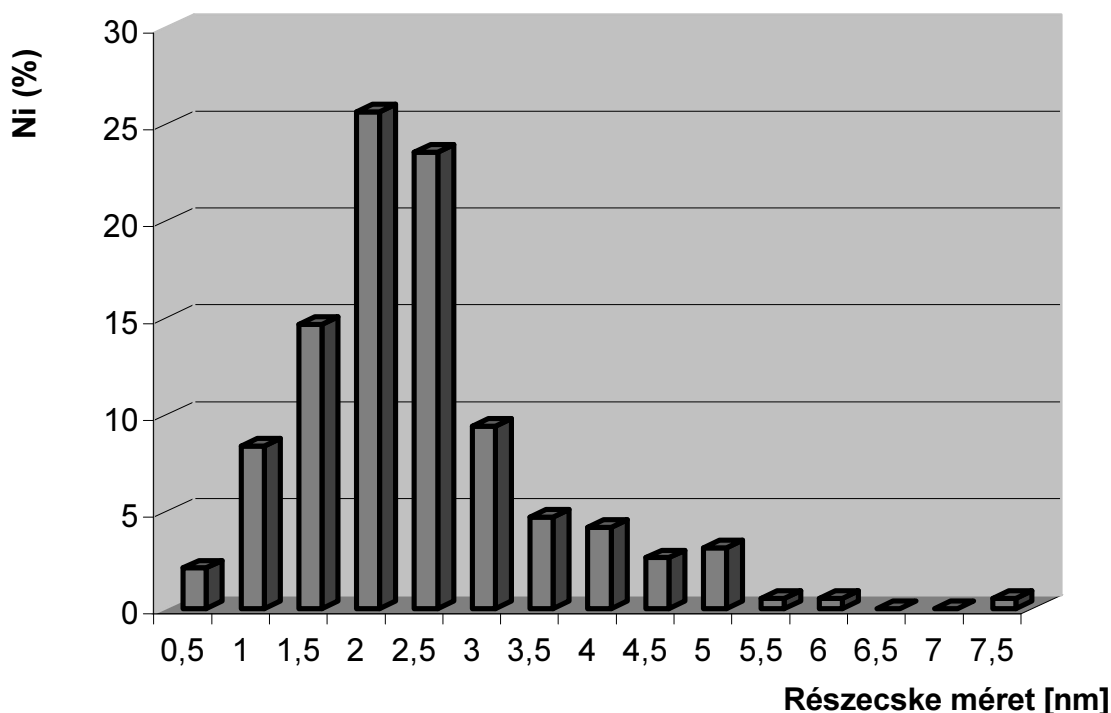
3. ábra: Az impregnált RhAl minták azonos ródium mennyiségre normalizált hőmérséklet-programozott redukciós profiljai.

A 3. ábrán az impregnált minták TPR profiljai láthatók. Amíg a 03RhAl és a 3RhAl katalizátorok redukciója egy csúcsban (egy kis elnyúló vállal a magas hőmérsékleti oldalon) történik meg, addig a legnagyobb fémtartalmú minta redukciója két átlapoló csúcsot mutat. A jól diszpergált prekuzor fázis vagy fiziszorpcióval, vagy pedig ion-hordozó kölcsönhatással kapcsolódhat a hordozóhoz. Amikor növeljük a RhCl₃·3H₂O mennyiségét, a fiziszorpciós rész relatív aránya növekszik, és így a

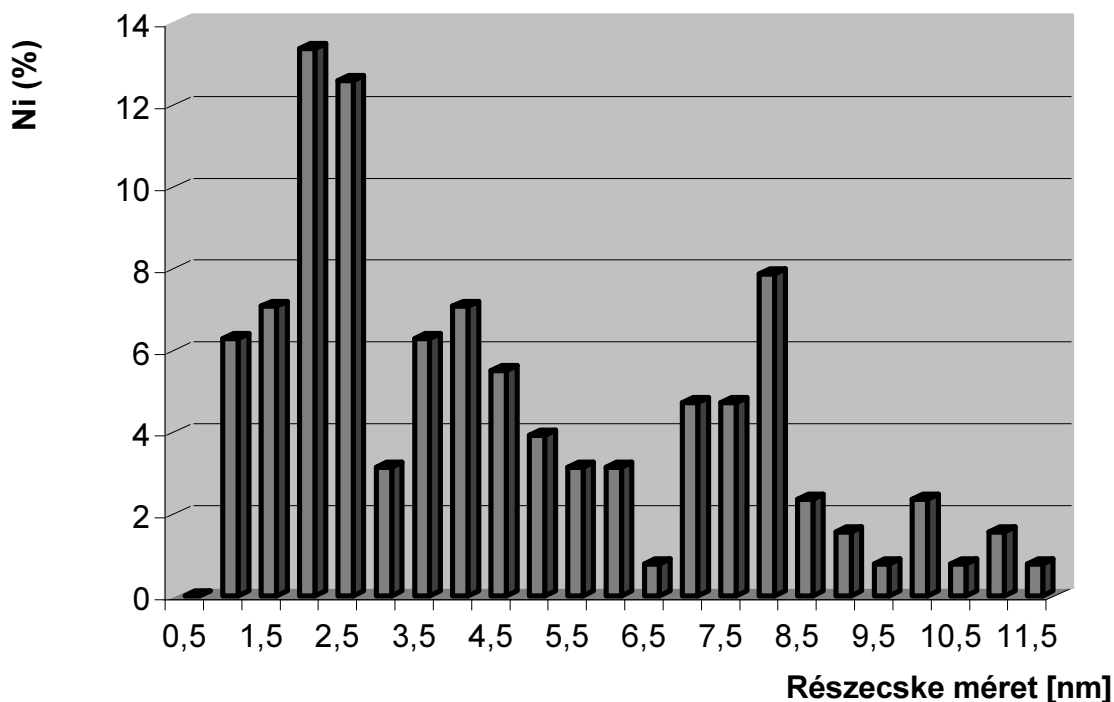
prekurzor és a hordozó kölcsönhatásának átlagos erőssége csökken. Ennek megfelelően nagyobb fémtartalom esetén a redukciós csúcs alacsonyabb hőmérsékleten jelenik meg. A fenti megfontolás alapján a 10RhAl első csúcsa a másik két minta egy-egy csúcsával korreláltatható. A nagy részecskék tömbi oxidációja/redukciója szükségelteti mindig a legszigorúbb körülményeket. Így a 10RhAl második csúcsát pedig tömbi prekursor fázis redukciójának tulajdoníthatjuk. Hasonló megfontolásokkal találkozhatunk az irodalomban is [148, 149, 150].

A redukciót követően H_2-O_2 titrálással meghatároztuk a katalizátorok diszperzitását (lásd 1. táblázat). A vártakkal jó egyezésben a fémtartalom növelése csökkentette a katalizátorok diszperzitását.

Kemiszorpciós technikák alkalmazásával információt nyerhetünk a fém exponált hányadáról, azonban a részecskék méretéről, méreteloszlásáról és a hordozón történő térbeli eloszlásáról nem. Ezért elektron-mikroszkópiás felvételeket készítettünk számos katalizátorunkról.



4. ábra: A 3RhAlH katalizátorról készült TEM képekből előállított részecskeméret eloszlás. Az eloszlás az adott mérettartományú részecskék darabszámából készült.



5. ábra: A 10RhAlH katalizátorról készült TEM képekből előállított részecskeméret eloszlás. Az eloszlás az adott mérettartományú részecskék darabszámából készült.

Az 4. és 5. ábra a 3 és 10 % ródiumot tartalmazó katalizátorokról felvett képekből készült részecskeméret-eloszlást szemlélteti. A 3RhAl katalizátoron a részecskék főleg 1-3 nm tartományúak, és 5 nm fölött nem igazán találunk részecskéket. Az eloszlás monomodális (monodiszperz). Ezzel ellentétesen, a 10 % Rh tartalmú katalizátoron a részecskeméret igen tág határok között változik, és az eloszlás legalább bimodális. Habár itt is a 2 nm körüli részecskék a leggyakoribbak, az összfelület jelentős hányadát teszik ki az 5 nm-nél nagyobb részecskék, és igen nagy 10 nm-es részecskéket is találhatunk. A legkisebb, 0.3 % fémtartalmú minta esetén nem találtunk 1 nm-nél nagyobb Rh részecskéket.

A bemutatott részecskeméret-eloszlások jó egyezést mutatnak a minták TPR görbéire felvázolt gondolatmenettel, természetesen figyelembe véve, hogy míg a TPR a prekursor fázisról, addig a TEM a redukált fémrészecskékről szolgáltat információt.

5.1.2. Rh/CeO₂ katalizátorok TPR és kemisorpció vizsgálat

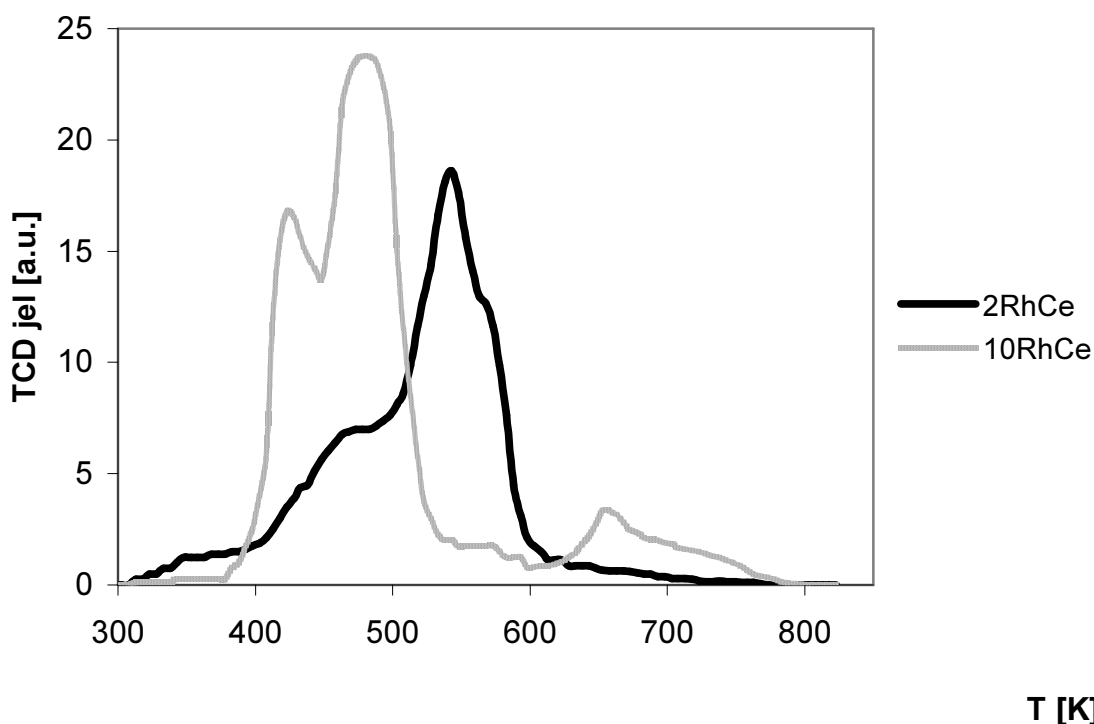
Cérium-dioxid hordozó alkalmazása mellett, a viszonylag inert (Al₂O₃ és SiO₂) hordozókhoz viszonyítva, a ródium/hordozó kölcsönhatás erősebb. Habár a kölcsönhatás módja még nem teljesen tisztázott, az oxid felületén kialakuló hibahelyek, és a hordozó oxidációs állapota nagymértékben befolyásolhatják az aktív fémfázis morfológiáját és vegyértékállapotát, ami tesztreakcióbeli viselkedésének megváltozását eredményezheti.

	H/Rh, O/Rh			
	2RhCeH	2RhCeL	10RhCeH	10RhCeL
TPR	19,7	22,5	8,3	8,3
H _A /78 K/	0,35	0,38	0,16	0,13
H _A ^a /188 K/		0,36		0,10
O _{T1}	1,43	2,14	0,23	0,21
H _{T1}	1,37	1,96	0,18	0,19
O _{T2}	1,25	1,9	0,16	0,14
H _{T2}	1,3	1,96	0,17	0,15

3. táblázat: Kemisorpció és TPR mérések cérium-dioxid hordozós ródium katalizátorokról.
^aPoitiersben mért eredmények.

A 3. táblázatban bemutatom a TPR során mért hidrogénfogyásokat, alacsony hőmérsékletű hidrogén-kemisorpció - és H₂-O₂ titrálási adatokat. Ezeket H/Rh vagy O/Rh értékekben adom meg. (Az elméletileg maximális értékek: a TPR-nél H/Rh = 3, ha csak a fémprekurzor redukálódna, továbbá a H₂-O₂ titrálás során O/Rh, H/Rh = 1, ha csak a fém kemisorbeálja a gázokat.) A 6. ábrán a két különböző Rh tartalmú minta TPR profiljai láthatók. Széles körben elfogadott, hogy a prekursor fázis redukciója során keletkező fémrészecskék elősegítik a cérium-dioxid felületi redukcióját. Ennek megfelelően a folyamatban mindig nagyobb a hidrogénfogyás, mint amennyi a prekursor redukációjához szükséges. Jól szemléltetik ezt a táblázatban szereplő adatok is: a tiszta prekursor redukációjánál többszörös

mennyiségű a fogyasztott hidrogén. A 10 % ródiomot tartalmazó minta TPR görbéje a két csúcs alakjával és a maximumokhoz tartozó hőmérsékleti értékekkel jó egyezést mutat a 10RhAl TPR görbéjével. Természetesen itt a fém redukciójára mintegy szuperponálódott a hordozó hidrogénfogyasztása. Figyelembe véve a 3RhAl TPR görbét (az egységnyi hordozófelületre felvitt prekursor mennyisége közel azonos 3RhAl és 2RhCe esetén), a 2RhCe görbén 460 K körül megjelenő csúcs azonosítható a prekursor redukciójával. Nyilvánvalóan itt is lezajlik a $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ átalakulás, de e redukció legjelentősebb hányada 500 K fölött játszódik le.



6. ábra: Az impregnált RhCe minták azonos ródium mennyiségre normalizált hőmérséklet-programozott redukciós profiljai.

Más hordozók esetén, ahol a kemiszorbeált gáz (H, O) spillover folyamatban nem vesz részt, $\text{H}_2\text{-O}_2$ titrálással határoztuk meg a fémrészecskék diszperzitását. Mint ahogy az a táblázatból látszik, ez a módszer most nem alkalmazható: a H,O/Rh értékek néhol jelentősen meghaladják az elméleti maximális értéket. A fém exponált hányadát ezért alacsony hőmérsékletű hidrogén kemiszorpcióval mértük, amikor is a hidrogén, a szükséges aktiváció hiányában spillover folyamatban nem vesz részt, csak a fém felületén kemiszorbeálódik. Látható, hogy a diszperzitás értékek jelentősen nem változnak a redukció hőmérséklete függvényében. Másfelől, a spillover mértékét (O_T , H_T) erősen befolyásolja a redukció hőmérséklete és a fém

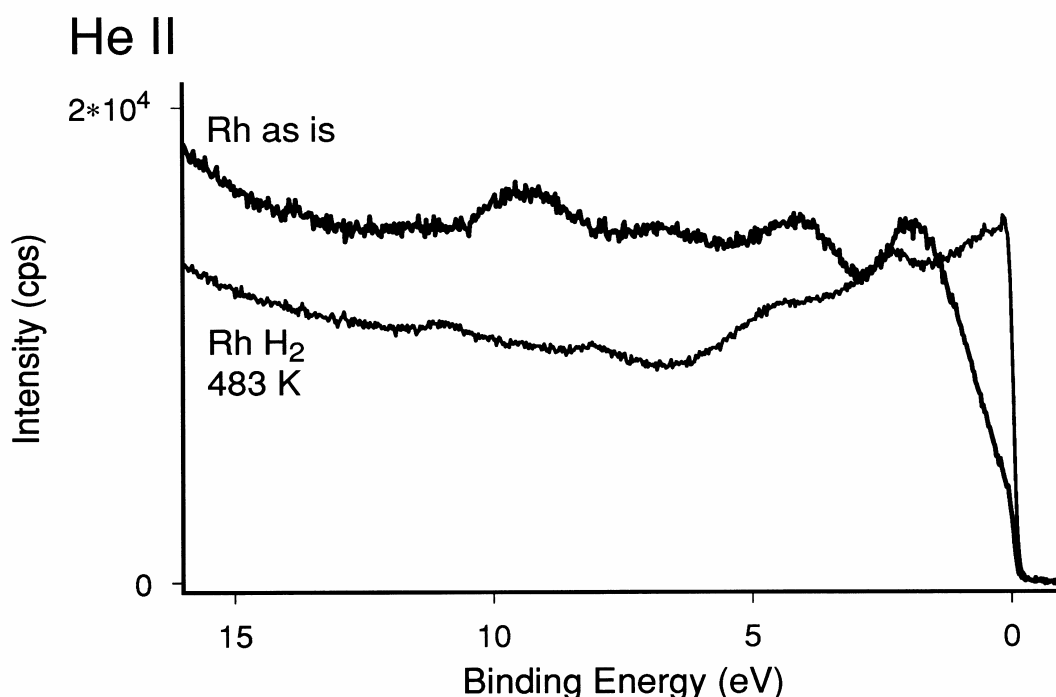
diszperzitása. Az alacsony fémtartalmú katalizátornál HTR hatására jelentős csökkenést tapasztaltunk a H/Rh és O/Rh értékekben.

A fém részecskék méretének növelése nagymértékben csökkenti a részecskék összes területét, és így a kemisorbeált oxigén vagy hidrogén hordozóra történő átáramlása is erősen limitált. Érdekes még megjegyezni, hogy bár klórtartalmú fémsót használtunk katalizátoraink előállítására, az irodalmi adatokkal némileg ellentétesen nem tapasztaltuk a spillover folyamat nagymértékű gátoltságát.

5.1.3. A katalizátorok felületi állapota (XPS, UPS)

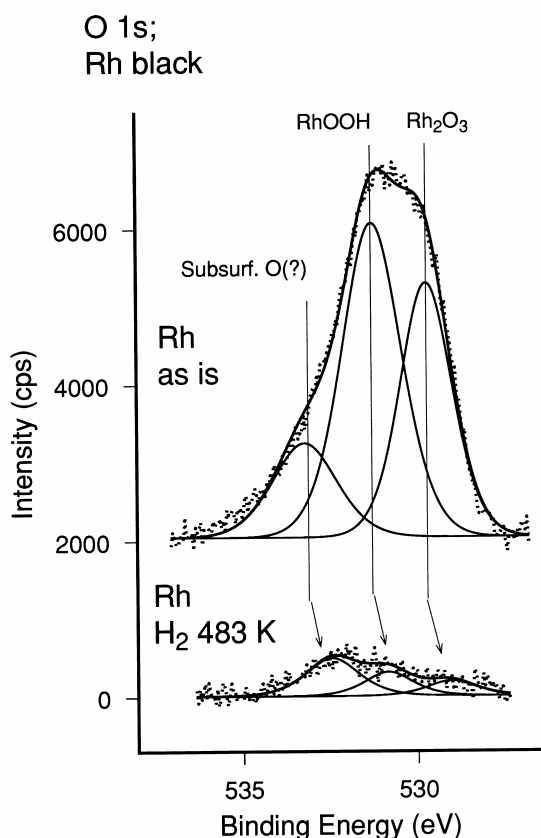
A ródium felületi vegyértékállapotának tanulmányozására elektron-spektroszkópiát (XPS, UPS) alkalmaztunk. Mindkét módszert viszonylagosan nagy (néhány nm-t meghaladó) fémrészecskék esetén alkalmazhatjuk hatékonyan. Ennek megfelelően a nagy fémtartalmú hordozós és a hordozómentes mintákat vetettük részletes vizsgálat alá.

A kezeletlen (redukció után levegőn tárolt) hordozómentes Rh UP spektruma (7. ábra) nagyon alacsony Fermi-élt mutat, amely egyértelműen jelzi, hogy a minta nem fémes állapotú. Azonban az ezt követő hidrogénes kezelés után a spektrum nagyon jó egyezést mutatott tiszta, fémes állapotú ródiumot bemutató irodalmi forrásokkal [151, 152].

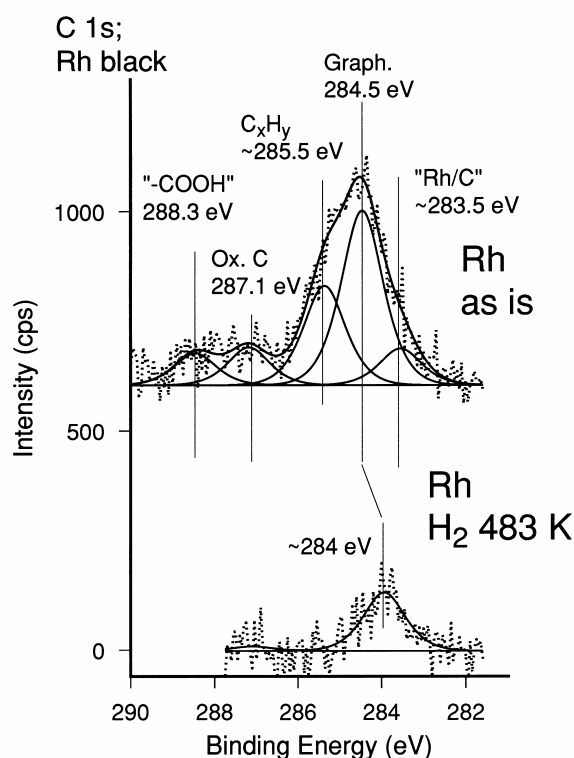


7. ábra: Ródium korom UP spektruma kezeletlen (as is) és redukált mintán

Számottevő mennyiségű, oxigén- és széntartalmú képződmények jelenlétére utaló csúcsokat találtunk a kezeletlen minta XP spektrumában (8. és 9. ábra). A kezeletlen minta ugyancsak megtartott némi nitrogénvegyületet az előállítás során alkalmazott salétromsavas kezelésből. Ez hidrogénes redukció után eltűnt. Az XP spektrumok O 1s és C 1s tartományán csúcsfelbontást hajtottunk végre [145]. Az O 1s spektrumban ~530 eV-nál jelentős mennyiségű, közvetlenül a fémhez kötött oxigént találunk. Ezt Tolia és munkatársai [143] Rh_2O_3 -nak tulajdonították. Ők az ~531.7 eV-nál talált speciést RhOOH -ként azonosították. Ez a komponens a felbontásunk után 531.3 eV-nál jelent meg. Tolia et al. az 532 eV fölött talált harmadik komponenst szilícium-oxid szennyezőként, vagy felületalatti oxigénként azonosította. Oxidált felületi szén jelenléte miatt (lásd később) e harmadik csúcs felületi szenes speciestekhez kapcsolódó oxigént is jelölhet. A hidrogénes redukció a legtöbb Rh_2O_3 -t eltávolította, meghagyván némi RhOOH -t és a legnagyobb kötési energiánál megjelenő csúcs felét. A kezelés hatására beálló változások jól érzékeltetik a redukált ródium jelenlétét [142, 143].

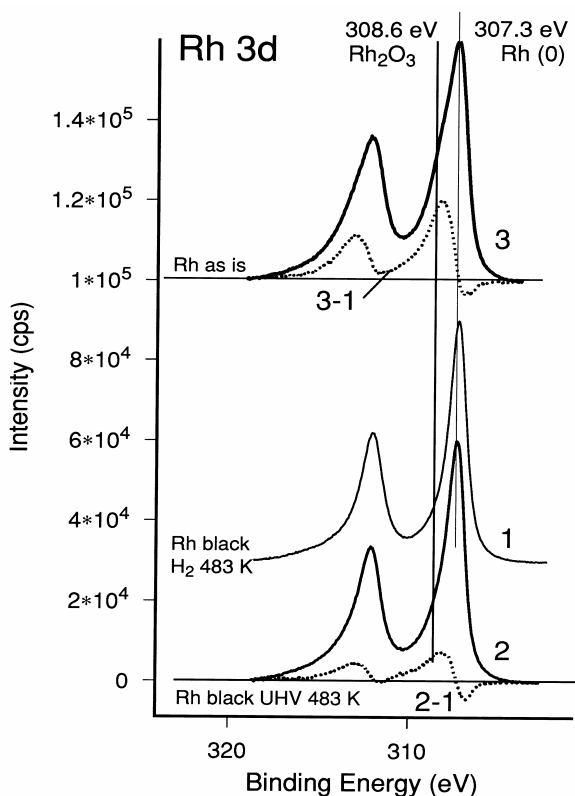


8. ábra: Ródium korom O 1s XP spektruma kezeletlen (as is) és redukált mintán

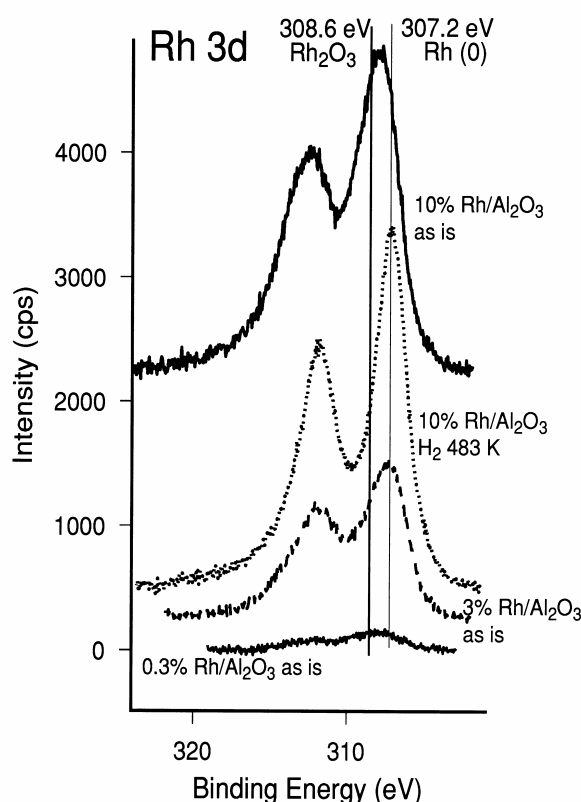


9. ábra: Ródium korom C 1s XP spektruma kezeletlen (as is) és redukált mintán

A C 1s spektruma jó felbontható atomosan diszpergált szénre (283-283.5 eV), grafitos (284-284.5 eV) és polimer szénre (285.5 eV), továbbá oxidált szén-speciesekre (>287 eV) [145, 153, 154]. 483 K-es hidrogénes kezelés szinte az összes széntartalmú képződményt eltávolította (kivéve egy kis grafitos részt) a Rh felületeről.



