



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM

VEGYÉSZMÉRNÖKI ÉS BIOMÉRNÖKI KAR

OLÁH GYÖRGY DOKTORI ISKOLA

Kétfémes katalizátorok készítése
IRÁNYÍTOTT FELÜLETI REAKCIÓVAL:
Ge-Rh és Sn-Rh fizikai-kémiai és katalitikus vizsgálata
(Doktori, Ph. D. értekezés)

Készítette: *Chamam Mounir*, okleveles vegyészmérnök

Témavezető: *Dr. Paál Zoltán*,

a kémiai tudomány doktora, egyetemi magántanár

Konzulens: *Dr. Wootsch Attila*, Ph.D, tudományos főmunkatárs



Magyar Tudományos Akadémia Izotópkutató Intézet,

Katalízis és Nyomjelzéstechnikai Osztály

BUDAPEST, 2007



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

BUDAPEST UNIVERSITY OF TECHNOLOGY AND ECONOMICS
FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY AND BIOTECHNOLOGY
GEORGE OLÁH DOCTORAL SCHOOL

**Preparation of bimetallic catalysts by
CONTROLLED SURFACE REACTION:
Physical-chemical and catalytic characterisation of Ge-Rh and Sn-Rh
(Ph.D. Thesis)**

By: *Mounir Chamam*, M.Sc. In chemical engineering

Scientific Supervisor: *Dr. Zoltán Paál*, D.Sc., Professor in chemistry

Scientific Consultant: *Dr. Attila Wootsch*, Ph.D.



Hungarian Academy of Sciences, Institute of Isotopes
Department of Catalysis and Tracer Studies

BUDAPEST, 2007

Köszönetnyilvánítás	iv
Összefoglaló	v
Abstract	vi
Résumé	vii
1. BEVEZETÉS	1
2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS	3
2.1. Testre szabott katalizátorok készítésének eljárásai	3
2.1.1. Kémiai gőzfázisú rétegleválasztás (Chemical Vapor Deposition, CVD)	3
2.1.2. Redox eljárások	3
2.1.2.1. Direkt redox eljárás	4
2.1.2.2. Redukció adszorbeált hidrogénnel	4
2.1.2.3. Katalitikus redukció	5
2.1.2.4. Nyomás alatti felvitel	5
2.1.2.5. Fémion-hordozó redox reakció	6
2.1.2.6. Összefoglalás	6
2.1.3. Kétfémes katalizátorok készítése szerves fémorganikus komplex ojtással	6
2.1.3.1. Egymást követő ojtás és hidrogenolízis	7
2.1.3.2. Szimultán ojtás és hidrogenolízis	8
2.1.3.3. A kétfémes részecskék felépítése	9
2.1.3.4. Fémorganikus ojtásával készített katalizátorok lehetséges használata	13
2.1.3.5. Összefoglalás	15
2.2. Fémekkel katalizált szénhidrogén-reakciók	16
2.2.1. Szénszám csökkenésével nem járó, izomerizációs reakciók	16
2.2.2. "Kötéseltolódás" (bond shift) mechanizmus szerinti átalakulás	17
2.2.3. C ₅ -gyűrűs izomerizáció	17
2.2.4. Szénhidrogének hidrogenolízise	18
2.2.5. A szénhidrogének reakciót befolyásoló paraméterek	19
2.3. A metilciklopentán konverziója fémeken	21
2.3.1. Egyfémes nemesfém katalizátorok	21
2.3.2. Egyfémes ródiom katalizátorok	22
2.3.3. Többfémes és ötvözet katalizátorok	25
2.3.4. Fémorganikus komplex ojtással készített katalizátorok	26
3. CÉLKITŰZÉSEK	27
4. KÍSÉRLETI RÉSZ	28
4.1. Katalizátorok készítése	28
4.1.1. A hordozó készítése	28
4.1.2. Egyfémes katalizátorok készítése	28
4.1.3. Kétfémes katalizátor készítése	29

4.1.3.1. Eljárás elve	29
4.1.3.2. Ojtási rendszer	29
4.1.3.3. A fémorganikus ojtás folyamata	30
4.2. Katalizátorok fizikai jellemzése	32
4.2.1. H ₂ adszorpció képesség mérése (H ₂ adsz.)	32
4.2.1.1. A mérőrendszer felépítése	33
4.2.1.2. Az eljárás menete	34
4.2.2. Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM)	34
4.2.2.1. Az eljárás elve	34
4.2.2.2. A berendezés sémája	35
4.2.2.3. Minta készítése	35
4.2.2.4. Részecske méret meghatározása	35
4.2.3. Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópiával vizsgált CO adszorpció	36
4.2.3.1. Az eljárás elve	36
4.2.3.2. A rendszer felépítése	37
4.2.3.3. A mérés folyamata	37
4.2.3.4. A spektrum értékelése	38
4.2.4. ¹¹⁹ Sn-Mössbauer spektroszkópia	40
4.2.4.1. Bevezetés	40
4.2.4.2. A berendezés képe	43
4.2.4.3. Mérés menete	43
4.3. Katalitikus mérések	44
4.3.1. Berendezés felépítése	44
4.3.2. A mérés leírása	45
4.3.3. A katalitikus mérések kiértékelése	46
4.3.3.1. Konverzió	47
4.3.3.2. Aktivitás, „turnover-frequency”	47
4.3.3.3. Szelektivitás1	47
4.3.3.3. Szelektivitás2	48
5. KATALIZÁTOROK VIZSGÁLATA ÉS AZ EREDMÉNYEK ÉRTÉKELÉSE	49
5.1. Bevezetés	49
5.2. Ródium katalizátorok modellezése	50
5.3. „Vakpróbák”	51
5.3.1. Fémorganikus Ge/Sn felvitele a hordozóra (Rh nélkül)	51
5.3.2. Ojtás Ge/Sn hozzáadás nélkül (Blank katalizátorok készítése)	51
5.4. A készített kétfémes katalizátorok	52
5.5. A Ge-Rh katalizátorok vizsgálata	54
5.5.1. Nagy diszperzitású katalizátor	54
5.5.1.1. Fizikai vizsgálatok	54
5.5.1.2. Katalitikus vizsgálatok	56
5.5.1.3. Következtetések, összefoglalás	63
5.5.2. Kis diszperzitású katalizátor	64
5.5.2.1. A katalizátor összetétele: H ₂ adszorpció és TEM	64
5.5.2.2. CO-FTIR	67
5.5.2.3. Katalitikus vizsgálatok	67

5.5.2.4. Következtetések	68
5.5.3. A Rh tartalom hatása	69
5.5.4. A Készítetett kétfémes Ge-Rh/Al ₂ O ₃ Katalizátorok összehasonlítása	70
5.5.4.1. Aktivitások	70
5.5.4.2. Szelektivitások	71
5.5.5. A készítési paraméterek hatása	72
5.5.5.1. A hidrogenolízis hőmérsékletének hatása	72
5.5.5.1.1. Fizikai vizsgálatok	72
5.5.5.1.2. Katalitikus vizsgálatok	75
5.5.5.2. Az ojtási gáz módosításának a hatása	76
5.5.5.2.1. Nagy diszperzitású katalizátor esetén	76
5.5.5.2.2. Kis diszperzitású katalizátor	79
5.6. Sn-Rh katalizátorok vizsgálata	81
5.6.1. Készített katalizátorok	81
5.6.2. A katalizátor összetétele: H ₂ adszorpció-és TEM mérés	81
5.6.3. ¹¹⁹ Sn-Mössbauer spektroszkópia vizsgálatok	83
5.6.4. CO-FTIR mérés	86
5.6.5. Katalitikus vizsgálatok	88
5.6.6. Rh-Sn katalizátorokon mért eredmények értékelése	89
6. ÖSSZEGZÉS, TÉZISPONTOK	93
HASZNÁLT IRODALOM	95
FÜGGELÉK: KÖZLEMÉNYEK, CIKKEK MÁSOLATA	

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Mindenek előtt köszönetemet szeretném kifejezni PÁÁL ZOLTÁN Professzor Úrnak a lelkiismeretes és hatásos témavezetésért, hasznos tanácsaiért, amelyek nagyban hozzájárultak a dolgozat összeállításához.

Szeretném megköszönni Dr. WOOTSCH ATTILA lelkiismeretes és barátságos témairányítását, illetve köszönöm támogatását, segítségét szakmai és mindennapi kérdésben.

Köszönöm Prof. CHARLES KAPPENSTEIN-NEK és Dr. LAURENCE PIRAULT-ROY-nak hogy befogadták az általuk vezetett egyetemi kutatócsoportba, valamint hatásos témavezetésüket, amellyel hozzájárultak a M.Sc diploma megszerzéséhez.

Szeretném megköszönni Prof. DANIEL DUPREZ-nek a Poitiers-i, Prof. Robert SCHLÖGL-nek és Dr. TESCHNER Detre-nek a Berlini tanulmányútban nyújtott segítséget.

Szeretném megköszönni Prof. TUNGLER ANTAL-nak, Dr. SZÉCHY GÁBOR-nak és WEIZER LÁSZLÓ-nak a kezdetben nyújtott segítséget.

Köszönöm Prof. LÁZÁR KÁROLY-nak az Sn-Rh/Al₂O₃ katalizátorok vizsgálatát ¹¹⁹Sn-Mössbauer spektroszkópia módszerével.

Köszönöm továbbá a T37241 számú OTKA, az 17182 számú MTA-CNRS és az MTA-FHI együttműködések valamint az Erasmus/Socrates csereprogram anyagi támogatását.

Utoljára, de nem utolsó sorban szeretném megköszönni az MTA Izotópkutató Intézet, a Poitiers Egyetem „laboratoire de Catalyse en Chimie Organique (L.A.C.C.O)”, a Berlini Fritz-Haber-Intézet és a BMGF Kémiai Technológiai Tanszék valamennyi dolgozójának támogatását és segítségét.

ÖSSZEFOGLALÓ

A vegyipar egyre precízebben készített, úgynevezett „testre szabott” (tailor-made) katalizátorokat igényel a tisztább és biztonságosabb termelés érdekében. A „fémorganikus ojtás” (organometallic grafting) módszerének segítségével sajátos fém-fém kölcsönhatást hozhatunk létre, az így készített katalizátorok különleges tulajdonságokat mutatnak szénhidrogének átalakulásában. Munkám során különböző diszperzitású 1 és 5% Rh tartalmú Al_2O_3 hordozós katalizátorokat módosítottam különböző mennyiségű (1/8-2 monoréteg) második fém (Ge, Sn) fémorganikus vegyületből történő felvitelével. A készített mintákat TEM, H_2 adszorpció, CO-FTIR illetve ^{19}Sn -Mössbauer spektroszkópia módszereivel, valamint metilciklopentán átalakulásában vizsgáltam. A készítés eljárásának „vak” hatását un. Blank (fémorganikus komplex hozzáadása nélkül készített) katalizátorok preparálása és jellemzése útján tanulmányoztam. A készítés körülményei közül az alkalmazott ojtási gáz (argon vagy hidrogén) illetve a hidrogenolízis hőmérsékletének hatását tanulmányoztam a kétfémes katalizátorok szerkezetére és katalitikus tulajdonságaikra.

A hordozóra nem volt második fém felvitel. A vak kezelés (Blank) a Rh részecskének 20-30% szinterelődést okozta (a H_2 adszorpciós képesség mérés alapján), amit TEM (részecskeméret növekedés) és CO-FTIR (spektrum alatti terület csökkenése) mérések is igazoltak. A második fém jelenléte megakadályozta ezt a szinterelődést. A készítési paraméterek módosításának vizsgálata során kimutattuk, hogy alacsony hidrogenolízis hőmérséklet esetén (473 K) a Ge felvitel a Rh felületére történik, míg magasabb hőmérsékleten (673 K) a Ge behatol a Rh részecskébe. Amennyiben a készítést Ar helyett H_2 jelenlétében végezzük, kis kétfémes részecskéket mutattunk ki (TEM), ami a Rh részecskék töredezésével magyarázható.

Amennyiben a módosító fém mennyisége kevés ($\leq 1/4$ monoréteg) és az eredeti Rh/ Al_2O_3 katalizátor diszperzitása nagy, $D \geq 65\%$ (H_2 adszorpció), a második fém felvitele szelektíven a nagy koordinációs helyekre (kis Miller-indexű lapokra) történik. Ha D értéke kisebb, akkor statisztikus felvitelt valószínűsíthetünk. A második fém szelektív felvitele növelte a katalizátor teljes aktivitását, és a gyűrűnyitási reakciókban mutatott szelektivitását. A Ge mennyiségének növelése (2 monoréteg hozzáadott mennyiségig) nem okozta az aktivitás jelentős csökkenését, míg az Sn esetén a módosító komponens mennyiségének növelése jelentősen csökkentette a katalitikus aktivitást. A módosító fém 1 monorétegnél nagyobb mennyiségű hozzáadása a Ge, illetve az Sn ródium részecskébe való bediffundálását, kétfémes részecskék létrejöttét eredményezte. A Ge-Rh katalizátorok esetén Rh_5Ge_3 (CO-FTIR, TEM), míg az Sn-Rh rendszerben Rh_2Sn és RhSn_4 (^{19}Sn -Mössbauer spektroszkópia) ötvözetek képződését valószínűsíthetjük. Bizonyítottuk, hogy az utóbbi vegyületek inaktívak a C-C kötés hasításában.

ABSTRACT

Chemical industry needs more precisely prepared, so-called „tailor-made” catalysts for cleaner and more secure production. Catalysts preparation using organometallic grafting method resulted in well defined metal-metal interaction, thus the prepared catalysts showed specific performances in transformations of hydrocarbons. During my thesis work, I modified (1 and 5 w%) Rh catalysts supported on alumina by addition of different amounts (1/8-2 monolayer) of second metal (Ge, Sn) by organometallic grafting reaction. The prepared samples were characterized by transmission electronic microscopy (TEM), H₂ chemisorption (H₂ ads.), infrared spectroscopy of CO adsorption (CO-FTIR) and ¹¹⁹Sn-Mössbauer spectroscopy. The catalytic performance was evaluated in transformation of methylcyclopentane (MCP). In order to verify the influence of the preparation procedure itself, I also prepared Blank samples (without addition of organometallic compound). Among the parameters of preparation, I studied the effect of the grafting gas (argon or hydrogen) used and the temperature of hydrogenolysis on the structure and catalytic performance of the bimetallic catalysts.

No deposition of the second metal took place on the support. Blank preparation caused about 20-30% sintering of Rh particles (H_{2,ads.}), that was also confirmed by TEM (decrease of the particle size) and CO-FTIR (decrease of spectral area of CO adsorption), respectively. The presence of the second metal hindered sintering. The changes in the preparation parameters showed that a low temperature of hydrogenolysis (473 K) brought about germanium deposition on the surface of Rh, while increase of temperature (673 K) led to a penetration of Ge into the Rh particles. When grafting was carried out under H₂ atmosphere, the formation of small bimetallic particles (TEM) was observed, which can be explained by fragmentation of the Rh particles.

If the amount of the second metal was low ($\leq 1/4$ monolayer) and the dispersion of monometallic catalyst is large ($D \geq 65\%$, H_{2,ads.}), the second metal was deposited selectively on high-coordination sites of Rh (low Miller-index). If the dispersion was smaller, statistical deposition was likely possible. The selective deposition of the second metal increased the catalytic activity and the selectivity towards ring-opening products of methylcyclopentane. Addition of Ge up to 2 monolayers did not cause a considerable decrease of the activity, on the other hand, adding tin (Sn), decreased the activity significantly. If the added amount of the second metal was more than one monolayer, migration of Ge or Sn into the Rh particles was observed, which led to the formation of bimetallic particles. Formation of Rh₅Ge₃ alloy (CO-FTIR, TEM) in the case of Ge-Rh and Rh₂Sn and RhSn₄ alloys (¹¹⁹Sn-Mössbauer spectroscopy) in the case of Sn-Rh catalysts can be suggested. We proved that these latter compounds are not active for the rupture of the C–C bond.

RÉSUMÉ

En vue d'assurer une production plus propre et plus sécurisée, la demande par l'industrie chimique des catalyseurs dite « sur mesure » (tailor-made) devient de plus en plus importante. La préparation par greffage organométallique résulte en une interaction métal-métal bien définie. Et présentent des performances spécifiques pour les réactions d'hydrogénation des hydrocarbures. Des catalyseurs Rh (1%, 5%) sur support alumine ont été modifiés par différentes quantités (1/8-2 monocouches) d'un second métal (Ge, Sn). Les échantillons ainsi préparés ont été caractérisés par microscopie électronique (TEM), par accessibilité métallique chimisorption d' H_2 ($H_{2,ads}$), par adsorption de CO (CO-FTIR) ainsi que par spectroscopie Mössbauer de ^{119}Sn . En outre, les performances de ces catalyseurs ont été évaluées par hydrogénation du méthylcyclopentane. Des échantillons greffés à blanc (sans ajout du modifiant, Blank) ont été également préparés afin de vérifier l'influence des conditions opératoires. Pour ce faire, nous avons procédé à la préparation des catalyseurs en modifiant quelques paramètres. Nous avons ainsi opté pour l'étude de l'effet du gaz (Ar, H_2) du greffage et celui de la température d'hydrogénation sur la structure du catalyseur bimétallique et sur sa performance catalytique.

Le dépôt du second métal sur le support n'a pas eu lieu. Le greffage à blanc a causé un frittage de l'ordre de 25%, mis en évidence respectivement par TEM (baisse de la taille de particule) et par CO-FTIR (diminution de la surface au dessous du spectre). La présence du second métal s'oppose au frittage. Une température d'hydrogénation douce (473 K) permet le dépôt du Ge à la surface du Rh tandis qu'une température plus élevée (673 K) conduit à une migration du germanium à l'intérieur des particules de Rh. L'ancrage sous H_2 , résulte en la formation des petites particules bimétallique (TEM), montrant ainsi le fractionnement des particules de rhodium.

Si la quantité du modifiant est faible ($\leq 1/4$ monocouche) et la dispersion du catalyseur initiale Rh/ Al_2O_3 est grande, $D \geq 65\%$ ($H_{2,ads}$), le modifiant se dépose sélective sur les sites de forte coordination du Rh. Si la valeur de la dispersion est faible, le dépôt est aléatoire. D'un autre côté, un dépôt sélectif du second métal, a permis d'augmenter l'activité du catalyseur ainsi que sa sélectivité vis à vis des réactions d'ouverture du cycle du méthylcyclopentane. L'emploi de 2 monocouches du Ge n'a pas causé une baisse considérable de l'activité. En revanche dans le cas de l'étain, l'activité a diminué d'une manière significative. Il est à noter en outre que pour un ajout de plus d'une monocouche, nous avons une migration du modifiant à l'intérieur du Rh conduisant à la formation des particules bimétallique. Au cours de ce travail, nous avons également montré qu'il y'a formation des alliages Rh_5Ge_3 (CO-FTIR, TEM) dans le cas des catalyseurs Ge-Rh et Rh_2Sn et $RhSn_4$ (spectroscopie Mössbauer de ^{119}Sn) dans le cas de Sn-Rh. Ces derniers composés seraient inactif au cours de la réaction de rupture de la liaison C-C.

1. BEVEZETÉS

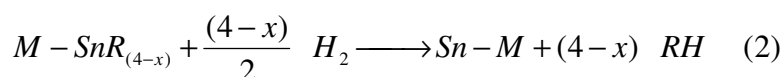
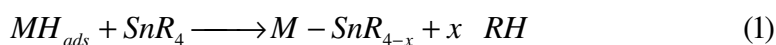
A modern vegyipar szárnyalása nagy részben a katalízisnek köszönhető. A gazdaságban a kőolajipar az egyik első pozíciót foglalja el. A kőolaj lepárlásával kapott benzín motorhajtóanyagként közvetlenül nem használható fel. Ehhez további feldolgozása szükséges, amit elsősorban reformálással végeznek. A reformálási egységekben kétfunkciós, fémes és savas centrumokat egyaránt tartalmazó katalizátorokat használnak. Közelítőleg három évtizede intenzív kutatómunka folyik az átmeneti fémek katalitikus tulajdonságainak és az általuk katalizált reakciók mechanizmusának megismerése céljából. Az alkének és alkinek hidrogénezése, az alkének izomerizációja, dimerizációja és hidrogenolízise, továbbá az alkánok dehidrogénezése, izomerizációja (váz-átrendeződése), hidrogenolízise és dehidrociklizációja mind-mind az átmenetifém-felületek által is katalizált szénhidrogén reakciónak minősülnek.

Ennek következtében, bár egy könyvtárnyi szabadalom, cikk és összefoglaló jelent meg e kutatómunka eredményeképpen, a fémek által katalizált szénhidrogén reakciók mechanizmusa még mindig kevésbé ismert. A kutatások folytatódnak, hiszen a szénhidrogének fémeken lejátszódó reakciói az ipari heterogén katalízis legnagyobb részét képezik.

A gyakorlatban, széles körben alkalmaznak kétfémes (esetleg többfémes) heterogén katalizátorokat. Második fém hozzáadása lényegesen módosítja az egyfémes katalizátor aktivitását, stabilitását és szelektivitását. Ugyanakkor a második fém szerepe és hatása nincsen teljesen tisztázva, beleértve főleg a fémek közti kölcsönhatásoknak (elektron szerkezetet módosító) és a második fém elhelyezkedésének (geometriai) hatását.

A többfémes katalizátorok előállítására több módszert dolgoztak ki [1]. Egyik lehetséges módszer irányított felületi kémiai reakció („controlled surface reactions”, CSR-s) alkalmazása. Ezen belül kiemelt helyet képvisel a szerves fémvegyületek ojtásával (organometallic grafting) felhasználásával történő katalizátor készítés.

1984-ben három kutatócsoport [2, 3, 4] egyidejűleg írt le egy új eljárást kétfémes katalizátorok készítésére: ón fémorganikus komplex (SnR_4) reakciót (ahol pl., R: CH_3 , C_2H_5 vagy C_4H_9) hordozós fém M/oxid felületével (ahol M = Pt, Rh, Ru vagy Ni). A reakció mechanizmusára a következőt javasolták [5, 6, 7]:



Doktori dolgozatomban Rh alapú kétfémes katalizátorok fémorganikus vegyületek felhasználásával történt módosítását és a kapott katalizátorok kémiai illetve fizikai módszerekkel történő jellemzését mutatom be.

Munkám során előbb egyfémes Rh, majd kétfémes (Ge-Rh és Sn-Rh) alumina hordozóra felvitt katalizátorokat készítettünk fémorganikus komplexek ojtásával. A katalizátorok szerkezetét a következő fizikai módszerekkel jellemeztük: H₂ adszorpciós képesség mérése, transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM), Fourier-transzformációs infravörös alkalmazásával vizsgált CO adszorpció (CO-FTIR) és az ón tartalmú minták esetén ¹¹⁹Sn-Mössbauer spektroszkópia. A készített katalizátorok katalitikus tulajdonságait metilciklopentán (MCP) hidrogén jelenlétében lejátszódó átalakulásának reakcióban vizsgáltam. Céлом, hogy a tesztreakciók eredménye és a katalizátorok szerkezeti tulajdonságai közötti korrelációt állapítsak meg, és meghatározzam a készítési körülmények hatását a kétfémes katalizátorok szerkezetére és katalitikus tulajdonságaira.

A dolgozatom három főrészből áll. Ezek: az irodalmi áttekintés, a kísérleti rész, a katalizátorok vizsgálata és a tesztreakció eredményeinek elemzése.

2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

A 20. század közepe óta számos kutatást végeztek kétfémes katalizátorokon. A második fém jelenléte gyökeresen megváltoztatja az egyfémes katalizátor aktivitását, szelektivitását és stabilitását. Ugyanakkor a változások sokszor kevésbé reprodukálhatóak és nagyon eltérnek a készítési módszer szerint. Pl. a kétfémes együtt-impregnálás, az együtt-lecsapás vagy az egymást követő impregnálás statisztikus fém eloszlást eredményez, ami nagyon heterogén kétfémes részecskék képződéséhez vezet [1]. Később, korszerűbb készítési módszereket alkalmaztak a kétfémes katalizátorok készítésre, az úgynevezett testre szabott katalizátorokat irányított felületi reakció technikával állítják elő.

Az irodalmi áttekintés első részében, a kétfémes katalizátorok készítésénél ismert különböző irányított felületi reakciókat mutatom be. Az általunk használt fémorganikus komplex ojtásának eljárást részletesen írom le. A második részben az ilyen katalizátorok lehetséges alkalmazási területét, mint pl. a ketonok, az alkohol és a nitrilek szelektív hidrogénezését illetve az alkánok szelektív hidrogenolízisét ismertetem. A dolgozatban az utóbbi reakciókkal rokon, metilciklopentán (MCP) átalakulásával foglalkoztunk.

2.1. Testre szabott katalizátorok készítésének eljárásai

2.1.1. Kémiai gőzfázisú rétegleválasztás (Chemical Vapor Deposition, CVD)

A CVD eljárásnál, a második fém prekursorát elpárologtatják, és az lecsapódik az alacsony hőmérsékleten tartott egyfémes katalizátor felületére. Több rétegű második fém felvitele is lehetséges. Néha az első fém teljesen elveszíti az aktivitását. A módszert főleg az elektronikai iparban többréteges anyagok készítésére használják (szerves fémes CVD, OMCVD) [8]. Általában azok a technológiák, amelyek egy rétegnél kevesebb felvitelt tesznek lehetővé, kedvezőbbek katalizátorok előállítására szempontjából.

2.1.2. Redox eljárások

A kétfémes katalizátorok készítése redox reakcióval Magyarországon már 1977 óta ismert. Nagy Ferenc akadémikus és munkatársai [9] módosított tömbi platinán adszorbeáltattak második fémet. Elektrokémiai tanulmányozás során meg tudták határozni egy fém adszorpcióját a tömbi platinán és kidolgoztak olyan eljárási körülményeket, amelyek lehetővé tették a második fém meghatározott fokú borítottóságát.

A felületi irányított redox reakciók lefutása Nernst-egyenlet által meghatározott termodinamikai szabályok szerint játszódik le:

$$O_x + ne^- \rightarrow Red$$

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln\left(\frac{a_{ox}}{a_{Red}}\right)$$

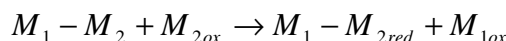
ahol, a_{ox} és a_{Red} az oxidált és a redukált fémek aktivitása

A redox pár potenciáljának összehasonlításából megtudhatjuk, hogy a redox reakció termodinamikailag kivitelezhető-e és lehetővé teszi-e az oxidált állapotú második fém leválasztását az előre oxidált első fém felületére.

A redukáló szer típusától függően ötféle lehetőség van:

2.1.2.1. Direkt redox eljárás

Ennél az eljárásnál, maga az első fém redukálja a második fém oxidált állapotát. A közvetlen redox eljárás a standard potenciálkülönbséget használja fel. Az előre redukált egyfémű katalizátort olyan oldatba helyezünk, amelyik a második fém prekursorát tartalmazza. Ha a második fém redox potenciálja nagyobb, mint az elsőé, akkor a második fém az első fém felületére redukálódik.



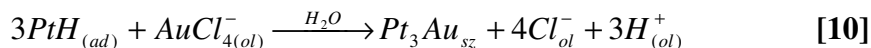
A redox reakció sztöchiometriája szerint lehet szabályozni a második fém koncentrációját. A hordozós katalizátor rendszerek előállításakor [10, 11, 12], fontos, hogy a redox potenciálok értéke olyan legyen, hogy az első fém és az oldat fémionja közötti közvetlen redox reakció játszódjon le a hordozó és a fémion közti reakció helyett. Az eljárás korlátozott, mivel nem lehet olyan második fémet felvinni, amelynek a redox potenciálja kisebb az első féménél. A módszer előnye viszont, hogy megfelelő potenciálok esetén a második fém szelektív leválasztása történik az alapfém felületére (dekoratívan a részecske kontúrra, a nagy Miller-indexű síkokra, stb....).

2.1.2.2. Redukció adszorbeált hidrogénnel

Fémion adszorpció és redukció adszorbeált hidrogénnel [9, 12]. Mivel a fémek többségének pozitív a kémiai potenciálja, sok második fém felvitele lehetséges az egyfémű katalizátor felületére ezzel a módszerrel. Másfelől a felvitelt korlátozza az adszorbeált redukáló-szer (hidrogén) mennyisége az alapkatalizátoron. Ha a redox potenciál engedi, a közvetlen redox eljárást felválthatja az adszorbeált hidrogénnel történő redukció. Az eljárással a második fém szelektív

felvitele lehetséges az első fém felületére. A módszer során nem kell attól tartani, hogy a közvetlen redox eljárás versenyez az adszorbeált hidrogénnel történő redukcióval, mivel a közvetlen redox eljárás kinetikusan nagyon lassú (kb. 100-szor lassabb).

Pl.:



Az adszorbeált hidrogénes redukció eljárása alkalmazható abban az esetben is, ha a fém részecske méret irányított növelését akarjuk elvégezni. Ebben az esetben a fémvegyületet olyan katalizátorra visszük fel, amely ugyanazt az alapfémet tartalmazza [13].

2.1.2.3. Katalitikus redukció

A különbség az előző és a katalitikus redukciós eljárás között, hogy az utóbbinál a redukció folyamatos H₂ áramban történik [14]. Ebben az esetben, az alapkatalizátor katalitikus tulajdonságai lehetővé teszik, hogy az ionredukció sebessége növekedjen. A módszer segítségével *Barbier* [12] a Cu dekoratív felvitelét mutatta ki az alacsony koordinációs számú Rh aktív helyekre, IR vizsgálatok segítségével. Ezzel eljárással jelentősebb mennyiségű második fém is felvihető, ellentétben az adszorbeált hidrogént alkalmazó eljárással [15]. A módszerrel sikerült nagy mennyiségű Re felvitele Pt felületre, ebben az esetben erős a fém/fém interakció tapasztaltak. A Pt-Re interakciót, a ciklopentán hidrogenolízis reakciójában mutatott szinergizmussal igazolták, amelynek szerepe jelentős a reformálásnál [14, 16, 17].

2.1.2.4. Nyomás alatti felvitel

Ez tulajdonképpen egy elektrokémiai eljárás, ami lehetővé teszi egy monorétegnél kisebb második fém felvitelét az alapfém felületére. Ilyen felvitel esetén kontrollálni kell a redox potenciált, ami gyakorlatilag könnyű egy tömbi fém vagy vezető hordozóra (pl. aktív szén) felvitt fém esetén [18]. Nem vezető hordozóra (Al₂O₃, SiO₂) felvitt alapfém esetén, a fém részecskék mikro-elektrodként viselkednek, amelyek potenciálja egy redox rendszerhez van kötve. Először be kell állítani a potenciált a kívánt értékre, úgyhogy változtatjuk az oxidált vagy a redukált anyagok relatív koncentrációját, vagy változtatjuk meglévő redox rendszert. *Barbier és csoportja* Fe nyomás alatti felvitelét vizsgáltak Pd/Al₂O₃ katalizátor felületére [19], és azt mutatták, hogy megnőtt a katalizátor aktivitása izoprén hidrogénezési reakcióban. Ez a hatás az ellentéte volt együtt-lecsapással vagy egymást-követő impregnálással készített katalizátorokéval.

Mindazonáltal, ezen eljárással készített katalizátorok gyakran nem stabilak, mert jelentős az atomok diffúziója a felületen vagy a fémen belül, ami megváltoztathatja a katalizátort. Ez utóbbi hátrányt Pt-Sn katalizátoron mutatták be, amikor Sn^{2+} -t találtak a Pt tömbi fázisban [18].

2.1.2.5. Fémion-hordozó redox reakció

A változó vegyértékű oxidhordozók, például a cérium-oxid, parciálisan redukálódhatnak egy redukciós közegben kezeléskor, ilyenkor a redukció könnyebben zajlik le, mivel azt az alapfém katalizálja. A hordozó felületén redukált aktív helyek segítik vizes oldatban a fémionok redukcióját.

Ez az eljárást fejlesztették ki Pt-Rh/ Al_2O_3 - CeO_2 utóégetési autó katalizátorok (three ways catalyst, TWC) készítésére. Rh^{3+} érintkezése Pt részecskékkel, kis redukált cérium-oxid szigetek jelenlétében, egy dekoratív Rh felvitelt eredményezett a Pt részecskék körül [20, 21]. Az ilyen eljárással készített katalizátorok nagyobb aktivitást mutattak a szénhidrogének oxidációjában, mint a koimpregnálással készített katalizátorok.

2.1.2.6. Összefoglalás

A redox eljárással készített kétfémes katalizátoroknál jellemző a két fém közötti erős kölcsönhatás. Számos fém pár készíthető, illetve az „inverz” rendszer is megoldható, pl. Cu-Ru katalizátor direkt oxidációval, Ru-Cu katalizátor pedig katalitikus redukció eljárással készíthető [11]. A két utóbbi katalizátor katalitikus tulajdonságai teljesen különbözőek, pedig a tömeg összetételük megegyezik. Hasonló módon, mint a korróziós reakciók esetén, a felületi redox reakciók az alapfém részecskék kitüntetett felületi helyein történnek. Számos reakció lehetséges oxidáció-redukció felhasználásával, mindazonáltal az eljárás hátránya, hogy függ a fémek kémiai potenciál értékétől.

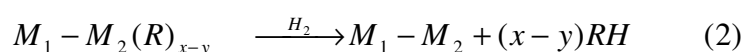
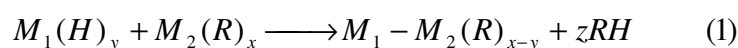
2.1.3. Kétfémes katalizátorok készítése szerves fémorganikus komplex ojtással

A redox eljárás korlátozott lehetőségei miatt, más eljárásokat is kifejlesztettek, mint pl. a fémorganikus komplex ojtást (grafting). A fémorganikus komplex ojtása független a fémek kémiai potenciál értékétől és megfelelő mennyiségű második fém felvitelét teszi lehetővé. Így a periódusos rendszer IIB, IVA, VIA elemeinek fémorganikus komplexei felvihetők VIII B nemesfémek katalizátorok felületére. A leggyakrabban oxid-hordozóra (alumínium-oxid, szilícium-oxid, zeolitok, cirkónium-oxid, stb.) felvitt egyfémes VIII B nemesfém katalizátorokat használnak alapkatalizátorként. A fémorganikus komplexek ojtathatók oxid felületeken (szilika, alumina, zeolitok, cirkónium, stb.), szénen (gyémánt, grafit, aktív-szén) vagy a fémeken [22]. Az ojtás nemesfémeken függ a fémorganikus komplex reaktivitásától a fémfelülettel ill. ennek a

fémfelületnek az állapotától. Ténylegesen, 1984 óta [2-4], különböző módon végrehajtható az ojtás. Az ojtás eljárás redukált formában [22, 23, 24, 25] lévő katalizátorokon különböző körülményeken végezhető:

1. az ojtás végrehajtható H₂ jelenlétében [6] vagy H₂ nélkül [23, 25],
2. az ojtás végrehajtható oxigén jelenlétében [6, 23],
3. az eljárás in-situ vagy ex-situ végezhető,

A reakció mechanizmusa a következő:



M₁: első fém; M₂: második fém; R: alkilgyök.

- (1) a fémorganikus komplex ojtása a fémre
- (2) az alkilgyök hidrogenolízise.

A két reakció, az ojtás és a hidrogenolízis játszódhatnak egymást követően vagy egymás mellett párhuzamosan.

2.1.3.1. Egymást követő ojtás és hidrogenolízis

A módszer során a rendszerbe bevitt H₂ mennyiségét az egyfémű felületén adszorbeált H₂ mennyisége határozza meg. Ennél az ojtásnál inert gázzal (N₂, Ar) visszük be a fémorganikus komplex vegyületet. Ez a vegyület reagál az egyfémű katalizátor felületén adszorbeált hidrogénnel, oldószer (benzol, hexán, heptán) jelenlétében [5, 6]. Az alkilgyök felvitele a hordozóra is lehetséges az alumina OH csoportja segítségével. Ennek elkerülésére:

1. kis fémorganikus komplex tartalmat,
2. kis kontaktidőt és
3. alacsony reakció hőmérsékletet kell alkalmazni.

A felvihető mennyiséget elméletileg az adszorbeált H₂ mennyisége korlátozza, tehát maximum egy monoréteg fémorganikus komplex ojtható. A kapott katalizátor felületéről a megmaradt alkilgyök egy második lépésben hidrogenolízissel távolítható el.

2.1.3.2. Szimultán ojtás és hidrogenolízis

A nem vagy előre redukált egyfémű katalizátort heptánban oldott fémorganikus komplex oldattal hozunk össze hidrogén jelenlétében statikus vagy dinamikus körülmények mellett. A katalizátort mossák, szárítják, és aztán redukálják [22, 26, 27, 28, 29, 30, 31].

Általában, hidrogén jelenlétében, a reakció a fémorganikus vegyület (MR_n , M: fém, R_n : alkilgyök) és az alapfém között több lépésben játszódik le. Ezek az M-R kötés hidrogenolízis kísérve egy RH (alkán) keletkezésével, aztán komplex stabil vagy metastabil intermedierek képződése a katalizátor felületén.

Az alkán illetve sok esetben alkén képződése több kutató csoport bizonyította be. Izumi és munkatársai [32] megfigyelték a metán eltűnését 373 és 573 K hőmérséklet között kétfémű katalizátor készítése során az $Se(CH_3)_2$ és Rh/ZrO_2 reakciójában ($Se/Rh=0,2$) hidrogén jelenlétében. Margitfalvi és munkatársai [33] $Sn(C_4H_9)_4$ és Pt/SiO_2 (Sn/Pt) fémorganikus komplex reakcióval hidrogén jelenlétében kétfémű katalizátort készítettek. A reakció során (benzol oldószerben), etán és nagyon kevés metán is keletkezett és $Pt[Sn(C_2H_5)_x]_z$ képződött a felületen. Candy és munkatársai [31] $Sn(C_4H_9)_4$ és M/SiO_2 (M: Ru, Rh vagy Ni) reakcióját vizsgálták hidrogénben. Az utóbbi reakció egy parciális ón-tetrabutil hidrogenolízishez vezet míg az alkilgyök egy részt fém komplexben marad. Ha $Sn/M < 1$, butil progresszív hidrogenolízise és butánná átalakulása a hőmérséklet függvénye.

Lesage és kutatótársai [34] hasonló eredményeket kaptak egy Ni/SiO_2 katalizátort $Sn(C_4H_9)$ fémorganikus komplexszel ojtva, ahol egy állandó bután mennyiség képződik a Sn/Ni_s arány és a hőmérséklet függvényében. Egyforma reakcióidő esetén, a hidrogenolízis teljesebb kis-méretű fémorganikus komplex prekursorok esetén. A hidrogenolízis nem volt teljes alacsony hőmérsékleten, mivel az infravörös spektroszkópiás vizsgálatok során sávok jelentek meg a $\nu_{(CH_3)}=2960; 2878$ és $\nu_{(CH_2)}= 2928, 2862$ cm^{-1} hullámszámoknál, amelyek az $M-R_x$ vegyületek jelenlétére mutatnak.

Ha az ojtás atmoszférikus nyomáson és a katalizátor felületén előre adszorbeált hidrogén segítségével történik, a többszörös ojtás kevésbé valószínű, mert mindegyik felületi fématomot egy darab hidrogén atom foglal el. Ez az eljárás az alapfém szelektív mérgezésére vezet a módosító fémmel. Általában a szimultán reakciók esetén a kinyert katalizátor inkább mentes az alkil csoportoktól, mint amikor a két reakció el van választva. Az ojtás szelektíven az első fém felületére megy végbe, egy monorétegnél kisebb fémorganikus komplex mennyiségek alkalmazása esetén.

2.1.3.3. A kétfémes részecskék felépítése

A fém katalizátorral katalizált kémiai reakciók két csoportba osztható, az egy atomra adekvát „a szerkezetre nem érzékeny” és felületi atomok halmazára adekvát a „szerkezetérzékeny” reakciók [35].

A hordozós fém katalizátorok tervezésének kulcsfaktora, hogy ismert legyen a reakció-mechanizmusa és a különböző aktív helyek szerepe egy adott katalitikus reakció lépéseiben. Az egy-funkciós, egyfémes hordozós katalizátorok teljesítménye a részecske méretével, a fém diszperzitásával, a fém nano-kluszter teljes morfológiájával, a fém/hordozó kölcsönhatás jellegével, és a fém elektron-tulajdonságaival függ össze. Két-funkciós katalizátorok esetén, az előzőkhöz hozzájön még a fémes és savas helyek gyakorisága, valamint sav erőssége és típusa.

A kétfémes katalizátorok esetén egyéb tulajdonságok, mint a felület összetétele és az egyik fém komponens potenciál stabilitása ionos állapotban a katalizátorok teljesítményének legkritikusabb meghatározói. A modern módszerek kombinációja lehetővé teszi a hordozós fém aktívhelyek és a reakció intermedierei vizsgálatát. A kvantumkémiai számítások segítenek megérteni azokat a kémiai kölcsönhatásokat, amelyek meghatározzák a katalizátor szerkezetét és teljesítményét.

