

**Az „Olefinok szelektív katalitikus oxidációja Pd/vanádium-oxid katalizátorokon” című
OTKA pályázat (K100411) zárójelentése**

Bevezetés

A PdCl₂/CuCl₂ sósavas oldata, molekuláris oxigén jelenlétében magas konverzió mellett nagy szelektivitással katalizálja az olefinok oxidációját aldehidekké és ketonokká. A katalitikus ciklusban a palládium oxidálja az olefint, miközben ő maga redukálódik. A Cu²⁺-ionok szerepe a redukálódott palládium oxidálása. A katalitikus ciklus zárásaként a rendszerbe juttatott oxigén gáz vissza oxidálja a Cu⁺-ionokat Cu²⁺ ionokká. A vizes közegben homogén redoxi katalizátor együttessel végzett oxidációs eljárásnak, közismert nevén Wacker-eljárásnak, azonban számos kedvezőtlen sajátossága van. A reakcióközeg erősen korrozív, nem kívánatos klórozott melléktermékek képződhetnek, az alkének alacsony oldhatósága a vízben hátrányosan befolyásolja a reakciósebességet, a fém réz és palládium kiválása katalizátor veszteséghez vezet, valamint nehézségekbe ütközik a termékek elválasztása a reakcióelegytől. Pályázatunk alapvető célkitűzése nagy aktivitású, nagy szelektivitású heterogenizált Wacker katalizátorok kifejlesztése, a katalizátorok szerkezetének és felületi sajátosságainak részletes leírása, valamint a rajtuk lejátszódó katalitikus folyamatok mechanizmusának feltárása. A Wacker reakció heterogenizálását úgy valósítottuk meg, hogy mikro- és mezopórusos, köztük nanostrukturált szilárd oxid hordozók felületén oxigén felvételben és átadásban aktív palládium/ vanádium-oxid redoxi rendszert rögzítettünk.

Kísérleti módszerek

A pályázat keretein belül négy katalizátorcsoportot állítottunk elő: (i) oxidhordozós (Al₂O₃, SiO₂, és TiO₂) Pd/V₂O₅ katalizátorok, (ii) palládiummal impregnált VO_x-nanocsövek, (iii) palládium tartalmú, VO_x pillérekkel kitámasztott, réteges szerkezetű (Mg,Al-kettőshidroxid, laponit, montmorillonit) katalizátorok, valamint (iv) Pd/VO_x/SBA-15 katalizátorokon, melyek a vanádium bevitelére választott módszerben különböztek. (impregnálás, irányított felületi reakció, és a SiO₂ vázba beépítés). Impregnáláskor a hordozóra NH₄VO₃-at vittünk fel, az impregnált hordozót izzítottuk, majd a palládiumot egy újabb impregnálással, Pd(NH₃)₄(NO₃)₂-oldat felhasználásával jutattuk a felületre. A hordozó felületére felvitt VO_x szerkezetét és a szerkezet-aktivitás összefüggést Pd/VO_x/SBA-15

