



Az etanol katalitikus átalakítása hordozós Rh katalizátorokon

Ph.D. értekezés

Tóth Mariann

Témavezető:

Dr. Erdőhelyi András

Professor emeritus

Kémiai Doktori Iskola

Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

Szegedi Tudományegyetem Természettudományi és Informatikai Kar

Szeged

2016

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	4
2. Célkitűzés.....	7
3. Irodalmi áttekintés.....	8
4. Kísérleti rész	22
4.1 Katalizátorok előállítása	22
4.2 Mérési módszerek	24
4.2.1 Katalitikus mérések.....	24
4.2.2 Hőmérséklet programozott vizsgálatok	25
4.2.3 A katalizátor felületét vizsgáló módszerek.....	26
5. Eredmények.....	28
5.1 A különböző hordozós Rh katalizátorok katalitikus vizsgálata.....	28
5.1.1 Az etanol reformálása különböző Al_2O_3 hordozós nemesfémeken.....	28
5.1.2 Az etanol katalitikus bontásának vizsgálata	29
5.1.3 Az etanol hőmérséklet programozott deszorpciója.....	34
5.1.4 Etanol víz reakció katalitikus vizsgálata hordozós Rh katalizátorokon	39
5.1.5 Infravörös spektroszkópiai vizsgálatok az etanol bontása és az etanol víz reakciókban.....	47
5.1.6 A felületi széntartalmú anyag meghatározása	54
5.1.7 Az etanol parciális oxidációja hordozós Rh katalizátorokon	57
5.1.8 Hőmérséklet programozott oxidáció.....	63
5.1.9 A katalitikus reakció közben felvett infravörös spektroszkópiás vizsgálatok	70
5.2 Az etanol bontásának vizsgálata Au és Rh tartalmú nanostrukturált titanát hordozós katalizátorokon.....	74
5.2.1 Az etanol bontásának katalitikus vizsgálatai	74
5.2.2 Infravörös spektroszkópiai vizsgálatok.....	83
5.3 A szén-dioxid hidrogénezésének vizsgálata Au és Rh tartalmú nanostrukturált titanát hordozós katalizátorokon	87
5.3.1 A H_2 és a CO_2 reakciójának katalitikus vizsgálatai.....	87
5.3.2 Infravörös spektroszkópiai vizsgálatok.....	92
6. Az eredmények értékelése	97
7. Az etanol gőzreformálásának feltételezett mechanizmusa.....	105
8. Köszönetnyilvánítás	107
9. Irodalom jegyzék.....	108
10. Összefoglalás.....	112
11. Summary.....	116

Rövidítések jegyzéke

DRIFTS	Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy Diffúz reflexiós Fourier transzformációs infravörös spektroszkópia
FID	Flame Ionization Detector Lángionizációs detektor
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy Fourier transzformációs infravörös spektroszkópia
LEIS	Low-Energy Ion Scattering Spectroscopy Kisenergiájú ionszórásos spektroszkópia
SMSI	Strong Metal-Support Interaction Erős fém-hordozó kölcsönhatás
SNG	Synthetic Natural Gas Szintetikus földgáz
STM	Scanning Tunneling Microscope Pásztázó alagútmikroszkóp
TCD	Thermal Conductivity Detector Hővezetőképességi detektor
TiONT	Titanate nanotubes Titanát nanocső
TiONW	Titanate nanowire Titanát nanoszál
TPD	Temperature Programmed Desorption Hőmérséklet programozott deszorpció
TPO	Temperature Programmed Oxidation Hőmérséklet programozott oxidáció
TPR	Temperature Programmed Reaction Hőmérséklet programozott reakció
XRD	X-ray Diffraction Röntgen diffrakció
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy Röntgen fotoelektron-spektroszkópia

„A természet hatalmas, az ember parányi. Ezért aztán az ember léte attól függ, milyen kapcsolatot tud teremteni a természettel, mennyire érti meg, és hogyan használja fel erőit saját hasznára.”

Szent-Györgyi Albert

1. Bevezetés

A modern társadalom életképtelen lenne energiahordozók nélkül, hiszen az iparban, a közlekedésben és nem utolsósorban otthonainkban, elképzelhetetlen lenne az élet állandó energiaellátás nélkül. Az energia azonban nem mindig az adott helyen és a megfelelő formában van jelen. A XIX. században a villamos energia felfedezésével az energiatovábbítás problémája megoldódni látszott, hiszen ahová villamos vezetékeket lehetett telepíteni, oda eljutott az energia. A gőzgépeket felváltották az elektromos motorok. A XIX. század végén a belsőégésű motorral hajtott járművek megjelenése új lehetőségeket biztosított, hiszen az üzemanyag szállíthatóvá vált.

A gépesített közlekedési eszközök megjelenésével az energiafelhasználás jelentős mértékben nőtt. A XX. század végéig az elektromos áram és a fosszilis energiahordozók versenye jelentette a fejlődést a közlekedésben használt energiafelhasználás területén. Az előbbi a jó hatásfokkal való hasznosításával, míg az utóbbi mobilitásával tartotta magát versenyben.

Az ezredforduló közeledtével két fontos tény vált világossá a fosszilis energiahordozókkal kapcsolatban. A készletek mennyisége és hozzáférhetősége véges, valamint problémát okoz a globális méreteket öltő környezetszennyezés is. Több szakember szerint nem az az igazán nagy kérdés mikor merülnek ki a fosszilis energiahordozó készletek, hanem az, hogy mikor érjük el az úgynevezett termelési csúcsot, amely után már az igények és a megtérülési költségek aránya sem indokolja az energiahordozók bányászatának további növelését. Bár a becslések ezen a téren is bizonytalanok, de több szakértő egybehangzó véleménye szerint a kőolaj esetében hamarabb elérjük ezt az állapotot, míg a földgáz esetében ez valamikor 2040 után várható [1,2].

A sok millió év alatt a légkörből fosszilis energiahordozó formájában tárolt, nagy mennyiségű szén-dioxid jelentős része a kőolaj származékok elégetésével pár évtized alatt újra a légkörbe került. Az energiaipar és a közlekedés felelős a mai globális szén-dioxid kibocsátás 80-90%-áért. Az egyre pusztítóbb hurrikánok, árvizek és aszályok az üvegházhatás okozta felmelegedés megrázó következményei. Az utóbbi 150 év során a Föld átlaghőmérséklete 1 °C-al emelkedett, ami már jelentősen befolyásolja közvetlen környezetünket [3]. Ezen jelenség kutatói szerint teljes körű változás nélkül ez a folyamat felgyorsul és visszafordíthatatlanná válik. Mindezt felismerve a Magyar Köztársaság is aláírta az ún. Kiotói Egyezményt, amelynek célja a környezeti szennyezés globális megállítása és stabilizálása legalább az 1990. év előtti szinten. Ezt követően 2015 decemberében a történelmi jelentőségű párizsi megállapodásban az aláírók elkötelezték magukat a fosszilis energiahordozók kivezetésére, a szén-dioxid-kibocsátás csökkentésére és a globális felmelegedés legfeljebb 2 °C, de lehetőség szerint 1,5 °C alatt tartására. Ezek a tények nem csak a gazdasági szakemberek, de a tudományos világ érdeklődését is az alternatív és megújuló energiaforrások felé fordították.

A természetben a fotoszintetizáló organizmusok képesek a napenergiát kémiai energiává alakítani. A folyamat végterméke az ún. biomassza, amely jelentős mennyiségű, kémiai kötésekben raktározott napenergiát tartalmaz. A biomassza fontos tulajdonsága, hogy megfelelő kezelés esetén megújuló energiaforrássá válhat, vagyis rövid életciklusban (általában 1 éven belül) újra termelődik. Mind energetikai, mind környezetvédelmi szempontból jó megoldás az ilyen formában tárolt napenergia hasznosítása [4]. A biomasszában megkötött energiatartalékok többféleképpen aknázhatóak ki, szem előtt tartva a fenntartható fejlődést és a környezetvédelmi problémák csökkentését. A biomassza kémiai átalakítása után folyékony üzemanyagként, vagy éghető gázként felhasználható. Növényi olajok észterezésével biodízelként, alkohollá erjesztés után benzin adalékként, vagy közvetlen üzemanyagként, anaerob fermentálás után biogázként alkalmazhatóak. A folyékony üzemanyagokat belsőégésű motorokban használják, amelyek hatásfoka jóval 50 % alatt van. A fermentációval előállított bioetanol katalitikus átalakítása során kinyert hidrogén az üzemanyagcellában nagyobb hatásfokkal hasznosítható. A bioetanolból előállított hidrogén megújuló energiahordozónak tekinthető. Az üzemanyag cellák leggyakoribb felhasználási területe az űrtechnológia, habár ma már széles körben alkalmazzák

villamos energia előállítására olyan egyéb helyeken is, ahol elemeket vagy akkumulátorokat helyettesít.

A fosszilis energiahordozók kiváltására kínál megoldást a hidrogén, ezt a kormányok, az ipari szakemberek és a kutatók egybehangzóan vallják. A hidrogén közvetlenül nem bányászható, azonban vegyületeiben nagy mennyiségben megtalálható Földünkön. Valójában a hidrogén energetikai felhasználása nem teljesen új gondolat. Már 1875-ben utalt erre a lehetőségre Jules Verne a Rejtelmes sziget című művében. A főszereplő, Cyrus Harding kapitány egy párbeszéd során azt mondja, hogy „kétszázötven vagy háromszáz év múlva” a Föld szénkészletei kifognak és energiaforrásként hidrogént fognak használni. A hidrogént vízből fogják nyerni „őselemeire való bontásával”.

A hidrogén energetikai felhasználása nem új keletű dolog. Az 1900-as évek közepén világszerte használták a „városi” vezetékes gázt, amelyet a szén elgázosításával állítottak elő, ennek pedig fele H_2 volt. Környezetünkben a hidrogén csak vegyületeiben fordul elő jelentős mennyiségben. Az előállítására számtalan kémiai és biotechnológia módszert ismerünk. Napjainkban a világon előállított H_2 túlnyomó részét a földgázból nyerik. Mivel ez az eljárás a fosszilis energiahordozó felhasználására épül, nem oldja meg a környezetvédelmi problémákat, és nem támogatja a megújuló energiahordozók alkalmazását. Ide sorolható a szén és az olaj részleges oxidációja, pirolízise, valamint reformálása. Egyes vegyipari reakciók melléktermékeként is képződik hidrogén, például a klór, az acetilén vagy a cianid előállítása során. A hidrogén a Földön nagyon nagy mennyiségben van víz formájában jelen, amelynek elektrolízisével állítható elő a jelenleg ismert legtisztább hidrogén.

Az alternatív energiahordozókat kereső autóipar számára is érdekes lehet a hidrogénnel működtetett üzemanyagcella. Azonban a hidrogén tárolási és tankolási nehézségei miatt a hidrogént közvetlenül a felhasználás helyén célszerű előállítani. A bioetanol katalitikus átalakítása megfelelő megoldás lehet erre a problémára.

„Gondolkodj bátran, ne félj attól, hogy hibákat követsz el! Tartsd nyitva a szemed, az apró részleteket is vedd észre, és legyél mindenben mértéktartó, céljaidat kivéve.”

Szent-Györgyi Albert

2. Célkitűzés

A Szegedi Tudományegyetem Szilárdtest- és Radiokémiai Tanszékén kapcsolódtam be a bioetanol katalitikus átalakításának tanulmányozásába. Mint a kutatócsoport munkatársa, az első perctől részese lehettem ennek a munkának. A csoportunkban nagy múltra tekint vissza az oxidhordozós nemesfém katalizátorok vizsgálata, kutatásaink kezdetén nagy segítséget jelentett ez a tapasztalat. A legtöbb tudományos munka a legnagyobb konverzióval rendelkező katalizátorokat mutatja be. Azonban elengedhetetlen a folyamatok alaposabb megismerése is. Véleményem szerint nem elegendő csak a legnagyobb konverzióval és a legjobb szelektivitással működő katalizátorok kidolgozása, hanem vizsgálni kell a részfolyamatokat is, amelyek ismeretében a katalizátorok szelektivitása javítható. A keletkező termékek további reakcióinak feltárása is hozzájárulhat a témakör mélyebb megismeréséhez.

Munkánk során a különböző oxidhordozós Rh katalizátorokon vizsgáltuk az etanol bontását, reformálását valamint parciális oxidációját. Célunk volt a vizsgált katalizátorok aktivitásának meghatározása mellett a keletkezett termékek szelektivitásának vizsgálata is. Az etanol és a katalizátor kölcsönhatása során azonosítani kívántuk az adszorpció, a deszorpció és a reakció termékeit is, nagy figyelmet fordítottunk ezeknek a felületi formáknak a hőstabilitására és reakcióképességére. Ezek ismeretében a hidrogénképződést befolyásoló tényezőket akartuk megismerni.

„Az ész az embernek nem azért adatott, hogy a természet felett uralkodjék, hanem, hogy azt követni s annak engedelmeskedni tanuljon.”

Eötvös József

3. Irodalmi áttekintés

A dolgozat témája az etanol katalitikus átalakítása, előtérbe helyezve a hidrogén előállítását. Erre két alapvető folyamatot találhatunk, az etanol gőzreformálását (1 és 2), valamint az etanol parciális oxidációját (3) [5]:



A katalitikus folyamatok során a fő termékek mellett sajnos melléktermékek képződésével is számolni kell. Az etanol dehidrogéneződésének eredményeként acetaldehidet (4), dehidratációja következtében etilént (5) vagy dietil-étert (6) kapunk, valamint az etanol bomlása is egy mellékreakció (7, 8) lehet.



Az etanol gőzreformálása során a termékek is reagálhatnak az etanollal, vagy egymással.



* ΔH standard reakció entalpia értékek 298 K hőmérsékletre vonatkoznak



A katalízisben gyakran hordozós fémkatalizátorokat alkalmaznak, tehát nem csak a fém kiválasztásánál kell körültekintőnek lenni, hanem a hordozó megválasztásánál is. Ugyanis a hordozó nem csak a fém nagy felületen való elosztatását biztosítja, hanem jelentősen befolyásolja a katalitikus folyamatok irányát és sebességét is. Az etanol átalakításához gyakran alkalmaznak nemesfém katalizátorokat, amelyeket jellemzően oxidhordozókra visznek fel, de napjainkban a nanoszerkezetű hordozók is elterjedtek. Nem mindegy az sem, hogy milyen hőmérsékleten hajtjuk végre a reakciót, hiszen a különböző reakcióutak energiaigénye is különböző lehet. Az etanol reformálása endoterm folyamat, amely mólszám növekedéssel is jár. A hőmérséklet emelésével és a nyomás csökkentésével érhető el a legnagyobb konverzió. Rabenstein és Hacker [6] termodinamikai számításai alapján, alacsony hőmérsékleten az etanol gőzreformálásakor elsősorban CO_2 és CH_4 keletkezik. Kevés CO és H_2 jelenik meg a termékek között. Magasabb hőmérsékleten azonban a CO tartalom nő, a fordított vízgáz reakció miatt. A reformálás során a víztartalom növelésével a keletkezett CO mennyisége azonban csökkenthető.

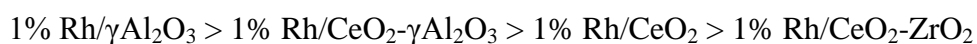
Az elmúlt évtizedben számos publikáció, valamint nemzetközi konferencia választotta témájául az etanol alapú hidrogéntermelést. Kezdetben még viszonylag kevesen foglalkoztak az etanol gőzreformálásával és parciális oxidációjával. Az első időkben a kutatások célja az egyes katalizátorok hatékonyságának vizsgálatában merült ki. Napjainkban már sokkal nagyobb figyelmet fordítanak a részfolyamatok vizsgálatára, valamint a katalizátorok felületén lejátszódó folyamatok nyomon követésére. Az alkalmazott nemesfém katalizátorok az ipar számára kevésbé elfogadhatóak, a magas költségek miatt. Azonban az alapkutatások terén komoly tapasztalatokkal rendelkeznek a kutatók ezekkel a katalizátorokkal. A részfolyamatok és a katalizátorok felületének alaposabb tanulmányozása sok hasznos ötlettel és eredménnyel szolgálhatnak az ipar számára is. Ebben a fejezetben azokat a tudományos eredményeket foglaltam össze, amelyekre nagymértékben támaszkodtam a kutatómunka

során. Utóbbi időkben több összefoglaló mű is megjelent már a témában, amelyek nagy segítséget nyújtottak az összeállítás elkészítésekor [5, 7].

Auprêtre és munkatársai [8] a különböző fémek (Rh, Pt, Pd, Ru, Ni, Cu, Zn, Fe) aktivitását, valamint különböző hordozók (Al_2O_3 , 12% CeO_2 - Al_2O_3 , CeO_2 , CeO_2 - ZrO_2 , ZrO_2) hatását vizsgálták az etanol gőzreformálása során. Fő céljuk a magas hidrogén és szén-dioxid szelektivitás elérése volt. Ez utóbbi azért fontos, mert így kicsi lesz a kilépő gázelegyenletben a szén-monoxid aránya. Egyes üzemanyagcellák elektródjai számára a CO nagyon kedvezőtlen, mérgező hatású. 973 K-en a Rh és Ni tartalmú Al_2O_3 hordozós katalizátorokat találták a legaktívabbnak, a Ni tartalmú katalizátor esetében kisebb CO_2 szelektivitást és magasabb hidrogén hozamot mértek a Rh tartalmú katalizátorhoz képest. A Ru-ot inaktívnak találták az etanol gőzreformálásban, de jól katalizálta az etanol dehidratációját, amit a nagymértékű etilénképződés bizonyított. Az Al_2O_3 hordozós Cu, Pt, Zn és Fe katalizátorok esetében is tapasztaltak dehidratációt, de kisebb mértékben. A Pt, a Cu és a Zn mintákat aktívnak találták a metán termelésben, viszont kevésbé szelektívek a szén-dioxid képződésben. Ezekből az eredményekből arra következtettek, hogy azok a fémek, amelyek aktívak a gőzreformálásban, de kis hatékonyságúak a vízgáz reakcióban, aktív és szelektív katalizátorai lehetnek az etanol reformálásának, emellett a vízgáz reakcióban aktív fémeken az etanol gőzreformálása során kis szelektivitással képződik szén-dioxid. Rh és Ni katalizátorok esetében az oxidhordozók szerepét is vizsgálták. 873 K-en a ródium tartalmú katalizátorok közül az 1% Rh/ Al_2O_3 -on volt a legnagyobb a hidrogén képződés szelektivitása, viszont az 1% Rh/ CeO_2 - ZrO_2 adta a legnagyobb hidrogén hozamot. A ZrO_2 hordozós Rh katalizátor nagyon gyorsan dezaktiválódott, a jelentős etilén képződés mellett kevés hidrogén képződött. Az eredményeik alapján a következő sorrendet állították fel a katalizátorok aktivitására:



A katalizátorok szén-dioxid szelektivitására:



sorrendet írták le.

Breen és munkatársai [9] is különböző oxidhordozós katalizátorokat vizsgáltak. Különböző fémek (Rh, Pd, Ni, Pt) aktivitását és a hordozók (Al_2O_3 és CeO_2 - ZrO_2) hatását hasonlították össze. A méréseiket 673-1023 K tartományban végezték 1/3 mól arányú etanol-víz elegyet alkalmazva. Az alumínium-oxid hordozós katalizátorokon Rh jelenlétében nagyobb mértékű hidrogén képződést tapasztaltak, amely Auprêtre és

munkatársai [8] eredményével megegyezik. A fenti szerzők a Ni tartalmú Al_2O_3 katalizátoron nagy mennyiségű etilén képződését figyelték meg, ami 823 K körül a vízzel elreagált, így CO, CO_2 és H_2 keletkezett. Ennél magasabb hőmérsékleten a másodlagos reakciókban képződött metán is megfigyelhető volt. A $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ aktivitása a Ni tartalmú katalizátoréhoz hasonló volt, elsősorban etilén képződött, ami a magasabb hőmérsékleten tovább reagált. Ebben az esetben kevés metánt detektáltak. 923 K felett a $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -on a dehidratációt teljes mértékben felváltotta az etanol reformálása. A keletkező metán mennyisége a $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -on volt a legkisebb, ezt követte a $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$, és a $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ esetében volt a legnagyobb. A katalizátorok áttekinthetőbb összehasonlítása érdekében Breen és munkatársai [9] bevezették az ún. hasznos konverziót, amely a hidrogénné alakult etanol mennyiségét jellemzi. Ez alapján az Al_2O_3 hordozós fémkatalizátorok aktivitásának sorrendje a következő:

$$\text{Rh} > \text{Pd} > \approx \text{Ni} \approx \text{Pt}$$

Etilén képződést a Rh tartalmú katalizátorok közül csak az Al_2O_3 hordozós mintán találtak, viszont más esetben sem zárták ki, mert a Rh-ot elég aktívnak tartották ahhoz, hogy az etilént tovább alakítsa. Ez is jól mutatja, hogy a hordozónak is nagy hatása van a termékek összetételére.

Liguras és munkatársai [10] az etanol gőzreformálását vizsgálták 873 - 1123 K között különböző hordozós nemesfém katalizátorokon. A Rh, Ru, Pt, Pd fémek mennyiségét 0 - 5% között változtatták, hordozóként $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -ot, MgO -ot és TiO_2 -ot használtak. Az 1% $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ esetében az etanol gőzreformálásakor 873 K-en még 25% az etanol konverzió de 1073 K-en már eléri a 100%-ot. A hidrogén szelektivitása minden esetben 90% körül volt. A vizsgált hőmérséklet tartományban az 1% fémtartalmú Al_2O_3 hordozós katalizátorok esetében az etanol konverziója alapján a fémek aktivitásának sorrendje a következő volt:

$$\text{Rh} \gg \text{Pt} > \text{Pd} > \text{Ru}$$

Méréseik alapján az etanol gőzreformálásában a Rh helyettesítésére ajánlják az 5% Ru tartalmú Al_2O_3 katalizátort, mert alacsonyabb hőmérsékleten értek el vele 100 %-os etanol konverziót, magas hidrogén szelektivitás mellett. Ez ellentmond Auprêtre és munkatársai [8] méréseinek.