Bond és munkatársai [36] a következőképpen osztályozták a kétfémes, illetve módosított hordozós katalizátorokat:

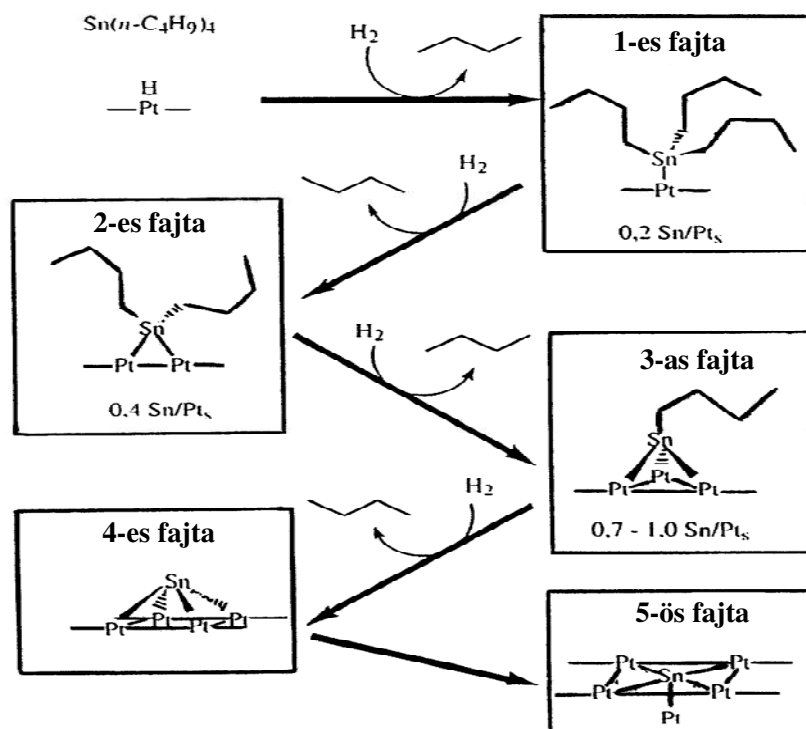
- i. Kétfémes vagyis ötvözet típusú részecskék képződése két elemből lényeges vagy teljes elegyedéskor (pl. Pt-Sn).
- ii. Kétfémes tömb képződése két fémből, amelyek nem elegyednek korlátlanul.
- iii. Egy harmadik komponens bevitelével, ami nulla vegyérték állapotúvá redukálható és kapcsolatba lép a fém részecskével (Pt-MoO₃/SiO₂, Ru-TiO₂/SiO₂ [37, 38]. Az a javaslat hogy ezeken a katalizátorokon a kölcsönhatások típusa hasonlít a fém és a hordozó között fellépő erős kölcsönhatásokra „ Strong Metal Support Interaction, SMSI”
- iv. Harmadik komponens hozzáadása, ami főleg a hordozóval lép kölcsönhatásban. Ezen az úton vagy a fém/hordozó kölcsönhatás módosul vagy a hordozós fém nano-tömbi elektronsűrűsége változik (pl. Sn-Pt)
- v. Más anyagok hozzáadása (pl. elektronegatív típusú anyagok, amelyek hatása lehet szelektív vagy nem-szelektív ideiglenes mérég [39].

Különbféle anyagok képződnek felületi fémorganikus kémiával a fémeken a készítési eljárás függvényében [30].

- i. Kétfémes részecskék fémorganikus fragmentummal $M_1-[M_2R_x]_y$ beborítva.
- ii. Adatommal borított részecskék $M_1-[M_2]_y$
- iii. Előre definiált összetételű részecskék.

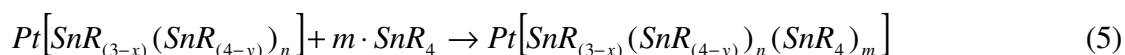
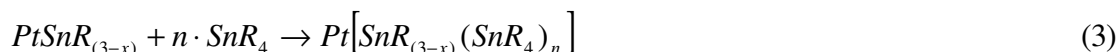
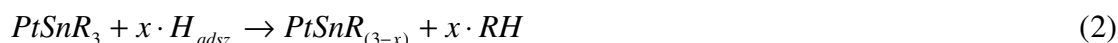
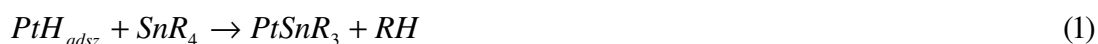
A mérési feltételek és az alkalmazott fémek függvényében, a különböző szerkezeteknek az $M_1[M_2R_x]_y$ formula szerint (**2.1. ábra**), öt lehetséges fajtája lehetséges [40]:

1. Ha $x \geq 1$ és $0,5 < y < 1$ és relatív alacsony a reakció hőmérséklete, szerves fragmentumok maradnak a fém felületén (1-3 fajták **2.1. ábra**). Ezek a fémorganikus gyökök hasonló hatásúak, mint ugyanazok a gyökök a molekuláris kémiában, vagyis a kemo-, regio- vagy sztereo-szelektivitást kontrollálhatják a reakciókat.
2. Ha $x=0$, y kicsi (teljesen alkilgyök mentes minták), $T=573$ K hőmérsékleten, a második fém atomjai meghatározott felületi helyekre kapcsolódnak, amelyek megfelelnek a legerősebb hidrogenolizáló helyeknek a felületi fémorganikus komplex esetében (4 fajta **2.1. ábra**). Vannak olyan adatomok is, amelyek szelektív mérgeként szerepelnek.
3. Ha $x=0$, y kicsi (teljesen alkilgyök mentes minták), $T=773$ K hőmérsékleten, a második fém atomjai a fémrétegen vannak, és az első fém atomjait izolálják. Ezek a katalizátorok egy aktív hely izolálási hatást képeznek (5 fajta **2.1. ábra**).



2.1.ábra. $\text{Pt}-[\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_x]_y$ kétfémes fajták szerkezete [40].

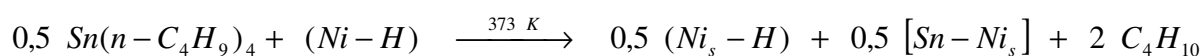
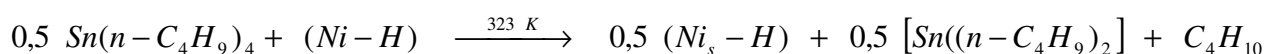
Margitfalvi és munkatársai [6] azt figyelték meg, hogy Pt/SiO₂ katalizátoron és Sn/Pt_s=3 mellett, több réteg képződik a következő reakciók során:



Az (1) és a (2) reakció egy telített és egy telítetlen primer komplex. Az utóbbiak hidrogén felesleg jelenlétében reagálnak fémorganikus komplexszel és további fémorganikus rétegeket képeznek, így többszörös réteg keletkezik. Ilyen jelenséget Candy és munkatársai [22] is találtak ón-tetrabutillal módosított Rh katalizátor esetében.

Rh/Al₂O₃ esetén, Ferretti [41] azt mutatta ki, hogy a teljes hidrogenolízis kevés ojtott Sn mellett (0<Sn/Rhs<0,3) míg parciális hidrogenolízis nagyobb Sn tartalom esetén (0,3<Sn/Rhs<0,8) van.

Ni-Sn/SiO₂ katalizátor esetén, Lesage [34] kimutatta a hidrogenolízis hőmérsékletének jelentőségét. Az utóbbi paraméter változtatásával be lehetett állítani az Sn felületén megmaradt alkilgyök mennyiségét.

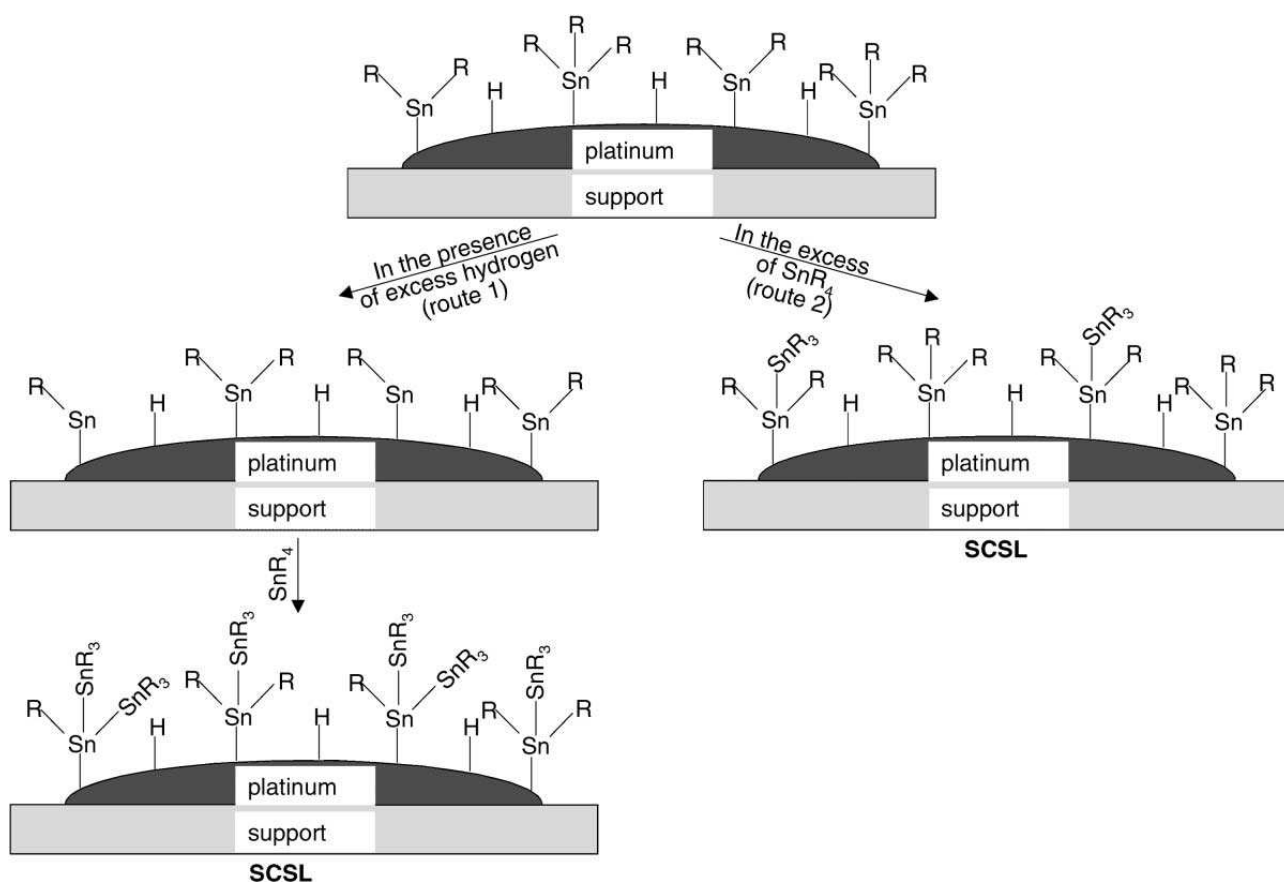


A szimultán reakció használatának hátránya a nehezen kontrollálható speciális kétfémes szerkezetek képződése [23] (2.2. ábra):

A feleslegben levő hidrogén adszorbeálódhat a második fém felületén is, ami újabb adszorpciós helyeket alakít ki a szervesfém prekursorok számára, és így „fémszál” képződhet a második fémből az első fém felületén.

H₂ hiány, vagyis fémorganikus komplex felesleg ugyanarra a típusú anyagra vezet, mint a H₂ többlet esetén (2.2. ábra) [23]. A szimultán reakcióval végzett eljárás így kedvező lehet néhány reakció aktivitására és szelektivitására, mivel a módszer lehetővé teszi jelentős mennyiségű

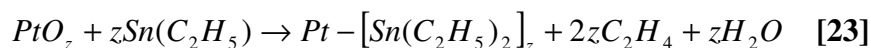
második fém felvitelét az első fém felületére. Ellenben olyan részecskék kialakulásához vezet, amelyeknek különbözik a szerves fémtartalmuk, illetve nehezen reprodukálhatók.



SCSL: Surface Complex in the Second Layer, $Pt-\{SnR_{(4-x)}-(SnR_4)_n\}$

2.2. ábra: A felületi komplex (SCSL) képződése a második rétegben a katalitikus felületen [23].

Ojtáskor, ha oxigén, vagy oxidált állapotú fém is jelen van a rendszerben, a fémorganikus komplex fokozatosan redukálja az oxidált állapotú egyfémű katalizátort [23]. A feltételezett reakció a következő:



Az etilén képződése bizonyítéknak tekinthető az oxidált állapotú illetve oxigén réteggel borított katalizátor jelenlétére. Ez az eljárás lehetővé teszi egy jelentős Sn mennyiség felvitelét. Az oxigénatom, ami már jelen van a platina felületén, vándorolni tud a már ojtott ón atomokra. Ekkor új helyek képződnek az ón-tetrabutil ojtása számára. Ezt az eljárást ezért egy $Sn_{\text{ojtott}} / Pt_{\text{felület}} \geq 1$ hányad előállítására fejlesztették ki. Az $Sn_{\text{ojtott}} / Pt_{\text{felület}} \geq 1$ hányad növelése megnövelte a

katalizátorok aktivitását és szelektivitását a kroton-aldehid és a kroton-alkohol hidrogénezésének reakciójában, az optimum érték 1,6 és 1,8 között volt.

2.1.3.4. Fémorganikus ojtásával készített katalizátorok lehetséges használata

Számos katalizátort készítettek fémorganikus komplex eljárással, szelektív hidrogénezés és különböző hidrogénezési reakciókban (**2.1. táblázat**).

- Ezek az új katalitikus anyagok nagy szelektivitások mutatták a következő alkalmazásokban:
- Telítetlen α - β aldehidek illetve telítetlen ketonok hidrogénezése telítetlen alkoholokká [**42, 43**]
- Nitrobenzol hidrogénezése anilinné [**44**]
- CO oxidáció [**45**]
- Észter hidrogénezése alkohollá [**48**]
- Halogénezett szénhidrogének dehalogénezése [**46**]
- Nitrilek hidrogénezése [**41**]
- Kozmetikai anyagok készítése [**47**]
- Új gyógyszerek szintézise [**48**]
- Az alkánok átalakulási reakciói [**49, 53, 54**].

Alapfém	Fémorganikus komplex	Hordozó	Körülmények	w%, M ₂ /M ₁	Alkilgyök*	Katalitikus reakció	Irodalom
	Sn(C ₄ H ₉) ₄	SiO ₂	420 K, heptán		√	Nitro-benzol hidrogénezés;	[49]
	Sn(C ₄ H ₉) ₄	SiO ₂	370 K, 24 h, heptán	0-1,7	-	Etil-acetát hidrogenolízis;	[31]
	Ge(C ₄ H ₉) ₄	Al ₂ O ₃	343 K, 6 h, heptán	0-2	-	MCP hidrogenolízis	[25]
	Se(CH ₃) ₂	ZrO ₂	373 K, 30 min, nincs	0,01-0,17	√	Etilén hydroformolezés;	[32]
	M ₂ (C ₄ H ₉) ₄ , Sn, Pb, Ge	SiO ₂	373 K, 1 h, heptán	0,1-1,07	-	Citrál hidrogénezés.	[47]
Rh	M ₂ (C ₄ H ₉) ₄ , Sn, Pb, Ge, Al, Zn.	Al ₂ O ₃	363 K, 4 h, heptán	0,09-0,31	-	Alkán konverzió	[50]
	Sn(C ₂ H ₅) ₄ , Sn(CH ₃) ₄	Al ₂ O ₃	323 K, benzol	0-0,056	√	Etil-piruvat hidrogénezés	[51]
	Sn(C ₂ H ₅) ₄	Al ₂ O ₃	323 K, benzol	0,12-0,25	-	MCP dehidrogénezés	[33, 50]
	M ₂ (C ₄ H ₉) ₄ , Sn, Pb, Ge, Ga, Zn.	Al ₂ O ₃	363 K, 4 h, heptán	0,09-0,31	-	Alkánok konverziója	[48, 52]
	Ga(OEt) ₃	Al ₂ O ₃	-		-	Citrál hidrogénezés	[7]
Pt	Ge(C ₄ H ₉) ₄	Al ₂ O ₃	363 K, 6 h, heptán	0,03-0,08	-	Hexán, benzol, ciklohexán	[53]
	M ₂ (C ₄ H ₉) ₄ , Sn, Pb, Ge, Al, Zn	Al ₂ O ₃	363 K, 4 h, heptán	0,09-0,31	-	Alkánok konverziója	[54]
Ru	Sn(C ₄ H ₉) ₄	SiO ₂	370 K, 24 h, heptán	0-1,7	-	Etil-acetát hidrogenolízis	[55]
	Pb(C ₂ H ₅) ₄	Al ₂ O ₃	300 K	3,1-13	√	Akronitril hidrogénezés	[56]
Ni	Sn(C ₄ H ₉) ₄	SiO ₂	370 K, 24 h, heptán	0-1,7	√	Etil-acetát hidrogenolízis	[57]
Pd	M ₂ (C ₄ H ₉) _x , Sn, Pb, Sb.	Al ₂ O ₃	363 K, heptán		-	Izoprén dehidrogénezés	[58]

* (√): van-, (-): nincs, alkilgyök a katalizátor felületén

2.1. táblázat: fémorganikus komplex felhasználásával készített kétfémes katalizátorok néhány felhasználási területe

2.1.3.5. Összefoglalás

Ebben a fejezetben ismertettük a kétfémes katalizátorok fémorganikus vegyület felhasználásával történő előállításának módszereit. A **2.1. táblázat**ban bemutatott példák is mutatják az ilyen katalizátorok kiemelkedő teljesítményét katalitikus reakciókba. A katalizátorok különleges viselkedését a következő hatásokkal magyarázzák:

Geometria hatás

Az eredmények alapján úgy látszik hogy, ha a módosító fémet felületi fémorganikus kémiával visszük be, akkor az kedvezően helyezkednek el az első fém felületi helyeire. Az irodalomban, az ilyen kitüntetett felületi helyek azonosítása sok ellenmondást mutat, sőt néhány szerző statisztikus felvitelt javasol. A kis koordinációs helyek szelektív borítását írják le a Pb felvitele esetén [59]. A különböző kutató csoportok által vezetett munkák a Ge és az Sn különböző felvitelét írják le az első fém aktív helyeire: kis koordinációs helyeken [60], a lapokon [59] illetve statisztikus felvitel [60]. Egyes aktívhelyek kedvező mérgeződése tehát a szelektivitás irányításához vezet szerkezetére érzékeny reakciók esetén, amelyet a vizsgált reakciókra kedvező aktívhelyek izolálása okoz.

Amikor a katalizátor redukcióját $T < 473$ K hőmérsékleten végezték, a katalizátor aktív formája tartalmazhat fémorganikus komplex gyököket [22]. Az alkilgyök jelenléte sztérikus hatást fejthet ki, a szubsztrátum kedvező megközelítésére. Például a citrál hidrogénezésekor, a karbonil csoport kevésbé térigényes mint a $C=C$ kettős kötés. Ezt a sztérikus hatást felhasználták az acetofenon hidrogénezésekor [61] A $Rh[Sn(CH_3)_x(Mentil)_y]_z/SiO_2$, képletű katalizátoroknak az aktivitása nagyobb, mint a Rh aktivitása.

Elektronikus hatás

Gyakran azt javasolták, hogy az Sn aktiváló hatása a karbonil csoportra Lewis sav karakternek köszönhető. Ráadásul ismert, hogy az Sn csökkenti a VIII csoport fémek hidrogénizáló tulajdonságait, az elektropozitivitásának köszönhetően. Ge esetén, az elektronvonzás hatása nyilvánul meg a Pt-Ge katalizátorok esetén [62, 63], különösen amikor a redukálási hőmérséklet nagyobb 773 K-nél.

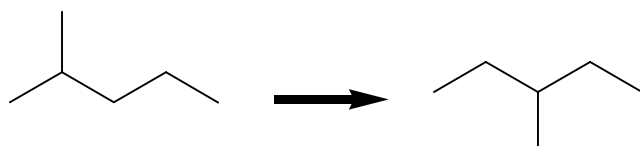
Végül, ha a második-fém tartalom nagy, nem zárható ki egy ötvözet hatás, ami felelős a katalitikus teljesítmény növeléséért.

2.2. Fémekkel katalizált szénhidrogén-reakciók

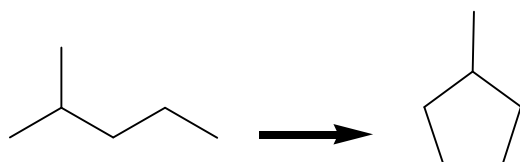
2.2.1. Szénszám csökkenésével nem járó, izomerizációs reakciók

Mind elméleti, mind pedig ipari szempontból a heterogén katalitikus reakciók egy fontos csoportját jelentik szénhidrogének fémeken történő reakciói. A főbb szénszám csökkenésével nem járó reakciók a következőképpen adhatók meg:

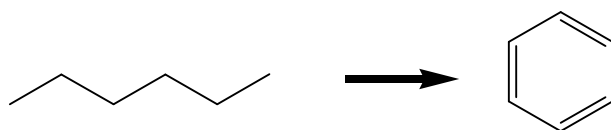
alkánok izomerizációja, pl.



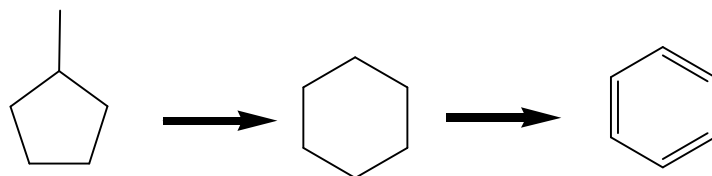
alkánok C₅-gyűrűzárása, pl.



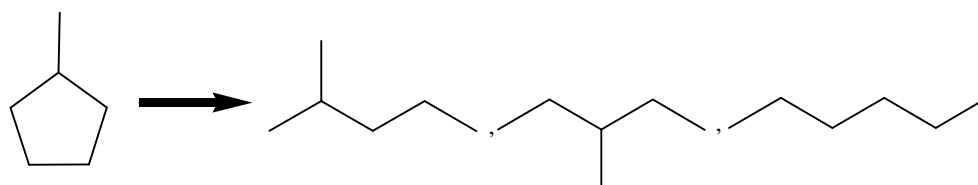
alkánok dehidrociklizációja, pl.



szubsztituált cikloalkánok gyűrűbővülése és aromatiszációja, pl.



cikloalkánok gyűrűfelnyílása, pl.



A fémeken lejátszódó izomerizációs reakciók mechanizmusáról sokféle elképzelés létezik, amelyeket két vázátrendezési csoportban mutatunk be.

2.2.2. "Kötéseltolódás" (bond shift) mechanizmus szerinti átalakulás

A reakció a szénváz szerkezetétől függetlenül, bármely, legalább négy szénatomot tartalmazó szénhidrogén esetén lejátszódhat. Az átalakulás egy C–C kötés a szomszédos szénatomra történő eltolódását jelenti. Az egyik izomerizációs reakció lefutásának értelmezésére javasolt elképzelés sokszor nem alkalmazható egy másik reakció leírására, így nincs átfogó képünk a kötés-eltolódásos mechanizmusról. Számos, különböző kemiszorpciós geometriával rendelkező felületi köztiterméket javasoltak az irodalomban.

Anderson és Avery [64] a neopentán izomerizációjára egy α,α,γ -háromszorosan (három fém-szénkötés) adszorbeált felületi köztiterméket tételezett fel. Az előző mechanizmus módosításaként *Muller és Gault [65]* felületi ciklopropán jellegű átmeneti képződményt valószínűsített. *Gault* később egyetlen fématom részvételével képződő, metallociklobután típusú átmeneti komplex részvételét javasolta a mechanizmusban [66]. Az előbbiekkal ellentétben *Rooney és munkatársai [67]* policikloalkánok izomerizációját vizsgálva, a javasolt háromszorosan adszorbeált köztitermék szterikus gátoltságából kiindulva egyszerűbb, egy hidrogénatom elvesztésével keletkező felületi képződmény kialakulását tételezte fel.

2.2.3. C₅-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 az átrendeződésre [68]. 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 megegyezik a hexán (nH), a 2-metilpentán (2MP), és 3-metilpentán (3MP) vázátrendeződési reakcióiban mért izomer eloszlásokkal akkor, ha katalizátorként nem-savas hordozójú platinát használtak [67, 69]. Ezen egyezés alapján jutottak *Gault és munkatársai* arra a következtetésre, hogy a három nyíltláncú hexán-izomer (nH, 2MP, 3MP) vázátrendeződésének és az MCP gyűrűnyitásának egy közös, öt szénatomot tartalmazó gyűrűs köztiterméke van. A reakció olyan fémen játszódik le, ami a C₅ gyűrű-zárást és a gyűrűnyitást is katalizálja (pl.: Pd, Pt, Ir, Rh) [70]. Miután a következőkben részletesen foglalkozom a C₅-ös gyűrű felnyílásával, ezért a mechanizmust itt tovább nem tárgyalom, csupán megjegyzem, hogy több cikk [65, 71, 72] részletes elemzést ad a lehetséges mechanizmusokról.

2.2.4. Szénhidrogének hidrogenolízise

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

- i. *Paál és Tétényi* [69, 73] 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

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, másokra – Co, Ni, Cu, Ru, Ag, Re és Os – a többszörös hidrogenolízis a jellemző [72]. A négy egyszeresen szakító fém viszonylag nagy konverzióig (kb. 20%-ig) megtartja ezt a tulajdonságát [74].

- ii. *Leclercq és munkatársai* [75] különböző szerkezetű szénhidrogénekben a szénlánc szakadásának pozícióját vizsgálták platina katalizátorokon. Az általuk definiált reaktivitáskoefficiens

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

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 [76].

- iii. Egy harmadik, az M_f ("fission parameter"), amit a C_1 -nél nagyobb töredékek és a metán arányaként definiáltak [77]:

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

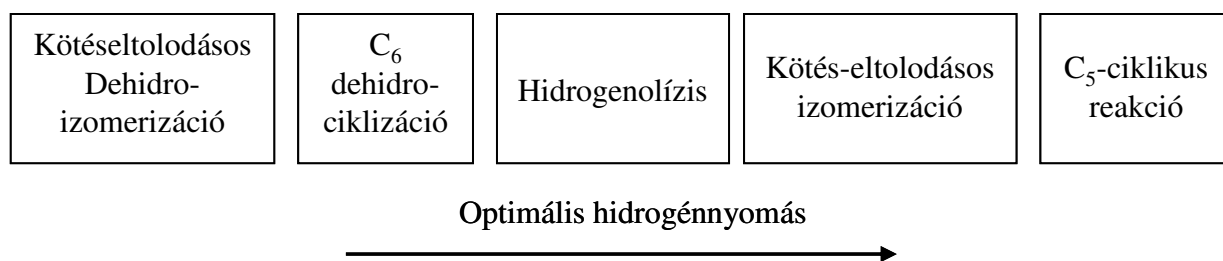
Amennyiben a paraméter értéke kb. 1 akkor láncvégi-, ha $M_f \ll 1$ többszörös-, és ha $M_f \gg 1$ akkor pedig statisztikus vagy belső szakadásról beszélhetünk.

A legnagyobb hidrogenolizáló aktivitást a VIII_B₁, VIII_B₂ oszlopok fémjeinél (Ru, Os, Rh és Ir) észlelhetjük; a periódusos rendszerben ettől jobbra és balra elhelyezkedő fémek aktivitása annál kisebb, minél távolabb vannak a VIII_B csoporttól [71, 78].

A dolgozatban a megkülönböztetjük az alkánok degradációját (a tényleges hidrogenolizist) és a cikloalkánok gyűrűjének felnyílását [69].

2.2.5. A szénhidrogének reakciót befolyásoló paraméterek

Adott katalizátor esetén 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 [79] viszonylag kicsi hidrogén-borítottságoknál érhető el maximális hidrogenolízis aktivitás [80, 81]. Sok közlemény szerint a C–C kötés szakadásával járó reakcióknak negatív hidrogénrendje van, tehát a hidrogén ilyen módon gátolja a reakciót [82]. A reakciósebesség hidrogénnyomástól való függése a felületi reakció körülményeiről, a köztitermék dehidrogénezettségének mértékéről adhat felvilágosítást. Paál [83] részletesen vizsgálta a hexán izomerek katalitikus konverzióját platina katalizátorokon a hidrogénnyomás függvényében, és a következő sorrendet állította fel:



Az optimális felületi hidrogénborítottság a kötéseltolódásos dehidro-izomerizációtól a C₅-ciklikus reakciók irányában növekszik. Az ábrából látszik, hogy a hidrogenolízis köztiterméke hidrogénben szegényebb felületen játszódik le, mint a C₅-ös gyűrű – ugyancsak C–C kötéshasadásával 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 a nagyobb szénatomszámú alkánokra mért értékek [84]. Az etán magasabb hőmérsékleten reagál

[85], következésképp az α,β -adszorbeált intermedierek nem játszanak jelentős szerepet az etán hidrogenolízisén kívül. A kötéseletolódásos izomerizáció első lépése is egy C–C kötés szakadása, ezért valószínű, hogy ezen izomerizációs út és a hidrogenolízis kapcsolt reakció [48], 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 [74]. 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 a 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 és munkatársai* [86, 87] "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 [88, 89].

Palládium katalizátorokon a demetilezés a domináns reakció hexán izomerek hidrogenolízisében. Irídium katalizátorokon főleg szekunder–szekunder és primer–szekunder C–C kötések szakadása történik; magasabb rendű szénatomot tartalmazó kötések hidrogenolízise nem kedvezményezett [90]. *Weisang és Gault* [91] ezt egy α,β -dikarbén két metallokarbin speciessé történő átalakulásával magyarázta. Az irídiumhoz hasonló mechanizmust javasolt *Coq és Figueras* [88] nagy ródium részecskéket tartalmazó katalizátorokon, míg kis Rh részecskéken egy fématomot igénylő π -allil felületi intermedierek lehetnek a dominánsak.

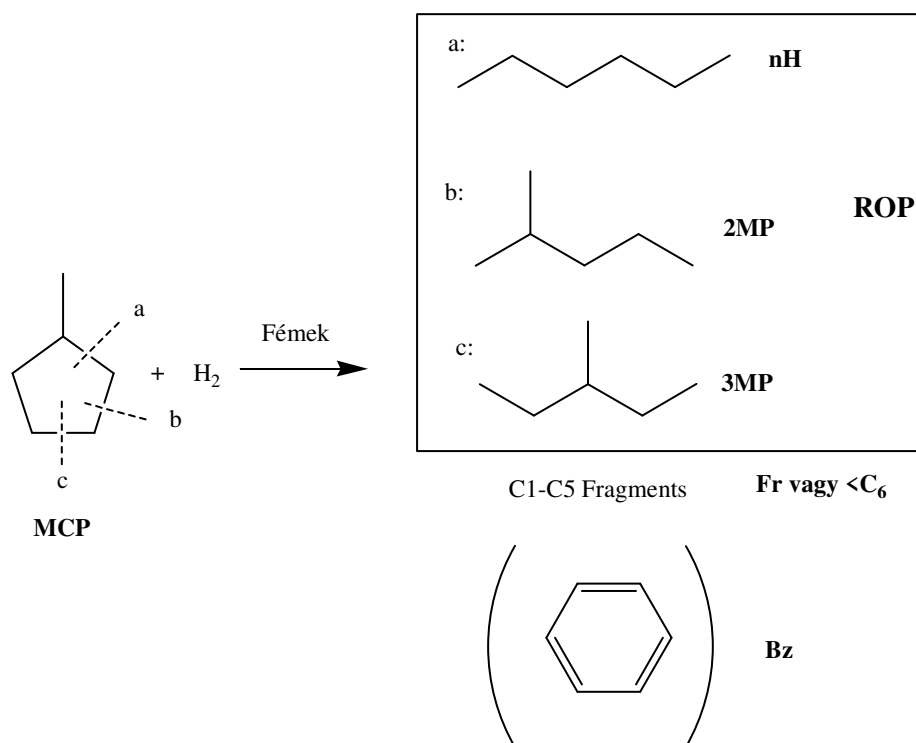
Azokon a fémeken, ahol a szénhidrogének nagymértékű degradációja játszódik le ($\zeta \gg 2$), több szén–fém többszörös kötés alakulhat ki, ami a molekula nagymértékű destabilizálása révén a molekula felaprózódásához vezet. Tulajdonképpen ezt egyfajta deszorpciós gátlásként is felfoghatjuk [92]. Ennek ellentmondani látszik az a tény, miszerint számos többszörösen szakító fémnek a teljes aktivitása is nagy.

2.3. A metilciklopentán konverziója fémeken

2.3.1. Egyfémű nemesfém katalizátorok

Taylor [93] aktív centrumokról szóló közleménye óta tekintélyes mennyiségű munka foglalkozott a különböző katalizátorok specifikus aktivitása megállapításának kérdéskörével. A kemisorpció technikák fejlődése nagyban hozzájárult a fémfelületek pontos meghatározásához, és így lehetőség nyílt széles diszperzitás tartományban a katalitikus reakciók egységnyi fémfelületre vagy egy felületi atomra vonatkozó aktivitásának kiszámítására.

A platina szelektíven katalizálja a ciklopentánok átalakulását. Ciklopentán konverziójában 573 K-en a Pt/aktív szén pentán keletkezését katalizálta [94], a Ni/Al₂O₃ viszont az összes lehetséges egyenes-láncú szénhidrogének (C1-C5) elegyét eredményezte.



2.3. ábra. A metilciklopentán hidrogén jelenlétében lejátszódó reakciói. Vastag betűvel jelöltem a dolgozatban alkalmazott jelöléseket. A gyűrűnyitási termékek összességét

(Ring opening products) „**ROP**”-nak jelöltem.

A metilciklopentán hidrogén jelenlétében lejátszódó reakcióit és az alkalmazott jelöléseket a

2.3. ábra mutatja be.

- i. A gyűrűnyitási termék „ring opening products, ROP”, ami tartalmazza a 2-metilpentán „2MP”, a 3-metilpentán „3MP” és a hexán”nH” termékeket.
- ii. Töredezett termékek „fragmentation products, Fr vagy (<C₆)”.

A C–C kötőszakadásával járó reakciókhoz hidrogén felvitele 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 (negatív reakció renddel) szerepel [79, 80]. Ebből arra következtettek, hogy a hidrogenolízis köztiterméke egy többszörösen disszociált, dehidrogénezett 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 növekedésével nő. Azonos körülmények között ezen felnyílás sokkal gyorsabb volt, mint a megegyező szénszámú nyíltláncú alkánok hidrogenolízise, a folyamat látszólagos aktiválási energiája pedig kisebb volt [71]. A megállapítások alapján nyilvánvaló, hogy az alkánok és a C₅-ös gyűrű C–C kötéseinek szakadása eltérő módon megy végbe, ami a felületi köztitermékek 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 [69]. Ez a négy fém egyszeres-, míg más fémek (Co, Ni, Cu, Ru, Ag, Re és Os) többszörös C–C kötéshasadást katalizálnak.

Coq és munkatársai [95] 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 kötőszakadás részarányát. Nagy ruténium részecskéken a reaktáns szénhidrogéntől függetlenül a ζ fragmentációs faktort mindig 4 fölötteinek találták. Ezzel ellentétben egyszeres C–C kötőszakadás ($\zeta \sim 2$) volt az uralkodó a nagyon kis Ru aggregátumokon. Hasonló tendenciát mutatott ki Schepers [96] Ni katalizátorokon.

A reakció hőmérséklete ugyancsak befolyásolja a hidrogenolízis mélységét. Nagyobb hőmérsékleten a többszörös C–C kötőszakadás egyre jelentősebb, ahogy azt Ni [96, 97], W [98], Rh [99], Ir [87, 100] esetén tapasztalták.

2.3.2. Egyfémű ródium katalizátorok

Az MCP gyűrűnyitási reakciója különböző reakció körülmények között (hőmérséklet, hidrogén parciális nyomás), jó teszt reakciónak bizonyult a Rh katalizátorok szerkezetének (részecske méret, hordozó) jellemzésére. Mérhető konverziók ródium felületeken már 343-373 K-

nél alacsonyabb hőmérsékleten is megfigyelhetők. A nyíltláncú szénhidrogének átalakításában és alkil-ciklopentánok gyűrűnyitásban a ródiom kisebb szelektivitással katalizál szénszám csökkenésével nem járó reakciókat [100, 101, 102, 103, 104].

Rh katalizátorokon a gyűrűnyitás túlnyomórészt szelektív mechanizmussal (2MP/nH: 3-25) játszódik le. *Anderson* [104] a TiO₂ hordozós, nagyobb Rh részecskéken mutatott ki némileg nagyobb mennyiségű hexánt. *Coq és munkatársai* [88, 103] elhanyagolható mértékű függést észleltek az MCP reakcióban. Látható, hogy nincs egységes kép az MCP reakció részecskeméret függését illetően, azonban a legtöbb irodalmi adat kis szenzitivitásról tájékoztat. Az adlineációs mechanizmus ennek megfelelően ródiom minták esetén elhanyagolhatónak tűnik.

Jelentős részecskeméret függést írtak le az MCP konverziójának sebességére vonatkozóan [88, 102, 103, 105]. Alumíniumoxid 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 [99, 104, 106].

A nem túl szignifikáns részecskeméret hatással ellentétben a reakciókörülmények, úgymint a reakció hőmérséklete és a hidrogénnyomás jelentősen befolyásolja a szelektivitást [99, 101]. Az alacsonyabb hőmérséklet és a nagyobb hidrogénfelesleg a gyűrűnyitást még szelektívebb irányba tolják el.

Teschner és munkatársai [107, 108, 109, 110, 111, 112] a gyűrűnyításra erős pozitív, míg a töredékek keletkezésére közel nulla hidrogénrendet figyeltek meg. A hőmérséklet emelése és a hidrogénnyomás csökkentése a C–C kötésszakadási reakciókat a többszörös hasadás irányába tolja el. A gyűrűnyitás és a töredéktermékek keletkezése kapcsolt reakció. Összefüggést találtak a 3MP/nH és az iC₅/nC₅ arányok között, amiből a gyűrűnyitás felületi intermedierjének lapszerű illeszkedésére következtet. Az általa vizsgált katalizátorok az MCP konverziójában tapasztalt viselkedésük alapján két csoportba oszthatók:

- i. kevésbé diszperz katalizátorok, D<75%
- ii. diszperz katalizátorok, D>75%

i. csoportnál:

1. A C₅-ös gyűrű felnyílásának helyzete nem függ a reakciókörülményektől, és a pozíciók kedvezményezettségének sorrendje (2.3. ábra):

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

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.

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

ii. csoportnál:

1. A gyűrűfelnyílást követően a felületi köztitermékek töredéktermékké való továbbalakulásának a valószínűsége közel azonos. Ennek megfelelően a 2MP/nH arány a reakció körülményektől függetlenül állandó.
2. A nagy diszperzitású ($D=80\%$) minta diszperzitásának kismértékű csökkentése által az MCP gyűrűnyításának mechanizmusa megváltozott. A hatásmechanizmusban tapasztalt változások inaktív második fém (Ge) eltérő – egyenletes, illetve nem-statisztikus – felvitelével is kimutatható volt.
3. Az MCP-ből keletkezett töredéktermékek eloszlását jól lehetett közelíteni a 2MP hidrogenolízisének termékeloszlásával. Közel tökéletes egyezést sikerült elérni, amennyiben súlyfaktorok segítségével a nH és a 3MP hidrogenolízisét is figyelembe vették.
4. A töredéktermékekben – a reakció körülményeitől függetlenül – több mint 50% metán, tehát "mély" hidrogenolízist tapasztalták. 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.

2.3.3. 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 és munkatársai [113] 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* [114] minimumot találtak a hexán szelektivitásában Pt-Pd ötvözet esetén az egyfémű rendszerekhez viszonyítva.

A platina más fémekkel történő ötvözése erősen befolyásolja a C₅-ös gyűrű felnyílásának a pozícióját [115]. Nem-szelektív mechanizmusú gyűrűnyitást tapasztaltak platina-arany ötvözetben (15% Pt), míg ugyanakkora Pt részecskék esetén csak szekunder-szekunder C–C kötőszakadást észleltek. Az ötvözet csak levegőn történő előkezelés után mutatott aktivitást, hidrogénes kezelés dezaktiválta a mintát. Ebből arra következtettek, hogy a felületen erősen hígított 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 gyűrűnyitást, indium vagy ón adagolása nem változtatott a mechanizmuson [116]. Az ón stabilizálta a platina aktivitását [117]. Növekvő óntartalommal a hidrogenolízis szelektivitása csökkent, a dehidrogéneződés konstans maradt, és az aromatizálás maximumon ment keresztül. Így tehát az ón hatása valószínűleg abban áll, hogy hígítja a platina felületét, és ez által megszünteti a hidrogenolízishez szükséges számos egybefüggő atomból álló katalitikus alakulatokat. Hasonló eredményeket kaptak *Sexton és munkatársai* is [118].