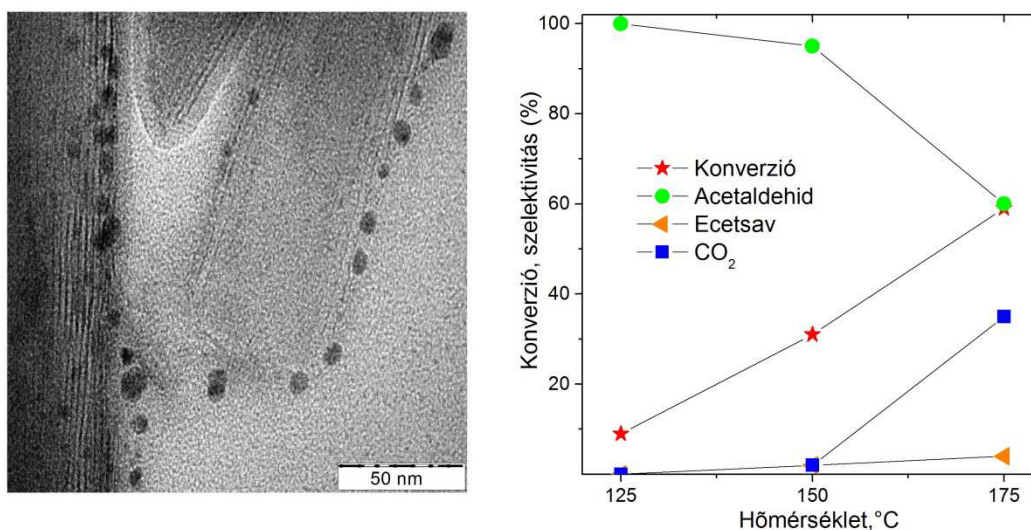
katalizátoron vizsgáltuk. Más felületi vanádium-oxid szerkezetek alakultak ki, ha impregnálás helyett a vanádiumot irányított felületi reakcióval vittük fel az SBA-15 szerkezetű szilícium-dioxid hordozóra, vagy ha az SBA-15 szintézisekor vanádiumot is tettünk a szintézis elegybe. A katalizátorok aktivitását az etilén szelektív oxidációjában tanulmányoztuk. A katalitikus kísérleteket átáramlásos csőreaktorban végeztük, gázfázisban, légköri nyomáson. A termékelegyet on-line üzemmódban működtetett gázkromatográfival analizáltuk. A katalizátorok elemösszetételét ICP-OES méréssel, a kristályos fázisokat és a réteges szerkezetek jellemző rácssík távolságait pedig por-röntgendiffrakciós módszerrel (XRD) határoztuk meg. A katalizátorok morfológiáját pásztázó- és transzmissziós elektron mikroszkóppal (SEM és TEM) vizsgáltuk. A Pd/VO_x redoxi rendszer redukálhatóságát hőmérséklet-programozott hidrogénes redukálással (H₂-TPR mérésekkel) és röntgen fotoelektron spektroszkópiai (XPS) mérésekkel jellemeztük. A felületi vanádium formákat ultraibolya-látható (UV-vis)- és Raman-spektroszkópiai módszerekkel azonosítottuk. A palládium diszperzitását a kemisorbeált CO mennyiségéből számítottuk. A CO kemisorpciót gravimetrikusan (TEOM, Tapered Element Oscillation Microbalance) mértük. A minták fajlagos felületét és pórusméret eloszlását nitrogén adszorpció izotermák elemzésével állapítottuk meg.

Eredmények és értékelésük

Az oxidhordozós (γ -Al₂O₃, α -Al₂O₃, SiO₂, TiO₂) Pd/V₂O₅ katalizátorok vizsgálatokor megállapítottuk, hogy a nagy fajlagos felület nem kedvez a szelektív oxidációs folyamatnak. Értelmezésünk szerint a fajlagos felület növekedésével arányosan csökken az egymással közvetlen kapcsolatban lévő a Pd és a VO_x részecskék száma, és a reakció a teljes oxidáció felé tolódik, hasonlóan, mint a csak palládiumot tartalmazó hordozós katalizátorokon. Megmutattuk, hogy víz vagy a redoxi-pár bármelyik elemének hiánya teljes mértékben a szén-dioxid képződés irányába vezeti reakciót. A TiO₂ hordozós Pd/V₂O₅ katalizátorokon már alacsony hőmérsékleten (100°C) is kimagaslóan magas acetaldehid hozamokat (~60%) találtunk, így ezt a katalizátort részletes vizsgálatoknak vetettük alá. Vizsgáltuk a parciális oxidáció termékeinek (acetaldehid, ecetsav) továbbalakulását a felületükön, és megállapítottuk, hogy az ecetsav már nem oxidálódik tovább az általunk alkalmazott reakciókörülmények között. A teljes oxidáció az etilén direkt oxidációjával, illetve a keletkező acetaldehid további oxidációja során keletkezik. Vizsgáltuk a katalizátorok

palládium- és vanádium tartalmának hatását. Eredményeink alapján arra a következtetésre jutottunk, hogy 0,4 tömeg %-nál több palládium már nem növeli tovább a részlegesen oxidált termékek hozamát, míg a V_2O_5 esetében a monoréteges borítottság esetén értük el a legjobb eredményeket. A kimagasló katalitikus aktivitás az anatóz módosulatú TiO_2 hordozó és a hordozott V_2O_5 érintkezési pontjainál fellépő kölcsönhatás eredménye. Részletes H_2 -TPR és XPS mérésekkel megmutattuk, hogy a kölcsönhatás eredményeképp a V_2O_5 redukálhatósága/oxidálhatósága jelentősen megnövekszik az egyéb hordozókhoz viszonyítva, ami jelentősen növeli a Pd/ VO_x redoxi-pár aktivitását.

