

A platina-hidrogén–szén katalitikus rendszer. Fizikai vizsgálatok és katalitikus tulajdonságok.

PAÁL Zoltán^{a*}

MTA Izotópkutató Intézet Felületkémiai és Katalízis Osztály, H-1525 Budapest, Pf. 77, Hungary

Bevezetés

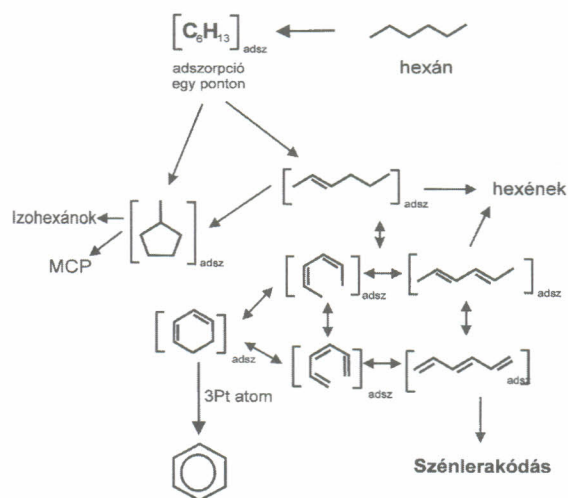
A természetes ásványolaj könnyűbenzin-frakciójának (kb. $C_5 - C_8$) ipari feldolgozásának elsődleges célja kiváló minőségű (nagy oktánszámú) motorhajtóanyagok előállítása. Ezt a gyakorlatban a természetes – többségében egyenes láncú – szénhidrogének katalitikus átalakításával (*reformálásával*) érik el, amelynek termékei elágazó láncú, illetve gyűrűs szénhidrogének. Ez, a kb. 60 éves ipari eljárás hordozós nemesfémkatalizátorokat, elsősorban platínát használ.¹ Mintegy 30-40 éve kezdtek a platínához egy második fémeket is adni, ez lehet pl. Re, Sn, Ge.² Számos tanulmány foglalkozik kétfémes katalizátorok tulajdonságaival. A második fém hatásának értelmezésére dolgozták ki a geometriai, illetve az elektron-elméletet. Az előbbi szerint az inaktív második fém elkülönült egy-ill. többatomos aktív helyeket hagy meg az eredetileg folytonos aktív Pt felületen, amelyek csak bizonyos reakciók katalizálására alkalmasak. A második elmélet a megváltozott aktivitást a második fémnek a Pt elektron-héjára gyakorolt hatásával magyarázza.^{2,3} Kevesebb figyelmet fordítanak a fémkatalizátorokon jelenlevő nemfémek komponensekre. Ezek: a hidrogén (H), a szén (C). Jelen közlemény ilyen komponensekkel foglalkozó évtizedes kutatásainkat foglalja össze. Esetleg hozzájuk járulhat a reformálásban szintén alkalmazott kén (S).

2. Szénhidrogének katalitikus átalakulása

2.1. Katalitikus kísérletek radioaktív nyomjelzőkkel

A reformálás során benzinfrakció többségi egyenes láncú szénhidrogénjaiból elágazó láncú izoalkánok, cikloalkánok és aromások keletkeznek. Ezeket a reakciókat – az elkerülni vágyott – töredezés (krakkolás, ill. hidrogenolízis) kíséri. Az iparban használt kétfunkciós – savas és fémes helyeket tartalmazó – katalizátorokon az isomerizálásért leginkább a savas, a gyűrűzárásért, ill. a gyűrűfelnyílásért a fémes funkció a felelős. Korábban kimutattuk,^{4,5} hogy a csak fémes funkciót tartalmazó katalizátorokon is lejátszódhat valamennyi reakció, igaz, valamivel kisebb sebességgel. Az 1. ábra⁶ hexán példáján mutatja a fémeken végbemenő reakciókat. Az aromatiszálást az ún. lépcsőzetes dehidrociklizáció mechanizmusának megfelelően mutatjuk be. Ezt a reakciót annak idején ^{14}C -vel jelzett szénhidrogének segítségével igazoltuk.^{4,7} Az ábrán látható reakciókban felülről lefelé haladva jelentős hidrogénvesztés következik be. A metilciklopentán képződése csak 2 atom hidrogén kilépésével jár, az izomerizáció végterméke pedig ugyanannyi hidrogént tartalmaz, mint a kiindulási anyag. Várható lenne tehát, hogy bőséges hidrogén jelenléte a

reakcióelegyben az aromatiszálást inkább gátolja, míg az izomerizálást elősegíti. Ez így is van. Ugyanakkor a hidrogén fontos szerepe, hogy a jobb alsó sarokban látható szénlerakódást gátolja, és ez a szerepe fontosabb lehet az egyes reakciókra gyakorolt hatásánál.⁸ Korábbi kísérleteinkben⁹ hexán-impulzusokat adagoltunk $H_2 + He$ vívógázba. A hivatkozott cikk 1. és 2. ábrája mutatja, hogy kevés hidrogén a benzol képződését is jelentősen gyorsította. Mintegy 20% H_2 felett az aromatiszálás és az izomerizálás versengeni kezdett, több, mint 50% H_2 esetében ez utóbbi vált uralkodóvá. Tiszta H_2 vívógáz nyilvánvalóan a hexán kezdeti disszociatív adszorpcióját is vissza tudta szorítani. Így indult sok éves kísérleti programunk a hidrogén hatásának vizsgálatára szénhidrogének fémekkel katalizált reakcióira.^{10,11}



1. Ábra. Hexán vázátrendeződéssel járó reakcióinak (hidrogenolízis, C_6 gyűrűzárás, vázizomerizálás, aromatiszálás) sémája, utóbbi reakciónál a telítetlen köztütermékek bemutatásával.⁶

A reagáló szénhidrogén a Pt felületén disszociatív adszorpciót szenved. Az így felszabaduló hidrogén nem különböztethető meg a Pt felület eredeti hidrogéntartalmától. Ezt trícium (3H) nyomjelző segítségével sikerült igazolni.¹² Tríciummal kezelt Pt-ra hexánt bevezetve (a reagált elegy ~4%-át képező) $<C_6$ töredékek tartalmazták a legtöbb fajlagos radioaktivitást, ennek kb. fele értéke jelent meg a hexánban (konc. az elegyben ~12%) és a reagálatlan hexánban (~75%), de az ~4%-ban jelen levő hexadiének és a ~3% benzol is radioaktívak voltak. A Pt-n előzetesen adszorbeált trícium radioaktivitása He-ba bevitt későbbi 1H_2 impulzusokban megjelent. 1H_2 árammal végzett kb. 20 perces öblítés a felületi $^3H_{(ads)}$ -t „lemosta”: a következő,

* Tel.: (1) 392 2222-3274; fax: (1) 392 2933; e-mail: paal@iki.kfki.hu .