Kiennemann és munkatársai [11] vízfelesleg mellett vizsgálták az etanol reformálását ZrO_2 és CeO_2 hordozós 2% Rh tartalmú katalizátorokon. A méréseket több hőmérsékleten végezték. 673 - 773 K hőmérséklet tartományban magas aktivitást és hidrogén szelektivitást értek el. A Rh/CeO_2 aktivitását ZrO_2 adalékolással még növelni

tudták. Röntgen diffrakciós (XRD) és hőmérséklet programozott redukciós (TPR) mérésekkel bizonyították, hogy a CeO_2 hordozó ZrO_2 hatására szerkezetileg átalakul, amely a reformálás során keletkező CO_2/CO arány növekedését eredményezi. A későbbiekben röntgen fotoelektron-spektroszkópiával (XPS) igazolták [12], hogy a reakció alatt a hordozók részlegesen redukálódnak. Megállapították továbbá, hogy az XPS-sel meghatározott felületi oxigénatomok mennyisége arányos a vízgáz reakció során mért konverzió értékekkel.

Goula és csoportja [13] 5% $\text{Pd}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ -ot használt az etanol gőzreformálásának katalizátoraként. Alacsonyabb hőmérsékleten (823 K-ig) az etanol dehidrogéneződése játszódik le, azonban tovább emelve a hőmérsékletet a vízgáz reakció a domináns, a magas hőmérsékletek viszont az etanol gőzreformálásának kedveznek. A H_2/CO arány 673 - 753 K között volt a legnagyobb és a víztartalom növelésével tovább nőtt az értéke. Kiemelték, hogy az etilén és az acetaldehid ebben a hőmérséklet tartományban csak kis mennyiségben volt jelen a termékek között, a savas jellegű hordozó ellenére is. Ezt a magas fémtartalommal magyarázták, valószínűleg a fém beborította a hordozó felületét. Ezek mellett az etilén gőzreformálásának sebességét nagyobbak feltételezték, mint a képződésének sebességét. A víz/etanol mól arány csökkentésekor a hidrogén és a szén-dioxid szelektivitásának csökkenését, ezzel egy időben a szén-monoxid szelektivitásának növekedését tapasztalták. A betáplált víz mennyiségének növelésével a H_2/CO arány nőtt és 723 K-en maximális értéket ért el. A magas etanol tartalmú reaktáns elegy alkalmazásakor a katalizátor aktivitásának csökkenését összefüggésbe hozták a felületen lerakódott széntartalmú anyagok mennyiségével.

Sheng és munkatársai [14] CeO_2 hordozós Rh, Pd és Pt tartalmú katalizátorokat vizsgáltak az etanol gőzreformálásának során, különös tekintettel a C-C kötések bontására. Ha a katalizátor csak platinát, vagy csak palládiumot tartalmazott, az etanol dehidratálása játszódott le, a képződött etilén polimerizálódott és lerakódott a katalizátor felületén. Azonban amikor Rh is jelen volt, a C-C kötés hasítása révén megakadályozta a katalizátor lemérgeződését.

Frusteri és csoportja [15-16] MgO hordozós Pd, Rh, Ni és Co katalizátorokat vizsgáltak az etanol gőzreformálásában. Megállapították, hogy a legaktívabb és egyben legstabilabb katalizátor a Rh/ MgO . A többi katalizátor esetében a fém a felületen gyorsan színtereződött, ami az aktivitás csökkenését eredményezte. Ez az első munkák egyike, amelyben kiszámították a felületi fématomra vonatkoztatott reakciósebességet,

amely a Rh esetében többszöröse volt a többi fémtartalmú katalizátorokon kapott értéknek.

Da Silva és munkatársai [17] 1% Rh tartalmú, 14 m²/g és 275 m²/g fajlagos felületű CeO₂ hordozós katalizátorokon vizsgálták az etanol gőzreformálását. Megállapították, hogy a Pt tartalmú katalizátorokhoz képest a Rh tartalmú mintákon kevesebb a szénlerakódás, a katalizátor aktívabb a C-C kötés hasításában. A nagyobb felületű CeO₂ hordozós Rh katalizátort aktívabbnak találták a kisebb felületű CeO₂ hordozós katalizátorhoz képest. Ezt azzal magyarázták, hogy a nagyobb felületű hordozón az O adatom pótlására nagyobb esély van.

Az eddig bemutatott publikációk rámutattak, hogy a reakcióidő előrehaladtával a katalizátorok aktivitása csökken, vagy a minták akár teljesen deaktiválódhatnak. Az etanol katalitikus átalakításakor a keletkező termékek (CH₄, CO) disszociációjából származó szénatomok a felületen széntartalmú lerakódásokat képeznek. Ezen folyamatok kinetikáját nagyon sok tényező befolyásolhatja, mint például a reaktáns molekula fajtája, a reakció körülményei (hőmérséklet, nyomás), valamint a katalizátor felületének tulajdonságai.

Erdőhelyi és munkatársai [18-19] a CO₂ és CH₄ reakciója után hőmérséklet programozott redukcióval (TPR) meghatározták a felületi széntartalmú anyagok mennyiségét és reaktivitását. A reakció után a katalizátort inert gázban szobahőmérsékletre hűtötték, majd megadott fűtési sebességgel hidrogén áramban felfűtve detektálták a metánt, valamint nagyobb szénatom számú szénhidrogéneket. Bizonyították, hogy többféle reaktivitású széntartalmú lerakódás van a Rh tartalmú katalizátorok felületén. Rávilágítottak, hogy a katalizátor felületén lerakódott szén deaktiváló hatású, tehát ennek a folyamatnak a visszaszorítása, vagy megakadályozása a katalizátorok élettartamának növeléséhez vezet.

Mas és munkatársai [20] megállapították, hogy magas hőmérsékleten és nagy etanol/víz aránynál H₂ a fő termék, az alacsony hőmérséklet és nagy etanol/víz arány a CO képződés csökkenésének kedvez. Javaslatokat tettek a hordozós fémkatalizátorok esetében gyakran aktivitás csökkenést eredményező felületi széntartalmú lerakódások keletkezésének mechanizmusára. Ilyen folyamatok lehetnek például a Boudouard reakció (10 egyenlet a 10. oldalon), a metán bomlása és a hordozók savas centrumain végbemenő etilén polimerizációja [21-22].

Alberton és munkatársai [23] termodinamikai számítások alapján úgy találták, hogy a nagy víz/etanol arány nem kedvez a felületi szénlerakódásnak. A szénlerakódás

maximuma 773 - 873 K közé esik. Ebben a hőmérséklet tartományban a metán bomlása a jellemző reakció. Abban az esetben, amikor a víz/etanol arány 3 feletti, gyakorlatilag nem tapasztaltak szénlerakódást 600 K felett.

Alvarado és munkatársai [24] szén nanocső formákat is megfigyeltek a Ni/Al₂O₃ katalizátorok felületén. Állításuk szerint 673 K alatt inkább grafitos, a felett nanoszerkezetű szén keletkezik a katalizátorok felületén az etanol gőzreformálása során.

Garcia és Laborde [25] termodinamikai számításokat végeztek az etanol gőzreformálási reakcióiban a felületi szénlerakódást is figyelembe véve. A hidrogén termelés szempontjából 650 K feletti hőmérséklet, atmoszférikus nyomás és a feleslegben alkalmazott víz volt kedvező. Ilyen körülmények között ugyanis kevés metán képződik, valamint a katalizátor felületén a széntartalmú réteg kialakulása termodinamikailag kedvezőtlen. Az 1-nél kisebb víz/etanol arány bármely nyomáson és hőmérsékleten széntartalmú anyagok kialakulásának kedvez, míg a 10/1 mól arányú víz/etanol elegy esetében egyáltalán nem találtak a katalizátor felületén széntartalmú lerakódást.

Cavallaro és társai [26] 5% Rh/Al₂O₃-on vizsgálták a bioetanol gőzreformálását. TEM felvételek alapján a szénlerakódás héjszerű struktúráját feltételezték, amely magába zárja a katalizátor fémrészecskéit. A széntartalmú lerakódások okaként az etanol termikus bontását és az Al₂O₃ hordozó savas centrumaihoz köthető CH_x csoportok polimerizációját jelölték meg. Kísérleteikben bizonyították, hogy ha kis mennyiségű oxigént kevernek a reaktáns elegyhez, növelhető a katalizátor élettartama, hiszen az oxigén hozzájárul a katalizátor felületén a széntartalmú lerakódás eloxidálásához, amely azonban a fém szintereződését is elősegíti.

Mirodatos és munkatársai [27-28] Ni-Cu/SiO₂ katalizátoron tanulmányozták az etanol gőzreformálását. Különös figyelmet fordítottak a hőmérséklet hatására, valamint az etanol és víz arányának változtatására, és vizsgálták az oxigén hatását is. 573 - 873 K között a víz/etanol 3,7 mól arányú elegyének reakciójában a víz konverziója nőtt, miközben az etanol teljes mértékben átalakult. A hőmérséklet emelkedésével a hidrogén és a szén-dioxid szelektivitása folyamatosan nőtt, az egyetlen melléktermék, a metán, szelektivitása pedig csökkent. A legnagyobb hidrogén szelektivitást 873 K-en érték el. Eredményeik szerint a kisebb vízkoncentráció a CO₂/CO mól arány csökkenését eredményezte, amely a vízgáz reakció egyensúlyának megváltozásával magyarázható. Ennek a hatásnak a kiküszöbölésére oxigént is kevertek a reaktánsok közé. Ekkor azt tapasztalták, hogy oxigén/etanol=0,8 mól arány esetében a H₂ szelektivitása közel 100

% volt és a CO_2/CO mól arány 1,2-szer nagyobb lett, mint oxigén nélkül. A felületi szénlerakódás vizsgálatok az azt találták, hogy a szén nagy része CO_2 -dá oxidálható magas hőmérsékleten. A hőmérséklet programozott redukcióval kétféle reaktivitását szénfajta azonosították. A hidrogénezhető szén mennyisége csak töredéke volt az oxigénnel meghatározható szénnek. Összefoglalva elmondhatjuk, hogy a felületen lerakódott széntartalmú anyagoknak különböző a reaktivitásuk és a szerkezetük. Az irodalomban egybehangzóak a vélemények, hogy a víztartalom növelésével az etanol reformálása során csökkenthető a széntartalmú lerakódás mennyisége.

Az oxigénnek azonban nem csak a felületi szénlerakódás eloxidálásában van jelentősége. Ha meggondoljuk, hogy az eddig tárgyalt etanol gőzreformálás endoterm folyamat, addig az etanol parciális oxidációja exoterm. Ha a két reakciót egyesítjük, autoterm körülményeket kaphatunk, amelynek során az etanol oxidációjából származó energia fedeazheti az etanol reformálásához szükséges energiamennyiséget. Az etanol reformálását számos kutatócsoport részletesen vizsgálta, de lényegesen kevesebb figyelmet fordítottak ez ideig az etanol oxidációjára.

Néhány kutatócsoport szerint az etanol parciális oxidációja során az etanol dehidrogénezésének következtében acetaldehid képződik, valamint annak bomlása során metán és szén-dioxid keletkezik. [14, 29-31].

Részletesen vizsgálták az etanol oxidációját szilícium-dioxid hordozóra felvitt nemesfémeken [32]. A CO_2 képződés a Pt tartalmú mintán játszódott le a legnagyobb sebességgel, míg a Ru volt a legaktívabb az acetaldehid szintézisében 373 K alatt. A CeO_2 hordozós katalizátorok esetében a Ni volt a legaktívabb az acetaldehid termelésében, míg a Pt/ CeO_2 -on jelentős volt a metánképződés is [33]. Alacsony hőmérsékleten ezen a mintán is az acetaldehid volt a fő termék. A metán képződése az acetaldehid bomlás hőmérséklete felett lett meghatározó [34].

Wang és munkatársai [35] számoltak be először a Ni-Fe katalizátorok aktivitásáról az etanol parciális oxidációjában az etanol/oxigén 1:1 mól arányú esetben. Lyguras és csoportja [36] vizsgálta a Ni/ La_2O_3 hordozós katalizátorokat. 90% feletti konverziót és magas H_2 hozamot talált. Mattos és Noronha [33] vizsgálták a Pt, Pd és Co tartalmú CeO_2 hordozós katalizátorokat. Azt állapították meg, hogy a reakció mechanizmus eltérő a fémtől függően. Co/ CeO_2 esetében etoxi csoportok jelenlétét mutatták ki.

Salge és munkatársai [37] Rh, Ru, Pd, Pt és Rh-Ce tartalmú alumínium-oxid hordozós katalizátorokat vizsgált 700 °C-on az etanol parciális oxidációjában ($\text{C/O}=0,7$) ultragyors körülmények között. A Rh-Ce/ Al_2O_3 -ot találták a legaktívabbnak, ezen a

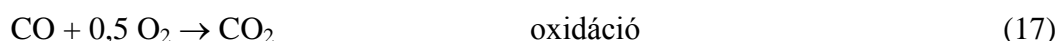
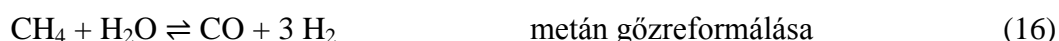
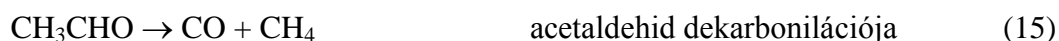
katalizátoron keletkezett a legtöbb hidrogén is. Melléktermékként a metán és az etán mellett acetaldehid is minden esetben keletkezett. Ezen katalizátor stabilitását és jó eredményeit a cérium redox képességének tulajdonították.

Pt-Rh/CeO₂ katalizátoron, alacsony hőmérsékleten acetaldehid keletkezett, majd 473 K felett megjelent a termékek között a metán. A metán mennyisége a hőmérséklet növelésével nőtt, majd magasabb hőmérsékleteken megjelent a termékek között az aceton is, amelynek képződését ketonizációval képzelték el [14].

Karleva és munkatársai [38] Ni és Co tartalmú ZnO, Al₂O₃ és AlZn vegyes oxidhordozós katalizátorokat vizsgáltak az etanol parciális oxidációjában. A hőmérséklet programozott reakció során azt tapasztalták, hogy 300 °C-on kezdődött a reakció és 400 °C-on már 100%-os volt az etanol konverziója a ZnO és AlZn vegyes oxidhordozókon, míg az Al₂O₃ esetében ez 500 °C-on történt meg. A termékek szelektivitását jelentősen befolyásolta a hordozó. Az Al₂O₃ hordozó esetében a savas tulajdonságok miatt magas volt az etilén képződés és ez csak 500 °C felett kezdett el csökkenni. Ezzel egy időben növekedett a H₂, CO és CO₂ szelektivitása. Az acetaldehid szelektivitása folyamatosan csökkent, valószínűleg a bomlása miatt. Az Al₂O₃ hordozó esetében jelentős volt a felületi széntartalmú lerakódás, amelynek okai véleményük szerint a Boudouard reakció, az etilén polimerizációja és a metán bomlása lehetett. Azonban vegyes oxidokat alkalmazva az Al₂O₃ savas tulajdonságainak csökkentésével az etilén képződés csökkenthető, ezzel együtt a fém mérgeződése is kisebb mértékű.

Cavallaro és munkatársai [39] 5% Rh/Al₂O₃ katalizátoron vizsgálták az etanol autoterm reformálását és eredményeiket összehasonlították a korábbi gőzreformálási eredményekkel [26]. Céljuk a legmegfelelőbb oxigén/etanol arány beállítása volt 100%-os etanol konverzió mellett. Megállapították, hogy az 5% Rh/Al₂O₃ megfelelő katalizátora az etanol gőzreformálásának és az autoterm reformálásának is, azonban az autoterm reformálással alacsonyabb hőmérsékleten érhetőek el a gőzreformálásnál kapott eredmények. Már kisebb mennyiségű O₂ bevezetésével is csökkentették a katalizátor felületén lerakódott széntartalmú anyagok mennyiségét. Azonban az oxigén mennyiségének növelésével, a metán és vele együtt a hidrogén képződésének csökkenését tapasztalták. A teljes oxidáció elérésekor a helyi hőmérséklet emelkedés hatására a Rh részecskék szintereződését tapasztalták. Vizsgálták az entalpiaváltozás alakulását az oxigén mennyiségének függvényében. Amikor nem volt oxigén a rendszerben az entalpiaváltozás pozitív. Az oxigén mennyiségének növelésével a folyamat exotermmé válik. Jelentős változást tapasztaltak az oxigén/etanol=0,45 arány

esetében. Az etanol konverziója 100% volt és az entalpiaváltozás negatív. Az autoterm reformálás esetén eredményeik szerint, az oxigéntartalom befolyásolta a CO képződését. A CO keletkezésére és fogyására az alábbi reakciókat írták le:



Az alacsony oxigéntartalom esetén a gőzreformálás gyorsabb, mint az acetaldehid dekarbonileződése és a metán gőzreformálása. A magasabb oxigéntartalom hatására a felületen lerakódott széntartalmú anyag mennyisége csökken.

A kinetikai vizsgálatok mellett egyre több kutatócsoport figyelme irányult az etanol gőzreformálása során kialakult felületi formák azonosítására. Különböző felületvizsgálati módszerekkel, többek között infravörös spektroszkópiával (FTIR), hőmérséklet programozott deszorpcióval (TPD) és röntgen fotoelektron-spektroszkópiával (XPS) tanulmányozták az adszorbeált etanol és a katalizátor kölcsönhatását.

Idriss és munkatársai [40-42] szerint a fémnek fontos szerepe van az etanol oxidációjában is. Pt, Pd és a Rh tartalmú CeO₂ hordozós mintákon kapott eredményeket hasonlítottak össze. Katalitikus méréseiken kívül TPD, XPS és FTIR vizsgálatokat is végeztek. A Pt és Pd katalizátorokat alkalmasnak találták az etanol dehidrogénezésére, amelynek eredményeként acetaldehid keletkezett. A TPD mérések során azt találták, hogy a Pd tartalmú katalizátorokon 400 K felett, míg Pt tartalmú mintáknál 475 K felett van az acetaldehid deszorpciós maximuma. A Rh tartalmú katalizátor esetében nem találtak nagyobb szénatomszámú terméket. A Pt és Pd minták esetében 580 K felett a benzol deszorpcióját figyelték meg míg Rh esetében 450 K-en metán deszorpciót tapasztaltak. Ebből arra következtettek, hogy a Rh/CeO₂ aktívabb a C-C kötés bontásában, mint a Pd/CeO₂ vagy a Pt/CeO₂. Az etanol szobahőmérsékletű adszorpciója után Rh/CeO₂ katalizátoron disszociatív adszorpció során etoxi forma jelenlétét mutatták ki infravörös spektroszkópiával. Az 1080 cm⁻¹-nél megjelenő ν(C-O) rezgéseket a monodentát, míg az alacsonyabb hullámszámoknál (1038 cm⁻¹) megjelenő ν(C-O) rezgéseket a bidentát etoxihoz rendelték.

Erdőhelyi és csoportja [43] TiO_2 hordozós Rh katalizátorokon az etanol adszorpciója során tanulmányozták a víz hatását is. Vizsgálták a kialakuló felületi formákat FTIR és TPD módszerekkel. Méréseik igazolták, hogy az etanol első lépésben etoxi formában kötődik meg a felületen.

Resta és munkatársai [44] XPS módszerrel vizsgálták a Rh (111) felületen az etanol adszorpcióját és az oxigén hatását a felületi formák kialakulására. A C 1s spektrumából arra következtettek, hogy szén-monoxid, szénhidrogén töredékek és C-atom van a felületen. Megállapították, hogy 300 K-en a Rh-on az acetát két oxigén atomon keresztül kötődik, ezt FTIR mérésekkel is alátámasztották.

Silva és csoportja [45] Pt és Rh tartalmú CeO_2 hordozós katalizátorokon vizsgálták az etanol parciális oxidációját DRIFT technikával. Azt találták, hogy a Pt/ CeO_2 esetében 773 K-en eltűnnek az acetátra jellemző sávok, míg a Rh/ CeO_2 esetében megmaradnak. Az acetát sávok csökkenésével egy időben, a gáztérben CO_2 sávok jelennek meg. Ródium esetében a felületi etoxi csoportok terminális metilcsoportjai adszorbeálódnak és egy ciklikus konfiguráció jön létre (oxametallaycle complex). Ennek a felületi formának a kimutatása DRIFT technikával nagyon nehéz, ugyanis az 1000 cm^{-1} alatti sávok nem azonosíthatóak, 1000 cm^{-1} felett viszont az etoxi csoportra jellemző sávokkal egybeesnek. A Rh-nál ez a felületi forma sokkal stabilabb, mint a Pt katalizátor esetében. A katalitikus mérések során a Rh tartalmú mintát aktívabbnak találták, valamint a hidrogén termelés maximuma alacsonyabb hőmérsékleten volt, mint a Pt tartalmú katalizátoron. Az utóbbi katalizátoron a H_2 és CO szelektivitása együtt változott, míg a Rh tartalmú katalizátoron ettől eltért.

Mirodatos és kutatócsoportja [46] a Rh és a CeO_2 közötti kölcsönhatásról számoltak be. A tiszta hordozóhoz képest a Rh-ot is tartalmazó katalizátor oxigéntárolási képessége a kétszeresére nőtt. Megállapították, hogy 673 K-en az etanol teljesen átalakítható hidrogénné és C_1 termékekké. 70 órnyi reakció után sem volt megfigyelhető a katalizátor dezaktiválódása, mert feltételezésük szerint a Ce elősegítette a Rh diszpergálódását és így elegendő fém-hordozó határfelület alakul ki a reakció végbemeneteléhez. XRD mérésekkel igazolták, hogy a Rh részecskék nem aggregálódnak méretük 7-20 nm tartományban vannak.