10. ábra: Ródium korom Rh 3d XP spektruma kezeletlen (as is) és redukált mintán, továbbá 483 K-es vákuumozás után



11. ábra: Rh/Al₂O₃ katalizátorok Rh 3d XP spektruma kezeletlen (as is) és redukált mintán

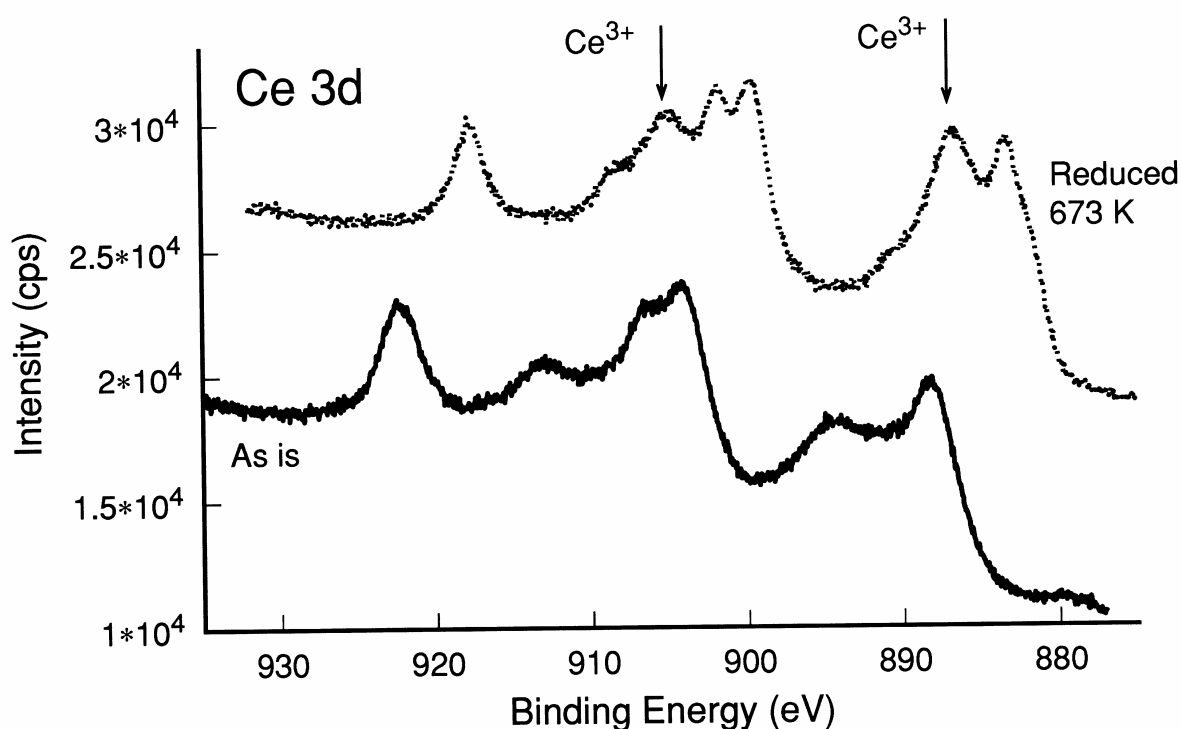
Az O 1s régióból származó információk jó egyezésben vannak a 10. ábrán látható Rh 3d csúcsokkal. A redukált és a kezeletlen Rh mintából képzett különbségi spektrum viszonylag nagy csúcsot mutat a fémes állapothoz képest ~1.3 eV-nyira. E tag kötési energiája megegyezik a Rh₂O₃ irodalmi értékével [141, 142]. A mintánk 12 órás UHV körülmények közötti kezelése az oxidált ródium 60 %-os autoredukcióját eredményezte.

A fentieket figyelembe véve megállapíthatjuk, hogy a redukált Rh felülete, ami megegyezik a regenerált katalitikus mintakéval, oxigéntartalmú specieseket

tartalmaz, szén specioseket azonban nem. Természetesen ez a katalitikus reakció alatt, felületi szén feldúsulása miatt esetleg megváltozhat.

A hordozómentes ródiumhoz hasonlóan a különböző hordozós minták esetén is megállapíthatjuk (11. ábra), hogy oxidált felületi speciosek levegőn történő tárolás hatására könnyen kialakulhatnak, viszont a hidrogénes kezelés a fém redukált 0-vegyértékállapotát állítja vissza.

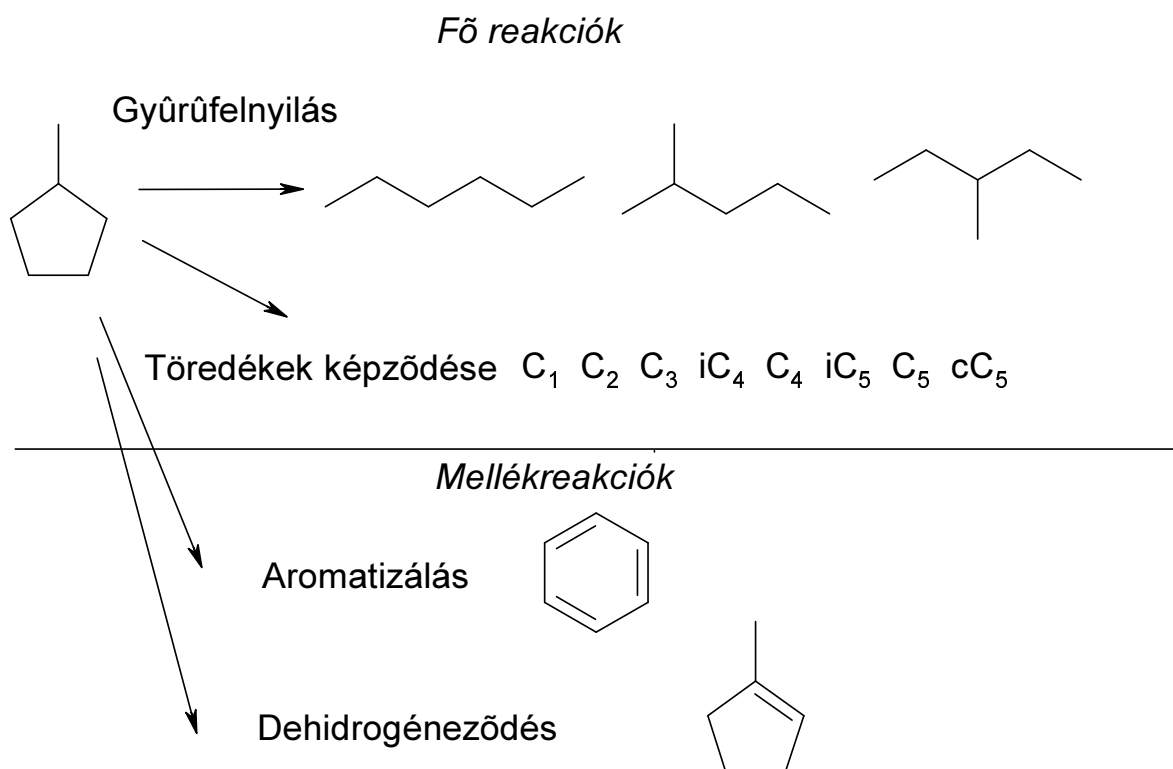
A cérium-dioxid hordozós katalizátor Ce 3d régiójában (12. ábra) megfigyelhető változások Ce^{3+} megjelenésével magyarázhatók, jó egyezésben a TPR mérésekkel és irodalmi adatokkal [135, 155].



12. ábra: 10RhCe katalizátor Ce 3d XP spektruma kezeletlen (as is) és redukált mintán

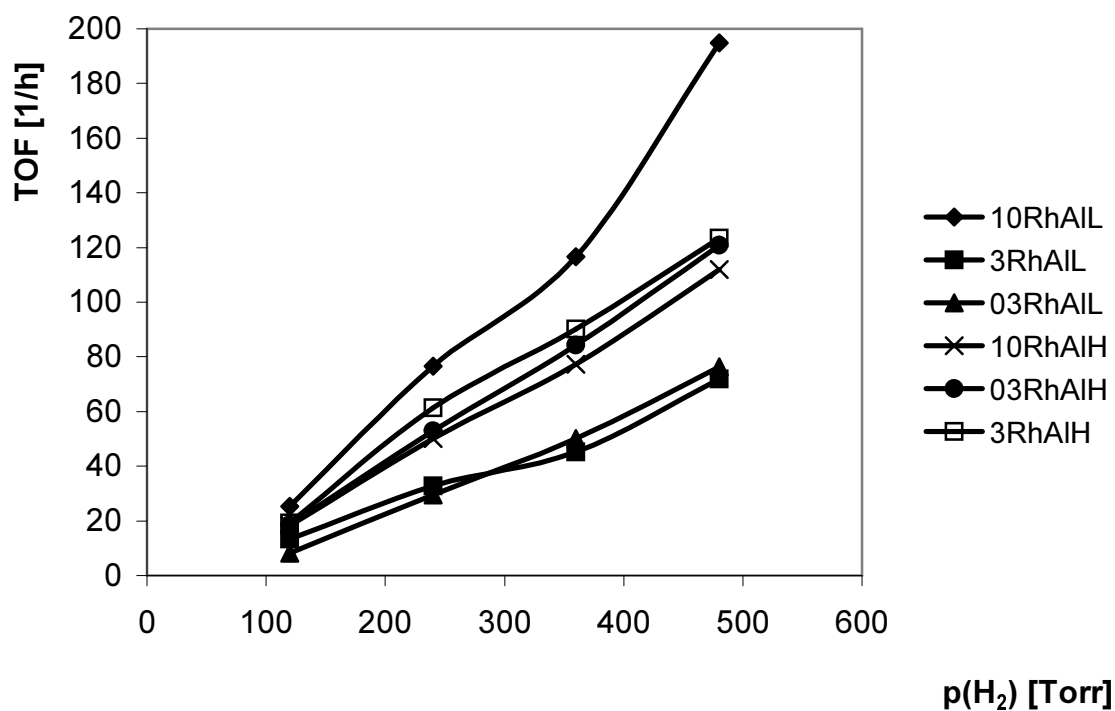
5.2. A kísérleti paraméterek hatása a metilciklopentán (MCP) reakciójában

A kísérleti paramétereknek a reakció aktivitására és szelektivitására gyakorolt hatását a 1. táblázatban 1-6-ig jelzett minták segítségével fogom bemutatni. Miután ezek a minták alkalmasak a részecskeméret és az előkezelés okozta változások szemléltetésére is, a következő alfejezetben többször fogok visszautalni az itt bemutatott ábrákra.

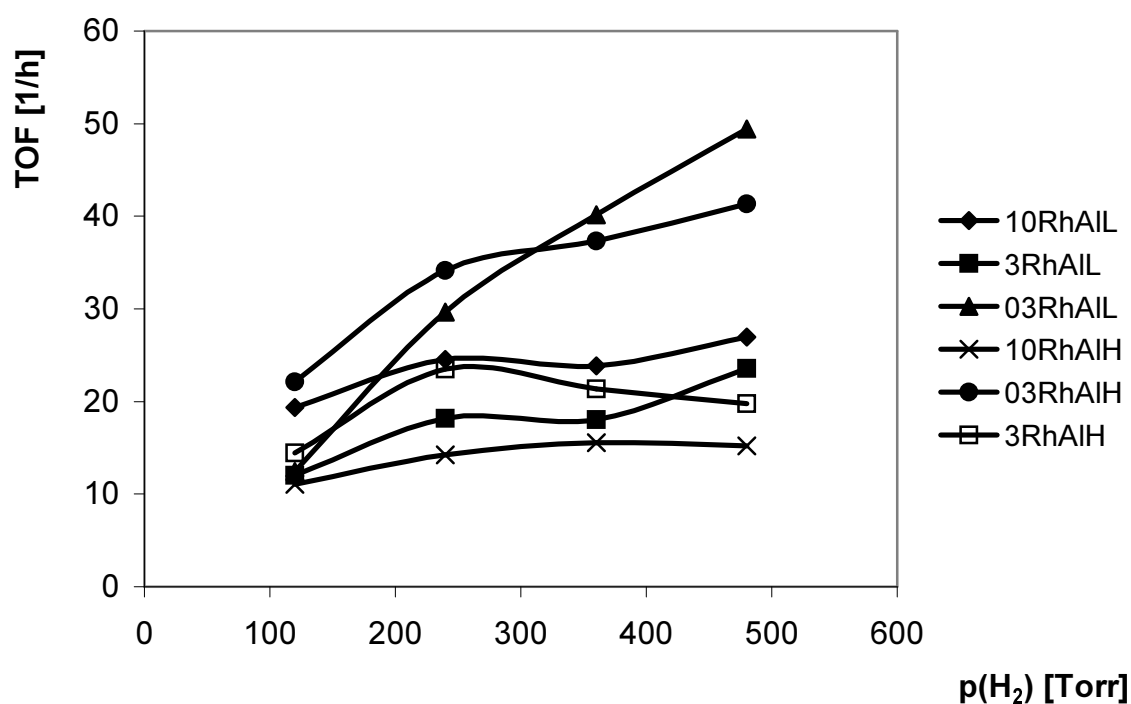


13. ábra: Az MCP konverziójában ródium katalizátorokon megfigyelt reakciók

Az irodalmi összefoglalóban említettem, hogy a ródium katalizátorok a metilciklopentán konverziójában nem csak gyűrűnyitási termékeket, hanem aktív hidrogenizáló katalizátor lévén, töredéktermékeket is szolgáltatnak. A 13. ábrán összefoglaltam az átalakulás során tapasztalt reakciókat. A két fő reakció mellett két mellékreakciót is megfigyeltünk, úgymint a benzolképződést (aromatizálást), és az egyszeri dehidrogéneződést 1-metilciklopenténné. A benzol keletkezése mintegy 500 K felett termodinamikailag kedvezményezett reakció. Kis hidrogénfelesleg és magas hőmérséklet elősegíti az MCP konverziójának e reakcióút szerinti szelektív



14. ábra: A gyűrűnyitási reakció aktivitása – TOF egységben kifejezve – a hidrogénnyomás függvényében, 513 K-en.

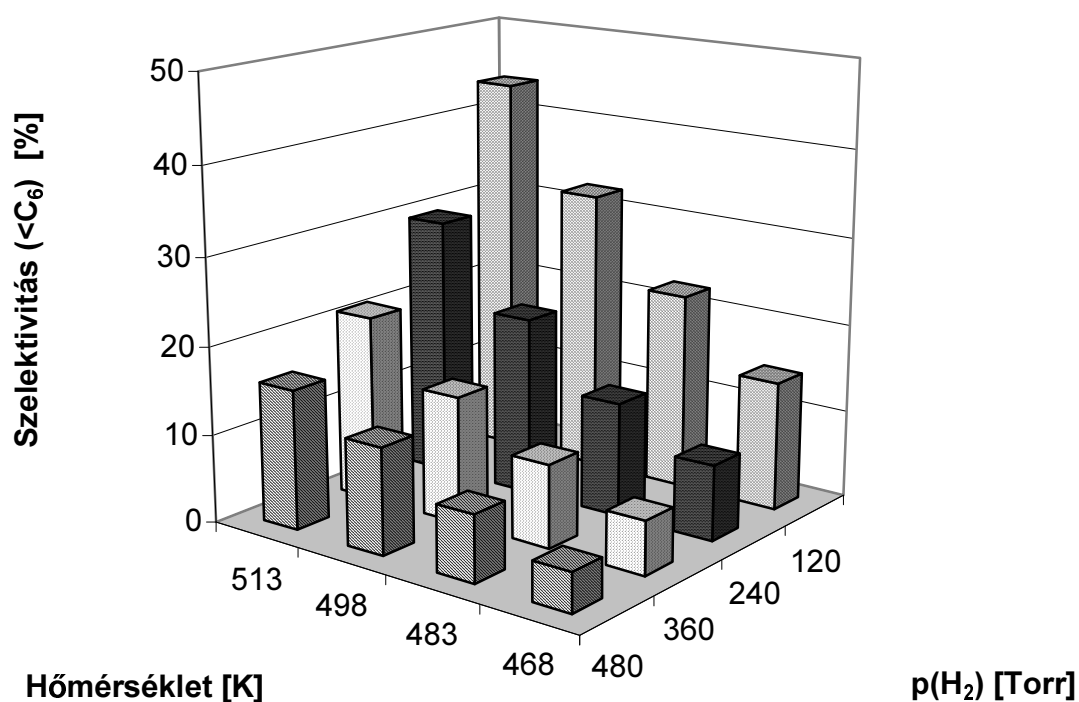


15. ábra: A töredéktermék képződés aktivitása – TOF egységben kifejezve – a hidrogénnyomás függvényében, 513 K-en.

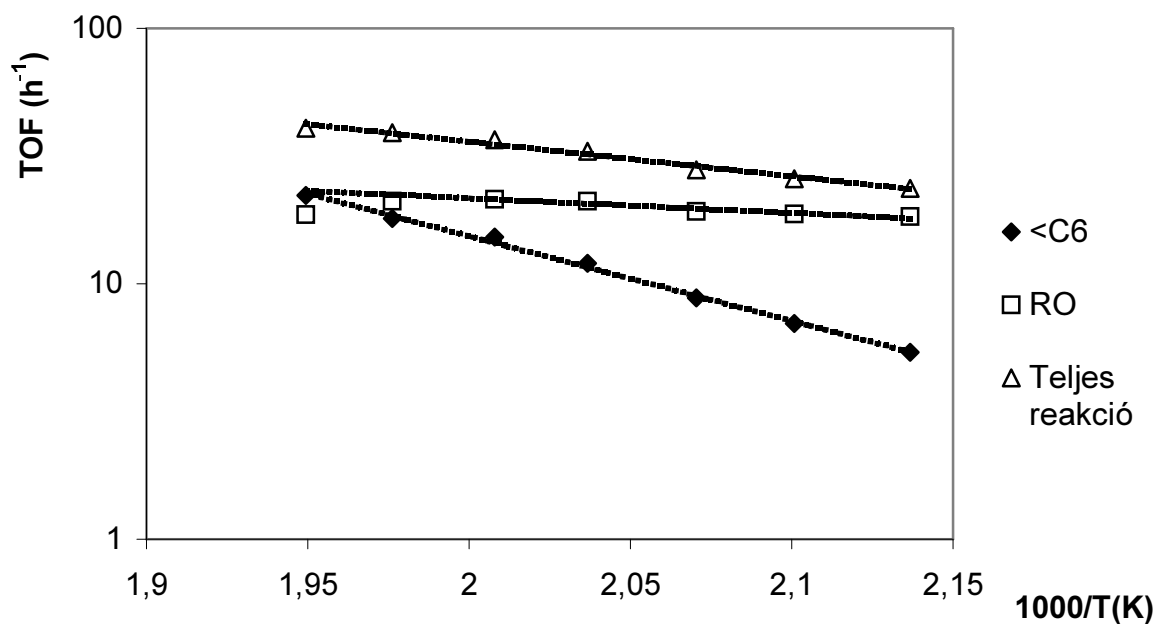
lejátszódását. A benzol képződését mi is a vázolt körülmények között – 120-240 Torr hidrogénnyomáson és 513 (498) K-en – figyeltük meg (S_{Bz} . 0-10%). A szénváz átrendeződésével nem járó, 1-metilciklopentén keletkezését csak magas hőmérsékleten (513 K) és nagy hidrogénfelesleg mellett (360-480 Torr) tapasztaltuk, azonban itt is csak nyomnyi mennyiségben ($S_{1-MCP-én} < 1\%$). A továbbiakban a két kis szelektivitású reakcióval nem, csak a szén–szén kötésszakadásával járó fő reakciókkal foglalkozom.

A 14. és 15. ábra a gyűrűnyitási és a töredékképződési reakciókra számított aktivitásokat mutatja be a hidrogén nyomásának függvényében. Minden mért hőmérsékleten a két ábrán látható hidrogénfüggést tapasztaltuk. A fémeken lezajló szénhidrogén-reakciók a hidrogénfelesleg növelésével maximumon átmenő aktivitást mutatnak [16, 70, 156]. Az egyik legnagyobb hidrogén igényű reakció a C_5 -ös gyűrű felnyílása, amikor is a maximumok nagy $p(H_2)$ felé tolódnak el. Ez a megállapítás, mint látható, ródiumba még hatványozottabban igaz, ugyanis az aktivitás monoton növekszik; a mérési körülményeink között nem találtunk maximumokat. A töredékek képződése kisebb aktivitással játszódik le, és a hidrogénfüggés is különböző. A 03RhAl mintákat kivéve, a reakció megközelítően nullad-rendű a hidrogén nyomására vonatkozóan. A különböző reakciók hidrogénnyomás függését összehasonlítva következtetéseket vonhatunk le a reakció intermedierek egymáshoz viszonyított dehidrogéneződéséről [16, 70]. Ennek megfelelően a töredékek képződését erősebb dehidrogéneződés előzi meg.

Amennyiben a töredékképződés szelektivitását ábrázoljuk a hidrogénnyomás és a hőmérséklet függvényében, a 16. ábrához jutunk. Itt csak a 3RhAlH mintára vonatkozó adatokat tüntettük fel, azonban a tendenciák az összes többi katalizátorra is hasonlóan alakulnak. Mint ahogy az látható, a magasabb hőmérséklet és az alacsonyabb $p(H_2)$ a metilciklopentán hidrogenolízisét a többszörös C–C kötés szakadásának irányába tolja el. A hőmérséklet hatása nyilvánvalónak tűnik, ha figyelembe vesszük, hogy magasabb hőmérsékleten a kötések jobban lazítottak. A hidrogén hatása látszólag ellentmondani látszik a reakció sztöchiometriájának, ugyanis minden egyes C–C kötés hasadása két hidrogénatom felvételét jelenti. Jól tudjuk azonban, hogy a sztöchiometriával ellentétesen a felületi dehidrogéneződés mértéke határozza meg a reakció hidrogén-függését [156], tehát újra csak a töredéktermékek keletkezéséhez vezető intermedier(ek) erősebb dehidrogéneződésére következtethetünk.

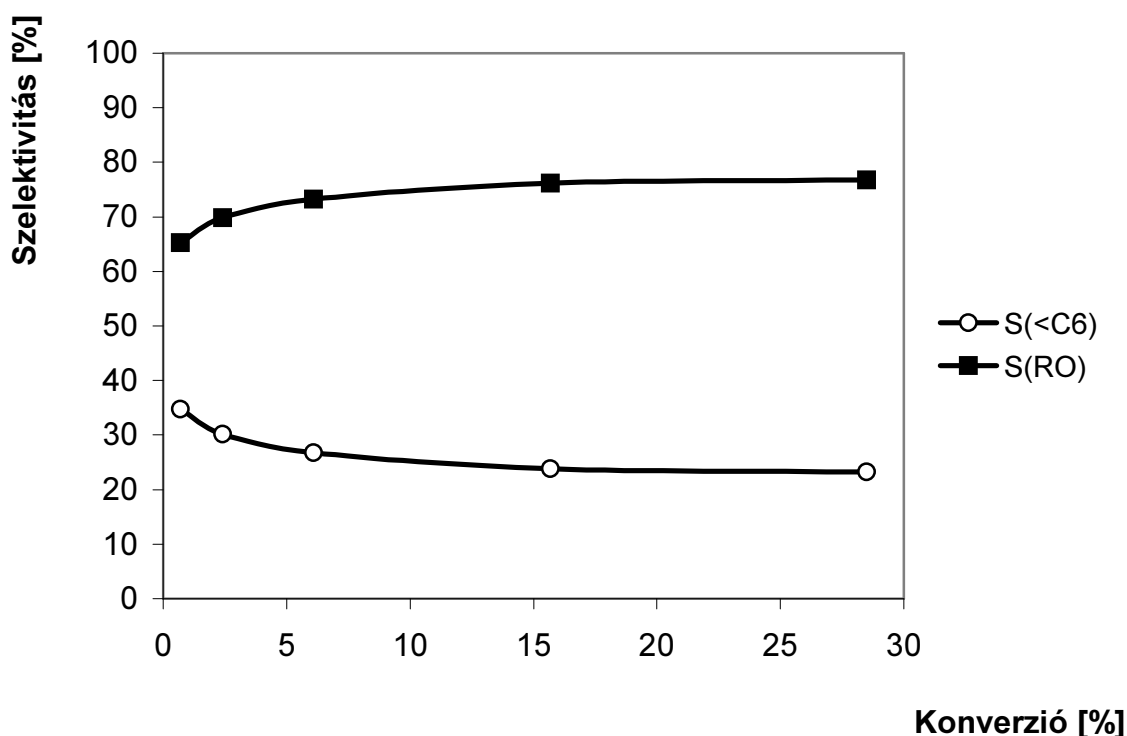


16. ábra: A töredékképződés szelektivitása a hőmérséklet és a hidrogénnyomás függvényében 3RhAlH katalizátoron.



17. ábra: Arrhenius diagram a 03RhAlH katalizátoron mért gyűrűnyitásra (RO), töredékképződésre (<C6) és az MCP fogyasztásra (teljes reakció), konstans hidrogénnyomáson (120 Torr).