Az irídium csökkenti a platina katalizátor szenesedését, ezáltal megnöveli annak élettartamát [119]. Eközben az irídium nagyobb hidrogenolitikus aktivitása miatt a Pt-Ir mintának is megnőtt a C–C kötéshasítási aktivitása [100]. Az ötvözet az MCP reakcióban a hőmérséklet emelésével egyre nagyobb szelektivitással termelt hexánt (nH). Hasonló hatással van a reakcióra tiofén előkezelés is [102]. Kén Rh/Al₂O₃ mintához történő adagolása csökkentette a töredéktermékek keletkezését és megnövelte a nH szelektivitását [120]. Réz és ródium 1:1 arányú keveréke nem okoz szelektivitás-változásokat az eredeti Rh mintához képest. Ha azonban az arányt megnövelték (3:1), a hexán szelektivitása nőtt [121]. Rh-Ag/TiO₂ aktivitása csökkent, és nőtt a nH képződése [122]. 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 gyűrűnyitásnak kedveznek.

2.3.4. Fémorganikus komplex ojtással készített katalizátorok

Doktori munkám előzményeként *Teschner* MCP gyűrűnyításának mechanizmusát vizsgálta egyfém Rh katalizátorokon [107]. Az inaktív fém (Ge) hozzáadása a Rh/Al₂O₃ katalizátoron, megváltoztatta a reakció szelektivitását.

Ge hozzáadásának fontos szerepe van a Rh/Al₂O₃ katalizátor aktivitásának, szelektivitásának és stabilitásának megváltoztatásában a 2,2,3-trimetilbután hidrogenolízisében [25] és az MCP gyűrűnyítási reakciójában [112]. Kevés Ge szelektíven helyezkedik el a kis Miller-indexű lapokon, ugyanakkor a Ge(C₄H₉)₄ túlnyomórésze véletlenszerűen foglal helyet a Rh felületén. Ezen korábbi eredményeket saját eredményeim értékelése során fogom részletesen bemutatni és értékelni.

3. CÉLKITŰZÉSEK

Munkám célja szerves fémorganikus komplex ojtásával készített katalizátorok vizsgálata, a katalizátorok szerkezetének és aktivitásának meghatározása. A katalizátorok szerkezete függ az alkalmazott készítési körülményektől, és ez kulcselemet jelent a katalitikus tulajdonságoknak stabilitásnak, aktivitásnak és szelektivitásnak a meghatározásában. A fémorganikus komplex eljárással készített katalizátorok kiváló teljesítményt mutattak sok reakcióban (**2.1. táblázat, 14-es oldal**), a katalizátorok morfológiájának hiányos ismerete miatt azonban sok a nyitott kérdés a tudomány ezen területén.

Az első célom a megfelelő katalizátorok és készítési körülmények kiválasztása. A hordozós Rh katalizátorok a szénhidrogének hidrogenolízisében nagy aktivitást mutattak. Más kutató csoportok korábban nem vizsgálták behatóan a fémorganikus komplex felhasználásával germániummal illetve ónnal módosított Rh/Al₂O₃ kétfémes katalizátorok viselkedését. Ezért a Ge-Rh és Sn-Rh rendszerek vizsgálatát tűztük ki célul.

A második célom, a készítési eljárás körülményeinek vizsgálata volt. Több paramétert változtattam, egy optimális készítési módszer kidolgozása céljából: (i) a katalizátor prekursor, (ii) alkalmazott oldószer, (iii) Rh tartalom, (iv) második fém típusa és mennyisége, (v) ojtás során alkalmazott gáz típusa, (vi) a hidrogenolízis hőmérséklete.

A harmadik célom a katalizátor szerkezetének meghatározása. Számos fizikai vizsgálati módszert választottam: (i) a fémtartalmat ICP mikro-analízissel; (ii) a katalizátor részecskeméretét H₂ adszorpciós képességgel és transzmissziós elektron-mikroszkópiával; (iii) a két fém közötti geometria és elektron kölcsönhatásokat a szénmonoxid molekula infravörös spektroszkópiás vizsgálatával; (iv), az Sn-Rh esetén, a különböző ötvözetek képződését in-situ ¹¹⁹Sn-Mössbauer spektroszkópiás módszerrel vizsgáltam.

A negyedik célom a katalitikus tulajdonságok vizsgálata volt megfelelő tesztreakciókban. A metilciklopentán korábban jó modell molekulának bizonyult számos katalizátor jellemzésére. Célom a reakció mechanizmusának illetve a reaktánsok és a katalizátor közötti interakció megismerése.

Célom továbbá, hogy eredményeimet összehasonlítsam más csoportok eredményeivel, ez azonban korlátozottan volt kivitelezhető. Ennek oka, hogy sok különböző katalizátort készítettünk és jellemeztünk. A korábbi kutatások főleg Pt alapú katalizátorokkal foglalkoztak, a Rh katalizátorok kevésbe ismertek. Néhány paraméter és ezek hatása esetén azonban törekedtem általános következtetések levonására is.

4. KÍSÉRLETI RÉSZ

4.1. Katalizátorok készítése^a

4.1.1. A hordozó készítése

Az összes elkészített katalizátor hordozója a *Degussa*-tól származó, alumínium-oxid C fehér pelyhes por, amelyben 100 Å átmérőjű részecskék találhatók. Az alumina nem mikroporozus, BET felülete kb. 100 m²/g. A hordozó előzetes kezelése:

- i. 20 g alumina + 40 ml desztillált víz kevertetése homogén massa eléréséig.
- ii. Szárítás 394 K-en, 12 óra hosszat.
- iii. Összetörtük, szitáltuk és a 0,1 és 0,25 mm közötti részecskéket tartottuk meg.

A hordozó aktiválása:

- i. Levegőben kalcináltuk (20% O₂, 80% N₂, 60 cm³/perc), 773 K-en, 4 óra hosszat.
- ii. H₂ áramban redukáltuk, 60 cm³/perc, 773 K-en, 4 óra hosszat.

4.1.2. Egyfémű katalizátorok készítése

A katalizátor készítésére, ródium-nitrát (Rh(NO₃)₃·2H₂O) vagy ródium-acetilacetonát (Rh(acac)₃) prekuzort használtunk. 1 tömeg % Rh-ot tartalmazó egyfémű Rh/Al₂O₃ anyakatalizátort készítettünk. A klórtartalmú prekuzor alkalmazását kerültük, hiszen a klór nehezen távolítható el a katalizátor felületéről, mert a kalcinálásakor felületi fém-oxikloridok jelennek meg, amik 673 K-ig stabilisak. A nitrátok ellenben könnyen bonthatók már 623 K kalcinálás mellett. Ugyanakkor a klórtartalmú só használatakor a nagy diszperzitás könnyebben lenne elérhető, mint a nitrát vegyületek esetén.

A ródium-nitrát sóoldatot (>99,9% tisztaságú) impregnálással vittük rá az oxid alumíniumra vizes oldatban ammónia jelenlétében. A só jobban oldódik szobahőmérsékleten ammónia hozzáadásakor.

A Rh(acac)₃ prekuzort impregnálással vittük rá az alumínára acetonos oldatban. Az utóbbi eljárással nagyobb diszperzitású katalizátor készíthető. A katalizátor aktiválását kalcinálással (a fémsók oxidálása) és redukálással (nulla oxidáció fokú katalizátor) történik. A katalizátorkészítési műveleteket a következő táblázatban (**4.1. táblázat**) foglaltam össze:

^a : A katalizátorokat Poitiers-ben a LACCO (Laboratoire de la Catalyse en Chimie Organique) laboratóriumban készítettem, ahol két rövidebb és egy hosszabb (féléves) tanulmányutat töltöttem el.

Prekurzor	Rh(NO ₃) ₃ ·2H ₂ O	Rh(acac) ₃
	Al ₂ O ₃ + H ₂ O + néhány csepp HNO ₃	Al ₂ O ₃ + aceton
Impregnálás	+ ródium oldat	+ ródium oldat
	Mágneses keverő, 12 óra	
Párolgotatás	homokfürdő, 343 K	homokfürdő, 313 K
Szárítás	egy éjszaka, 393 K	
Kalcinálás	áramló levegőben (80% N ₂ , 20% O ₂ , 60 cm ³ /perc)	
Redukálás	H ₂ áramban (60 cm ³ /perc), 773 K-en, 4 óra hosszat.	(20% H ₂ +80% N ₂) áramban (60 cm ³ /perc), 773 K-en, 4 óra hosszat

4.1. táblázat: 1% Rh/Al₂O₃ egyfémű katalizátor készítése.

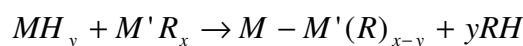
4.1.3. Kétfémű katalizátor készítése

A kétfémű katalizátorokat fémorganikus ojtás (organometallic grafting) eljárásával készítettük. Második fémként ónt és germániumot használtunk az alábbiak szerint:

- i. Ón-tetrabutyl Sn(C₄H₉)₄ 94%-os tisztaságú és 1,0572 g/cm³ sűrűségű színtelen folyadék, illetve
- ii. Germánium-tetrabutyl Ge(C₄H₉)₄, 98%-os tisztaságú és 0,934 g/cm³ sűrűségű színtelen folyadékot használtunk.

4.1.3.1. Eljárás elve

Az egyfémű katalizátor felületét egy többlépéses művelettel módosítottuk. Az eljárás során kémiai reakció játszódik le, az anyakatalizátoron a fém felületén adszorbeált hidrogén és a második fémhez kapcsolódó alkilgyök között:

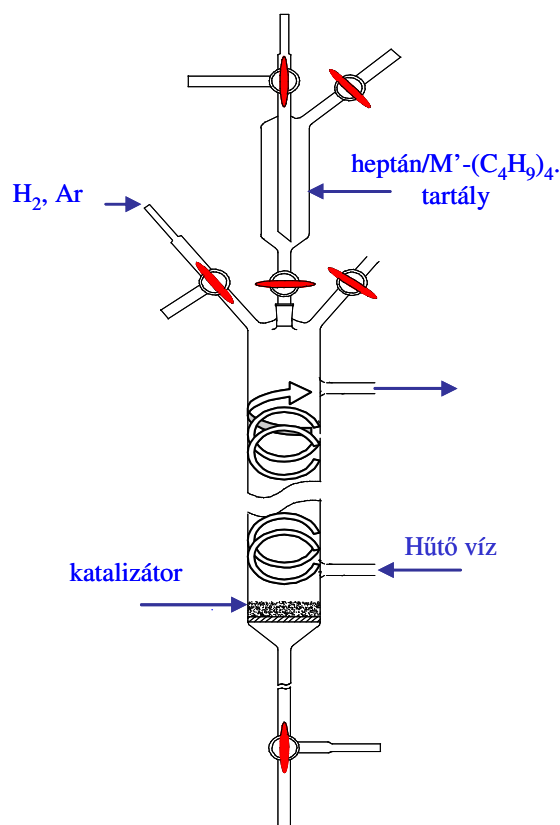


4.1.3.2. Ojtási rendszer

A készülék két fő egységből áll (4.1. ábra):

- i. Egy fix ágyas dinamikus reaktor, ami egy hűtő egységet és egy üvegszűrőt is tartalmaz.
- ii. Egy tartály, a fémorganikus komplex oldat levegő mentesítésére szolgál.

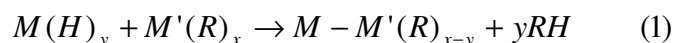
A megfelelő gázáramok (Ar, H₂) cirkulálását szelep rendszer teszi lehetővé.



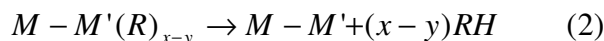
4.1. ábra: Az ojtási készülék.

4.1.3.3. A fémorganikus ojtás folyamata

1. Egyfémű anyakatalizátor („Parent”) redukciója H_2 áramban, 2 óra, $T=673$ K.
2. H_2 kemisorpció, a nem kemisorbeált H_2 eltávolítása.
3. A fémorganikus komplex hozzáadása. Kötődés: kémiai reakció, a felületen adszorbeált H_2 és az alkilgyök között játszódik le.



4. In-situ mosás és szárítás.
5. Redukció H_2 áramban (alkilgyök hidrogenolízise), 4 óra hosszát, $T=473$ K.



M: első fém, M': második fém, R: alkilgyök

(1): Fémorganikus komplex ojtása,

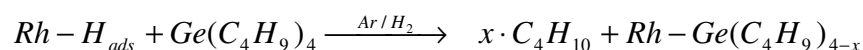
(2): Alkilgyök eltávolítása hidrogenolízissel

10 perces argon buborékolatással megtisztítottuk a rendszert (a reaktort és a csatlakozásokat). A reaktort a rendszerről kisereltük és a katalizátorral együtt egy úgynevezett „kesztyű-zsák”-ban helyeztük el. A kesztyűt nitrogénnel feltöltöttük, aztán kiürítettük, az utóbbi művelet (öblítés) háromszoros megismételtetésével az oxigént eltávolítottuk. A katalizátort bevittük

a reaktorba és elzártuk a szelepeket. A reaktort kivettük a kesztyűből és visszaszereltük a rendszerre. Minden művelet előtt a reaktort és a csatlakozásokat 10 percig öblítettük argonnal.

Az egyfémes katalizátort, a fémorganikus komplex oldatot és az oldószert atmoszferikus inert gáznyomáson az ojtási tartályba helyeztük. A használt oldószer, azaz a heptán előkezelésen (víztelenítés) ment át. A művelet lépései:

- i. Az egyfémes Rh/Al₂O₃ katalizátor redukciója: a rendszert argon árammal öblítettük ki 20 percig, aztán a katalizátort 673 K hőmérsékleten és 2 óra hosszan redukáltuk hidrogénáramban. Lehűlés után, szobahőmérsékleten argonnal öblítettük ki.
- ii. Hidrogén adszorpció: 30 perces buborékoltatás H₂-nel, ezt követően argonnal öblítettük 30 percig. A H₂ „borítja” a katalizátor felületét.
- iii. Fémorganikus komplex ojtása: az előkezelési tartályba együttesen helyeztük el a fémorganikus komplexet és az oldószert. 20 percig argonnal átbuborékoltatva, a víz ill. oxigén nyomokat távolítottuk el, az alkilgyök hidrolízisének illetve oxidációjának elkerülésének céljából. Az előző művelettel egy időben, argont áramoltattunk alulról felfelé a katalizátoron át. Az argonáram segíti a közeg kevertetését. A reaktort 343 K hőmérsékletre fűtöttük 6 órán át. Az ojtási reakció, a jelenlevő gáz (H₂ vagy Ar) figyelembevételével a következő:



A célunk megfelelő Ge monorétegek felvitele. Egy monoréteg Ge atom felvitele az anya katalizátoron a H₂ adszorpcióval mért Rh felületi atomok teljes borítását jelenti Ge-mal.

$$\text{A hozzáadott } Ge(C_4H_9)_4 \text{ térfogata: } V(cm^3) = \frac{\%Rh \cdot D \cdot M_{Ge}}{P \cdot M_{Rh} \cdot \rho} \cdot m_{kat} \cdot i$$

ahol,

%Rh: Rh/Al ₂ O ₃ , ródium tömegszázalék	ρ: a Ge(C ₄ H ₉) ₄ sűrűsége (g/cm ³)
M _{Ge} : a Ge(C ₄ H ₉) ₄ moláris tömegét (g/mol)	P: a Ge(C ₄ H ₉) ₄ tisztasága
M _{Rh} : a ródium moláris tömege (g/mol)	i: a monorétegek száma
D: a Rh H ₂ adszorpciók képessége (%)	

- iv. Katalizátor in-situ mosása heptánnal és szárítás 393 K-en
- v. Alkilgyök hidrogenolízise: A kétfémes katalizátort 473 vagy 673 K-en H₂-nel redukáltuk 4 órán át. A katalizátor szobahőmérsékleten kivettük és fizikai vizsgálatokat végeztünk.

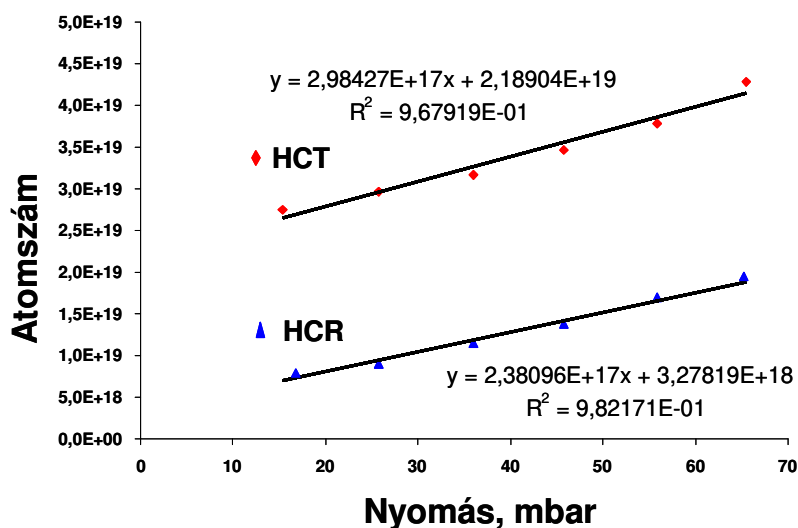
4.2. Katalizátorok fizikai jellemzése

Különböző módszereket használtunk a minták elemzésére: hidrogén kemisorpciót, elektron mikroszkópiát, szénmonoxid molekula adszorpció infravörös spektroszkópiát (CO-FTIR) és metilciklopentán (MCP) tesztreakciót.

4.2.1. H₂ adszorpció képesség mérése^b

Néhány fém képes szelektíven gázokat (pl.: H₂, O₂, CO) adszorbeálni. Az adszorbeált gáz mennyiségének ismeretével, a fém adszorpció képessége meghatározható.

Ismert H₂ mennyiségeket adtunk a katalizátorhoz, és meghatároztuk az adszorpció izotermát. A hidrogén sztöchiometrikusan (1:1 atomszám arányban) adszorbeálódik ródium felületén. A „kettős adszorpció izoterma” módszert alkalmaztuk. A reaktort vákuumoztuk, a nyomásmérőt nulla értékre kalibráltuk. A reaktor előtti térbe 10 mbar H₂-t engedtünk és kinyitottuk a reaktor előtti szelepet, 2 perc után regisztráltuk a nyomás értékét. 70 mbarig 10 mbaronként emelkedő nyomásoknál megismételtünk a mérést. Az így kapott izotermára egyenest illesztettünk (HC)_T (összes adszorpció). A rendszert vákuumoztuk, és az előző műveleteket megismételtünk (HC)_T (reverzibilisen adszorbeált hidrogén), ez a második izoterma (4.2. ábra).



4.2. ábra: Adszorpció izotermák 1% Rh/Al₂O₃ katalizátor (D=78%).

$(HC)_T - (HC)_R = (HC)_i$, az irreverzibilis adszorpció izoterma ismeretével a diszperzitás kiszámítható. A katalizátor felületén található aktív fématomok száma, az 1:1 (hidrogén:fém) [123] sztöchiometrikus arány ismeretében kiszámítható.

^b : A hidrogén adszorpció méréseket Poitiers-ben a LACCO (Laboratoire de la Catalyse en Chimie Organique) laboratóriumban készítettem, ahol két rövidebb és egy hosszabb (féléves) tanulmányutamat töltöttem el.

A diszperzitás, $D(\%)$:

$$D(\%) = \frac{(HC)_T - (HC)_R}{N_T} \times 100$$

ahol, N_T : a bemért katalizátorban jelen lévő Rh atomok száma.

A részecske átlagos átmérője, δ :

Kocka alakú részecske:

$$\delta_1 = \frac{5}{\rho \cdot S_{Rh} \cdot D}$$

$$\delta_1 \cdot D = 908$$

Gömb alakú részecske:

$$\delta_2 = \frac{6}{\rho \cdot S_{Rh} \cdot D}$$

$$\delta_2 \cdot D = 1090$$

ahol,

ρ : a ródium sűrűsége, $\rho = 12,41 \text{ gcm}^{-3}$

S_{Rh} : a Rh fajlagos felület ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)

D : diszperzitás (%)

ahol,

E_{Rh} : felületigény, $E_{Rh} = 7,58 \text{ \AA}^2$

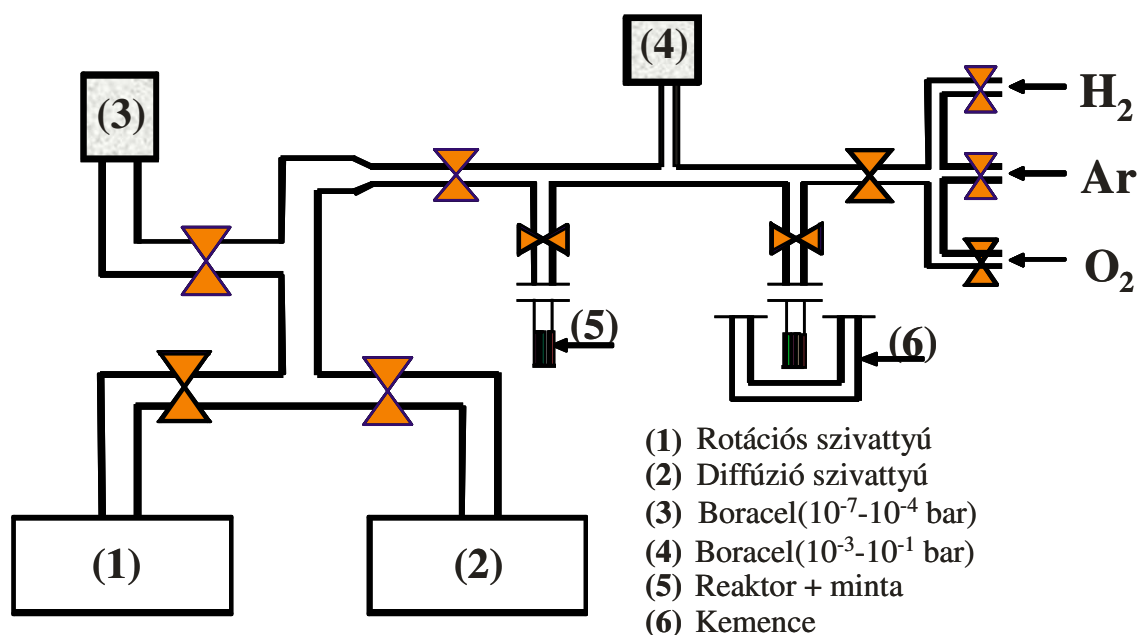
N_A : Avogadro szám, $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$

M_{Rh} : Rh moláris tömeg, $M_{Rh} = 102,9 \text{ g}$

$$S_{Rh} (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}) = \frac{E_{Rh} \cdot N_A \cdot D}{M_{Rh}} = 4,436 \cdot D$$

$$\delta \cdot D = \frac{\delta_1 + \delta_2}{2} \approx 1000$$

4.2.1.1. A mérőrendszer felépítése



4.3. ábra: H_2 adszorpció mérési rendszer.

4.2.1.2. Az eljárás menete

A reaktorba 0,5 g katalizátort mértünk be és $5 \cdot 10^{-6}$ mbar nyomás alá helyeztük. Statikus H_2 nyomáson (750 mbar) redukáltuk a mintát, 1 óra hosszan a katalizátor készítésekor alkalmazott maximális hőmérsékleten.

Melegen vákuumoztuk (a készítésnél használt legmagasabb hőmérsékleten), aztán hagytuk lehűlni szobahőmérsékletre. A reaktortérbe adunk egy meghatározott H_2 mennyiséget (a H_2 nyomását reaktor előtti térben állítjuk be).

A reaktor előtti térben, 3 percenként mérjük a végleges nyomást. Az utóbbi művelet megismétlésével, az előzőekben ismertetett első izotermát ábrázoljuk és az általános gáztörvény alapján, meghatározzuk az adszorbeált H_2 mennyiségét. 30 percig szívattuk a reaktort, aztán megismételtük az előző műveletet és ábrázoltuk a második izotermát. A két izoterma közti különbség a katalizátor felületén irreverzibilisen adszorbeált H_2 mennyiségével megegyezik. Ennek ismeretében, illetve a katalizátor tömegének és a folyamat hőmérsékletének mérésével a katalizátor diszperzitását meghatároztuk.

4.2.2. Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM)^c

A transzmissziós elektronmikroszkópia széles körben elterjedt eljárás a heterogén katalízis területén. TEM mérésnél képet kapunk a fém részecskék méretéről és alakjáról. A TEM készülékekkel, a mikrodiffrakció illetve a mikroanalízis is végezhető, amik hatásos módszerek katalizátorok jellemzésére.

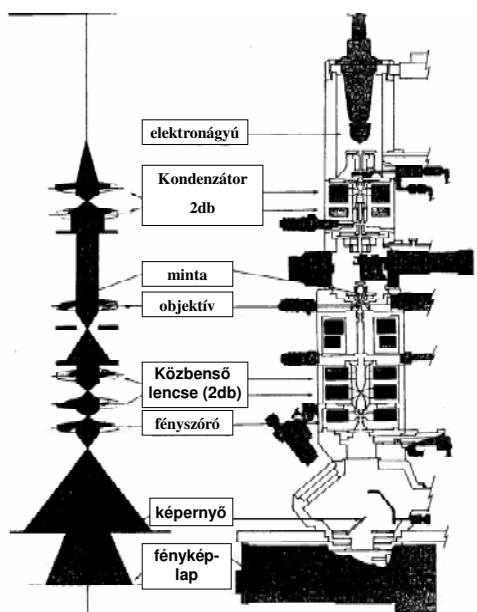
4.2.2.1. Az eljárás elve

A mikroszkóp egy elektronágyúból, egy LaB_6 fűtőszálból és egy lencse halmazból áll. Az anód potenciálja felgyorsítja a fűtőszálból eredő elektronokat. A megvilágítási rendszer két kondenzátort, egy objektívet és egy képnagyító rendszert tartalmaz. A kondenzátor rendszer úgy van kialakítva, hogy a nyaláb beesik a mintára (egy vékony lamella, az objektív nyílásánál). Az elektronok áthaladnak a mintán és egy foszforeszkáló ernyőn képet kapunk.

A méréseket, egy Philips CM 120 transzmissziós elektronmikroszkóppal végeztük a Poitiers-i egyetemen. Az elektronok gyorsító feszültsége 120 kV, az elméleti felbontás pedig 0,35 nm. A katalizátor fém részecskékből TEM kliséket készítettünk. A mikroszkóp el van látva egy EDX vizsgáló rendszerrel, amellyel a részecskék elemi összetétele is mérhető volt.

^c : A TEM méréseket Poitiers-ben a LACCO (Laboratoire de la Catalyse en Chimie Organique) laboratóriumban végeztem, ahol két rövidebb és egy hosszabb (féléves) tanulmányutat töltöttem el.

4.2.2.2. A berendezés sémája



4.4. ábra: Philips CM 120 Transzmissziós elektronmikroszkóp.

4.2.2.3. Minta készítése

A vizsgálandó katalizátorokat őröljük, és etanollal szuszpenziót képezünk, aztán ultrahanggal felrázva a részecske halmazokat diszpergáljuk. A szuszpenzió egy cseppjét a mintatartó rácra helyezzük. A rác egy karbonfilm bevonva réz szitával, ami transzparens az elektronok számára.

4.2.2.4. Részecske méret meghatározása

Kiválasztottuk a legvilágosabb kliséket, és részecske méret eloszlási hisztogramokat készítettünk. A részecskék számolását szoftver segítségével végeztük. A hisztogramokból kiindulva, a mintában lévő részecskék méretének átlagát a következő képlettel számítjuk:

$$d = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i}, \text{ ahol } n_i : \text{részecskék száma, } d_i : \text{részecske átmérő}$$

Katalizátor jellemzés szempontjából ennél fontosabb paraméter az „átlagos részecskeméret”, φ_s amely a következő képlet szerint számítható:

$$\varphi_s = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2}$$

Kis koordinációs számú helyeken, pl. a sarkokon, éleken általában a CO lineáris adszorpciója jön létre, míg a nagy koordinációs számú (kis Miller-indexű) helyeken, pl. a lapokon (100, 110, 111) a híd formában adszorbeált CO dominál.

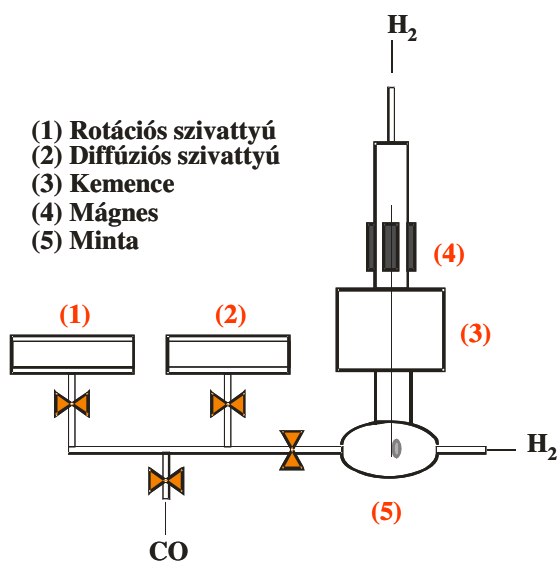
Az adszorpció típusa függ a fémtől ill. az elektron szerkezet struktúrájától. Pl. kis borítottság arány esetén, a CO szelektíven adszorbeálódik lineárisan a Pt és a Rh esetén, ill. híd formában a Pd ill. a Ni esetén [126].

Összefoglalva a CO-FTIR spektroszkópia egy olyan érzékeny technika, amelyből információ nyerhető a fémrészecskék méretéről [127, 128], a hordozó tulajdonságairól [129, 130] és a másodék fém jelenlétéről [131, 132, 133]. Az utóbbi paraméterek változása vibráció-frekvenciájában ill. a hullámszámban okoz változást.

4.2.3.2. A rendszer felépítése

A készülék (4.6. ábra) egy NICOLET Magma (Spectrometre 750) Fourier transzformációs infravörös spektrométer. A vizsgált tartomány 4000 és 500 cm^{-1} között van.

A minta konzol egy méretezett Pyrex csőben van, a konzol össze van kötve egy H_2 ill. CO bevezető rendszerrel, ill. a rotációs és a diffúziós szivattyúkkal.



4.6. ábra: NICOLET Magma (Spectrometre 750).

4.2.3.3. A mérés folyamata

A katalizátort őrléssel finoman homogenizáltuk, 9 tonna nyomáson egy 18 mm-s átmérőjű és kb. 40 mg súlyú pasztillát készítettünk. A mintát behelyeztük az IR cellába. A rendszerben

jelenlévő levegőt 10-10 percen keresztül, először primer vákuummal majd azt követően másodlagos vákuummal eltávolítottuk. A mintát in-situ H₂-ben redukáltuk. A redukciót, a katalizátor készítése során elért legmagasabb hőmérsékleten (egyfémesenél 673 K, kétfémeseknél 473 K) 120 percen keresztül 1 cm³/s hidrogénáramlási sebesség mellett hajtottuk végre. A rendszer leszívattuk egy másodlagos vákuum (10⁻⁶-10⁻⁷) eléréséig, majd vákuum alatt tartottuk 90 percen keresztül. Így hagytuk lehűlni szobahőmérsékletre.

Lehűlés után, először egy háttérmerést végeztünk, azaz a spektrumot felvettük vákuumban minta nélkül, aztán a minta jelenlétében egy referencia spektrumot vettünk fel, így megkaptuk a háttérzaj illetve a CO adszorpció jelenléte nélküli spektrumokat a 4000 és 1000 cm⁻¹ tartományban. Ezt követően kis CO mennyiségeket adagoltuk egy 2 cm³ térfogatú etalonon keresztül. A spektrumok felvitele 2 percenként történt (az adszorpció stabilitása miatt). Minden egyes adagolás után a spektrumot rögzítjük, a műveletet addig ismételjük meg, amíg a katalizátor telítődik CO-val. A végén a rendszer vákuumozzuk 90 percen keresztül másodlagos vákuummal, és újra felvesszük a minta spektrumát.

4.2.3.4. A spektrum értékelése

Rice és munkatársai [134] szerint, a CO adszorpció sáv a Rh/Al₂O₃ katalizátorok esetén a következő maximumok körül van (4.2. táblázat).

CO adszorpció tartomány, cm ⁻¹	Osztályozás hely*	Rh oxidáció-szám	Javasolt képződött fajta
2116-2120	A	II	OC-Rh-O
2096-2102	A	I	OC-Rh-CO
2022-2032	-	I	Rh-CO
2180-2100	-	I	Rh-CO
2042-2076	C	0	Rh-CO
2000-2020	C	I	-Rh-CO-Rh-
1900-1920	C	0	OC-Rh-CO-Rh-CO
1845-1875	C	0	Rh-CO-Rh

*A: Rh atomos; C: Rh tömbi

4.2. táblázat: Rh/Al₂O₃ CO adszorpció tartomány és adszorpció típus.

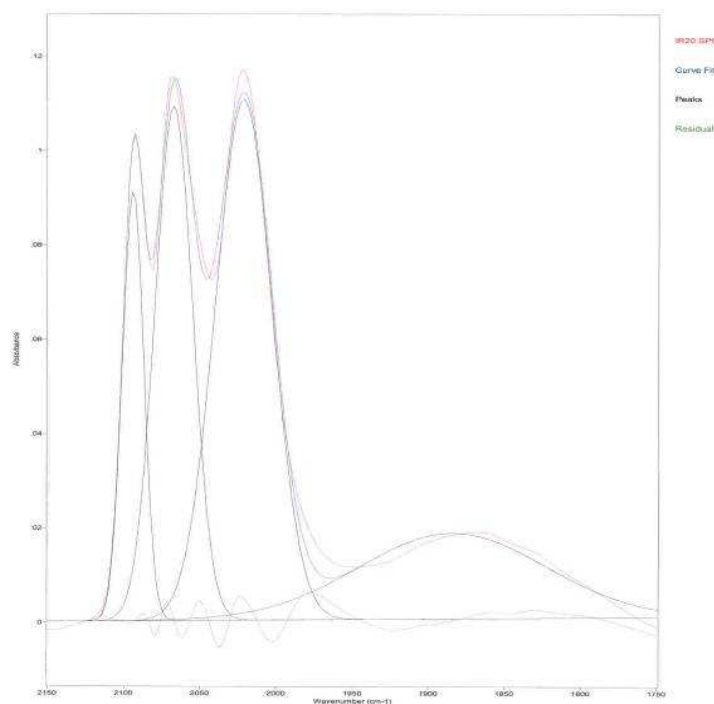
Sok kutatócsoport [135, 136, 137, 138] a következő adszorpció tartományt javasolta a Rh/Al₂O₃ katalizátorra (4.3 táblázat).

CO adszorpció tartomány cm^{-1}	Adszorpció típus
2040-2070	Lineáris formában adszorbeált CO
2030-2050 és 2095-2100	Kis részecskéken adszorbeált CO, Rh(CO) ₂ fajták képződése
1850-1870	Híd formában adszorbeált CO, (Rh) _x CO

4.3. táblázat: CO adszorpció Rh/Al₂O₃ katalizátoron.

A **4.5. ábrán** bemutattuk a lineáris és híd szerkezetű adszorbeált CO specieszeket. A Rh esetén lehetséges a CO geminális adszorpciója is (**4.2 táblázat**). Ebben az esetben két CO molekula egy oxidált Rh⁺ specieszhez kapcsolódik. Az oxidált Rh specieszek létrejöttét a hordozó OH csoportjai és a kis Rh részecskék CO által indukált kölcsönhatásának tulajdonítják [135].

A felvett CO beadagolása nélküli referenciaspektrum jellemző a fémkatalizátor felületére egy adott termikus kezelés után. A CO adagolások után felvett minta spektrumának és a referenciaspektrumnak a különbsége megadja a katalizátoron adszorbeált CO-ra jellemző spektrumot (C=O összes). A mérés legvégén felvett spektrum és a referencia spektrum különbségét megadja az erősen adszorbeált CO spektrumát (C=O irreverzibilis). A spektrumok kezelésére, a csúcsok felbontására a Peaksolve nevű programot használtunk.



4.7.ábra: Peaksolve-val értékelt spektrum, 1% Rh/Al₂O₃ (D=78%).

Minden egyes elemi sávra a következő adatokat kapunk

- A maximum helye ν (cm^{-1})
- Az amplitudó, a felérték szélesség
- Az abszolút terület (S_a)
- A relatív terület ($S_r = S_a / S_{\text{összes}}$)

4.2.4. ^{119}Sn -Mössbauer spektroszkópia^e

4.2.4.1. Bevezetés

A ^{119}Sn -Mössbauer spektroszkópia értékes és pontos információkat ad a kémiai állapotokról, mint például a kötések típusai, szerkezet, mágneses és dinamikus tulajdonságok.

A Mössbauer effektus az atommagok állapotváltozásaival együtt járóan kibocsátott gamma sugarak rezonancia-abszorpciójának detektálását jelenti. Az effektus lényege, hogy a magátmenet teljes energiáját fel tudja venni a távozó gamma foton, ill. a gamma foton a teljes energiát át tudja adni egy másik, addig alapállapotban levő atommagnak. Ez a körülmény a magátmenetek által kibocsátott gammasugárzások nagy többségénél nem teljesül, ugyanis a magból távozó (eredetileg E_γ) energiájú gammasugárzás az impulzus megmaradás miatt az atommagot visszalöki (E_R energiával). Egy emittáló szabad atommagot tekintve az impulzus megmaradás M tömegű mag v sebességű visszalökődését írja elő az $Mv = E_\gamma/c$ összefüggéssel (c a fénysebesség). A visszalökődési energia így meghatározható az:

$$E_R = E_\gamma^2 / 2 \cdot M \cdot c^2 \text{ összefüggéssel.}$$

Az atommagból távozó foton energiája már csak $E_\gamma - E_R$. Ha ez a távozó foton egy alapállapotú magot eltalál, először ugyanúgy E_R energiával meglöki, és a magátmenet gerjesztésére fordítható energiára már csak $E_\gamma - 2E_R$ marad. Ez az $E_\gamma - 2E_R$ energia viszont már általában nem elég a rezonancia-abszorpcióhoz E_γ energiaszükségletű magátmenetet gerjeszteni. Ennek ismeretében a Mössbauer effektus kritériumát megadhatjuk úgy is, hogy abban az esetben várhatjuk a magátmenetek által kibocsátott gamma fotonok rezonancia-abszorpcióját, ha az atommag nem vesz fel kinetikus energiát, azaz nincs visszalökődés ($E_R = 0$). Ez az eset néhány magátmenetnél előfordulhat, és azzal kapcsolatos, hogy abban a kristályrácsban, amelyben a sugárzást emittáló atommag van, a rácsrezgések kvantáltsága miatt az E_R visszalökődési energia felvitele nem lehetséges, az adott pillanatban a kristály rezgésállapotai nem gerjeszthetők az E_R energiátöbblettel.

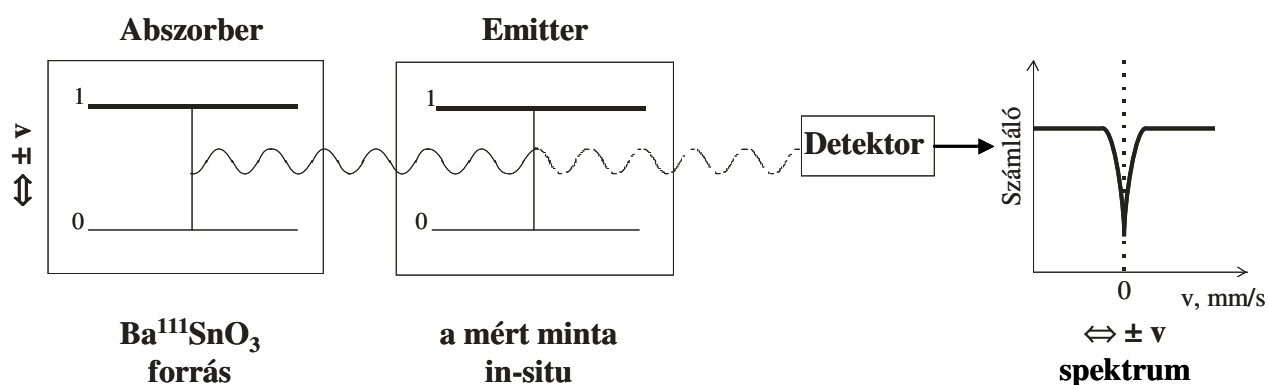
^e : Az ^{119}Sn -Mössbauer spektroszkópiai méréseket Lázár Károly segítségével az MTA Izotópkutató Intézetben végeztük.

Az előbbi egyszerű leírást alkalmazva ez azt jelenti, hogy a kilépő gamma foton nem egyetlen atommagot, hanem az egész kristályrácsot löki vissza, azaz az előző, E_R -t meghatározó képlet nevezőjében M a teljes kristályrács tömege. Más szóval $M \rightarrow \infty$, azaz $E_R \rightarrow 0$. Ekkor a kilépő gamma foton a teljes E_γ energiát magával viszi, és fel tudja használni egy másik, addig alapállapotban levő mag gerjesztésére.