A katalitikus vizsgálatok körében nem csak a katalizátorok adalékolása, de a többfémű katalizátorok vizsgálata is elterjedt. Az arany katalitikus tulajdonságai különlegesek. Haruta az elsők között említette [47], hogy az Au katalitikusan aktívvá válik, ha megfelelően diszpergált állapotban van. Hutchings [48] szerint az arany

nagyon jó katalizátor a redox reakciókban és szelektív az oxidációs reakciókban, mint pl. az alkoholok oxidációjában. Az arany nem csak önállóan, de kétfémes rendszerek egyik elemeként is jó katalizátornak bizonyul. A kétfémes rendszereknél nagyon fontos, hogy milyen a két fém viszonya. A Rh jelentősen megváltoztatta az arany morfológiáját a TiO_2 (110) felületen. Óvári és munkatársai [49-50] STM és LEIS mérésekkel igazolták, hogy mag-héj szerkezet alakult ki a felületen, az arany lefedte a Rh részecskéket. Azonban Au-Pd rendszerben az Au szegregációja volt megfigyelhető [51]. A Pt-Au rendszerben a Pt jelenléte gátolta a szintereződést. STM és LEIS vizsgálatokat végeztek TiO_2 (110) felületen és megállapították, hogy a Pt esetében nem alakul ki a mag-héj szerkezet [52]. Nagyobb borítottságoknál azonban már igazolták a szerkezet kialakulását. Kiderült, hogy a hordozó természete kritikus szerepet játszik a reaktivásban [53]. A felületen megkötött szén-monoxid rezgési spektrumai segítségével azonosítani lehetett a specifikus kötőhelyeket, ezáltal a felületi összetétel meghatározható volt. A CO deszorpció hőmérséklete szintén nagyon informatív a kötőhelyek tekintetében Au-Rh/ TiO_2 [54] és titanát nanoszál és nanocső [55-56] esetében is. Az egydimenziós nanostrukturált rendszerekre nagy figyelem irányult az elmúlt években [57]. A titanát nanocsövek nagy kation cserélő kapacitásuk miatt érdekesek a katalitikus alkalmazásokban, elősegítve a nagy fém diszperzitás elérését [58] a víz-gáz reakcióban jobbnak találták a Degussa P25 TiO_2 hordozónál.

Guan és Hensen [59] az etanol dehidrogénezését vizsgálták Au/ SiO_2 katalizátoron. Azt találták, hogy az Au részecskeméretének változása befolyásolja a katalitikus reaktivitást.

Solymosi és csoportja [60] az etanol bontását tanulmányozta különböző oxidhordozós arany katalizátorokon. Ezek a katalizátorok főként a dehidrogénezést katalizálják, az Au/ Al_2O_3 kivételével, ahol a dehidratáció volt a jellemző folyamat. A fő termék a legtöbb esetben a hidrogén volt, amelynek szelektivitása függött a hordozó minőségétől. A legjobb hidrogén szelektivitást az Au/ CeO_2 esetében kapták, valamint ez a katalizátor 8 óra alatt sem veszített aktivitásából. A CeO_2 hordozós katalizátor jó eredményeit a hordozó és az arany közötti kölcsönhatással, valamint a CeO_2 jó redox tulajdonságaival magyarázták.

Az etanol gőzreformálásának két fő terméke a hidrogén és a szén-dioxid (1. egyenlet a 9. oldalon). Nem tekinthetünk el ezeknek a termékeknek az egymással való reakciójától (11. egyenlet a 10. oldalon) sem. Az irodalomban nem ismeretlen a CO_2 hidrogénezési reakciója. Solymosi és Erdőhelyi tanulmányozták az Al_2O_3 hordozós

különböző fémeket tartalmazó [61] és a különböző hordozós Rh-os katalizátorokon [62] a CO_2 hidrogénezését. A vizsgált katalizátorok közül a Rh/ TiO_2 -ot találták a leghatékonyabbnak, amely ötvenszer aktívabb volt, mint a Rh/ SiO_2 . A reakció termékeként szinte kizárólag metán képződött, csak nyomnyi mennyiségben találtak etánt és CO-t. Kimutatták, hogy a kezdeti nagy aktivitás nagyon rövid idő alatt (20 s) jelentősen csökkent a katalizátor felületének változása miatt [63]. A redukció során a TiO_2 felületén oxigénhiányos helyek jönnek létre, amelyek a reakció első másodperceiben megszűnnek, így annak aktivitása is jelentősen csökken. A CO_2 hidrogénezésekor első lépésként a szén-dioxidnak disszociálnia kell [64]. Solymosi és munkatársai vizsgálatai szerint a H_2 elősegíti a CO_2 disszociációját [62], ezzel párhuzamosan formiát csoportok képződnek, amelyek a hordozóhoz kötődnek. Mivel a CO_2 hidrogénezése sokkal gyorsabb folyamat, mint a szén-monoxidé, a CO_2 disszociációja nem lehet a sebesség meghatározó lépés. Véleményük szerint a felületi C és CO koncentrációja jelentős hatással van a reakcióra. A $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ reakcióban az adszorbeált CO és a felületi széntartalmú anyag mennyisége is viszonylag kevés. A keletkező széntartalmú lerakódás gyorsan elreagál a jelen lévő hidrogénnel.

Trovarelli és munkatársai [65] a CO_2 hidrogénezése során a redukciós hőmérséklet hatását vizsgálták hordozós Rh katalizátorokon. A 773 K-en redukált katalizátorok közül a Rh/ TiO_2 -on egy nagyságrenddel csökkent a metánképződés, míg a Rh/ CeO_2 -on nőtt a metán mennyisége a 473 K-en redukált mintákéhoz képest. Feltételezésük szerint a Rh krisztallitok felületét nem borítja be a CeO_x -réteg, amely a Rh fizikai blokkolását és ezzel az aktivitásának csökkenését okozza. Ezzel szemben a titán-dioxid hordozós Rh katalizátoron az SMSI (strong metal-support interaction) jelenség figyelhető meg, melynek során a parciálisan redukált TiO_2 befedi a Rh-ot, így csökkentve annak aktivitását. A fém részecskemérete is fontos tényező a CO_2 hidrogénezésében. Rh/ TiO_2 esetében a részecskeméret csökkenésével az aktivitás növekedését tapasztalták [66]. Ehhez hasonló eredményeket találtak Rh/ Al_2O_3 -on is [67].

Napjainkban más okból is fontossá vált a szén-dioxid hidrogénezése. A PtG (Power-to-gas) technológia során az elektromos energiát alakítják át szintetikus földgázzá (SNG) [68]. Elsősorban Európa érdekelt ebben, legfőképpen Németországban folyik ilyen jellegű kutatás. A technológia előnye abban rejlik, hogy megoldja az alternatív forrásból származó elektromos energia tárolását. Ha a felesleges energiát (szélerőmű, napenergia) a víz bontására használjuk, tiszta hidrogénhez jutunk. Ezt a hidrogént felhasználhatjuk akár a légkörből kivont CO_2 metanizálására is. A kapott

metán, mint szintetikus földgáz (SNG), a földgáz szállítására alkalmas csővezetékeken szállítható. Alkalmazása a továbbiakban akár üzemanyagként, akár vegyipari alapanyagként elképzelhető. A CO₂ hidrogénezésére már vannak kész ipari katalizátorok, amelyek főként Ni tartalmúak. A katalizátorok fejlesztése jelenleg is folyik, a minél nagyobb termikus stabilitást és a magas kén-tűrő tulajdonságokat helyezi előtérbe a szelektivitás mellett.

Viszonylag kevés figyelmet fordítottak a CO₂ hidrogénezésének tanulmányozására Au katalizátorokon. Haruta és csoportja 50 atm nyomáson Au/TiO₂-on metanolt is kimutatott a termékek között [69,73]. Minél kisebb volt az arany részecskemérete, annál több metanol képződött. 8 atm nyomáson CO-ot is találtak a termékek között [70-72].

Az előzőekben bemutatott publikációkból jól látszik, hogy a különböző hordozós nemesfém katalizátorokon átfogóan vizsgálták az etanol katalitikus gőzreformálását. Kezdetben a termékösszetétel változását figyelték a reakciókörülmények függvényében. A későbbiekben már nagyobb hangsúlyt fektettek a katalizátor és a reaktánsok kölcsönhatására. Munkánk során vizsgáltuk a különböző oxidhordozós Rh katalizátorokon az etanol bontását, reformálását és parciális oxidációját is. Valamint figyelmet fordítottunk a reformálás két fő termékének a H₂ és a CO₂ reakciójára. Különös tekintettel a katalizátorok és a reaktánsok kölcsönhatására, amely a katalitikus folyamatok meghatározó része. A kölcsönhatás ismerete segítséget nyújt a reakció mechanizmusának megértéséhez, valamint a termékek szelektivitásának befolyásolásában.

„A tudományban nincsenek elraktározott ismeretek, hanem élő, folyton változó, alakuló, fejlődő ismeretek vannak.”

Bay Zoltán

4. Kísérleti rész

4.1 Katalizátorok előállítása

Az alkalmazott katalizátorokat minden esetben impregnálással állítottuk elő. Az eljárás során az egyes hordozók (Al_2O_3 , $\text{CeO}_2(\text{A})$, $\text{CeO}_2(\text{B})$, TiO_2 , ZrO_2 és SiO_2) desztillált vizes szuszpenziójához folyamatos keverés mellett, meghatározott adagolási sebességgel csepegtettük hozzá a $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Johnson Matthey gyártmányú) vizes oldatát (1. táblázat). A katalizátorok fémtartalma minden esetben 1 m/m% volt. Ezt követően a katalizátort szárítottuk, végül pedig porítottuk.

A vizsgált katalizátoraink között szerepelt titanát nanoszál (TiONW) és titanát nanocső (TiONT) hordozós minta, amelyek hidrotermális eljárással készültek TiO_2 (Degussa P25) anatáz módosulatából a Szegedi Tudományegyetem Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszékén [74-75]. Ezekre a hordozókra a ródium mellett aranyat ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Aldrich) is impregnáltunk. A fémtartalom most is minden esetben 1 m/m% volt. A kétfémes rendszerek esetében az összes fémtartalom 1 m/m %, a két fém aránya 1:1 molarány volt.

Az így előállított katalizátorokat minden kísérlet előtt előkezeltük. Az oxidhordozós katalizátorokat inert gázáramban felfűtöttük 473 K-re, majd 30 percig 40 ml/perc O_2 áramban oxidáltuk, ezután inert gázáramban 673 K-re emeltük a hőmérsékletet, ahol 60 percig 40 ml/perc áramlási sebességű hidrogén áramban redukáltuk. A nanoszerkezetű titanát hordozós katalizátorok esetében alacsonyabb hőmérsékletű redukciót alkalmaztunk, mert a szerkezet stabilitását a hőmérséklet jelentősen befolyásolja. Ezeket inert gázáramban felfűtöttük 473 K-re, majd 30 percig 40 ml/perc O_2 áramban oxidáltuk, ezután inert gázáramban 573 K-re emeltük a hőmérsékletet, ahol 60 percig 40 ml/perc áramlási sebességű hidrogén áramban redukáltuk. Az előkezelést követően inert gázáramban állítottuk be a kívánt hőmérsékletet.

A hordozók és a katalizátorok jellemző tulajdonságait az 1. és 2. táblázatban foglaltuk össze.

<i>Hordozó</i>	<i>BET felület</i> <i>[m² g⁻¹]</i>	<i>Katalizátorok</i>	<i>D [%]</i>
Al ₂ O ₃ (Degussa P110 C1)	100	1% Rh/Al ₂ O ₃	29
CeO ₂ (A) (Ventron)	5	1% Rh/CeO ₂ (A)	43
TiO ₂ (Degussa P25)	53	1% Rh/TiO ₂	36
SiO ₂ (Cab-O-Sil)	200	1% Rh/SiO ₂	11
ZrO ₂ (Ventron)	5	1% Rh/ZrO ₂	11
CeO ₂ (B) (Alfa Aesar)	75	1% Rh/CeO ₂ (B)	38

1. táblázat A vizsgált katalizátorok diszperzitása és az alkalmazott oxidhordozók BET felülete (673 K-en redukált mintákon)

Az arany tartalmú katalizátoroknál a diszperzitás meghatározására H₂ adszorpciós módszerrel nincs lehetőség. Az Au és Rh tartalmú katalizátoroknál kapott diszperzitás értékek a katalizátor ródium tartalmához rendelhetőek.

<i>Katalizátor</i>	<i>Diszperzitás</i> <i>[%]</i>	<i>BET felület</i> <i>[m² g⁻¹]</i>
TiO ₂ (Degussa P25)		64
TiONW		20
TiONT		181
1% Rh/TiO ₂	23	65
1% Rh/TiONW	29	18
1% Rh/TiONT	10	171
0,5% Au +0,5 % Rh/TiO ₂	19	66
0,5% Au +0,5 % Rh/TiONW	33	19
0,5% Au +0,5 % Rh/TiONT	16	147
1% Au/TiO ₂		60
1% Au/TiONW		19
1% Au/TiONT		168

2. táblázat Az Au és Rh tartalmú katalizátorok diszperzitása és BET felülete, valamint az alkalmazott hordozók BET felülete (573 K-en redukált mintákon)

4.2 Mérési módszerek

4.2.1 Katalitikus mérések

A katalitikus reakciókat áramlásos reaktorban vizsgáltuk. Az általunk készített katalizátorokat az előállításuk és szárításuk után porrá őröltük. Méréseink előtt ezt a port tablettáztuk, majd a tablettákat megközelítőleg egyenlő darabokra törtük. Az ilyen módon előkészített tabletták töredékeit (50 mg) kvarc csőreaktorba helyeztük, két kvarcgyapot réteg közé. A reaktor holt térfogatát kvarctörmelékkel töltöttük ki. A reaktor külső falára K típusú (NiCrNi) termoelemet rögzítettünk. A reaktor hőmérsékletét PID hőmérséklet-szabályozóval vezérelt kályhával állítottuk be. Az etanol és etanol víz elegyet ASSITOR-PCI hordozható infúziós pumpa segítségével egy elpárolgató egységbe juttattuk, ahonnan 80 ml/perc áramlási sebességű argon vivőgázzal a képződő gőz-gáz elegyet fűtött csővezetéken keresztül vezettük a reaktorba. Az etanol parciális oxidációjakor ehhez a gőz-gáz elegyhez kevertük az oxigént úgy, hogy 2/1 molarányú etanol/oxigén keveréket kapjunk. A fűtött csővezetékrendszer segítségével elkerültük a gőzelegy kondenzálódását. A CO₂ és H₂ reakcióban a gázok aránya 1:4, az áramlási sebességük összege 50 ml/perc volt. Ezeknél a méréseknél 0,1 g katalizátort használtunk.

A reaktánsok és a termékek analízisét az etanol bontás, reformálása és parciális oxidációja során Agilent Technologie 6890N típusú gázkromatográfval végeztük. A lángionizációs (FID) és hővezetőképességi (TCD) detektorok közé metanizátort helyeztünk, a szén-dioxid és a szén-monoxid érzékenyebb detektálása miatt. A metanizátor egy Ni tartalmú katalizátor, ami hidrogén jelenlétében a szén-dioxidot és a szén-monoxidot metánná alakítja, így ezeket a termékeket is lángionizációs detektorral mértük. Az elválasztás 30 m hosszú, 0,53 mm belső átmérőjű és 40 µm filmvastagságú HP-PLOT Q kapilláris kolonnán történt. Vivőgázként nagy tisztaságú (99,996 %) argont alkalmaztunk. A gázkromatográf vezérlését és a kromatogrammok kiértékelését a ChemStation 1001 nevű programmal végeztük.

Az Au és Rh tartalmú nanostrukturált titanát hordozós katalizátorokon az etanol bontásának és a CO₂ hidrogénezésének termékeit egy Chrompack 9001 típusú gázkromatográfval azonosítottuk FID és TCD detektorok segítségével. Az elválasztásra Porapak Q kolonnát használtunk. A gázkromatográf vezérlését és a kromatogrammok kiértékelését a Mosaic nevű programmal végeztük.

A mérések során kapott mennyiségi és minőségi adatok alapján kiszámítottuk a termékek szelektivitását, képződési sebességüket, valamint a konverziókat. Az így kapott eredményekből Origin szoftver segítségével készítettük ábrákat.

A **szelektivitást (S)** az etanol átalakításának reakcióiban az alábbi egyenletekkel definiáltuk:

$$S_i = \frac{x_i n_i}{\sum_j x_j n_j} \cdot 100 \quad S_{H_2} = \frac{2x_{H_2}}{\sum_j x_j n_j} \cdot 100$$

ahol

x_i a termékként kapott vegyület móltörtje

x_{H_2} a termékként kapott H tartalmú vegyületek móltörtje

n_j a szénatomok száma az adott molekulában, valamint a hidrogén atomok száma a hidrogén tartalmú termékekben

A konverziót és a széntartalmú anyagok szelektivitását a szénatomszámmra vonatkoztattuk. A hidrogén szelektivitásánál az összes hidrogéntartalmú termék hidrogén tartalmát vettük figyelembe.

Fontos megemlíteni, hogy a reakciók során minden esetben mutattunk ki vizet, de mennyiségét a detektálás pontatlansága miatt nem tüntettük fel.

4.2.2 Hőmérséklet programozott vizsgálatok

Az hőmérséklet programozott deszorpciós (TPD) és hőmérséklet programozott oxidációs (TPO) vizsgálatokhoz egy Netzsch STA 409 PC mikromérleget és ahhoz kapcsolt Balzers QMS 200 tömegspektrométert használtunk. A mikromérleg kamrájában a kísérleti részben már említett módon kezeltük elő a katalizátorokat, majd hélium áramban szobahőmérsékletre hűtöttük. Az adszorpciót követően 15 percig tiszta héliummal öblítettük. A katalizátor felületén megkötődött etanol mennyiségét a súlyváltozásból számítottuk ki. A mintákat ezután az alkalmazott módszernek megfelelően TPD esetén 40 ml/perces hélium áramban, TPO esetében 20 ml/perces oxigén áramban, valamint szobahőmérsékletű vizen átbuborékolgatott 20 ml/perces hélium áramban 20 K/perc sebességgel szobahőmérsékletről 900 K-ig fűtöttük, közben a deszorbeálódott termékeket tömegspektrométerrel követtük.

4.2.3 A katalizátor felületét vizsgáló módszerek

4.2.3.1 Infravörös spektroszkópia (IR) vizsgálatok

A katalizátor felületén kialakuló felületi formák infravörös spektroszkópiás vizsgálatához a katalizátorokból tablettát készítettünk, amelyet egy ultravákuum IR cellába helyeztünk (alapnyomás: $1,33 \cdot 10^{-5}$ Pa), majd az etanol adszorbeáltatása előtt a katalitikus méréseknél ismertetett előkezelést alkalmaztuk. A felületen kialakuló formák stabilitásának vizsgálatához a mintát meghatározott hőmérsékletre fűtöttük, majd 1 perc után szobahőmérsékletre hűtöttük és felvettük a spektrumot. Az IR mérésekhez Genesis (Mattson) FTIR spektrométert használtunk, melynek felbontása $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$. Az előkezelt minta spektrumát (háttér-spektrum) és az aktuális gáz spektrumot minden esetben levontuk a gáz jelenlétében felvett spektrumból. Az IR cella gázfázisát tömegspektrométerrel (Balzers QMS 200) analizáltuk. Az IR spektrumok, illetve a tömegspektrometriás analízisek eredményeinek ábrázolását az Origin szoftver segítségével készítettük el.

A katalitikus reakció közben a felületen létrejövő felületi formák analíziséhez egy BaF₂ ablakkal felszerelt Spectra Tech gyártmányú diffúz reflexiós infravörös cellával (DRIFTS) ellátott BioRad FTS-135 típusú FTIR spektrométert használtunk. A spektrumokat 4 cm^{-1} felbontással rögzítettük. A minták előkezelését és a reakció kivitelezését minden esetben a katalitikus reakcióknál alkalmazott körülményekkel megegyezően, az áramlásos rendszerrel alkalmazott hőmérsékleteken és térsébség mellett végeztük.

4.2.3.2 A felületi szén meghatározása

A katalitikus reakció során, a katalizátor felületén felhalmozódott széntartalmú lerakódás mennyiségének és reaktivitásának meghatározásához hőmérséklet programozott redukciót (TPR) alkalmaztunk. A pontosabb összehasonlítás érdekében minden esetben 2 órás reakció után inert gáz áramban (argon) 373 K-re hűtöttük a reaktort, majd 40 ml/perc hidrogén áramban 5 K/perc sebességgel 1173 K-ig fűtöttük a katalizátort. A redukció során kapott termékek detektálása gázkromatográffal történt.

4.2.3.3 XPS mérések

A röntgen fotoelektron spektroszkópia (XPS) során a spektrumokat egy SPECS gyártmányú röntgen fotoelektron spektrométerrel végezték, ami Phoibos 150 MCD9

típusú hemiszférikus analizátorral (HSA) volt felszerelve. Röntgenforrásként a Mg K_{α} sugárzást ($E=1253,6$ eV) alkalmaztak. A spektrumok felvételéhez a SpecsLab 2.25.31-t, kiértékeléshez a CasaXPS 2.3.12 és Origin 7.5-ös szoftvereket használták.

A készülék analízis kamrájához kapcsolódik egy nagynyomású katalízis kamra, amelyben a mintákat áramló gázban kezelni lehet szobahőmérséklettől 873 K-ig. A minták oxidációja és redukciója a katalitikus vizsgálatok esetében alkalmazott körülményekkel azonos volt. Az etanol adszorpciója szobahőmérsékleten történt.

4.2.3.4 LEIS mérések

A LEIS (low energy ion scattering spectroscopy) kis energiájú ionszórásos spektroszkópia módszer lényege, hogy a vizsgálandó felületet ismert energiájú nemesgáz ionokkal bombázzuk, majd a felületről visszaszóródó ionok kinetikus energiájából meghatározhatjuk a vizsgált felületen található atomok tömegét. A módszerrel csak a legfelső atomréteg azonosítható, mert a mélyebb rétegekből kilépő nemesgáz ionok semlegesítődnek. A LEIS mérésekkel, tehát a legfelső réteget alkotó atomok minőségéről kapunk információt. Esetemben ezek a mérések az XPS mérésekkel egybekötve készültek, He^{2+} ionokat alkalmaztak a bombázáshoz.