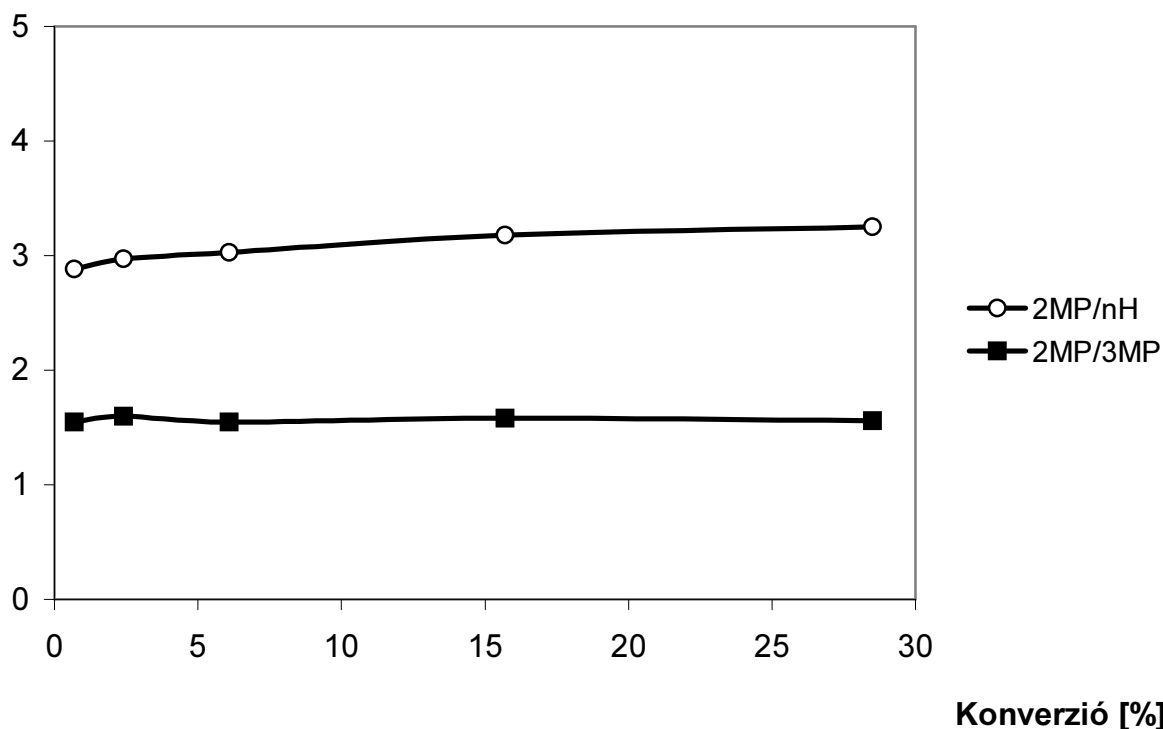
A hőmérséklet aktivitásokra vonatkozó hatását Arrhenius diagramon szemléltetem (17. ábra). Az ábrából nyilvánvaló, hogy a többszörös C–C kötés szakadásnak nagyobb az aktiválási energiája, mint a gyűrűnyitásnak. Az is látható, hogy míg a töredékképződésre és a teljes reakcióra jól illeszthető egyenes, addig a gyűrűnyitás lehajló Arrhenius diagramot mutat. Hasonló, lehajló diagramokkal találkozhatunk az irodalomban is [157, 158, 159], azonban itt e hatást nem a reakció hidrogénrendjében bekövetkező változás okozza, hiszen a gyűrűnyításra minden hőmérsékleten erős pozitív rendet mértünk. Magyarázatként szolgálhat, hogy a hőmérséklet emelésével a gyűrűnyítási termékek, mintegy közttitermékként funkcionálva, további kötéshasadással töredéktermékekké alakulnak át.



18. ábra: A konverzió hatása a C–C kötésszakadás "mélységére" (gyűrűnyitás vs. töredékképződés) 10RhAIL katalizátoron ($T = 498\text{ K}$, $p(\text{H}_2) = 240\text{ Torr}$).

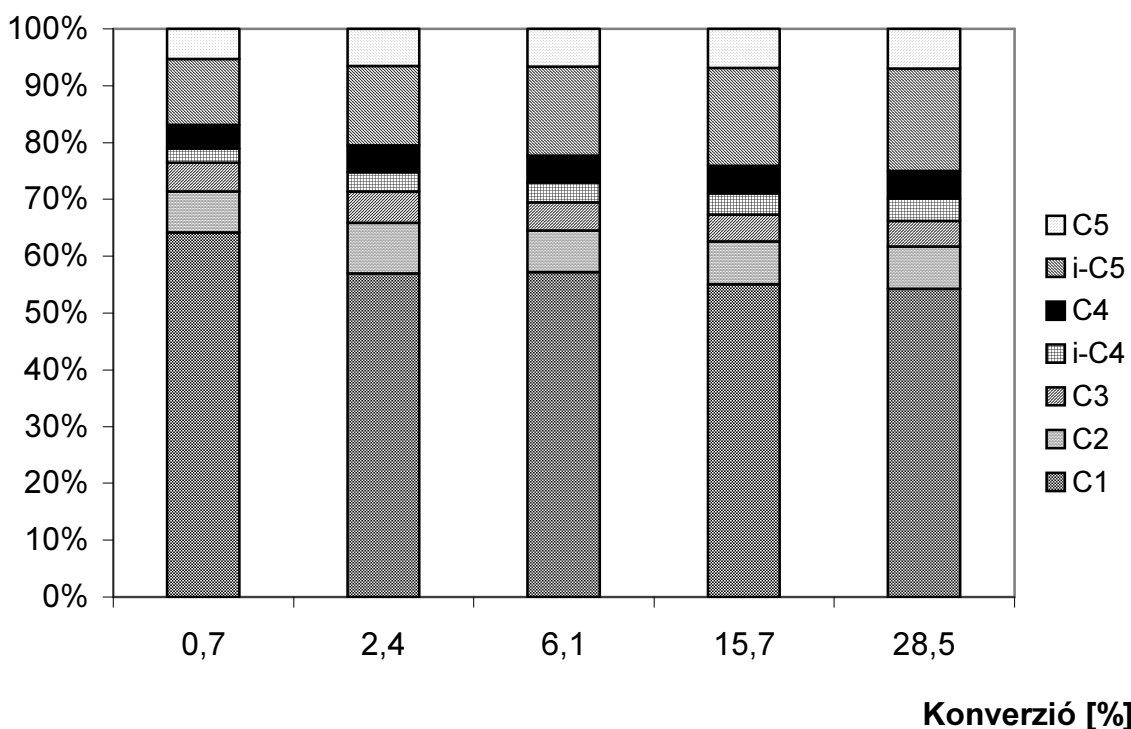
Mielőtt rátérnék a hőmérséklet és a hidrogén függvényében az egyes termékcsoportokon belüli termékösszetételek alakulására, nagyon fontos megvizsgálni a konverzió nagyságának a hatását, nehogy a különböző konverzióknál mért adatok összehasonlításánál hibázzunk. A 18. ábra egy tetszőlegesen választott katalizátoron és reakció körülmények között mutatja be a két fő reakció szelektivitásának alakulását a konverzió függvényében. A reakció kezdeti szakaszát leszámítva, amikor is a töredékek képződése némileg kedvezőbb, a szelektivitások a

konverzió tág határai között állandóak. Mivel meglepően magas konverzióig is állandó (nem csökken) a gyűrűnyitás szelektivitása, megállapíthatjuk, hogy nem történik meg ezen termékek újra-adszorpciója, ami hozzájárulhatna azok további hidrogenolíziséhez. Továbbá, nem észleltünk szelektív dezaktiválást, amit a reakció közben keletkező szén lerakódásoknak tulajdoníthatnánk. Hogy értelmezni tudjuk a reakció kezdeti szakaszát, figyelembe kell vennünk, hogy minden mérés előtt a katalizátorokat regenerálásnak vetjük alá. A 9. ábrából arra következtethetünk, hogy a regenerálás (lásd Kísérleti rész) hatására a katalizátorok felülete nagymértékben elvesztette széntartalmát. Sárkány [82, 160] munkái nyomán tudjuk, hogy a tiszta fém–hidrogén (M–H) felületek a stacionárius fém–szén–hidrogén (M–C–H) rendszerhez viszonyítva nagyobb hidrogenolizáló aktivitást mutatnak, továbbá a degradációval nem járó reakciók szelektivitása kisebb. Ezek után nyilvánvaló, hogy a reakció kezdeti szakaszában, amíg ki nem alakul a reakció körülményeknek megfelelő állandósult felületi állapot, a metilciklopentánból több töredék és kevesebb C_6 alkán keletkezik. Miután közel 2 %-s konverziónál az eltérés már nem jelentős, és a disszertációban bemutatásra kerülő eredmények 2-20 %-s konverzió intervallumból származnak, megállapíthatjuk, hogy a különböző körülmények között mért eredmé-



19. ábra: A konverzió hatása a gyűrűnyitási termékek eloszlására 10RhAIL katalizátoron ($T = 498\text{ K}$, $p(H_2) = 240\text{ Torr}$).

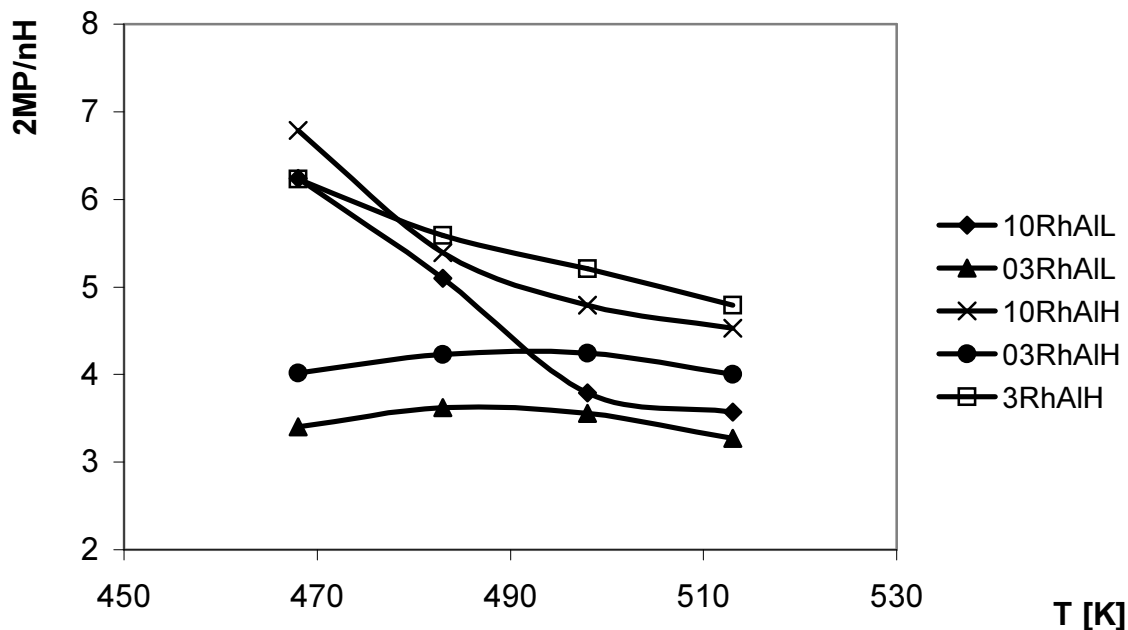
nyek nem függenek a konverzió értékétől. A 19. és 20. ábrák e függetlenséget szemléltetik a gyűrűnyitási termékek és a töredéktermékek eloszlására is. A C₅-ös gyűrű C–C kötéseinek egymáshoz viszonyított reaktivitását mutatja a 2MP/nH és a 2MP/3MP arány. Mindkettő független a konverzió mértékétől. A töredéktermékek eloszlásában ugyancsak felfedezhetjük a tiszta fémfelület erős hidrogenolizáló jellegét: "mélyebb" hidrogenolízis (több C₁) dominál a reakció kezdeti szakaszában.



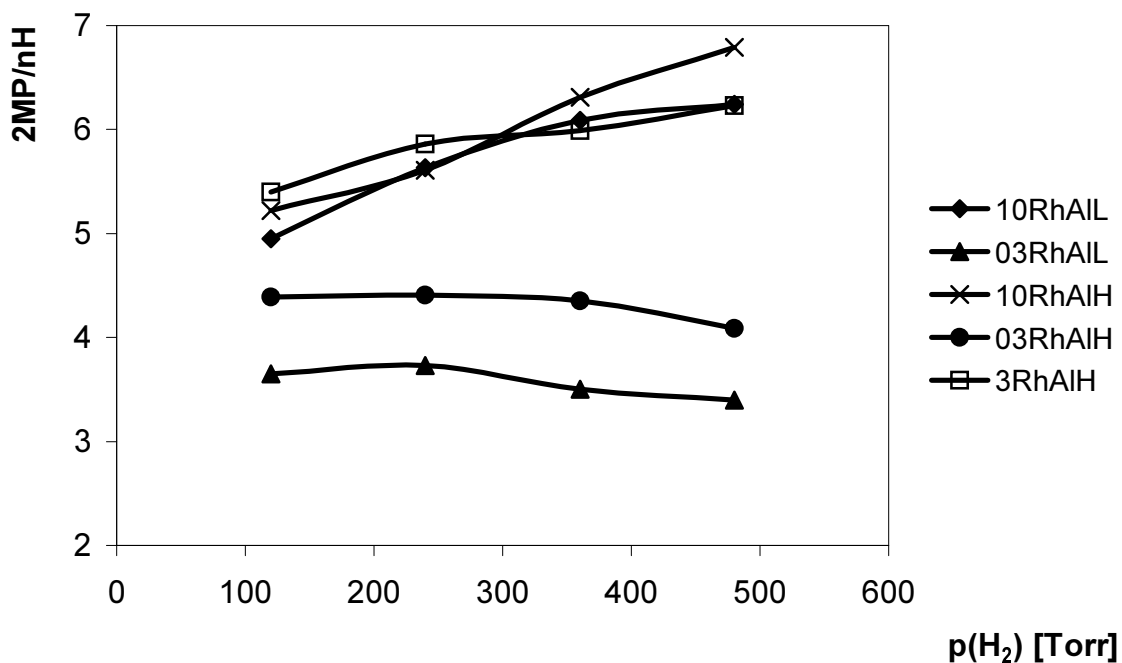
20. ábra: A konverzió hatása a töredéktermékek eloszlására 10RhAIL katalizátoron (T = 498 K, $p(\text{H}_2) = 240$ Torr).

A metilciklopentán gyűrűnyitása szelektíven játszódik le az általunk vizsgált ródiум katalizátorokon, tehát a metilcsoport melletti kötés ("a" pozíció) szakadása erősen gátolt. Ennek megfelelően főleg 2-metilpentán (2MP, "b" pozíció) és 3-metilpentán (3MP, "c" pozíció) keletkezett. A 21. és 22. ábra a gyűrűnyitási termékek eloszlására jellemző 2MP/nH arányt mutatja a hőmérséklet és a hidrogénnyomás függvényében. Az ábrákból megállapítható, hogy a katalizátorok kétfajta viselkedést mutatnak: a nagydizszperzitású 03RhAl mintákon a 2MP/nH arány közel állandó, kis érték a reakció-körülményektől függetlenül. Ezzel ellentétesen a többi mintán a gyűrűfelníylás szelektívebb, és egyértelmű tendenciát fedezhetünk fel a körülmények függvényében. Nagy hidrogénnyomás és alacsony hőmérséklet megnövelte a 2MP relatív mennyiségét. Az ábrákból azt a következtetést is levonhatjuk, hogy kis

hidrogén felesleg és magas hőmérséklet alkalmazása esetén a katalizátorok hasonlóan viselkednek.

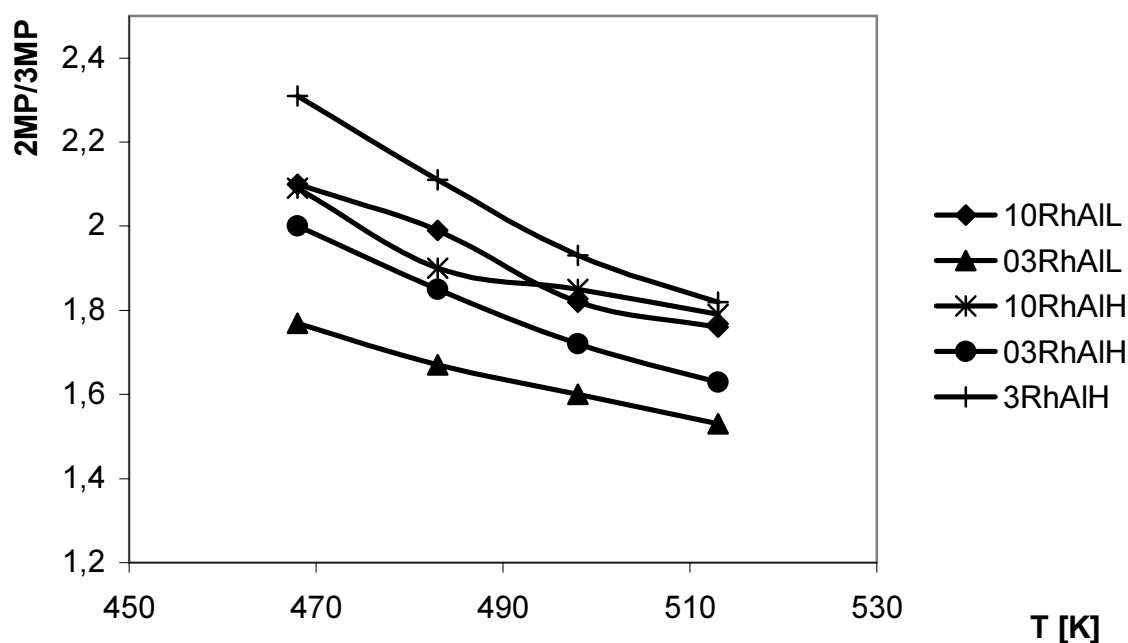


21. ábra: A 2MP/nH (b/a) arány a gyűrűnyitási termékekben a hőmérséklet függvényében, $p(\text{H}_2) = 480$ Torr.



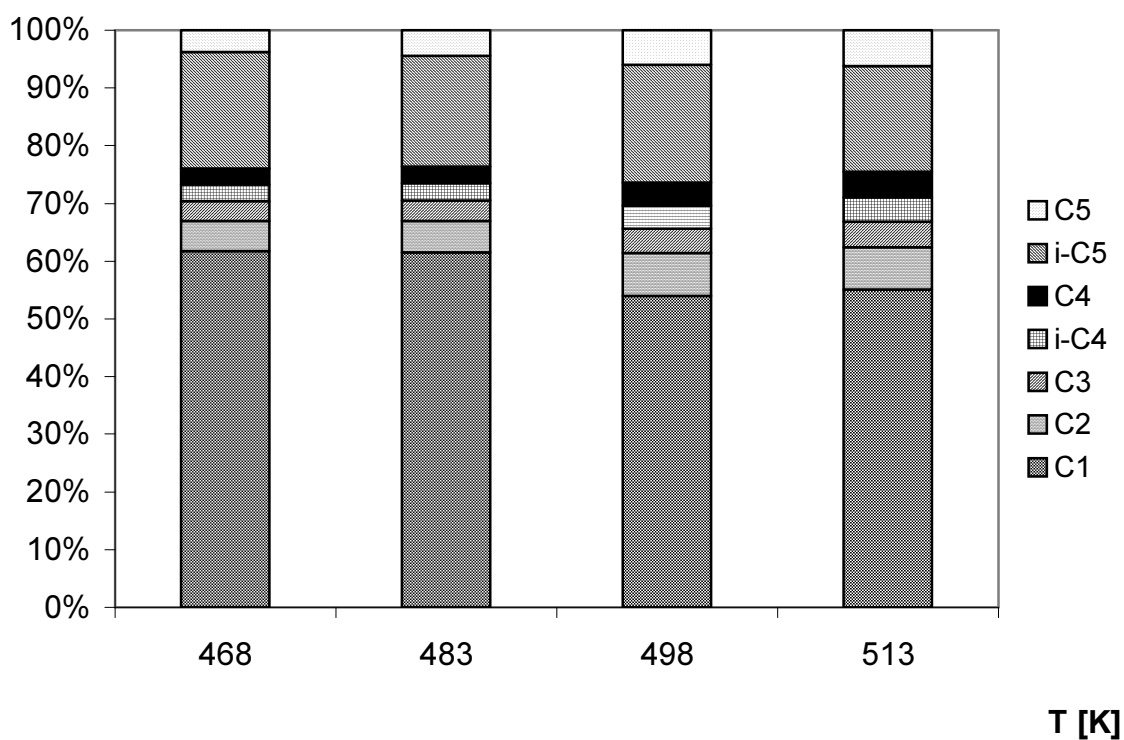
22. ábra: A 2MP/nH (b/a) arány a gyűrűnyitási termékekben a hidrogénnyomás függvényében 468 K-en.

A két különböző biszekunder C–C kötésre számolt szakadási valószínűség (2MP-t és 3MP-t eredményezve) közel van a statisztikushoz: a 2MP/3MP arány 2 körül (1,4 és 2,3 között) alakult. A 2MP-t eredményező kötészakadás valószínűsége növekszik a hidrogén mennyiségének növelésével és a hőmérséklet csökkentésével (24. ábra).

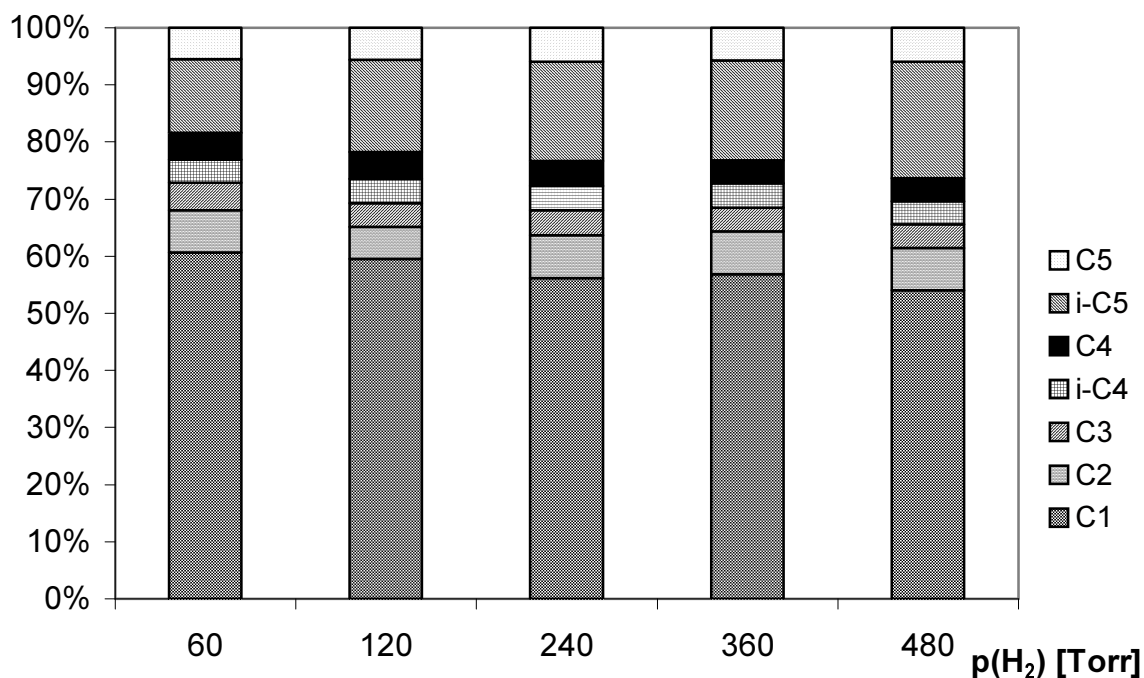


23. ábra: A 2MP/3MP arányának változása a hőmérséklet függvényében különböző Rh/Al₂O₃ katalizátorokra 480 Torr hidrogénnyomáson.

A gyűrűnyitás mellett a reaktáns többszörös hidrogenolízise is lejátszódik, ahogy azt a 15. és 16. ábrákból is láttuk. A 24. és 25. ábra a töredéktermékek eloszlását mutatják be a reakció körülményeinek függvényében. A bemutatásra kerülő katalizátort itt is önkényesen választottam, azonban mindegyik minta hasonló termékeloszlást és hatásokat mutat. Előljáróban annyit szeretnék megjegyezni, hogy a demetilizés szelektivitása 0 és 2 % között mozgott, és a ciklopentán mennyisége a töredékek között soha nem volt jelentős. Emiatt a ciklopentánt nem tüntettem fel a töredéktermékek eloszlásában. A töredékek több mint 50 %-a metán, és a relatív aránya a hőmérséklet növelésével és a hidrogénfelesleg csökkentésével nőtt. A másik fő komponens az i-pentán, melynek mennyisége a metánéval fordítva változott. A többi töredék hasonló, kis és közel állandó szelektivitással keletkezett.