Rudolf Mössbauer ezt az effektust mutatta ki az ^{191}Ir atommagon és adta meg a helyes értelmezést 1958-ban, és ezért 1961-ben *Nobel* díjban részesült.

További, részletesebb vizsgálatok során kiderült, hogy visszalökődés mentes esetben sem mindig teljesen egyforma a rezonanciában emittált és abszorbeált E_γ energia értéke, nagyon kis eltérések felléphetnek az emittált és abszorbeált E_γ értékek között. Ezeket a kis eltéréseket az okozza, hogy nem teljesen egyforma a gamma sugárzást emittáló és abszorbeáló két atommag kémiai környezete. A magátmenet energiájának nagyságát – igen kis mértékben ugyan, de – befolyásolja az adott atommagok elektronszerkezete is. Az eltérés igen kismértékű, az eredeti E_γ energia kb. 10^{-10} szerese, de ez mégis detektálható. Ezen kis különbségek detektálását nevezzük Mössbauer spektroszkópiának. Az energiakülönbség kimutatása a Doppler effektus segítségével történik, úgy, hogy a gamma sugárzást emittáló, és abszorbeáló atommagot egymáshoz képest mozgatjuk. Ekkor a v pillanatnyi mozgatósi sebesség modulálja az eredeti E_γ energiát az $E_\gamma = E_\gamma(1 \pm v/c)$ összefüggés szerint. A szokásos v moduláló mozgatósi sebességek mm/s nagyságrendűek, a c fénysebességhez képest az energiamoduláció így a 10^{-11} -es nagyságrendbe esik.

A 4.8. ábra szemléletesen mutatja a mérés elvét.



4.8. ábra. A Mössbauer spektroszkópia mérés elvi vázlatja.

A kis energiakülönbséget az emittáló (forrás) és az abszorbeáló mag energia-átmenetei között okozhatja a két mag elektronrendszerének különbsége, pl. azzal, hogy eltérő a kétféle atom oxidációs állapota. Ez a spektrumban úgy jelenik meg, hogy a rezonanciaabszorpció nem az

egymáshoz képest nyugvó helyzetben ($v=0$), hanem attól eltérő értéknél detektálható. Ezt az eltérést nevezzük kémiai, v . izomer eltolódásnak. Eltérhet a koordinációs környezet szimmetriája is. Pl. ha az abszorber magok elektromos térgradienst érzékelnek, akkor a gerjesztett állapot energianívói felhasadnak és két, különböző állapotú energiaszintet tud az emittáló meg gerjeszteni egyforma valószínűséggel. Ez a spektrumban úgy jelenik meg, hogy az eredeti egy csúcs helyett kettő jelentkezik, egyenként az eredetihez képest fele akkora intenzitással. A megjelenő két csúcs távolsága arányos a magra ható elektromos térgradiens nagyságával. Ezt az energiakülönbséget nevezzük kvadrupólus felhasadásnak.

Az ón esetében a lehetséges háromféle oxidációs állapot jól elkülönül a Mössbauer spektrumokban. A szokásos $\text{Ba}^{119}\text{SnO}_3$ sugárforrást használva az Sn^{4+} jellegzetesen $v \sim 0$ mm/s izomer eltolódás értéknél jelentkezik. Az Sn^{2+} állapot a $v \sim 3$ mm/s izomer eltolódás érték körül szokott jelentkezni, az esetek nagy többségében jelentős (kb. 2 mm/s) kvadrupólus felhasadással egybekötve. A fémes ón állapot a két izomer eltolódás érték között jelenik meg, a tiszta β -ón fázisban 2.5 mm/s-nál. Ha az ón ötvözetekben van, akkor az ötvözés az összetételtől függően csökkenti az izomer eltolódás (IS) értékét ($1.2 < \text{IS} < 2.5$ mm/s).

A módszer jól alkalmazható katalizátorok in situ állapotban történő vizsgálatára is. Az információ hordozója a gamma sugárzás (az ón esetén kb. 50 keV energiájú), aminek elég nagy az áthatoló képessége. A hordozós katalizátorok általában alacsony rendszámú elemek (Si, Al, Mg) oxidjain vannak diszpergálva, ezek kevésbé gyengítik a gamma sugarakat. Egyszerűen készíthető in situ mérőcella, (pl. berillium ablakokkal), melyben a katalizátor kezelése alatti állapota fenntartható, a mérés elvégezhető anélkül, hogy a minta a levegővel érintkezne. Méréseinket egy ilyen mérőcellában végeztük el [139].

A spektrumok felvitele ún. állandó gyorsulós üzemmódban történt egy sokcsatornás analizátorral. Esetünkben a detektorból érkező impulzusokat 500 csatornában gyűjtöttük. Az impulzusok az egyes csatornák között a mozgás pillanatnyi sebességének megfelelően kerültek egy-egy detektáló csatornába. Egy-egy csatorna $\Delta v \sim 0.024$ mm/s szélességű energianövekménynek („állandó gyorsulás”) felel meg, a spektrum a 250. csatorna központtal ($v=0$) alakul ki. Az ilyen, állandó gyorsulós üzemmódban felvett spektrum a komponensek számával egyező Lorentz görbék szuperpozíciójaként írható le. A mért spektrumok kiértékelése ennek megfelelően, Lorentz görbék illesztésével történt, az illesztési paraméterek voltak az intenzitás, az izomer eltolódás, és esetenként a kvadrupólus felhasadás értékei. Az egyes óntartalmú komponensek spektrumban mért intenzitásai egymásközi összehasonlításban nem feltétlenül arányosak közvetlenül az adott komponens mintában mérhető koncentrációjával, de egy-egy komponensre nézve relatív összehasonlítások (növekedés, csökkenés) bizonyosan tehetők.

4.2.4.2. A berendezés képe

A Mössbauer spektroszkóp egységei lineárisan helyezkednek el a következő ábrán látható módon.



4.8. ábra: Mössbauer spektroszkóp egységei

4.2.4.3. Mérés menete

Az ^{119}Sn Mössbauer spektrumokat, in-situ cellában 77 illetve 300 K-en vettünk fel a korábban leírt [139] módszerrel. Egy pasztillát egy vékony berillium rétegre vittünk fel. A módszer lehetővé teszi a lényeges információk kinyerését, a katalizátoron lévő Sn fázisok (állapotok) tulajdonságairól ill. azoknak környezetéről [140].

A katalizátort őrléssel finoman homogenizáltuk (0,5g) és 100 Mpa nyomáson pasztillát készítettünk. A spektrumokat az így elkészült pasztillával vettük fel. Minden egyes mintán, négy egymást következő különböző in-situ Mössbauer mérést végeztük.

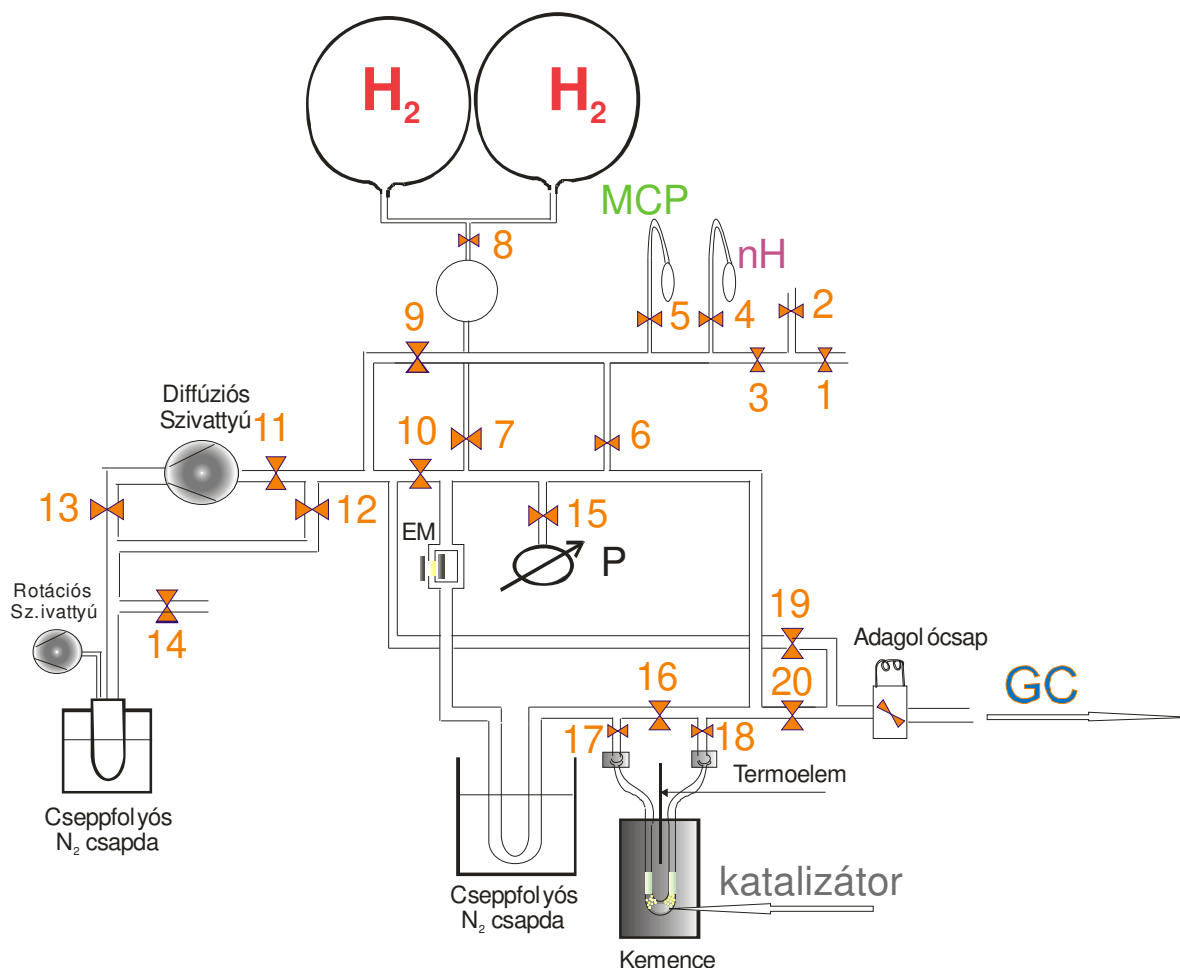
- i. Az első: előkezelés nélkül „ahogy kaptuk” vizsgáltuk, annak érdekében, hogy megismerjük az Sn oxidált állapotait ill. az Sn fázisait a katalizátor raktározás esetén ill., amikor ki van téve a levegőre.
- ii. A második: 473 K-en (2 óra) H_2 -ben redukáltuk, annak érdekében, hogy a fém fázisokat meghatározzuk, az előkezelt katalizátorban mérés előtt.
- iii. A harmadik: oxidáció levegőben 373 K-en (2 óra), a katalizátoron történt változások hosszú raktározás esetét modellezzük.

- iv. A negyedik: második H_2 redukció (473 illetve 673 K, 2 óra, 10 mLmin^{-1}), megtudhatjuk a regenerálási hatást, vagyis az oxidáció reverzibilis-e.
- v. A mintákat a cellában in-situ izoláltuk és tartattuk az atmoszférikus kezelés és elemzés során. Kezelés után, a spektrumok szobahőmérsékleten (300 K) illetve a N_2 folyadék párolgási hőmérsékletén készültek (77 K). A spektrumok felvitele egy „állandó gyorsító” spekrométerrel történt, a használt forrás $Ba^{119}SnO_3$ volt. A csúcsok kiértékelése Lorentz modellel történt, egymást követő iterációk alkalmazásával.

4.3. Katalitikus mérések^f

4.3.1. Berendezés felépítése

Az összes katalitikus mérések egy statikus cirkulációs reaktorban végeztem (4.9. ábra).



4.9. ábra: A katalitikus berendezés.

^f: A katalitikus méréseket az MTA Izotópkutató Intézetben végeztem.

Az alkalmazott berendezések típusai:

- Rotációs szivattyú: Pfeifer Balzers, DUO 2.5 A
- Diffúziós szivattyú: Tungsram, OG 150
- Manométer: Datametrics, Barocel Pressure Sensor, 570A-1000T-2C2-V4, Datametrics, Electronics-Manometer, 1014
- keverő: négyszöghullám-generátor által vezérelt elektromágneses keverő
- Kemence: Chinothem 10 A, LP 849
- Szelepek: J. Young, Acton
- Gázkromatográfiás kolonna: CHROMPACK, CP-Sil 5CB kapilláris kolonna, hossza 50 m, átmérője: 0,32 mm, állófázis: dimetilpolisziloxán szilícium-dioxidon
- GC paramétereinek beállítása: nitrogén (vivőgáz): 3 bar, hidrogén (detektor): 2,5 bar, levegő (detektor): 1 bar, kolonna hőmérséklete: 303 K, detektor hőmérséklete: 393 K.

4.3.2. A mérés leírása

A rendszer három funkcionális fő részből áll:

- i. Vákuumrendszer: két szivattyú, egy olajrotációs szivattyúból és egy olajdiffúziós szivattyúból áll, amely a reakciótér szívását teszi lehetővé. A két szivattyú előtt védelmi célból és a jobb vákuum elérése érdekében egy-egy cseppfolyós nitrogénnel töltött csapdát helyeztünk el. A rotációs szivattyú előtti csapda az ábrán látható, a diffúziós szivattyúnál bele van építve.
- ii. A keverőtér a reaktoral: a keverőtér (70 cm^3) evakuálás a 10. csapon át, az MCP-ből és H_2 -ből álló keverék előállítás az 5. és 6. csapon keresztüli MCP és a 8. és 7. csapon keresztüli H_2 bemérésével történik. A megfelelő mennyiségek adagolását és a reakciótér nyomásának mérését egy nyomásérzékelővel és a hozzácsatlakozó elektromos kijelző segítségével végezhetjük el. A gázok keveredését, és a katalizátoron keresztül áramoltatását a keverő végzi. A katalizátort a 17. és 18. csapok által vezérelt 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 beállított gázelegy katalizátoron való átáramlására. A cirkulációs berendezés Pyrex üvegből készült, az egyes részeket zsírmentes teflon-csapok (1.-21.) kötik össze. A reaktorcső kvarc-üvegből készült. A reakció hőmérsékletét kemencével és az ott elhelyezett termoelemhez kapcsolódó Eurotherm hőmérséklet-szabályzóval $\pm 1 \text{ K}$ pontossággal a kívánt értékre állíthatjuk.

iii. Mintavevő az analizátorral: a reakciótermékek elemzése gázkromatográfot használtam lángionizációs (FID) detektorral. A reakcióteréből az adagolócsappal vehetünk mintát, amelyet a csap fordításával a gázkromatográf vivőgáz áramába öblítünk. A reakciótermékek elválasztása egy kapilláris kolonnán történt. A kromatográfias elemzés eredményét egy Shimadzu írón regisztráltuk, az eredmények értékelése MS Excel táblázat segítségével végeztem.

A katalizátor kezelése során minden mintán, több hőmérsékleten (általában 468, 483, 498 és 513 K) is H₂ nyomásfüggést mértem. A keverőtérben bemértem 1,3 kPa MCP-t, és ehhez változó mennyiségű (általában 16, 32, 48 és 62 kPa) H₂-t adagolva végeztem el a katalitikus reakciót. A reakcióidő általában 5 perc volt. A különböző mérések között a katalizátort regenerációs kezelésnek vettem alá a reakció hőmérsékleten. A regeneráció két lépést tartalmazott: 2 perc oxidáció 4 kPa levegőn, majd pedig 3 perc redukció 13,3 kPa nyomású H₂-ben. A kezelés után a katalizátorok reprodukálható eredményeket szolgáltatottak.

4.3.3. A katalitikus mérések kiértékelése

A Shimadzuval integrált gázkromatográfias csúcsterületi értékeket egy MS Excel fájlba beírva végeztem el a mérések kiértékelését. A kiértékelés során a következő, a reakcióra jellemző paramétereket számítottam ki: konverzió, Rh felület egységre vonatkoztatott aktivitás (turnover-frequency, TOF) h⁻¹ egységben kifejezve, moláris szelektivitás (szelektivitás1) és képződési szénatom szelektivitás (szelektivitás2).

Miután a lángionizációs detektor a különböző szénhidrogéneket különböző érzékenységgel észleli – az elvől adódóan közelítőleg a szénszámmal arányos jelet ad –, az integrált területeket az adott szénhidrogénre jellemző korrekciós faktoral súlyozni kell. A korrekciós faktorokat az Intézetben korábban megállapították [107].

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

$$A_{korr}^i = \frac{A^i}{f^i}$$

ahol A^i az i-edik komponens integrált csúcsterülete és 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:

$$c^i = \frac{A_{korr}^i}{\sum A_{korr}^i}$$

4.3.3.1. Konverzió

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

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

ahol n^i az i-edik komponens szénszáma.

4.3.3.2. Aktivitás, „turnover-frequency”

A TOF megmutatja az egységnyi idő alatt egy felületi fématomon átalakult reaktáns mennyiségét h^{-1} egységben:

$$TOF = X \cdot \frac{P_{\text{reaktáns}} \cdot V_{\text{keverő-tér}}}{R \cdot T_{\text{keverő-tér}}} \cdot \frac{M_{Rh}}{m_{\text{katalizátor}} \cdot y \cdot D} \cdot \frac{1}{t}$$

ahol a bemért reaktáns nyomása Pascal-ban, $V_{\text{keverő tér}}$ a keverőtér térfogata m^3 -ben, $T_{\text{keverő tér}}$ a keverőtér hőmérséklete K-ben, $R=8,314 \text{ JK}^{-1} \cdot \text{mol}$, $M_{Rh}=102,9 \text{ g/mol}$, $m_{\text{katalizátor}}$ a bemért katalizátor tömege g-ban, y a katalizátor ródium tartalma, D a ródium diszperzitása, t pedig a reakció kontaktideje (mintavételi idő) órában.

4.3.3.3. Szelektivitás1

Kifejezi a reakciótermékek mól százalékos megoszlását:

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

4.3.3.4. Szelektivitás2

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

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

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

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

$$TOF_i = TOF * szelektivitás2_i$$

5. KATALIZÁTOROK VIZSGÁLATA ÉS AZ EREDMÉNYEK ÉRTÉKELÉSE

5.1. Bevezetés

Ebben a részben a szerves fémojtással készített Ge-Rh és Sn-Rh vizsgálatával foglalkozunk. Ilyen katalizátorok különösen szelektívek az alkánok hidrogenolízis reakcióban.

Először 1% Rh tartalmú egyfémű katalizátorokat készítettünk impregnálással alumina hordozón. A különböző diszperzítás elérésére különböző prekursorokat használtunk $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ illetve $\text{Rh}(\text{acac})_3$ és a készítési folyamat paramétereit módosítottuk: az oldószer típusát (víz vagy aceton) és mennyiségét, kevertetési intenzitását illetve a kalcinálás és a redukálás hőmérsékletét és időtartamát.

Másodszor kétfémű katalizátorokat készítettünk szerves fémojtási reakcióval: Ge-tetrabutil vagy Sn-tetrabutil prekursorokat használtunk. Hogy megtudjuk a kísérleti paraméterek hatását, módosítottuk a készítési paramétereket: a hidrogenolízis hőmérsékletét és az ojtási gáz típusát.

A második fém felvitele háromféleképpen lehetséges:

- i. Statisztikusan a Rh felületére
- ii. Szelektíven a kis koordinációjú aktív helyekre
- iii. Szelektíven a nagy koordinációjú aktív helyekre

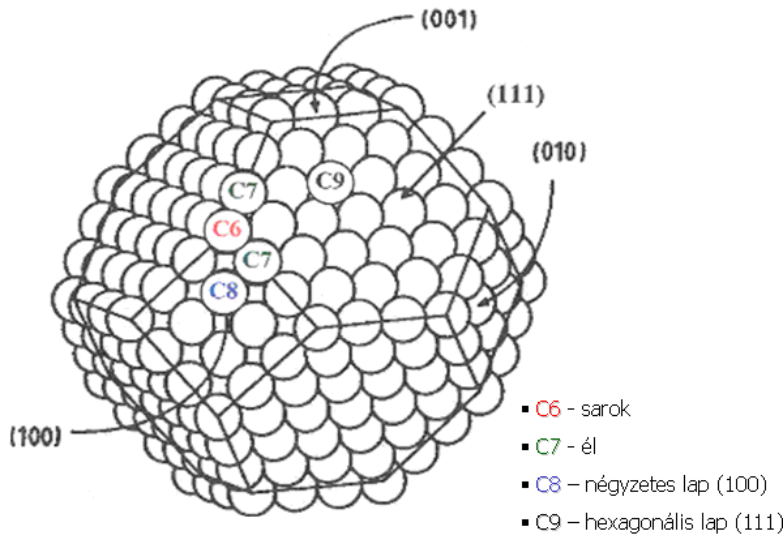
Célunk, hogy meghatározzuk, mennyi germániumot, illetve ónt sikerült a Rh felületére felvinni, valamint ezeknek milyen a hatásuk a katalizátor szerkezetére. Ezért jellemeztük a katalizátorokat hidrogén adszorpció képességgel ($\text{H}_{2\text{adsz.}}$), transzmissziós elektronmikroszkóppal (TEM), szénmonoxid adszorpció Fourier transzformációs infravörös spektroszkópiás vizsgálatával (CO-FTIR) és ^{119}Sn Mössbauer spektroszkópiával.

A jelen fejezetet két fő részre osztottam.

1. Ge hatása
 - a. Nagy részecskeméret esetén
 - b. Kis részecskeméret esetén
 - c. Ojtási viszonyok módosítása
2. Sn hatása

5.2. Ródium katalizátorok modellezése

A ródium lapcentrált köbös (face-centered cubic, fcc) kuboöktaéderes rendszerben kristályosodik. Egy darab atomból kiindulva rétegenként szimulációval és számításokkal a felületi és tömbi atomok száma kiszámítható, vagyis az éleken, a sarkokon és lapokon (100, 111) levő elméleti Rh atomok száma meghatározható (5.1. ábra) [141].



Diszperzitás, %		75	20
Rh atomok száma	Összes	55	8217
	Tömbi	13	6525
Felületi Rh atomok száma	C6	12	12
	C7	24	288
	C8	6	864
	C9	0	528
L/H*		6	0, 22

* L: kis koordinációs helyek száma.

H: nagy koordinációs helyek száma.

5.1. ábra: Egy Rh kristallit (egyfémű katalizátor) kuboöktaéderes modellje.

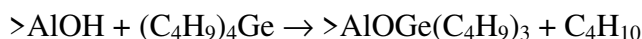
Egy nagy diszperzitású katalizátoron, kicsi a részecskeméret, több él és sarok (C6, C7), a második fém nagyobb valószínűséggel a nagy koordinációs helyeken (a lapokon, C8 és C9) helyezkedik el. Ebben az esetben a nagy koordinációs helyek száma kicsi, azért hamar megmérgeződnek: jelentős változások mérhetők (CO-FTIR vagy katalitikus teszt reakcióval). Hasonlóan egy kis diszperzitású (nagy részecskeméretű) katalizátor kevés kis koordinációjú helyet tartalmaz (5.1. ábra), azok a helyek gyorsan megváltoznak második fém hozzáadásával.

A második fém véletlenszerű felvitele változásokat okoz, akár nagy, akár kicsi a katalizátor diszperzitása. Az egyetlen eset, amit el kívánunk kerülni, amikor hasonló számú a kis illetve a nagy koordinációs hely van jelen (50% körüli diszperzitás értéknél). A dolgozatban a nagyobb illetve a kisebb diszperzitású katalizátorokkal is foglalkozunk.

5.3. „Vakpróbák”

5.3.1. Fémorganikus Ge/Sn felvitele a hordozóra (Rh nélkül)

Annak céljából, hogy meggyőződjünk arról, hogy a Ge a felületi Rh atomokon helyezkedik el és nem a hordozón, ojtással a hordozóra különböző reprezentatív Ge mennyiségeket próbáltunk meg felvinni. A fémorganikus komplex ojtását az alumínára inert közegben végeztük Ar vagy H₂ jelenlétében.



A hordozóra felvett Ge mennyiségét, a franciaországi tudományos nemzeti kutató központban (Service Central d'Analyse du CNRS, Vernaison) határozták meg, mikro-analízis módszert (ICP) alkalmaztak. Az eredményeket az **5.1. táblázat** mutatja be.

Ge _{bevitt} , ppm/g	Ge _{felvitt} , ppm/g	Ge _{felvitt} /Ge _{bevitt} , %
1800	40	2, 2
12000	440	3, 7

5.1. táblázat: Ge felvitele a hordozón.

A vizsgálatok azt mutatják, hogy Rh hiányában és az Ar esetén, csak 2-4% Ge marad a hordozón. Jelentős mennyiségű Ge (12000 ppm) hozzáadásakor is csak 440 ppm (3,7%) rakodik le a hordozó felületén.

Az ón esetén hasonló eredményeket kaptunk. 12000 ppm mennyiségű ón felvitele Ar-ban az alumínium-oxid hordozóra 6%-os hatásfokot mutatott.

Az eredmények bizonyítják, hogy az fémorganikus ojtás kulcs lépése a Rh felületén előre adszorbeált hidrogén és a fém-organikus komplex között játszódik le, amely megegyezik az irodalomban leírtakkal [22, 23, 53, 142]. Rh hiányában, a Ge-alkil csak néhány aktív OH alumina csoporttal reagálhat [22, 143]. Az aktivitásuk elhanyagolható a Rh-on adszorbeált hidrogénhez képest.

5.3.2. Ojtás Ge/Sn hozzáadás nélkül (Blank katalizátorok készítése)

Az egyfémes katalizátor egy Blank kezeléson ment át, vagyis az ojtási művelet összes szakaszát elvégeztük Ge hozzáadása nélkül. A következő táblázatban összefoglalom egy nagy- és egy kis részecske méretű katalizátor H₂ adszorpció és TEM mérési eredményeit (**5.2. táblázat**).

Katalizátor	H ₂ adszorpció		TEM	
	D, %	\bar{d} , (nm)	D, %	\bar{d} , (nm)
⁷⁵ P	75	1,7	43	2,3
⁷⁵ B	58	1,3	59	1,7
²⁰ P	20	5,0	18	5,7
²⁰ B	15	5,0	14	7,3

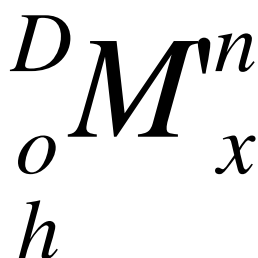
5.2. táblázat: Részecske méret mérés.

Az 5.2. táblázatban jól látható, hogy a Blank kezelés a diszperzitás csökkenésével jár, vagyis a részecskeméret növekedik. A kétfémes készítési módszer Ge hozzáadása nélkül szinterelődést okozott, a szinterelődés mértéke 20-30%. A jelenség a H₂ adszorpcióval és elektronmikroszkóppal egyaránt kimutatható.

5.4. A készített kétfémes katalizátorok

Az oxidáció okozta bonyodalmak elkerülése céljából, az eljárás összes lépéseit in-situ végeztük levegő kizárásával. A második fém ojtását az alakkatalizátoron előre adszorbeált H₂-re Ar áramban végeztük. Így minden egyes Rh atomhoz egy hidrogén atom kötődik, a többszörös ojtásnak kicsi az esélye. Néhány mintával H₂-ben is végeztünk ojtást összehasonlításként. A reakció körülményeit az irodalmi és kísérleti adatokból határoztuk meg. Az ojtás hőmérséklete a Ge esetén 343 K és az Sn esetén 323 K, a reakcióidő 6 óra, az alkalmazott oldószer heptán (kevésbé toxikus, forrás hőmérséklete 371 K).

A kétfémes katalizátorok jelölése a következő modell szerint történt:



M': a módosító fém (esetünkben, Ge vagy Sn)

D: az alap katalizátor diszperzitása (H₂ adszorpció)

n: monorétegek száma

x: az ojtott fém mennyiség és a Rh aránya

o: ojtási gáz (Ar, H₂)

h: a hidrogenolízis hőmérséklet (473, 673 K)

Amennyiben „o” helyére nem írunk értéket az ojtási gáz Ar, ha „h” helyén nem szerepel érték a hidrogenolízis hőmérséklete T=473 K, ha „x” helyén nem szerepel érték, akkor nem volt mikro-analízis (ICP) mérés.

5. KATALIZÁTOROK VIZSGÁLATA ÉS AZ EREDMÉNYEK ÉRTÉKELÉSE

Különböző mennyiségű M(Ge és Sn) tartalmú M-Rh/Al₂O₃-ot készítettünk. A készítést a **4.1. fejezetben** részletesen leírtam. A hozzáadott Ge-tetrabutil és az Sn-tetrabutil oldat mennyiségét „monoréteg” egységben fejeztük ki. 1 monoréteg esetén a hozzáadott Ge atomok száma megegyezik a felületi Rh atomok számával. Több mint 40 db katalizátort készítettünk különböző körülmények és második fém mennyiségek mellett. A készített katalizátorok többségét az **5.3. táblázatban** mutatom be.

Prekurzor	Rh(NO ₃) ₃ ·2H ₂ O			Rh(acac) ₃	
	⁷⁵ P*	⁶⁵ P	³⁰ P	⁷⁸ P	²⁰ P
Anyakatalizátor	⁷⁵ P*	⁶⁵ P	³⁰ P	⁷⁸ P	²⁰ P
Rh tartalom, %	1	1	5	1	1
Ge, Sn	Sn	Ge	Ge	Ge	Ge
Parent, db	1	1	1	1	1
Blank, db	1	1	-	4**	2
Monoréteg (M'/Rh_{felület})	1:8 M	1	1	-	1
	1:4 M	1	1	-	1
	1:2 M	1	3	1	3
	1:1 M	1	3	-	2
	2:1 M	1	2	1	-

* ^DP : a P az egyfémű katalizátor (Parent), D a H₂ adszorpcióval mért adszorpció képesség (D%)

** i db. katalizátor, i paraméter (ojtásigáz, hidrogenolízis T, stb....).

4.3. táblázat: A készített katalizátorok.

A következőkben főleg az általunk alapvetően használt eljárással (ojtási gáz: Ar, hidrogenolízis hőmérséklet: 473 K) készített katalizátorok szerepelnek.

5.5. A Ge-Rh katalizátorok vizsgálata

5.5.1. Nagy diszperzitású katalizátor, ${}_{Ar,473K}^{65}\text{Ge}_x^n$

5.5.1.1. Fizikai vizsgálatok

A ${}^{65}\text{Ge}_x^n$ fizikai és a kémiai vizsgálatainak eredményei az **5.4. táblázatban** láthatóak. A bevitt Ge mennyiségének körülbelül a felét sikerült ténylegesen a katalizátor felületéhez rögzíteni, a ${}^{65}\text{Ge}_{0,56}^{1/2}$ kivételt képez, ahol a bevitt Ge mennyiségének 87% maradt a katalizátor felületén. Korábbi munkában, *Wootsch és munkatársai* [143] azt tapasztalták, hogy a katalizátor telítődése 2000 ppm (kb. a nominális borítottság 50%-a) körül van, hasonló a jelenség a jelenlegi munkánkban. A magas ojtási teljesítőképesség a ${}^{65}\text{Ge}_{0,56}^{1/2}$ esetén reprodukálható, de okának a megfelelő magyarázatához további vizsgálatok szükségesek.

	Ge tartalom			Diszperzitás				$\frac{n_{\text{Ge}_{\text{felvitt}}}}{n_{\text{Rh}_{\text{felület}}}}$ *
	Bevitt		Felvitt	H ₂ adszorpció		TEM		
	Monoréteg	(ppm)	ppm, (%)	D, %	d, nm	D, %	d, nm	
${}^{65}\text{P}$	-	-	-	65	1,54	51	1,96	-
${}^{65}\text{B}$	0	0	0	52	1,92	42	2,38	-
${}^{65}\text{Ge}_{0,08}^{1/8}$	1/8	575	300 (52%)	61	1,64	50	2,00	0,08
${}^{65}\text{Ge}_{0,16}^{1/4}$	1/4	1150	600 (52%)	56	1,78	48	2,08	0,16
${}^{65}\text{Ge}_{0,56}^{1/2}$	1/2	2300	2000 (87%)	54	1,85	48	2,08	0,56
${}^{65}\text{Ge}_{0,77}^1$	1	4600	2100 (46%)	42	2,38	50	2,00	0,77

* ojtott Ge atomszámok és a H₂ adszorpcióképes Rh atomszámok hányada $\frac{n_{\text{Ge}_{\text{felvitt}}}}{n_{\text{Rh}_{\text{felület}}}} = \frac{\text{Ge}_{\text{felvitt}}}{4600 * D} * \frac{M_{\text{Ge}}}{M_{\text{Rh}}}$

5.4. táblázat: ${}^{65}\text{Ge}_x^n$ részecskeméret és Ge tartalom.

A Blank katalizátor készítése során, a kezelés hatását vizsgáltuk. A kezelés a Rh részecskék jelentős szinterelődését okozta. A szinterelődés a hidrogén adszorpciós képesség mérésével és az elektronmikroszkópiás részecskeméret mérésével egyaránt jól kimutatható (**5.4. táblázat**). A H₂ adszorpcióval mért diszperzitás 65%-ról 52%-ra csökkent.

Ge hozzáadásakor, a Blank kezelés okozta szinterelődés nem tapasztalható. $^{65}\text{Ge}_{0,08}^{1/8}$ és $^{65}\text{Ge}_{0,16}^{1/4}$ esetén, a H_2 adszorpcióval mért diszperzitás csökkenése arányos a felvitt Ge mennyiségével. Például, 600 ppm Ge-t sikerült felvinni $^{65}\text{Ge}_{0,16}^{1/4}$ esetén, a Ge elméletileg (600/4600) 13% Rh felületet foglal el, ami: $(1 - 0,13) \cdot 65\% = 56,5\%$ diszperzitásnak felel meg. Hasonlóképpen a $^{65}\text{Ge}_{0,08}^{1/8}$ adataiból kiindulva 60,8% diszperzitást kapunk. A $^{65}\text{Ge}_{0,08}^{1/8}$ és a $^{65}\text{Ge}_{0,16}^{1/4}$ katalizátorok számított diszperzitásai megegyeznek a H_2 adszorpcióval mért adatokkal (56% és 61%). Ebből a következők vonhatók le:

- i. A Ge jelen van a Rh felületén, monoréteg borítottságban;
- ii. A Rh részecskemérete megmarad az ojtási módszer után is tehát a Ge jelenléte, megakadályozza a Rh részecskék szinterelődését.

$^{65}\text{Ge}_{0,56}^{1/2}$ és $^{65}\text{Ge}_{0,77}^1$ katalizátoroknál, a felvitt Ge értékekből kiindulva, a számított diszperzitások 36% és 35%. Ezek az értékek kisebbek, mint a H_2 adszorpcióval mért diszperzitások. Ennek három lehetséges oka lehet:

- i. A Ge lerakódása háromdimenziós (3D) szigetekként történik;
- ii. A Ge bejutott a Rh részecskék belsejébe;
- iii. A Ge a hordozó felületére rakódik le.

Az **5.3.1 pontnál** azt mutattuk ki, hogy elhanyagolható a Ge felvitele a hordozóra (**5.1. táblázat**), így a „iii” eset valószínűsége kicsi. Hasonlóan Ge-Pt/ Al_2O_3 katalizátorok esetén azt tapasztalták, hogy ha a hozzáadott Ge kisebb 1/2 monorétegnél, „felületi kétfémes” katalizátort kapunk [53], míg több Ge esetén, a Ge bediffundált a Pt „tömbi” fázisba és egy „tömbi kétfémes” rendszer képződik. Hasonló hatások lehetségesek a mi esetünkben is. Azonban a 3D Ge klaszterek képzése sem zárható ki, bár ennek ellentmond, hogy a TEM képen nem tapasztaltunk jelentős részecskeméret növekedést (**5.4. táblázat**).

A H_2 adszorpcióval mért diszperzitások lényegesen nagyobbak, mint az elektronmikroszkópiás hisztogrammból meghatározott értékek, a $^{65}\text{Ge}_{0,77}^1$ kivételével (**5.4. táblázat**). Ez a különbség két okkal magyarázható.

- i. A nagyon kicsi részecskéket a TEM nem vette figyelembe (nem láthatók).
- ii. A TEM képen, nem lehet megkülönböztetni a Rh részecskéket a Ge részecskéktől, elképzelhető hogy, néhány „Rh” részecske, valóban Rh-Ge szemcse.

Bond [144] korábban hasonló véleményre jutott, miszerint TEM vizsgálatokkal nem lehet megismerni és megkülönböztetni a nagyon kicsi és a kissé nagyobb részecskéket.

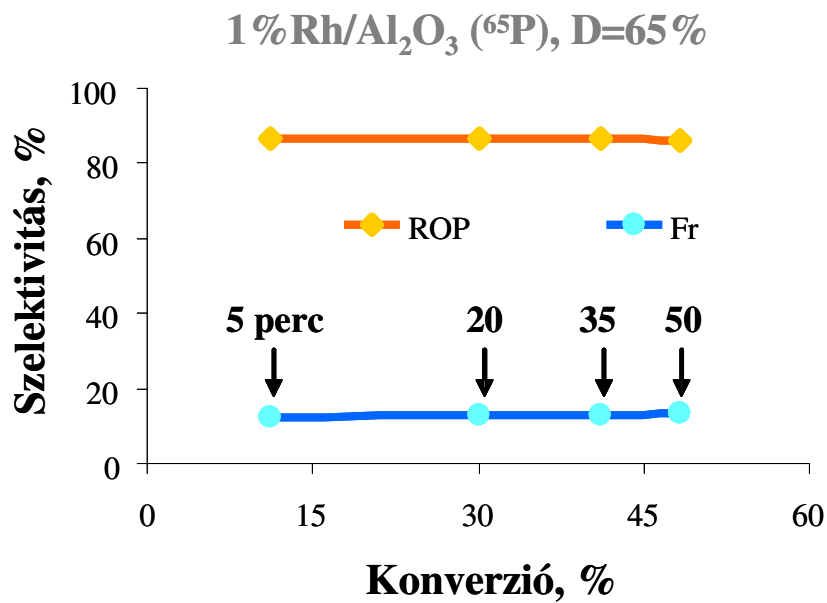
A $^{65}\text{Ge}_{0,77}^1$ katalizátort külön kell tárgyalni. Kutató csoportunk korábbi munkájában [53], Ge-Pt/Al₂O₃ kétfémes katalizátort készítettek fémorganikus komplex ojtási eljárással. A bevitt Ge több volt, mint 1 monoréteg, a katalizátor speciális adszorpciós tulajdonsággal rendelkezett, így pl. néhány felületi helyen a H₂ adszorpció gátolt volt. Ez a hatás lehetséges a Rh alapú katalizátoroknál is, de enyhébb, mint a Pt esetén.

Az **5.4. táblázatban** bemutatott vizsgálati eredményekből (valódi Ge tartalom, H₂ adszorpció képesség, TEM-ből kiszámított részecskeméret), nagyon nehéz levezetni egy olyan paramétert, ami reprezentatív volna egy adott mintára. A tényleges Ge tartalom, és az ojtás hatékonysága változik az egyik mintáról a másikra, a készítés során szinterelődés következhet be és nagy Ge tartalom esetén az előre adszorbeált H₂ mennyisége csökkenhet. Egy lehetséges paraméter, ami megfelelően jellemezheti a mintát: a valóban ojtott Ge atomok számának és a kétfémes katalizátorban a H₂ adszorpcióra képes Rh atomok számának a hányada. Ezeket az értékeket kiszámítottuk és az **5.4. táblázat** utolsó oszlopában. Egy növekvő irányzat figyelhető meg. A $^{65}\text{Ge}_{0,56}^{1/2}$ és $^{65}\text{Ge}_{0,77}^1$ minták esetén, az utóbbi csak 100 ppm-nél több Ge tartalmaz, ugyanakkor az ($n_{\text{Ge}_{\text{felvitt}}} / n_{\text{Rh}_{\text{felület}}}$) hányad 1,4 szer nagyobb, ennek a hidrogén adszorpció képességben észlelt különbség az oka.