He-ba beadott inaktív hidrogénimpulzusban már alig észleltünk aktivitást. Néhány perc várakozás után azonban a 2. és a 3. impulzus reprodukálta az H_2 -es kezelés előtti radioaktivitás értékét. Ez arra utal, hogy a hidrogén nemcsak a felületen kötődött meg hanem a felület alatti rétegekben is abszorbeálódott.¹²

A felületi trícium-rétegnek inaktív hidrogénnel történt eltávolítása után a diffúzió felszínre hozta a mélyebb rétegekben abszorbeált tríciumot, amely a bevitt hidrogén-impulzusokkal ismét cserereakcióba léphetett. Az abszorbeált hidrogén jelenlétét a H_2 -vel érintkeztetett platinán PGAA (Prompt-Gamma Aktivációs Analízis) segítségével közvetlenül is sikerült kimutatnunk.¹³ Másik nyomjelzővel, ^{14}C -nel határoztuk meg a reagáló szénhidrogénből a katalizátoron visszatartott szén mennyiségét.¹⁴ Hélium vivőgázba 633 K-en beadott 3 μL -es impulzusnak néhány százaléka reagált, és ezzel azonos nagyságrendű anyag maradt vissza a Pt-n. 5% H_2 -t tartalmazó vivőgázban akár háromszorosa is nöhetett a reagált anyag mennyisége, a katalizátoron maradt anyag mennyisége viszont kb. egy nagyságrenddel kevesebb volt.

Ezek és az intézetben elért számos más eredmény arra utal, hogy a szilárd katalizátor nem tekinthető egységes, tiszta anyagnak, hanem a katalizátorfém és a rendszerben jelen levő többi elem „katalitikus rendszert” hoz létre,¹⁵ ami a körülmények változására dinamikusan reagál. Esetünkben Pt–C–H rendszerről beszélhetünk. Sárkány¹⁶ szerint a „tiszta” – hidrogénnel frissen kezelt – fém „Pt–H” formában van jelen, ez az állapot a szénhidrogén-reaktáns hidrogenolízisének kedvez. Mérsékelt szénfelhalmozódás esetén „Pt–C–H” rendszer alakul ki, ami kedvez a nem destruktív reakcióknak, majd a „Pt–C” állapot a dezaktiválódásra jellemző.¹⁷

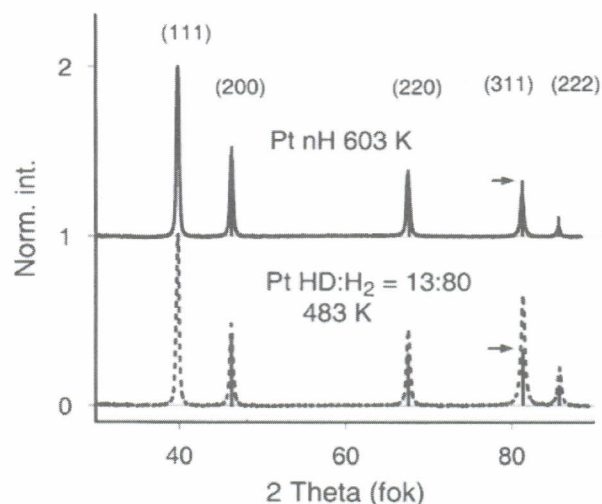
2.2. Pt katalizátor vizsgálata fizikai módszerekkel: elektronspektroszkópia, elektronmikroszkópia, röntgendiffrakció

1989-ben együttműködés kezdődött intézetünk és a berlini Fritz-Haber-Intézet (FHI) között, amely során sikerült hordozómentes Pt katalizátoraink összetételét,^{18,19,20} esetenként a reakciót jól szimuláló körülmények között is mérni. Már kezdetben sikerült a „katalitikus rendszer” komponenseinek mennyiségi meghatározása, kémiai állapotukkal együtt (1. táblázat – a táblázatban bemutatott

1. Táblázat. Pt katalizátorminták felületi összetétele.

Minta	Pt	C	O	Ref.
Pt (kezeletlen)	45	28	27	18
Pt (O_2 , H_2)	68	15	17	18
Pt (hexán+ H_2 után)	39	38	23	18
Pt (lecsapás után)	67	18	15	19
Pt(sintered in H_2 473 K)	64	12	24	19
Pt(O_2 603 K)	89	9	2	20
Pt(H_2 603 K, after O_2)	87	12	1	20

Pt katalizátorokat H_2PtCl_6 hidrazinos redukciójával állítottuk elő). Az 1. táblázat adatai egyrészt arra utalnak, hogy különböző időben lecsapott Pt korom katalizátorok összetétele változó. (A később készített, lecsapás után hamarabb felhasznált minták^{19,20} tisztábbak.) Mind az oxigén, mind a szén a elsősorban a – szükségképpen szennyezett – városi levegőn történő tárolás során halmozódik fel. Oxigénes kezelés a szén csak részben távolította el, az ezt követő hidrogénes kezelés viszont eléggé jól eltávolította az oxigént. Az a tény, hogy a szén mennyisége is nőtt H_2 kezelés után (az 1. táblázat utolsó két sora) ismét szerkezeti átalakulásra is utal e kezelések során. Ezt röntgendiffrakciós vizsgálatok is kumutatták.¹⁹ Kézenfekvő feltételezés, hogy a tömbi („abszorbeált”) hidrogén szerkezeti átrendezést indukál a Pt-ban, ami az esetleges „tömbi” szén felületre kerülését elősegíti. E szerkezeti átalakulást megerősítik a röntgendiffrakciós felvételek is.^{19,21,22} Egy ilyen felvétel mutat a 2. ábra. Látható, hogy a (311) és (220) reflexiók intenzitása hidrogénes kezelés után nő, szénhidrogénnel érintkezve pedig csökken. E reflexiók lépcsőzetes szerkezeteknek felelnek meg, amelyek kitüntetett aktivitását szénhidrogénreakciókban korábban kimutatták.²³



2. Ábra. Pt röntgendiffrakciós képe a nagyobb szög tartományban. Látható. A függőleges vonalak az egyes csúcsok (azonosítók az ábra felső részén) ideális relatív intenzitását jelzik a JPCD 4802 file szerint. A nyilak a (311) csúcsnál ennek az ideális intenzitásnak a magasságát jelzik.