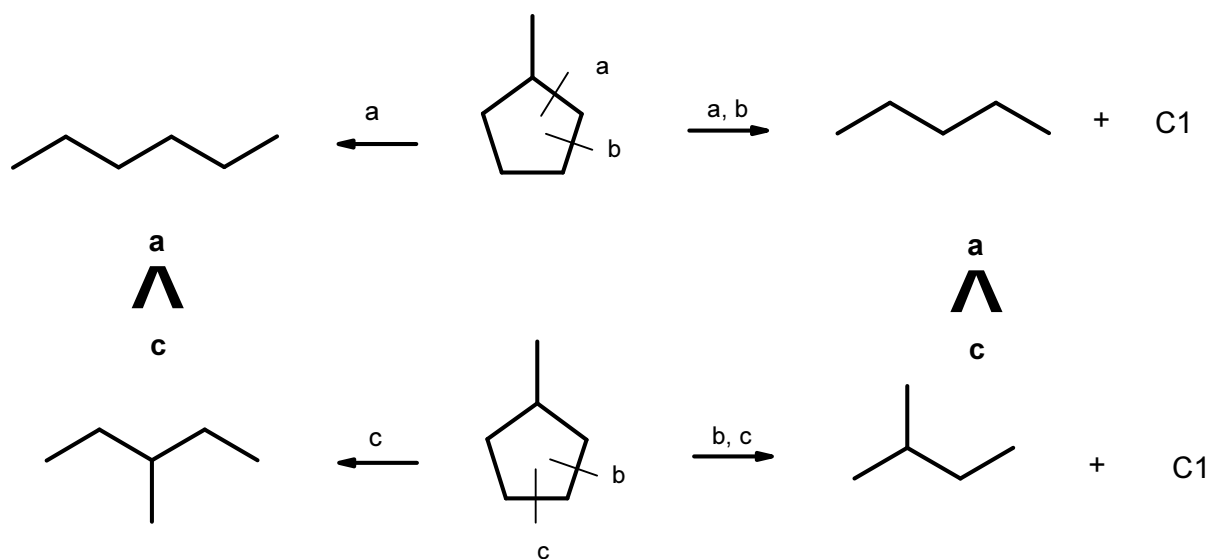


24. ábra: A töredéktermékek eloszlása az MCP konverziójában 10RhAIL katalizátoron a hőmérséklet függvényében ($p(\text{H}_2) = 480$ Torr).



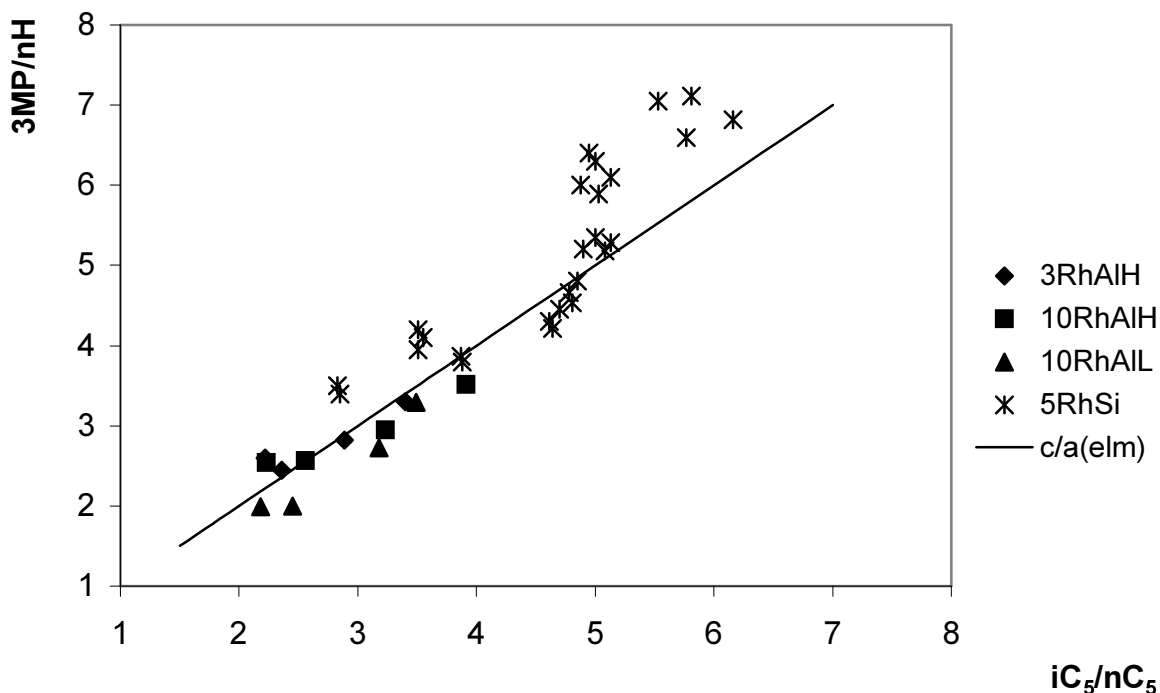
25. ábra: A töredéktermékek eloszlása az MCP konverziójában 10RhAIL katalizátoron a hidrogénnyomás függvényében ($T = 498$ K).

A töredéktermékek szelektivitása tág határok között mozog (5-60 %), tehát a C–C kötésszakadás mélysége erősen változik a reakció körülményeknek megfelelően. Ehhez viszonyítva viszonylag kicsi a változás a hidrogenolízis mélységében, ha csak a töredéktermékek eloszlását nézzük. Továbbá az is meglepő, hogy olyan körülmények mellett is, amelyek az egyszeri gyűrűnyitásnak kedveznek, nagyon jelentős a metán részaránya a töredékek között. A töredéktermékek eloszlásának magyarázatát az 5.4. alfejezetben közlöm.



26. ábra: Az "a" és "c" pozíciójú gyűrűfelyítés valószínűségének összehasonlítása C₆-s és C₅-s termékekre

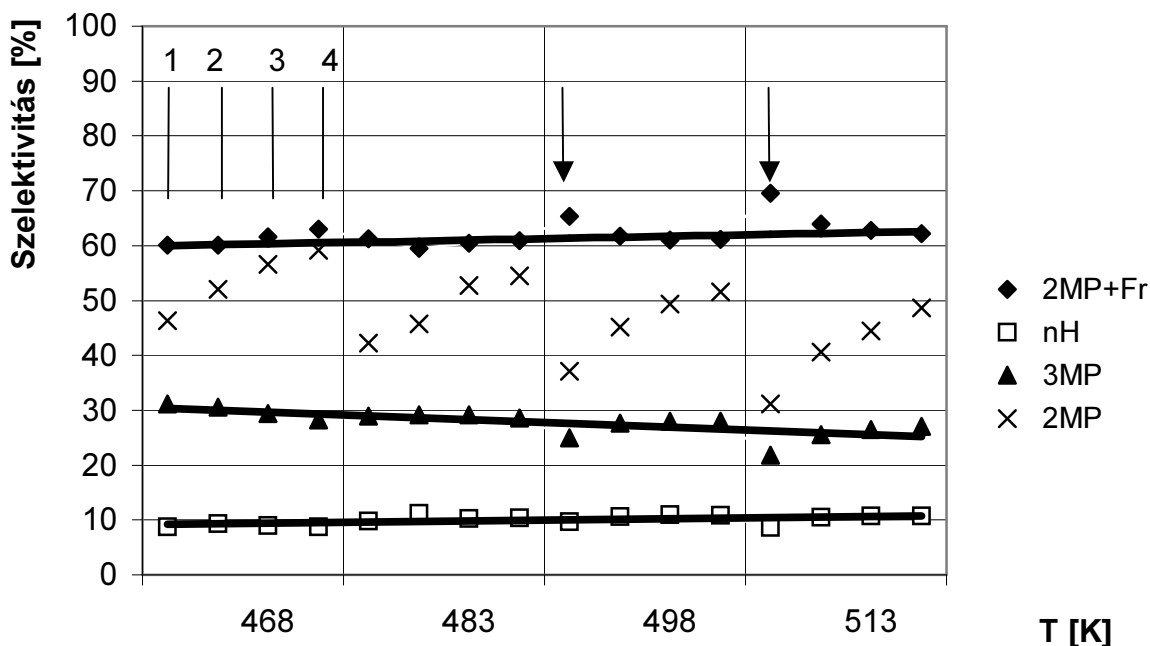
A pentánok képződése a reaktáns molekula egy tartózkodási idejű, két C–C kötésének szakadásával magyarázható. Ilyen "b" és "c" pozíciójú egyidejű szakadás eredményezheti i-pentán képződését, míg az n-pentán "b" és "a" pozíciójú szakadás eredményeként keletkezik. A gyűrűnyitásnál megfigyelhettük, hogy a n-hexán megjelenése ("a") erősen gátolt. Ezek után nem meglepő, hogy kevesebb normál-, mint i-pentán keletkezik. Ezt szemlélteti a 26. ábra. Továbbá, ha a gátoltság, tehát a kötésszakadási valószínűség mind a gyűrűnyitás, mind pedig a töredékképződés esetén nagyjából megegyezik, akkor a 3MP/nH és az iC₅/nC₅ arányoknak azonosnak kellene lenniük. Elvégeztük ezt az összehasonlítást (27. ábra), és viszonylagosan jó egyezést találtunk a vártakkal. Kivételt képeznek a nagydiszperzitású katalizátorokat (03RhAl), amelyek – 3MP/nH arány közel konstans lévén – nem mutatják az említett korrelációt.



27. ábra: Korreláció a gyűrűnyitási- ($3MP/nH$) és a töredéktermékek (iC_5/nC_5) között. Az egyenes vonal az ideális esetet mutatja, amikor $3MP/nH = iC_5/nC_5$.

A C_6 -os és C_5 -ös termékek korrelációja az egyszeres és kétszeres (többszörös) C–C kötőszakadási reakció "kapcsoltságára" utalhat. Hasonlókra következtethetünk az 17. ábrán bemutatott Arrhenius diagramból is. Ezekkel ellentétesen azonban az egyszeres és többszörös hidrogenolízis függése a konverziótól nem mutatott kapcsolatot a két fő reakció között. Ezen ellentét feloldására, és a gyűrűnyitási termékek eloszlásában fellépő változások magyarázatára megszerkesztettem a 28. ábrát, amely a három gyűrűnyitási termék és a 2MP+töredékek szelektivitását mutatja mind a hőmérséklet, mind pedig a hidrogénnyomás függvényében. Minden hőmérsékleten négy növekvő hidrogénnyomásnál (120, 240, 360, 480 Torr) mért eredményt közlök. Látható, hogy a n-hexán szelektivitása a reakció-körülményektől függetlenül állandó (~10%). Szintén közel állandó (a nyilakkal jelzett méréseket kivéve) a 3MP és a (2MP+töredékek) szelektivitása. A S(2MP) jelenősen változik: a hidrogén nyomásának növelésével nő, és a hőmérséklet emelésével csökken. Mivel a (2MP+töredékek) szelektivitása közel állandó, ezért a töredékek szelektivitása a 2MP-ével fordítottan változik, és így a 2-metilpentán és a töredékek képződése kapcsolt reakció. A töredéktermékek főleg a "2-metilpentánból" keletkeznek. Miután láttuk, hogy a konverzió függvényében mind

a gyűrűnyitási termékek, mind pedig a töredéktermékek szelektivitása állandó (18. ábra), a 2MP és a töredékek kapcsoltsága csak úgy képzelhető el, hogy a 2MP felületi intermedier deszorpció nélkül, újabb C–C kötés szakadást szenved. Az is megfigyelhető, hogy amikor a körülmények szigorodnak (T nő, $p(\text{H}_2)$ csökken) a 3MP gyűrűnyitási köztitermék is részlegesen hozzájárul töredékek keletkezéséhez, és így a (2MP+töredékek) szelektivitása már nem állandó (a nyíllal jelzett pontoknál).



28. ábra: Az n-hexán, a 3-metilpentán, a 2-metilpentán és a 2-metilpentán+töredéktermékek szelektivitásának összehasonlítása 10RhAlH katalizátorra. Minden hőmérsékleten négy, növekvő hidrogénnyomásnál mért értéket tüntettem fel: 1. 120 Torr, 2. 240 Torr, 3. 360 Torr, 4. 480 Torr.

Az elmondottakat figyelembe véve nyilvánvaló, hogy az MCP gyűrűjében az első C–C kötésszakadásának pozíciója nem függ a reakció körülményeitől. A termékeloszlást az adott gyűrűnyitási köztitermékek deszorpcióra illetve további hidrogenolízisre való eltérő mértékű képessége határozza meg. Ezek alapján, a 21-23. ábrákon látható hatások jól magyarázhatók. Ha a hőmérsékletet növeljük és a hidrogén-felesleget csökkentjük, a 2MP gyűrűnyitási köztitermék egyre kevésbé deszorbeálódik, ehelyett jelentős mértékben továbbalakul. A 3MP - és főleg a nH szelektivitása továbbra állandó marad: a 2MP/nH és a 2MP/3MP arányok csökkennek.

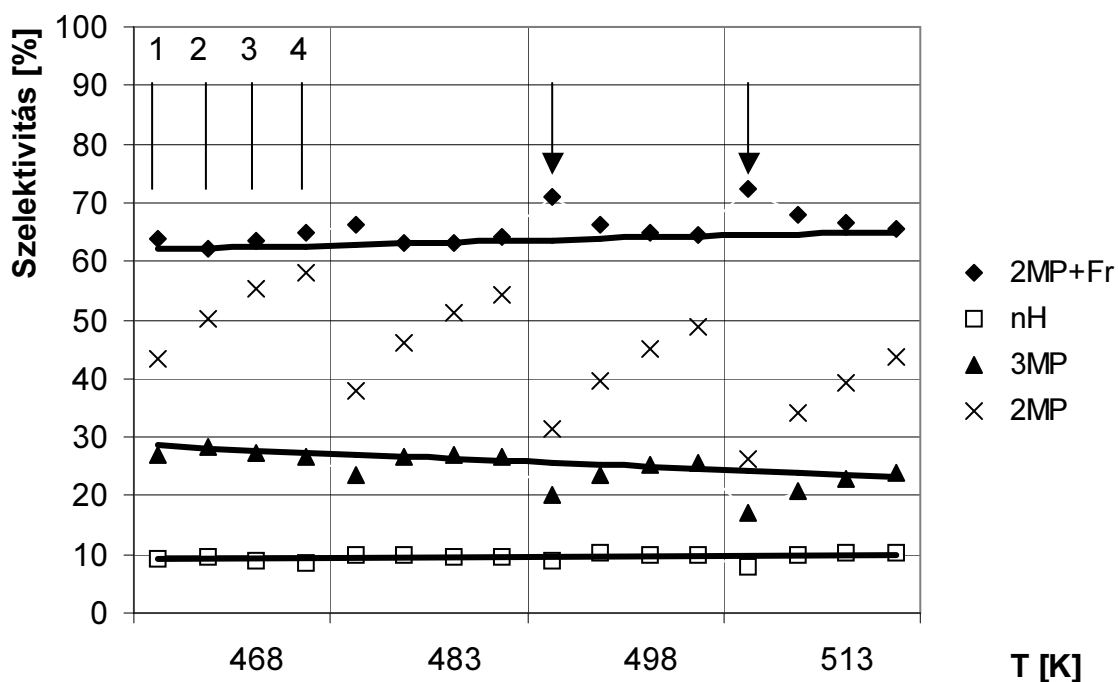
5.3. A katalizátorok fizikai és kémiai jellemzőinek hatása az MCP reakcióra

Az előző alfejezetben bemutattuk a reakciókörülmények hatását a gyűrűnyitási és a töredéktermékek képződésére. Most a vizsgált katalizátorok főbb paramétereinek (Rh részecskeméret, Rh prekursor minősége, hordozó, előkezelés) hatását vesszük nagytípus alá.

A 14. ábrán láthattuk a gyűrűnyitás sebességének függését a hidrogén nyomásától. Egyértelmű változásokat tapasztalhatunk a fémtartalom és az előkezelés függvényében is. A 10RhAIL katalizátor volt a legaktívabb, és a hidrogén pozitív hatása is itt jelentkezett a legerősebben. Ha összehasonlítjuk az aktivitását a 10RhAIH mintáéval, megállapíthatjuk, hogy magas hőmérsékletű redukció (HTR) hatására csökken az aktivitás. Fordított trend látható alacsony fémtartalom esetén: a HTR növelte a minta aktivitását. Az is látható, hogy előkezeléstől függetlenül a 03RhAI és a 3RhAI katalizátorok aktivitása hasonló 513 K-en. A nagy részecskéket tartalmazó katalizátor aktivitási képe jó egyezésben van az irodalmi részben vázolt előkezelés és részecskeméret hatásokkal [104, 105, 113, 119]. Alacsony hőmérsékletű redukciót követően szabálytalan külsejű, polikristályos részecske aggregátumok keletkezhetnek, amelyek aktivitása a tesztreakciótól függően akár több nagyságrenddel is nagyobb lehet, mint a HTR hatására létrejövő szabályos felületé. A nagy Rh részecskéket továbbá aktívabbnak találták MCP reakcióban (is), mint a kis részecskéket [33]. A kis részecskéket tartalmazó minták esetén az előkezelésben jelentkező fordított hatás a prekursor és a hordozó között fennálló erősebb kölcsönhatásnak lehet következménye, amennyiben az alacsony hőmérsékletű redukció nem eredményez teljes mértékű redukciót. A prekursorból ott maradó Cl^- ionok befolyásolhatják a reakció számára elérhető aktív helyek számát. A töredéktermékek keletkezése érdekes módon nagyon kis (<1 nm) Rh részecskéket tartalmazó mintáknál (03RhAI) kedvezményezett, ahol a hidrogén hatása is eltérő volt (15. ábra). A többi mintánál tapasztalt közel nullad-renddel ellentétesen itt a hidrogén-feleslegnek pozitív hatása van az aktivitásra.

Az előző alfejezetben – a 10RhAIH katalizátor (28. ábra) segítségével – felvázoltam a reakciókörülmények hatására a reakció szelektivitásában, és a gyűrűnyitási termékek eloszlásában fellépő változások magyarázatát. Most

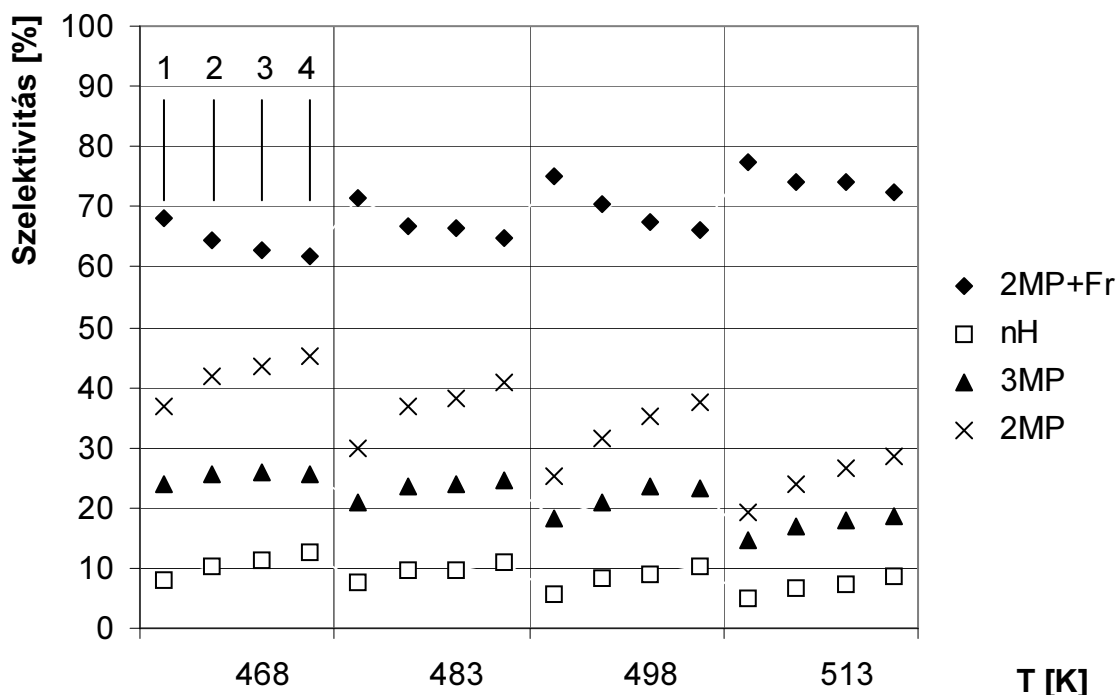
megvizsgáljuk, hogy e kép mennyire általánosítható. Az 5. ábrán látható a 10RhAlH katalizátor részecskeméret-eloszlása. Ha figyelembe vesszük, hogy a Rh részecskék mérete igen tág határok között mozog, akkor a katalizátorra elmondott gondolatmenet általánosíthatónak tűnik és független a részecskemérettől. Ahhoz, hogy az állítást bizonyítsuk, megvizsgáltuk az MCP konverzióját különböző diszperzitású mintákon.



29. ábra: Az n-hexán, a 3-metilpentán, a 2-metilpentán és a 2-metilpentán+töredéktermékek szelektivitásának összehasonlítása 1RhAl katalizátorra. Minden hőmérsékleten négy, növekvő hidrogénnyomásnál mért értéket tüntettem fel: 1. 120 Torr, 2. 240 Torr, 3. 360 Torr, 4. 480 Torr.

A 29. ábrán egy 73 %-os diszperzitású Rh/Al₂O₃ katalizátorra (1RhAl) mutatom be a szelektivitások változását. Nyilvánvalóan semmi változást nem tapasztalunk a 18%-os diszperzitású mintához képest. Azonban szükségszerűen változásnak kell bekövetkeznie 03RhAl minták esetén, mivel a 21 és 22. ábrákon ezek a többi katalizátorral ellentétesen nem mutatják a vázolt T és $p(\text{H}_2)$ hatásokat. A 30. ábrán látható, hogy a megfigyelt szelektivitás mintázat ugyan drasztikusan nem módosul, azonban változásokat mégis tapasztalhatunk: sem a nH, sem a 3MP szelektivitása nem állandó. A három gyűrűnyitási termék szelektivitása párhuzamosan változik. Ennek megfelelően a (2MP+töredékek) szelektivitása sem lesz állandó. Alapul véve

a 10RhAlH katalizátorra elmondottakat, a mechanizmusban bekövetkező változás abban áll, hogy nemcsak a 2MP gyűrűnyitási intermedier alakul tovább töredéktermékekké, hanem mind a három gyűrűnyitási köztitermék, mégpedig viszonylag azonos százalékban. Ennek következménye a 21. és 22. ábrán látható jelenség.

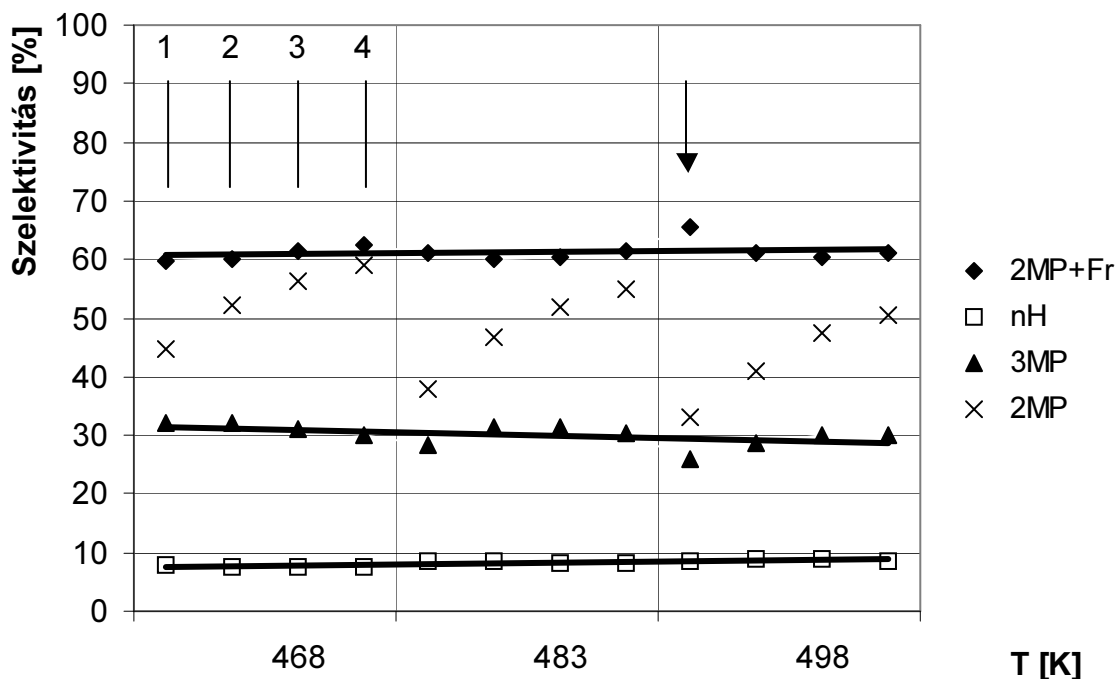


30. ábra: Az n-hexán, a 3-metilpentán, a 2-metilpentán és a 2-metilpentán+töredéktermékek szelektivitásának összehasonlítása 03RhAlH katalizátorra. Minden hőmérsékleten négy, növekvő hidrogénnyomásnál mért értéket tüntettem fel: 1. 120 Torr, 2. 240 Torr, 3. 360 Torr, 4. 480 Torr.

A gyűrűnyitási termékek deszorpciójára és továbbalakulására vonatkozóan megállapíthatjuk, hogy a 10RhAlH katalizátorra bemutatott mechanizmus tág diszperzitás intervallumban ($D < \sim 75\%$) érvényes, azonban ha a részecskék mérete egy kritikus határ alá csökken ($D \sim 80\%$), a mechanizmus megváltozik.

