

**ETÁN ÉS PROPÁN ÁTALAKÍTÁSA
HORDOZÓS PLATINAFÉM- ÉS RÉNIUM-
KATALIZÁTOROKON**

Ph.D. értekezés
Tolmacsov Péter

Témavezető:
Dr. Solymosi Frigyes
az MTA rendes tagja

Szegedi Tudományegyetem
Szilárdtest- és Radiokémiai Tanszék
MTA Reakciókinetikai Kutatólaboratórium

2008

Bevezetés

Napjainkban a vegyiparban előállított termékek nagy részét katalitikus úton gyártják. A különböző eljárások közül kiemelkedően fontosak a kőolaj és földgáz feldolgozásával kapcsolatos katalitikus eljárások. Ezekben a folyamatokban egyre nagyobb szerepet kapnak a különböző heterogén katalitikus folyamatok, mivel a katalizátorok elválasztása, regenerálása, újrahasznosítása lényegesen könnyebb, mint a homogén katalitikus eljárások esetében.

A kutatásokban kiemelkedő szerep jut a kis szénatomszámú szénhidrogének (C_1 - C_4) katalitikus átalakításának, hiszen a földgázban nagy mennyiségben állnak rendelkezésünkre ezek a nyersanyagok. Az átalakításnak több iránya lehetséges és kutatott (kapcsolás, aromatizálás, vízgőz-, illetve szárazreformálás, parciális oxidálás).

Számos közlemény jelent meg, melyekben az etán és a propán bomlását vizsgálták. A kutatók jelentős figyelmet szenteltek a hordozós platinafém-katalizátoroknak. Legfőképp a különböző zeolit-hordozós katalizátorokat vizsgálták. Megállapították, hogy az átalakulás során az első lépés az alkán dehidrogéneződése, majd ezt követően játszódik le az alkén oligomerizációja és aromatizációja. Az aromatizálás elengedhetetlen feltétele a katalizátor bifunkcionális jellege. A hordozóra felvitt fém felelős az alkán dehidrogéneződéséért, a zeolit savas centrumai pedig a kapcsolásért és az aromatizációért.

Több publikáció is született, amelyben megpróbálták más fémek segítségével promotált, az alkán-aromatizációs folyamatokban aktív zeolit-katalizátort létrehozni. E fémek közé tartozik többek között a molibdén, a

nikkel és a gallium is. Esetükben bebizonyosodott, hogy katalitikus aktivitásuk összemérhető a platinafém-katalizátorokéval.

A kis szénatomszámú alkánok reformálásának egyik célja, hogy szintézisgázt állítsanak elő. Az alkánokból közvetlenül három módon állítható elő szintézisgáz: vízgőzreformálással, szárazreformálással, parciális oxidációval. A szárazreformálás nagy előnye, hogy a szénlerakódás kisebb mértékű, mint a vízgőzreformálás esetében, és oxidációs szempontból kontrolálhatóbb, mint a parciális oxidáció. Számos esetben nagy mennyiségű szén-dioxidot tartalmaz a kibányászott földgáz, amelynek hasznosítása a szárazreformálás segítségével könnyebbé válhat.

Viszonylag kisszámú dolgozat foglalkozik a propán szárazreformálásával, és ezek döntő többségében hordozós nikkeltartalmú katalizátorokat vizsgáltak. Bár ezek a katalizátorok nagyon előnyös tulajdonságokat mutattak, azonban nagy volt a szerkezet-érzékenységük, könnyen dezaktiválódtak a fémszemcsék aggregálódása, illetve a szén lerakódása következtében.

Célkitűzés

Munkám során megpróbálok választ kapni arra, hogy miként befolyásolja a réniummal történő dotálás a H-ZSM-5 hordozó katalitikus aktivitását az etán és a propán bomlásának folyamatában, különös tekintettel a benzol szelektivitásának a változására. Választ keresek arra is, hogy létezik-e egy ideális katalizátor-összetétel, amelynek aktivitása kiemelkedik a vizsgált reakciók során.