Lehetőség adódott a katalitikus reakciókra jellemző körülményeknek megfelelő előkezelés után elektronspektroszkópiás mérésekre is, hiszen a mérőberendezés lehetővé tette a Pt kezelést szénhidrogénnel a reakció hőmérsékletén is.^{22,26} E kezeléseket az 1. táblázat alsó 4 sorában szereplő mintán végeztük. A mintát az elektronspektrométer „preparációs kamrájában” tettük ki szénhidrogén-gőz és H_2 elegyének, különböző hőmérsékleteken és különböző gázösszetétel mellett. A hőmérsékletfüggést 483 és 663 K között vizsgáltuk. A Pt 4f csúcs kötési energiája (BE) tipikusan 71.0 eV volt, (egy-két tized eV eltérés az évek során végzett újrakalibrálás miatt megjelenhetett). Ez a fémes Pt^0 -nak felel meg. A kezeletlen (lecsapás után zárt üvegben levegőn tárolt Pt-n megjelentek az adszorbeált oxigénnek ($\Delta E \approx 1.2$ eV), és a Pt^{2+} -nak ($\Delta E \approx 2.4$ eV) megfelelő jelek is.²⁴ Az O 1s régióban megjelent a PtO -nak megfelelő komponens (~ 530 eV) mellett

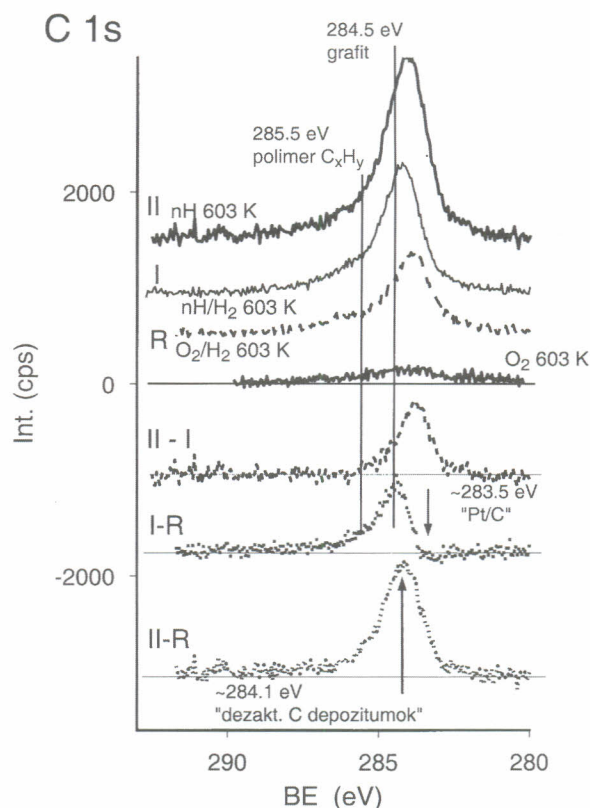
(magasabb BE értékeknél) az OH-nak, oxidált szénnek, H_2O -nak megfelelő komponensek. A C 1s spektrumban 283 eV körül egy Pt–C komponens jelenik meg, ~284.1 eV körül szénhidrogén-láncoknak megfelelő, ~284.5 eV körül a grafén, ill. grafit adott jelet, valamivel 285 eV felett alifás polimer, 286–287 eV-nél pedig oxidált szénfészeségek jelentkeznek.^{18,25,26,27}

2. Táblázat. Pt katalizátorminták összetétele szénhidrogén és H_2 eleggyel végzett kezelés után (nH: hexán;²⁰ HD: *transz-transz*-2,4-hexadién²²)

Minta	Pt	C	O
T = 483 K			
Pt (O_2 , H_2)	87	12	1
nH: H_2 = 13:320 mbar	78	20	2
nH: H_2 = 13:160 mbar	77	22	1
nH: H_2 = 13:80 mbar	77	22	1
nH = 53 mbar	70	28	1
HD: H_2 = 13:80 mbar	78	22	1
T = 603 K			
Pt (O_2 , H_2)	88	10	2
nH: H_2 = 13:320 mbar	75	24	1
nH: H_2 = 13:160 mbar	74	25	1
nH: H_2 = 13:80 mbar	73	27	–
nH = 53 mbar	64	36	–
HD: H_2 = 13:80 mbar	61	38	1

A 2. táblázat különböző hidrogénnyomások mellett, két kiválasztott hőmérsékleten mért összetételeket mutatja.^{20,22} A 2. táblázatból kiderül, hogy a nH: H_2 elegynek 483 K-en kitett Pt korom széntartalma a regenerált Pt-hez viszonyítva mintegy kétszeresére nőtt. Ugyanannyi növekedést eredményezett a hexadién–hidrogén eleggyel végzett kezelés. A hexánnal H_2 nélkül végzett előkezelés tovább növelte a katalizátor széntartalmát, de nem drámaian. 603 K-en hidrogén jelenlétében a széntartalom valamivel nőtt és itt a H_2 nyomásának a hatása is megmutatkozott: kevesebb H_2 jelenlétében több C maradt vissza. Ezen a hőmérsékleten a hexán egymagában és a hexadién– H_2 elegy kb. ugyanannyi szemet produkált. A korábbi cikkünkben¹⁹ bemutatott spektrumokon látható, hogy a hexán hidrogén nélkül 603 K-en leginkább „dezaktiváló” lerakódást (rendezetlen szénláncokból álló polimert,²⁶ BE≈284.1 eV) hozott létre, míg H_2 jelenlétében inkább a grafitos szén (BE≈284.5 eV) volt jellemző. A hőmérséklet hatása is ebbe az irányba mutat: a hexán– H_2 elegyből 663 K-en lerakódott 31% szén komponensei nagyjából ugyanolyan összetételt mutattak, mint a hexánból hidrogén nélkül 603 K-en visszamaradt 40% szén.²⁷ Ezek a százalékos értékek arra is mutatnak, hogy a hőmérséklet emelése ugyan megnöveli a szenesedés mértékét, de a hidrogén jelenléte vagy hiánya fontosabb tényező. A 3. ábra hexánnal, hexán–hidrogén eleggyel kezelt Pt–n mért C 1s csúcsokat mutat a regenerált Pt C 1s csúcsával összehasonlítva. A különbségi spektrumok alátámasztják a 3 táblázat adatait arról, hogy hidrogén távollétében végzett