4.2.3.5 A hordozók és a katalizátorok BET felületének valamint a katalizátorok diszperzitásának meghatározása

A hordozók és a katalizátorok BET felületének valamint a katalizátorok diszperzitásának meghatározásához BELCAT A készüléket használtunk. A BET felületeket 77 K-en N_2 adszorpcióval, a katalizátorok diszperzitását 323 K-en H_2 adszorpcióval mértük meg, a fent említett előkezelést követően.

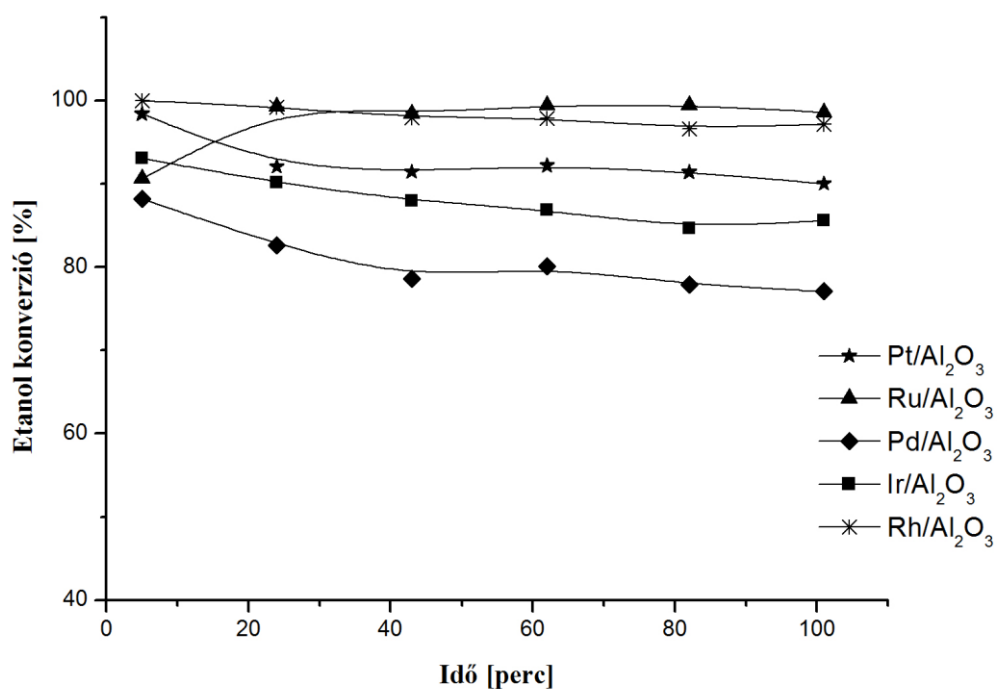
„Felfedezni valamit annyit tesz, mint látni,
amit mindenki lát, és közben arra gondolni,
amire még senki.”
Szent-Györgyi Albert

5. Eredmények

5.1 A különböző hordozós Rh katalizátorok katalitikus vizsgálata

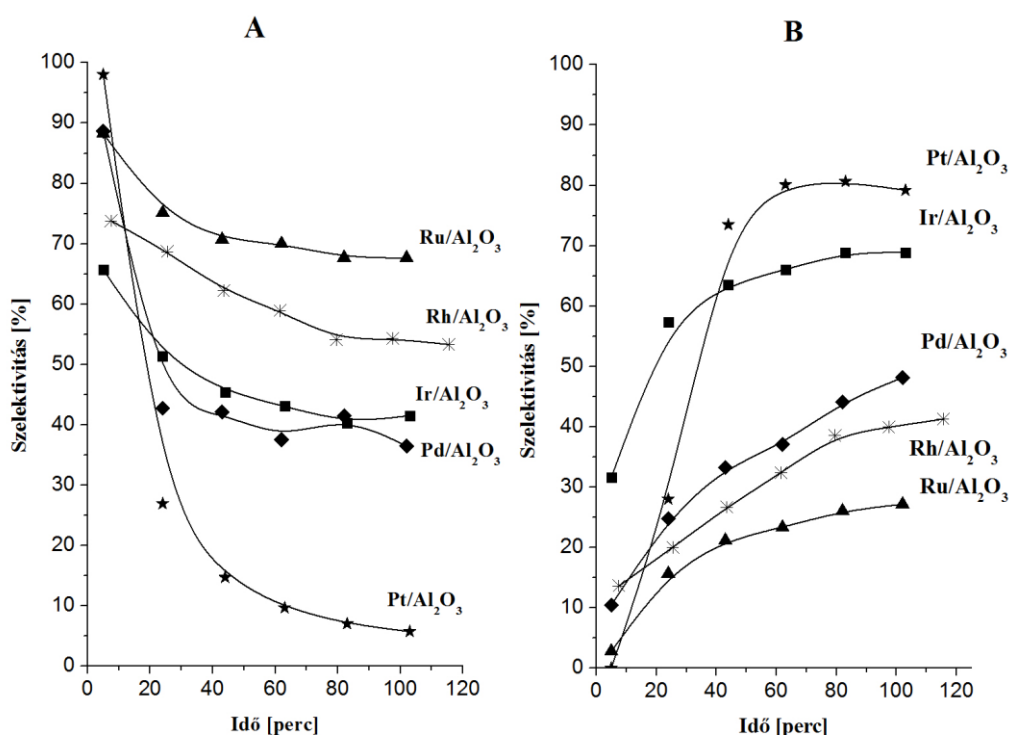
5.1.1 Az etanol reformálása különböző Al_2O_3 hordozós nemesfémeken

Egy összehasonlító vizsgálat keretében megállapítottuk, hogy az etanol konverziója az etanol reformálása során (az etanol és a víz 1/3 mól arány) 723 K-en Al_2O_3 hordozós nemesfém katalizátorokon időben kis mértékben csökkent, de minden esetben 80 % feletti érték volt (1. ábra). A legkisebb mértékű változást a $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -nál, a legnagyobbat pedig a $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -nál kaptunk. $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ esetében a konverzió kismértékű növekedését láttuk.



1. ábra Az etanol konverziója az etanol reformálása során 723 K-en Al_2O_3 hordozós nemesfém katalizátorokon

A reakcióban termékként H_2 és CO_2 mellett még etilént, CO-ot, metánt és acetaldehidet mutattunk ki. A hidrogén szelektivitása időben minden esetben csökkent, míg az etilén mennyisége növekedett (2. ábra). A hidrogénszelektivitás változásának mértéke a $Ru > Rh > Ir > Pd > Pt$ sorrendben csökkent. Ezzel párhuzamosan a képződött etilén szelektivitása nőtt. A hordozós nemesfém katalizátoroknál látható nagymértékű szelektivitás csökkenés egy olyan felületi forma jelenlétére utal, amely meggátolja a hidrogénképződést. A legkisebb mértékű etanol konverzió és hidrogén szelektivitás csökkenést a Ru és a Rh tartalmú katalizátorok esetében figyeltük meg. Ezek a nemesfémek tehát várhatóan használhatóak a bioetanolból hidrogén előállítására. Ezért választottuk a doktori értekezés témájának a különböző oxidhordozós Rh katalizátorokon az etanol katalitikus átalakítását.



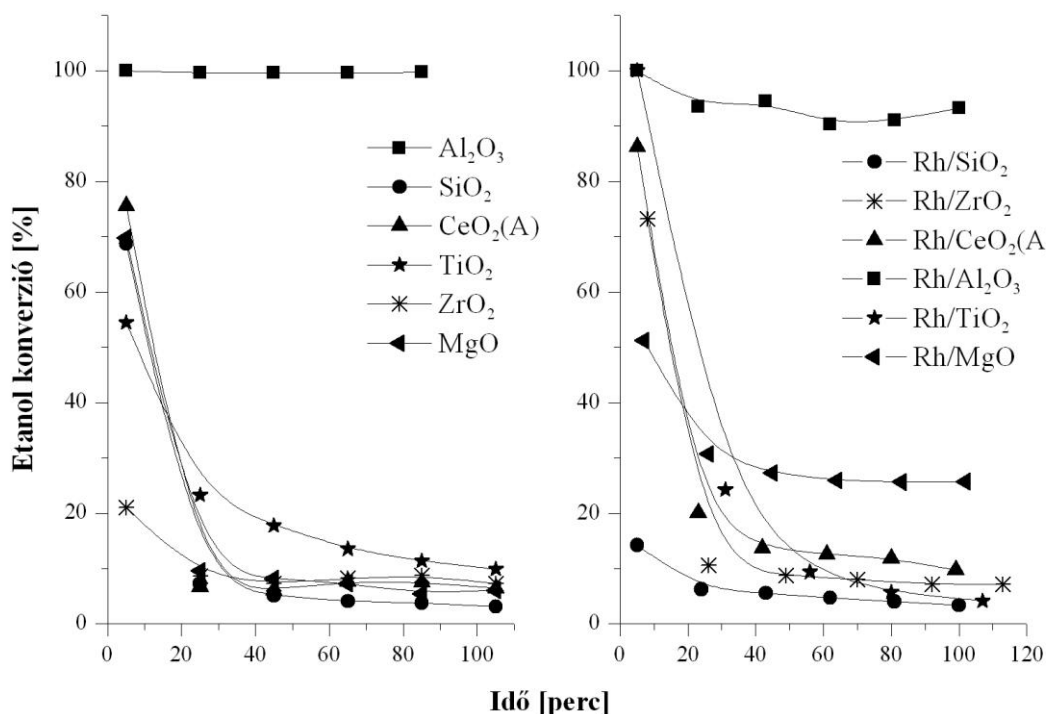
2. ábra Hidrogén (A) és az etilén (B) szelektivitása az etanol reformálása során 723 K-en Al_2O_3 hordozós nemesfémeken [76]

5.1.2 Az etanol katalitikus bontásának vizsgálata

Az etanol katalitikus átalakításai közül először a bontását vizsgáltuk különböző hordozókra felvitt Rh katalizátorokon, 723 K-en. Az etanol betáplálási sebessége 0,3 ml/óra volt, az argon vivőgázzal együtt 80 ml/perces áramlási sebességet használtunk.

A 3. ábrán az etanol konverziójának változását mutatjuk be az oxidhordozókon és a Rh tartalmú katalizátorokon. A tiszta Al_2O_3 hordozó esetében a vizsgálat ideje alatt 100 %-os konverziót mértünk. A többi esetben a kezdeti magasabb konverziók idővel jelentősen csökkentek. Az állandó aktivitású szakasz elérése után 10 % körüli értékeket kaptunk.

A Rh tartalmú mintáknál az etanol konverziója és időbeni változása hasonló volt a hordozókon kapott eredményekhez. Az 1% Rh/ Al_2O_3 esetében közel 100 %-os konverziót értünk el, míg a többi katalizátornál az állandó aktivitás elérése után 30 % alatti értékeket detektáltunk.



3. ábra Az etanol konverziója 723 K-en az etanol bontása során a hordozókon és a hordozós Rh katalizátorokon

Az etanol bontásakor a tiszta hordozókon és a Rh tartalmú katalizátorokon is két fő terméket azonosítottunk, acetaldehidet és etilént. Kisebb mennyiségben keletkezett még metán, szén-dioxid, szén-monoxid, etán és hidrogén is. A hordozókon keletkezett acetaldehid és etilén szelektivitásait a reakció 5. és 100. percében a 3. táblázatban foglaltuk össze.

	<i>Acetaldehid szelektivitás [%]</i>		<i>Etilén szelektivitás [%]</i>	
	<i>5. perc</i>	<i>100. perc</i>	<i>5. perc</i>	<i>100. perc</i>
Al ₂ O ₃	0	0	97	99
CeO ₂ (A)	19	22	63	66
ZrO ₂	27	20	71	79
SiO ₂	95	93	5	7
TiO ₂	66	61	18	25
MgO	23	77	47	18

3. táblázat Az etanol bontás során 723 K-en keletkezett acetaldehid és etilén szelektivitása a különböző hordozókon

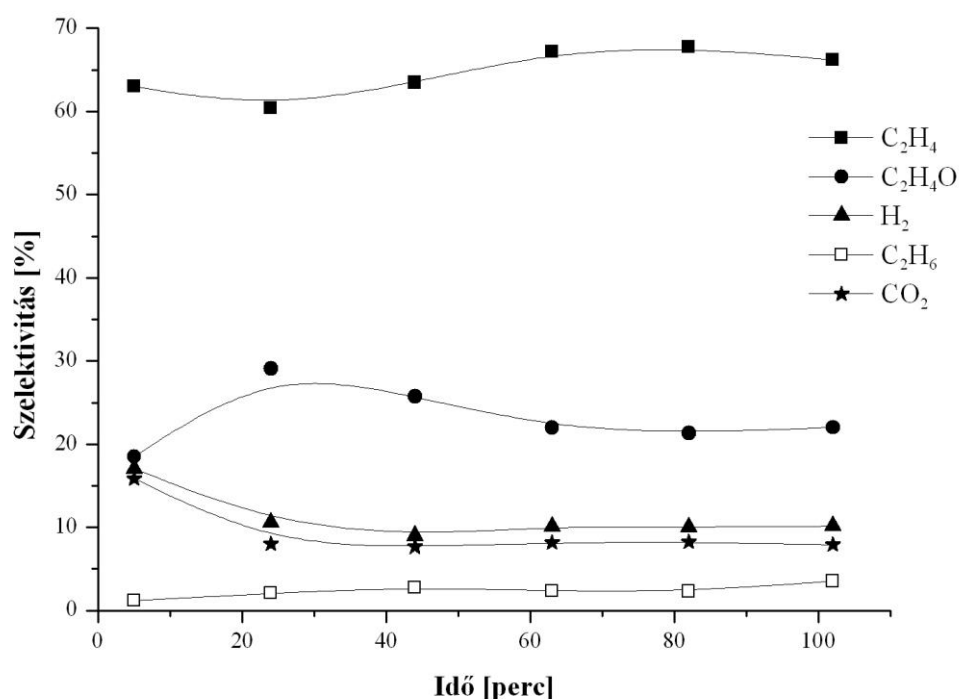
Az Al₂O₃-on gyakorlatilag csak etilént kaptunk, míg a CeO₂(A) és ZrO₂-on a magas etilén szelektivitás mellett az acetaldehid is megjelent. A SiO₂, MgO és TiO₂ hordozókon főként acetaldehidet találtunk a termékek között. Ezeket az eredményeket korábbi vizsgálatok is alátámasztották [21, 77-78].

A legnagyobb szelektivitással képződött termékek alapján elmondhatjuk, hogy a hordozók esetében az etanol dehidrogéneződése (4) és oxidatív dehidrogéneződése (18) valamint a dehidratációja (5) ment végbe.



Ahol etilén volt a fő termék, ott az etanol dehidratációja a jellemző folyamat. Az irodalomból igazán jól ismert [7], hogy a savas karakterű Al₂O₃-on a Lewis-savas centrumokon elsősorban az etanol dehidratációja a jellemző folyamat. A ZrO₂ és CeO₂(A) hordozók esetében mindkét jellemző terméket azonosítottuk, azonban a dehidratáció jellemzőbb volt, hiszen magas volt az etilén szelektivitása. A redukált, oxigén hiányos CeO₂-nál a Ce⁴⁺, Lewis-savas centrumnak tekinthető [41], ahol könnyen lejátszódik az etanol dehidratációja. Ahol azonban az acetaldehid volt a fő termék, ott inkább az etanol oxidatív dehidrogéneződése volt a meghatározó [17], amint azt a MgO-nál a TiO₂ és a SiO₂ esetében láthattuk, hiszen a termékek között nem tudtunk jelentős mennyiségű hidrogént kimutatni. A 4. ábrán a CeO₂(A) hordozó esetében mutatjuk be a termékek szelektivitásának alakulását az idő függvényében. A magas, 60% feletti etilén szelektivitás mellett az acetaldehid szelektivitása 20% körüli érték volt. A termékek

között detektáltunk hidrogént (10%) valamint CO₂-ot (8%). Kisebb mennyiségű etán képződést az etilén hidrogénezésével magyarázhatjuk. A többi oxidnál is az etilén és az acetaldehid szelektivitása a reakcióidővel csak kismértékben változott. A MgO esetében a reakció első perceiben még az etilén, majd 20 perc után az acetaldehid a fő termék. A reakció további részében a termékek szelektivitása közel állandó volt. El-Molla és csoportja az izopropil alkohol bontásában vizsgálta a MgO-ot. Szerintük a szilárd katalizátoroknál a bázicitás domináns a termékösszetétel alakulásában [79]. A savas és bázikus centrumok aránya a reakció során változik, ezáltal változik a reakció során a termékösszetétel is.



4. ábra A keletkezett termékek szelektivitása 723 K-en az etanol bontása során CeO₂(A) hordozó esetében

A hordozós Rh katalizátorokon az etanol bontása során továbbra is a hordozókon jellemző acetaldehid és az etilén maradt a fő termék. Az etanol bontása során kapott termékek szelektivitás értékeit a reakció 100. percében a 4. táblázatban foglaltuk össze.

A fém jelenlétében a hordozókon nem, vagy csak kis mennyiségben megjelenő metán, etán, hidrogén, szén-monoxid és szén-dioxid mennyisége nőtt. Az eredményekből látható, hogy egyes esetekben továbbra is a hordozón végbemenő folyamatok voltak a meghatározóak.

	<i>Szelektivitás [%]</i>							<i>Y [%]</i>
	<i>CH₄</i>	<i>C₂H₄</i>	<i>C₂H₆</i>	<i>C₂H₄O</i>	<i>H₂</i>	<i>CO</i>	<i>CO₂</i>	<i>H₂</i>
Rh/Al ₂ O ₃	0,6	84,1	0,8	3,8	14,4	10,1	0,6	13,8
Rh/CeO ₂ (A)	0,2	2,5	0,5	88,8	18	5,1	2,9	2,2
Rh/ZrO ₂	0,1	54,7	0,1	41,7	7,6	2,3	1	0,6
Rh/SiO ₂	0	62,6	1,3	34,6	5,4	1,2	0,3	0,1
Rh/TiO ₂	0	4,8	1,1	91,6	14,9	1,9	0,5	0,3
Rh/MgO	0	26,9	0,3	71,5	10,3	0,9	0,3	3,1

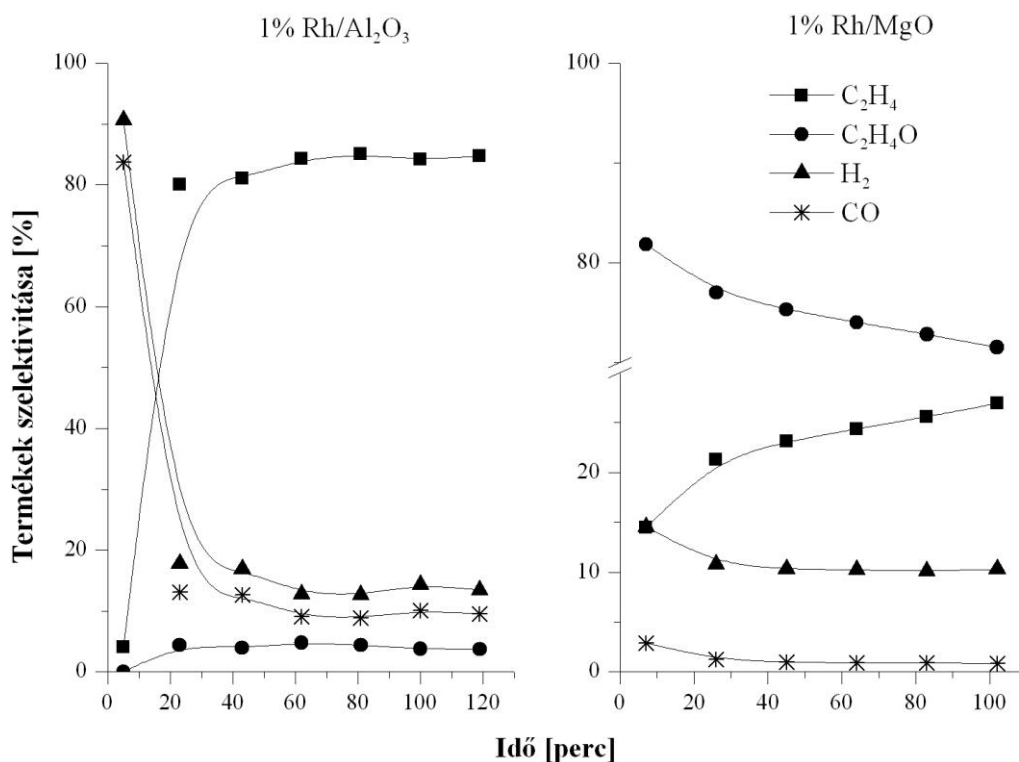
4. táblázat Az etanol bontása során 723 K-en a termékek szelektivitás értékei a reakció 100. percében hordozós Rh katalizátorokon

A Rh/Al₂O₃-nál (5. ábra) a tiszta hordozókhöz hasonlóan az etanol dehidratációjának következtében a legnagyobb mennyiségben etilén keletkezett. Rh/TiO₂-nál is a tiszta hordozónál jellemző oxidatív dehidrogénezésből származó acetaldehid volt a fő termék. Rh/ZrO₂-nál az acetaldehid szelektivitása nőtt, míg az etilén szelektivitása csökkent a tiszta hordozókon kapott értékekhez képest. Rh/SiO₂ esetében kevesebb acetaldehidet és több etilént detektáltunk, mint a tiszta hordozón. Ebben az esetben is elsősorban az etanol oxidatív dehidrogénezéséből származott az acetaldehid, mert kevés hidrogént azonosítottunk a termékek között. A Rh/MgO-nál (5. ábra) nem tapasztaltuk a dehidrogénezés és a dehidratáció időbeni változását, mint a tiszta hordozónál. Az oxidatív dehidrogénezés volt a jellemző folyamat. Igazán nagy változást a Rh/CeO₂(A)-nál kaptunk. Tiszta hordozón 60 % körüli etilén és 20 % körüli acetaldehid szelektivitásokat mértünk, a Rh jelenlétében azonban majdnem 90 %-ra nőtt az acetaldehid és 2,5 %-ra csökkent az etilén szelektivitása, emellett a többi hordozós katalizátorhoz képest ezen a katalizátoron képződött a legtöbb hidrogén. A Rh/MgO és a Rh/CeO₂(A) katalizátorokon is az etilén bomlása gyorsabban játszódott le, mint a tiszta hordozón [15]. Azonban a H₂ mennyisége a sztöchiometriai mennyiségnél kevesebb, tehát az oxidatív folyamat volt a jellemző. Ezeken az oxidhordozókon az etanol oxidatív dehidrogénezése az irodalomban már ismertetett folyamat [80].