Megfontolva, hogy a Wacker-oxidáció hatékonysága jelentősen függ a katalizátor felületén kialakuló Pd/ VO_x formációk számától célul tűztük ki egy nagy felületű VO_x hordozó kialakítását. A V_2O_5 bizonyos körülmények között kétdimenziós szerkezetet vesz fel. Megfelelő szerkezetirányító (templát) molekula jelenlétében VO_x -nanocsöveket kialakítani. Ennek ismeretében elvégeztük a VO_x -nanocső szintézist, majd a termék felületére impregnáltuk a palládiumot. Redukció után 8-12 nm-es palládium szemcséket tudunk azonosítani a nanocsövek felületén (1. ábra).

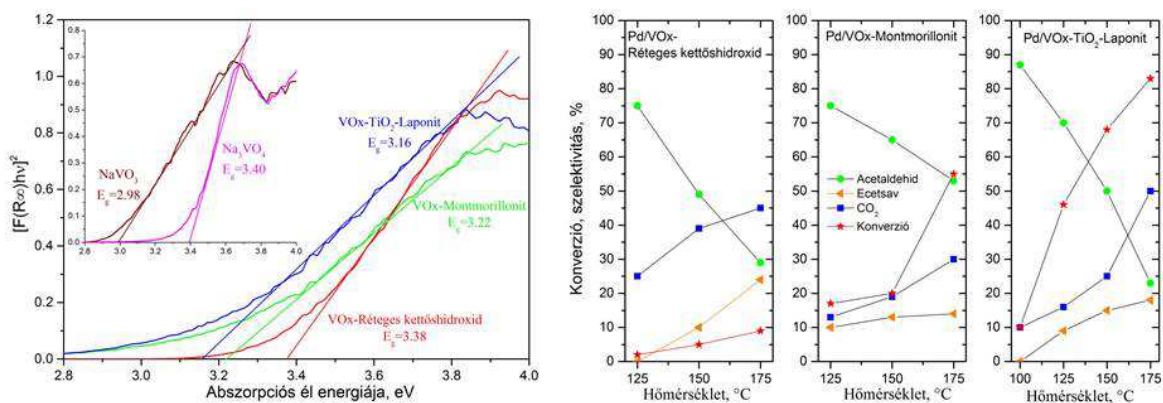


1. ábra. Palládium részecskék VO_x -nanocsövek felületén (balra) és a Pd/ VO_x -nanocső katalizátor aktivitása az etilén gázfázisú, szelektív oxidációjában a reakcióhőmérséklet függvényében (jobbra).

Vizgáltuk a nanocső katalizátorok hőstabilitását inert, oxidatív és redukzív közegben. Megbizonyosodtunk arról, hogy a VO_x -nanocsövek stabilisak a Wacker-oxidáció lejátszódásához szükséges reakciókörülmények között. A katalitikus tesztreakciók során nyert eredmények azt mutatták, hogy ez az eddig még nem vizsgált katalizátor kiváló szilárd katalizátora az olefinek szelektív oxidációjának, ugyanis már alacsony hőmérsékleten is

magas konverzió (150 °C, 30 %-os konverzió, ~100%-os szelektivitás) mellett alakítja az etilént acetaldehiddé.