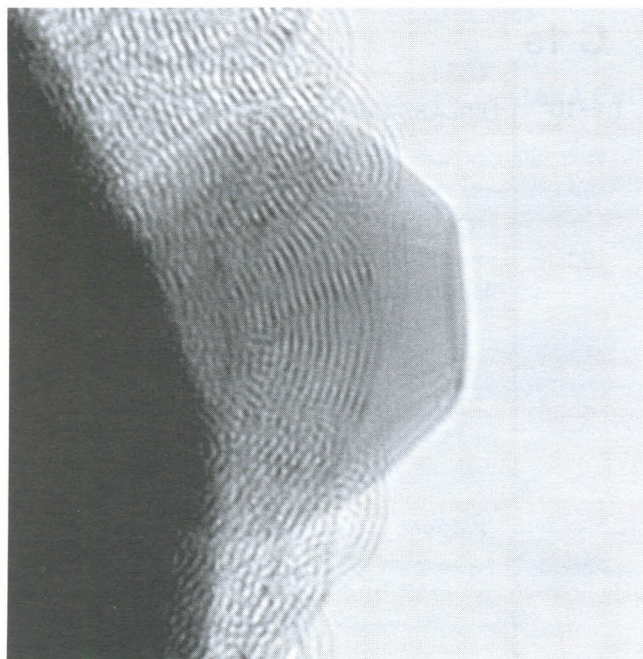
előkezelés után több szén marad a felületen. A különbségi spektrum ennek a széntöbbletnek a kémiai állapotáról is felvilágosítást ad: ez szinte kizárólagosan a rendezetlen szénláncok („dezaktiváló lerakódások”) jelenlétét mutatja. Látszik, hogy az O_2 utáni H_2 kezelés növelte a C mennyiségét, nyilván szerkezeti átrendeződés útján: tömbi szén diffundált ki a felületre. A szénhidrogénnel végzett kezelések nem változtatták meg a Pt vegyértékállapotát: a Pt 4f csúcsok Pt^0 állapotnak feleltek meg.²⁴



3. Ábra. Pt kormon mért C 1s XPS csúcsok regenerálás, nH és nH: H_2 eleggyel végzett előkezelése után, valamint a csúcsok különbségei.

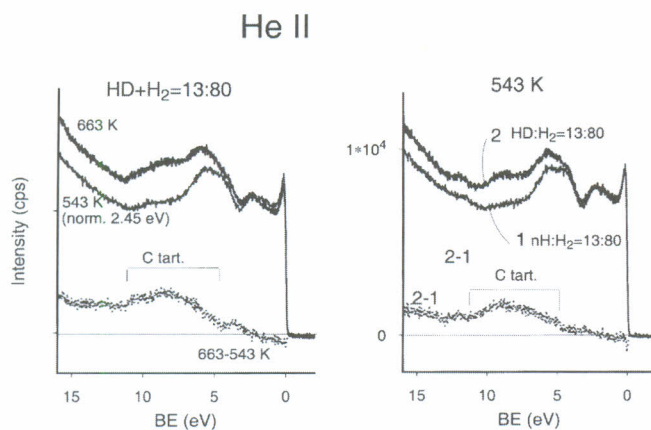
A többé-kevésbé rendezetlen szénrétegre utal a kezelt minták elektronmikroszkópiás (EM) képe is (4. ábra). Ez eléggé szabálytalan felületi réteges szén jelenlétét mutatja a platinán.²⁰ Ugyanakkor a grafit rácsszerkezetének megfelelő képződmények is megjelentek,²⁶ mint ahogy a C 1s spektrum egyedi csúcsokra bontásánál^{18,28} is a grafitos szén mennyisége a második leggyakoribb. A képen látható réteges szerkezet a grafit-lemezek oldalnézetének felel meg. A szabályos 3-dimenziós grafit mellett számos egyedi grafitréteg is látható, amelyek ide-oda görbülnek. Ez a szerkezet nyilván nem a szabályos grafitnak, inkább a grafénnek megfelelő,²⁶ valamivel kisebb BE értéknél megjelenő komponensnek felel meg a C 1s XPS csúcs felbontásánál.²⁷ A katalizátor heterogenitását tanúsítja, hogy a háttérben egy, látszólag szénmentes szabályos sokszögű árnyék valószínűleg egy „tiszt” Pt részecskének felel meg.

Nemcsak a hidrogén, hanem a szén felhalmozódása is járhat szerkezeti átrendeződéssel. Átkristályosodást mutat, hogy a Pt különböző irányú kristályrácseit tartalmazó területeket lehetett észlelni hexadiénes kezelés után egy Pt kristallit EM felvételén.²⁶ Hexános kezelés után



4. Ábra. Pt korom elektronmikroszkópiás képe $nH = 53$ mbar-on 663 K-en végzett előkezelés után.

alkalmazott hidrogénezés 603 K-en egy viszonylag rendezetlen „réteges szén” jelenlétére utaló széles (mintegy 12–15 fokos) elnyújtott emelkedés megjelenését okozta a röntgendiffrakciós felvételen, a 20–35 fok elhajlási szögnek megfelelő tartományban.²⁷



5. Ábra. He II UP spektrumok Pt különböző előkezelései után. Bal oldalon: előkezelés hexadién + H_2 543 és 663 K-en. Jobb oldalon: előkezelés hexadién + H_2 és hexán + H_2 eleggyel. A különbségi spektrum (pontosított vonal) mindkét esetben amorf jellegű szén felhalmozását mutatja az erősebben dezaktiváló kezelés után.