A propán bomlásának vizsgálatokor össze fogom hasonlítani az alumínium-oxid-hordozós platinafémek aktivitási sorrendjét, teljesítőképességét. Külön figyelmet fordítok majd a Rh/Al₂O₃ katalizátorra, aminek esetében megvizsgálom, miként befolyásolják a különböző hordozók a fém katalitikus tulajdonságait.

Választ keresek arra, hogy a Re/Al₂O₃ katalizátor katalitikus szempontból összemérhető-e a Rh/Al₂O₃ katalizátorral a propán bomlásának reakciójában.

Ezt követően meg fogom vizsgálni a propán reformálását széndioxiddal platinafém- és réniium-katalizátorokon. Választ keresek egyrészt arra, hogy a reformálás során létezik-e ideális reakcióelegy-összetétel, másrészt, hogy miként befolyásolja a hőmérséklet a reformálást. A ródiium esetében – a propán bomlásához hasonlóan – tanulmányozni fogom a hordozóhatást is.

A méréseket követően a használt katalizátorokon hőmérséklet-programozott redukációs méréseket fogok végezni a felületen lerakódott szén mennyiségének és minőségének meghatározására.

Vizsgálati módszer

A hordozós katalizátorokat minden esetben impregnálással állítottam elő.

A kész platinafém-tartalmú katalizátort szárítottam, a mérést megelőzően 523 K-en oxidáltam tiszta oxigénnel 30 percen keresztül, majd 773 K-en redukáltam tiszta hidrogénnel 60 percen keresztül.

Az elkészült rénius-katalizátort a szárítást követően 773 K-en levegőn izzítottam négy órán keresztül, majd a mérést megelőzően 523 K-en tiszta hidrogénnel 60 percen keresztül redukáltam.

Az etán és a propán bomlásának vizsgálatakor az alkalmazott gázelegy 12,5 % alkánt tartalmazott inert argon vivőgázban.

A propán-CO₂-reakció esetében a gázelegy 12,5 % propánt és 37,5 % szén-dioxidot tartalmazott argon inertgázban.

A mérésekhez minden esetben 0,3 g katalizátort használtam. A vizsgálatokat 8 mm belső átmérőjű kvarcreaktorokban, 1 atmoszféra nyomáson végeztem. A termékeket Hewlett-Packard 5890-es típusú, egyutas gázkromatográfjal analizáltam.

Új tudományos eredmények

1. Megállapítottam, hogy a rénum a H-ZSM-5 hordozó $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ -arányától függetlenül minden esetben jelentős mértékben növelte konverziót és a benzol szelektivitását az etán és a propán bomlása során. A vizsgált folyamatokban a legaktívabb katalizátor-összetétel a 2% Re/H-ZSM-5 (30). Aktivitása összemérhető a platinafém-katalizátorokéval a vizsgált bomlási reakciókban. A reakció folyamán a katalizátor aktivitása csökken a szénlerakódás következtében, de a szén hordozóra történő vándorlása miatt nem szűnik meg teljesen.
2. A propán bomlásának vizsgálatokor alumínium-oxid-hordozó esetében a következő platinafém-aktivitási sorrendet állítottam föl: $\text{Ru} > \text{Rh} > \text{Pd} > \text{Pt} \sim \text{Ir}$. A különböző hordozós ródiumentartalmú katalizátorok aktivitása a $\text{TiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{MgO} > \text{SiO}_2$ hordozósorrend szerint csökkent. A hőmérséklet csökkenésével minden katalizátor esetében a dehidrogéneződési folyamatok váltak elsődlegessé.
3. Kimutattam, hogy a Pt-fém/ Al_2O_3 -katalizátorok a propán szárazreformálási reakciójában megtartották a propánbomlás esetében tapasztalt aktivitási sorrendet, és a ródiumentartalmú katalizátorok esetében sem változott a hordozók aktivitási sorrendje.
4. A Rh/ Al_2O_3 - és a Re/ Al_2O_3 -katalizátor esetében megállapítottam, hogy a $\text{C}_3\text{H}_8 + 3 \text{CO}_2 \rightarrow 6 \text{CO} + 4 \text{H}_2$ bruttó reformálási egyenletnek megfelelő 1:3 arányú reaktáns-gáz-összetétel határösszetételnek tekinthető. A szén-dioxid mennyiségének további növelése nem befolyásolja jelentősen a reakció szempontjából fontos H_2/CO -arányt.