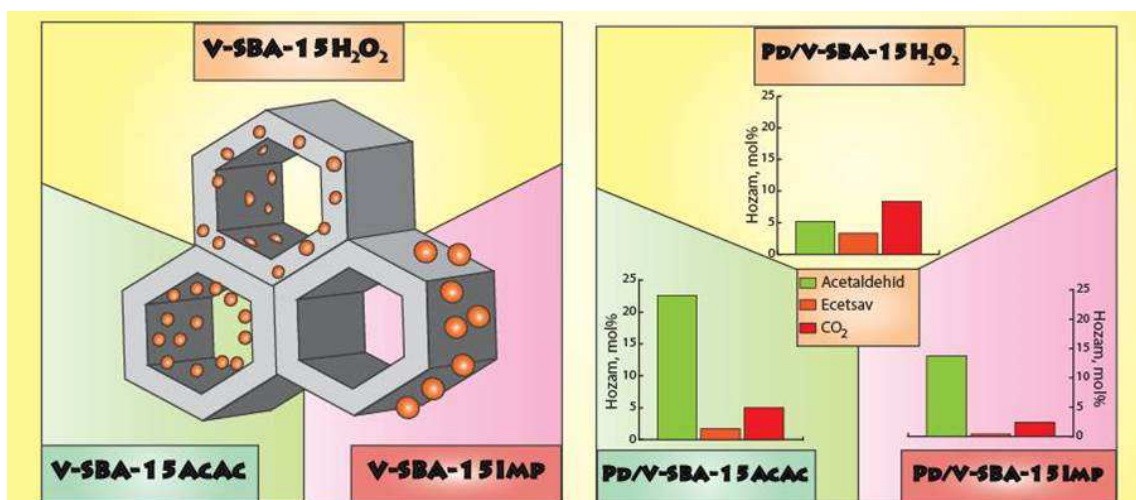
A réteges szerkezetű hordozókkal (montmorillonit, laponit, Mg,Al-kettős hidroxid) végzett kísérleteknél a Pd/VO_x redoxi-párt a rétegek közötti térbe akartuk beépíteni.. A kettős hidroxid esetében a röntgendiffrakciós mérések bizonyították az aktív alakulatok beépülését, míg a másik két esetben nem tapasztaltuk a rácscsok közötti távolság növekedését. Utóbbi mintákban többszöri mosás után is jelentős mennyiségű vanádium-pentoxid maradt (laponit 6,3 m/m%, montmorillonit 7,5 m/m%), ami arra utal, hogy a vanádium ionok ioncserével beépültek a rétegek közé. H₂-TPR módszerrel jellemeztük a minták redukálhatóságát, továbbá in-situ UV-vis spektroszkópiával azonosítottuk a réteges szerkezetek között kialakított vanádium formák szerkezetét. A kapott eredmények ismeretében összefüggéseket állapítottunk meg a VO_x-részecskék polimerizációs foka valamint a katalitikus aktivitás között. Megállapítottuk, hogy az alacsonyabb hőmérsékleten redukálható vanádium formák aktívabbak az etilén szelektív oxidációjában.



2. ábra. A hordozók rétegei közé beépült vanádium formák azonosítása Uv-vis spektrofotometriás mérésekkel, valamint a katalizátorok aktivitása az etilén szelektív oxidációjában. A kalibrációs pontok felvételénél az izolált vanádium atomokat Na₃VO₄, valamint a láncszerkezetű NaVO₃ képződményeket tartalmazó standardokat alkalmaztunk.

Az eredmények arra utalnak, hogy a réteges kettőshidroxidban túlnyomórészt izolált VO₄ alakulatok vannak, míg a másik két katalizátor jelentős mennyiségű, láncszerkezetű VO₄ formát tartalmaz. H₂-TPR mérésekkel bizonyítottuk, hogy ezen utóbbi vanádiumformák redukálhatósága meghaladja az izolált vanádium atomok redukálhatóságát. A könnyebben redukálható, láncszerkezetű vanádium-oxidot tartalmazó Pd/VO_x redoxi-pár katalitikus aktivitása nagyobb. A nagyobb konverzió mellett nagyobb a szelektív oxidációs termékek hozama.

Új módszereket alkalmaztunk vanádium bevitelére a rendezett szerkezetű, mezopórusos SBA-15 hordozóba. Egyik módszerünk az volt, hogy a vanádium forrást, hidrogén-peroxid jelenlétében SBA-15 szerkezetű szilícium-dioxid szintéziselegyhez adagoltuk, a vanádium atomok az SBA-15 vázszerkezetébe épültek be. Egy másik módszer szerint a vanádiumot irányított felületi reakcióval vittük fel az SBA-15 hordozó felületére. Az irányított felületi reakció lényege az, hogy vízmentes közegben az SBA-15 szerkezetű szilícium-dioxid hordozó hidroxil-csoportjait reagáltatjuk vanadil-acetil-acetonáttal. A vanádiumforrás hőbontását követően monoréteghez közeli borítottságot tudtunk elérni. A harmadik módszernél ammónium-metavanadát oldattal impregnáltuk az SBA-15 hordozót. A katalizátorok felületen kialakított vanádium képződményeket UV-Vis, XRD, H₂-TPR és TEM módszerekkel jellemeztük és igazoltuk, hogy különböző szintézismódszerek terveinknek megfelelően eltérő felületi formákat eredményeztek (3. ábra). Megállapítottuk, hogy a szelektív oxidációban az irányított felületi reakcióval előállított VO_x/SBA-15 katalizátor a leghatékonyabb. Ez a módszer eredményezte ugyanis a legnagyobb hozzáférhető VO_x felületet, a nagyobb felületen pedig a legnagyobb számú, katalitikusan aktív Pd-V atomegyüttest tudtuk kialakítani.