Ismét újabb oldalról világítja meg a „tisztá” és a „használt” Pt katalizátorok elektronszerkezetét az UPS spektroszkópia. A 0 eV közelében találhat Fermi-él a He II spektrumon (gerjesztési energia: 40.8 eV) csak a folyadékfázisú redukció után, más kezelést nem kapott Pt-n nem mutat keskeny maximumot. Az egyszer már magasabb hőmérsékleten redukált Pt-n a Fermi-él szinte minden állapotban határozott maximumot mutat. A több szén felhalmozásának kedvező körülmények között több eV-ra

elnyúlt „szénrégió” kiemelkedése jelenik meg. Ugyanilyen jelet kaptunk, ha a referencia-katalizátorunk O_2/H_2 -vel végzett regenerálás utáni „tisztá” Pt katalizátor volt.²⁰ Itt a spektrumokat 13 eV-nál normalizáltuk. A He II UP spektrum (5. ábra) 603 K-en végzett hexán: $H_2 = 13:120$ mbar-os kezelés után is alig különbözött a regenerált Pt-étől. H_2 nélküli előkezelés után a különbségi spektrumon látható volt az említett széles C-tartomány és 3 eV körül a C 2s (nem túl markáns) csúcsa is megjelent.²⁰

2.3 Elektronspektroszkópia és katalitikus kísérletek kombinációja Pt katalizátor vizsgálatára

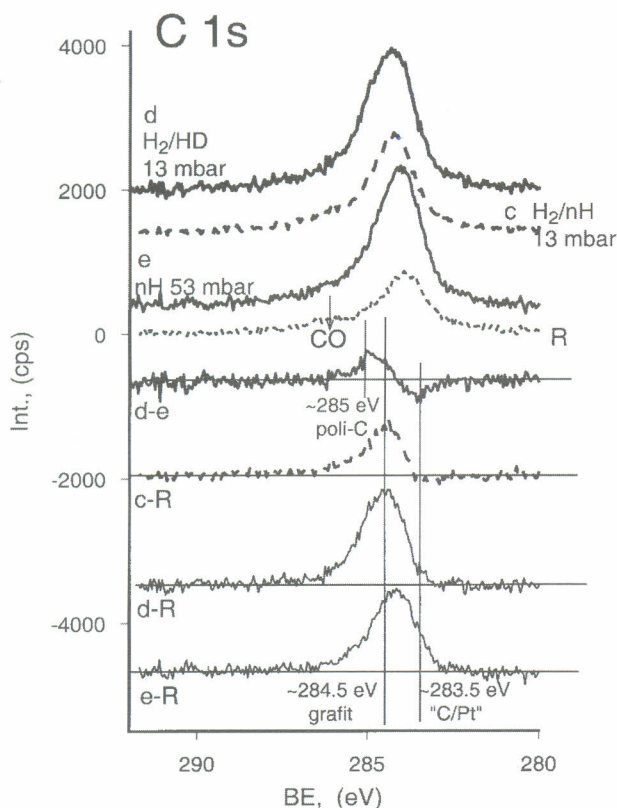
Számos kísérletben vizsgáltuk az előző szakaszban leírt fizikai módszerekkel jellemzett katalizátorok katalitikus tulajdonságait az 1. ábrán bemutatott reakciók segítségével,^{6,26–28} amit a következő példa illusztrál. A példában hexán + H_2 elegyét vizsgáltuk cirkulációs reaktorban, 603 K-en, 5 perces reakcióban.

3. Táblázat. Különböző módon 603 K-en előkezelt Pt katalizátormintákon végzett tesztreakciókban észlelt aktivitás és szelektivitás.

Előkezelés	Aktivitás		Szelektivitás, %			
	TOF, h ⁻¹	<C ₆	Iso	MCP	Hx=	Bz
Pt (O ₂ , H ₂)	20	40	18	17	1	24
nH:H ₂ = 13:80 mbar	12	38	17	17	3	25
nH = 53 mbar	2	25	8	10	35	22
HD:H ₂ = 13:80 mbar	3.2	23	9	12	32	24

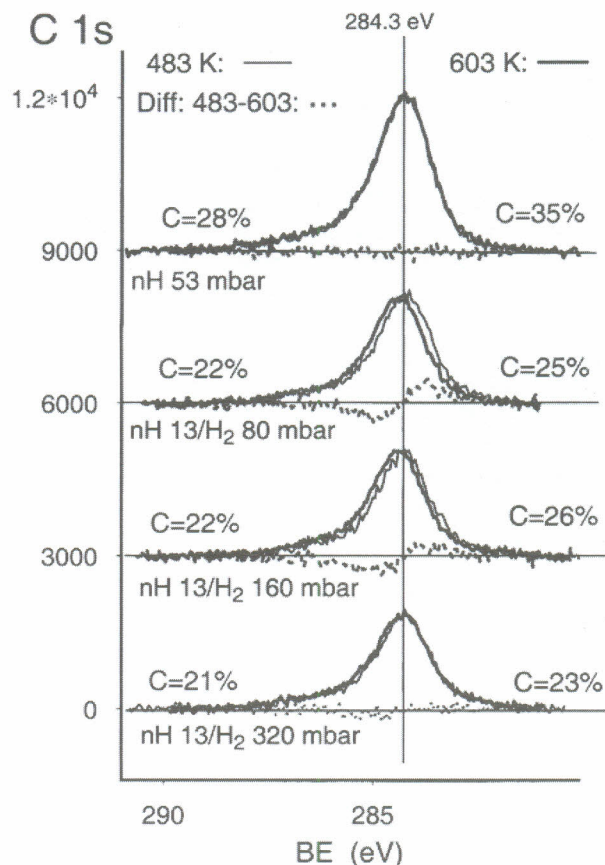
A 3. táblázatban regenerált Pt-n és három különböző mértékben dezaktiváló kezelés utáni adatok láthatók.: 603 K-en 13 mbar hexán, ill. hexadién + 80 mbar H_2 eleggyel és 53 mbar hexánnal dezaktiváltuk a Pt katalizátort. Ezek után felvett C 1s spektrumokat mutat a 6. ábra. A regenerált katalizátoron maradt szén a „rendezetlen” komponensen (284.1 eV) kívül némi grafitot is tartalmazhat. A kezelés H_2/nH eleggyel a legkevesebb többletszenet eredményezi (v.ö. 2. táblázat), a különbségi spektrum maximuma szerint ez grafitot és „rendezetlen” szenet tartalmaz. H_2 jelenlétében hexadién többféle szénkomponensből álló többletet eredményez a hexán + H_2 vel végzett kezeléshez képest. A nagyjából egyforma mennyiségű szén különböző komponenseket tartalmaz annak függvényében, hogy az előkezelést milyen szénhidrogénnel végeztük. Hexánnal, H_2 nélkül végzett kezelés után megjelent „PtC” (karbid jellegű) komponens is, hexadién + H_2 viszont a grafiton kívül „telített polimer” jellegű szenet is produkált. A katalitikus reaktorban ugyanolyan körülmények között megfigyelt legfontosabb reakció a hexán dehidrogénezése hexénné (ez egy-egy Pt atomon is lejátszódik^{4,29}). Ez párhuzamos a telített szénhidrogének – metilciklopentán (MCP) és izohexánok képződésének visszaszorulásával. Ezek Pt–H jellegű aktív centrumokon keletkeznek. Ugyanakkor a hidrogenolízis-termékek (<C₆) szelektivitása is csökkent: ezek egyrészt hidrogénfelvétellel járnak, másrészt több Pt atomból álló aktív együttest kívánnak meg.^{3,4,29} A benzol szelektivitása csaknem változatlan maradt, vagyis az aromatiszáshoz szükséges 3 atomos Pt helyek^{30,31} száma az összaktivitással