A különböző hordozós Rh katalizátorokon a keletkezett hidrogén szelektivitása az etanol bontása során Rh/CeO₂(A) > Rh/TiO₂ > Rh/Al₂O₃ > Rh/MgO > Rh/ZrO₂ > Rh/SiO₂ sorrendben csökkent. Az etilén szelektivitása ezzel a sorrenddel megegyezően a Rh/Al₂O₃ kivételével nőtt. Ebből arra következtethetünk, hogy a katalizátor felületén kialakul egy olyan felületi forma, amely a hidrogénképződést gátolja. A tiszta

hordozókon bemutatott eredményeknél láthattuk, hogy az Al_2O_3 dehidratáló tulajdonsága miatt szinte csak etilén volt az etanol bontás terméke. Valószínűleg a hordozón lejátszódó folyamatok jelentősen befolyásolják az etilén képződés szelektivitását. Ha azonban a képződő hidrogén kitermelését vesszük figyelembe, az előbb említett sorrend változik. A kitermelés (Yield) százalékban fejezi ki, hogy az adott termék képződött mennyisége hányad része az elméletileg előállítható mennyiségnek. A különböző hordozós Rh katalizátorokon (4. táblázat) a keletkezett hidrogén kitermelése az etanol bontása során

$\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Rh}/\text{MgO} > \text{Rh}/\text{CeO}_2(\text{A}) > \text{Rh}/\text{ZrO}_2 > \text{Rh}/\text{TiO}_2 > \text{Rh}/\text{SiO}_2$ sorrendben csökkent.

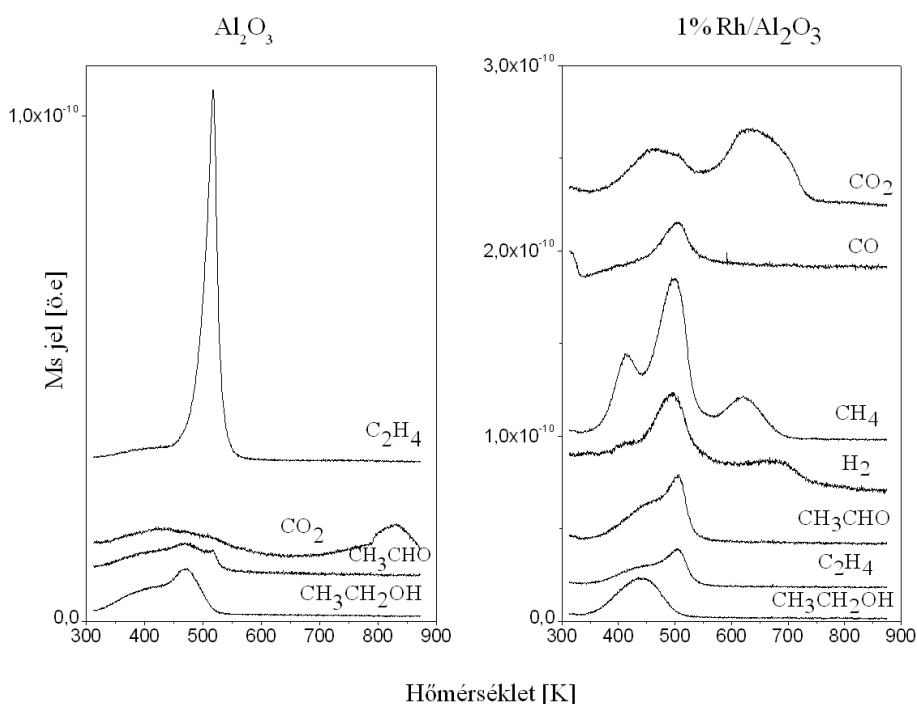


5. ábra Az 1% $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ és a 1% Rh/MgO katalizátorokon az etanol bontása során, 723 K-en keletkezett termékek szelektivitása

5.1.3 Az etanol hőmérséklet programozott deszorpciója

Az oxidhordozós Rh katalizátorokon és a tiszta hordozókon szobahőmérsékletű etanol adszorpciót követően hőmérséklet programozott deszorpció méréseket végeztünk. A tiszta hordozókon kb. 5,4-12 mg/g etanol és a fémtartalmú katalizátorokon kb. 20-40 mg/g etanol adszorbeálódott.

A mérések eredményeit jellemző példákon keresztül mutatjuk be, de minden esetben ismertetjük az eredményeket. A szobahőmérsékletű etanol adszorpciója után az Al_2O_3 felületéről elsősorban etilén deszorbeálódott (6. ábra) (TPD), de kis mennyiségben acetaldehidet, CO_2 -ot és CH_4 -t is detektáltunk. Az etilén deszorpció csúcsa keskeny ($T_{\text{max}}=516$ K. 420-550 K között az etanol deszorpciója is megtörtént a felületről. Amikor a Rh tartalmú Al_2O_3 hordozós katalizátorra adszorbeáltattunk etanolt a legnagyobb mennyiségben metán, CO_2 és acetaldehid jelent meg a gáztérben (6. ábra). Jóval kisebb mennyiségben etilén, CO és H_2 is kimutatható volt 600 K alatt. Nagyon kis mennyiségben dietil-étert, benzolt, krotonaldehidet és etil-acetátot is detektáltunk.



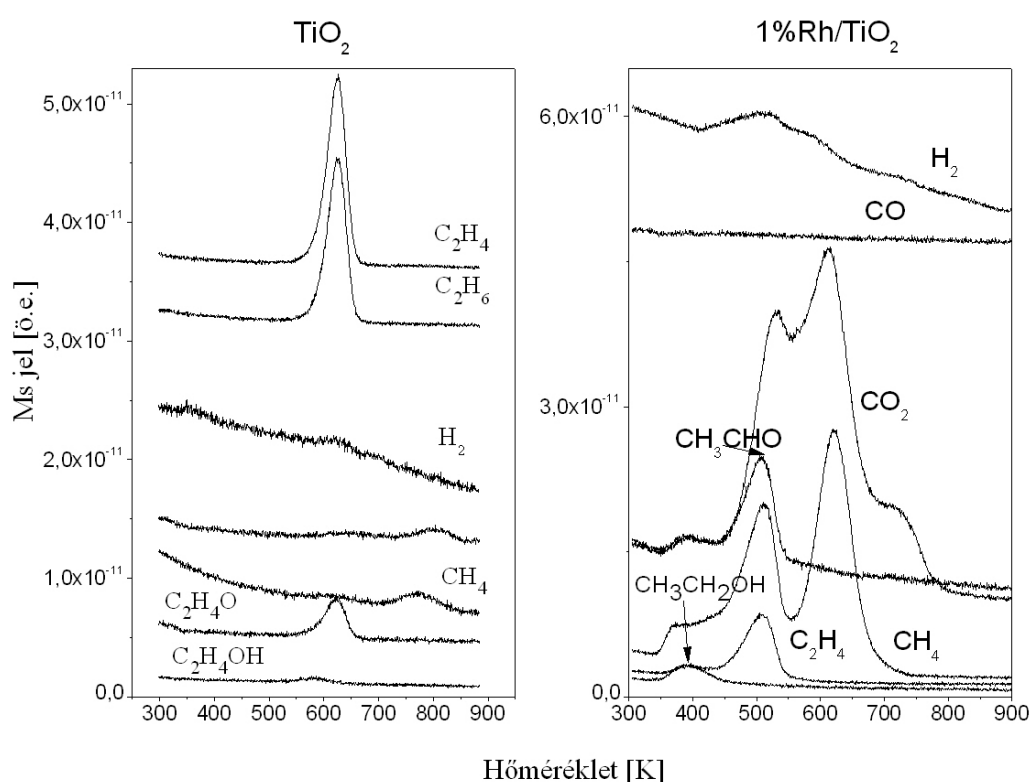
6. ábra Al_2O_3 -on és $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -on adszorbeált etanol hőmérsékletprogramozott deszorpciója (TPD)

A Rh-ot is tartalmazó katalizátorról (6. ábra) 600 K felett is deszorbeálódott CO_2 , metán és hidrogén is. Ez arra utal, hogy az etanol adszorpciója során Rh jelenlétében egy olyan nagy stabilitású felületi forma alakult ki, amely ebben a hőmérséklet tartományban bomlott el. Az adszorbeált CO és a karbonátok bomlásából származó CO_2 deszorpciója az Al_2O_3 felületéről alacsonyabb hőmérsékleten játszódott le [20].

Az SiO_2 felületén adszorbeáltatott etanol hőmérséklet programozott deszorpciójakor (TPD) 330 K és 600 K közötti hőmérséklet tartományban megtörtént a felületen megkötődött anyagok deszorpciója, minden esetben 420 K-nél találtuk a maximumokat.

Legnagyobb mennyiségben CO_2 és acetaldehid jelent meg a gáztérben. A metán és az etilén mennyisége közel azonos volt.

A Rh/SiO₂-on adszorbeált etanol felfűtése során 350-520 K között jelentek meg a termékek a gázfázisban, a deszorpció hőmérsékletének maximuma minden esetben közel azonos, 400 K volt. Legnagyobb mennyiségben etanolt detektáltuk, de a CO_2 és az acetaldehid is nagy mennyiségben jelent meg. Az előzőekben a Rh/Al₂O₃-on bemutatott eredményekkel ellentétben, itt csak kis mennyiségű CO_2 -ot mutattunk ki 650 K-en, valamint a deszorbeálódott etanol mennyisége is kevesebb volt a Rh/Al₂O₃ mintához képest.



7. ábra A TiO₂-on és a Rh/TiO₂-on adszorbeált etanol hőmérsékletprogramozott deszorpciója (TPD)

Összhangban a csoportban végzett korábbi mérésekkel [43] a TiO₂-ra adszorbeált etanol hőmérséklet programozott deszorpciójakor (7. ábra) a legnagyobb mennyiségben 550 K és 700 K közötti hőmérséklet tartományban etilén és etán jelent meg a gázfázisban ($T_{\text{max}}=620$ K). Ugyanebben a tartományban acetaldehidet is azonosítottunk a gáztérben. A Rh/TiO₂-nál a TPD mérések során (7. ábra) a gáztérben CO_2 -t, metánt, etilént, acetaldehidet, etanolt és hidrogént azonosítottunk. 400 K-en az

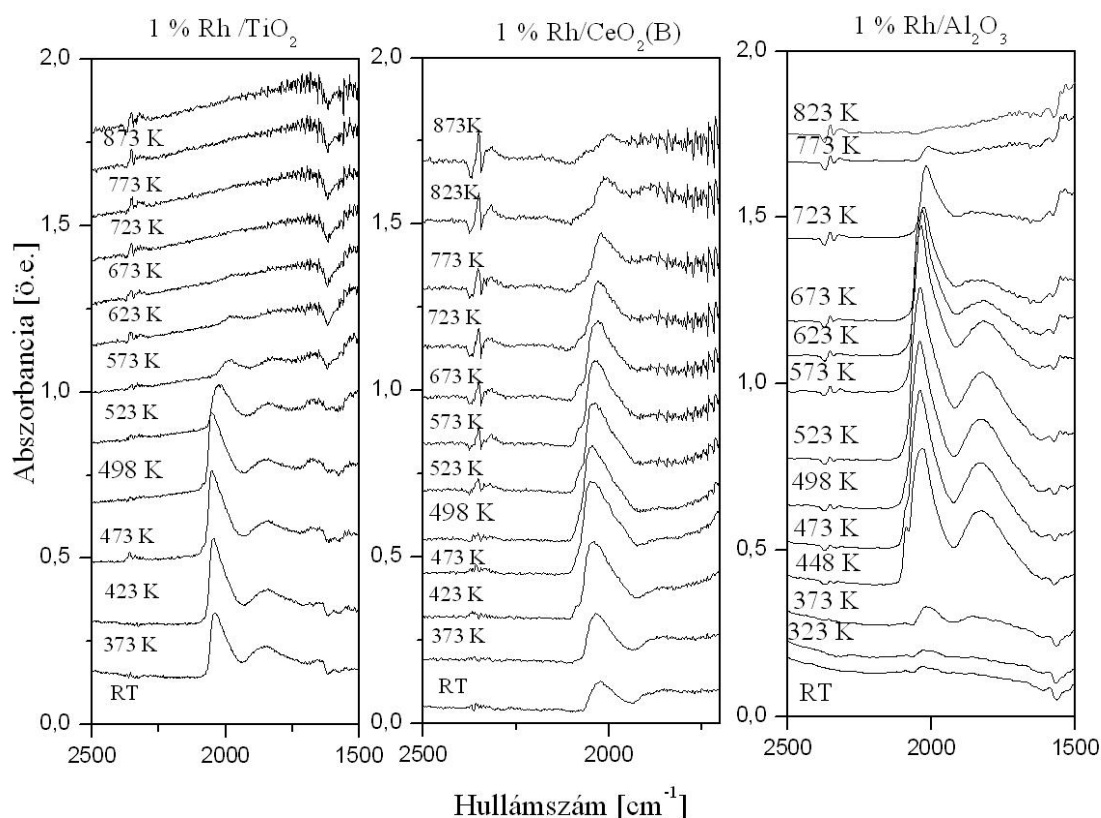
etanol mellett acetaldehid és metán is távozott a felületről. 500 K-en az acetaldehid, a metán, a szén-dioxid és az etilén együttesen deszorbeálódott, valamint kis mennyiségben a hidrogén is megjelent. 640 K-en metánt és CO₂-ot azonosítottunk a gáztérben. Ebben az esetben is elmondhatjuk, hogy a felületen jelen volt egy felületi forma, amely 600 K felett metánra és szén-dioxidra bomlott. A Rh/Al₂O₃-nál kapottakkal ellentétben itt nagyobb a metán mennyisége, viszont nem deszorbeálódott hidrogén.

CeO₂(A) estében a szobahőmérsékletű etanol adszorpciót követő felfűtés során az etanol deszorpciója mellett (T_{max}=430 K), kis mennyiségű CO₂ jelent meg a gáztérben (T_{max}=774 K), valamint kevés hidrogént és metánt azonosítottunk. A Rh-ot is tartalmazó mintánál a TPD során az etanol deszorpciója alacsony hőmérsékleten megtörtént (T_{max}=420 K). Az etanol mellett ebben a hőmérséklet tartományban acetaldehid is távozott a felületről. Legnagyobb mennyiségben metánt mutattunk ki a gáztérben 400 K és 520 K között. A kis mennyiségű CO₂ deszorpciója két szakaszban történt (420 K, 650 K). Mind a tiszta hordozóról, mind a Rh-ot is tartalmazó mintáról kevés termék deszorbeálódott, de itt is kimutatható volt a 600 K feletti CO₂ deszorpció.

A CeO₂(B) hordozón adszorbeáltatott etanol tiszta héliumban történt felfűtése során az etanol deszorpciója a 350-600 K tartományban történt meg, ezzel párhuzamosan kis mennyiségű C₂H₄ és CO₂ is távozott a katalizátor felületéről. 580 K-en az acetaldehiddel együtt hidrogén is megjelent a gáztérben. 650 K felett szén-dioxid és metán deszorbeálódott, majd 750 K felett kis mennyiségű hidrogént is azonosítottunk. A Rh-ot is tartalmazó mintaTPD-je mérése a legnagyobb mennyiségben metán és szén-dioxid deszorpciót figyeltünk meg több lépcsőben. Alacsony hőmérsékleten megtörtént a kis mennyiségű etanol deszorpciója (400 K), amivel azonos hőmérsékleten acetaldehid, metán és CO₂ is megjelent a gáztérben. 450 K-en hidrogén távozott a felületről, ezzel együtt metán és CO₂ deszorpciót is tapasztaltunk. 650 K-en kis mennyiségű etilén és acetaldehid jelent meg a gáztérben, valamint ezen a hőmérsékleten még metán és szén-dioxid deszorpciót figyeltünk meg. Idriss korábbi megállapításával ellentétben [40] a gáztérben nem jelent meg a CO. Ez azt jelenti, hogy a felszíni CO, amely a DRIFT mérésekkel kimutatható volt (8. ábra), a cérium-dioxiddal való kölcsönhatása során CO₂-dá alakul.

A hőmérséklet programozott deszorpciós mérések közben készítettünk a különböző hordozós Rh katalizátoron infravörös spektrumokat (8. ábra). Az igazán érdekes 2500-1550 cm⁻¹ tartományt mutatjuk be, ahol a Rh-hoz kötődő CO-ra jellemző elnyeléseket

találjuk. Solymosi és munkatársai [81] Rh/Al₂O₃ katalizátoron végzett vizsgálataik során részletesen leírták a ródium felületén a CO adszorpciójakor kialakult felületi formákat. Különböző formákat azonosítottak: az iker szerkezetű Rh(CO)₂ 2101 és 2035 cm⁻¹, a lineáris szerkezetű Rh-CO 2060-2070 cm⁻¹, a híd szerkezetű Rh₂CO 1855-1870 cm⁻¹ valamint a 2040-2050 cm⁻¹ tartományban megjelenő csúcsot a Rh–karbonil-hidrid formához (H-Rh-CO) rendelték. A Rh-karbonil-hidrid forma kialakulásához a felületen hidrogénnek is jelen kell lennie. Az etanol szobahőmérsékletű adszorpcióját követően a Rh/TiO₂ és Rh/CeO₂(B) esetében már szobahőmérsékleten megjelent a H-Rh-CO -ra jellemző sáv (2035 cm⁻¹, 2022 cm⁻¹), a Rh/TiO₂ -nél a Rh-CO mellett a híd szerkezetű Rh₂-CO forma is felfedezhető. Ez azt bizonyítja, hogy ezeken a mintákon már szobahőmérsékleten megtörténik az etanol bomlása, amely az etoxi csoporton keresztül elsősorban a CO₂ irányában tolódik el.



8. ábra A hőmérséklet programozott deszorpció (TPD) közben felvett IR spektrumok a Rh/TiO₂, Rh/Al₂O₃ és a Rh/CeO₂(B) katalizátorokon

A megfigyelt sávok intenzitása 473 K-ig nőtt, majd csökkent. 623 K felett már nem láttunk elnyelési sávokat. A Rh/CeO₂(B)-nél a szobahőmérsékleten már jelen lévő lineáris Rh-CO (2035 cm⁻¹) intenzitása 673 K-ig nőtt, majd csökkent. A Rh/Al₂O₃

esetében 373 K után jelentek meg a CO-ra jellemző sávok. 448 K felett már a híd szerkezetű Rh₂-CO is jól látható volt. 623 K-ig nőtt ennek a sávnak az intenzitása, utána csökkent, majd 773 K felett eltűnt. A Rh/Al₂O₃ katalizátornál az etanol adszorpció során azonban a hordozó dehidratáló hatása jellemző és etilén keletkezik, majd a hőmérséklet emelkedésével megjelenik a CO₂ is a termékek között. A SiO₂ hordozó kivételével minden mintánál a TPD során találtunk magasabb, 600 K felett deszorbeálódó CO₂-ot. Ezeken a mintákon az IR felvételeken azonosítottunk az acetát csoportokra jellemző sávokat (1557 és 1427 cm⁻¹). Megállapíthatjuk, hogy a magas hőmérsékletű CO₂ deszorpció a felületi acetátok bomlásából származott.

5.1.4 Etanol víz reakció katalitikus vizsgálata hordozós Rh katalizátorokon

5.1.4.1 Etanol víz 1/3 mól arányú elegyének katalitikus vizsgálata

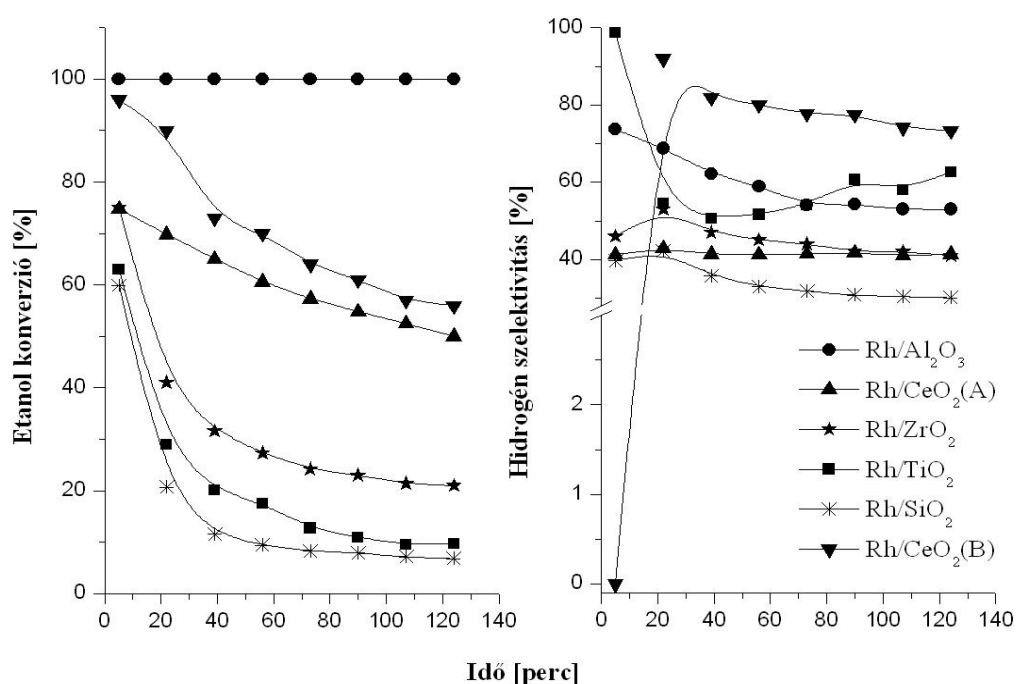
A tiszta hordozókon 723 K-en az etanol és a víz 1/3 mól arányú elegyének reakciója során a konverzióját és a keletkezett termékek szelektivitását a reakció 100. percében az 5. táblázatban mutatjuk be. Vizsgálatainkba bevontunk egy nagyobb BET felülettel rendelkező CeO₂(B) hordozót is.