5.5.1.2. Katalitikus vizsgálatok

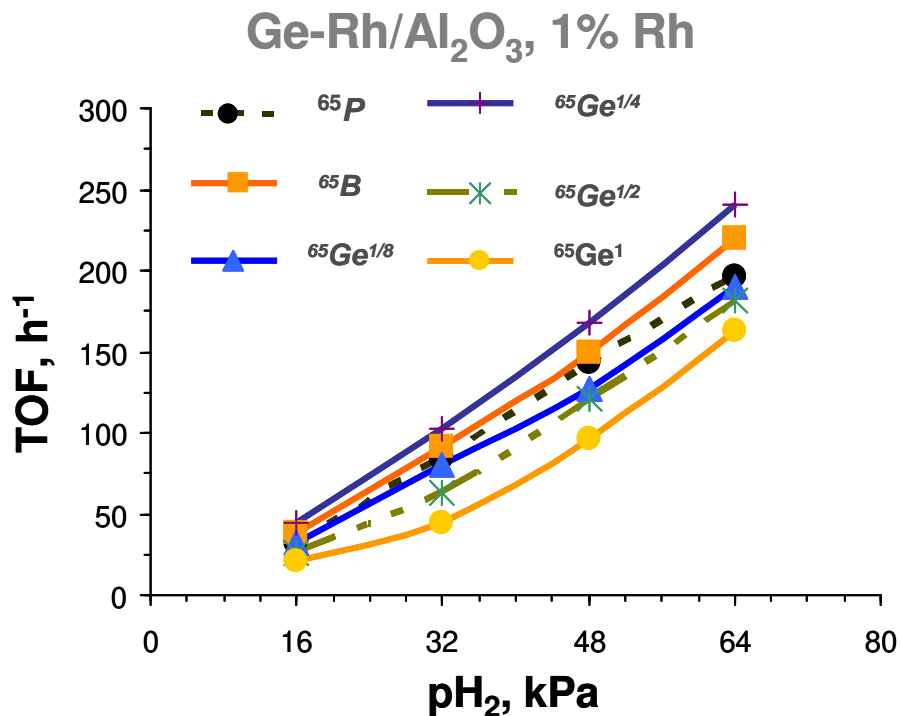
Megvizsgáltuk a sorozat mind a hat katalizátorának katalitikus tulajdonságait metilciklopentán átalakulásában. A katalizátorok szelektivitását és aktivitását (turnover frequency, TOF) meghatároztuk 5% és 30% konverzió közötti tartományban. Ebben a tartományban az elsőrendű termékek eloszlása állandó korábban állandónak tapasztalták [145].

Az **5.2 ábrán** az MCP átalakulását mutatjuk be az idő függvényében a ^{65}P egyfémes katalizátoron. A mérésben 5, 20, 35 és 50 perc mintavételi idővel mértük a reakció konverzióját és a két főtermék csoport (ROP: gyűrűnyílási termékek és a Fr: töredezett termékekre) szelektivitását. Mind a ROP mind a Fr szelektivitása állandó, tehát az a következtetés vonható le, hogy nem volt másodlagos reakció a vizsgált tartományban.



5.2. ábra: MCP átalakulása ⁶⁵P egyfémű katalizátoron az idő függvényében, T=513 K, p(H₂)=32 kPa

Az 5.3. ábrán a különböző ⁶⁵Geⁿ katalizátorok aktivitása (TOF) látható a H₂ nyomás függvényében, 483 K hőmérsékleten.



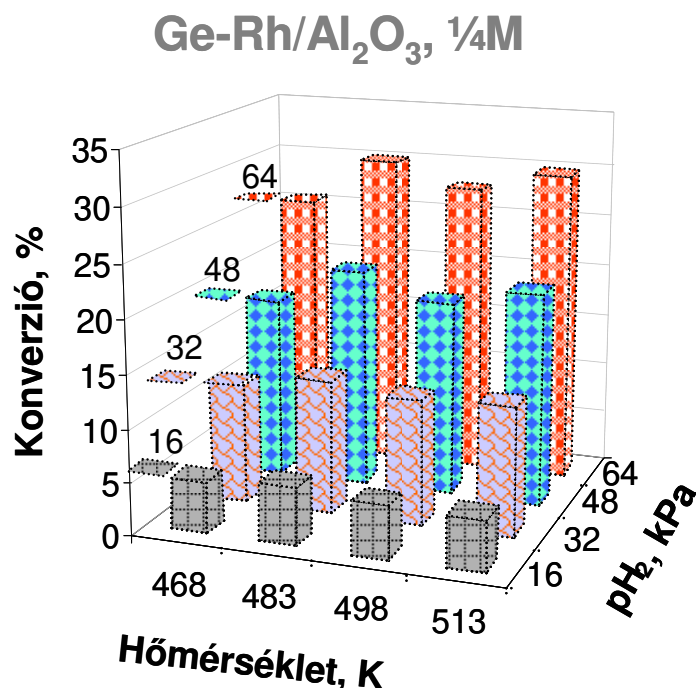
5.3. ábra: TOF, ⁶⁵Geⁿ katalizátorokon, p(H₂) függvényében és T=483 K

A H₂ nyomás növekedésével a TOF növekszik. Hasonlóképpen, mint korábbi eredményekben [108, 146], az alkalmazott hőmérséklet és hidrogénnyomás tartományban nem

5. KATALIZÁTOROK VIZSGÁLATA ÉS AZ EREDMÉNYEK ÉRTÉKELÉSE

mértünk szénhidrogén fémkatalizátorra jellemző maximum konverzió értékeket [83, 147]. A $^{65}\text{Ge}_{0,16}^{1/4}$ volt a legaktívabb, $^{65}\text{Ge}_{0,56}^{1/2}$ és $^{65}\text{Ge}_{0,77}^1$ a legkevésbé aktív a vizsgált katalizátorok közül. A Parent és a Blank minták aktivitása hasonlít a $^{65}\text{Ge}_{0,08}^{1/8}$ katalizátoron mért értékekre. Az utóbbi megfigyelés azt mutatja, hogy 300 ppm Ge hozzáadása nem gyakorolt jelentős hatást a Rh részecskékre, amit az **5.4. táblázat** adatai is alátámasztanak.

A $^{65}\text{Ge}_{0,16}^{1/4}$ katalizátor nagy aktivitását bizonyítja, hogy a Rh aktív helyek megfelelő Ge mennyiség mellett aktívabbak, mint amikor csak Rh van jelen, feltehetőleg azért, mert jobban ellenáll a dezaktiváló hatásoknak, mint az egyfém Rh részecskék. Az **5.4. ábra** a $^{65}\text{Ge}_{0,16}^{1/4}$ aktivitását mutatja a hidrogénnyomás és a hőmérséklet függvényében. A konverzió kis hőmérséklet függését mutattuk ki: egy adott hidrogénnyomáson, a konverzióváltozás kisebb 10%-nál. Hasonló eredmények kaptunk a többi mintákon.



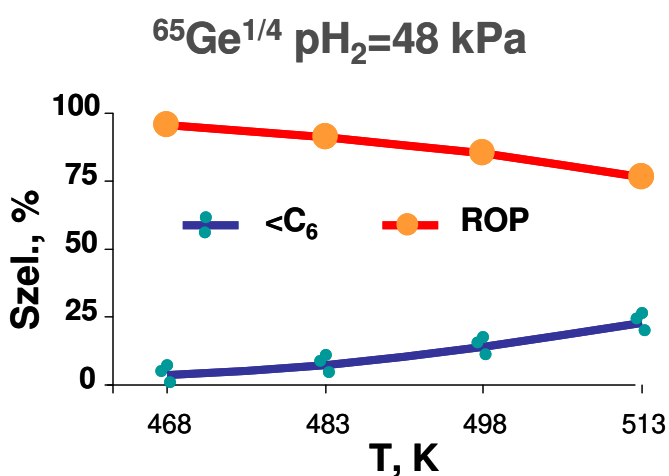
5.4. ábra: MCP átalakulása $^{65}\text{Ge}_{0,16}^{1/4}$ katalizátoron $p(\text{H}_2)$ és T függvényében.

A majdnem állandó aktivitás a hőmérséklet függvényében (**5.4. ábra**), nagyon alacsony látszólagos aktiválási energiát jelent az MCP átalakulására. Egy korábbi munkában, 30 kJ/mol értéket számoltak MCP reakciójára Rh katalizátoron [108]. Bond kimutatta, hogy a teljes reakció látszólagos aktiválási energiája erősen függ az egyedi reakciók hidrogénrendjétől [145]. A laborunkban végzett korábbi munkák [148, 149] hasonló eredményekre vezettek Pt katalizátorokon. A pozitív hidrogénhatás tartományban, a látszólagos aktiválási energia alacsony, ennek magyarázata a *Temkin egyenlet* [150]: $E_{a(\text{látszólagos})} = E_a + \sum n_i \Delta H_i$ (ahol, n_i a reakció rend és ΔH_i

5. KATALIZÁTOROK VIZSGÁLATA ÉS AZ EREDMÉNYEK ÉRTÉKELÉSE

az *i* reaktáns adszorpciós entalpiája, amely negatív érték). Erősen pozitív hidrogénhatás tapasztalható a vizsgált katalizátorokon (5.3. ábra) amelynek következtében a látszólagos aktiválási energia szükségszerűen alacsony, vagyis a hőmérséklet függvényében a konverzió értékek viszonylag állandóak (5.4. ábra).

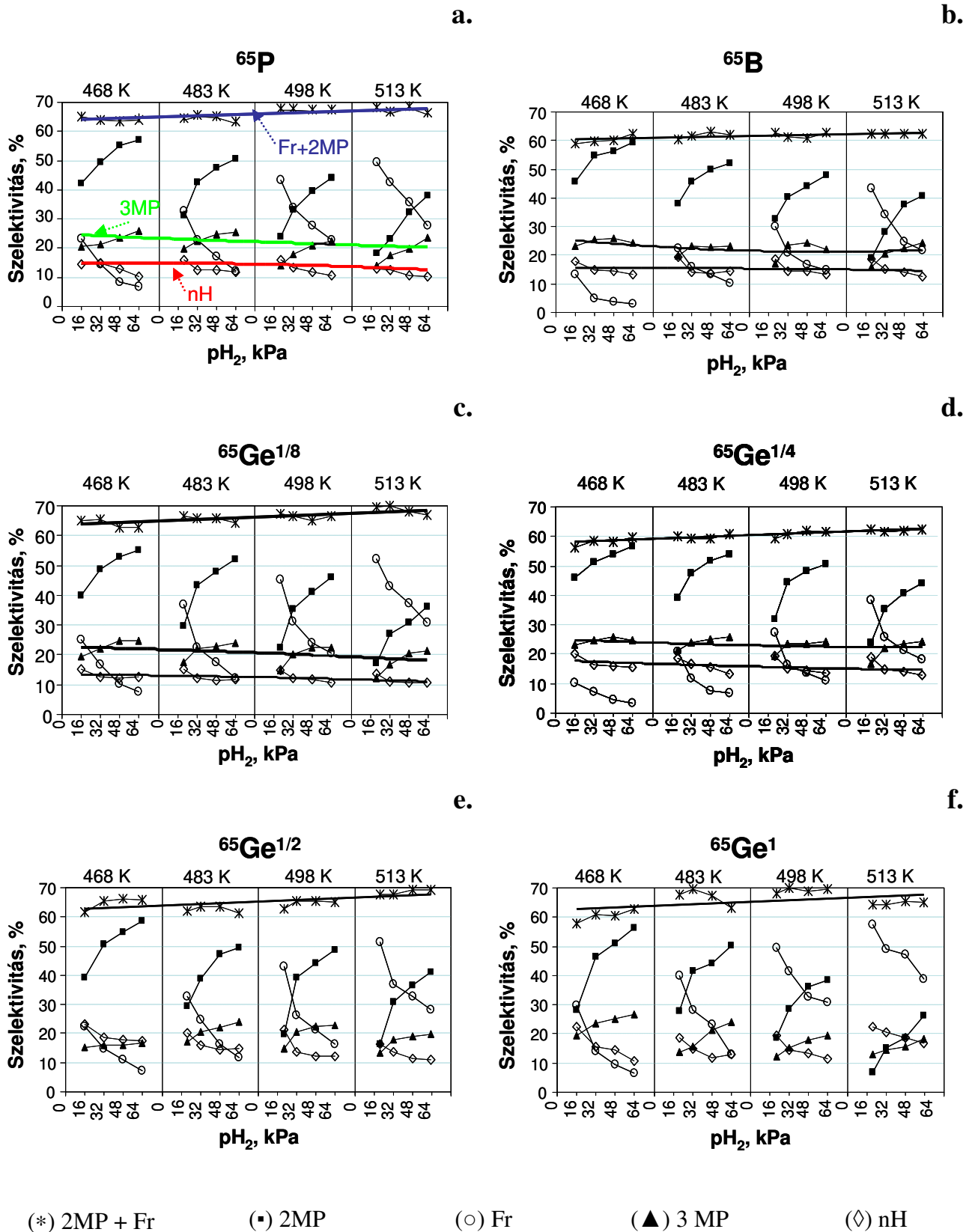
Az egyedi reakció szelektivitását az 5.5. ábra mutatja be. Elmondható, hogy a hőmérséklet függvényében a fragmentumok mértéke nő, míg a ROP képződése csökken. Következésképp, a C-C hasadás mértéke, vagyis a szakított C-C kötések száma, erősen nő a hőmérséklettel [108], de a teljes konverzió – az MCP fogyása – állandó marad (5.4. ábra). A hőmérséklet függvényében tapasztalt állandó konverzió csak látszólagos, hiszen a C-C kötések felhasadásának száma növekszik a hőmérséklet függvényében.



5.5. ábra: $^{65}\text{Ge}_{0,16}^{1/4}$, ROP és Fr a hőmérséklet függvényében ($p(\text{H}_2)=48\text{kPa}$).

Az 5.6. ábrán mind a hat katalizátor szelektivitása látható a reakció körülményei (T , $p(\text{H}_2)$) függvényében a *Teschner* által bevezetett és sikeresen alkalmazott módon [112]. Mind a négy hőmérsékleten (468, 483, 498 és 513 K) a H_2 nyomás függvényében (16, 32, 48 és 64 kPa) ábrázoltuk a gyűrűnyitási termékek: 2-metilpentán (2MP), 3-metilpentán (3MP), hexán (nH), és a C_1 - C_5 fragmentumok (Fr, $<C_6$) szelektivitásait az összes katalizátoron. A termékben telítetlen szénhidrogéneket nem detektáltunk. Ahol nincs mérhető változás a reakció körülményei között, ott trend vonalat húztunk az ábrákon. A Fr szelektivitása nő a hőmérséklet növekedésével illetve a $p(\text{H}_2)$ csökkenésével, ezzel párhuzamosan a ROP szelektivitása csökken. A hőmérséklet növekedésével és a $p(\text{H}_2)$ csökkenésével a primer felületi intermedierek a felületen adszorbeálva maradnak és egy „felületi szénhidrogén réteg” képeződik. Azonban a hőmérséklet növelése elősegíti ennek töredezését. A gyűrűnyitási reakció látszólagos gyenge hőmérséklet-függését, a fragmentum képződésének növekedése, mint másodlagos reakció okozza. Az alacsony látszólagos aktiválási energia a ROP-re (~10 kJ/mol–pozitív hidrogén rend) pedig a Fr-ra (~50-100 kJ/mol–negatív hidrogén rend) [108] megerősíti ezt a hipotézist.

5. KATALIZÁTOROK VIZSGÁLATA ÉS AZ EREDMÉNYEK ÉRTÉKELÉSE



5.6. ábra: nH, 2MP, 3MP, Fr és 2MP+Fr szelektivitás összehasonlítása 6 katalizátoron:

a. ^{65}P , b. ^{65}B , c. $^{65}Ge_{0,08}^{1/8}$, d. $^{65}Ge_{0,16}^{1/4}$, e. $^{65}Ge_{0,56}^{1/2}$ és f. $^{65}Ge_{0,77}^1$.

Minden egyes hőmérsékleten, négy emelkedő nyomáson: 16, 32, 48 és 64 kPa

Az **5.6. ábra** alapjául véve, a katalizátorok a korábbi besorolás szerint osztályozhatók. Korábban, a MCP átalakulásakor Rh katalizátoron, két osztályt különböztettünk meg **[107-111]**: első osztály: nagy Rh ($D < 70\%$) részecskeméret esetén, kevés fragmentumok képződik, ennek fő prekursora a 2MP felületi intermedier hidrogenolizise, itt a „2MP+Fr”, 3MP és nH szelektivitás többnyire független a reakció körülményeitől. Második osztály: kis Rh ($D > 70\%$) részecskeméret esetén, az összes ROP intermedierek, C_1 - C_5 fragmentumokat képeznek. A korrelációt a 2MP és Fr között Coq és munkatársai jelentették **[116]**. Az állandó 2MP+Fr szelektivitás a legkevésbé érvényes $^{65}\text{Ge}_{0,77}^1$ katalizátor esetén (később ezt külön fogom elemezni), és legjobban kimutatható a szinterelődött Blank katalizátoron, amelynek a legnagyobb a részecskeméret a TEM mérés alapján (**5.4. táblázat**). A $^{65}\text{Ge}_{0,16}^{1/4}$ minta jó egyezést mutat az első osztállyal ($< 343\text{ K}$) (**5.6. ábra**), több ROP és kevés Fr képződik és viszonylag nagy 2MP/nH arány (**5.5. táblázat**).

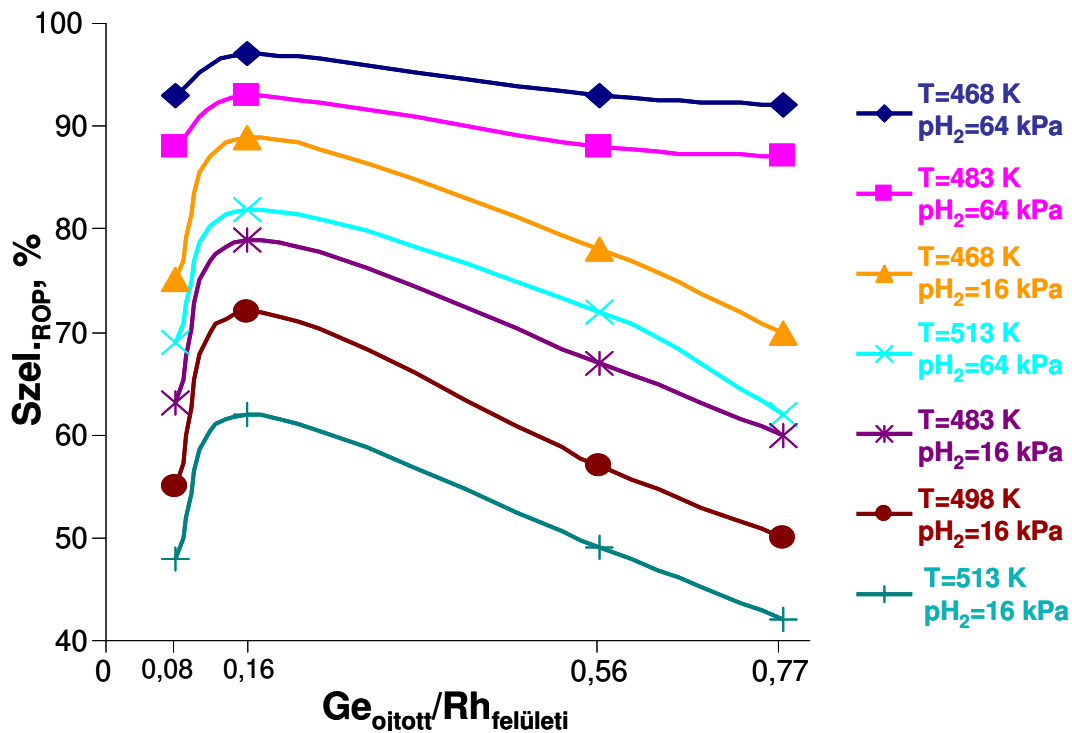
	S(ROP), %	2MP/3MP	2MP/nH	S(ROP), %	2MP/3MP	2MP/nH
^{65}P	67	1,6	2,0	88	2,0	4,3
^{65}B	77	1,9	1,9	90	2,3	3,6
$^{65}\text{Ge}_{0,08}^{1/8}$	75	1,7	2,0	88	2,2	4,4
$^{65}\text{Ge}_{0,16}^{1/4}$	89	1,9	2,1	93	2,1	4,0
$^{65}\text{Ge}_{0,56}^{1/2}$	78	1,7	1,5	88	2,1	3,3
$^{65}\text{Ge}_{0,77}^1$	70	2,0	1,5	87	2,1	3,8

5.5. táblázat: ROP szelektivitás, 2MP/3MP és 2MP/nH arány kiválasztott reakció körülmények között, és a vizsgált katalizátorokon ($T=483\text{K}$, $p(\text{MCP}):p(\text{H}_2)=1,3:16\text{ kPa}$).

A $^{65}\text{Ge}_{0,16}^{1/4}$ katalizátoron a Ge szigetek között, viszonylag nagy Rh (több atomos) részek vannak jelen, amely egyezik a diszperzitás értéknél tárgyaltakkal, miszerint a diszperzitás csökkenése arányos a hozzáadott Ge mennyiségével (**5.4. táblázat**). $^{65}\text{Ge}_{0,08}^{1/8}$ és $^{65}\text{Ge}_{0,56}^{1/2}$ mintákban, a 2MP+Fr szelektivitás többé-kevésbé állandó, de 3MP és nH szelektivitások kevésbé változnak a reakció körülmények függvényében (**5.6. ábra**), ami azt jelenti, hogy azok a minták egy „intermedier” viselkedést képviselnek a korábban leírt két Rh katalizátor osztály között **[109]**.

A $^{65}\text{Ge}_{0,77}^1$ katalizátor nyilvánvalóan túl sok germániumot tartalmaz (2100 ppm). A $^{65}\text{Ge}_{0,77}^1$ katalizátoron keletkezik a legkevesebb ROP és a legtöbb Fr (**5.5. táblázat**) illetve nem volt látható 2MP+Fr konstans szelektivitás, mint azt a kis részecskeméretű ($D > 70\%$) esetén leírták [**107-112**]. Az adszorpció tulajdonságai is különböznek a többiektől: A H_2 adszorpcióval mért diszperzitás kisebb, mint a TEM alapján meghatározott érték (**5.4. táblázat**). A geometriai értelmezés szerint, a megmaradt Rh szigetek nagyon kicsik és/vagy túl kevesek, ezért a kis részecskékre ($D > 60-70\%$) jellemző katalitikus viselkedés megjelenik akkor is, ha a $^{65}\text{Ge}_{0,77}^1$ katalizátor diszperzitása 42%. Korábbi munkák [**109**] nagy Fr szelektivitást mutattak alacsony Rh tartalmú (0,3-0,4%) hordozós katalizátor esetén. Ez megfelel a mostani munka eredményeinek. A $^{65}\text{Ge}_{0,77}^1$ katalizátor aktuális Ge tartalma csak 100 ppm-mel nagyobb a $^{65}\text{Ge}_{0,56}^{1/2}$ -nél (**5.4. táblázat**), de a viselkedése különbözik a többi katalizátortól az összes vizsgálatban és a teszt reakcióban, ami arra utal, hogy ennek a mintának más a szerkezete. A Ge és Rh között elektron-kölcsönhatás léphet fel, ha a Ge behatol a felületi rétegek közé és egy tömbi RhGe képződmény jön létre anélkül, hogy meghatározott összetételű intermetallikus vegyület keletkezne. A $^{65}\text{Ge}_{0,77}^1$ különös adszorpciós viselkedését is magyarázhatja a Ge és a Rh közötti elektron-kölcsönhatás.

A Ge hozzáadásának hatása ábrázolható, ha egy kiválasztott katalitikus paramétert (kiválasztott körülmények alatt) ábrázolunk az aktuális Ge tartalom függvényében. Egy ilyen próbálkozást mutat az **5.7. ábra**. Az összes görbe ugyanazt a trendet mutatja. A ROP szelektitásnak maximuma van $^{65}\text{Ge}_{0,16}^{1/4}$ ($\text{Ge}_{\text{ójtott}}/\text{Rh}_s=0,15$) esetén, a Ge blokkolja a Fr képződésért felelős aktív helyeket. Ez tökéletesen megegyezik a korábbi vizsgálatokkal, amelyek 2,2,3-trimetilbután hidrogenolízisét írták le Ge-Rh/ Al_2O_3 katalizátoron [**25**], hogy a 600 ppm Ge mennyiség szelektíven blokkolja a nagy koordinációs (kis Miller-indexű) helyeket. Fr képződéséhez MCP-ből, többszörös molekula adszorpció szükséges, a ROP képződése pedig legalább két fématomból álló aktív helyet követel.



5.7. ábra: ROP szelektivitás Ge_{oit}/Rh_s függvényében, kiválasztott körülmények között.

5.5.1.3. Következtetések, összefoglalás

Az eredményeket a következő modell szerint lehet értelmezni. Kis mennyiségű Ge hozzáadása Rh-hoz, kisebb részekre osztja fel a folytonos Rh felületet és megakadályozza a Rh részecskék szinterelődését a készítési folyamat során. Nyilvánvalóan 300 ppm Ge hozzáadása ($^{65}\text{Ge}_{0,08}^{1/8}$) nem elég ahhoz, hogy jelentős változások jelenjenek meg MCP gyűrűnyitási reakcióban. Ennek a mintának a viselkedése hasonló, mint az anyakatalizátornak (Parent). A vizsgált minták közül a $^{65}\text{Ge}_{0,16}^{1/4}$ katalizátor esetén a 600 ppm felvitt Ge optimális koncentrációt jelent. Itt a fragmentumok képződési reakciója gátolt (5.5. ábra), az aktivitás a legnagyobb (5.3. ábra) és úgy látszik, hogy a geometriai szerkezet olyan, hogy töredék termékek csak a 2MP intermedier további hidrogenolízéséből keletkeznek. Ez a magyarázata annak, hogy 2MP+Fr állandó (5.6. ábra). Egy 2000 ppm körüli felvitt Ge tartalom, egy „stabil” állapotot képez (5.4. táblázat). Meglepő hogy 1/2 monoréteg hozzáadása elegendő a „stabil” állapot (2000 ppm) elérésére, ugyanakkor ennek a mennyiségnek a kétszerese (egy monoréteg), a felvitt Ge mennyiséget csak egy kicsit növeli (2300 ppm), de ez a minta teljesen különböző tulajdonságokkal rendelkezik, ahogy azt fizikai vizsgálatokkal és katalitikus tesztreakcióval mértük. 2000 ppm körüli Ge hozzáadásánál felületi telítettség következik be, további Ge hozzáadása kölcsönhatásba lép a Rh-mal, a Ge behatol a részecskékbe és/vagy erős Rh-Ge elektron-kölcsönhatást képez.

5.5.2. Kis diszperzitású katalizátor, ${}_{Ar,473K}^{20}Ge_x^n$

5.5.2.1. A katalizátor összetétele: H₂ adszorpció és TEM eredmények

	Ge tartalom				Diszperzitás				$\frac{n_{Ge_{felvitt}}}{n_{Rh_{felület}}}$
	Bevitt		Felvitt		H ₂ adszorpció		TEM		
	Monoréteg	ppm	ppm	%	D, %	d, nm	D, %	d, nm	
²⁰ P	-	-	-	-	20	5,0	18	5,7	-
²⁰ B	0	0	-	-	15	6,7	13	7,3	-
²⁰ Ge ^{1/4}	1/4	350	-	-	9	11,1	-	-	-
²⁰ Ge ^{1/2}	1/2	700	-	-	8	12,5	-	-	-
²⁰ Ge ¹ _{0,31}	1	1400	310	22	10	10,0	14	7,2	0,31
²⁰ Ge ² _{0,7}	2	2800	660	24	4	25,0	13	7,3	0,7

5.6. táblázat: ${}^{20}Ge_x^n$ részecskeméret és Ge tartalma.

A Rh felületén található Ge mennyiség sokkal kisebb, mint az ojtási eljárásba bevitt Ge mennyiség (**5.6 táblázat**). Egy monoréteg hozzáadása esetén a hidrogén adszorpcióra képes felületi Rh az 1/3-ra csökkent. Két monoréteg nem elég az összes felületi Rh-ot beborítani. A számítási módszer csak a Rh felületén jelenlévő Ge mennyiségét becsüli. Ha elfogadjuk, hogy a Ge felvitele a Rh felületére és nem a hordozóra történik, elképzelhető hogy a Ge egy része a Rh részecskén belül van, akár szilárd oldatban, akár szilárd Rh_xGe_y ötvözetben. A második lehetőség, hogy a felületen található egy Ge atom kevesebb mint egy Rh atomot mérgez, ami megfelel három dimenziós (3D) Ge-felvitelnek a Rh felületére.

A részecskeméret elég nagy ahhoz, hogy megpróbáljuk a fém-részecskéket EDX-el vizsgálni, abban a reményben, hogy meghatározzuk a Ge mennyiségét. A két legnagyobb Ge tartalmú mintát vizsgáltuk elsősorban: ${}^{20}Ge_{0,31}^1$ és ${}^{20}Ge_{0,7}^2$, 0,14 és 0,28% a teljes felvitel hatásfoka. A nagy finomságú mintákra, *Cliff-Lorimer* egyenletet alkalmaztuk:

$$C_{Ge} / C_{Rh} = K_{Ge-Rh} \cdot I_{Ge} / I_{Rh},$$

ahol,

C: a tömeg sűrűség; I: a látható kísérleti intenzitások; K: relatív érzékenységi tényező

$K_{GeRh} = K_{Ge} / K_{Rh}$, $K_{Ge} = 1,91^*$ és $K_{Rh} = 5,73^*$, (* EDAX spektrométer gyártó által adatok)

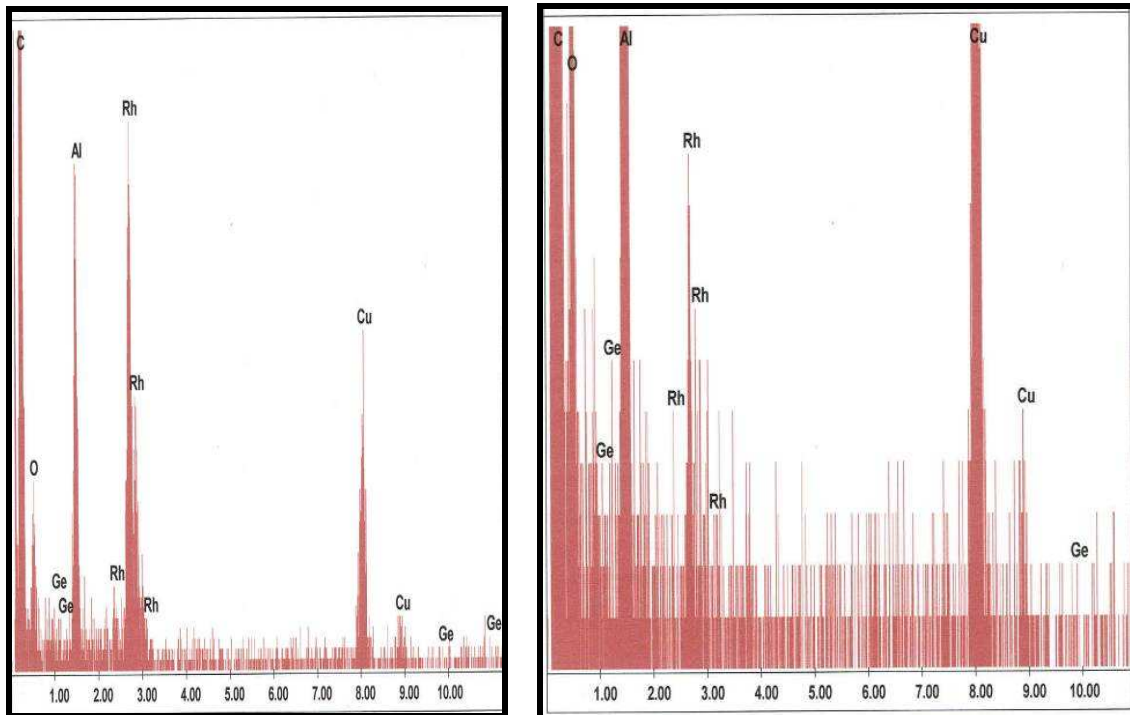
$^{20}\text{Ge}_{0,31}^1$ minta esetén, 1% Rh-0,14% Ge, tehát

$$I_{\text{Ge}}/I_{\text{Rh}}=(0,14/1)\cdot(5,73/1,91)=0,42$$

A Ge K sáv intenzitás kb. a Rh K sáv intenzitás, felének felel meg.

$^{20}\text{Ge}_{0,7}^2$ esetén az előző arány 0,85.

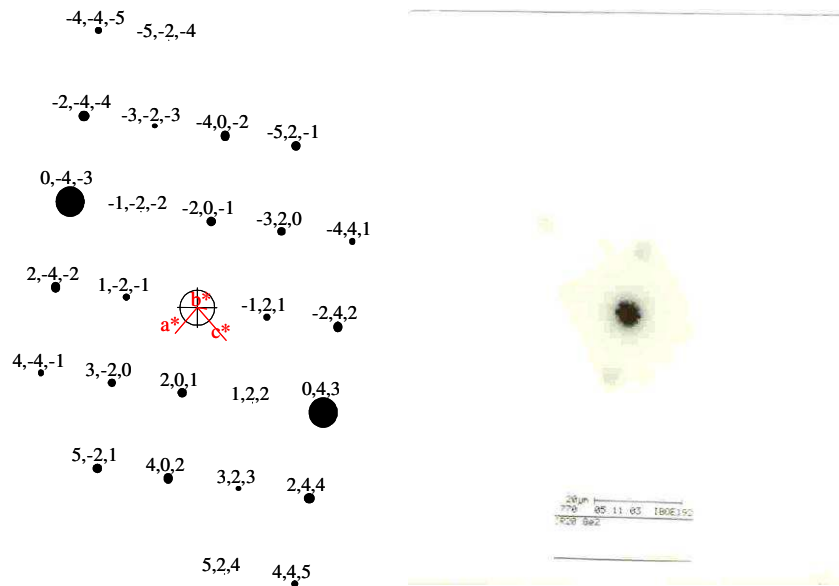
A következő **5.8. ábrán** látható az EDX analízis eredménye a $^{20}\text{Ge}_{0,7}^2$ esetén.



5.8. ábra: EDX analízis $^{20}\text{Ge}_{0,7}^2$ minta esetén.

Az EDX vizsgálatok nem mutattak Ge-ot a fémes részecskéken. Semmi Ge-ra utaló jel nem volt mutatható. Meg kell jegyezni, hogy a TEM mérés során a kiválasztott rész nem tekinthető reprezentatívnak.

A továbbiakban mikro-diffrakció vizsgálatokat végeztünk, mert ez a mérés lehetőséget ad a fémes vegyület kimutatására akkor is, ha egyébként EDX jelet nem detektáltunk (**5.9. ábra**) [151].



5.9. ábra: Kísérleti és elméleti mikro-diffrakció vizsgálat $^{20}\text{Ge}_{0,7}^2$.

A $^{20}\text{Ge}_{0,7}^2$ mintán, a mikro-diffrakciós foltok vizsgálata a következő két jelenségre utalnak

(5.7. táblázat):

- A hálózat egy jellegzetes lapcentrált köbös (face-centered cubic, fcc), Rh-ra jellemző szerkezetet mutat. A két folt közti távolság kisebb, mint az elméleti, ami azt jelenti, hogy a „rács paraméter” egy kicsivel nagyobb, mint a ródiumé. Lehet, hogy a Ge atomok helyettesítették a Rh atomokat a „fcc” szerkezetben. A Ge sugara egy kicsivel nagyobb, mint a Rh-é (a Ge-é 137 pm 4 koordináció mellett és Rh-é 135 pm 12 koordinációjú szerkezetben), ez a helyettesítés egy kis dilatációt okozhatott.
- A [2,3,-4] irányban foltok a jellemzőek a Rh_5Ge_3 szilárd vegyületre. Ez, olyan derékszögű rombusz hálózattal jellemezhető, aminek a paraméterei: $a=542$ pm; $b=1032$ pm; $c=396$ pm és 16 atom rácsonként. Egyetlen RhGe-ra, Rh_2Ge -ra vagy Rh_3Ge_4 -ra jellegzetes folt nem volt evidens, de nem volt kizárható sem.

Szilárd vegyület	szerkezet	Rács paraméterek, pm		
		a	b	c
Rh_2Ge	derékszögű rombusz	544	757	400
Rh_5Ge_3	derékszögű rombusz	542	1032	396
RhGe	derékszögű rombusz	570	648	325

5.7. táblázat: Rh_xGe_y karakterisztikus kristallit szerkezet [152, 153].

Érdekes, hogy a Rh_5Ge_3 szerkezetben, az egyik Ge atomot nem lehet úgy tekinteni, mintha csak Ge atomokat tartalmazna a koordináció szférájában, ami összhangban van azzal, hogy a Ge felvitele a felületre történt a fémorganikus reakcióban.

5.5.2.2. CO-FTIR

	$S_{\text{összes}}$ %	Relatív megoszlás, %				Hullámszám (ν_{CO}), cm^{-1}			
		GDC _{sz.}	L	GDC _{asz.}	Híd	GDC _{sz.}	L	GDC _{asz.}	Híd
^{20}P	13	12,4	26,3	39,5	21,8	2100	2067	2021	1884
^{20}B	8	5,8	27,5	37,7	29	2094	2059	2019	1859
$^{20}\text{Ge}^{1/4}$	8.5	6,1	30,8	30,8	32,3	2097	2064	2027	1873
$^{20}\text{Ge}^{1/2}$	13.5	12,8	29,6	33,7	23,9	2094	2065	2026	1878
$^{20}\text{Ge}_{0,31}^1$	13	9,2	26,6	38,0	26,2	2095	2065	2022	1873

5.8. táblázat: CO adszorpció infravörös spektroszkópia $^{20}\text{Ge}_x^n$ katalizátorokon.

A csúcserőterek hullámszáma az elméleti intervallumok belül vannak (lásd 4.2.3.4. fejezet). A híd formában adszorbeált CO kivétellel, a ν_{CO} értékek között kicsi az eltérés. A $^{20}\text{Ge}_{0,31}^1$ -nak hasonló a részecskemérete, mint a ^{20}B katalizátoré (5.8. táblázat), amely a Ge elektronhatásával magyarázható, anélkül hogy kizárnánk a geometriai hatás lehetőségét.

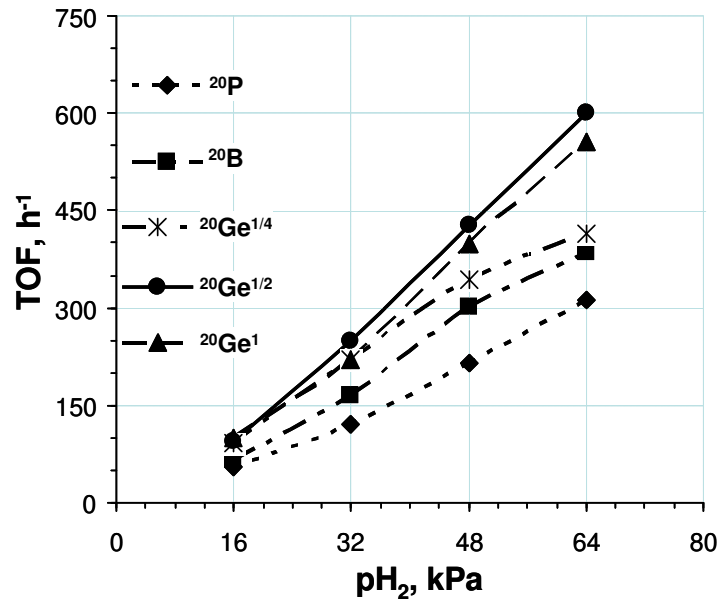
Az összes terület ($S_{\text{összes}}$) kis változásokat, mutat. Mivel a $^{20}\text{Ge}_x^n$ -nak kicsi a „hosszúhatósága” (diszperzitása).

A relatív megoszlások összehasonlítása kis változásokat mutatott. Ez azt jelenti, hogy a felvitt Ge tartalom vagy nagyon kevés, vagy a legtöbb helyeken nem okoz számottevő változást. A megfigyelés egyértelműen azt mutatja, hogy nincs kedvező felvitel a kis koordinációjú helyekre (legfeljebb a legkisebb Ge tartalom esetén), hanem véletlenszerű lerakódás játszódik le.

5.5.2.3. Katalitikus vizsgálatok

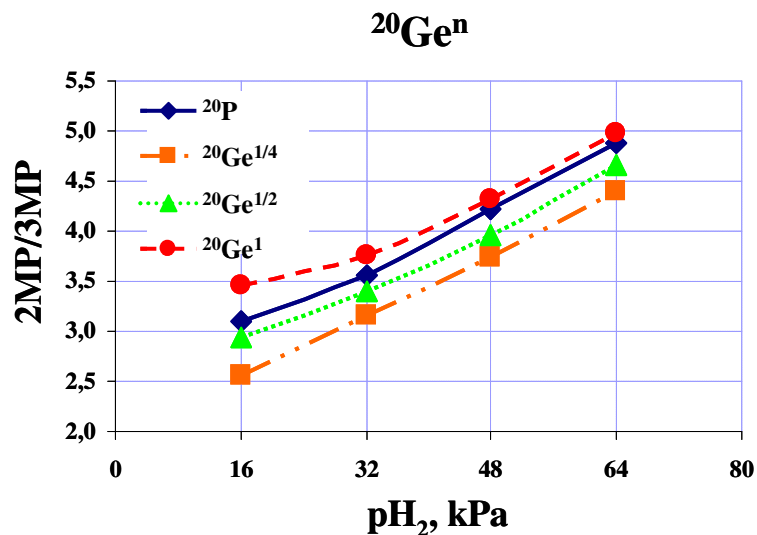
Az 5.10. ábra a különböző katalizátorok aktivitása (TOF) látható a H_2 nyomás függvényében 513 K hőmérsékleten. A H_2 nyomás növekedésével a TOF növekszik, hasonlóképpen, mint az előző fejezetben ($^{65}\text{Ge}_x^n$) mértük, a korábban szén-hordozós katalizátorokon mért maximum konverzió értéket nem tapasztaltuk [83, 147]. A 20P katalizátor volt

a legkevésbé aktív katalizátor, a kezelés (^{20}B) és kis Ge mennyiség hozzáadásával az aktivitás növekszik, ha a hozzáadott Ge mennyisége több mint egy monoréteg akkor csökken.