párhuzamosan változott. Ilyen helyek lehetnek pl. azokon a „szénmentesnek” látszó Pt szemcséken, amelyek közül egyet a 3. ábra mutat be. Ezek gyakoriságára az elektronmikroszkópia sajnos nem szolgál statisztikailag értékelhető eredményekkel. A nagyjából azonos mennyiségű szén eredményező kezelések (nH egymagában, ill. HD/H₂) után hasonló mértékű aktivitáscsökkenést és szelektivitást mutat a 3. táblázat, annak ellenére, hogy a felületi C kémiai állapota nem azonos (6. ábra). Erre mutat különböző katalizátorok széntartalmának és aktivitásainak összehasonlítása; eszerint kb. 75–80%-os ugrásszerű aktivitáscsökkenést lehetett észlelni, amint a Pt széntartalma elérte a kb. 25%-ot.²⁰ Nyilvánvaló, hogy ezt az okozza, hogy az aktív centrumokat szén borítja be, és ennek kémiai állapota a katalitikus reakció szempontjából másodlagos.



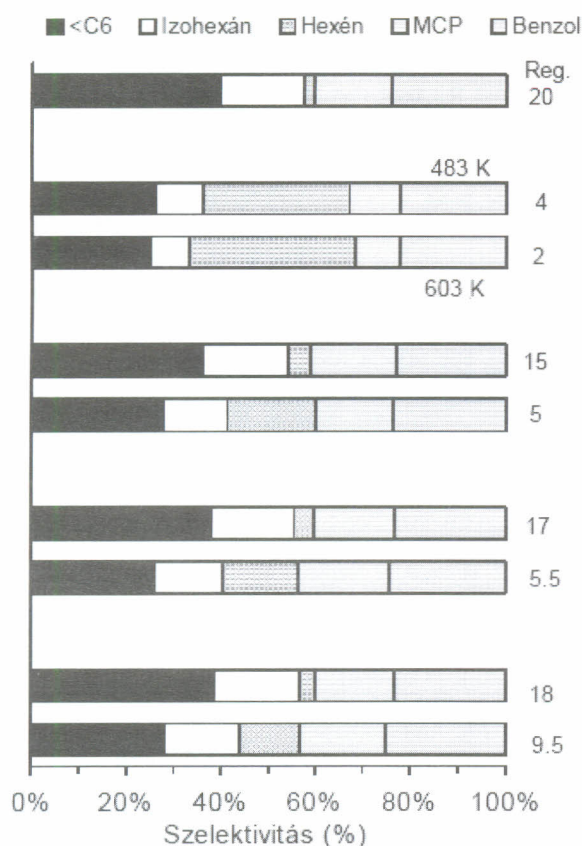
6. Ábra. C 1s csúcsok Pt felületén és különbségi spektrumok. Előkezelés: regenerálás (R), hexán (nH), H₂/nH, ill. hexadién+H₂ (H₂/HD).

Az előkezelés hőmérsékletének hatását részletesen szemlélteti a 7. és a 8. ábra. Az ábra bal oldala a különböző hexán:hidrogén nyomásokon, 483, ill. 603 K-en mért C 1s csúcsokat a csúcsmagasság szerint egymáshoz normalizálva mutatja be. A vékonyabb vonal a 483 K-es, a vastag vonal a 603 K-es mérést jelenti. A pontozott vonal a normalizált spektrumok különbségeit (483–603 K) jelképezi. A hidrogén nélkül, illetve a legnagyobb H₂ nyomáson mért különbségek gyakorlatilag vízszintes vonalak, azaz a szén vegyértékállapota mindkét hőmérsékleten végzett előkezelés után nagyjából azonos volt. A köztes nyomásokon azonban az alacsonyabb hőmérsékleten több kisebb kötési energiájú (BE < 284.3 eV) szén, azaz telítetlen – polimer-jellegű – szénláncok (BE ≈ 284.1 eV), illetve „PtC” (BE ≈ 283.5 eV) volt jelen, míg a 603 K-es előkezelés több alifás polimert (C_xH_y, BE ≈ 285.5 eV) eredményezett.



7. Ábra. Normalizált C 1s XP csúcsok Pt különböző nH:H₂ arányú eleggyel 483, ill. 603 K-en végzett előkezelései után és ezek különbségei.

A 8. ábrán látható oszlopdiagrammok a 7. ábrával analóg előkezelések után hexán tesztreakciójában mért aktivitásokat és szelektivitásokat mutatja. A legfelső oszlop a regenerált Pt adatait ábrázolja, a többi oszlop a bal oldalon mellette levő analóg előkezelés után mért adatokat mutatja. A TOF értékek az oszlopok mellett olvashatók. A hidrogén nélkül előkezelt, leginkább dezaktivált Pt-n (az eredeti aktivitás 10, ill. 20%-a maradt meg) a hőmérsékletnek alig van hatása a szelektivitásra. A hexén szelektivitása 35–40%, a benzolé (ahogy a 3. táblázattal kapcsolatban is említettük) 20% körül van itt is, mint bármelyik mérésben. Hidrogén jelenlétében előkezelt Pt-n az aktivitás 75–90%-a megmaradt és a szelektivitások is alig módosultak a regenerált Pt-hoz képest. A 603 K-es előkezelés után a hexén szelektivitása mindenütt nőtt, az izomerek, valamint – kisebb mértékben – a MCP, illetve a töredéktermékek rovására. Az itt bemutatott „kvázi in-situ” vizsgálatok tendencia-jelleggel erősítik meg, hogy a magasabb hőmérsékleten végzett, több szén tartalmazó katalizátorok aktivitása és szelektivitása a várható irányban változott: több szén jelenlétében kisebb volt a Pt katalizátor aktivitása. Ezzel párhuzamosan a telített termékek (izomerek, metilciklopentán) szelektivitása csökkent. Ezek a vizsgálatok sajnos nem adhattak információt arról, hogyan változtat(hat)ja meg maga a reakcióelegy a katalizátor aktív felületét, amit különböző fázisú „szénszigeteket” és a felületen adszorbeált, ill. felület alatti hidrogént tartalmazó, főleg fémes állapotú Pt⁰ alkot.