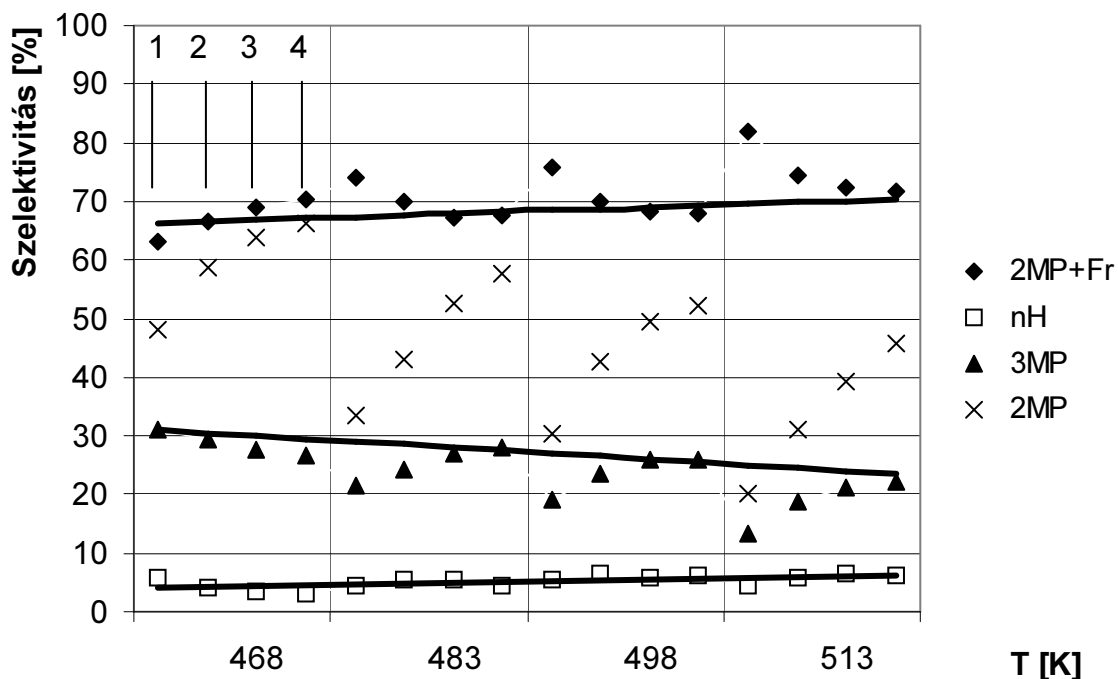
A katalizátoraink előállításához kétféle Rh prekuzort ($\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ és $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$) használtunk, lehetővé téve az esetleges prekuzor hatás megfigyelését. Az 1-6 jelű katalizátorok prekuzora $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ volt. A diszkutált mechanizmusokat a katalizátorokra mutattam be. Nitrát prekuzoros katalizátor a 73 %-os diszperzitású 1RhAl, tehát valószínűsíthetően a prekuzor minősége nem játszik szerepet az MCP gyűrűnyitási mechanizmusának kialakításában. További megerősítésként szolgál a

31. ábra, ahol egy grafit nanoszál hordozós mintát (ugyancsak nitrát prekursorból) mutatok be. Látható, hogy tökéletesen (ha lehet még tisztábban, mint a 10RhAlH minta) visszaadja azt a mechanizmust, amit az előző alfejezetben felállítottunk.



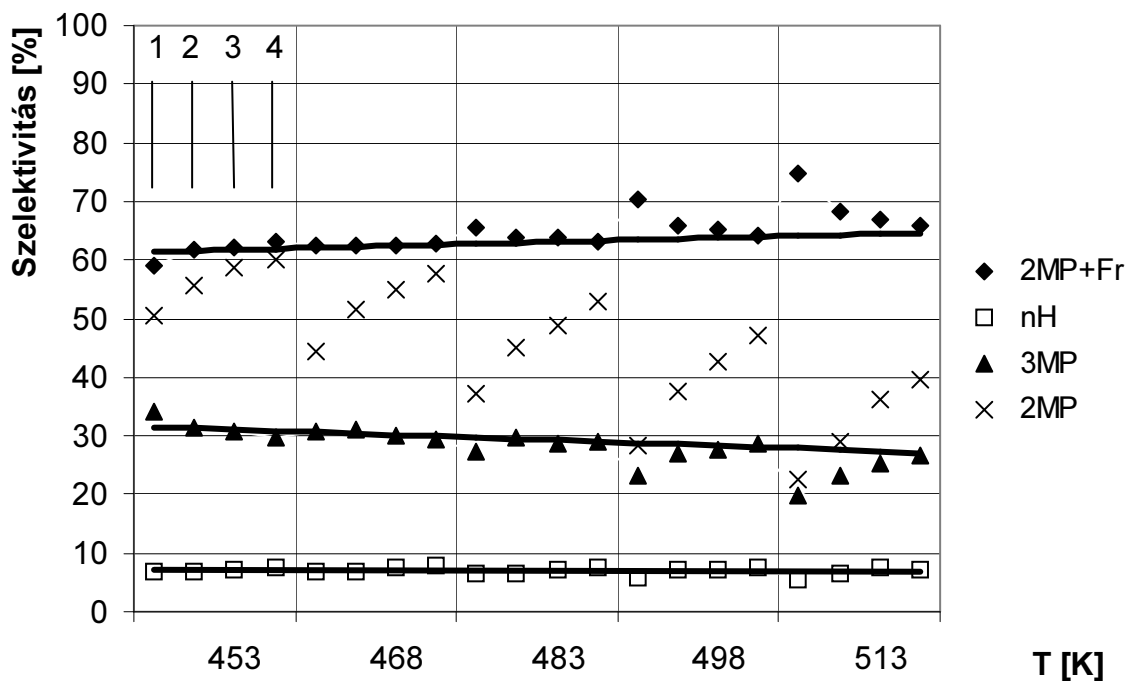
31. ábra: Az n-hexán, a 3-metilpentán, a 2-metilpentán és a 2-metilpentán+töredéktermékek szelektivitásának összehasonlítása 5RhGNF(P) katalizátorra. Minden hőmérsékleten négy, növekvő hidrogénnyomásnál mért értéket tüntettem fel: 1. 120 Torr, 2. 240 Torr, 3. 360 Torr, 4. 480 Torr.

Az utolsó ábra átvezet minket a katalizátor hordozójának az MCP gyűrűnyitási mechanizmusában betöltött szerepére. Az 5RhGNF(H) katalizátor esetén az egyetlen változás a nH szelektivitásában található: míg az Al_2O_3 hordozós mintáknál (kivéve 03RhAl) a n-hexán szelektivitása 10 % körül alakult, addig itt ez kb. 8,5 %, tehát nagyon kicsit csökkent. Egy másik, inert hordozós (SiO_2) katalizátoron mért eredményeket mutat be a 32. ábra. A mechanizmusban lényeges különbségek nem fedezhetők fel, azonban két kis változást most is észrevehetünk: 1, a 3MP szelektivitása nem állandó, tehát a 3MP felületi köztitermék is hozzájárul a töredékek keletkezéséhez. Ennek megfelelően a töredékek szelektivitása nagyobb, mint az Al_2O_3 hordozós mintákénál (kivéve 03RhAl). 2, a nH szelektivitása kb. a felére csökkent: 5 %.

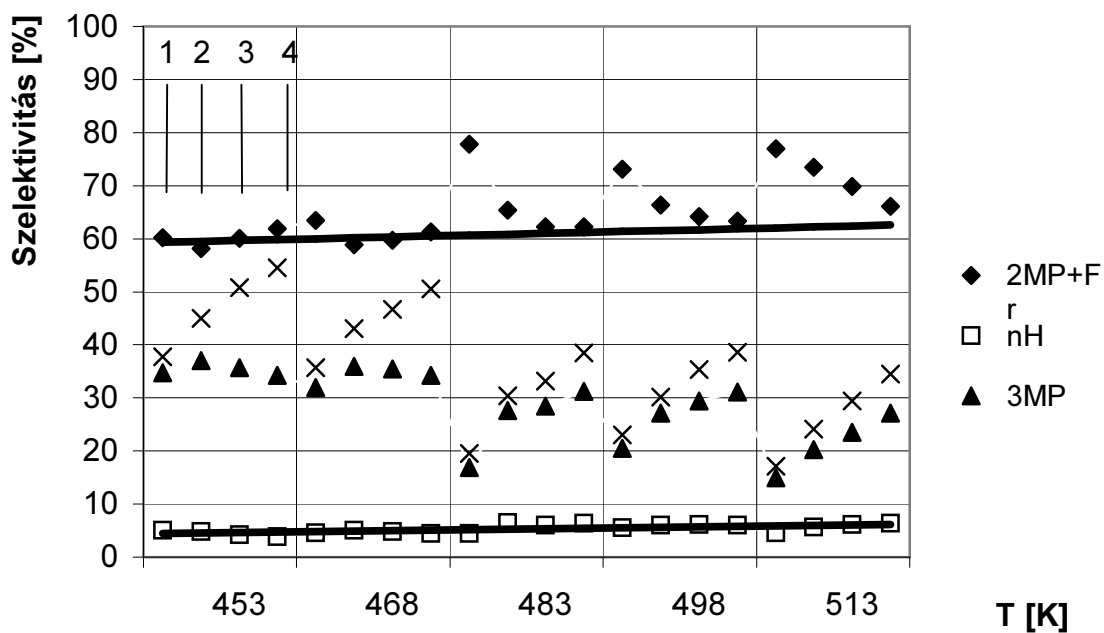


32. ábra: Az n-hexán, a 3-metilpentán, a 2-metilpentán és a 2-metilpentán+töredéktermékek szelektivitásának összehasonlítása 5RhSi katalizátorra. Minden hőmérsékleten négy, növekvő hidrogénnyomásnál mért értéket tüntettem fel: 1. 120 Torr, 2. 240 Torr, 3. 360 Torr, 4. 480 Torr.

Cérium-dioxid hordozó alkalmazása lehetővé teszi, hogy erősebb hordozó-aktív fém kölcsönhatást vizsgáljunk, továbbá a hordozó könnyű, a reakció-körülmények közötti is megvalósuló redukálhatósága alkalmat ad arra, hogy a hordozó módosult vegyértékállapotának a hatását tanulmányozzuk. Kemisorpció vizsgálatok kimutatták, hogy a legintenzívebb hidrogén spillovert a 2RhCeL mintánál tapasztalhatjuk (lásd 3. táblázat). A 33. ábra ezen minta katalitikus viselkedését hivatott szemléltetni. Láthatóan lényeges változást itt sem találunk; a nH szelektivitása ~7%. Érdekes megjegyezni, hogy kimagaslóan nagy töredékképződést találtunk 10RhCe katalizátorokon (34. ábra), amelynek magyarázata még nem tisztázott. Hasonló viselkedést tapasztaltunk 10 % Pt/CeO₂ katalizátorokon n-hexán reakciójában, amikor is a hidrogenolízis szelektivitása a szénszám csökkenésével nem járó (gyűrűzáródás, izomerizáció és aromatiszáció) reakciókhoz viszonyítva – még a ródiumnál tapasztaltaknál is drasztikusabban – többszörösére nőtt [161].



33. ábra: Az n-hexán, a 3-metilpentán, a 2-metilpentán és a 2-metilpentán+töredéktermékek szelektivitásának összehasonlítása 2RhCeL katalizátorra. Minden hőmérsékleten négy, növekvő hidrogénnyomásnál mért értéket tüntettem fel: 1. 120 Torr, 2. 240 Torr, 3. 360 Torr, 4. 480 Torr.



34. ábra: Az n-hexán, a 3-metilpentán, a 2-metilpentán és a 2-metilpentán+töredéktermékek szelektivitásának összehasonlítása 10RhCeL katalizátorra. Minden hőmérsékleten: 1. 120 Torr, 2. 240 Torr, 3. 360 Torr, 4. 480 Torr.

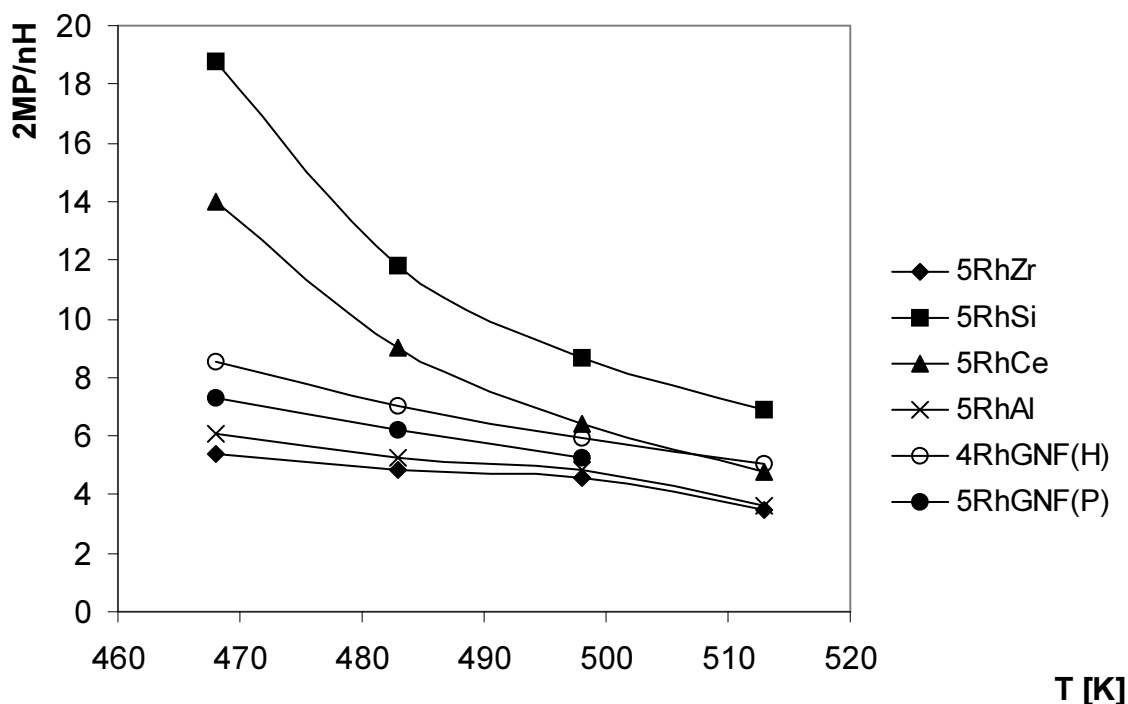
A bemutatásra került ábrákból levonhatjuk a következtetést, hogy az előző alfejezetben diszkutált mechanizmus független a hordozótól. Apró módosulásokat találunk a 3MP gyűrűnyitási intermedier továbbalakulási képességében, ami párhuzamba állítható a töredékek szelektivitásának változásával. A hordozó viszont befolyásolja a nH szelektivitását. A 4. táblázatból kitűnik, hogy a legkisebb szelektivitással hordozómentes Rh képez n-hexánt. Az is jól látható, hogy az "a" és "b" pozíciójú gyűrűnyitás valószínűségeinek összehasonlítására képzett (2MP+töredék)/nH hányados – ahogy a 2MP/nH arány is – nagymértékben változik (6-21), miközben mind e mögött a nH szelektivitásának csak kis 3-10 %-os változása áll. E drasztikusnak tűnő hatást szemlélteti a 35. ábra.

	(2MP+töredéktermékek)/nH		
	S(nH) %	Mért	Számított
RhBlack	3,22	21,11	20,97
5RhSi	5,16	13,69	13,06
2RhCeL	7	10,28	9,68
5RhZr	8,04	8,37	7,84
5RhGNF(P)	8,5	7,58	7,26
10RhAlH	10	6,15	6,25

4. táblázat: Az MCP gyűrűjének felnyílása a hordozó függvényében; a nH szelektivitása és a (2MP+töredékek)/nH arány. A "számított (2MP+töredékek)/nH" arányt az illesztett trendvonalakból kaptuk.

Az 5. táblázat a töredékképződés szelektivitását mutatja a részecskeméret és a használt hordozó függvényében. A töredékek szelektivitásának növekedése három okra vezethető vissza. Egyrészt a gyűrűnyitás mechanizmusában bekövetkező változás miatt nem csak a 2MP köztitermék, hanem mindhárom felületi gyűrűnyitási intermedier szolgáltat töredékeket. Hasonlót tapasztalhatunk 5RhSi katalizátoron is, amikor a 3MP felületi intermedierje is bekapcsolódik a töredékek termelésébe. Másrészt – részben az előzővel kapcsoltan – ha a felületi hidrogén koncentráció a hordozó spillover tulajdonságai miatt módosul, ez befolyásolhatja az egyszeres és többszörös C–C kötés szakadás egymáshoz viszonyított arányát (lásd 16. ábra) Ez utóbbi eredményezi az 5RhGNF(P) katalizátorok alacsony töredékképzési szelektivitását, ugyanis a hordozó hidrogéntárolóként működik [139]. Ezenkívül más,

eddig még nem tisztázott ok(ok) is szerepet játszhatnak a 10RhCe minták nagy töredék szelektivitásának kialakulásában.



35. ábra: A 2MP/nH arányának változása a hőmérséklet függvényében különböző hordozójú ródium katalizátorokra 360 Torr hidrogénnyomáson.

	Töredéktermékek szelektivitása (%)		
	T = 468 K $p(\text{H}_2) = 480 \text{ Torr}$	T = 498 K $p(\text{H}_2) = 120 \text{ Torr}$	
03RhAIL	16,5	49,9	↓
10RhAIL	4,2	34	
10RhCeL	10,8	50	↑
2RhCeL	5	41,9	
5RhSi	4,1	45,4	
5RhZr	16,1	48,7	
5RhGNF(P)	3,4	31	

5. táblázat: A töredéktermékek szelektivitása a részecskeméret és az alkalmazott hordozó függvényében két, önkényesen választott reakciókörmény ($T = 468 \text{ K}$, $p(\text{H}_2) = 480 \text{ Torr}$; $T = 498 \text{ K}$, $p(\text{H}_2) = 120 \text{ Torr}$) mellett.

5.4. Nyíltláncú C₆ izomerek átalakulása Rh katalizátorokon

Az előző alfejezetekben ismertetett modell nyomán megállapíthatjuk, hogy a C₅-gyűrű felnyílási pozíciója nem függ a reakció-körülményektől, azonban a gyűrűnyitási termékek végleges eloszlását mégis ezek határozzák meg. A gyűrűnyitási köztitermékek deszorpciójának, illetve további hidrogenolízisének versengése nagymértékben függ a hőmérséklettől és a felületi hidrogénborítottságtól, továbbá az egyes intermedierek eltérő szelektivitással választják a deszorpciót vagy a továbbalakulást. A felületi gyűrűnyitási köztitermékek (jelzés: s) a következő sorrendben képesek hidrogenolízis reakcióban továbbalakulni:

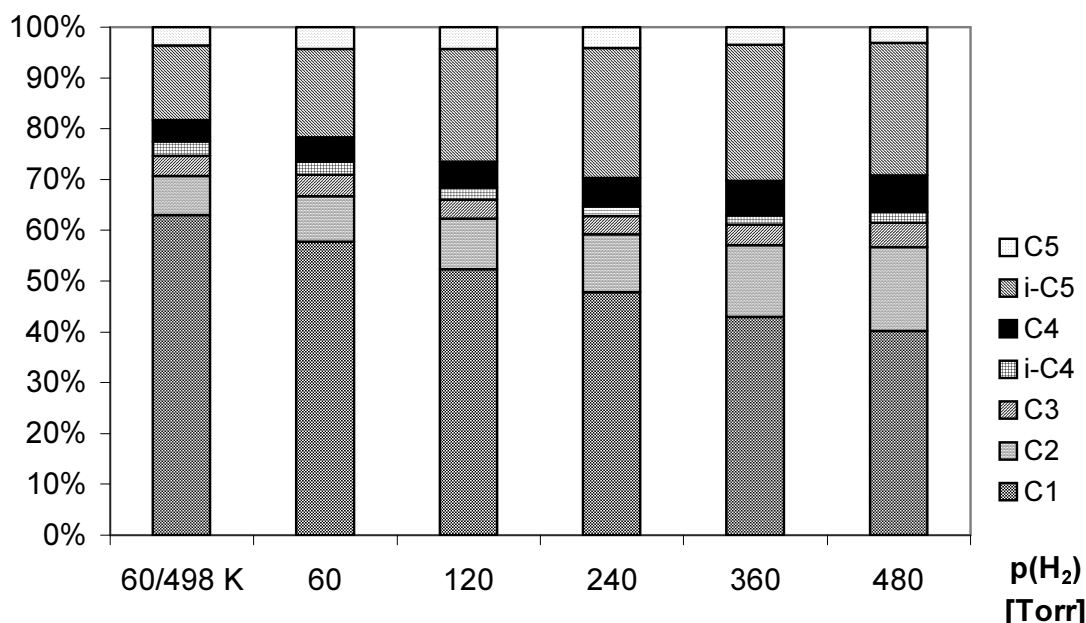


Ennek megfelelően a töredékek "formálisan" az elágazó láncú hexán izomerekből (főleg a 2MP-ből) keletkeztek. Ahhoz, hogy bebizonyítsuk ezen állítást, megvizsgáltuk a három C₆ izomer átalakulását három katalizátoron (10RhAIL, 03RhAIL és 5RhSi) a hidrogénnyomás és a hőmérséklet függvényében. A következőkben a disszertáció terjedelmére való tekintettel részletesen csak a 10RhAIL katalizátorra kapott eredményeket taglalom.

A fő reakció az alkánok hidrogenolízise volt, melyet kisebb mértékű izomerizáció és C₅-ciklizáció kísért. Általános tendencia a hidrogén pozitív hatása a teljes (nem az egyes termékcsoportokra, hanem a reaktáns fogyására számolt) aktivitásra. A már korábban említett maximumos görbét csak a legalacsonyabb hőmérsékleten figyeltük meg. A legkevésbé aktív katalizátor az 5RhSi volt, továbbá az Al₂O₃ hordozós mintákon az aktivitásokra vonatkozóan nem tapasztaltunk részecskeméret függést.

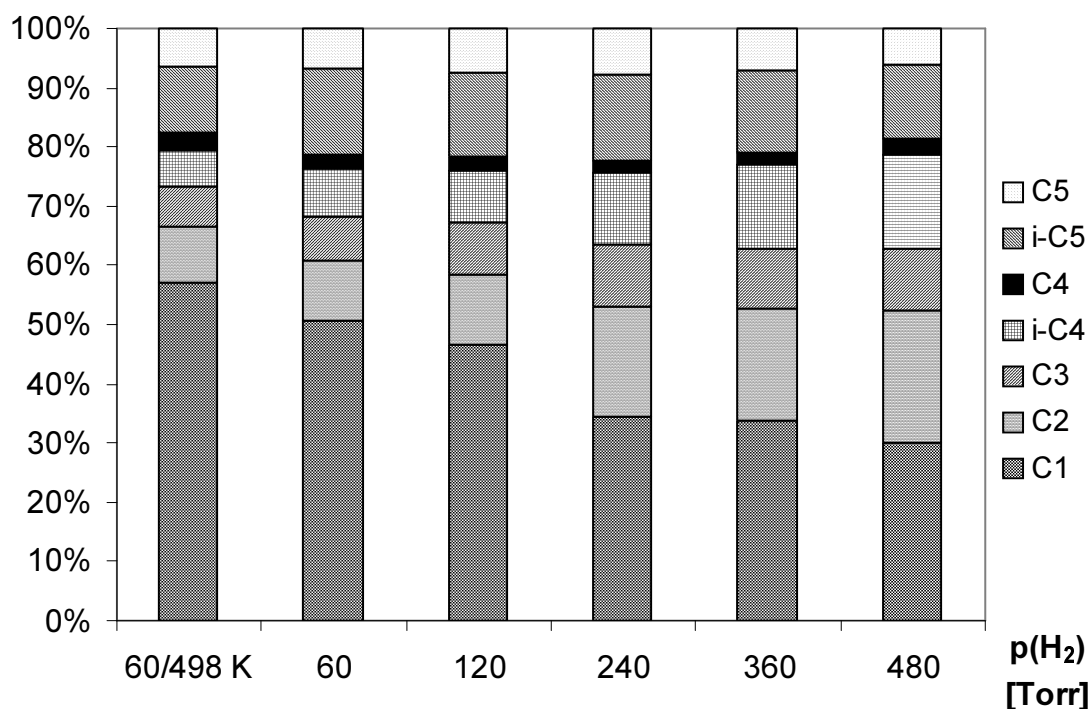
A legnagyobb C₅-ciklizációs szelektivitást (6-9 %) kis hidrogénfeleslegnél értük el. Ez ellentétes a platina katalizátorokon tapasztaltakkal [156], amikor is a gyűrűzárás optimális hidrogénnyomása nagyobb, mint a töredék képződéséé. A hőmérséklet nem fejtett ki jelentős hatást az MCP képződésére. A ródium – az irídiumhoz hasonlóan, és a platinával, palládiummal ellentétesen – kis szelektivitással izomerizálja a C₆ szénhidrogéneket. Az irodalmi adatokkal [33, 75, 76] ellentétesen azonban jelentős mennyiségű (20 %-ig) izomer keletkezését észleltük a 10RhAIL mintán. A kis fémtartalmú 03RhAIL – azonos körülmények között – kb. fele-, harmadannyi izomer keletkezését katalizálta, tehát az izomerizáció

szelektivitásában egyértelmű részecskeméret-függést figyeltünk meg. Továbbá, az elágazó láncú izomerek egymásba való átalakulása nagyobb szelektivitással játszódtott le, mint a hexán izomerizációja. A hőmérséklet negatív hatást gyakorolt az izomerizációra, jó egyezésben Anderson és Burch [123] adataival.