5. Kimutattam, hogy a Rh/Al₂O₃- és a Re/Al₂O₃-katalizátorok esetében 923 K-en a propán szárazreformálási folyamatában a propán reakciórendje nulla, a szén-dioxid reakciórendje pedig törtrend (Rh/Al₂O₃-0,4-0,45 ; Re/Al₂O₃-0,6).
6. Az alumínium-oxid-hordozós platinafémek katalitikus vizsgálatát követően elvégzett TPR-mérések során megállapítottam, hogy a propán bomlása után és a propán szárazreformálását követően a felületen csak egyetlen amorf szénforma található, ami 850-1100 K-es hőmérséklet-tartományban hidrogénezhető. A propán reformálása során *egy* nagyságrenddel kevesebb szénlerakódást tapasztaltam, mint a propán bomlásakor.
7. A réniumentartalmú katalizátorokon végzett TPR-mérések azt mutatták, hogy a propán bomlása után és a propán szárazreformálását követően a felületen hasonló fajtájú, de eltérő aktivitású szénformák keletkeznek, amelyek a 650-950 K-es hőmérséklet-tartományban hidrogénezhetőek.

Publikációs lista

A Ph. D. értekezéshez kapcsolódó publikációk:

- 1. Decomposition of propane and its reactions with CO₂ over alumina-supported Pt metals**
F. Solymosi, P. Tolmacsov
Catalysis Letters, 83 (2002) 183-186
I.F.: 1,852
- 2. CO₂ reforming of propane over supported Rh**
F. Solymosi, P. Tolmacsov, K. Kedves
Journal of Catalysis, 216 (2003) 377-385
I.F.: 3,276
- 3. Conversion of ethane into benzene on Re/ZSM-5**
F. Solymosi, P. Tolmacsov
Catalysis Letters, 93 (2004) 7-11
I.F.: 1,904
- 4. Reactions of propane and n-butane on Re/ZSM-5 catalyst**
F. Solymosi, P. Tolmacsov, A. Széchenyi
Studies in Surface Science and Catalysis, 147 (2004) 559-564
I.F.: 0,489
- 5. Dry reforming of propane over supported Re catalyst**
F. Solymosi, P. Tolmacsov, T. Süli Zakar
Journal of Catalysis, 233 (2005) 51-59
I.F.: 4,780

A Ph. D. értekezéshez nem kapcsolódó publikáció:

- 6. Adsorption and Reaction of CO₂ on Mo₂C Catalyst**
F. Solymosi, A. Oszkó, T. Bánsági, P. Tolmacsov
Journal of Physical Chemistry B, 106 (2002) 9613-9618
I.F.: 3,379

A közlemények összesített impakt faktora: **15,680**

A Ph. D. értekezéshez kapcsolódó előadások:

- 1. CO₂ reforming of propane over supported Pt catalyst**
F. Solymosi, P. Tolmacsov, K. Kedves
18st North American Catalysis Society Meeting
Mexico, Cancun (June 1-6, 2003)
- 2. Reaction of propane and n-butane on Re/ZSM-5 catalyst**
F. Solymosi, P. Tolmacsov, A. Széchenyi
7th Natural Gas Conversion Symposium
Dalian, Kína, (June 6-10, 2004)

A Ph. D. értekezéshez nem kapcsolódó előadás:

- 3. The synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide**
P. Tolmacsov, K. Almusaiter, F. Solymosi
1st European Chemistry Congress
Hungary, Budapest (August 27-31, 2006)