5.10. ábra: (TOF) $^{20}Ge_x^n$ katalizátorokon, $p(H_2)$ függvényében és $T=513$ K.

A katalizátor 2MP/nH arány a H_2 parciális nyomásának függvényében a 5.11. ábrán látható, 1/4 monoréteg Ge hozzáadásával csökken, míg aztán nő az arány. 1 monoréteg esetén a 2MP/nH arány nagyobb mint a Parent katalizátoron.



5.11. ábra: $^{20}Ge_x^n$, 2MP/nH szelektivitás arányok, ($T=513$ K).

5.5.2.4. Következtetések

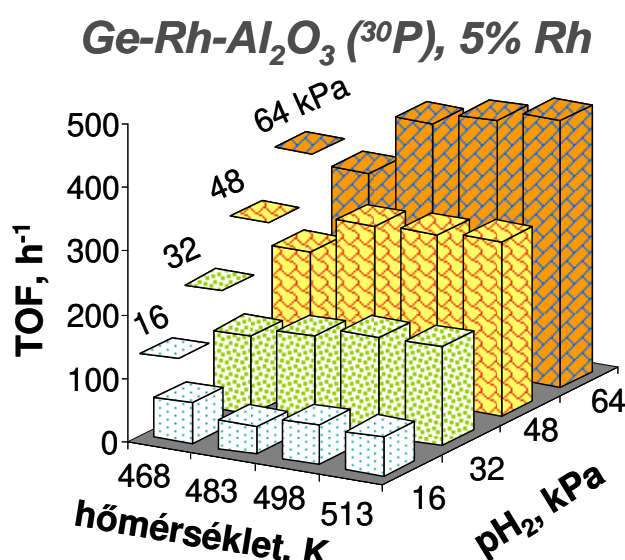
Az előzőkben ismertetett eredményekből következik, hogy amennyiben a Rh részecskék viszonylag nagyok, $D=20\%$, a Ge hozzáadása nem okoz jelentős változást sem a katalitikus

tulajdonságokban sem a CO-FTIR módszerrel mért felületi szerkezetben. Ezen anyakatalizátor esetén viszonylag sok a nagy koordinációjú Rh centrum (lásd 5.2 fejezet). Így a Ge szelektív felvitele nem érzékelhető, hiszen a kis koordinációjú (lapok és élek) aránya alacsony, amit a katalizátor viselkedése is alátámaszt.

A nagy részecskeméret lehetőséget teremtett TEM vizsgálatok végzésére. Az eredmények alapján Rh_5Ge_3 intermetallikus vegyület jelenléte valószínűsíthető, ami megerősíti, hogy nagy mennyiségű Ge hozzáadása képes „tömbi” kétfémes részecskék kialakítására.

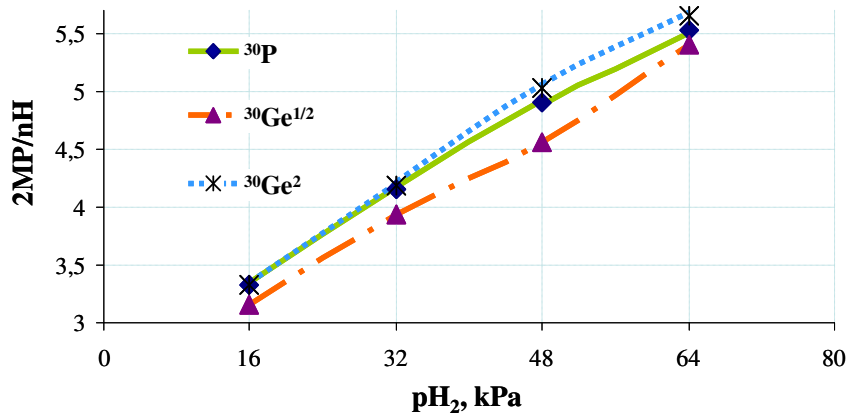
5.5.3. A Rh tartalom hatása

Megvizsgáltunk egy 5% Rh tartalmú katalizátort. A TOF-ban mért aktivitás a korábbi példákhoz hasonló lefutást mutatott: az aktivitás a hidrogén-nyomás növekedésével jelentősen nőtt, míg a hőmérséklet hatására csak alacsony növekedést tapasztaltunk (az alacsony látszólagos aktiválási energiát az előző fejezetekben értelmeztük) (5.12. ábra).



5.12. ábra. ³⁰P katalizátor aktivitása.

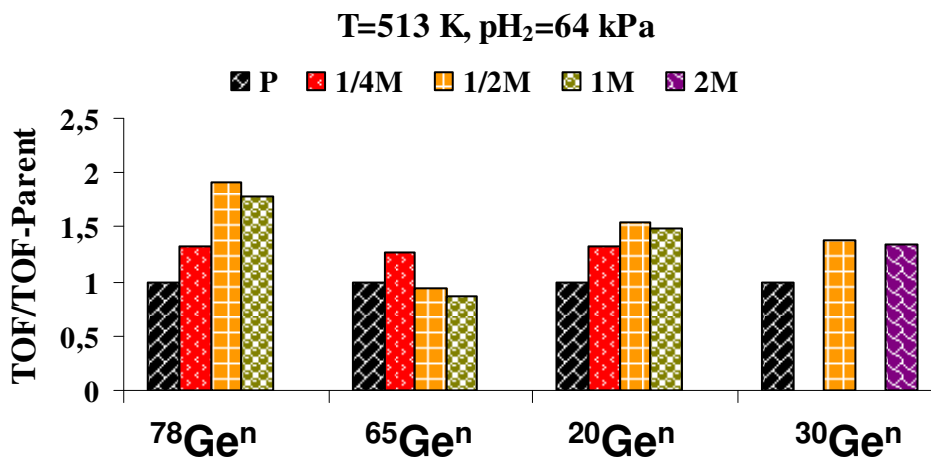
A gyűrűnyitás szelektivására a Ge hozzáadásának nem volt jelentős hatása, ami arra utal, hogy az ilyen kis diszperzitású, nagy Rh tartalmú mintákon a Ge a felületen nem szelektíven, hanem véletlenszerűen történik, és így nem befolyásolja számottevően a szelektivás értékeket (5.13. ábra).



5.13. ábra. 2MP/nH p(H₂) függvényében.

5.5.4. A készített kétfémes Ge-Rh/Al₂O₃ katalizátorok összehasonlítása

5.5.4.1. Aktivitások összehasonlítása

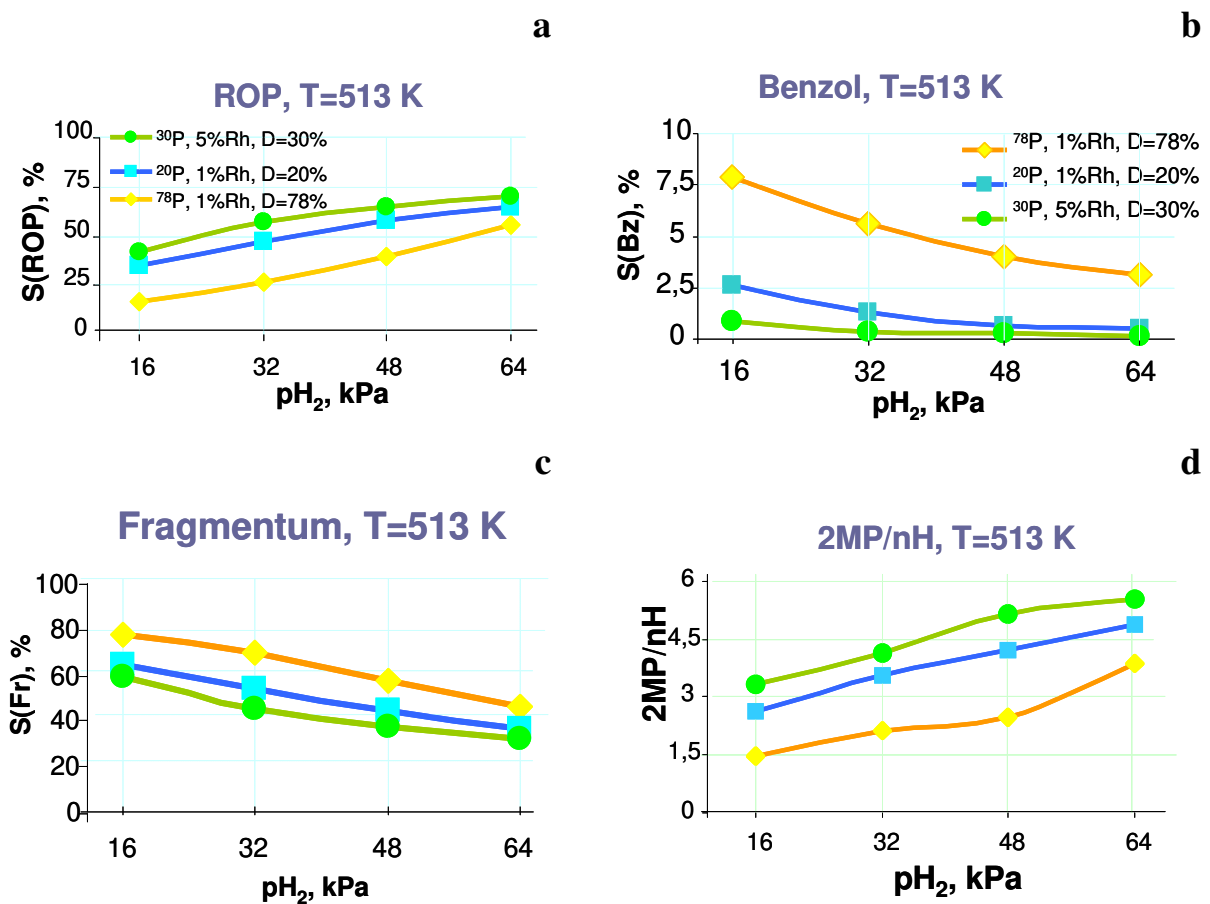


5.14. ábra: TOF összehasonlítása.

A Ge hozzáadásnak relatív hatását a különböző katalizátorok aktivitására az **5.14. ábra** mutatja be a Parent katalizátor TOF-ban kifejezett aktivitásához viszonyítva. Megállapítható, hogy a Ge hozzáadása minden esetben növeli a hidrogén adszorpcióra képes Rh atomok katalitikus aktivitását. Ez, ahogy korábban írtuk, egyrészt a Ge elektron akceptor hatásával, másrészt a Ge atomok felületet tördelő (és így a szénképződést és adszorpciós erősséget csökkentő) hatásával magyarázható. Egy bizonyos mennyiségnél nagyobb Ge hozzáadása azonban már csökkenti a felületi (H₂ adszorpcióra képes) Rh atomok aktivitását. Ezen katalizátorok esetében már „tömbi” Ge tartalmú fázis (Rh-Ge kétfémes részecske) is kialakul, és jelentősen lecsökkenhet az adszorbeált szénhidrogén intermedierek környezetében található hidrogén mennyisége. A tapasztalataink alapján 1/2 monorétegnél nagyobb mennyiségű Ge hozzáadása már csökkenő aktivitás tendenciát eredményez (**5.14. ábra**).

5.5.4.2. Szelektivitások összehasonlítása

A különböző katalizátorokon mért szelektivitás adatok néhány jellemző értékét mutatja be az **5.15. ábra**. Az eredmények összhangban vannak a korábban tapasztaltakkal [107]. A kis részecskéken a gyűrűnyitás kevésbé szelektív és a molekula erősen töredezik. Ezen katalizátoron a kevesebb felületi hidrogén mennyisége és a jelentősebb az „a” helyzetű (hexánhoz vezető) gyűrűnyitás aránya, amely magasabb benzol szelektivitást is eredményez. Nagyobb részecskék esetén a fajlagos (egy felületi atomra jutó) gyűrűnyítási aktivitás magasabb, az MCP gyűrű gyengébben adszorbeált, és így szelektív gyűrűnyitás, kevesebb töredék és benzol keletkezik.



5.15. ábra: Egyfémű katalizátorok szelektivitások összehasonlítása

$p(H_2)$ függvényében

5.5.5. A készítési paraméterek hatása

Az előzőekben bemutatott rendszerek esetén rögzítettük a hidrogenolízis hőmérsékletét ($T=473$ K) és az ojtási gáz típusát (Ar) az irodalmi adatok alapján. A továbbiakban a készítési paraméterek hatást vizsgáljuk: a hidrogenolízis hőmérséklete és az ojtási gáz típusa. A sok lehetőség közül a továbbiakban reprezentatív eredményeket mutatunk be.

5.5.5.1. A hidrogenolízis hőmérsékletének hatása

5.5.5.1.1. Fizikai vizsgálatok

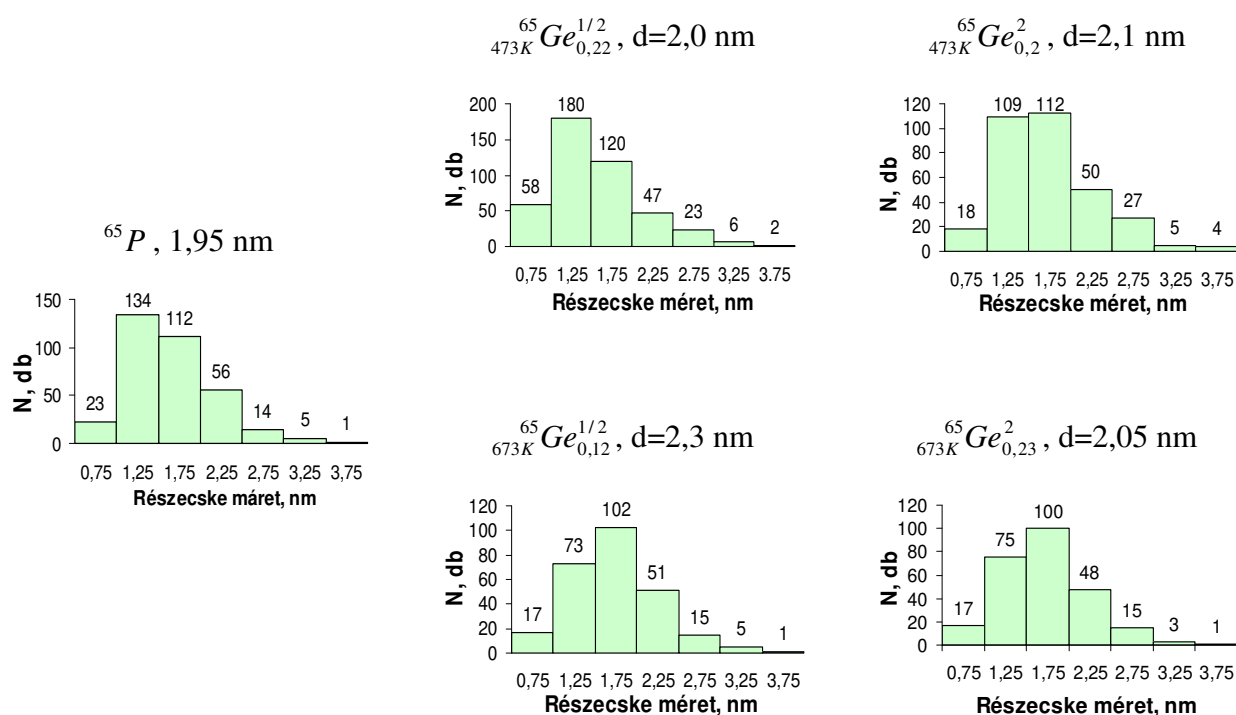
Először a hidrogenolízis hőmérséklet módosításának a hatását vizsgáltuk a részecskeméretre. Erre a célra a nagy diszperzitású katalizátort ${}^{65}_{T}Ge^n_x$ vizsgáltuk, példaként két katalizátort állítottunk elő: az egyik 1/2 monoréteg hozzáadásával módosított katalizátor ${}^{65}_{T}Ge^{1/2}$, a másik 2 monoréteggel ${}^{65}_{T}Ge^2$. Mind a két mintát 473 illetve 673 K-en redukáltuk. A katalizátorok Ge tartalmát mikro-analízissel, a diszperzitást hidrogén adszorpcióval és a részecskeméret eloszlást pedig TEM-mel mértük (5.14. táblázat).

A katalizátorok Ge tartalma független a kezdeti bevitt Ge mennyiségétől és a hidrogenolízis hőmérsékletétől (5.9. táblázat).

katalizátor	${}^{65}P$	${}^{65}_{Ar,T}Ge^{1/2}$		${}^{65}_{Ar,T}Ge^2$	
T_{hidrogenolízis}, K	-	473	673	473	673
Ge/Rh	-	0,22	0,21	0,2	0,23
H₂ adszorpció, %	65	34	61	45	55
TEM, nm	1,95	2	2,3	2,1	2,05

5.9. táblázat: Ge tartalma Mikro-analízis eredménye.

A katalizátorok részecskeméret meghatározása céljából TEM vizsgálatokat végeztünk. A katalizátorok részecskemérete és eloszlása alig változik a hidrogenolízis hőmérsékletének változtatásakor (5.9. táblázat és 5.16. ábra).



5.16. ábra: A hidrogenolízis hőmérsékletnek a hatása a részecskeméretre

^{65}P , $^{65}\text{Ge}_{0,22}^{1/2}$, $^{65}\text{Ge}_{0,12}^{1/2}$, $^{65}\text{Ge}_{0,92}^2$, $^{65}\text{Ge}_{0,23}^2$, TEM képe.

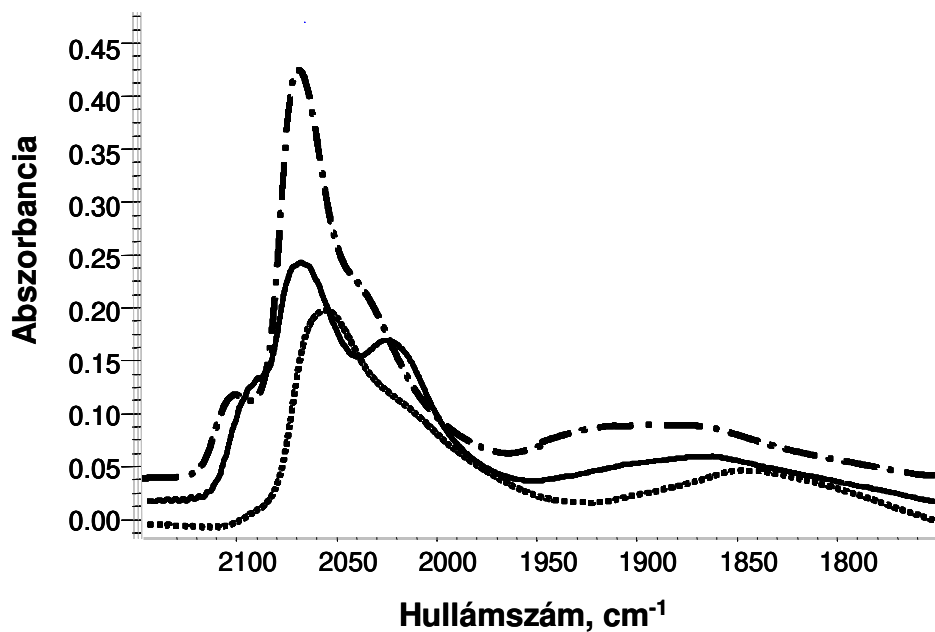
A katalizátorokat CO-FTIR módszerrel is vizsgáltunk (5.17. ábra, 5.10. táblázat)

	Összes, %	Relatív megoszlás, %				Hullámszám (ν_{CO}), cm^{-1}			
		GDCsz.	L	GDCasz.	Híd	GDCsz.	L	GDCasz.	Híd
^{65}P	34,2	5,5	27,8	38	28,7	2095	2067	2028	1875
^{65}B	28	7,76	30,4	32,7	29,2	2095	2066	2027	1880
$^{65}\text{Ge}_{0,2}^2$ <small>$^{473\text{K}}$</small>	31	5,4	35	33,3	26,3	2099	2066	2036	1895
$^{65}\text{Ge}_{0,23}^2$ <small>673</small>	19,5	0	35,9	35,5	28,6	-	2057	2014	1854
$^{65}\text{Ge}_{0,2}^2$ (*) <small>$^{473\text{K}}$ $^{red:673\text{K}}$</small>	25,2	5,7	27,2	36,5	30,6	2097	2070	2026	1871

(*) Hidrogenolízis 473 K és redukció 673 K

5.10. táblázat: A ^{65}P , $^{65}\text{Ge}_{0,2}^2$, $^{65}\text{Ge}_{0,23}^2$, $^{65}\text{Ge}_{0,2}^2$ katalizátorok CO-FTIR vizsgálati

eredményeinek összefoglalása.



5.17. ábra: (—·—) ^{65}P , (—) $^{65}_{473K}Ge_{0,2}^2$, (·····), $^{65}_{673K}Ge_{0,23}^2$

Kiválasztott katalizátorok CO-FTIR spektruma.

A CO-FTIR vizsgálatok különbségeket mutattak a katalizátorok között. A 673 K-en végzett hidrogenolízis esetén kisebb az összes terület ($S_{\text{összes}}$) a H_2 adszorpcióval mért diszperzitás értékekkel egyetértésben (5.9. táblázat). Ugyanakkor a TEM nem mutatott részecskeméret különbséget a katalizátorok között. Következésképpen 473 K végzett kezelés után a Ge atomok inkább a Rh felületén helyezkednek el, míg magas hőmérsékleten a Ge bediffundálhat a Rh részecskékbe intermetallikus vegyületet képezve. Ha 673 K-en végezzük a hidrogenolízist erős, ν_{CO} sávtolődés következett be a 473 K-hez képest, ugyanakkor a relatív eloszlásoknál kicsik a különbségek a $GDC_{sz.}$ kivételével. A germániumot általában elektron akceptornak tekintik a nemes fémekhez képest, ami azt jelenti, hogy a Ge jelenléte csökkenti a Rh d pályáinak elektron „sűrűségét”. Így a CO adszorpciója során a d-2 π elektron-visszaadás (back donation) kevesebb, vagyis az adszorpció gyengébb, amely a lineáris CO adszorpciós hullámszámokat emelnie kellene. Márpedig, az ellenkezőt figyeltük meg, különösen magas hőmérsékleten végzett hidrogenolízis után. A jelenséget azzal magyarázhatjuk, hogy magas hőmérsékletű hidrogenolízis esetén a Ge nem közvetlenül a felületi Rh atomokkal áll kémiai kötésben, tehát vagy a Rh „tömbi” fázisában vagy az Rh részecskék peremén található.

Összefoglalva a 673 K-en végzett hidrogenolízissel készült minták esetén:

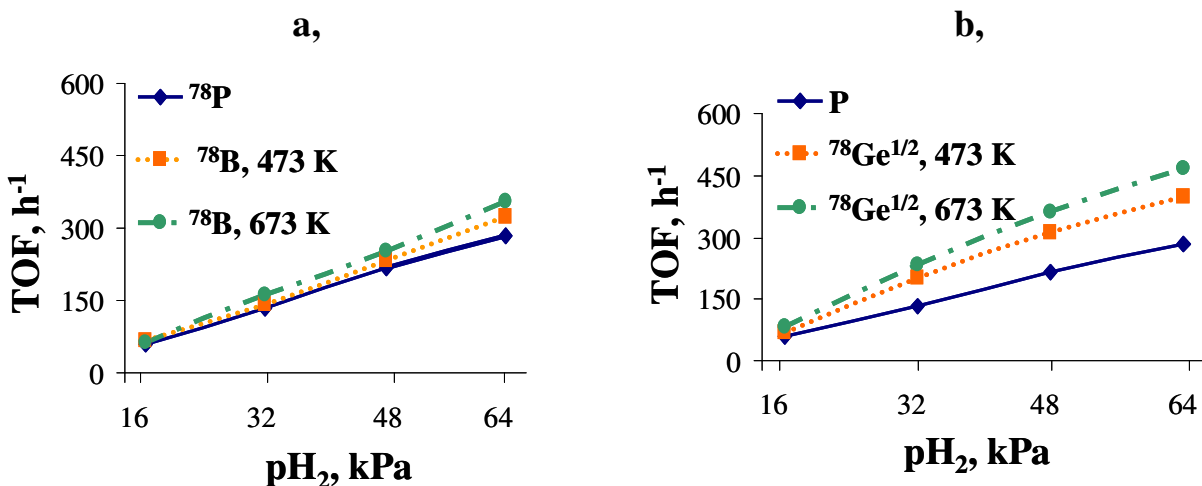
- i. az átlagos részecskeméret ugyanannyi, mint a 473 K-en készültek esetén (TEM)
- ii. a felületi Rh atomok elektronban szegényebbek (CO-FTIR)
- iii. kevesebb Rh atom van a felületen, ami hidrogént adszorbeálni képes, mint a 473 K-en készült minta esetén, a mennyiség közelítőleg (H_2 adszorpció).

Az eredményekre következő magyarázatot adhatjuk: feltételezzük, hogy 473 K-en a Ge a Rh felületén helyezkedik el és megóvja szinterelődéstől a részecskéket, így nem változtatja meg jelentősen a krisztallit méretét, és nem alakul ki erős kémiai kölcsönhatás a Rh és Ge között. A Rh ilyen jellegű elhelyezkedése jelentősen csökkenti a hidrogén adszorpció képességét (5.9 táblázat). A 673 K-en történő Ge felvitel esetén a Ge nem a Rh felületén helyezkedik el, hanem „intermetallikus” kétfémes „tömbi” részecskék alakulnak ki. Ezek mérete és a hidrogén adszorpció kapacitása a Parenthez hasonló, de elektronszerkezete erősen különböző.

5.5.5.1.2. Katalitikus vizsgálatok

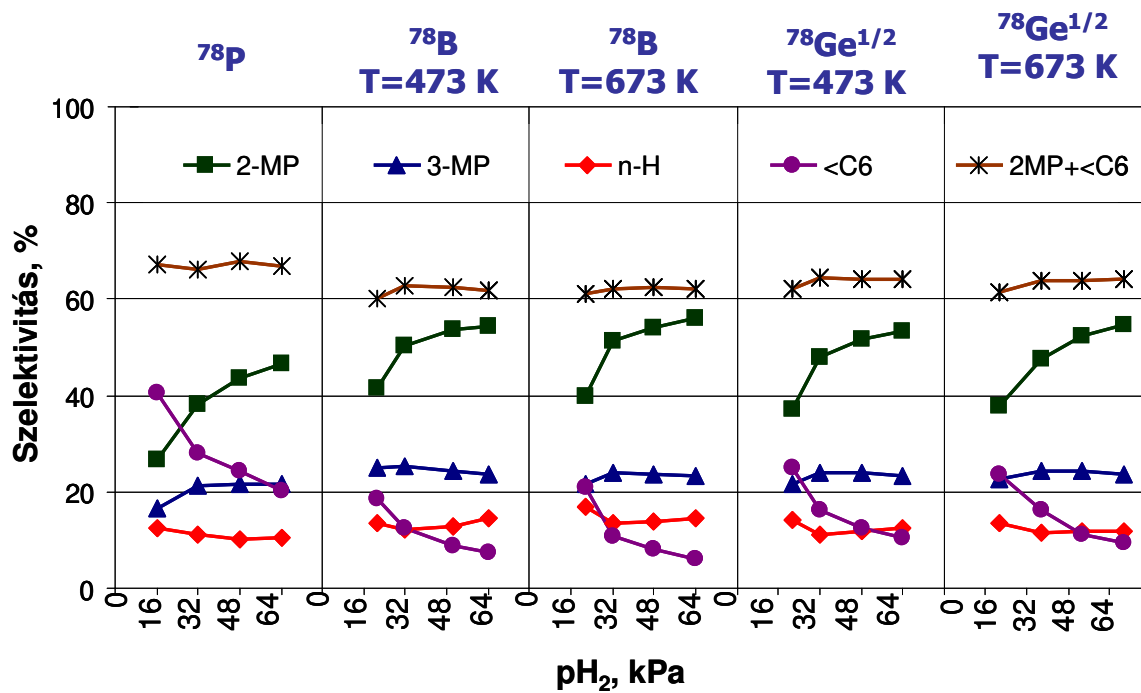
A fenti feltételezéseket igazolják a katalitikus mérések is. A Ge nélküli készítés során alig tapasztaltunk blank hatást. Az aktivitás kis mértékű növekedése a kis mértékű szinterelődéssel magyarázható (5.18. ábra), hiszen, ahogy az 5.5.4 fejezetben bemutattuk, a nagyobb részecskék fajlagos aktivitása kicsivel nagyobb. A Ge hozzáadása esetén jelentősen nő a Rh atomok fajlagos aktivitása (5.18. ábra). A növekedés 673 K-en történt Ge felvitel esetén magasabb. Vagyis a Ge a felületen elhelyezkedő Ge atomok sztérikus hatásánál (szénképződést csökkentő hatás) jelentősebb a tömbi fázisba bediffundáló Ge atomok elektronikus hatása. Vagyis a felületi atomok aktívabbak, ha a tömbi fázisban bimetallikus Rh-Ge részecskék találhatóak (5.18. ábra).

A szelektivitások lefutásában nem tapasztaltam jelentős változást (5.19. ábra), amely igazolja, hogy a felületen nem játszódik le adszorpció geometriát befolyásoló változás.



5.18. ábra: Hidrogenolízis hőmérséklet hatása TOF-ra: a) ^{78}P , ^{78}B , ^{78}B ,

b) ^{78}P , $^{78}\text{Ge}^{1/2}$, $^{78}\text{Ge}^{1/2}$ katalizátorok esetén, T(MCP reakció)=513 K.



5.19. ábra: Hidrogenolízis hőmérséklet hatása a szelektivitásokra,

^{78}P , $^{78}_{473\text{K}}\text{B}$, $^{78}_{673\text{K}}\text{B}$, $^{78}_{473\text{K}}\text{Ge}^{1/2}$, $^{78}_{673\text{K}}\text{Ge}^{1/2}$, T(MCP reakció).

5.5.5.2. Az ojtási gáz módosításának a hatása

Különböző kutató csoportok dolgoztak ki módszereket katalizátorok készítésére fémorganikus komplex ojtással. Margitfalvi és munkatársai [5, 6] általában Ar atmoszférát, Coq és munkatársai [24, 26], illetve Basset és munkatársai [22, 40, 44, 154] pedig, hidrogént használtak. Az ojtási gáz hatását a katalizátorok tulajdonságaira, 75% diszperzitású illetve 20% diszperzitású mintákon vizsgáltuk Ar illetve H₂ áramban.

5.5.5.2.1. Nagy diszperzitású katalizátor esetén $^{75}_{\text{Ar,H}_2}\text{Ge}_x^n$ ($D_{\text{Parent}}=75\%$)

A következő táblázatban a H₂ adszorpcióval mért diszperzitásokat mutatom be.

5. KATALIZÁTOROK VIZSGÁLATA ÉS AZ EREDMÉNYEK ÉRTÉKELÉSE

Katalizátor	Ojtási gáz	D, %
⁷⁵ P	-	75
⁷⁵ _{Ar} B	Ar	58
_{H₂} B	H ₂	62
⁷⁵ _{Ar} Ge ^{1/2}	Ar	54
⁷⁵ _{H₂} Ge ^{1/2}	H ₂	44
⁷⁵ _{Ar} Ge ¹	Ar	42
⁷⁵ _{H₂} Ge ¹	H ₂	32

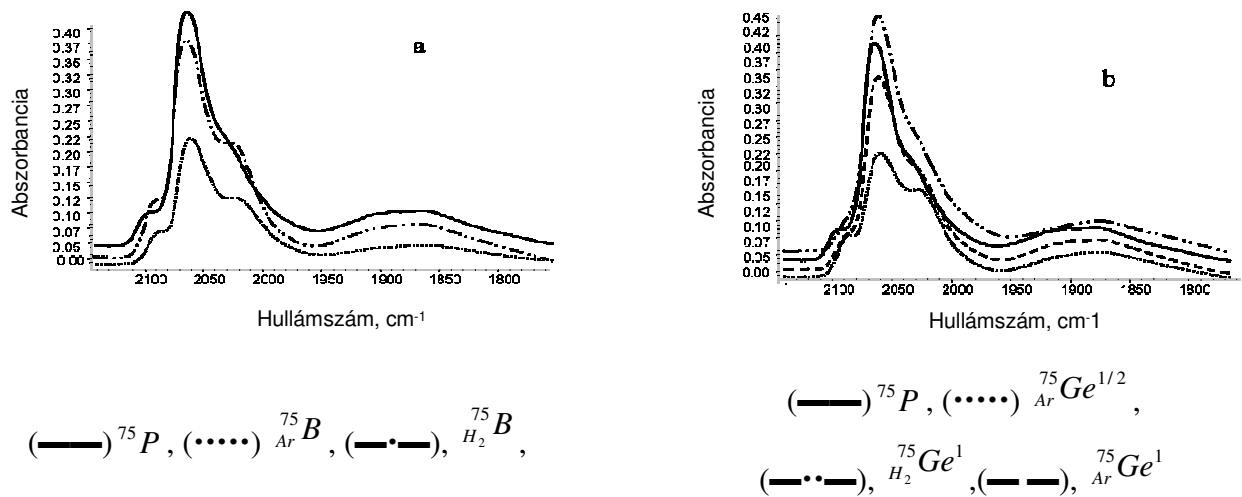
5.11. táblázat: ⁷⁵Ge_{Ar,H₂}ⁿ, H₂ adszorpció képesség mérése.

A **5.11. táblázatban** látható hogy az ojtási gáz típusának a változásának kicsi a hatása a katalizátor H₂ adszorpciók képességére. A Blank katalizátor esetén az Ar áramban nagyobb a szinterelődés. Ge hozzáadásakor 20-25%-kal nagyobb a diszperzitás, a Ge jobban megóvjva a Rh részecskéket a kezelés okozta részecskeméret töredezésétől Ar áramba.

A katalizátorokat megvizsgáltunk CO-FTIR méréssel is. Az **5.12. táblázatban** mutatom be a különböző katalizátorok CO adszorpcióját.

	S _{összes} %	Relatív megoszlás, %				Hullámszám (ν _{CO}), cm ⁻¹			
		GDCsz.	L	GDCasz.	Híd	GDCsz.	L	GDCasz.	Híd
⁷⁵ P	32,2	2,9	27,1	35,5	34,5	2101	2067	2033	1880
⁷⁵ _{Ar} B	25,8	3,8	39,6	34,1	22,5	2095	2064	2024	1888
_{H₂} B	31,9	3,8	36,2	32,4	27,6	2095	2064	2026	1876
⁷⁵ _{Ar} Ge ¹	30,7	2,6	30,4	33,5	33,5	2096	2064	2030	1873
⁷⁵ _{H₂} Ge ¹	30,5	1,0	45,4	31,8	21,8	2096	2064	2030	1879

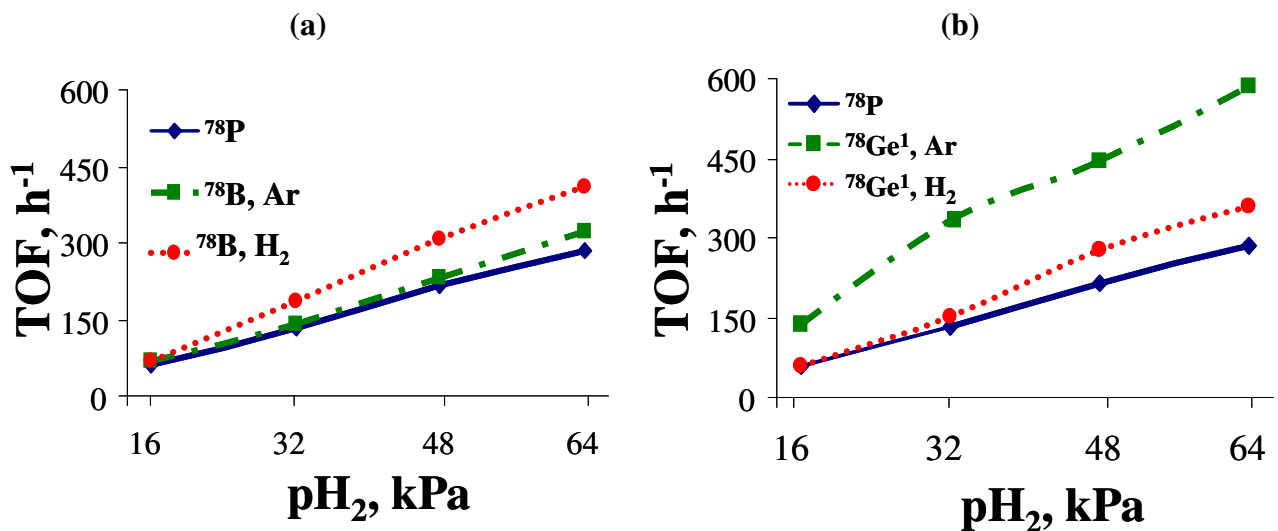
5.12. táblázat: Az ojtási gáz hatásának vizsgálata CO-FTIR módszerrel.



5.20. ábra: Ge-Rh (D=75%) CO-FTIR spektrumai.

A két Blank katalizátor spektrumainak lefutása különböző, ugyanakkor a H_2 adszorpció képességük közel egyforma, az 1 monoréteg esetén az Ar-ban ojtott katalizátor spektruma a Parent mintán kapott eredményekre hasonlít.

A hidrogénes kezelés „vak” hatása aktivitást növelőnek bizonyult (5.21a. ábra), amelyet a hidrogén jelenlétében végzett előkezelések kedvező hatásával szerint magyarázhatunk. Ezen a mintán valamivel kevesebb töredék terméket és több gyűrűnyitási terméket mértünk (5.22. ábra).

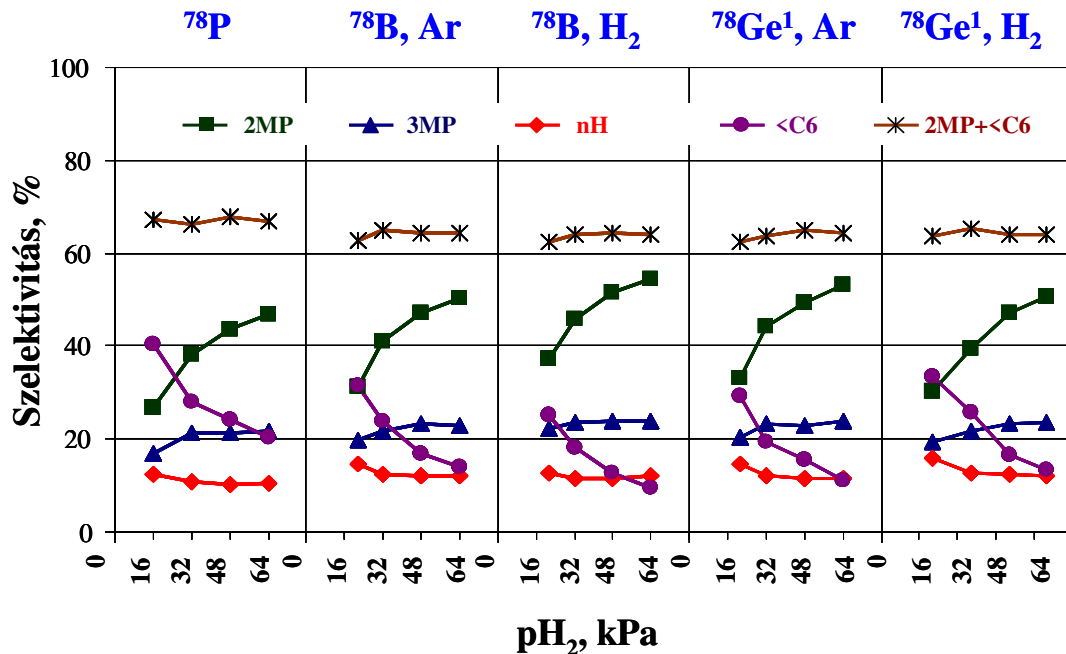


5.21. ábra: Ojtási gáz hatása, (a): $^{78}_{Ar}B$, (b): $^{78}_{Ar}Ge^1$, T(MCP reakció).