	<i>K [%]</i>	<i>Szelektivitás [%]</i>							
		<i>CH₄</i>	<i>C₂H₄</i>	<i>C₂H₆</i>	<i>C₂H₄O</i>	<i>H₂</i>	<i>CO</i>	<i>CO₂</i>	<i>C₃H₆O</i>
Al ₂ O ₃	92	0,1	94,2	0,1	5,5	0,4	0,1	0	0
CeO ₂ (A)	14	1	14,5	0,4	62,9	0	1,6	3	6,4
ZrO ₂	8	0	46	0	52	8	0,2	1,8	0
SiO ₂	2	1	2,9	0	93,9	10	0	2	0
TiO ₂	16,4	0,2	30,3	14,6	53	5	1	0,9	0
CeO ₂ (B)	30,6	1,8	45	3	9,1	1	1	11,5	27,6

5. táblázat Az etanol és a víz 1/3 móarányú elegyének reakciója során 723 K-en kapott konverzió és szelektivitás értékek a reakció 100. percében a hordozókon

A tiszta hordozókon a konverzió hasonlóan alakul az etanol bontásának vizsgálatakor kapott eredményekhez. Az Al₂O₃-on továbbra is közel 100%-os etanol konverziót kaptunk. A többi minta esetében a konverzió csökkenését tapasztaltuk az etanol bontásánál kapott eredményekhez képest. Az Al₂O₃-on az alkohol vízvesztés közben etiléné alakult. A SiO₂-on a magas acetaldehid szelektivitás mellett a hordozók közül a legmagasabb hidrogén szelektivitást mértük (10%). A CeO₂(A)-on a víz

jelenlétében, nem az etilén képződés volt a jellemző, hanem nagyobb mennyiségű acetaldehidet detektáltunk. Mivel a termékek között hidrogént nem tudtunk kimutatni az acetaldehid keletkezést oxidatív dehidrogénezéssel képzelhetjük el [80]. Ezzel ellentétben a $\text{CeO}_2(\text{B})$ hordozón magasabb konverziót, és magas etilén szelektivitást tapasztaltunk, valamint egyéb mellékreakciók lejátszódásának következtében acetont is azonosítottunk a termékek között. Az aceton képződését Idriss és munkatársai [82] és Takanabe és csoportja [83] is az acetátok bimolekuláris ketonizációjával magyarázták.



9. ábra Az etanol és a víz 1/3 mól arányú elegyének 723 K-en lejátszódó reakciója során a különböző hordozós Rh katalizátorokon az etanol konverziója és a keletkezett hidrogén szelektivitásának időbeni változása

	<i>K</i> [%]	<i>Szelektivitás</i> [%]					<i>Y</i> [%]		
		<i>CH</i> ₄	<i>C</i> ₂ <i>H</i> ₄	<i>C</i> ₂ <i>H</i> ₆	<i>C</i> ₂ <i>H</i> ₄ <i>O</i>	<i>H</i> ₂	<i>CO</i>	<i>CO</i> ₂	<i>H</i> ₂
Rh/Al ₂ O ₃	98	5,7	40	2,6	3,7	53	41,2	6,8	51,9
Rh/CeO ₂ (A)	53	52	0,6	0,1	0,3	41	36	9,5	21,7
Rh/ZrO ₂	21,4	16,2	54,8	0,3	4,3	42	24	0	8,9
Rh/SiO ₂	8	0,6	11	0	60,6	31	17,5	10,2	2,5
Rh/TiO ₂	10	0,5	2,6	0,8	34,8	60	16,7	44,5	6
Rh/CeO ₂ (B)	59	1,6	0,2	0	17	73,5	19,1	61,8	43,4

6. táblázat Az etanol és a víz 1/3 móarányú elegyének reakciója során 723 K-en kapott konverzió és szelektivitás értékek a reakció 100. percében

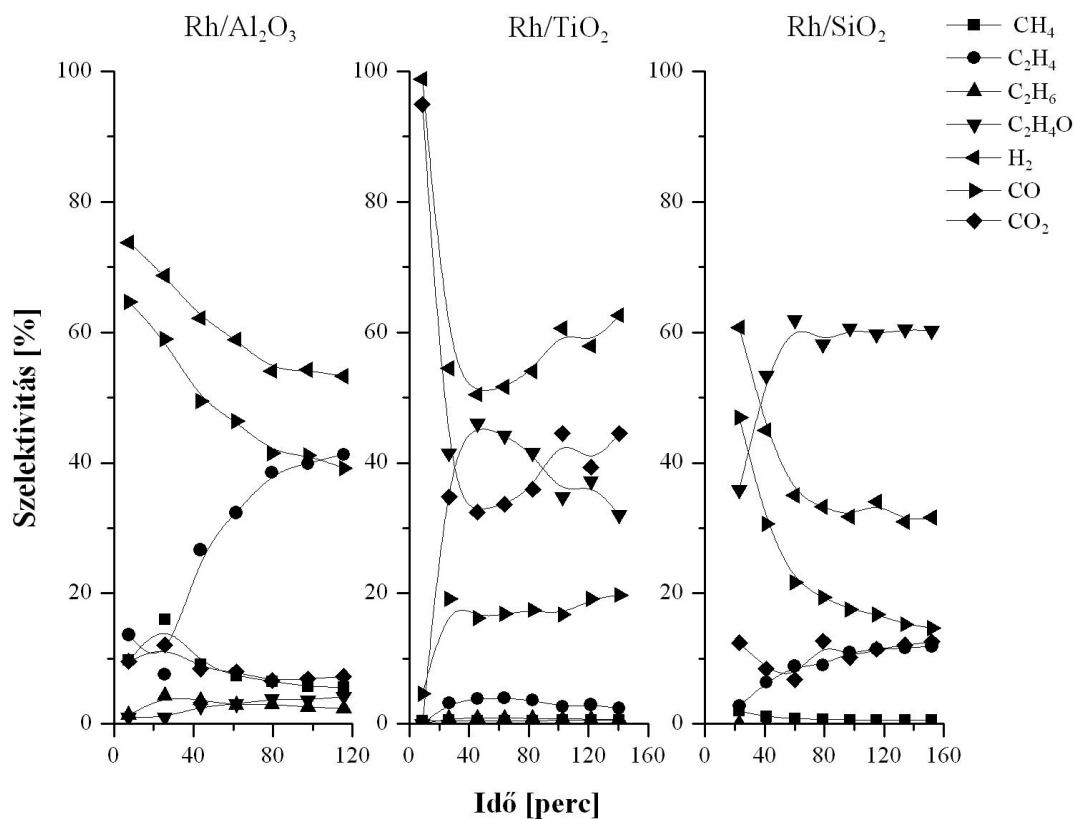
Amennyiben Rh-ot is tartalmazó katalizátorokat vizsgáltuk, alapvetően megváltozott a reakció termékösszetétele és legtöbb esetben az etanol konverziója is. A Rh/Al₂O₃-on a mérés időtartama alatt közel 100%-os etanol konverziót mértünk (9. ábra, 6. táblázat). A többi minta esetében a konverzió csökkenését tapasztaltuk, melynek mértékét a hordozó befolyásolta. A Rh/CeO₂(A) mintán a csökkenés nem olyan mértékű, mint a Rh/CeO₂(B), Rh/ZrO₂, Rh/TiO₂ és Rh/SiO₂-on.

Víz jelenlétében lényegesen megnőtt a termékek között a H₂ mennyisége, amelynek szelektivitása idővel a legtöbb katalizátoron csökkent. A csökkenés mértékét a hordozó anyagi minősége szintén befolyásolta (9. ábra, 6. táblázat). A katalitikus folyamatok 100. percében a hidrogén szelektivitása a

Rh/CeO₂(B)>Rh/TiO₂>Rh/Al₂O₃>Rh/ZrO₂≈Rh/CeO₂(A)>Rh/SiO₂

sorrendben csökkent. Azonban ha figyelembe vesszük a hidrogén kitermelést más sorrendet állíthatunk fel:

Rh/Al₂O₃>Rh/CeO₂(B)>Rh/CeO₂(A)>Rh/ZrO₂>Rh/TiO₂>Rh/SiO₂.

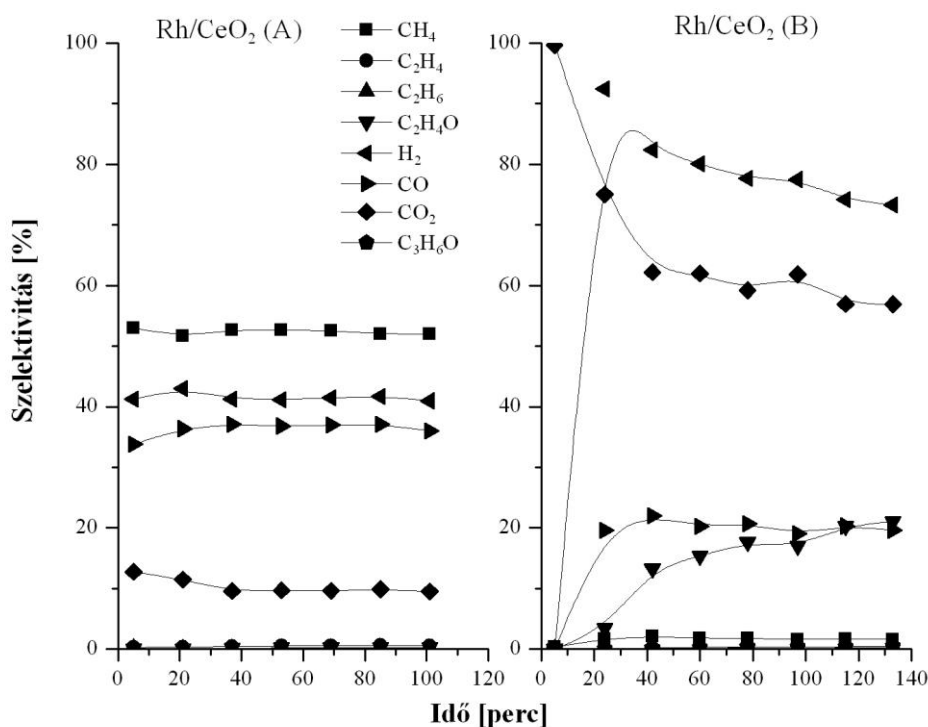


10. ábra Az etanol és a víz 1/3 mól arányú elegyének reakciója során képződött termékek szelektivitása 723 K-en különböző hordozós Rh katalizátorokon

Az 1% Rh/Al₂O₃-nál (10. ábra, 6. táblázat) a H₂ és a CO szelektivitásának csökkenésével egy időben az etilén szelektivitása nőtt. Valószínűleg a reakcióidő előrehaladtával a hidrogén képződéséért felelős helyek lemérgeződtek, ezért egyre jobban a hordozón lejátszódó dehidratáció volt a meghatározó folyamat. A termékek között kevés acetaldehidet detektáltunk, amelyből arra következtethetünk, hogy az aldehid bomlása gyorsabb folyamat, mint a keletkezése. Az 1% Rh/TiO₂ katalizátornál (10. ábra, 6. táblázat) a reakció kezdetén közel 100%-os H₂ és CO₂ szelektivitást mértünk, amelyek a reakcióidővel jelentősen csökkentek. A két termék időbeni változása nagyon hasonló, a 40. perc körül a szelektivitásoknak minimuma van. Ezzel egy időben a képződött acetaldehid mennyisége ellentétesen változott. Mindeközben az etanol konverziója a 40. percig jelentősen csökkent, majd a csökkenés kisebb mértékű lett. A reakcióidő előrehaladtával a katalizátor felülete megváltozott, amelyet tükröz a termékösszetétel változása és az etanol konverziójának változása is. Az acetaldehid bomlás a 40. perctől gyorsabb lett, mint a kialakulása. A 1% Rh/SiO₂-nál (10. ábra, 6. táblázat) a többi katalizátorhoz képest már kezdetben is alacsonyabb H₂ és CO szelektivitásokat kaptunk, de a reakcióidő növekedésével itt is megfigyelhető a csökkenés, amellyel párhuzamosan az acetaldehid mennyisége nőtt. Mivel a hidrogén mennyisége itt jelentősen kevesebb, mint az acetaldehidé, valószínűleg az oxidatív dehidrogéneződés a jellemzőbb folyamat, ahogyan a tiszta hordozónál is láttuk. A tiszta hordozón kapott termékösszetételeket összehasonlítva a Rh-ot tartalmazó katalizátorokon nyert eredményekkel ismételtén arra következtetünk, hogy a reakcióidő előrehaladtával egyre inkább a hordozón végbemenő folyamatok a meghatározóak, azaz a fémen lejátszódó folyamatok háttérbe szorulnak.

A különböző BET felületű CeO₂ hordozós Rh katalizátorok vizsgálata során (11. ábra, 6. táblázat) megállapítottuk, hogy a hordozó felülete jelentősen befolyásolja a keletkező termékek mennyiségét és összetételét. A Rh/CeO₂(A) esetében metánt detektáltunk a legnagyobb szelektivitással (50%). A többi hordozós Rh katalizátorokhoz képest alacsony, 40 % körüli hidrogén szelektivitást mértünk, valamint nem mutattunk ki acetaldehidet. A termékek szelektivitása időben állandó volt. Ez az eredmény megengedi azt a feltételezést, hogy az irodalomban is említett oxidatív dehidrogéneződés mellett [80] a hidrogén egy másodlagos folyamatban fogy és a reakció terméke a CH₄, azaz a keletkező CO és a CO₂ hidrogéneződik. A Rh/CeO₂(B)-nél a reakció első perceiben csak CO₂ keletkezett. A hidrogén szelektivitása az első percekot leszámítva, amikor csak nyomokban volt kimutatható, a többi hordozós Rh

katalizátorokon kapott eredmények közül a legmagasabb. Ez azt jelenti, hogy a reakció elején keletkező hidrogén feltételezhetően a nagy felületű CeO_2 -ot redukálja. A reakcióidő előrehaladtával a hidrogén és szén-dioxid szelektivitás csökkenését tapasztaltuk, valamint ezzel egy időben az acetaldehid mennyisége növekedett. A víz jelenlétében annak a felületi formának a stabilitása csökkent, amely a bontásnál is gátolta a H_2 képződését.



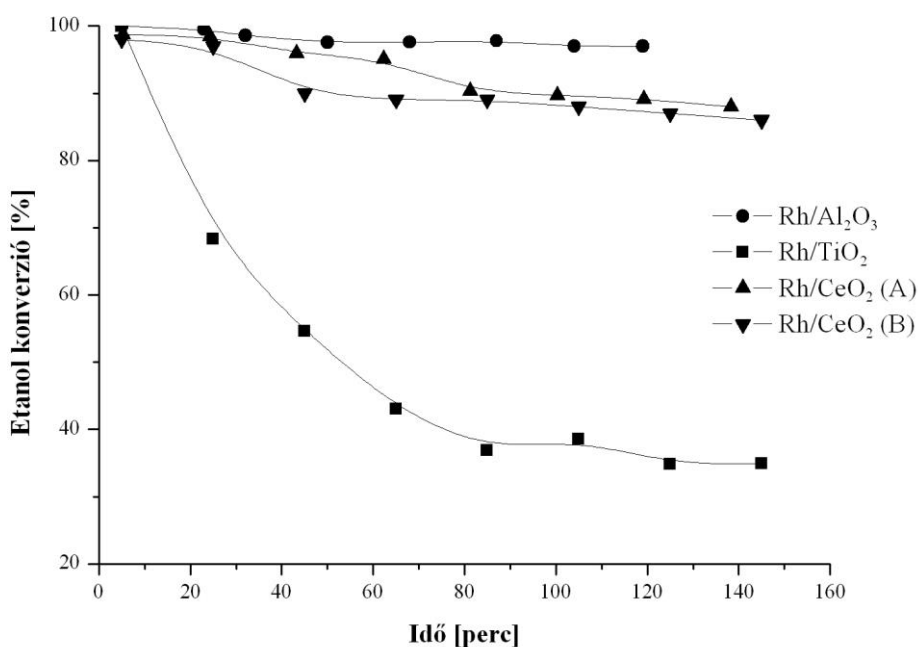
11. ábra Az etanol és a víz 1/3 mól arányú elegyének reakciója során képződött termékek szelektivitása 723 K-en különböző CeO_2 hordozós Rh katalizátorokon

5.1.4.2 Etanol víz 1/9 mól arányú elegyének katalitikus vizsgálata

A továbbiakban vizsgáltuk a reakcióelegy összetételének hatását az etanol konverziójára és a képződő termékek szelektivitására. Az etanol és a víz 1/9 mól arányú elegyének reakciójában 723 K-en a tiszta hordozók esetében továbbra is az Al_2O_3 -on kaptuk a legnagyobb etanol konverziót (7. táblázat). A többi oxid esetében sem a konverzióban, sem a termékek szelektivitásában nem kaptunk jelentős eltérést az 1/3 mól arányú elegy vizsgálata során kapott értékektől.

	<i>K [%]</i>	<i>Szelektivitás [%]</i>							
		<i>CH₄</i>	<i>C₂H₄</i>	<i>C₂H₆</i>	<i>C₂H₄O</i>	<i>H₂</i>	<i>CO</i>	<i>CO₂</i>	<i>C₃H₆O</i>
Al ₂ O ₃	86,6	0	91,4	0	8,4	1,3	0,1	18,3	0
CeO ₂ (A)	6,5	0,1	9	0	72,1	23,9	0,7	18,1	0
TiO ₂	18,4	0,03	30,6	14,85	53	4	0,5	1	0
CeO ₂ (B)	33,5	1,6	42,3	3,7	8,7	2	0,9	11,4	30,7

7. táblázat Az etanol és a víz 1/9 mól arányú elegyének reakciója során az oxid hordozókon 723 K-en kapott konverzió és szelektivitás értékek a reakció 100. percében



12. ábra Az etanol konverziója az etanol és a víz 1/9 mól arányú elegyének reakciója során 723 K-en a különböző hordozós Rh katalizátorokon

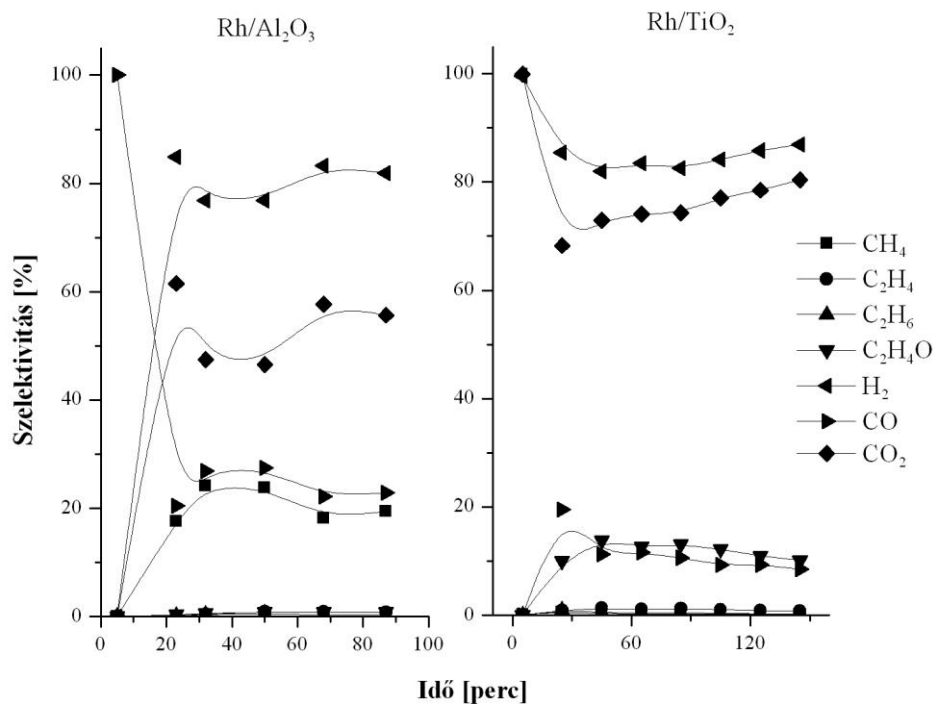
A Rh tartalmú hordozós katalizátorok esetében a Rh/Al₂O₃-on a mérés teljes időtartama alatt 100%-os etanol konverziót mértünk (12. ábra). Rh/TiO₂-nál a konverzió nagyobb mértékű, míg a Rh/CeO₂(A) és a Rh/CeO₂(B) esetében csak kisebb mértékű csökkenését tapasztaltuk. A reakcióelegyben a víz mennyiségének növelése jelentős hatással volt az etanol konverziója mellett a termékek szelektivitására is (8. táblázat). Minden katalizátor esetében magas hidrogén és CO₂ szelektivitásokat kaptunk, valamint nagyon kevés etilént detektáltunk. A hidrogén szelektivitás a

Rh/CeO₂(A)≈Rh/CeO₂(B)>Rh/TiO₂>Rh/Al₂O₃ sorrendben csökkent. Míg a hidrogén szelektivitásában nem látunk éles különbséget a katalizátorok között, addig a hidrogén kitermelésében (Y%) a Rh/TiO₂ minta jelentős eltérést mutat. A többi katalizátor hidrogén kitermelése közel azonos. A hidrogén kitermelésére a Rh/Al₂O₃≈Rh/CeO₂(A)≈Rh/CeO₂(B)>>Rh/TiO₂ sorrendet állítottuk fel.