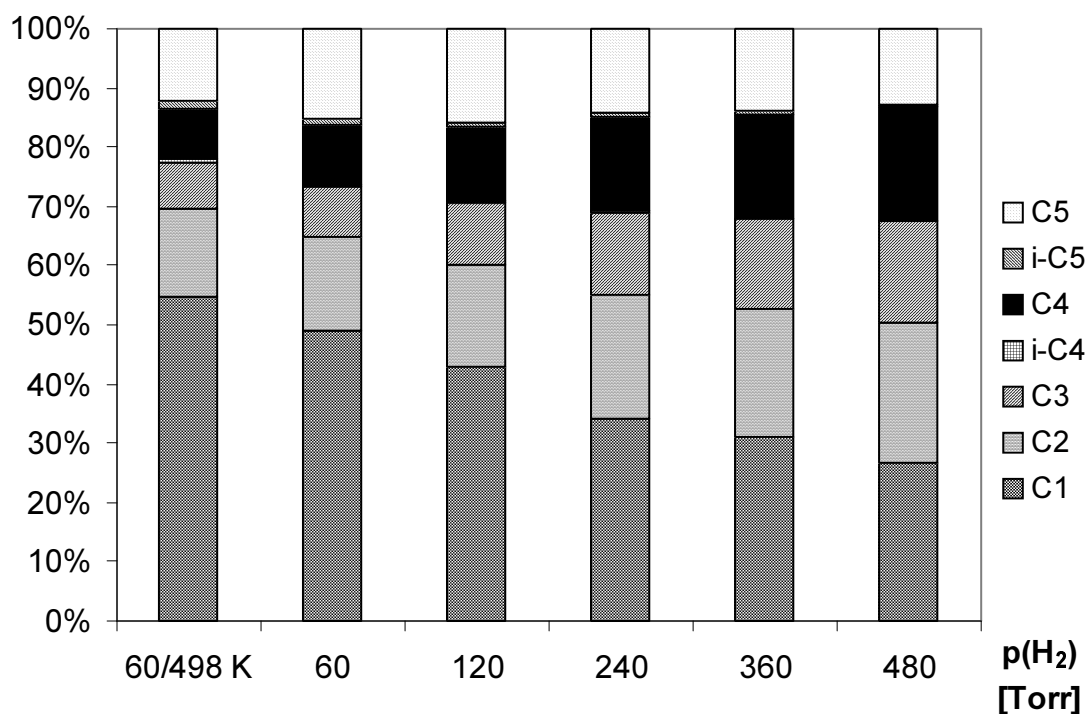


36. ábra: A töredéktermékek eloszlása a 3MP konverziójában 10RhAIL katalizátoron a hidrogén nyomásának függvényében ($T = 483 \text{ K}$). Egy további eredmény ($T = 498 \text{ K}$, $p(\text{H}_2) = 60 \text{ Torr}$) is feltüntetésre került.

A hidrogenolízis szelektivitása 77-97% között változott. Habár a ródium katalizátorokat egyszeres hidrogenolizálókként azonosították, a töredéktermékek eloszlása soha sem volt "szimmetrikus": tehát a $\text{C}_1\text{--C}_5$, $\text{C}_2\text{--C}_4$ párokban a kisebbek mennyisége mindig meghaladja a nagyobb szénatomszámú párjukét. Ennek megfelelően a hidrogenolízisre számolt ζ "fragmentációs faktor"-t mindig 2-nél nagyobbak találtuk. A 36-38. ábra a három izomer hidrogenolízisének töredéktermék eloszlását mutatja. Kis hidrogénnyomáson és magas hőmérsékleten a többszörös hidrogenolízis dominál. Az ábrákból az is látható, hogy a tercier szénatomot tartalmazó C–C kötés szakadása a metilciklopentánhoz hasonlóan, nem kedvezményezett. Ennek megfelelően a 3MP-ban inkább a primer-szekunder kötés – i-pentánt eredményezve – szakad.



37. ábra: A töredéktermékek eloszlása a 2MP konverziójában 10RhAIL katalizátoron a hidrogén nyomásának függvényében ($T = 483 \text{ K}$). Egy további eredmény ($T = 498 \text{ K}$, $p(\text{H}_2) = 60 \text{ Torr}$) is feltüntetésre került.



38. ábra: A töredéktermékek eloszlása a nH konverziójában 10RhAIL katalizátoron a hidrogén nyomásának függvényében ($T = 483 \text{ K}$). Egy további eredmény ($T = 498 \text{ K}$, $p(\text{H}_2) = 60 \text{ Torr}$) is feltüntetésre került.

Érdekes tendencia figyelhető meg a másik két szénhidrogén hidrogenolízisében a hidrogén mennyiségének függvényében. Amíg a pentánok szelektivitása közel konstans, addig a $p(\text{H}_2)$ csökkenésével a metán aránya a $\text{C}_2\text{--C}_4$ töredékekhez viszonyítva folyamatosan nő. Ez azt jelenti, hogy a felületi hidrogén elérhetőségének csökkenése több, egymás utáni C–C kötés hasadását okozza, mindenekelőtt azon termékeket illetően, amelyek egyébként etánként vagy butánokként deszorbeálódnának. A molekulának az ilyen fokozatos szétesése az egyszeres hidrogenolízist követő deszorpciók gátlással magyarázható [35]. E gátlás láthatóan eltérően jelentkezik az első C–C kötéshasadás során keletkező különböző töredékekre. Miután a hidrogén elérhetőség arányos a reakcióelegy hidrogéntartalmával, az észlelt pozitív hidrogénrend kielégítően magyarázható a felületi intermedierek vissza-hidrogéneződésének gátlásával.

A 28-34. ábrák szerint minden esetben a 2MP gyűrűnyitási intermedierek szolgáltatott a legnagyobb mennyiségben töredéktermékeket. Ez 10RhAIL esetén még hatványozottabban igaz. Ezek után, ha összehasonlítjuk a katalizátoron az MCP és a 2MP reakcióban mért töredékeloszlást, egyezéseket várnánk (lásd 25. és 37. ábrák). A két eloszlás azonban láthatóan különbözik. Metilciklopentánból több metán, 2MP-ből pedig több $\text{C}_2\text{--C}_4$ töredék keletkezik a nagyobb hidrogénnyomásoknál. Ahhoz, hogy megértsük ezen különbség okát, figyelembe kell venni, hogy a 25. ábra az MCP-ből csak többszörös C–C kötés szakadással keletkező terméket tünteti fel, ugyanis az egyszeres hasadásnak a gyűrűnyitás felel meg. Ezzel szemben a 37. ábrán mind az egyszeres, mind pedig a többszörös hidrogenolízis szerepel. A 2MP reaktánsból nagy hidrogénfelesleg mellett nagyon jelentős az egyszeres hidrogenolízis részaránya, és így itt nem várhatunk egyezést a két eloszlás között. Az összehasonlíthatóságot vagy úgy teremthetjük meg, hogy kivonjuk az egyszeres hidrogenolízist az eloszlásból, vagy eleve ott hasonlítunk össze, ahol az előbbi nem jelentős. E második utat választottuk, tehát kis hidrogénnyomásnál ($T=498\text{ K}$, $p(\text{H}_2)=60\text{ Torr}$) vizsgáltuk meg az egyezéseket. Ezen felül, hogy csökkentsük a hiba nagyságát, mindhárom hexán izomerből – tehát nem csak a 2MP-ből – keletkezett töredékek eloszlását felhasználtuk a következőkben ismertetettek szerint. Az 5.2. alfejezetben bemutatott gondolatmenet szerint, ha az első C–C kötés szakadásának a valószínűsége nem változik a reakciókörülmények függvényében, és a gyűrűnyitási felületi köztitermékek további hidrogenolízisének a valószínűsége különböző, akkor könnyedén kiszámíthatjuk az adott köztitermék "részesedését" e töredékképzési

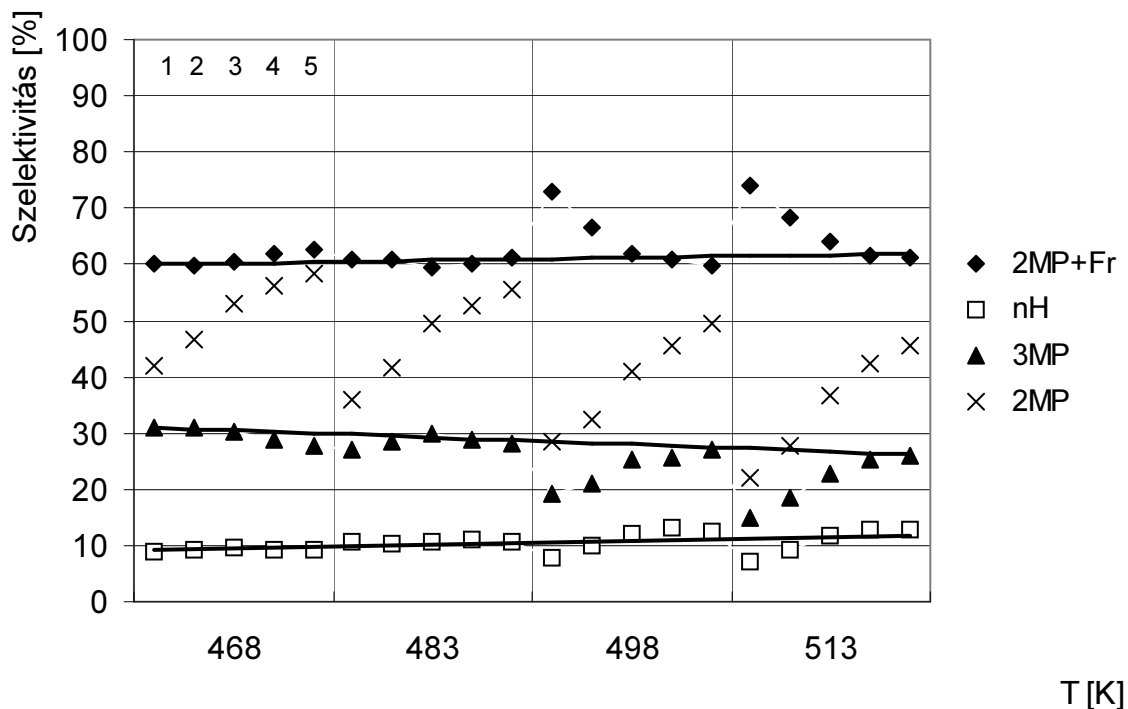
folyamatban. Ideális esetben – ha csak gyűrűnyitási termékek keletkeznének – a 39. ábra szerint 60 % 2MP-t, 30 % 3MP-t és 10 % nH-t kellene kapnunk. Az ezektől az értékektől való csökkenés a megadott körülmények között:

$$60 - 28,6 = 31,4$$

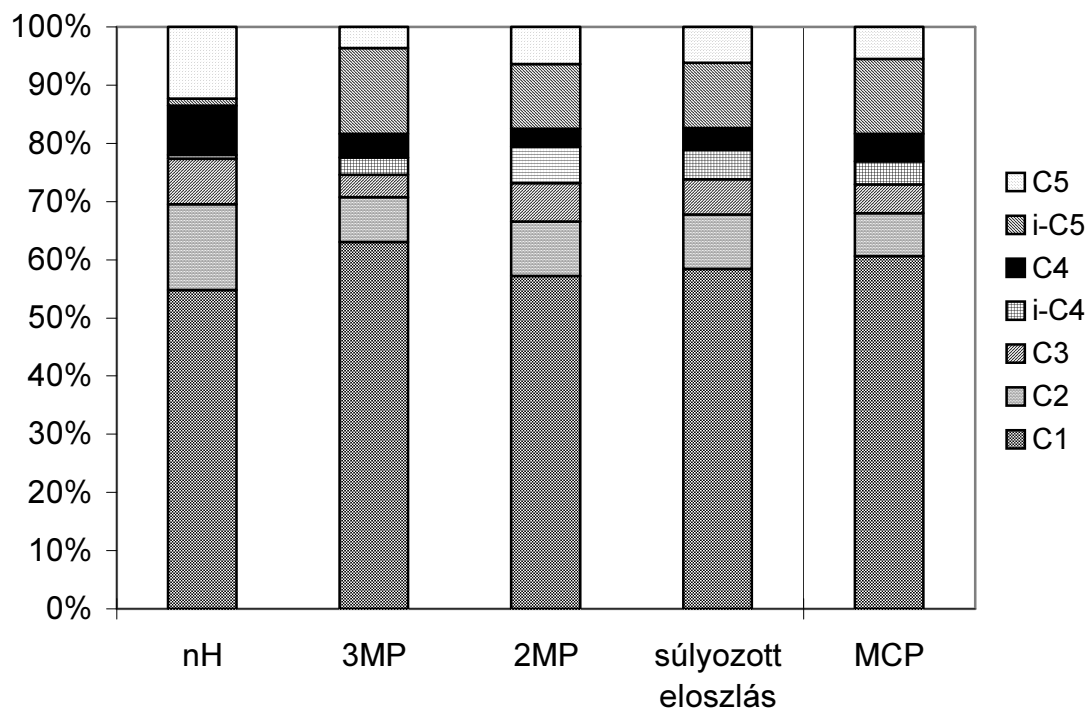
$$30 - 19,1 = 10,9$$

$$10 - 8,0 = 2,0.$$

Tehát a 2MP hozzájárulása 31,4 %, a 3MP-é 10,9 % és a nH-é 2,0 %. Amennyiben ezeket az értékeket súlyfaktorokként használjuk a nyíltláncú szénhidrogének töredék eloszlásaihoz, megszerkeszthetünk belőlük egy, a metilciklopentánét modellező eloszlást.



39. ábra: Az n-hexán, a 3-metilpentán, a 2-metilpentán és a 2-metilpentán+töredéktermékek szelektivitásának összehasonlítása 10RhAIL katalizátorra. Minden hőmérsékleten öt, növekvő hidrogénnyomásnál mért értéket tüntettem fel: 1. 60 Torr, 2. 120 Torr, 3. 240 Torr, 4. 360 Torr, 5. 480 Torr



40. ábra: A töredéktermékek eloszlása a nH, 3MP, 2MP és az MCP konverziójában, továbbá a súlyozott eloszlás, 10RhAIL katalizátoron ($T = 498 \text{ K}$, $p(\text{H}_2) = 60 \text{ Torr}$).

A három C_6 -izomer-, a modell és a mért MCP töredékeloszlását a 40. ábrán tüntettem fel. Látható, hogy a nH-ből keletkező eloszlás teljesen különbözik, és hogy már a 2MP töredékeinek eloszlása is viszonylagosan jól közelíti a ténylegesen mért MCP töredékeloszlást. A szerkesztett modelleloszlás – figyelembe véve a modell egyszerűségét – ténylegesen jó egyezésben van a mért eloszlással, ami megerősíti a gyűrűnyitási köztitermékek deszorpció nélküli tovább hidrogenolíziséről kialakított elképzelésünket.

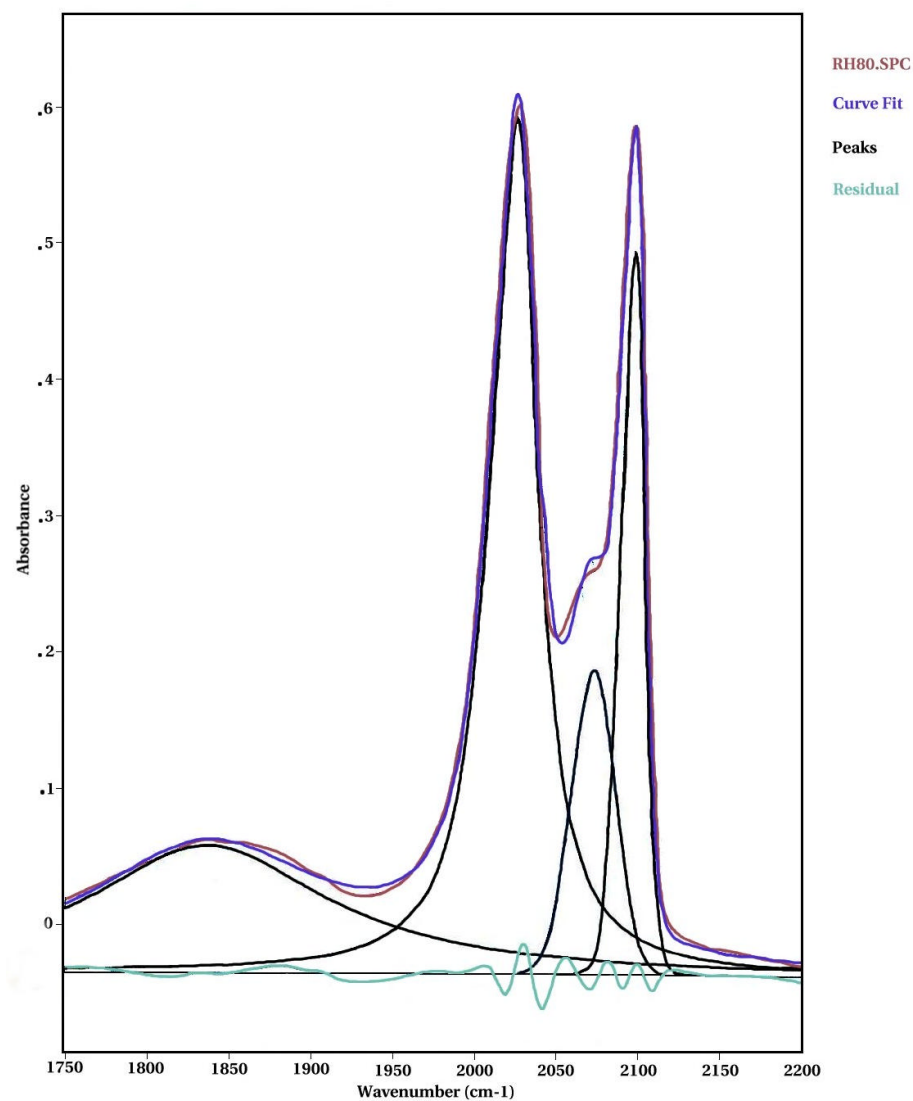
5.5. A MCP gyűrűnyitási mechanizmusában fellépő változás tanulmányozása Rh(Ge)/Al₂O₃ katalizátorok segítségével

Az előzőekben láttuk, hogy a nagyon kicsi ródium részecskéket tartalmazó katalizátoroknak a metilciklopentán gyűrűnyitásában mutatott viselkedése nem egyezik meg a zömében nagy részecskéket tartalmazó mintákéval. Az MCP RO mechanizmusában fellépő módosulások vizsgálatára előállítottunk egy nagy diszperzitású mintát, 1RhAIP, amelyből további katalizátorokat készítettünk. Szintereléssel csökkentettük a minta diszperzitását (1RhAIB), hogy szimuláljuk a mechanizmus megváltozását. Továbbá, miután a változások okaként az egybefüggő ródiumfelület méretcsökkenését gyanítottuk, megpróbáltunk különbözőképpen, inaktív második fémet (Ge) felvinni a ródium felületére, és *ily módon* változásokat létrehozni az MCP gyűrűnyitási mechanizmusában. A katalizátorok felületi szerkezetének megállapításához CO adszorpciót követő FTIR mérést alkalmaztunk.

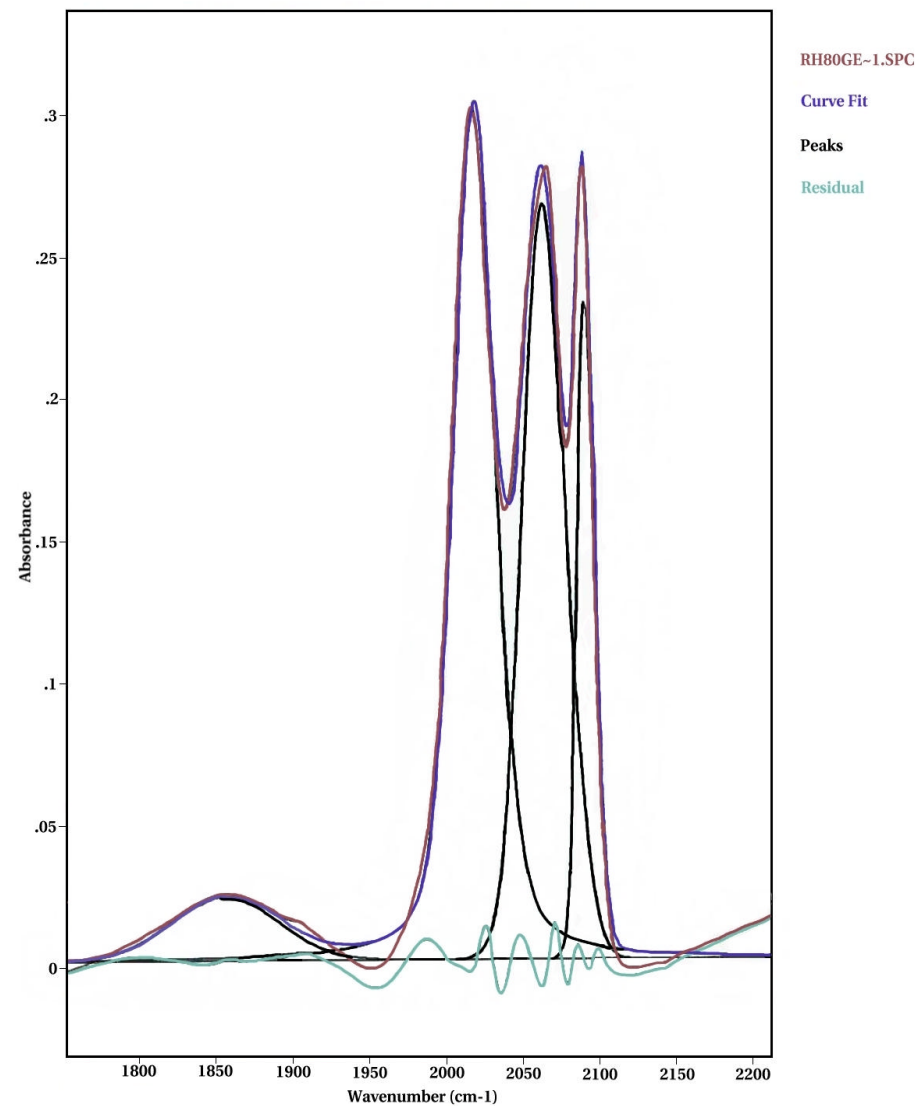
		1RhAIP	1RhAIB	1RhAlGe1/2	1RhAlGe2
	Rh [%]	1	1	1	1
	Ge [%]	0	0	0,15	0,15
	D [%]	80	62	64	65
ν_{CO} [cm ⁻¹]	híd	1834	1871	1857	1859
	lineáris	2069	2071	2068	2067
	dikarbonil1	2024	2021	2025	2021
	dikarbonil2	2095	2095	2096	2094
Relatív megoszlás [%]	híd	25,5	32,7	7,1	16,7
	lineáris	11,1	18,9	35,4	19
	dikarbonil1	47,9	37,6	44,8	50
	dikarbonil2	15,5	10,8	12,7	14,3

6. táblázat: CO FTIR eredmények az 1% Rh tartalmú mintákról.

Az ezen alfejezetben vizsgált katalizátorok legfontosabb adatait, és a CO adszorpciót követő FTIR eredményeket a 6. táblázatban tüntettem fel. Az infravörös mérések során irodalmi adatokkal megegyezően mi is négy felületi CO (hídszerűen kemisorbeált, lineáris és két dikarbonil) speciést azonosítottunk. A 41. és 42. ábra a két, leginkább eltérő spektrumot mutatja be. Hidrogén kemisorpció mérések szerint az eredeti minta 80 %-os diszperzitású. A Rh részecskék mérete szűk intervallumban változik (1-1,5 nm), ennek megfelelően azt várjuk, hogy viselkedése az MCP reakcióban a 03RhAl katalizátorokhoz legyen hasonlatos. A mintát a *Kísérleti*



41. ábra: Az 1RhAIP mintáról készült CO FTIR spektrum



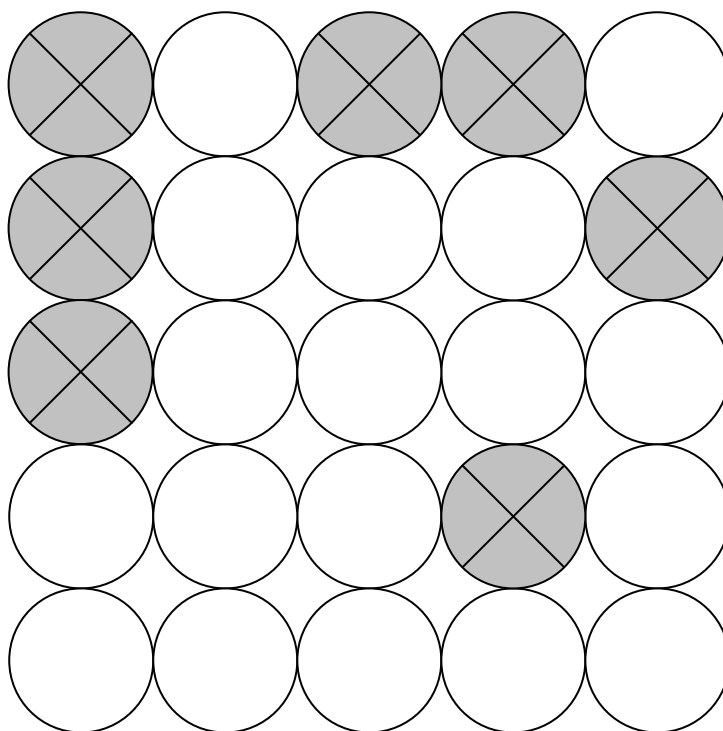
42. ábra: Az 1RhAlGe_{1/2} mintáról készült CO FTIR spektrum

részben ismertetett többlépéses folyamatnak vetettük alá, fémorganikus ($\text{Ge}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4$) vegyület hozzáadása nélkül. A kemisorpció vizsgálatok szerint a keletkező új minta (1RhAIB) diszperzitása a folyamat alatt 80 %-ról 62 %-ra csökkent. Hasonló következtetéseket vonhatunk le az integrált dikarbonil speciesek csökkenéséből is (1RhAIP: 47,9+15,5; 1RhAIB: 37,6+10,8). Ezalatt mind a lineáris-, mind pedig a híd kötésű CO intenzitása nő.