8. Ábra. A 7. ábrával azonos előkezelések után hexán tesztreakcióban ($n\text{H}_2 = 13:160$ mbar) mért szelektivitások diagramja, adaptálva a 24. hivatkozás alapján.

2.4 Szénhordozós Pt katalizátorok

Mind a fizikai jellemzés, mind a katalitikus kísérletek eredményei azt mutatják, hogy az aktív katalizátor tulajdonképpen „katalitikus rendszer”, amelynek komponensei esetünkben Pt, C, H (amihez esetleg a katalitikusan ilyen mennyiségben inaktív O is hozzájárul, adszorbeált CO, ill. PtO_{ads} formájában).^{18,22} A felületi szén mennyisége és kémiai formája sajátos szerepet játszhat a katalitikus aktivitásban, többek között hidrogént is megköthet, illetve ennek vándorlását befolyásolja. Ennek figyelembevételével érdekes modellrendszer lehet egy-egy szénhordozóra felvitt Pt katalizátor. A mai kor igényeinek megfelelő változatok lehet pl. a grafit nanoszál hordozós Pt (Pt/GNF ; a GNF = Graphite NanoFiber, vagyis grafit nanoszál).^{32,33} Egy ilyen katalizátor aktivitása hexán tesztreakcióban a SiO_2 hordozós (nem savas) EUROPT-1 katalizátoréhoz hasonló, de a Pt/GNF jóval nagyobb szelektivitással termelt izohexánokat és metilciklopentánt (ezek összege, azaz a telített C_6 termékek szelektivitása) elérhette a 80-90%-ot.³² A Pt/GNF minták XPS vizsgálata a C 1s csúcsban lényegileg grafitos szénen mutatott (csaknem azonosan a nagymértékben rendezett pirolitikusgraft (highly ordered pyrolytic graphite, HOPG), C 1s csúccsal összehasonlítva ($\text{BE} = 284.45$ eV)).³³ Intenzív fémes jellegű Pt 4f csúcsok jelentek meg valamennyi Pt/GNF mintában (Pt tartalom az XPS szerint max. 4% volt) némi PtO és PtO_{ads} komponens kíséretében. Oxigén (2-3%) a szénhez kötődő funkció csoportok formájában volt jelen, de az O 1s csúcsban is megjelentek a PtO , ill. PtO_{ads} komponensek

Ezeket hidrogén 483 K-en eltávolította. A telített C_6 termékek szelektivitása 80% körül volt 543 és 573 K-en is, kevés töredék és még kevesebb benzol mellett. Annál a mintánál, ahol az EM vizsgálat szerint a grafit rendezettsége megromlott, kevesebb izohexán és több MCP volt a termékek között, alátámasztva, hogy a rendezett grafitos szerkezet elősegíti a Pt aktív helyeinek ellátását hidrogénnel.³³ E rövid összefoglalóból is kiderül: a szénhordozós Pt katalizátorok a Pt-C-H katalitikus rendszer egy sajátos változatát képviselik, ahol a szén a túlnyomó részben jelen levő komponens, mégis, jelenléte, mint hordozó, nagymértékben javítja a Pt katalizátor szelektivitását, hiszen az aromások kiküszöbölésével a motorhajtó benzin nagy oktánszámú komponenseit képviselő izoalkánok és alkilcikloalkánok termelése megnő.

3. Összefoglalás

Az előzőekben mintegy 20 év, számos közleményben publikált munka összefoglalását kíséreltük meg. A párhuzamos spektroszkópiai és katalitikus mérések „kvázi in-situ” eredményeket szolgáltatnak, hiszen a kezelés azonossága ellenére ezek különböző készülékekben történtek. Az időbeli különbség nem látszik relevánsnak, hiszen meglepően jól lehetett reprodukálni pl. a regenerált Pt XPS és UPS spektrumait akár több év után is, ha pontosan betartottuk a standard kezelés metodikáját. Eredményeink alátámasztják korábban közzétett elméletünket,¹⁵ hogy szilárd katalizátoron lejátszódó reakció során tulajdonképpen „katalitikus rendszer” jön létre (1) a szilárd katalizátorból, (2) a reagáló anyagokból, illetve ezek termékeiből és (3) az esetleg többi jelen levő anyagból. Jelen esetben az (1) komponens a Pt, a (2) definíciónak a szénhidrogének felelnek meg, míg a reakció megköveteli a dezaktiválást akadályozó (3) hidrogén hozzáadását a rendszerhez. Így jön létre a többek által^{16,17,31} is definiált Pt-C-H katalitikus rendszer. Hasonló elgondolások alapján definiáltak a hármass $\text{C}\equiv\text{C}$ kötés Pd által katalizált hidrogénezésére egy „új paradigmát”, miszerint ez egy „PdC felületi fázison” megy végbe.³⁴ A $\text{C}=\text{C}$ kettős kötés hidrogénezésénél hasonló megpndolások alapján a vékony rétegben hordozóra felvitt Pd (ahol nincs „tömbi” Pd fázis) jobb katalizátornak bizonyult a 3 dimenziós Pd-nál.³⁵ Az ehhez hasonló vizsgálatok céljaira ma már rendelkezésre áll szinkrotronsugárzás-alapú nagynyomású XPS is. Ez már a 21. század tudományos programját fogja gazdagítani.

Köszönetnyilvánítás

Megköszönöm a több évtizedes kutatómunka valamennyi résztvevőjének közreműködését. Az érintettek: elsősorban Tétényi Pál akadémikus, a Intézet katalíziskutatásának létrehozója és sokáig az egység vezetője. Munkatársaim (időrendben): Manninger István, Dobrovolszky Andrásné, Zimmer Helga, Fülöp Edit, †Matusek Károly, Woosch Attila, Teschner Detre, Györfly Nóra, Chamam Mounir. Együttműködő partnereink voltak: Barna B. Péter, Tóth Lajos, Szabó Sándor, Bakos István, Lukács Júlia (Budapestről). Külföldi partnerek: †S.J. Thomson (Glasgow), G. Ertl (München, majd Berlin), R. Schlögl, U. Wild, M. Muhler, J. Find, H. Sauer (Berlin), C. Kappenstein, M. Guérin, L. Pirault-Roy és diákjai (Poitiers), Nelly Rodriguez és Terry Baker (Boston, majd Holliston, USA).