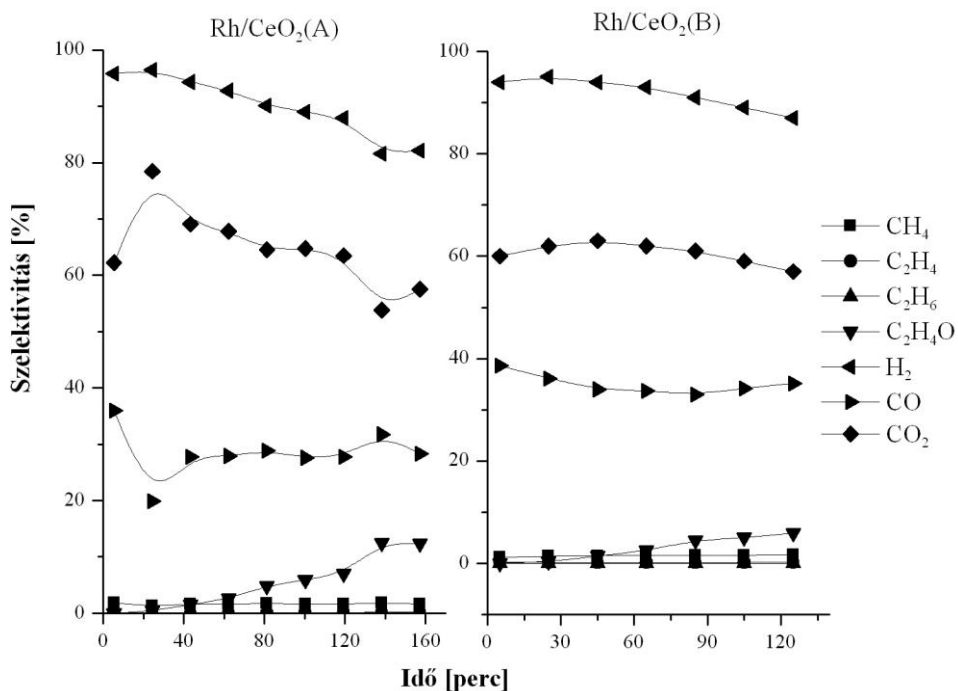
	<i>K [%]</i>	<i>Szelektivitás [%]</i>						<i>Y [%]</i>	
		<i>CH₄</i>	<i>C₂H₄</i>	<i>C₂H₆</i>	<i>C₂H₄O</i>	<i>H₂</i>	<i>CO</i>	<i>CO₂</i>	<i>H₂</i>
Rh/Al ₂ O ₃	97,8	19,4	0,8	0,38	0,8	81,8	22,8	55,6	80
Rh/CeO ₂ (A)	89,7	1,7	0,1	0	5,9	89	27,6	64,7	79,8
Rh/TiO ₂	38,5	0,2	1	0,3	12,1	84,1	9,3	77,1	32,4
Rh/CeO ₂ (B)	88,1	1,6	0,2	0	5,1	89	34,2	58,9	78,4

8. táblázat Az etanol és a víz 1/9 mól arányú elegyének reakciója során különböző hordozókra felvitt Rh-on 723 K-en kapott konverzió és szelektivitás értékek a reakció 100. percében

1% Rh/Al₂O₃-nál a H₂ szelektivitása a mérés első perceit kivéve állandó, 80% körüli érték volt a vizsgált időtartamban (13. ábra). A termékek között nagyon nagy mennyiségben detektáltunk CO₂-ot (55%), de CO és CH₄ szelektivitása is közel 20% volt. Az eddig bemutatott reakciók eredményeitől eltérően az etilén csak nagyon kis mennyiségben volt jelen a termékek között. A Rh/TiO₂ katalizátornál tapasztaltunk a legnagyobb konverzió csökkenést, amellyel egy időben a H₂ és a CO₂ szelektivitása kis mértékben nőtt, miközben az acetaldehid és a CO mennyisége kis mértékben csökkent (13. ábra). A Rh/CeO₂(A) és Rh/CeO₂(B) katalizátorokon azonos termékek keletkeztek (14. ábra) és a szelektivitás értékeik is hasonlóak voltak. A hidrogén és a szén-dioxid szelektivitásának kismértékű csökkenésével egy időben az acetaldehid és szén-monoxid szelektivitása nőtt. Meglepő, hogy míg a CeO₂(B) hordozón jelentős volt az aceton képződés, addig a Rh/CeO₂(B) mintán aceton még nyomokban sem volt kimutatható.



13. ábra Az etanol és a víz 1/9 mól arányú elegyének reakciója során képződött termékek szelektivitása 723 K-en Rh/Al₂O₃ és Rh/TiO₂ katalizátorokon



14. ábra Az etanol és a víz 1/9 mól arányú elegyének reakciója során képződött termékek szelektivitása 723 K-en különböző CeO₂ hordozós Rh katalizátorokon

5.1.5 Infravörös spektroszkópai vizsgálatok az etanol bontása és az etanol víz reakciókban

A különböző oxidhordozók és oxidhordozós Rh katalizátorok felületén az etanol szobahőmérsékletű adszorpciójából származó felületi formák kialakulását különböző expozíciós körülmények között vizsgáltuk. A szobahőmérsékletű etanol adszorpció során kialakult felületi formák termikus stabilitását is vizsgáltuk. Különböző hőmérsékletekre fűtöttük a mintákat (373, 426, 473, 523, 573, 623, 673, 723, 773 K), 5 percig azon a hőmérsékleten tartottuk folyamatos szívás közben, majd szobahőmérsékletre hűtve rögzítettük az infravörös spektrumokat.

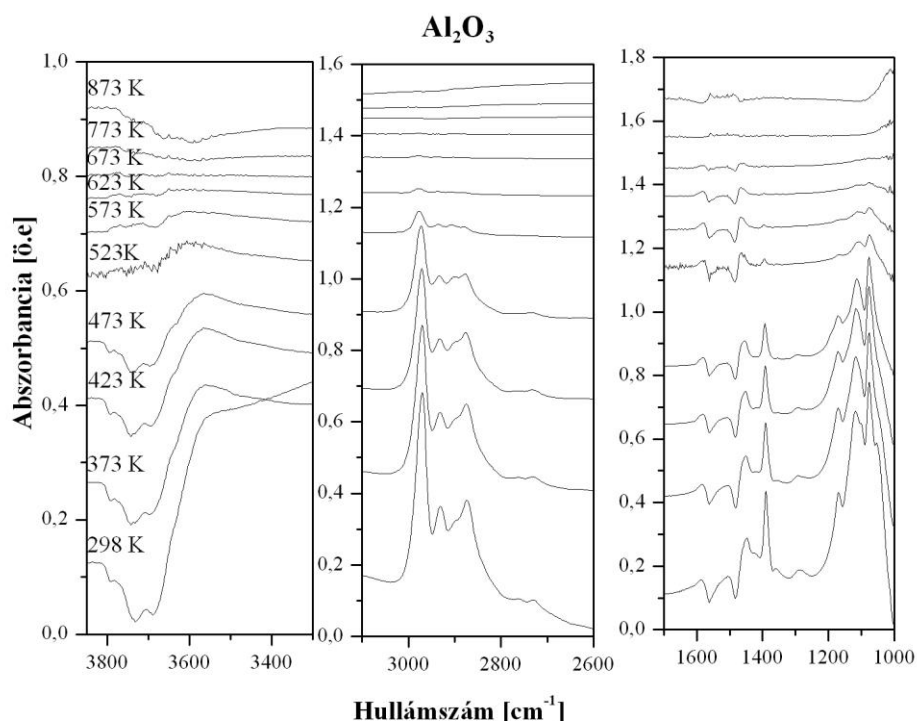
A különböző oxidhordozós Rh katalizátorok esetében a szobahőmérsékletű etanol adszorpciója után felvett IR mérések eredményeit az Al_2O_3 és a $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ példáján mutatjuk be. A 9. táblázatban foglaltuk össze a hordozókon és a Rh tartalmú katalizátorokon azonosított IR hullámszámokat.

	<i>TiO₂</i> <i>[84]</i>	<i>TiO₂</i> <i>[43]</i>	<i>CeO₂</i> <i>[41]</i>	<i>Al₂O₃</i> <i>[85]</i>	<i>Al₂O₃</i> <i>[76]</i>	<i>Rh/Al₂O₃</i> <i>[76]</i>	<i>Rh/TiO₂</i> <i>[86]</i>	<i>Rh/CeO₂</i> <i>[87,40]</i>
$\nu_a(\text{CH}_3)$	2975	2969	2960	2969	2974	2977	2965	
$\nu_s(\text{CH}_3)$ vagy $\nu_a(\text{CH}_2)$	2930	2921- 2925		2930	2925	2933	2924	
$\nu_s(\text{CH}_2)$		2898	2866	2900		2906		
$\nu_s(\text{CH}_3)$	2875	2873		2870	2874	2881	2730	2878
$\delta_a(\text{CH}_3)$	1450	1446	1473		1446	1449		
$\delta_s(\text{CH}_3)$	1380	1398	1383	1390	1387	1390	1338	1399
$\delta(\text{OH})$ etanolban	1270	1263			1272	1276		
$\nu_a(\text{CCO})$ monodentát etoxi csoport $\nu(\text{C-C})$ vagy $\nu_a(\text{CCO})$ bidentát	1105	1113	1107	1115	1111	1116	1120	1101
etoxi csoport $\nu_s(\text{CCO})$ bidentát				1057		1076		
etoxi csoport $\nu_a(\text{CCO})$ bidentát			1057		1052	1052		
$\delta(\text{H}_2\text{O})$			1640			1640		1650
$\nu_{as}(\text{OCO})$ acetát			1559			1576		1560
$\nu_s(\text{OCO})$ acetát			1427			1452		1425

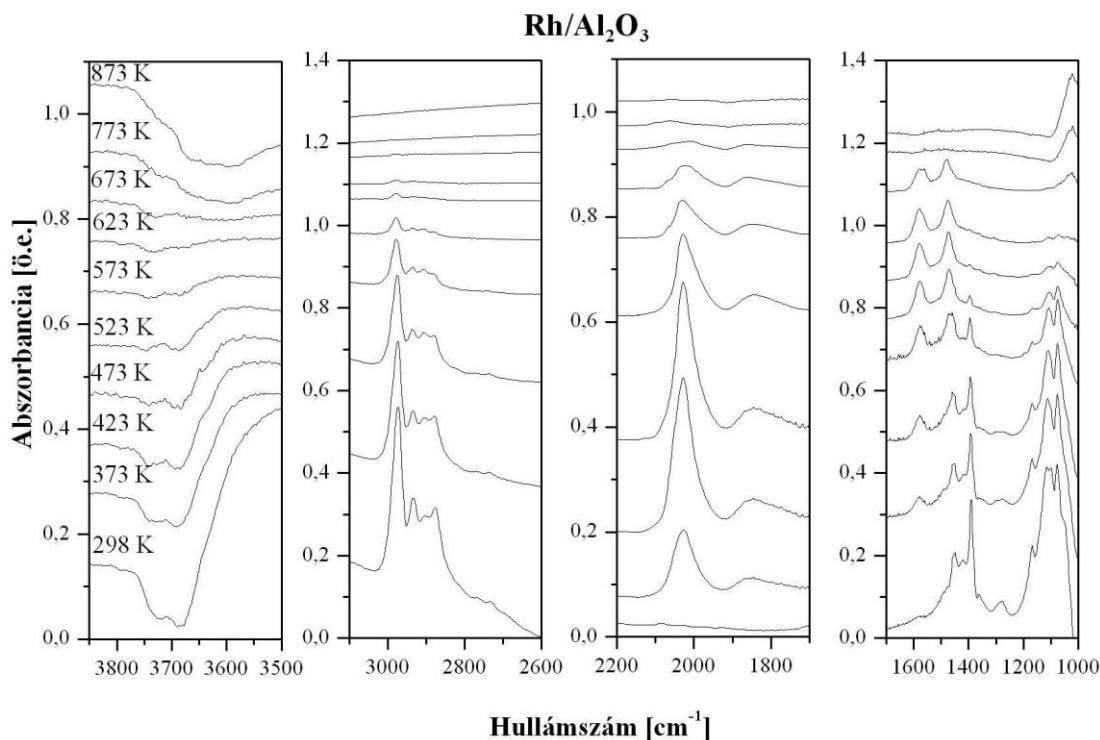
9. táblázat Az etanol adszorpcióját követően létrejövő elnyelési sávok különböző hordozókon és Rh tartalmú katalizátorokon

Az Al_2O_3 és a $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátoron a szobahőmérsékletű etanol adszorpció utáni felfűtés során készített infravörös spektrumokon (15. és 16. ábra) molekulárisan adszorbeált etanolra és etoxi csoportokra jellemző sávokat láttunk. A többi sávot az etanol felületi reakciójában keletkezett termékekhez rendeltük. A 3500 cm^{-1} körüli maximummal rendelkező széles sávokat a hordozó OH csoportjaihoz hidrogénhid kötéssel adszorbeálódó molekuláris etanolhoz rendeltük. A 3600 cm^{-1} felett megjelenő negatív csúcsokat a hordozó szabad OH csoportjainak az előbb említett forma

kialakulásából adódó fogyásának tulajdonítottuk. A hőmérséklet emelésével minden esetben csökkent a negatív sávok intenzitása. Elnyeléseket figyeltünk meg a C-H vegyértékrezgés tartományban (2873 , 2931 és 2970 cm^{-1}), amelyek intenzitása szintén csökkent a hőmérséklet emelkedésével. 573 K -en már alig voltak láthatóak ezek a csúcsok és 623 K -en pedig eltűntek. Hasonló jelenségeket figyeltünk meg az 1700 - 900 cm^{-1} tartományban is. A hordozós fém katalizátorokon, 373 K -en új sáv jelent meg 1575 és 1474 - 1468 cm^{-1} -nél, amelyek a felületi acetátokhoz rendelhetők [88]. Ezek a sávok 673 K feletti is megtalálhatóak a spektrumokon. A molekulárisan adszorbeálódott etanol $\delta(\text{OH})$ sávjainak jelenlétét 1276 cm^{-1} -nél 523 K -ig láttuk. A hidrogénkötéssel kapcsolódó etanolhoz rendelhető sávok 573 K -ig voltak megfigyelhetők. A 2100 - 1800 cm^{-1} -es tartományban a Rh-hoz kapcsolódó CO jelenlétét mutattuk ki. Esetünkben eltérést tapasztaltunk a gázfázisú CO adszorpciójakor felvett IR spektrumoktól [81]. Nem tudtunk azonosítani iker szerkezetű $\text{Rh}(\text{CO})_2$ formát. A 2070 cm^{-1} megjelenő sávot a lineáris Rh-CO-hoz, az 1881 cm^{-1} található abszorbanciát a híd szerkezetű Rh_2CO -hoz rendeltük. Mivel ezeknek a sávoknak az intenzitása a hőmérséklet emelkedésével nőtt 473 K -ig, feltételezhetjük, hogy a CO az etanol felületi reakciójában keletkezett. Az etanol dehidrogénezésekor képződött aldehid bomlásából 423 K alatt is keletkezhet CO.



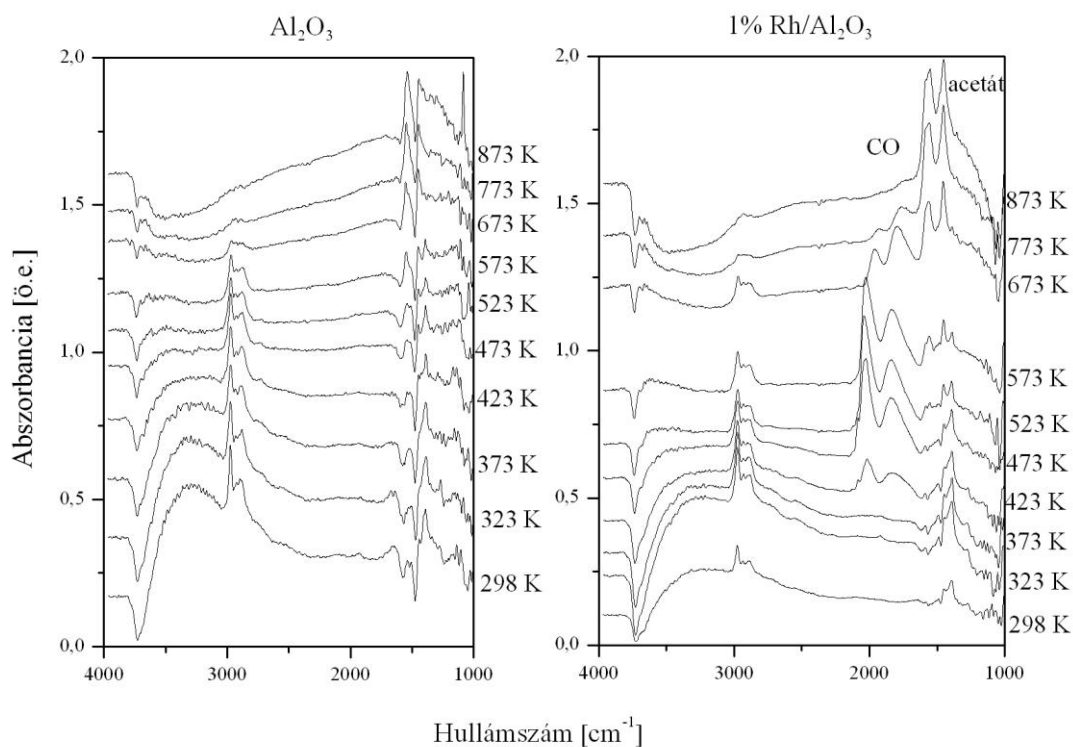
15. ábra Al_2O_3 -on szobahőmérsékletű etanol adszorpciót követően különböző hőmérsékleteken felvett IR spektrumok



16. ábra Rh/Al₂O₃-on szobahőmérsékletű etanol adszorpciót követően különböző hőmérsékleteken felvett IR spektrumok

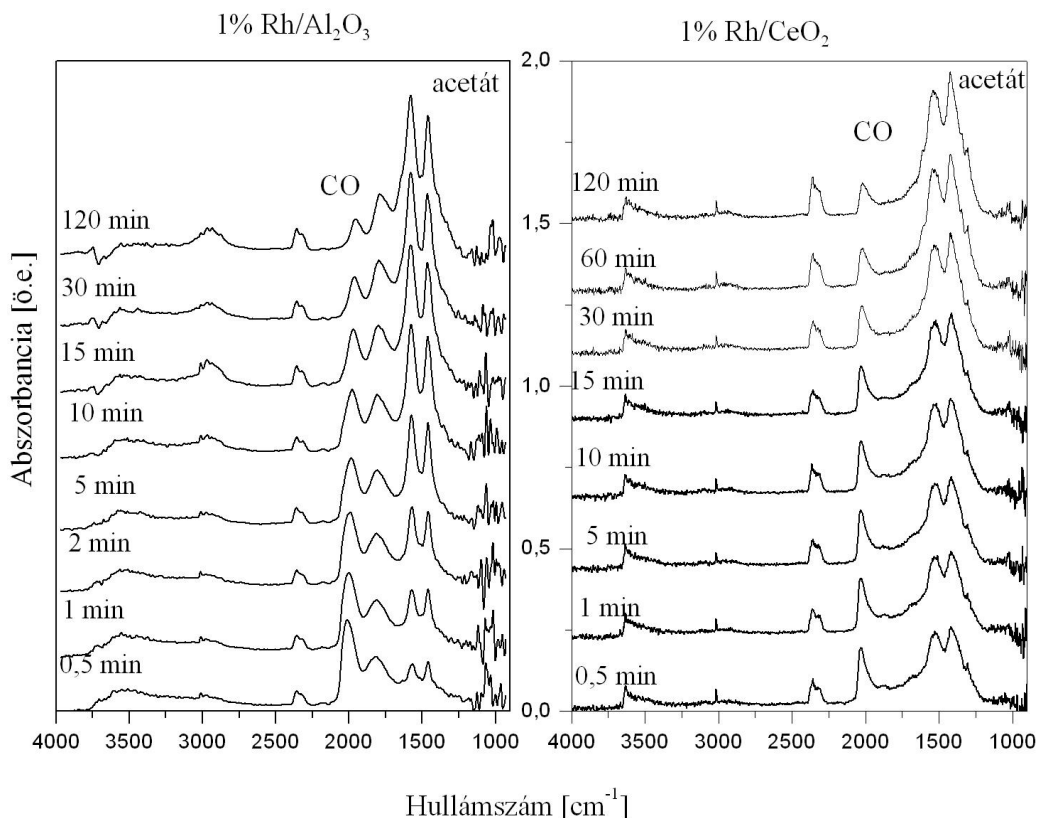
A felfűtési kísérletek áramló etanolban is elvégeztük (16. ábra). A fentiektől nem túl sok eltérést tapasztaltunk. Áramló etanolban kissé magasabb hőmérsékleten jelentek meg a Rh-hoz kötődő CO-ra jellemző sávok (423 K), valamint a híd szerkezetű Rh₂CO-hoz (1837 cm⁻¹) rendelhető abszorbanciák intenzitása nagyobb volt az előzőekben bemutatottnál.

Az etanol és a víz 1/3 mól arányú elegyének reakciója közben, különböző időpontokban, 723 K-en felvett IR spektrumok közül a Rh/Al₂O₃ és a Rh/CeO₂(B) katalizátorok példáján mutatjuk be (17. ábra), azonban a többi katalizátoron kapott eredményt is tárgyaljuk.



17. ábra Áramló etanolban történt felfűtés során készített IR felvételek az Al_2O_3 és a $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ esetében

A Rh/SiO_2 -nél a 3500 cm^{-1} körüli maximummal rendelkező széles sávokat a hordozó OH csoportjaihoz hidrogénhíd kötéssel adszorbeálódó molekuláris etanolhoz rendeltük. A 3600 cm^{-1} felett megjelenő negatív csúcsokat a hordozó szabad OH csoportjainak az előbb említett forma kialakulásából adódó fogyásának tulajdonítottuk, amelyek intenzitása idővel jelentősen nőtt. A C-H rezgésekhez rendelhető hullámszám tartományban ($3100\text{-}2600 \text{ cm}^{-1}$) az idővel szintén az intenzitás növekedését tapasztaltuk. Az acetát jelenlétére utaló sávokat nem azonosítottunk, feltehetően a hordozó savas karaktere miatt nem alakult ki ez a felületi forma.