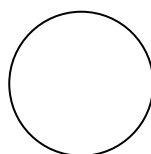
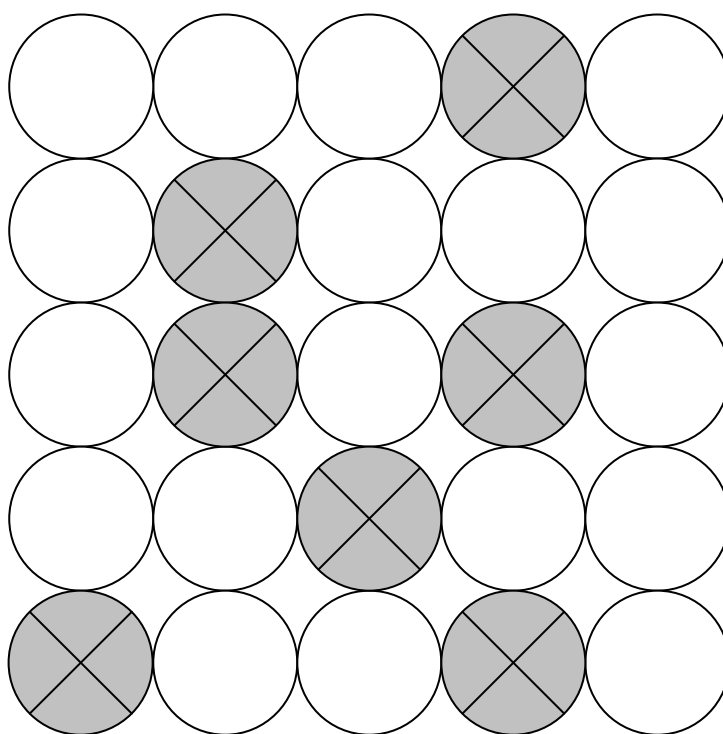
A különböző germániumtartalmú minták előállítása során az eredeti 1RhAIP mintához viszonyítva eltérő mennyiségű $\text{Ge}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4$ -t adagoltunk. Egyszer a felületi ródium atomokhoz képest fél-, másszor pedig két monorétegnyi mennyiséget. A táblázatból kitűnik, hogy az adagolt mennyiségtől függetlenül a Rh felületre ténylegesen felvitt mennyiség nem változik. Mindkét germánium tartalmú minta diszperzitása csökken. Ha összehasonlítjuk az 1RhAlGe1/2 mintát az eredeti katalizátorral (41. és 42. ábra), kitűnik, hogy a hídszerűen kemisorbeált CO species részaránya jelentősen lecsökken (25,5→7,1 %), a lineáris species pedig erősen megnő (11,1→35,4 %). Ezen eltolódásból a felvitt Ge nem-statisztikus eloszlására következtettünk. Amennyiben a katalizátor előállításához nagyobb mennyiségű fémorganikus vegyületet használtunk (1RhAlGe2), az egyes CO speciesek gyakoriságának eltolódása nem olyan jelentős, tehát a Ge közel egyenletesen oszlik el a ródium felületén. A 43. ábrán megpróbáltam szemléltetni a két katalizátor közötti különbséget. Az jól kitűnik az ábrából, hogy a Ge egyenletes eloszlása esetén a Ge atomok közötti szabad helyek átlagos mérete kisebb, mint a nem-statisztikus eloszlásnál.

A négy katalizátor MCP reakcióban mutatott viselkedését a 44-47. ábrák szemléltetik. Láthatóan a két-két minta ellentétes viselkedést mutat. Az eredeti nagydiszperzitású 1RhAIP tökéletesen visszaadja a 03RhAl katalizátorokon tapasztaltakat. A vártakkal ugyancsak egyezésben a szinterelődés hatására az 1RhAIB minta viselkedése változik: jó közelítéssel a nagyobb részecskéket tartalmazó katalizátorok hatásmechanizmusát mutatja. A Ge egyenletes eloszlása ehhez képest lecsökkenti a reakció számára elérhető helyek átlagos méretét, tehát 1RhAlGe2 ugyancsak a kis részecskék viselkedését mutatja. Az 1RhAlGe2-vel megegyező diszperzitású 1RhAlGe1/2 termék eloszlása azonban láthatóan eltér. A Ge nem-statisztikus (szelektív) eloszlása következtében a germániumatomok közötti, kemisorpcióra alkalmas felület nagyobb, és a mechanizmus újra változik.

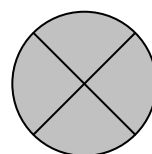
a,



b,

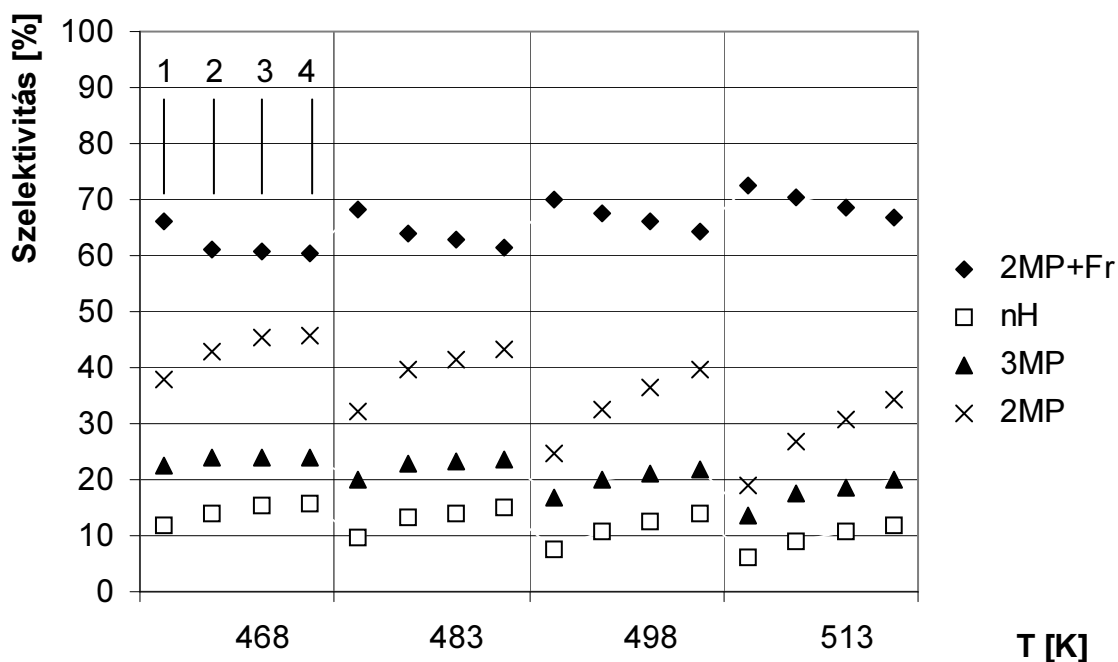


Rh

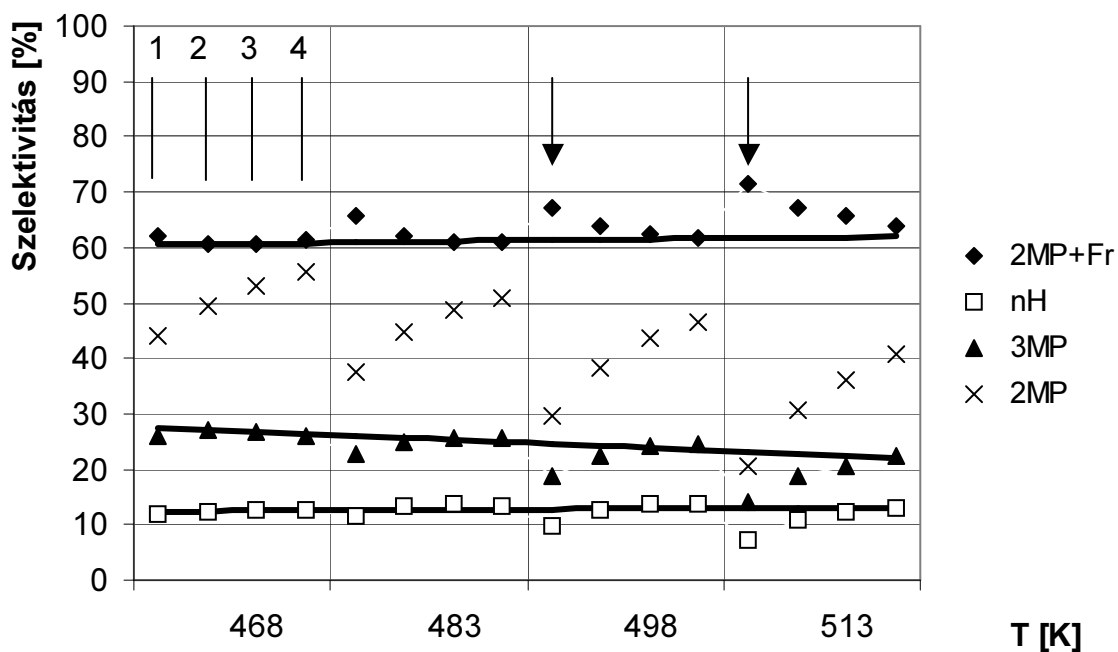


Ge

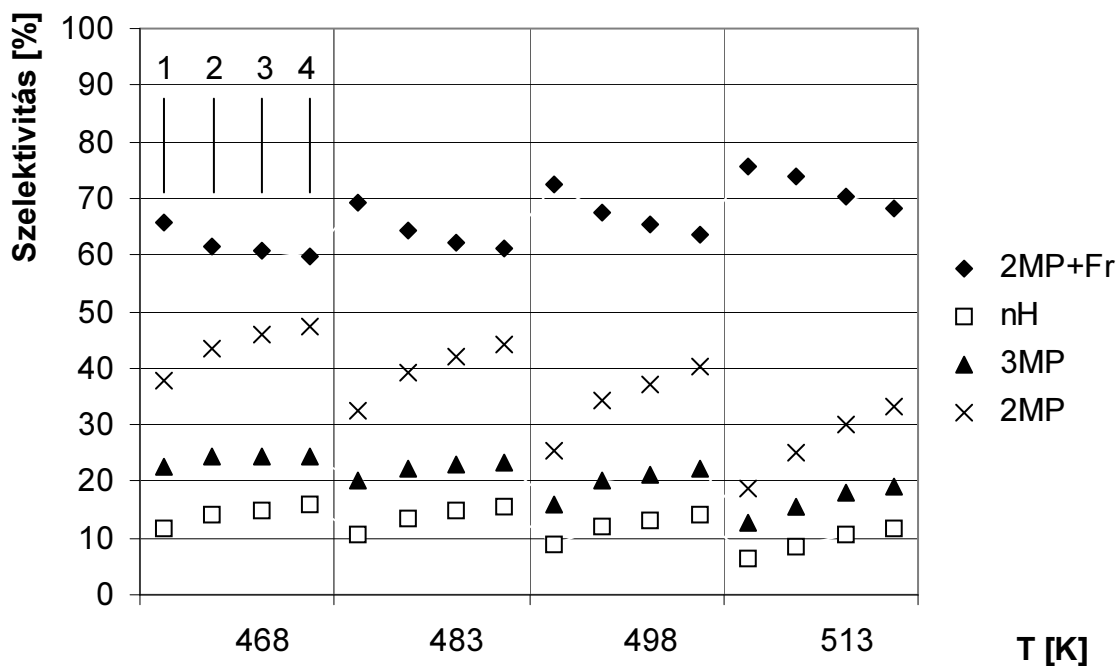
43. ábra: Ge nem-statisztikus (a) és egyenletes (b) eloszlása a ródium felületén.



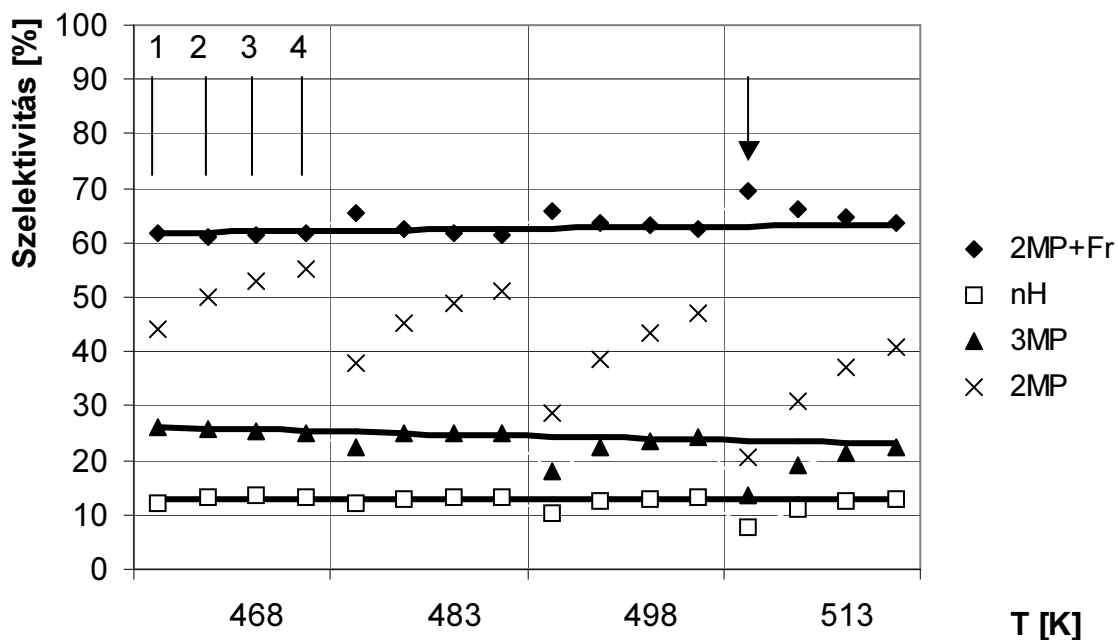
44. ábra: Az n-hexán, a 3-metilpentán, a 2-metilpentán és a 2-metilpentán+töredéktermékek szelektivitásának összehasonlítása 1RhAIP katalizátorra. Minden hőmérsékleten négy, növekvő hidrogénnyomásnál mért értéket tüntettem fel: 1. 120 Torr, 2. 240 Torr, 3. 360 Torr, 4. 480 Torr.



45. ábra: Az n-hexán, a 3-metilpentán, a 2-metilpentán és a 2-metilpentán+töredéktermékek szelektivitásának összehasonlítása 1RhAIB katalizátorra. Minden hőmérsékleten: 1. 120 Torr, 2. 240 Torr, 3. 360 Torr, 4. 480 Torr.



46. ábra: Az n-hexán, a 3-metilpentán, a 2-metilpentán és a 2-metilpentán+töredéktermékek szelektivitásának összehasonlítása 1RhAlGe2 katalizátorra. Minden hőmérsékleten négy, növekvő hidrogénnyomásnál mért értéket tüntettem fel: 1. 120 Torr, 2. 240 Torr, 3. 360 Torr, 4. 480 Torr.

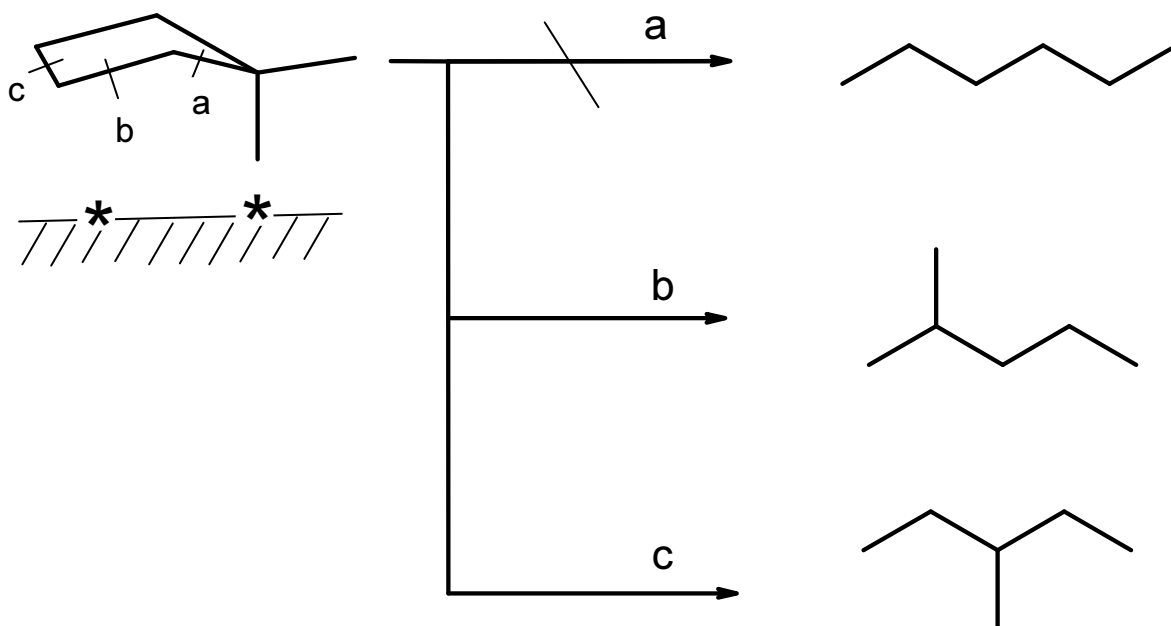


47. ábra: Az n-hexán, a 3-metilpentán, a 2-metilpentán és a 2-metilpentán+töredéktermékek szelektivitásának összehasonlítása 1RhAlGe1/2 katalizátorra. Minden hőmérsékleten: 1. 120 Torr, 2. 240 Torr, 3. 360 Torr, 4. 480 Torr.

Az itt bemutatásra került négy katalizátor viselkedése jól szemlélteti, hogy a metilciklopentán gyűrínyítésének mechanizmusában tapasztalt változást nagy valószínűséggel a kemisorpcióra alkalmas egybefüggő ródiumfelületek méretének módosulása okozza. E méretváltozás a kemisorpció geometriájának módosulásán keresztül fejtheti ki a hatását.

5.6 Szintézis: Az MCP gyűrűnyitásának mechanizmusa Rh katalizátorokon

A most felvázolandó mechanizmust – az extrém kis részecskéket ($d < 1,5$ nm) tartalmazó mintákat kivéve – az összes általam vizsgált katalizátorra érvényesnek gondoljuk.



48. ábra: Szelektív gyűrűnyitás a tercier szénatomon keresztüli lapszerű kemisorpció esetén

XPS és UPS vizsgálatok azt mutatták, hogy a reakció körülményei között a felület redukált, tehát katalitikus centrumként fémes Rh alakulatok valószínűsíthetők. Az irodalomban ismert kemisorpció geometriák két szélsőséges esete a felülethez képest lapszerű, illetve élszerű illeszkedést tételez fel. A két eset közötti választásunkat megkönnyíti az a tény, hogy korrelációt találtunk a C_6 -os és a C_5 -ös termékek eloszlása között (27. ábra). E mennyiségi összefüggés szerint egy "b" pozíciójú C–C kötésszakadás után az "a" és a "c" pozíciók hasadási valószínűsége megmarad. A "c" pozíció kedvezményezettségének mennyiségi megmaradása lapszerű illeszkedésnél könnyen, míg élszerű kemisorpció esetén nagyon nehezen képzelhető el. Ennek megfelelően gondolatmenetünkbe kiindulásként lapszerű kemisorpciót választottam. A 14. ábrán láthattuk, hogy a gyűrűnyitásnak nagy felületi hidrogénborítottság kedvez, tehát közttermékeként egy kevésbé

dehidrogénezett képződményt tételezünk fel. Kemisorpció centrumként a tercier szénatom szolgálhat, mivel itt a legkisebb a C–H kötési energiája (C(I)–H: 405 KJ/mol, C(II)–H: 390 KJ/mol, C(III)–H: 375 KJ/mol) [162]. A kemisorpciót követően a C₅-ös gyűrű a három lehetséges helyzetben – a reakció-körülményektől függetlenül – adott valószínűségekkel felszakad. Ez a valószínűség nem változik jelentősen a részecskemérettel ($D < 75 \%$), és az exponált felülettel sem. Paál és munkatársai szerint [28, 163] két fématom képezheti a gyűrűnyitás aktív centrumát: az egyik kemisorpció centrumként kölcsönhat a gyűrű tercier szénatomjával, míg a másik, a szomszédos fématom felnyitja a gyűrűt (48. ábra). Ezen elgondolás jól magyarázza a gyűrűnyításban tapasztalt szelektív jelleget (a gátoltságot a tercier szénatom szomszédságában). Amennyiben a felületen a hidrogén elérhető, megtörténhet a gyűrűnyitási termékek deszorpciója. Ellentétes esetben a [2MP]_S-ra deszorpció gátlást lép fel; az intermedier tovább dehidrogeneződik (~"0"-hidrogénrend). Az erősebb dehidrogeneződés következtében a molekula újabb C–C kötése hasad fel: az "a" pozíciójú szakadás nC₅ + C₁, a "b" pozíciójú szakadás iC₄ + C₂, és a "c" pozíciójú szakadás iC₅ + C₁ töredékeket eredményez. E töredékek deszorpciójával, mivel "b" és "c" valószínűsége közel megegyezik, az iC₄ mennyiségének közel azonosnak kellene lennie iC₅-ével. Ez nem áll fenn (lásd. 24. és 25. ábra), tehát a "b" szakadást követően újabb deszorpció gátlás lép fel. Az iC₄ + C₂ töredékek tovább hidrogenizálódnak, hasonlóan a 2MP hidrogenolízisében tapasztaltakkal. Ahhoz, hogy megértsük, miért is képes a két "b" pozíciójú szakadást követően keletkező iC₄ + C₂ könnyen szétesni, figyelembe kell venni az eddigiekből következő geometriai elhelyezkedést (49. ábra). Amennyiben a C₂-es csoport C–C kötése kölcsönhat a felülettel, az feszítetté válik, és elszakad. Az iC₄ két, metil csoport melletti szénatomja, az exponált ródium felülettől függetlenül, mindig a kemisorpció Rh atom melletti interatomos lyukak fölött helyezkedik el. Sachtler [164] ezeket "Freundlich" alakulatoknak nevezte, amelyek kötésszakadáshoz alkalmas disszociatív kemisorpciót tesznek lehetővé. Az általunk alkalmazott hőmérsékleti tartományban stabilis etilidin és metilidin speciesek keletkezhetnek ródium felületeken [165]. Ennek megfelelően az említett két szénatom kötést létesít a felülettel, és ezáltal leszakad az iC₄ jellegű csoportról. A többszörös hidrogenolízis során keletkező nagyszámú felületi C₁ speciesek részleges deszorpciója eredményezheti a töredékekben megfigyelt nagy metánszelektivitást.

Összefoglalva megállapíthatjuk, hogy a gyűrűnyitáshoz feltételezett lapszerű geometria, a felületi köztitermékek deszorpció gátlása és a Freundlich alakulatokhoz való kötődés megmagyarázza az MCP viszonylag "mély" hidrogenolízisét, továbbá a töredéktermékek eloszlásának érzéketlenségét a hidrogén mennyiségére.

Láttuk, hogy amint a diszperzitás értéke meghaladja a $\sim 75\%$ -t, a gyűrűnyitás mechanizmusa némileg megváltozik. A 03Rh katalizátorok esetén a ródium részecskék olyan kicsik ($d < 1\text{ nm}$), hogy az ideális lapszerű geometria valószínűleg már nem tud kialakulni (a C_5 -ös gyűrű síkja "eláll" a felülettől, nem párhuzamos vele), így a szelektivitások némileg módosulnak. Ezen elképzelést erősítik a germánium tartalmú mintákon észlelt különbségek is.

Összegzés, tézispontok

A tézispontok elé:

Elvégeztem 22 ródium katalizátor vizsgálatát az MCP átalakulásában, és az irodalmi adatokkal megegyezően a ródium felületeken elsődlegesen gyűrűnyitási - és töredéktermékek keletkeznek. Ezen kívül magas hőmérsékleten és alacsony hidrogénnyomáson benzol - továbbá magas hőmérsékleten és magas hidrogénnyomáson 1-MCP-én képződését észleltem.

A gyűrűnyitásnak erős *pozitív* -, míg a töredékek keletkezésének közel *nulla* hidrogénrendet figyeltem meg. A hőmérséklet emelése és a hidrogénnyomás csökkentése a C–C kötésszakadási reakciókat a többszörös hasadás irányába tolja el.

A reakciótermékek szelektivitása viszonylag széles konverzió-tartományban (2-30%) állandó. Ennek megfelelően a disszertációban tárgyalt változások függetlenek a konverzió értékétől.

Elvégeztem számos katalizátor fizikai és kémiai jellemzését XPS, UPS, TEM, TPR, H₂/O₂ titrálás, CO FTIR technikák alkalmazásával.

A dolgozatban részletezett vizsgálatok alapján a következő főbb megállapításokat tehetjük:

- 1) Ródium felületeken XPS technika alkalmazásával különböző szén- és oxigéntartalmú képződményeket azonosítottunk. Ellentétben más fémekkel (pl. Pt), hidrogénes kezelés hatására a felület nagymértékben megtisztítható a felületi szennyeződésektől.
- 2) A gyűrűnyitás és a töredéktermékek keletkezése kapcsolt reakció. Összefüggést találtam a 3MP/nH és az iC₅/nC₅ arányok között, amiből a gyűrűnyitás felületi intermedierjének lapszerű illeszkedésére következtettem.
- 3) Az általam vizsgált katalizátorokat az MCP konverziójában tapasztalt viselkedésük alapján két csoportba oszthatjuk:

a) kevésbé diszperz katalizátorok, D < 75 %

b) diszperz katalizátorok, D > 75 %

a) csoportnál:

- A C₅-ös gyűrű felnyílásának helyzete nem függ a reakciókörülményektől, és a pozíciók kedvezményezettségének sorrendje:

"a (nH)" < "b (2MP)" = "c (3MP)"

Azonban a felnyílást követően az egyes intermedierek deszorpciójának a valószínűsége erősen eltér: a $[2MP]_s$ a hőmérséklet növelésével és a felületi hidrogén koncentráció csökkenésével erős deszorpciós gátlást szenved. További dehidrogéneződési és hidrogenolitikus lépéseknek köszönhetően a felületi köztitermékekből töredékek keletkeznek. E folyamat eredményezi a 2MP/nH és 2MP/3MP arányokban tapasztalt csökkenést, amennyiben a reakciókörülmények az említettek szerint módosulnak.