Ha Ar jelenlétében ojtottuk a katalizátort germániummal, jelentős aktivitásnövekedést tapasztaltunk (5.21b. ábra). Ezt a következőképpen magyarázhatjuk: Ar jelenlétében az organometallikus komplexet csak az adszorbeált hidrogén képes elbontani (lásd kevesebb Ge felvitel a H_2 adszorpció alapján), így a Ge vegyületek szinte atomi diszperzításban vannak jelen a

5. KATALIZÁTOROK VIZSGÁLATA ÉS AZ EREDMÉNYEK ÉRTÉKELÉSE

Rh felületén, tehát a Ge-Rh kölcsönhatása nagyobb lehet. A CO-FTIR mérések esetén tapasztaltuk (5.12. táblázat és 5.20. ábra), hogy a területek aránya a Parent és az Ar ojtott katalizátor esetén azonos, hiszen a véletlenszerűen elhelyezkedő atomi diszperzitású Ge nem okoz számottevő változást a felületi szerkezetben. Az ilyen atomi Ge Rh részecskébe való bediffundálódása is viszonylag egyszerűen megtörténik (amely szintén aktivitás növekedést okozhat).



5.22. ábra: Szelektivitások, ${}_{Ar,H_2}^{78}Ge_x^n$, T(MCP reakció).

A hidrogénes elbontás esetén, a gázfázisú hidrogén is képes a Ge-alkilgyök elbontására, amely azt eredményezi, hogy több atomból álló Ge „foltok” jöhetnek létre az Rh felületén. Ennek megfelelően a hidrogén adszorpcióval mért diszperzitás érték (5.11. táblázat) jelentősebben csökken. Ezzel magyarázható, hogy az egységnyi Rh felületre vetített aktivitás szinte változatlan a H₂-ben ojtott katalizátor esetén (5.21b. ábra). A CO-FTIR méréseknél tapasztaltuk, hogy a híd formában adszorbeált CO csökken, a lineáris nő, vagyis az ilyen Ge foltok az alacsony koordinációjú lapokon helyezkednek el. Ez a különbség azonban nem elég ahhoz, hogy a szelektivitás értékekben számottevő változást okozzon (5.22. ábra).

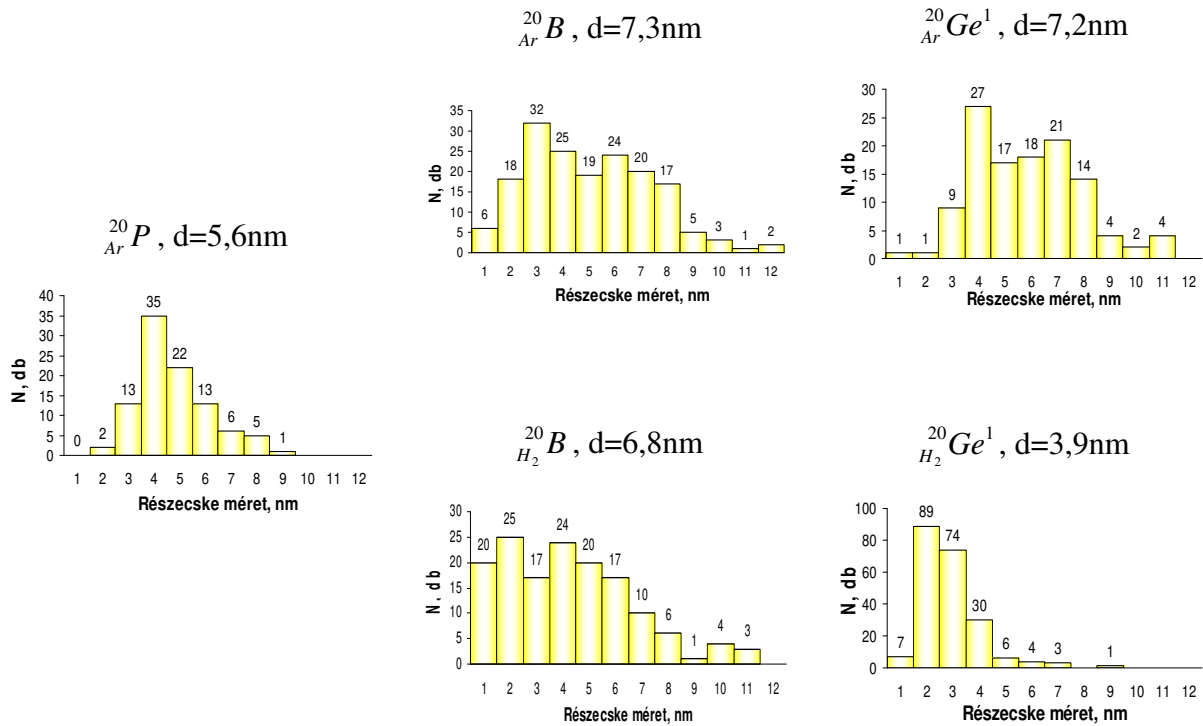
A Blank katalizátor minden esetben aktívabb mint a Parent, a H₂-ben kezelt még aktívabb.

5.5.5.2.2. Kis diszperzitású katalizátor, ${}_{Ar,H_2}^{20}Ge_x^n$ (DParent=20%)

A kis diszperzitású minta esetén vizsgáltuk az ojtás hatását a részecskeméretre TEM módszerrel, amit a kisebb részecskék esetén nem tudtunk alkalmazni. Megállapítottuk, hogy ebben az esetben a Ge nélküli kezelés esetén (Blank) a részecskeméret jelentősen nő, mind Ar, mind H₂

5. KATALIZÁTOROK VIZSGÁLATA ÉS AZ EREDMÉNYEK ÉRTÉKELÉSE

esetén (5.23. ábra). Amennyiben a Ge-ot argonban adtuk a katalizátorhoz, hasonló szinterelődést tapasztaltunk, mint Ge hozzáadása nélkül. Viszont, ha a Ge-ot hidrogén jelenlétében adtuk a mintához a szinterelődés megszűnt, a Ge szinte „eltűnt” a mintában. Az eredmény megerősíti, hogy Ar-ban a Ge inkább szétszórtan helyezkedik el, és nem csökkenti a nagyobb diszperzitású minta Rh részecskéinek szinterelődését, míg hidrogén esetén a 3D Ge foltok nagyban stabilizálják a Rh részecskeméretét (5.23. ábra).



5.23. ábra: Az ojtási gáz típusának a hatása a részecskeméretre

${}^{20}_{Ar}P$, ${}^{20}_{Ar}B$, ${}^{20}_{H_2}B$, ${}^{20}_{Ar}Ge^1$, ${}^{20}_{H_2}Ge^1$, TEM képe.

5.6. Sn-Rh katalizátorok vizsgálata, ${}_{47}^{75}\text{Sn}_x$ ($D_{\text{Parent}}=75\%$)

5.6.1. Készített katalizátorok

A kétfémes Sn-Rh katalizátorokat ugyanazzal az eljárással készítettem, mint a Ge-Rh mintákat, csak az ojtási hőmérséklet 343 K helyett 323 K volt. A bevitt $\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$ megfelel 1/4, 1/2, 1 és 2 Sn nominális borítottságnak. A Parent katalizátor H_2 adszorpció képesség mérésével mért diszperzitása 75% volt, egyszerű számítással, a kétfémes katalizátorokra hozzáadott Sn mennyiségek: 0,22; 0,43; 0,86 és 1,72 tömeg %.

A felvitt ón-tartalmat mikro-analízissel (ICP módszer) és ${}^{119}\text{Sn}$ -Mössbauer spektroszkópia alapján határoztuk meg. Az ojtott Sn tartalom 0,22; 0,40; 0,69 és 0,87 m/m % volt. A katalizátorok jelölésében a ténylegesen ojtott Sn mennyiségét a mintában jelen lévő Rh atomok számához viszonyítottuk, ${}^{75}\text{Sn}_{0,19}$ azt jelenti, hogy a minta 19 atom Sn-t tartalmaz minden 100 Rh atomra vonatkoztatva.

5.6.2. A katalizátor összetétele: H_2 adszorpció-és TEM mérés

A hidrogén adszorpciók képesség mérések eredményeit és a katalizátorok Sn-tartalmát az **5.13. táblázatban** mutatom be. 1/4 Sn monoréteg hozzáadása (0,22 m/m %) 100%-os hatásfokkal sikerült. Az ojtási hatásfok csökken az adott Sn tartalom növelésével. 2 monoréteg hozzáadása esetén, egy monoréteg körüli borítottságot kaptuk (50%-os hatásfok), pl. Sn/Rh=0,75 (**5.13. táblázat**). Ebben az esetben, a 75% diszperzitású Rh felületén az összes előre adszorbeált hidrogén egy fémorganikus komplexszel reagált egy ún. „elsődleges komplex felület” (Primary Surface Complex, PSC pl. M-SnBu_3) [3, 23, 142, 155, 156] keletkezése közben, amely elbontása Sn/Rh=75 arányhoz vezetett. Az eredmény az előre adszorbeált H_2 és a fémorganikus komplex közti reakció fontosságát támasztja alá, amelyet a fémorganikus készítés kulcsfontosságú lépésének írnak le az irodalomban [2, 3, 22, 23, 25, 53, 142, 143, 112, 157]. A készítés „vak” hatása a Rh-Ge esetén tapasztalattal egyezett meg, amit 5.3.2 fejezetben részletesen leírtam.

A diszperzitási értékek csökkennek az Sn tartalom növekedésével, az ${}^{75}\text{Sn}_{0,75}$ minta kivételével (**5.13. táblázat**). Az ${}^{75}\text{Sn}_{0,19}$ és ${}^{75}\text{Sn}_{0,34}$ minták esetében, a H_2 adszorpció mérésével mért diszperzitás közel arányos az ojtott Sn mennyiségével, hasonlóan az Rh-Ge esetén tapasztaltakkal (**5.5.1.1 fejezet**). Pl., amikor Sn/Rh=0,19, az Sn elméletileg 19 Rh atomot (100-ból) foglal el. Ha a Blank készítés során szinterelődés nem volt, akkor $75-19=56\%$ diszperzitású katalizátort kapunk. Ez az eredmény jól megfelel az 51%-os mért értéknek (**5.13 táblázat**), különösen ha figyelembe

5. KATALIZÁTOROK VIZSGÁLATA ÉS AZ EREDMÉNYEK ÉRTÉKELÉSE

vesszük a Blank készítés során bekövetkezett szinterelődést. Hasonlóképpen az $^{75}\text{Sn}_{0,34}$ katalizátor számított diszperzitása 41%, (a mért érték 35%). Az utóbbi mintákban a bevitt Sn legnagyobb része a Rh felületén van. Ezek a minták „surface-bimetallic, felületi-kétfémes” katalizátorként értelmezhetőek [53]. A nagy Sn-tartalmú katalizátorminták ($^{75}\text{Sn}_{0,60}$ és $^{75}\text{Sn}_{0,75}$) diszperzitása nagyobb, mint a felvitt Sn tartalom alapján várható. Az előbbi módszer 15% és 0% diszperzitás értékeket eredményezne az $^{75}\text{Sn}_{0,60}$ és $^{75}\text{Sn}_{0,75}$ mintákon, a kapott nagy értékek helyett (5.13. táblázat). Az eltérésnek három lehetséges oka van:

- i. az Sn felvitele három-dimenziós (3D) szigetek szerint történik,
- ii. az Sn behatol a Rh részecskék tömbi fázisába,
- iii. néhány Sn atom a hordozón kötődik, azok nem blokkoltak Rh atomokat.

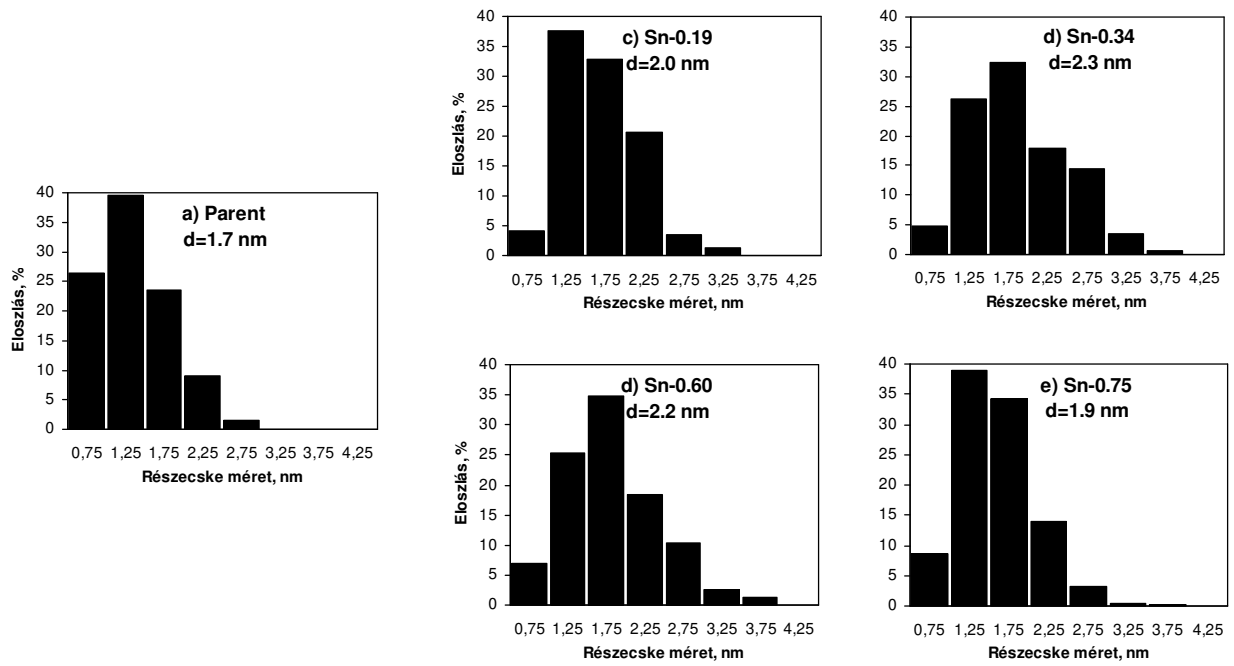
Az alumina elhanyagolható aktivitása miatt a (iii) feltételezés kizárható. Így az utóbbi minták „bulk-bimetallic, tömbi-kétfémes” katalizátorként tekinthetők [53], hasonlóan az Rh-Ge esetén tapasztaltakkal (5.5.1.1. fejezet).

	Sn tartalom				Sn/Rh*	D, %
	Bevitt		Felvett, m/m %			
	monoréteg	m/m %	ICP analízis	^{119}Sn -Mössbauer		
^{75}P	-	-	-	-	-	75
$^{75}\text{Sn}_{0,19}$	1/4	0,22	0,21 (95%)	0,22 (100%)	0,19	51
$^{75}\text{Sn}_{0,34}$	1/2	0,43	0,40 (93%)	0,40 (93%)	0,34	35
$^{75}\text{Sn}_{0,60}$	1	0,86	-	0,69 (80%)	0,60	21
$^{75}\text{Sn}_{0,75}$	2	1,72	-	0,87 (51%)	0,75	40

* atomhányad

5.13 táblázat: A bevitt és felvett Sn tartalom, 1% Rh/Al₂O₃ katalizátoron.

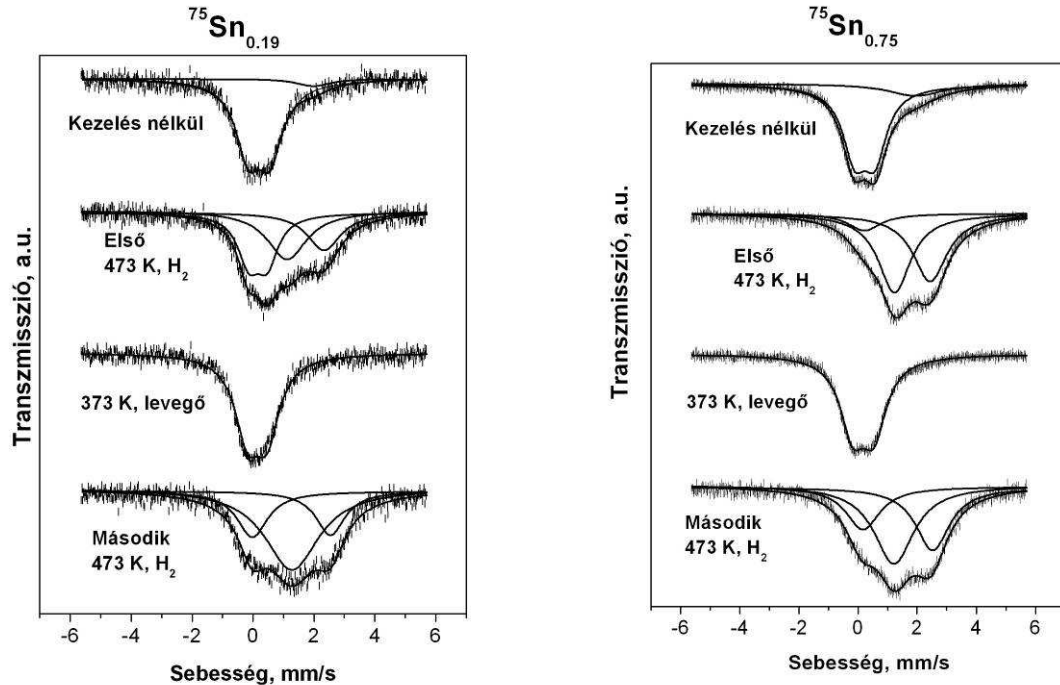
Elektron-mikroszkópos vizsgálatokkal nem lehet megkülönböztetni a Rh és a Ge atomokat. A következő ábrán (5.24. ábra) a részecskeméret eloszlás akár Rh, Sn vagy Sn-Rh részecske is lehet. A hisztogramok hasonlítanak egymáshoz (5.24. ábra), következésképpen, az alacsonyabb diszperzitást nem a részecskeméret csökkenése okozta, hanem a részecskék fedése Sn-tartalmú fázissal, amely csökkenti a H₂ adszorpció képességét.



5.24. ábra: Sn-Rh katalizátorok részecskeméret eloszlása TEM képek alapján.

5.6.3. ^{119}Sn -Mössbauer spektroszkópia vizsgálatok

Az $^{75}\text{Sn}_{0,19}$ és $^{75}\text{Sn}_{0,75}$ ^{119}Sn -Mössbauer spektrumai az 5.25. ábrán láthatók.



5.25. ábra: Az $^{75}\text{Sn}_{0,19}$ és $^{75}\text{Sn}_{0,75}$ ^{119}Sn -Mössbauer spektrumok.

A legkisebb óntartalmú minta spektruma is megfelelően illeszthető volt. Az „as received” (kezelés nélkül) állapotban (a készített katalizátor tárolása levegőn) a spektrum három csúccsal

5. KATALIZÁTOROK VIZSGÁLATA ÉS AZ EREDMÉNYEK ÉRTÉKELÉSE

illeszthető: egy dublett IS=0-0,2 mm/s-nél (0,7 mm/s kvadrupólus felhasadással) és egy szinglett kb. IS=1,9 mm/s-nél. A dublett az SnO₂-hez tartozik, mind a 0 mm/s pozíció és 0,7-es kvadrupólus felhasadás ezt igazolja. A Pt-Sn ötvözetek esetén jól ismert izomer-eltolódások [157, 158, 159, 160] valamint a különböző Rh-Sn ötvözetek stabilitása és szerkezete [161, 162, 163, 164, 165] alapján, a szinglett csúcs IS~1,9 mm/s-nál valószínűleg a Rh-Sn vegyületnek tulajdonítható. Az in-situ redukció után, ez a fázis eltűnik az összes mintából (5.14. táblázat). Ebben az esetben a spektrum 4 csúccsal illeszthető: SnO₂ dublettel, ~1,2 és a ~2,4 mm/s szinglettel. Az első 1,2 mm/s szinglett az Rh₂Sn ötvözetnek tulajdonítható, ami egy stabil Co₂Si analóg Rh-Sn ötvözet [166]. A második ~2,4 mm/s szinglett a RhSn₄ ötvözeté, az Rh-Sn fázis diagram szerint [166]. A spektrumok illesztése során β-Sn fázist (IS=2,6 mm/s) nem találtunk az egyik mintában sem.

Csúcs izomer eltolódás (mm/s)		0-0,2	~1,2	~1,9	~2,4
Csúcs típus		Dublett	Szinglett	Szinglett	Szinglett
Lehetséges kijelölések		SnO ₂	Rh ₂ Sn	RhSn	RhSn ₄
Minta	kezelés	Spektrum terület, %			
⁷⁵ Sn _{0,19}	Előkezelés nélkül	93	-	7	-
	Első H ₂ , 473 K	38	36	-	26
	Levegőben, 373K	100	-	-	-
	Második H ₂ , 473	21	59	-	20
⁷⁵ Sn _{0,34}	Előkezelés nélkül	88	-	12	-
	Első H ₂ , 473 K	8	51	-	41
	Levegőben, 373K	100	-	-	-
	Második H ₂ , 473K	22	47	-	31
	H ₂ , 633	15 ^a	48	-	37
⁷⁵ Sn _{0,60}	Előkezelés nélkül	87	-	13	-
	Első H ₂ , 473 K	13	44	-	43
	Levegőben, 373K	100	-	-	-
	Második H ₂ , 473	25	40	-	35
⁷⁵ Sn _{0,75}	Előkezelés nélkül	84	-	16	-
	Első H ₂ , 473 K	10	47	-	43
	Levegőben, 373 K	100	-	-	-
	Második H ₂ , 473 K	24	40	-	36

^a: 633 K redukció után, a 0.77 mm/s szinglett látható, Sn stabilizált Sn(IV) módosított állapotban [168].

5.14. táblázat: A ¹¹⁹Sn-Mössbauer spektrumok felbontásának eredményei

különböző kezelések után.

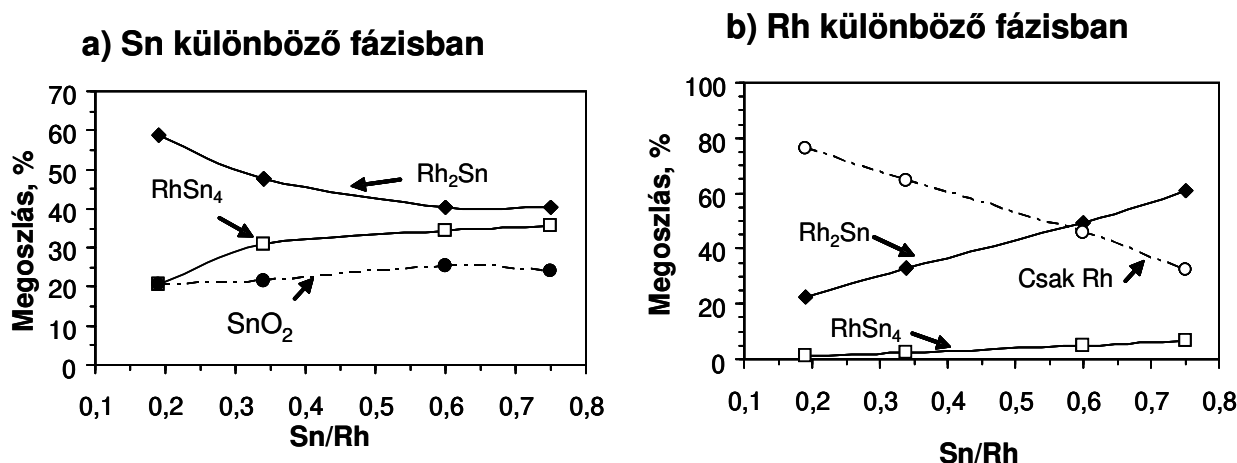
Három fő konklúzió levonható az **5.14. táblázatból**:

- i. Az ón-aluminát (SnAl_2O_4)-ra jellemző dublettet (IS=3,1-3,5 mm/s-nél, 2,2-2,15 mm/s kvadropól felhasadással [166]) nem találtunk az egyik mintában sem, semelyik kezelés után sem, bizonyítva ezzel azt, hogy az Sn nincsen kémiai kölcsönhatásban, a hordozóval.
- ii. A levegőben 373 K-en végzett kezelés oxidálja az összes Sn-t ón-dioxiddá (SnO_2), amelyből 21-27% a második redukció után is megmarad.
- iii. Az oxidációs-redukációs ciklus reverzibilis, ugyanazokat az állapotokat találtuk, közel azonos arányban az első és a második redukció után.

A második redukció után, a katalitikus aktivitás is reprodukálható újabb oxidációs-redukációs kezelés után, így ez az állapot a katalitikus reakció alatti állapotnak tekinthető.

Az $^{75}\text{Sn}_{0,34}$ mintát 633 K-es redukciós kezelésnek is alávetettük (**5.14. táblázat**). Ez a kezelés csökkentette az oxidált ón mennyiségét, és az SnO_2 dublett szerkezete helyett, egy szinglett csúcsot (0,8 mm/s) figyeltünk meg, amely egy magasabb hőmérsékleten stabilizált Sn^{4+} ionnak felel meg, ahogyan azt korábban publikálták [167, 168]. A többi fázis eloszlását a magas hőmérsékletű redukció erősen nem befolyásolja.

Az **5.14. táblázat** eredményei alapján, és a katalizátorban lévő Sn/Rh atomarány (**5.13 táblázat**) ismeretében, a Rh eloszlása számítható a különböző fázisokban. Az **5.26. ábra** mutatja a Rh és az Sn eloszlását különböző fázisokban a második redukció után, az ^{119}Sn -Mössbauer spektroszkópiai vizsgálatok alapján (**5.14. táblázat**). Kis Sn tartalom esetén (Sn/Rh=0,19), a Rh 76%-a nincsen kötve ónhoz. Ez az „Sn-mentes Rh” (**5.26b. ábra**) nem biztos, hogy a felületen helyezkedik el, lehet részecskék belső részében is. Ilyen kicsi Sn-tartalom mellett elképzelhető, hogy néhány részecske, mint pl. a kis részecskék, teljesen Sn-mentesek maradtak. Az óntartalom növelésével, az „Sn-mentes Rh” aránya fokozatosan csökken, és Sn/Rh=0,75-nél, eléri az összes Rh 32%-át (**5.26b. ábra**).



5.26. ábra: Az Sn és Rh megoszlása különböző fázisokban.
második redukció után.

5.6.4. CO-FTIR mérés

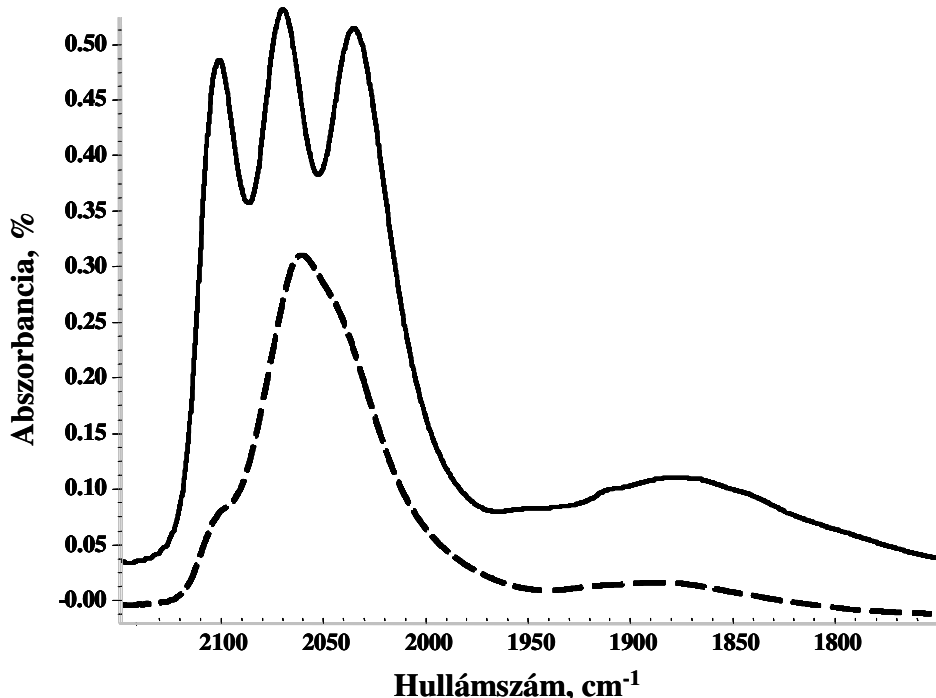
Az CO-FTIR eredményeket a 5.15. táblázat mutatja be.

	Relatív megoszlás, %				Hullámszám (ν_{CO}), cm^{-1}			
	GDCsz.	L	GDCasz.	Híd	GDCsz.	L	GDCasz.	Híd
⁷⁵ P	15,7	18,6	48,1	17,6	2100	2071	2033	1872
⁷⁵ Sn _{0,19}	10,6	28,5	40,1	20,8	2098	2069	2030	1891
⁷⁵ Sn _{0,34}	18,2	38,6	32,6	10,6	2102	2072	2035	1872
⁷⁵ Sn _{0,60}	7,2	50,7	33,9	8,1	2101	2072	2034	1873
⁷⁵ Sn _{0,75}	9,0	60,2	23,0	7,8	2099	2070	2033	1877
⁷⁵ P	0,1	69,1	28,7	2,1	2100	2070	2033	1878

5.15. táblázat: IR spektrumok adatai.

Az 5.27. ábra két jellemző IR spektrumot mutat: P és ⁷⁵Sn_{0,34}. A Parent katalizátornál a fő csúcs 2071 cm^{-1} , az ⁷⁵Sn_{0,34} esetén 2061 cm^{-1} hullámszámnál van. Ez a csúcs a lineáris CO adszorpciónak tulajdonítható, amely az Rh⁰ atomokon lehetséges [25, 169, 170]. A csúcs eltolódásának oka lehet, hogy az Sn elektront ad a Rh-nak (Sn elektron donor hatása). A két szomszédos sáv (2033 és 2100 cm^{-1}) – világosan látható a P és kevésbé az ⁷⁵Sn_{0,34} katalizátorokon (5.27. ábra) az oxidált Rh helyeken lévő geminális di-karbonilra (GDC) jellemző [25, 171, 171, 172, 173]. A széles sávok, a Parent-nél 1872 cm^{-1} , az ⁷⁵Sn_{0,34}-nál 1877 cm^{-1} körül (5.27. ábra), a

híd formában adszorbeált CO-ra jellemző [171, 172]. Figyelembe véve a vizsgált katalizátor nagy diszperzitását, híd formában adszorbeált CO főleg nagy koordinációs lapokon, kis Miller-indexű helyeken lehetséges.



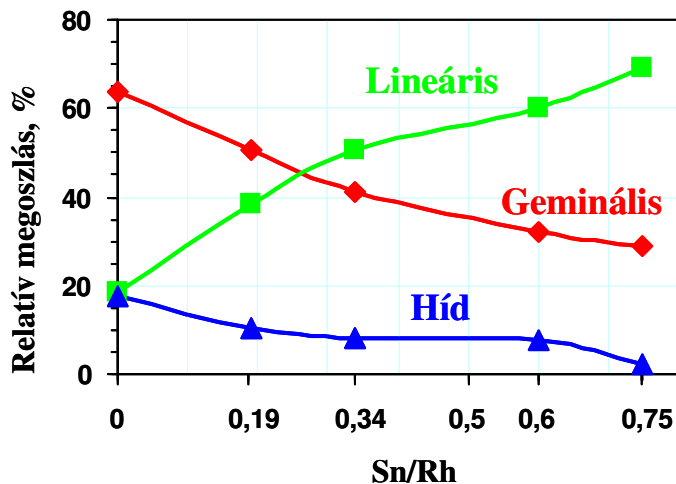
5.27. ábra: (—) ⁷⁵P és (---) ⁷⁵Sn_{0.34} CO-FTIR spektrumai.

A GDC fajták csökkenése azt jelzi, hogy CO adszorpciója alatt kevésbé töredeznék a Rh részecskék és ezeknek egyre kisebb a kölcsönhatása a hordozóval [172, 174]. Következésképpen, a Sn jelenléte stabilizálja a Rh részecskéket a CO adszorpció alatt is.

A híd formában adszorbeált CO csökkenése a nagy koordinációs helyek csökkenő arányával magyarázható. Korábban (5.5. fejezet) azt javasoltuk, hogy kis Ge tartalom esetén, a Ge szelektíven lerakódik a Rh felületére és pedig a nagy koordinációs helyeken [25]. Itt, az Sn esetén is, a nagy koordinációs helyekre történő szelektív Sn-felvitel okozhatja, hogy a ⁷⁵P mintához képest az ⁷⁵Sn_{0.19} mintán jelentősen csökken a híd-formában adszorbeált CO mennyisége, míg a lineáris formában adszorbeált CO növekszik (5.28. ábra). Mindamelllett, a CO adszorpció diagram nagy Sn tartalmú katalizátor esetén nem hasonlít az Sn mentes Parent mintára, ellentétben a Rh-Ge rendszeren tapasztaltakkal [25] és 5.5. fejezet.

Figyelembe véve a ¹¹⁹Sn-Mössbauer spektroszkópiás mérések eredményeit, a legtöbb Rh (~62%) Rh₂Sn fázisban van jelen a ⁷⁵Sn_{0.75} katalizátoron (5.26a. ábra). Ezen a katalizátoron híd formában adszorbeált CO nem látható, csak kb. 30% CO adszorbeálódott geminális formában és kb.

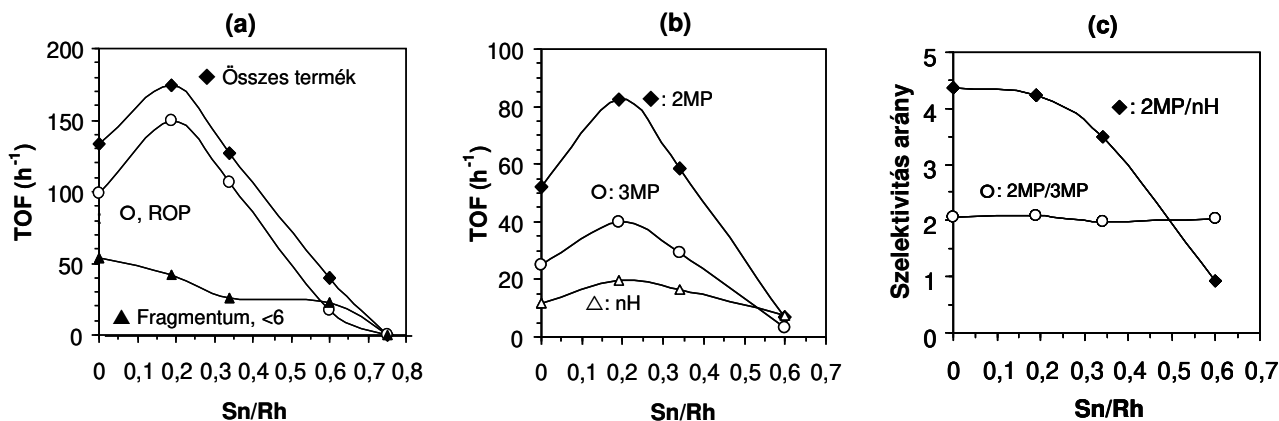
70% lineáris formában (5.28. ábra). Felvetődik tehát, hogy az adszorpciós tulajdonság itt egyáltalán nem jellemző a Rh-ra, inkább valami másra, pl. a Rh₂Sn ötvözetre. Így az 5.28. ábrán látható CO adszorpciós diagramot úgy is lehet értelmezni, mint átmenetet a tiszta Rh-ra jellemző tulajdonságokból a Rh₂Sn felületre jellemző diagramba.



5.28. ábra: A különböző formában adszorbeált CO relatív megoszlása.

5.6.5. Katalitikus vizsgálatok

A Parent katalizátor viselkedése MCP gyűrűnyitási reakcióban hasonló, mint a korábbi publikációban leírt viselkedés ugyanolyan diszperzitású egyfémes katalizátorokon [108-111, 146].



5.29. ábra: Sn/Rh függvényében, (a): TOF(ROP, Fr),

(b): TOF(2MP, 3MP, nH), (c): (2MP/nH, 3MP/nH).

Az 5.29. ábra a különböző katalizátorok aktivitását mutatja TOF-ban kifejezve. Az ⁷⁵Sn_{0,75} katalizátor nem adott mérhető eredményeket. Ebből a mintából 100 mg-ot is bemértünk (összehasonlítva a többi esetben használt kb. 10 mg mennyiséggel), hogy meggyőződjünk róla,

hogy a minta valóban inaktív. Nem mutattunk ki aktivitást. A $^{75}\text{Sn}_{0,75}$ esetén, a legtöbb Rh, RhSn₂-ként van jelen és csak 36%-a „Sn-mentes Rh” (**5.26b. ábra**). Így, valószínűsíthető, hogy Sn-mentes Rh nincs a katalizátor felületén (amint azt a CO-FTIR eredmények esetén is tárgyaltuk), mert ha lenne akkor a katalizátor aktív lenne a MCP gyűrűnyitási reakcióban. Ebből következik, hogy:

- i. A Rh₂Sn fázis teljesen fedve van az Sn-gazdag fázissal, és/vagy
- ii. A Rh₂Sn inaktív a C-C kötés szakításában.

Kis Sn tartalom esetén ($^{75}\text{Sn}_{0,19}$) növekedett az aktivitás, összehasonlítva az Sn-mentes Parent katalizátorral (**5.26b. ábra**). Hasonló eredményeket kimutattak korábban Rh-Ge (**5.5. fejezet**) és Pt-Ge katalizátorok esetén [**53, 143**]. A magas aktivitás feltehetőleg azzal magyarázható, hogy az Sn megosztja a folytonos Rh felületet és megakadályozza a felületi szén-lerakódások kialakulását, hasonlóan az Rh-Sn [**174**], a Rh-Ge (**5.3. fejezet**), a Pt-Sn [**175**], és a Pt-Ge [**53**] rendszerekhez. A gyűrűnyitási termékek (ROP) képződése növekszik, mialatt a fragmentumok képződése enyhén csökken (**5.29a. ábra**). Az összes ROP (2MP, 3MP, nH) hasonló arányban növekszik (**5.29b. ábra**) és az 2MP/nH és 2MP/3MP arányok ugyanaz a Parent és a $^{75}\text{Sn}_{0,19}$ mintán (**5.29c. ábra**). A gyűrűnyitási reakció ezen a két mintán szelektív, mivel a 2MP/nH hányados 4,5 körüli értéket vesz fel, összehasonlítva a statisztikus gyűrűnyitási 1-es értékével (**5.29c. ábra**).

Több Sn hozzáadása esetén ($^{75}\text{Sn}_{0,34}$, $^{75}\text{Sn}_{0,60}$) jelentősen csökken a 2MP és a 3MP képződése (**5.29b. ábra**), de csak enyhén csökken a fragmentumok képződése (**5.29a. ábra**) és a hexán mennyisége (**5.29b. ábra**). Így, az $^{75}\text{Sn}_{0,60}$ mintán a 2MP/nH arány eléri a statisztikus 1-es értéket (**5.29c. ábra**). Az Sn hozzáadása egy bizonyos szint fölött (itt Sn/Rh>0,19), egy inaktív Rh-Sn halmaz felhalmozására vezet a Rh felületén, ami elsősorban a 2MP és 3MP képződést csökkenti. A megmaradt aktív helyeken az MCP nem-szelektív módon adszorbeálódik ezen a mintán, és így gyűrűnyitási termékek statisztikus arányban képződnek. Meg kell jegyezni, hogy a Rh és az SnO₂ határfelületén szintén kialakulnak adlineációs helyek, amelyek a nem szelektív gyűrűnyitásnak kedveznek [**176**].

5.6.6. Rh-Sn katalizátorokon mért eredmények értékelése

Ebben a fejezetben megmutattuk, hogy az ón nem tiszta redukált formában van jelen a Rh-Sn katalizátorokban, hasonlóan a Pt-Sn rendszerekhez [**1, 3, 157, 177**]. Így, a Rh-Sn rendszer esetén, főleg elektron-kölcsönhatás következik be a Rh és az Sn között. Az ón 20-25%-ban nem redukálható, ismételt redukció után sem, és SnO₂ szerkezetben marad (**5.14. táblázat és 5.25. ábra**). Feltételezhetjük, hogy az SnO₂ a kis Rh részecskék körül helyezkedik és „övhöz hasonló”

SnO₂ struktúrát képezve, úgy mint az Pt-Sn esetén leírták [1, 23]. Ezt a hipotézist támogatja, hogy a kis Rh részecskék stabilitása nő, az Sn hozzáadásával (5.24. ábra). Továbbá, a geminális CO aránya csökken (5.28. ábra), amely a Rh és az alumina OH csoportjainak kölcsönhatását jellemzi [172, 174]. Másrészt az SnO₂ nem lép kémiai kölcsönhatásban az alumina hordozóval, mivel karakterisztikus ón-aluminátot nem tudtunk kimutatni a Mössbauer spektrumokban.

Amint az ¹¹⁹Sn-Mössbauer spektroszkópia adatokból meghatároztuk, az Sn nem volt jelen β-Sn fémként nulla vegyértékű fázisban, hanem főleg két formában (5. 25. ábra, 5.14. táblázat):

- i. Sn-szegény fázisban, a legvalószínűbb Rh₂Sn, és
- ii. Sn-gazdag fázisban, a legvalószínűbb RhSn₄

Hidrogén jelenlétében (pl. in-situ H₂ kezeléskor vagy reakciókörülmények alatt) az ón vándorolhat az ilyen fázisok felületére és majdnem folytonos Sn réteget képezhet, amint azt a Mössbauer spektrum arányai mutatják [159]. Ez a lehetőség valószínűleg előfordul az Sn-gazdag RhSn₄ fázis esetben is. Ennek a rendszernek katalitikusan inaktívnak kell lennie, mivel kicsi a Rh tartalma és az is lehetséges, hogy a reakció alatt ónnal volt borítva [159]. Tovább valószínűleg a H₂ és a CO adszorpció is erősen gátolt ezen a rendszeren. Ezt az Sn-ben gazdag fázist „blokkoló” rendszernek tekinthetjük a kétfémes részecskék felületén.