Hivatkozások

1. Mills, G.A., Heinemann, H., Milliken, T. H., Oblad, A. G., *Ind. Eng. Chem.*, **1953**, 45, 134-137.
2. Ponec, V., Bond, G. C., *Catalysis by Metals and Alloys*, Stud. Surf. Sci., Catal. Elsevier, Amsterdam, **1995**.
3. Sinfelt, J. H. in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Ertl, G. Knözinger, H., Weitkamp, J., Eds. Verlag Chemie, Weinheim, **1997**, Vol. 4, p. 1939-1955.
4. Paál, Z. in *Advances in Catalysis*, Eley, D.D., Pines, H., Weisz, P.H., Eds., Vol. 29, Academic Press, New York, **1980**, p. 273-334.
5. Paál, Z., *J. Catal.*, **1987**, 87, 540-542.
6. Wootsch, A., Paál, Z., Györfy, N., Ello, S., Boghian, I., Leverd, J. Pirault-Roy, L., *J. Catal.*, **2006**, 238, 67-78.
7. Paál, Z., Tétényi, P., *Acta Chim. Hung.*, **1967**, 54, 175-188.
8. Paál, Z., Tétényi, P., *J. Catal.*, **1973**, 30, 350-361.
9. Paál, Z., Tétényi, P., *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **1971**, 201, 1119-1121.
10. Paál, Z., Menon, P.G., *Catal. Rev -Sci. Eng.*, **1983**, 25, 229-324.
11. Paál, Z., Menon, P.G., Eds.; *Hydrogen in Catalysis*, Marcel Dekker, New York, **1988**.
12. Paál, Z., Thomson, S.J., *J. Catal.*, **1973**, 30, 96-108.
13. Kasztovszky, Z., Révay, Z., Molnár, G. Wootsch, A., Paál, Z., *Catal. Commun.*, **2002**, 3, 553-556.
14. Paál, Z., Dobrovolszky, M., Tétényi, P., *J. Catal.*, **1977**, 46, 65-70.
15. Tétényi, P., Guczi, L., Paál, Z., *Acta Chim. Hung.*, **1974**, 83, 37-52.
16. Sárkány, A., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1988**, 84, 2267-2277.
17. Sárkány, A., *Catal. Today*, **1989**, 5, 173-184.
18. Paál, Z., Schlögl, R., Ertl, G., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1992**, 88, 1179-1189.
19. Paál, Z., Wild, U., Wootsch, A., Find, J., Schlögl, R., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2001**, 3, 2148-2155.
20. Paál, Z., Wootsch, A., Bakos, I., Szabó, S., Sauer, H., Wild, U., Schlögl, R., *Appl. Catal. A*, **2006**, 306, 1-9.
21. Kim, K.S., Winograd, N., Davis, R.E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, 93, 6296-6297.
22. Schlögl, R., *Surface Sci.* **1987**, 189/190, 861-872.
23. Rodriguez, N.M., Anderson, P.E., Wootsch, A., Wild, U., Schlögl, R., Paál, Z., *J. Catal.*, **2001**, 197, 365-377.
24. Paál, Z., Schlögl, R. *Surface Sci.*, **2009**, 603, 1793-1801.
25. Find, J., Paál, Z., Schlögl, R., Wild, U., *Catal. Lett.*, **2000**, 65, 19-23.
26. Paál, Z., Wootsch, A., Schlögl, R., Wild, A., *Appl. Catal. A*, **2005**, 282, 135-145.
27. Maire, G. Bernhardt, F., Légaré, P., Lindauer, G., in *Proc. 7th Int. Vacuum Congr. and 3rd Int. Conf. Solid Surfaces*, Vienna, **1977**, p. 861.
27. Z. Paál, X. L. Xu, J. Paál-Lukács, W. Vogel, M. Muhler, R. Schlögl, *J. Catal.*, **1995**, 152, 252-263.
29. Paál, Z., in *Catalytic Naphtha Reforming*; Antos, G. J., Aitani, A.M., Eds.; Marcel Dekker, New York, 2003, p. 35-74.
30. Biloen, P., Helle, J. N., Verbeek, H., Dautzenberg, F. M. Sachtler, W. M. H., *J. Catal.*, **1980**, 63, 112-118.
31. Somorjai, G.A. in *Proc. 8th Internat. Congr. Catalysis, Berlin 1984*, VCH, Weinheim, **1984**, Vol. 1, 113-150.
32. Baker, R. T. K., Laubernds, K., Wootsch, A., Paál, Z., *J. Catal.*, **2000**, 193, 165-167.
33. Baker, R.T.K. Rodriguez, N., Mastalir, Á., Wild, U., Schlögl, R., Wootsch, A., Paál, Z., *J. Phys Chem.B*, **2004**, 108, 14348-14355.
34. Teschner, D., Vass, E., Hävecker, M., Zafeiratos, S., Schnörch, P., Sauer, H., Knop-Gericke, A., Schlögl, R., Chamam, M., Wootsch, A. Canning, A.S., Gammann, J. J., Jackson, S. D., McGregor, J., Gladden, L., *J. Catal.*, **2006**, 242, 26-37.
35. Valcarcel, A., Morfin, F., Piccolo, L., *J. Catal.*, **2009**, 263, 315-320.

The platinum-carbon-hydrogen catalytic system: its physical investigations and catalytic reactions

Studies of platinum catalyzed hydrocarbon reactions are described. the metal and the reactant forms a Pt-C-H "catalytic system" involving both the surface and subsurface regions. Hydrogen absorption was confirmed by tritium tracer studies. XPS and UPS investigation of unsupported Pt revealed that Pt was present mostly in clean metallic state after the first hydrogen treatment at elevated temperature removing adsorbed oxygen species. Contacting Pt with hydrocarbons resulted in accumulation of carbonaceous species:

graphite, graphene, Unsaturated and saturated "chain" carbon polymers as well as minor "PtC" and oxydized C. The presence of less hydrogen (in ultimate case: the absence of hydrogen) during pretreatment increased the amount of residual C and decreased the catalytic activity in subsequent test reactions of hexane. Pt in its more active state produced more saturated products. Pt on graphite nanofiber support represents a peculiar "Pt-C-H" system showing pronounced activity and high selectivity to form saturated products.