- Az itt vázoltak függetlenek a katalizátorok diszperzitásától (a $D < 75\%$ tartományban), az előállításához használt kiindulási Rh sótól, továbbá a katalizátorok előkezelésétől.
- A hordozótól függően a nH szelektivitása 3-10 % között változott. Ezen felül, a hordozó hidrogén spillover folyamaton keresztül szerepet játszhat a C–C kötés hasítás mélységében. A felületen redukált hordozó (Ce^{3+}) nem befolyásolta a gyűrűnyitás mechanizmusát.

b) csoportnál:

- A gyűrűfelnyílást követően a felületi köztitermékek töredéktermékké való továbbalakulásának a valószínűsége közel azonos. Ennek megfelelően a 2MP/nH arány a reakció körülményektől függetlenül állandó.
- 4) A nagy diszperzitású ($D=80\%$) 1RhAIP minta diszperzitásának kismértékű csökkentése által az MCP gyűrűnyításának mechanizmusa megváltozik. A hatásmechanizmusban tapasztalt változások inaktív második fém (Ge) eltérő – egyenletes, illetve nem-statisztikus – felvitelével is kimutatható volt.
 - 5) Az MCP-ből keletkezett töredéktermékek eloszlását jól lehetett közelíteni a 2MP hidrogenolízisének termékeloszlásával. Közel tökéletes egyezést sikerült elérnünk, amennyiben súlyfaktorok segítségével a nH és a 3MP hidrogenolízisét is figyelembe vettük.
 - 6) A töredéktermékekben – a reakció körülményektől függetlenül – több mint 50 % metán, tehát "mély" hidrogenolízist tapasztaltunk. Meglepő módon az eloszlás viszonylagosan független a körülményektől. A gyűrűnyításhoz feltételezett lapszerű geometria, a köztes intermedierek deszorpciós gátlása és a Freundlich alakulatokhoz való kötődés megmagyarázza az MCP viszonylag "mély" hidrogenolízisét, továbbá a töredéktermékek eloszlásának érzéketlenségét a hidrogén mennyiségére.

Publikációk, előadások és konferencia poszterek listája

Megjelent cikkek

1. Teschner, D., and Paál, Z.: Ring opening of methylcyclopentane over Al_2O_3 and SiO_2 supported Rh catalysts, *React. Kinet. Catal. Lett.* **68**, (1999) 25.
2. Teschner, D., Matusek, K., and Paál, Z.: Ring opening of methylcyclopentane on alumina supported Rh catalysts of different metal loadings, *J. Catal.* **192**, (2000) 335.
3. Wild, U., Teschner, D., Schlögl, R., and Paál, Z.: Surface composition and possible rearrangement of dispersed Pt and Rh catalysts: Does the presence of carbon and oxygen contribute to different catalytic properties? *Catal. Lett.* **67**, (2000) 93.
4. Teschner, D., Oliviero, L., Duprez, D., and Paál, Z.: Hydrogenolysis pattern of hexane isomers on supported Rh catalysts, a comparison with that of methylcyclopentane, *Proceedings of XIIth International Congress on Catalysis*, (2000) Recent Reports, CD melléklet.

Elfogadott cikkek

1. Teschner, D., Paál, Z., and Duprez, D.: The effects of hydrogen pressure and temperature on the methylcyclopentane conversion on Rh catalysts, *Catal. Today*
2. Teschner, D., Wootsch, A., Röder, T., Matusek, K., and Paál, Z.: Ceria as a new support of noble metal catalysts for hydrocarbon reactions: chemisorption and catalytic studies, *Solid State Ionics*

Elküldött cikkek

1. Teschner, D., Duprez, D., and Paál, Z.: Reactivity of the hydrocarbon C–C bonds as a function of the reaction conditions in the conversion of alkanes and methylcyclopentane over Rh catalysts, *J. Mol. Cat.*

Konferencia részvétel

1. EuropaCat-IV, Rimini, 1999: Teschner, D., Paál, Z., and Duprez, D.: Ring opening of methylcyclopentane over supported Rh catalysts of different pretreatment (poszter No. pII-083).
2. 5th Pannonian International Symposium on Catalysis, Lengyelország, 2000: Teschner, D. and Paál, Z.: Skeletal reactions of C₆ hydrocarbons on Rh catalysts (poszter).
3. XIIth International Congress on Catalysis, Granada, 2000: Teschner, D., Oliviero, L., Duprez, D., and Paál, Z.: Hydrogenolysis pattern of hexane isomers on supported Rh catalysts, a comparison with that of methylcyclopentane (poszter No. 077).
4. XIVth International Symposium on the Reactivity of Solids, Budapest, 2000: Teschner, D., Wootsch, A., Matusek, K., Röder, T., and Paál, Z.: Ceria as a new support of noble metal catalysts for hydrocarbon reactions: chemisorption and catalytic studies (előadás).
5. 1st EFCATS School on Catalysis "New Trends in Catalysis Research and Application", Prága, 2001: Teschner, D.: Mechanism of methylcyclopentane ring opening on Rh catalysts (elfogadott előadás).

További előadások

1. Magyar Katalízis Napok '99, Szeged, 1999: Teschner, D. és Paál, Z.: Metilciklopentán gyűrűnyitási reakciója Rh katalizátorokon, hordozó-aktív fém kölcsönhatás.
2. Doktori Iskola, Mátraháza, 2000: Teschner D.: Metilciklopentán konverziója Rh katalizátorokon, korreláció egyszeres és többszörös hidrogenolízis között.
3. Szeminárium a Boston-i Northeastern egyetemen, 2000: Teschner, D., The mechanism of methylcyclopentane ring opening on Rh catalysts.
4. Szeminárium a Poitiers-i egyetemen, 2000: Teschner, D., The mechanism of methylcyclopentane ring opening on Rh catalysts.
5. Katalízis Munkabizottsági Ülés, Debrecen, 2000: Teschner, D.: Metilciklopentán gyűrűnyitási reakciója Rh katalizátorokon.

Irodalom

- 1 Haensel, V., *U.S. Patent* 2479109 (1949).
- 2 Haensel, V., *U.S. Patent* 2479110 (1949).
- 3 Zelinskii, N.D., Kazanskii, B.A., and Platé, A.F., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **66**, 1415 (1933).
- 4 Anderson, J.R., Baker, B.G., *Nature* **187**, 937 (1960).
- 5 Anderson, J.R., *Adv. Catalysis* **23**, 1 (1973).
- 6 Sinfelt, J.H., *Adv. Catalysis* **23**, 91 (1973).
- 7 Boudart, M., Ptak, L.D., *J. Catal.* **16**, 90 (1970).
- 8 Paál, Z., and Tétényi, P., *Nature* **267**, 234 (1977).
- 9 Anderson, J.R., Avery, N.R., *J. Catal.* **5**, 446 (1966).
- 10 Muller, J.M., Gault, F.G., *Proc. Int. Congr. Catal.*, 4th, Moszkva, No. 15 (1968).
- 11 Gault, F.G., *Adv. Catalysis* **30**, 1 (1981).
- 12 McKervery, M.A., Rooney, J.J., Samman, N.G., *J. Catal.* **30**, 330 (1973).
- 13 Barron, Y., Maire, G., Muller, J.M., and Gault, F.G., *J. Catal.* **5**, 428 (1966).
- 14 Maire, G., Plouidy, G., Prudhomme, J.C., and Gault, F.G., *J. Catal.* **4**, 556 (1965).
- 15 Liberman, A.L., *Kinetika i kataliz*, **5**, 128 (1964).
- 16 Paál, Z., and Tétényi, P., in "Catalysis Specialists Periodical Reports" (G. C. Bond and G. Webb, Eds.), Vol. 5, p. 80. The Chemical Society, London, 1982.
- 17 Paál, Z., and Tétényi, P., *React. Kinet. Catal. Lett.*, **7**, 39 (1977).
- 18 Paál, Z., Tétényi, P., Dobrovolszky, M., *React. Kinet. Catal. Lett.*, **37**, 163 (1988).
- 19 Leclercq, G., Leclercq, L., Maurel, R., *J. Catal.* **50**, 87 (1977).
- 20 Paál, Z., and Tétényi, P., *React. Kinet. Catal. Lett.*, **12**, 131 (1979).
- 21 Fogar, K., Anderson, J. R., *J. Catal.* **59**, 325 (1979).
- 22 Burch, R., and Paál, Z., *Appl. Catal.* **114**, 9 (1994).
- 23 Van Schaik, J.R.H., Dessing, R.P., and Ponec, V., *J. Catal.* **38**, 273 (1975).
- 24 Bond, G.C., *Heterogén Katalízis*, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, (1990).
- 25 Pálfi, S., Sárkány, A., Tétényi, P., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **77**, 177 (1981).
- 26 Sárkány, A., Matusek, K., Tétényi, P., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **73**, 1699 (1977).
- 27 Garin, F., Gault, F.G., *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 4466 (1975).
- 28 Paál, Z., *Adv. Catal.* **29**, 273 (1980).
- 29 Anderson, J.R., Shimoyama, Y., *Proc. Int. Congr. Catal.*, 5th, Miami, 695 (1973).
- 30 Anderson, J.R., Baker, B.G., in "Chemisorption and reactions on metallic films" (Anderson, J.R., Eds.), Academic Press, London, **2**, 63 (1971).
- 31 Garin, F., Gault, F.G., Maire, G., *Nouv. J. Chim.* **5**, 553 (1981).
- 32 Garin, F., Maire, G., Gault, F.G., *Nouv. J. Chim.* **5**, 563 (1981).
- 33 Coq, B., Figueras, F., *J. Mol. Catal.* **40**, 93 (1987).
- 34 Weisang, F., and Gault, F.G., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 519 (1979).
- 35 Sárkány, A., and Tétényi, P., *React. Kinet. Catal. Lett.* **9**, 315 (1978).
- 36 Coq, B., Bittar, A., and Figueras, F., *Appl. Catal.* **59**, 103 (1990).
- 37 Schepers, F.J., van Broekhoven, E. H., and Ponec, V., *J. Catal.* **96**, 82 (1985).
- 38 Miki, Y., Yamadaya, S., and Oba, M., *J. Catal.* **49**, 278 (1977).
- 39 Keller, V., Wehrer, P., Garin, F., Ducros, R., and Maire, G., *J. Catal.* **153**, 9 (1995).
- 40 Schepers, F.J., van Senden, J.G., van Broekhoven, E. H., and Ponec, V., *J. Catal.* **94**, 400 (1985).
- 41 Dees, M.J., Bol, M.H.B., and Ponec, V., *Appl. Catal.* **64**, 279 (1990).
- 42 Dossi, C., Psaro, R., Sordelli, L., Bellatreccia, M., and Zanoni, R., *J. Catal.* **159**, 435 (1996).
- 43 Siffert, S., Schmitt, J.-L., Sommer, J., and Garin, F., *J. Catal.* **184**, 19 (1999).

-
- 44 McCarthy, T. J., Lei, G.-D., and Sachtler, W. M. H., *J. Catal.* **159**, 90 (1996).
- 45 Moretti, G., and Sachtler, W.M.H., *J. Catal.* **116**, 350 (1989).
- 46 Bai, X., and Sachtler, W.M.H., *Catal. Lett.* **4**, 319 (1990).
- 47 Dossi, C., Psaro, R., Ugo, R., Zhang, Z.C., and Sachtler, W.M.H., *J. Catal.* **149**, 92 (1994).
- 48 Bai, X., and Sachtler, W.M.H., *J. Catal.* **129**, 121 (1991).
- 49 Homeyer, S.T., Karpinski, Z., and Sachtler, W.M.H., *J. Catal.* **123**, 60 (1990).
- 50 Bai, X., Zhang, Z., and Sachtler, W.M.H., *Appl. Catal.* **72**, 165 (1991).
- 51 Glassl, H., Hayek, K., and Kramer, R., *J. Catal.* **68**, 397 (1981).
- 52 Kramer, R., and Zuegg, H., *J. Catal.* **85**, 530 (1984). Kramer, R., and Zuegg, H., *J. Catal.* **85**, 530 (1984). Kramer, R., and Zuegg, H., *J. Catal.* **85**, 530 (1984).
- 53 Kramer, R., and Fischbacher, M., *J. Mol. Catal.* **51**, 247 (1989).
- 54 Hayek, K., Kramer, R., and Paál, Z., *Appl. Catal.* **162**, 1 (1997).
- 55 Paál, Z., *Cat. Today* **2**, 595 (1988).
- 56 Zimmer, H., and Paál, Z., *J. Mol. Catal.* **51**, 261 (1989).
- 57 Kane, A.F., Clarke, J.K.A., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **76**, 1640 (1980).
- 58 Finnlayson, O.E., Clarke, J.K.A., and Rooney, J.J., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **80**, 191 (1984).
- 59 Fülöp, E., Gnutzmann, V., Paál, Z., and Vogel, W., *Appl. Catal.* **66**, 319 (1990).
- 60 Kramer, R., and Zuegg, H., *J. Catal.* **80**, 446 (1983).
- 61 Hayek, K., *J. Mol. Catal.* **51**, 347 (1989).
- 62 Kramer, R., Fischbacher, M., and Gruber, H.L., *Appl. Catal.* **42**, 337 (1988).
- 63 Paál, Z., *J. Mol. Catal.* **94**, 225 (1994).
- 64 Anderson, J. B. F., Burch, R., and Cairns, J.A., *J. Catal.* **107**, 351 (1987).
- 65 Dauscher, A., Touroude, R., Maire, G., Kizling, J., and Boutonnet-Kizling, M., *J. Catal.* **143**, 155 (1993).
- 66 Alvarez, W.E., and Resasco, D.E., *J. Catal.* **164**, 467 (1996).
- 67 Vaarkamp, M., Dijkstra, P., van Grondelle, J., Miller, J.T., Modica, F.S., Koningsberger, D.C., van Santen R.A., *J.Catal.*, **151**, 330 (1995).
- 68 Clarke, J.K.A., Dempsey, R.J., Baird, T., and Rooney, J.J., *J.Catal.*, **126**, 370 (1990).
- 69 Zhuang, Y., and Frennet, A., *Appl. Catal.* **177**, 205 (1999).
- 70 Paál, Z., in "Hydrogen Effect in Catalysis" (Z. Paál, P. G. Menon, Eds.), p. 449. Dekker, New York, 1988.
- 71 Bond, G.C., Slaa, J. C., *J. Mol. Catal.*, **98**, 81 (1995).
- 72 Boudart, M., *Advan. Catal.*, **20**, 153 (1969).
- 73 Zaera, F., Godbey, D., and Somorjai, G. A., *J. Catal.* **101**, 73 (1986).
- 74 Dauscher, A., Garin, F., and Maire, G., *J. Catal.* **105**, 233 (1987).
- 75 Del Angel, G., Coq, B., Dutartre, R., and Figueras, F., *J. Catal.* **87**, 27 (1984).
- 76 Coq, B., Dutartre, R., Figueras, F., and Tazi, T., *J. Catal.* **122**, 438 (1990).
- 77 Anderson, J. B. F., and Burch, R., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **83**, 913 (1987).
- 78 Del Angel, G., Coq, B., Ferrat, G., and Figueras, F., *Surface Sci.* **156**, 943 (1985).
- 79 Fenoglio, R.J., Nunez, M.G., and Resasco, D.E., *J. Catal.* **121**, 77 (1990).
- 80 Gault, F.G., Amir-Ebrahimi, V., Garin, F., Parayre, P., and Weisang, F., *Bull. Soc. Chim. Belg.* **88** 475 (1979).
- 81 Van Senden, J.G., van Broekhoven, E. H., Wreesman, C.T.J., and Ponc, V., *J. Catal.* **87**, 468 (1984).
- 82 Sárkány, A., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **85**, 1523 (1989).
- 83 Paál, Z., and Tétényi, P., *Appl. Catal.* **1**, 9 (1981).
- 84 Koscielski, T., Karpinski, Z., and Paál, Z., *J. Catal.* **77**, 539 (1982).
- 85 Del Angel, G., Coq, B., and Figueras, F., *J. Catal.* **95**, 167 (1985).

-
- 86 O' Cinneide, A., and Gault, F.G., *J. Catal.* **37**, 311 (1975).
- 87 Passos, F.B., Aranda, D.A.G., and Schmal, M., *J. Catal.* **178**, 478 (1998).
- 88 Coq, B., and Figueras, F., *J. Catal.* **85**, 197 (1984).
- 89 Sexton, B.A., Hughes, A.E., and Foger, K., *J. Catal.* **88**, 466 (1984).
- 90 Barbier, J., in "Catalyst Deactivation 1987" (B. Delmon, G.F. Froment, Eds.),
- 91 Dumas, J.M., Géron, C., Hadrane, H., Marécot, P., and Barbier, J., *J. Mol. Catal.* **77**, 87 (1992).
- 92 Coq, B., Dutartre, R., Figueras, F., and Rouco, A., *J. Phys. Chem.* **93**, 4904 (1989).
- 93 Fenoglio, R. J., Nunez, G. M., and Resasco, D. E., *Appl. Catal.* **63**, 319 (1990).
- 94 Taylor, H.S., *Proc. Roy. Soc. A*, **108**, 105 (1925).
- 95 Spenadel, L., Boudart, M., *J. Phys. Chem.* **64**, 204 (1960).
- 96 Gruber, H.L., *J. Phys. Chem.* **66**, 48 (1962).
- 97 Benson, J.E., Boudart, M., *J. Catal.* **4**, 704 (1965).
- 98 Mitrofanova, A.N., Boronin, V.S., Poltorak, O.M., *Vestn. Mosk. Univ. Ser. II, Khim.* **5**, 40 (1966).
- 99 Dmitrienko, N.M., Boronin, V.S., Poltorak, O.M., *Vestn. Mosk. Univ. Ser. II, Khim.* **6**, 106 (1966).
- 100 Boudart, M., Aldag, A., Ptak, L.D. Benson, J.E., *J. Catal.* **11**, 35 (1968).
- 101 Corolleur, C., Corolleur, S., Gault, F.G., *J. Catal.* **24**, 385 (1972).
- 102 Yacaman, M.J., Romeu, D., Fuentes, S., and Dominguez, J.M., *J. Chim. Phys.* **78**, 861 (1981).
- 103 Rupprechter, G., Hayek, K., Hofmeister, H., *Vacuum*, **8-10**, 1035 (1995).
- 104 Rupprechter, G., Hayek, K., Hofmeister, H., *J. Catal.* **173**, 409 (1998).
- 105 Rupprechter, G., Seeber, G., Goller, H., Hayek, K., *J. Catal.* **186**, 201 (1999).
- 106 Yao, H.C., Japar, S., Shelef, M., *J. Catal.* **50**, 407 (1977).
- 107 Yao, H.C., Stepien, H.K., Gandhi, H.S., *J. Catal.* **61**, 547 (1980).
- 108 Duprez, D., Delehay, G., Abderrahim, H., Grimblot, J., *J. Chim. Phys.* **83**, 465 (1986).
- 109 Wong, C., McCabe, R.W., *J. Catal.* **119**, 47 (1989).
- 110 Wong, C., McCabe, R.W., *J. Catal.* **107**, 535 (1987).
- 111 Wang, T., Schmidt, L.D., *J. Catal.* **70**, 187 (1981).
- 112 Burkhardt, J., Schmidt, L.D., *J. Catal.* **116**, 240 (1989).
- 113 Lee, C., Schmidt, L.D., *J. Catal.* **101**, 123 (1986).
- 114 Belzunegui, J.P., Sanz, J., Rojo, J.M., *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 6749 (1992).
- 115 Vaarkamp, M., Modica, F.S., Miller, J.T., Koningsberger, D.C., *J. Catal.*, **144**, 611 (1993).
- 116 Vaarkamp, M., Miller, J.T., Modica, F.S., Koningsberger, *J. Catal.*, **163**, 294 (1996).
- 117 Kalakkad, D., Anderson, S. L., Logan, A. D., Peña, J., Braunschweig, E. J., Peden, C. H. F., and Datye, A. K., *J. Phys. Chem.* **97**, 1437 (1993).
- 118 Logan, A. D., Sharoudi, K.S., and Datye, A. K., *J. Phys. Chem.* **95**, 5568 (1991).
- 119 Gao, S., Schmidt, L.D., *J. Catal.* **115**, 356 (1989).
- 120 Schmidt, L.D., Krause, K.R., *Catal. Today* **12**, 269 (1992).
- 121 Tauster, S.J., Murrell, L.L., Fung, S.C., *U.S. Patent* 1576848 (1976).
- 122 Tauster, S.J., Fung, S.C., *J. Catal.* **55**, 29 (1978).
- 123 Anderson, J. B. F., and Burch, R., *Appl. Catal.* **28**, 255 (1986).
- 124 Resasco, D.E., Haller, G.L., *J. Catal.* **82**, 279 (1983).
- 125 Haerudin, H., Bertel, S., and Kramer, R., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **94**, 1481 (1989).
- 126 Pesty, F., Steinrück, H.P., Madey, T.E., *Surf. Sci.* **339**, 83 (1995).
- 127 Sanchez, M.J., Gazquez, J.L., *J. Catal.* **104**, 120 (1987).
- 128 Yao, H.C. Yu-Yao, Y.F., *J. Catal.* **86**, 254 (1984).

-
- 129 Bernal, S., Calvino, J.J., Cifredo, G.A., Rodriguez-Izquierdo, J.M., Perrichon, V., Laachir, A., *J. Catal.* **137**, 1 (1992).
- 130 Salasc, S., Perrichon, V., Primet, M., Chevrier, M., Mouaddib-Moral, N., *J. Catal.* **189**, 401 (2000).
- 131 Bernal, S., Calvino, J.J., Cauqui, M.A., Gatica, J.M., Larese, C., Pérez omil, J.A. Pintado, J.M., *Catal. Today* **50**, 175 (1999).
- 132 Trovarelli, A., *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **38(4)**, 439 (1996).
- 133 Rupprechter, G., Calvino, J.J., López-Cartez, C., Fuchs, M., Gatica, J.M., Pérez-Omil, J.A., Hayek, K., Bernal, S., *Stud. Surf. Sci. Catal*, **130**, 2021 (2000).
- 134 Bernal, S., Botana, F.J., Calvino, J.J., Cauqui, M.A., Cifredo, G.A., Jobacho, A., Pintado, J.M., Rodriguez-Izquierdo, J.M., *J. Phys.Chem.* **97**, 4118 (1993).
- 135 Kondarides, D.I., Verykios, X.E., *J. Catal.* **174**, 52 (1998).
- 136 Meriadeau, P., Dutel, J.F., Dufaux, M., Naccache, C., *Stud. Surf. Sci. Catal*, **11**, 95 (1985).
- 137 Tétényi, P., Gucci, L., and Paál, Z., *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **83**, 37 (1974).
- 138 Rodriguez, N.M., Kim, M.S., Baker, R.T.K., *J. Catal.* **144**, 93 (1993).
- 139 Park, C., Anderson, P.E., Chambers, A., Tan, C.D., Hidalgo, R., Rodriguez, N.M., *J. Phys.Chem. B.* **103**, 10572 (1999).
- 140 Bartholomew, C.H., Boudart, M., *J. Catal.* **25**, 173 (1972).
- 141 Moulder, J.F., Stickle, W.F., Sobol, P.E., Bomben, K.D., *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy* (Perkin-Elmer, Eden Prairie, MN, 1992)
- 142 Burkhardt, J., Schmidt, L.D., *J. Catal.* **115**, 356 (1989).
- 143 Tolia, A.A., Smiley, R.J., Delgass, W.N., Takoudis, C.G., Weaver, M.J., *J. Catal.* **150**, 56 (1994).
- 144 Wild, U., Pfänder, N., Schlögl, R., *Fresenius J. Anal. Chem.* **357**, 420 (1997).
- 145 Paál, Z., Schlögl, R., *Surf. Interface Anal.* **19**, 524 (1992).
- 146 Yang, A.C., Garland, C.W., *J. Phys. Chem.* **61**, 1504 (1957).
- 147 Solymosi F., Pásztor, M., *J. Phys. Chem.* **89**, 4789 (1985).
- 148 Martin, D., and Duprez, D., *Appl. Catal.* **131**, 297 (1995).
- 149 Guerrero-Ruiz, A., Bachiller-Baeza, B., Ferreira-Aparicio, P., and Rodríguez-Ramos, I., *J. Catal.* **171**, 374 (1997).
- 150 Vis, J. C., Van't Blik, H. F., Huizinga, T., Van Grondelle, J., and Prins, R., *J. Mol. Catal.* **25**, 367 (1984).
- 151 Peebles, H.C., White, J.M., *Surf. Sci.* **136**, 463 (1984).
- 152 Solymosi, F., Berkó, A., Tarnóczy, T.I., *J. Chem. Phys.* **87**, 6745 (1987).
- 153 Freyer, N., Pirug, G., Bonzel, H.P., *Surf. Sci.* **126**, 487 (1983).
- 154 Paál, Z., Schlögl, R., Ertl, G., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **88**, 1179 (1992).
- 155 Shyu, J.Z., Otto, K., *J. Catal.* **115**, 16 (1989).
- 156 Paál, Z., and Menon, P. G., *Catal. Rev. – Sci. Eng.* **25**, 223 (1983).
- 157 Davis, S. M., Zaera, F., and Somorjai, G. A., *J. Catal.* **85**, 206 (1984).
- 158 Paál, Z., *J. Catal.* **91**, 181 (1985).
- 159 Wootsch, A., and Paál, Z., *J.Catal.* **185**, 192 (1999).
- 160 Sárkány, A., *Catal. Today* **5**, 173 (1989).
- 161 Wootsch, A., Unpublished data
- 162 Kerr, J.A. *Chem. Rev.* **66**, 465 (1966).
- 163 Zimmer, H., Dobrovolszky, M., Tétényi, P., and Paál, Z., *J. Phys. Chem.* **90**, 4758 (1986).
- 164 Sachtler, W.M.H., *J. Mol. Catal.* **25**, 1 (1984).
- 165 Bent, B.E., PhD thesis, University of California, Berkeley, 1986., cited by Somorjai, G.A., Introduction to Surface Science and Catalysis, Wiley, Chichester, 1994.