3. ábra A három, különböző módszerrel előállított V₂O₅/SBA-15 minta sematikus képe (balra) és Pd-vel kiegészített formáik katalitikus viselkedése az etilén szelektív oxidációjában (jobbra). Katalizátor azonosítók: Pd/V-SBA-15H₂O₂-szintézis során bevitt vanádium; Pd/V-SBA-15IMP – impregnálással bevitt vanádium; Pd/V-SBA-15AcAc – irányított felületi reakcióval bevitt vanádium.

A vázba beépült vanádium csak alacsony határfokkal képes visszaoxidálni az etilén oxidációjakor redukálódott palládiumot. Ennek megfelelően ezen a katalizátoron, úgy, mint a hordozós Pd-katalizátoron, az etilén teljes oxidációja CO₂-vé az uralkodó reakció. Az impregnálással előállított katalizátor közepes aktivitást mutatott. A minta XRD felvétele

tömbi V_2O_5 fázis jelenlétét bizonyítja. Ebből következik, hogy a vanádium diszperzitása alacsony, ami kisebb számú aktív Pd/ V_2O_5 kapcsolatot eredményez.

Összefoglalva elmondhatjuk, hogy pályázat támogatásával többféle heterogenizált Wacker-katalizátor rendszert állítottunk elő. Részletesen jellemeztük a katalizátorok szerkezetét. Összefüggéseket tártunk fel a katalizátorok szerkezete és aktivitásuk között. Jelentős eredményeket értünk el a pályázat támogatásával beszerzett UV-vis spektrofotométerrel. Sikerült olyan katalizátorokat előállítanunk, melyeken állandó katalitikus aktivitás mellett stabilisan és nagy szelektivitással képződnek a kívánatos szelektív oxidációs termékek.

Eltérések a munkatervben vázolt feladatoktól

Az etilén oxidációján túl hosszabb szénláncú (C_4) olefinek vizsgálatát is terveztük. A szakirodalom áttekintése után úgy döntöttünk, hogy érdekesebb lenne eddig kevésbé vizsgált olefinek átalakításával foglalkozni. Vizsgáltuk a sztirol szelektív oxidációját. A Wacker-oxidáció mechanizmusa alapján elsődleges termékként acetofenont és kisebb mennyiségű fenil-acetaldehidet vártunk. Ezzel szemben számos további oxidációs termék (benzaldehyd, benzoésav, exetsav, CO_2) keletkezett. Átáramlásos reaktorrendszerünkben kísérleti nehézséget jelentett és gyors katalizátor dezaktiválódásra vezetett a különböző dimerek és polimerek képződése. A sikertelen kísérletsorozat után publikálható eredményeket ígérő reakcióval, a ciklohexén oxidációjával kezdtünk el foglalkozni. Azt tapasztaltuk, hogy a hordozós Pd/ V_2O_5 katalizátorokon szelektív oxidáció helyett dehidrogénezés játszódik le, és közel 100%-os hozammal benzol képződik.

Fenti kísérleteink rámutattak, hogy szelektív Wacker oxidációhoz nem elegendő az α -olefint és oxigén reagáltatni Wacker katalizátor és víz jelenlétében, mivel az olefin reaktáns szerkezeti sajátosságai miatt átalakulások más reakcióirányokban is végbemehetnek.

A katalizátorok szerkezeti vizsgálatára DRIFT-MS és EPR módszer alkalmazását is terveztük. A kísérletek során világossá vált, hogy a reakció szempontjából a katalizátorok redoxi tulajdonságainak van döntő szerepe, amit a hordozó és a vanádium-oxid kölcsönhatása határoz meg. Olyan felület érzékeny módszert kerestünk, mely in situ vizsgálatokra is alkalmas. Az EPR módszerrel elvben követhető a V^{4+} oxidációs állapotú vanádium koncentrációja, de a módszer nehezen tehető felület érzékennyé és alkalmassá in situ mérésekre. Végeztünk EPR vizsgálatokat, de kérdéseinkre nem kaptunk érdemleges

válaszokat. A felületi oxidációs állapotok vizsgálatára az XPS módszert találtuk alkalmasnak. XPS vizsgálataink segítettek H₂-TPR eredményeink értelmezésében és publikálható eredményekre vezettek.