Az Rh₂Sn eset nyilvánvalóan sokkal bonyolultabb. ⁷⁵Sn_{0,75} katalizátoron, a legtöbb Rh Rh₂Sn fázisban van. Az utóbbi katalizátor teljesen inaktív MCP gyűrűnyitási reakcióban (5.29b. ábra), de adszorbeálhat hidrogént (5.13. táblázat) és CO-t (5.28. ábra). A CO adszorpció spektruma alapján az ⁷⁵Sn_{0,75} felületén majdnem csak a lineárisan adszorbeált CO van jelen, amely egy Rh atomon is lehetséges [25]. Az MCP aktiválásához kettő vagy három szomszédos Rh atom jelenléte szükséges [108-111, 146]. Az MCP gyűrűnyitási katalitikus inaktivitása és a különleges CO adszorpció táblázatban is látható, hogy az „Sn-nélküli Rh” (5.28. ábra) nem található a ⁷⁵Sn_{0,75} kétfémes részecskék felületén. Tehát szükségszerűen RhSn₂-nek kell lennie a kétfémes részecskék felületén. Ha az RhSn₂ teljesen fedve van az Sn-gazdag (RhSn₄) fázissal, a ⁷⁵Sn_{0,75} nem adszorbeálhatott volna olyan sok H₂-t vagy CO-t. Következésképpen, az Rh₂Sn aktívnak tekinthető H₂ és CO adszorpcióban, de katalitikusan inaktív MCP gyűrűnyitási reakcióban, mert nem képes MCP-t adszorbeálni, vagy ha képes, nem reaktív módon, ami azt jelenti, hogy a két szomszédos aktív Rh atom nincs körülveve további elegendő Rh atommal, amelyek képesek lennének elegendő H₂-t adszorbeálni [178].

Itt kell megjegyezni a TOF számításának egy lehetséges gyengeségét [179]. A TOF inkább érzékeny a hozzáférhető aktív helyek meghatározásának a módszerére, és rendszerint felülbecsüli

azt, a hidrogén adszorpciós mérésrel szobahőmérsékleten mért nemesfém felületi atomok számával. Nincs garancia arra, hogy a H₂ adszorpcióra képes helyek száma egyenlő a katalitikusan aktív helyek számával. Például az ⁷⁵Sn_{0,75} H₂ adszorpció képessége 40% (**5.13. táblázat**), de a minta teljesen inaktív.

A fenti megfontolások alapján a különböző Rh-Sn fázisokban levő „fémes” Sn (Rh₂Sn illetve RhSn₄) inaktív lehet és szerepet játszhat a folytonos aktív Rh felület elkülönítésére. Így a halmaz effektus (ensemble effect) is jelen van a Rh-Sn rendszerben.

Az Sn hozzáadása bizonyos szint alatt (esetünkben, Sn/Rh<0,35), „felületi kétfémes” katalizátort eredményez [**53**]. Itt az Sn (nulla vegyérték állapotban) főleg a Rh felületén helyezkedik el, mert ezen az esetben a diszperzitás csökkenése közel arányos a minta Sn tartalmával (**5.13. táblázat**). Abban az esetben, ha több Sn-t tartalmaz, ún. „tömbi-kétfémes” katalizátor [**53**] képződik, ahol az Sn a Rh-Sn kétfémes részecske fázison belül helyezkedik el. Mindkét esetben az Sn erős kölcsönhatásba lép a Rh-mal. Hasonlóképpen nem olyan régen, „tömbi kétfémes” és Pt-Sn „felületi kétfémes” Pt-Sn katalizátorokat különböztették meg ¹¹⁹Sn-Mössbauer spektroszkópia módszerével. Olyan katalizátorban, ami kis és nagyméretű Pt részecskéket is tartalmaz [**168**]: a kis részecskeméretű több „tömbi”- nagy részecskeméret esetén pedig, több „felületi” PtSn komponens található. Ezt a magyarázatot követve, nagyon valószínű, hogy azon a katalizátoron, ami ún. „felületi-kétfémes”, az Sn a nagyobb részecskéken van jelen (több nagy koordinációs, pl. kis Miller-indexű helyek), míg a kis részecskék (több kis koordinációs számú helyek, pl. élek és sarkok) Sn-től mentesek maradnak, és így aktívak.

Az ⁷⁵Sn_{0,19} katalitikus aktivitása mindenütt nagyobb, mint az Sn-mentes Parent mintáé (**5.29a. ábra**), a gyűrűnyitási termék (ROP) képződésének növekedése miatt. A fragmentumok képződése, viszont egy kicsit csökkent (**5.29a. ábra**). A fragmentumok többszörös felületi adszorpció után képződnek, miközben darabokra törnek az elsődlegesen adszorbeált termék (pl. 2MP) [**108-111, 146, 180**]. Ez a többszörös adszorpció kedvezményezettebb a kis Miller-indexű (nagy koordinációs) helyeken [**108-111, 146, 180**]. Így, az Sn hozzáadása kis mennyiségben elfojtja az „erős” többszörös adszorpciót, pl. szelektíven blokkolja a nagy koordinációs helyeket, összhangban a híd formában adszorbeált CO csökkenésével [**25**]. Mivel a 2MP/nH arányt nem érintette a kis mennyiségű Sn tartalom hozzáadása (**5.29c. ábra**), az ember arra a következtetésre jut, hogy a többi helyek (kis koordinációs helyek: sarkok, élek, stb...) nagyon aktívnak „élszerűen” adszorbeált öttagú gyűrű szelektív nyitására [**178**], és az erre alkalmas aktív helyek a hozzáadott Sn mennyiség után is megmaradnak megfelelő számban. Ezen a mintán, az Sn – 60% RhSn₂ és 20% RhSn₄ fázisban (**5.14. táblázat**) – kis koordinációjú helyeken helyezkedik el, és feldarabolja a folytonos Rh felületeket. Az Sn tehát szelektíven helyezkedik el a kis koordinációjú Rh helyeken

Lehetséges továbbá, hogy ebben az esetben csak a nagy részecskék (több nagy koordinációs hellyel) érintettek az Sn hozzáadásakor, és a kisméretű részecskék aktívak maradnak a szelektív gyűrűnyitásban, miközben a kis részecskék Sn-mentesek maradnak [108-111, 146].

Az $^{75}\text{Sn}_{0,34}$ katalizátoron az Sn (nulla vegyérték állapotú rész) főleg a kétfémes felületen, a nagyobb részecskék Rh-Sn fázisában helyezkedik el. A „felületi kétfémes” [53] katalizátorok csoportjához tartozik. A ROP termelés ebben az esetben kevesebb, mint a $^{75}\text{Sn}_{0,19}$ katalizátornál, és az eloszlásuk közel van a statisztikus arányhoz (5.29c.). Az Sn nem csak a kis Miller-indexű helyeket fedi be, de a nagyokat is. Az is lehet, hogy az Sn a kisebb részecskéken is elhelyezkedik. Párhuzamosan az Sn-gazdag ötvözet hányad (5.29. ábra) növekedésével, a 2MP és 3MP képződésben felelős aktív helyek kezdenek deaktiválódni (5.29. ábra). Itt az Rh_2Sn felületi hányadának is csökkennie kell.

A $^{75}\text{Sn}_{0,60}$ katalizátoron, az ón behatolt a részecskébe is. Ez a katalizátor tartalmaz felületi Rh foltokat, Rh_2Sn -t a felületén és a „tömbi” részben egyaránt, akár fedve van inaktív RhSn_4 -nal akár nincs. Itt csak néhány Sn-mentes Rh folt marad katalitikusan aktív (lásd az alacsony aktivitás, 5.29. ábra). Ezek a helyek nem szelektíven adszorbeálják a MCP-t és minden gyűrűnyitási termék statisztikus arányban keletkezik (5.29b. ábra). Ezeknek a legkisebb Rh foltoknak kell lenniük, vagy a legkisebb koordinációs éleknek és sarkoknak, ahol nincs többé a hexán képződésének szterikus gátlása (nem-szelektív ROP, 5.29. ábra). Ez a megfigyelés is teljes összhangban van az „adlineációs helyek” posztulátumával [176], ami szerint a Rh és az inaktív vegyületek (oxidhordozók vagy, a mi esetünkben, mind az SnO_2 mind az inaktív Rh-Sn ötvözet foltok) határvonalán játszódik le a nem szelektív gyűrűnyitás.

$^{75}\text{Sn}_{0,75}$ katalizátoron, nincs több Sn-mentes Rh a felületen, és a Rh_2Sn és a Sn-gazdag fázis a kétfémes részecskék felületére helyezkednek el. Nem képes átalakítani a MCP-t azonban, hidrogént képes adszorbeálni (D=40%) és jellegzetes CO adszorpciós diagramot mutat (5.28. ábra).

ÖSSZEGZÉS, TÉZISPONTOK

A vegyipar egyre precízebben készített úgynevezett „testre szabott” (tailor-made) katalizátorokat igényel a tisztább és biztonságosabb termelés érdekében. A „fémorganikus ojtás” (organometallic grafting) módszer segítségével sajátos fém-fém kölcsönhatást hozhatunk létre és az így készített katalizátorok különleges tulajdonságokat mutatnak szénhidrogének átalakulásában.

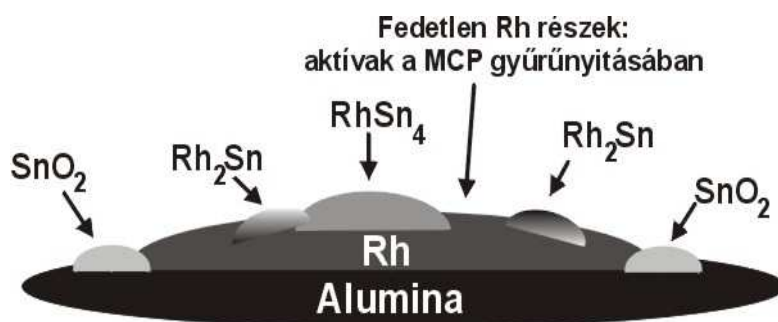
Különböző M(Ge és Sn) tartalmú M-Rh/Al₂O₃-ot katalizátorokat készítettünk Ge-tetrabutil és Sn-tetrabutil irányított felületi reakciójával, un. fémorganikus ojtás (organometallic grafting) eljárással. Az alkalmazott fémorganikus komplex-oldat mennyiségét monorétegekben fejeztük ki. A készített mintákat TEM, H₂ adszorpció, CO-FTIR illetve ¹¹⁹Sn-Mössbauer spektroszkópia módszereivel, valamint metilciklopentán (MCP) átalakulásában vizsgáltam. A készítés eljárásának „vak” hatását un. Blank (fémorganikus komplex hozzáadása nélkül készített) katalizátorok preparálása és jellemzése útján tanulmányoztam. A készítés körülményei közül az alkalmazott ojtási gáz (argon vagy hidrogén) illetve a hidrogenolízis hőmérsékletének hatását tanulmányoztam a kétfémes katalizátorok szerkezetére és katalitikus tulajdonságaikra.

Az eredményeket, megállapításokat és következtetéseket az alábbi tézispontokban foglalom össze:

1. *Az disszertációban alkalmazott fémorganikus ojtás eljárásával a Ge illetve az Sn szelektíven a Rh felületére vihető fel Rh/Al₂O₃ katalizátorok esetén.* Bizonyítottam, hogy a hordozón a második fém felvitele elhanyagolható. Az ón esetén, az ón és az alumina kölcsönhatása még magas hőmérsékletű kezelés után sem volt kimutatható.
2. *A fémorganikus vegyület hozzáadása nélkül (Blank vagy „vak” preparáció), a készítési eljárás a Rh részecskék méretének növekedését (szinterelődést) okozza.* A szinterelődést jelentősen csökkenti a fémorganikus vegyület jelenléte. A szinterelődés tovább csökkent, ha az ojtás során Ar helyett H₂-t alkalmaztam.
3. *Az ojtás hatásfoka csökken a második fém mennyiségének növelésével.* Ténylegesen 1 monorétegnél több második fém nem vihető fel Ar jelenlétében végzett ojtás során a Rh felületére. *Az ojtás tehát a fémorganikus prekursor és pre-adszorbeált hidrogén közötti reakció.*
4. *Az alkalmazott módszerrel a második fém nem csak az irodalomban ismertettek szerint az első fém felületén helyezkedik el, hanem bizonyos körülmények esetén, azzal „tömbi” vegyületet alkot.* Ez alapján a fémorganikus vegyület felhasználásával készített katalizátorokat két csoportra osztottam: „felületi kétfémes katalizátorok” és „tömbi kétfémes katalizátorok”. Kis mennyiségű (≤1/2 monoréteg) Ge vagy Sn Ar-ban történő felvitele esetén „felületi kétfémes katalizátorokat” kaptam. Ebben az

esetben a H₂ adszorpcióval mért diszperzitás csökkenése arányos a felvitt Ge vagy Sn mennyiségével, ami bizonyítja, hogy a második fém a Rh felületén helyezkedik el. A második fém mennyiségének növelésével (>1/2 monoréteg) „tömbi kétfémes katalizátorokat” kaptam. A „tömbi” fázisok létrejöttét az Sn-Rh katalizátorok esetén Mössbauer spektroszkópiás módszerrel sikerült igazolnom (5. pont), míg a Ge-Rh katalizátorok közül csak a nagy részecskéket tartalmazó minták (D=20%) esetén sikerült mikro-diffrakció módszerével valószínűsíteniem Rh₅Ge₃ fázist. A „tömbi kétfémes katalizátorok” létrejöttét a CO-FTIR sávokban tapasztalt eltolódással (hullámszám csökkenéssel) és a katalitikus aktivitás vizsgálatával is igazoltam.

5. Az Sn-Rh katalizátorok esetén három különböző RhSn-fázis alakul ki redukció után: SnO₂, ónban szegény (legvalószínűbb a Rh₂Sn ötvözet) és ónban gazdag (legvalószínűbb a RhSn₄ ötvözet). Az SnO₂ szerepe valószínűleg a kis Rh (kétfémes) részecskék stabilizálása. Az Rh-Sn vegyületek közül a RhSn₄, és a Rh₂Sn nem aktív az MCP gyűrűnyitási reakcióiban, de a Rh₂Sn aktív a hidrogén adszorpciójában. Az inaktív Sn-Rh fázisok elhelyezkedése bizonyos felületi helyeken (pl.: kis Miller-indexű lapok – lásd 6. pont –) erősen befolyásolja a katalitikus aktivitást (lásd ábra).



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

bediffundálódásával, ötvözetfázisok létrejöttével magyaráztam (lásd 4. és 5. pontok). A nagy mennyiségű Ge hozzáadása nem okozott ilyen jelentős aktivitáscsökkenést, vagyis sikerült bizonyítanom, hogy a tömbi Rh-Ge (pl.: Rh_5Ge_3) rendszer katalitikusan nem inaktív.

8. *Amennyiben az anyakatalizátor részecskemérete nagy, diszperzitása kicsi, a második fém szelektív felvitele nem detektálható (sem CO-FTIR módszerrel sem katalitikus teszt-reakcióval).*
9. *Alacsonyabb hőmérsékleten végzett hidrogenolízis után a második fém inkább a Rh felületén, míg magasabb hőmérséklet esetén inkább a Rh belsejében helyezkedik el, amit a Rh-Ge katalizátorok készítésének során a fémorganikus komplex megbontási hőmérsékletének (473 vagy 673 K) és gáz atmoszférájának (Ar vagy H_2) hatásának vizsgálata során megállapítottam. Az utóbbi esetben a CO-FTIR és katalitikus vizsgálatok alapján erős Rh-Ge „tömbi” kölcsönhatást feltételezünk, amely erős kölcsönhatás azonban nem blokkolja a felületi atomokat. Amennyiben az ojtás során Ar helyett H_2 -t alkalmaztam, megnőtt a valószínűsége a háromdimenziós (több rétegű) Ge felületi specieszek kialakulásának, amelyek stabilizálják a Rh részecskék méretét (lásd 2. pont), de jelentősen csökkentik a katalitikus aktivitást sztérikus gátlásuk miatt.*

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

- 1 V. Ponec, G.C. Bond, Catalysis by Metals and Alloys, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **95**, Elsevier, Amsterdam, 1995.
- 2 C. Travers, J.P. Bournonville, G. Martino, in: Proc. 8th International Congress on Catalysis, Vol. 4, p. 891, Berlin, 1984.
- 3 J.L. Margitfalvi, M. Hegedűs, S. Göbölös, E. Tálás, P. Szedlacsek, S. Szabó, F. Nagy, Proc. 8th Int. Congress on Catalysis, Vol. 4, p. 903, Berlin, 1984.
- 4 R.G. Nuzzo, L.H. Dubois, N.E. Bowles, M.A. Trecocke, *J. Catal.* **85**, 267 (1984).
- 5 J.L. Margitfalvi, E. Talas, S. Göbölös, *Catal. Today* **6**, 73 (1989).
- 6 J.L. Margitfalvi, I. Borbath, E. Tfirst, A. Tompos, *Catal. Today* **43**, 29 (1998).
- 7 I.M. Vilella, I. Borbáth, J.L. Margitfalvi, K. Lázár, S.R. de Miguel, O.A. Scelza, *Appl. Catal. A* (accepted) (2007).
- 8 L. M. Smith, J. Thompson, *Chemtronics* **4**, 60 (1989)
- 9 S. Szabó, F. Nagy, D. Móger, *Acta Chimica Academiae, Scientiarum Hungaricae* **93**, 33 (1977).
- 10 J. Barbier, P. Marécot, G. Del. Angel, P. Bosch, J.P. Boitiaux, B. Didillon, J.M. Dominguez, I. Schifter, G. Espinosa, *Appl. Catal. A* **116**, 179 (1994).
- 11 C. Montassier, J.C. Ménézo, J. Moukolo, J. Naza, L.C. Hoang, J. Barbier, J.P. Boitiaux, *J. Mol. Catal.* **70**, 65 (1991).
- 12 J. Barbier, Advances in Catalysts Preparation, Study Number 4191CP, Catalytica Studies Division, Mountain View, 1992.
- 13 C.L. Pieck, P. Marécot, J. Barbier, *Appl. Catal. A* **134**, 319 (1996).
- 14 J.C. Ménézo, F.M. Denanot, S. Peyrovi, J. Barbier, *Appl. Catal. A* **15**, 353 (1985).
- 15 M.C. Schoenmaker, J.M. Verwis, J.A. Don, J.J.F. Scholten, *Appl. Catal.* **30**, 73 (1987)
- 16 C.L. Pieck, P. Marécot, J. Barbier, *Appl. Catal. A* **143**, 283 (1996).
- 17 C.L. Pieck, P. Marécot, J. Barbier, *Appl. Catal. A* **145**, 323 (1996).
- 18 E. Lamy-Pitara, L. El Ouazzani-Benhima, J. Barbier, M. Cahoreau, J. Caisso, *Appl. Catal. A* **81**, 47 (1992)
- 19 R. Bachir, P. Marécot, B. Didillon, J. Barbier, *Appl. Catal. A* **164**, 313 (1997).
- 20 P. Marécot, L. Pirault-Roy, G. Mabilon, M. Prigent, J. Barbier, *Appl. Catal. B* **5**, 43 (1994).
- 21 L. Pirault-Roy, M. Guérin, F. Maire, P. Marécot, J. Barbier, *Appl. Catal. A* **199**, 109 (2000).
- 22 J.P. Candy, B. Didillon, E.L. Smith, T.B. Schay, J.M. Basset, *J. Mol. Catal.* **86**, 179 (1994).
- 23 J.L. Margitfalvi, I. Borbáth, M. Hegedűs, A. Tompos, *Appl. Catal. A* **229**, 35 (2002).
- 24 B. Coq, F. Figuéras, *Coord. Chem. Rev.* **178-180**, 1753 (1998).
- 25 L. Pirault-Roy, D. Teschner, Z. Paál, M. Guérin, *Appl. Catal. A* **245**, 15 (2003).
- 26 B. Coq, A. Goursot, T. Tazi, F. Figueras, D.R. Salahub, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 1485 (1991).
- 27 J.L. Margitfalvi, I. Borbáth, M. Hegedűs, S. Göbölös, *Appl. Catal. A* **219**, 182 (2001).
- 28 B. Coq, T. Tazi, R. Dutartre, F. Figueras, in "Catalysis, Proceedings of the 10th International Congress on Catalysis", Budapest, Hongrie, p. 2367, 1993.
- 29 M. Taoufik, C. Santini, J.P. Candy, A. de Mallmann, J.M. Basset, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 4167 (1996).
- 30 F. Humblot, D. Didillon, F. Le Peltier, J.P. Candy, J. Corker, O. Clause, F. Bayard, J.M. Basset, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 137 (1998).
- 31 M. Agnelli, P. Louessard, A. El Mansour, J.P. Candy, J.P. Bournonville, J.M. Basset, *Catalysis Today* **6**, 63 (1989).
- 32 Y. Izumi, K. Asakura, Y. Iwasawa, *J. Catal.* **127**, 631 (1991).
- 33 J.L. Margitfalvi, M. Hegedűs, E. Tálás, *J. Mol. Catal.* **51**, 279 (1989).
- 34 P. Lesage, O. Clause, P. Moral, B. Didillon, J.P. Candy, J.M. Basset, *J. Catal.* **155**, 238 (1995).

- 35 M. Boudart, in 'Proceedings of the 6th International Congress on Catalysis', ed. G.C. Bond, P.B. Wells and F.C. Tompkins, The Chemical Society, Vol. 1, p. 1-9, London, 1976.
- 36 G.C. Bond, M.R. Geltshorpe, R.R., Rajaram, R. Yahia, in 'Structure and Reactivity of Surfaces', ed. C. Morterra, A. Zecchina, G. Costa, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **48**, 167, Elsevier, Amsterdam (1989).
- 37 G.C. Bond, R.R. Rajaram, R. Burch, in 'Proceedings of the 9th International Congress on Catalysis', ed. M.J. Phillips and M. Ternan, Chem. Inst. Canada, (1988).
- 38 J.P.S. Badyal, R.M. Lambert, K. Harrison, C.C.A. Riley, J.C. Frost, *J. Catal.* **129**, 486 (1991).
- 39 G.C. Bond, *Chem. Soc. Rev.* **20**, 441 (1991).
- 40 F. Lefebvre, J.P. Candy, A. de Mallmann, V. Dufaud, G. Niccolai, C. Santini, J. Thivolle-Cazat, J.M. Basset, *l'Actualité Chimique* **7**, 47 (1996).
- 41 O.A. Ferretti, C. Lucas, J.P. Candy, J.M. Basset, B. Didillon, F. Le Peltier, *J. Mol. Catal.* **103**, 125 (1995).
- 42 P. Gallezot, D. Richard, *Catalysis Reviews* **40**, 81 (1998).
- 43 P.N. Rylander, Hydrogenation Methods, Academic Press, New York, 1985.
- P.N. Rylander, Catalytic Hydrogenation in Organic Synthesis, Academic Press, New York, 720, 1979.
44. B. Didillon, J.P. Candy, F. Lepeltier, O.A. Ferretti, J.M. Basset in "Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals III", 147 1993.
- 45 J.L. Margitfalvi, S. Göbölös, Catalysis volume 17, The Royal Society of Chemistry, 2004.
- 46 W.D. Rhodes, J.L. Margitfalvi, I. Borbáth, K. Lázár, V. I. d'Itri, *J. Catal.* **230**, 86 (2005).
- 47 F.V. Wells, M. Billot, In Perfumery Technology. E. Horwood Publishers, Chichester, UK, 149 (1981).
- 48 V. Gertosio, C.C. Santini, M. Taoufik, F. Bayard, J.M. Basset, J. Buendia, M. Vivat, *J. Catal.* **199**, 1 (2001).
- 49 B. Didillon, A. El Mansour, J.P. Candy, J.M. Basset, F. Le Peletier, J.P. Boitiaux, in L. Guzzi, F. Solymosi, P. Tétény, (eds.), *New Frontiers in Catalysis*, Vol. 75 p. 2370, Elsevier, Amsterdam, 1993.
- 50 B. Coq, A. Chaqroune, F. Figuéras, B. Nciri, *Appl. Catal. A* **82**, 231 (1992).
- 51 J.L. Margitfalvi, H.P. Jalett, E. Tálas, A. Baiker, H. Ú. Blaser, *Catal. Lett.* **10**, 325 (1991).
- 52 S. Göbölös, J.L. Margitfalvi, M. Hegedűs, Y.A. Ryndin, *React.Kinet.Catal.Lett.* **87**, 313 (2006).
- 53 A. Wootsch, Z. Paál, N. Györffy, S. Ello, I. Boghian, J. Leverd, L. Pirault-Roy, *J. Catal.* **238**, 67 (2006).
- 54 B. Coq, A. Bittar, R. Dutartre, F. Figuéras, *J. Catal.* **128**, 275 (1991).
- 55 J.M. Basset, J.P. Candy, P. Louessard, O.A. Ferreti, J.P. Bournonville, *Wiss. Z. TH Leuna-Merseburg*, **32**, 657 (1990)
- 56 J.L. Margitfalvi, S. Göbölös, E. Tálas, in M. Guisnet, J. Barrault, C. Bouchoule, D. Duprez, C. Montassier, G. Pérot (eds.), Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals, vol. 41, p. 145, Elsevier, Amsterdam, 1989.
- 57 O.A. Ferretti, J.P. Bournonville, G. Mabilon, G. Martino, J.P. Candy, J.M. Basset, *J. Mol. Catal.* **67**, 283 (1991).
- 58 B. Coq, A. Tijani, F. Figuéras, *J. Mol. Catal.* **71**, 317 (1992).
- 59 A. Goursot, B. Coq, L.C. de Ménorval, T. Tazi, F. Figueras, D.R. Salahub, *Z., Molecules and Clusters* **19**, 367 (1991).
- 60 B. Coq, A. Goursot, T. Tazi, F. Figueras, D. R. Salahub, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 1485 (1991).
- 61 M.A. Cordonnier, Thèse de Doctorat, Lyon I (1994).
- 62 T.F. Garetto, A. Borgna, C.R. Aspestegui, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **101**, 155 (1996).
- 63 T.F. Garetto, A. Borgna, C.R. Aspestegui, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **88**, 115 (1994).
- 64 J.R. Anderson, N.R. Avery, *J. Catal.* **5**, 446 (1966).
- 65 J.M. Muller, F.G. Gault, 4th Int. Congr. Catal.,Moszkva, (1968).

- 66 F.G. Gault, *Adv. Catal.* **30**, 1 (1981).
- 67 M.A. McKervey, J.J. Rooney, N.G. Samman, *J. Catal.* **30**, 330 (1973).
- 68 Y. Barron, G. Maire, J.M. Muller, F.G. Gault, *J. Catal.* **5**, 428 (1966).
- 69 G. Maire, G. Plouidy, J.C. Prudhomme, F.G. Gault, *J. Catal.* **4**, 556 (1965).
- 70 Z. Paál, P. Tétényi, *Nature* **267**, 234 (1977).
- 71 A.L. Liberman, *Kin. Kat.* **5**, 128 (1964).
- 72 Z. Paál, P. Tétényi, in "Catalysis Specialists Periodical Reports" (G.C. Bond and G. Webb, Eds.), Vol. 5, p. 80. The Chemical Society, London, 1982.
- 73 Z. Paál, P. Tétényi, *React. Kinet. Catal. Lett.* **7**, 39 (1977).
- 74 Z. Paál, P. Tétényi, Dobrovolszky, M., *React. Kinet. Catal. Lett.* **37**, 163 (1988).
- 75 G. Leclercq, L. Leclercq, R. Maurel, *J. Catal.* **50**, 87 (1977).
- 76 Z. Paál, P. Tétényi, *React. Kinet. Catal. Lett.* **12**, 131 (1979).
- 77 J.R.H. Van Schaik, R.P. Dessing, V. Ponec, *J. Catal.* **38**, 273 (1975).
- 78 G.C., Bond, Heterogén Katalízis, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, (1990).
- 79 S. Pálfi, A. Sárkány, P. Tétényi, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **77**, 177 (1981).
- 80 A. Sárkány, K. Matusek, P. Tétényi, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **73**, 1699 (1977).
- 81 F. Garin, F.G. Gault, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 4466 (1975)
- 82 J. H. Sinfelt, *Adv. Catal.* **23**, 91 (1973).
- 83 Z. Paál, *Adv. Catal.* **29**, 273 (1980).
- 84 J.R. Anderson, Y. Shimoyama, Proc. 5th Int. Congr. Catal., 695, Miami (1973).
- 85 J.R. Anderson, B.G. Baker, in "Chemisorption and reactions on metallic films" (J.R. Anderson, Eds.), Academic Press, London, 2, 63 (1971).
- 86 F. Garin, F.G. Gault, G. Maire, *Nouv. J. Chim.* **5**, 553 (1981).
- 87 F. Garin, G. Maire, F.G. Gault, *Nouv. J. Chim.* **5**, 563 (1981).
- 88 R. Burch, Z. Paál, *Appl. Catal.* **114**, 9 (1994).
- 89 B. Coq, F. Figueras, *J. Mol. Catal.* **40**, 93 (1987).
- 90 K. Fogar, J.R. Anderson, *J. Catal.* **59**, 325 (1979).
- 91 F. Weisang, F.G. Gault, *J. Chem. Soc. Chem. Com.* **519** (1979).
- 92 A. Sárkány, P. Tétényi, *React. Kinet. Catal. Lett.* **9**, 315 (1978).
- 93 H.S. Taylor, *Proc. Roy. Soc. A* **108**, 105 (1925).
- 94 N.D. Zelinskii, B.A. Kazanskii, A.F. Platé, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **66**, 1415 (1933).
- 95 B. Coq, A. Bittar, F. Figueras, *Appl. Catal.* **59**, 103 (1990).
- 96 F.J. Schepers, E.H. van Broekhoven, V. Ponec, *J. Catal.* **96**, 82 (1985).
- 97 Y. Miki, S. Yamadaya, M. Oba, *J. Catal.* **49**, 278 (1977).
- 98 V. Keller, P. Wehrer, F. Garin, R. Ducros, G. Maire, *J. Catal.* **153**, 9 (1995).
- 99 F.J. Schepers, J.G. van Senden, E.H. Van Broekhoven, V. Ponec, *J. Catal.* **94**, 400 (1985).
- 100 M.J. Dees, M.H.B. Bol, V. Ponec, *Appl. Catal.* **64**, 279 (1990).
- 101 T.J. McCarthy, G.D. Lei, W.M.H. Sachtler, *J. Catal.* **159**, 90 (1996).
- 102 G. Del Angel, B. Coq, R. Dutartre, F. Figueras, *J. Catal.* **87**, 27 (1984).
- 103 B. Coq, R. Dutartre, F. Figueras, T. Tazi, *J. Catal.* **122**, 438 (1990).
- 104 J.B.F. Anderson, R. Burch, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **83**, 913 (1987).

- 105 G. Del Angel, B. Coq, G. Ferrat, F. Figuéras, *Surface Sci.* **156**, 943 (1985).
- 106 R.J. Fenoglio, M.G. Nunez, D.E. Resasco, *J. Catal.* **121**, 77 (1990).
- 107 D. Teschner, PhD dolgozat, 2001.
- 108 D. Teschner, K. Matusek, Z. Paál, *J. Catal.* **192**, 335 (2000).
- 109 D. Teschner, Z. Paál, D. Duprez, *Catal. Today* **65**, 185 (2001).
- 110 D. Teschner, Z. Paál, D. Duprez, *J. Mol. Catal. A* **179**, 201 (2002).
- 111 D. Teschner, Z. Paál, *React. Kinet. Catal. Lett.* **68**, 25 (1999).
- 112 D. Teschner, L. Pirault-Roy, D. Naud, M. Guérin, Z. Paál, *Appl. Catal. A* **252**, 421 (2003).
- 113 G. Del Angel, B. Coq, F. Figueras, *J. Catal.* **95**, 167 (1985).
- 114 T. Koscielski, Z. Karpinski, Z. Paál, *J. Catal.* **77**, 539 (1982).
- 115 A. O'Conneide, F.G. Gault, *J. Catal.* **37**, 311 (1975).
- 116 F.B. Passos, D.A.G. Aranda, M.J. Schmal, *J. Catal.* **178**, 478 (1998).
- 117 B. Coq, F. Figueras, *J. Catal.* **85**, 197 (1984).
- 118 B.A. Sexton, A.E. Hughes, K. Fogar, *J. Catal.* **88**, 466 (1984).
- 119 J. Barbier, in "Catalyst Deactivation" (B. Delmon, G.F. Froment, Eds.), 1987
- 120 J.M. Dumas, C. Géron, H. Hadrane, P. Marécot, J. Barbier, *J. Mol. Catal.* **77**, 87 (1992).
- 121 B. Coq, R. Dutartre, F. Figueras, A Rouco, *J. Phys. Chem.* **93**, 4904 (1989).
- 122 R.J. Fenoglio, G.M. Nunez, D.E. Resasco, *Appl. Catal.* **63**, 319 (1990).
- 123 J. L. Margitfalvi, S. Szabó, F. Nagy, in « Catalytic dehydrogenation », vol. 27, p. 372, Elsevier, Amsterdam, (1986).
- 124 C. Wilkinson, *J. Adv. Inorg. Chem.* **58-68**, 342 (1988).
- 125 G. Blyholder, *J. Phys. Chem.* **68**, 2772 (1964)
- 126 A. Palazov, C. C. Chang, R. J. Hokes, *J. Catal.* **36**, 338 (1975).
- 127 V.B. Kazansky, N. Boroukov Sokolova, *Catal. Lett.* **23**, 263 (1994).
- 128 M. J. Kappers, J. H. Van der Maas. *Catal. Lett.* **10**, 365 (1991).
- 129 M. Primet, *J. Chem. Soc. Far. Trans.* **81**, 2867 (1985).
- 130 K. Tanaka, J. M. White, *J. Catal.* **79**, 81 (1981).
- 131 K. Balakrishnan, J. Schwank, *J. Catal.* **138**, 491 (1992).
- 132 F. Toolenaar, J. C. Reinalda, V. Ponec, *J. Catal.* **64**, 110 (1980).
- 133 J.A. Anderson, F. Solymosi, *J. Chem. Soc. Far. Trans.* **87**, 3435 (1991).
- 134 C.A. Rice, S.D. Worley, C.W. Curtis, J.A. Guin, A.R. Turner, *J. Chem. Phys.* **74**, 6487 (1981).
- 135 D.J.C. Yates, L.C. Murrell, J. Prestridge, *J. Catal.* **57**, 41 (1979).
- 136 R. Dictor, *J. Catal.* **109**, 89 (1988).
- 137 S. Trautmann, M. Baerns, *J. Catal.* **150**, 335 (1994).
- 138 H. Arai, H. Tominaga, *J. Catal.* **43**, 131 (1976).
- 139 K. Lázár, *Structural Chem.* **2**, 245 (1991).
- 140 K. Lázár, G. Pál-Borbály, Á. Szegedi, H.K. Beyer, *Hyperfine Interactions* **139**, 1 (2002).
- 141 R. Van Hardeveld, F. Hartog, *Surf. Sci.* **15**, 189 (1969).
- 142 J.L. Margitfalvi, S. Szabó, F. Nagy, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **17**, 373 (1986).
- 143 A. Wootsch, L. Pirault-Roy, J. Leverd, M. Guérin, Z. Paál, *J. Catal.* **208**, 490 (2002)
- 144 G.C. Bond, *Metal-catalyzed Reactions of Hydrocarbons*, Springer, New York, 2005, Section 14.4.2

- 145 K. de Oliveira, D. Teschner, L. Oliviero, Z. Paál, *React. Kinet. Catal. Lett.* **75**, 185 (2002)
- 146 L. Oliviero, Z. Paál, *React. Kinet. Catal. Lett.* **74**, 233 (2001)
- 147 Z. Paál, in: Z. Paál, P.G. Menon (Eds.), *Hydrogen Effects in Catalysis*, p. 449, Marcel Dekker, New York, (1988).
- 148 A. Wootsch, Z. Paál, *J. Catal.* **185**, 192 (1999).
- 149 A. Wootsch, Z. Paál, *J. Catal.* **205**, 86 (2002).
- 150 M. Temkin, *Acta Physicochim. URSS.* **3**, 312 (1935).
- 151 Z. Huang, J.R. Fryer, C. Park, D. Stirling, G. Webb, *J. Catal.* **175**, 226 (1998).
- 152 S. Geller, *Acta Crystallogr.* **8**, 15 (1955).
- 153 V. Larchev, J. Popova, *J. Less-Common Met.* **98**, 123 (1984)
- 154 E. Tena, J. P. Candy, M. Spagnol, J. M. Basset, *J. Mol. Catal.* **182-183**, 303 (2002)
- 155 S. Göbölös, J.L. Margitfalvi, in J.J. Spivey (Ed.) *Catalysis. Specialist Periodical Report*, The Royal Society of Chemistry Vol. 17, p. 1, London, (2004).
- 156 J.L. Margitfalvi, I. Borbáth, E. Tfirst, A. Tompos, *Catal. Today* **43**, 29 (1994).
- 157 R. Bicaud, P. Bussiere, F. Figueras, J.P. Mathieu, C.R. Acad. Sci. Paris, Ser C 281, 159 (1975).
- 158 K. Lázár, W.D. Rhodes, I. Borbáth, M. Hegedűs, J. L. Margitfalvi, *Hyperfine Interactions* **139/140**, 87 (2002).
- 159 N.N. Greenwood, T.C. Gibb, *Mössbauer Spectroscopy*, Chapman–Hall, London (1971).
- 160 J.S. Charlton, M. Cordey-Hayes, I.R. Harris, *J. Less-Comm. Met.* **20**, 105 (1970).
- 161 M. del Aguirre, P. Reyes, M. Oportus, I. Melián-Cabrera, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. A:Gen.* **233**, 183 (2002).
- 162 B. Didillon, C. Houtman, T. Schay, J.P. Candy, J.M. Basset, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 9380 (1993).
- 163 J.M.M. Millet, T. Toyir, B. Didillon, J.P. Candy, C. Nédez, J.M. Basset, *Hyperfine Interaction* **108**, 477 (1997).
- 164 T.P. Chojnacki, L.D. Schmidt, *J. Catal.* **129**, 473 (1991).
- 165 T.B. Massalski, H. Okamoto, P.R. Subramanian, L. Kacprzak (Eds.), *Binary Alloy Phase diagrams*, 2nd ed., p. 3230, ASM International, Materials Park, OH, USA, (1990).
- 166 M.C. Hobson Jr., S.L. Goresh, G.P. Khare, *J. Catal.* **142**, 641 (1993).
- 167 J.P. Candy, E. Roisin, J.M. Basset, D. Uzio, S. Morin, L. Fischer, J. Olivier-Fourcade, J.C. Jumas, *Hyperfine Interactions* **165**, 55 (2005).
- 168 J.L. Margitfalvi, I. Borbáth, K. Lázár, E. Tfirst, A. Szegedi, M. Hegedűs, S. Göbölös, *J. Catal.* **203**, 94 (2001).
- 169 P.B. Rasband, W.C. Hecker, *J. Catal.* **139**, 551 (1993).
- 170 A. Goursot, B. Coq, L.C. de Ménorval, T. Tazi, F. Figueras, D.R. Salahub, *Z. Phys. D. Atoms* **19**, 367 (1991).
- 171 P.J. Lévy, V. Pitchon, V. Perrichon, M. Primet, M. Chevrier, C. Gauthier, *J. Catal.* **78**, 363 (1998).
- 172 A. Yang, C.W. Garland, *J. Phys. Chem.* **61**, 1504 (1957).
- 173 E. Novák, D. Sprinceana, F. Solymosi, *Appl. Catal. A* **149**, 89 (1997).
- 174 O.A. Ferretti, G.J. Siri, F. Humbolt, J.P. Candy, B. Didillon, J.M. Basset, *React. Kinet. Catal. Letters* **63**, 115 (1998).
- 175 F. Humbolt, J.P. Candy, F. Le Peltier, B. Didillon, J.M. Basset, *J. Catal.* **179**, 459 (1998).
- 176 H. Glassl, K. Hayek, R. Kramer, *J. Catal.* **68**, 397 (1981).
- 177 K. Tomishige, K. Asakura, Y. Iwasawa, *J. Catal.* **149**, 70 (1994).
- 178 Z. Paál, in: I.T. Horváth (Ed.), *Encyclopedia of Catalysis*, Vol. 6, p. 116, Wiley, New York (2003).
- 179 M. Boudart, in: G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp (Eds.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Vol. 3, p. 958 Verlag Chemie, Weinheim, (1997).
- 180 J.R. Anderson, *Adv. Catal.* **23**, 1 (1963).