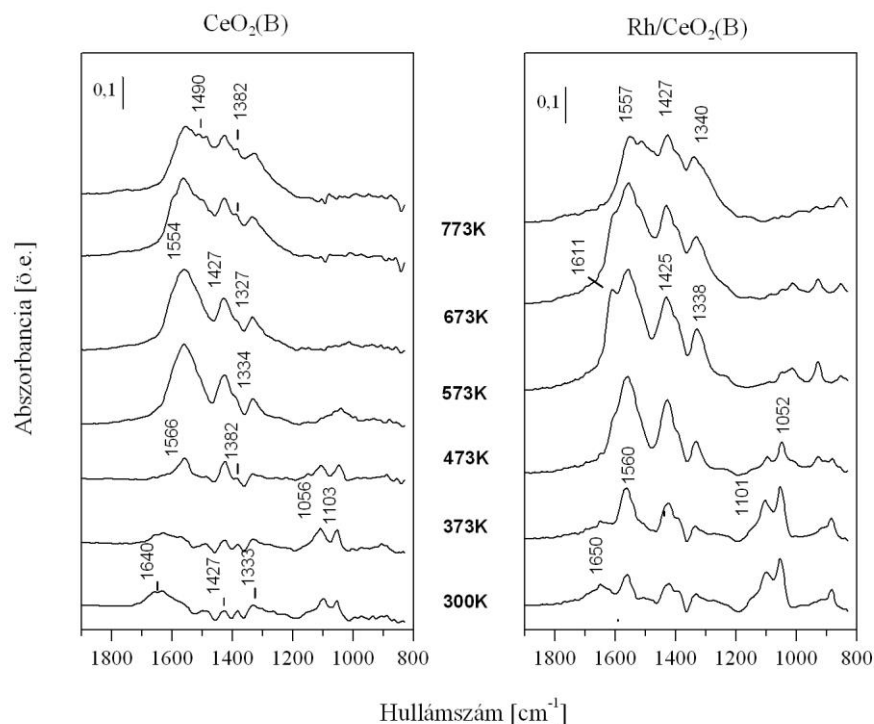
18. ábra Az etanol víz 1/3 mól arányú elegy 723 K-en végzett reakció során rögzített IR spektrumai

A Rh/TiO₂-nél az előzőekben is említett, (3600 cm⁻¹ felett) negatív csúcsok intenzitása nőtt a reakcióidővel, valamint a C-H rezgésekhez rendelhető sávok intenzitása is hasonlóan változott. Ebben az esetben már megjelent a ródiumhoz kötött CO-ra jellemző (2039 cm⁻¹) sáv, valamint az acetát csoporthoz rendelhető (1526 cm⁻¹, 1441 cm⁻¹) abszorbanciák. A Rh/CeO₂(B)- hez hasonlóak a Rh/CeO₂(A) IR spektrumai, csak kisebb intenzitásokat kaptunk. A Rh/CeO₂(B)-nél (18. ábra) a 3600 cm⁻¹ felett megjelenő negatív elnyelési sávok hiányoztak. A C-H tartományban kissé nőtt a csúcsok intenzitása. A 2027 cm⁻¹ megjelenő sáv a lineáris Rh-CO-hoz rendelhető, amely csúcs az idővel a kisebb hullámszámok felé tolódott le. Valamint megjelent a 1873 cm⁻¹-nél egy sáv, ami a Rh₂CO híd szerekezetű formáa jellemző. Az 1523 és 1413 cm⁻¹ sávok az acetáthoz rendlehetőek, melyek intenzitása az idővel nőtt, viszont az etoxi csoporthoz rendelhető sávok intenzitása nem változott.

A Rh/Al₂O₃ estében (18. ábra) a víz jelenlétében kisebb negatív csúcsokat figyeltünk meg a 3600 cm⁻¹ felett tartományban. A C-H tartományában is kis intenzitásnövekedést látunk. 1960 cm⁻¹-nél megjelent egy sáv, amelyet a Rh₂CO-ra

jellemző. Valamint megjelent 1788 cm^{-1} -nél a karbonáthoz rendelhető csúcs, és az acetátokra jellemző 1523 és 1465 cm^{-1} -nél megjelenő elnyelési sávokat is azonosítottuk.

Az etanol és a víz 1/3 mól arányú elegyének adszorpciója után a felületi formák termikus stabilitását is vizsgáltuk infravörös spektroszkópiával. Ezeknek az eredményeit a $\text{CeO}_2(\text{B})$ és a $\text{Rh/CeO}_2(\text{B})$ példáján mutatjuk be.



19. ábra Az etanol víz 1/3 mól arányú elegyben történt felfűtés során készített IR spektrumok a $\text{CeO}_2(\text{B})$ és a $\text{Rh/CeO}_2(\text{B})$ mintákon

A $\text{CeO}_2(\text{B})$ -on kapott eredmények összhangban vannak az irodalomban találhatóakkal [41]. 573 K-ig az etoxi csoportra jellemző sávokat azonosítottunk (2996^* , 2914^* , 2878^* cm^{-1} , valamint 1382 , 1100 , 1056 cm^{-1}). 1640 cm^{-1} -nél megjelenő sávot, amely 373 K-ig látható a spektrumon, a vízhez rendelhetjük. 473 K-től az acetátokra jellemző sávok a legintenzívebbek (1559 , 1427 és 1334 cm^{-1}). 773 K-en viszont az acetáthoz rendelhető sávok és a karbonátokra jellemző sávok elfedik egymást (1485 és 1389 cm^{-1}), ezért az acetátok ilyen hőmérsékletű stabilitásáról nehéz véleményt mondani [41-42]. A Rh-ot is tartalmazó katalizátoron végzett méréseknél szintén megfigyelhetőek voltak az etoxi

* Az ábrán nem láthatóak

csoportra jellemző elnyelések (2973^* , 2884^* , 1390 , 1101 , 1052 cm^{-1}), amely már 300 K -en megjelentek és 673 K -ig jelen voltak a spektrumon. 1650 cm^{-1} -nél megjelenő sávot, amely 373 K -ig látható a spektrumon, a vízhez rendeltük. Az acetátokra jellemző sávok intenzívebbek, mint a tiszta hordozón (1560 , 1425 és 1335 cm^{-1}). Ezeknek a sávoknak az intenzitása nőtt a hőmérséklet emelésével, viszont 773 K -en felett itt is az acetáthoz rendelhető sávok és a karbonátokra jellemző sávok elfedik egymást [41-42]. A krotonaldehidre jellemző 1611 cm^{-1} sávot is azonosítottuk 473 és 673 K között. A krotonaldehid az acetaldehid felületi β -aldolizációjával képződhetett a CeO_2 felületén [40]. Az ábrán nem látható a Rh-on adszorbeált CO-ra jellemző tartomány, azonban azonosítottunk 2045 cm^{-1} -nél abszorbeált H-Rh-CO formát már 373 K -en, ennek intenzitása 573 K -ig nőtt. Valamint nagyon kis intenzitással 1980 cm^{-1} hullámszámnál találtunk híd szerkezetű Rh-hoz kötött szén-monoxidra jellemző sávokat.

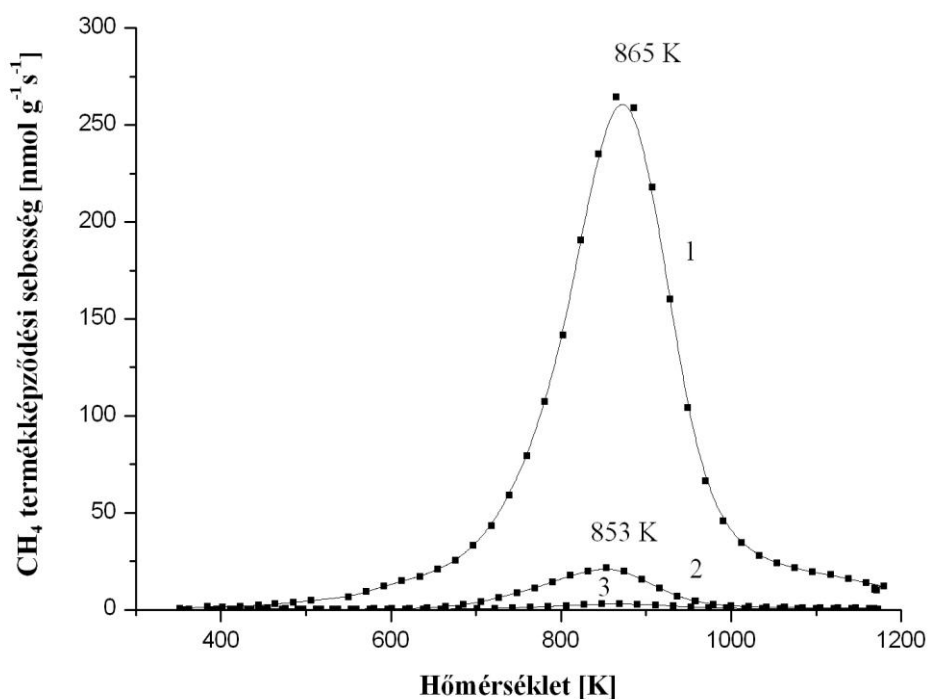
A különböző Al_2O_3 hordozós nemesfémeken elvégzett etanol adszorpciós vizsgálatokból [76] megállapítottuk, hogy a fém fajtája nem befolyásolja jelentősen a felületi acetátok termikus stabilitását. Feltételezhetjük, hogy ez a felületi forma elsősorban a hordozón van jelen. Ezt támasztja alá az is, hogy a fémeken az acetátok instabilak [21, 89]. A hordozó anyagi minősége, elsősorban redukálhatósága, a felületi acetátok kialakulását és stabilitását is befolyásolják. A SiO_2 hordozón nem, de a többi vizsgált oxidhordozón kimutattuk az acetátok jelenlétét 600 K felett is. A katalitikus méréseknél kimutatott hidrogén szelektivitás csökkenés egyik lehetséges oka a felületen feldúsuló acetát csoportok, amelyek a hordozón megakadályozzák az etoxi csoportok vándorlását a fém-hordozó határfelületre és ezzel a H_2 képződés valószínűségét csökkentik.

5.1.6 A felületi széntartalmú anyag meghatározása

A szelektivitás változásának egyik oka a reakció alatt a minta felületén felhalmozódott széntartalmú anyag lehetett. A felületi széntartalmú anyag mennyiségének és reaktivitásának meghatározására hőmérséklet programozott redukciót alkalmaztunk. A Rh/ Al_2O_3 (20. ábra) és a Rh/ $\text{CeO}_2(\text{B})$ katalizátorok esetében a tiszta etanol bontása, az etanol és a víz $1/3$ mól arányú és $1/9$ mól arányú elegyének 120 perces reakciója után hidrogénáramban fűtöttük a katalizátorokat. 600 - 1200 K

* Az ábrán nem láthatóak

tartományban nagyobb mennyiségű metán és alacsonyabb hőmérsékleten a Rh/CeO₂(B) katalizátor esetében nagyon kis mennyiségű etán is képződött. A 10. táblázat adataiból látható, hogy a víz mennyiségének növelésével minkét esetben csökkent a felületen a széntartalmú lerakódás mennyisége. Megállapíthatjuk, hogy a széntartalmú lerakódásért felelős felületi formák a vízzel elreagálnak, ezáltal csökken a hőmérséklet programozott redukció során meghatározott széntartalmú anyagok mennyisége is a reakcióelegy víztartalmának növekedésével. A metán képződési sebességének maximuma utal a felületi széntartalmú lerakódás reakcióképességére. A 10. táblázat adataiból jól látszik, hogy sem a hordozó, sem a reakcióelegy összetétele nem befolyásolja jelentősen a maximum hőmérsékleteket. Ez alapján elmondhatjuk, hogy megközelítőleg azonos reaktivitású széntartalmú lerakódás alakult ki a vizsgált katalizátorokon.



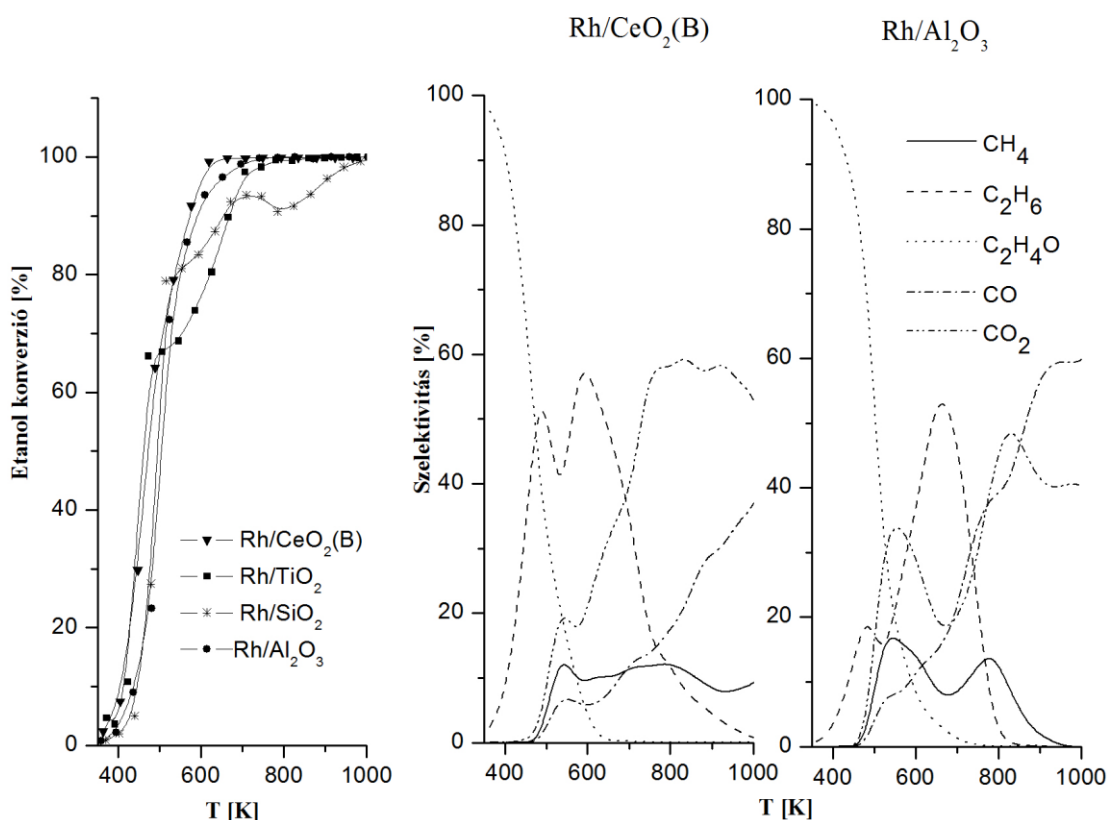
20. ábra A felületi széntartalmú anyag meghatározása során keletkezett metán képződési sebessége Rh/Al₂O₃ katalizátoron az etanol bomlásának (1), az etanol és a víz 1/3 (2) és 1/9 mól arányú elegyének 723 K-en lejátszódó reakciója (3) után

	<i>1% Rh/Al₂O₃</i>		<i>1% Rh/CeO₂(B)</i>		
	<i>T_{max}</i>	<i>μmol/g</i>	<i>T_{max}</i>	<i>μmol/g</i>	
	<i>CH₄</i>		<i>C₂H₆</i>	<i>CH₄</i>	
Etanol	865 K	735	551 K	852 K	323
Etanol víz 1/3	853 K	40,6	549 K	849 K	24,6
Etanol víz 1/9	869 K	8,6	550 K	859 K	5,3

10. táblázat A felületi széntartalmú anyag mennyisége a Rh/Al₂O₃ és a Rh/CeO₂(B) katalizátorokon az etanol bontásának, az etanol és a víz 1/3 valamint 1/9 mól arányú elegyének 723 K-en lejátszódó reakciója után

5.1.7 Az etanol parciális oxidációja hordozós Rh katalizátorokon

Ahhoz, hogy megértsük a különböző etanol átalakítási folyamatokat, beleértve a gőzreformálást és az oxidatív gőzreformálást is, érdemes mélyebben tanulmányozni az etanol részleges oxidációját oxidhordozós Rh katalizátorokon. Az etanol parciális oxidációja során szén-monoxid/szén-dioxid és hidrogén (19, 3), vagy acetaldehid és víz (18) képződik, azonban az etanol teljes oxidációjakor (21) szén-dioxid és víz keletkezik [37]. Méréseink során az etanol és az oxigén 2/1 mól arányú keverékét alkalmaztuk, az etanol parciális oxidációjának megfelelő arányokat.



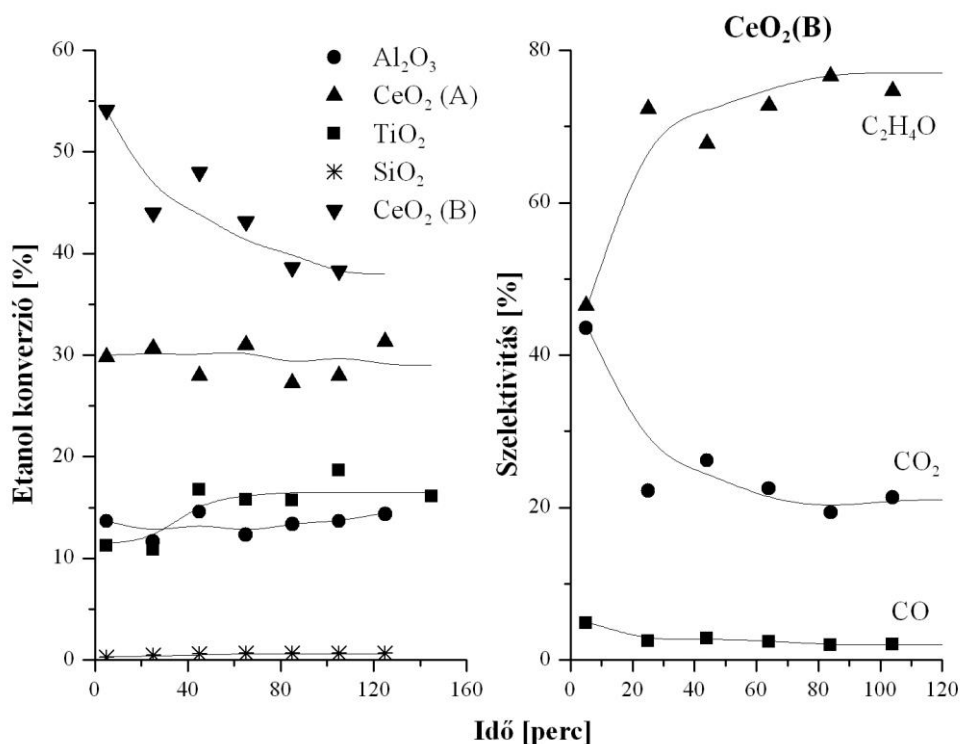
21. ábra Az etanol konverziója és a termékek szelektivitása a hőmérséklet függvényében az etanol parciális oxidációja során

Hőmérséklet programozott kísérletünk során (21. ábra) megállapítottuk, hogy 373 K-en a Rh/CeO₂(B) és a Rh/TiO₂ esetében az etanol konverziója meghaladja a másik két mintán mért értékeket. A hőmérséklet emelésével a katalizátorok aktivitása folyamatosan nőtt, az 50%-os konverzió értékeket 473 K-en érték el. A Rh/Al₂O₃ és a Rh/SiO₂ esetében az 50%-os konverziót magasabb, kb. 500 K-en mértük. 750 K-en a Rh/SiO₂ katalizátor kivételével minden esetben elértük az etanol teljes átalakulását. A Rh/CeO₂(B) és a Rh/Al₂O₃ esetében mutatjuk be a termékek alakulását a hőmérséklet függvényében, azonban az eredményeket a többi katalizátoron is ismertetjük. Alacsony hőmérsékleten minden katalizátoron acetaldehid keletkezett, a hőmérséklet emelkedésével mennyisége csökkent, majd megjelent a termékek között a metán, az etán, a CO és a CO₂. Minden esetben kaptunk termékként vizet, de pontatlan detektálása miatt a szelektivitását nem határoztuk meg.

A Rh/CeO₂(B)-nál (21. ábra) az alacsonyabb hőmérsékleteken az acetaldehid szelektivitásának csökkenésével párhuzamosan nőtt az etán szelektivitása. Az etán szelektivitásában két maximumot látunk (500 K, 600 K). 450 K felett a termékek között megjelent a CO₂, a metán és a CO. A CO₂ szelektivitása 820 K-ig nőtt, majd csökkent. A metán szelektivitása 550 K-ig nőtt, majd jelentősen nem változott. 650 K felett acetaldehidet már nem detektáltunk. A Rh/Al₂O₃ esetében alacsony hőmérsékleten legnagyobb mennyiségben acetaldehid keletkezett, majd a szelektivitásának csökkenésével kezdetben etánt mutattunk ki. A CO és a CH₄ szelektivitás változása hasonló és az etán szelektivitásának változásával ellentétes a 600-800 K tartományban. Acetaldehidet 700 K felett nem detektáltunk. A Rh/SiO₂ és a Rh/TiO₂ esetében a szelektivitásváltozások hasonlóan alakultak a Rh/Al₂O₃-hoz. A Rh/SiO₂-nál 900 K felett, a Rh/TiO₂-nál 800 K felett már nem mutattunk ki acetaldehidet, valamint a SiO₂ hordozós katalizátornál kisebb szelektivitás értékeket kaptunk, mint az Al₂O₃ és TiO₂ hordozós katalizátorokon.

A hőmérséklet programozott mérések alapján, izoterm körülmények között 493 K-en vizsgáltuk az etanol parciális oxidációját. Először a tiszta hordozókon végeztünk kísérleteket (22. ábra). Az etanol konverziója a SiO₂ hordozó esetében volt a legkisebb (1-2%) és CeO₂(B)-nél kaptuk a legnagyobb értéket, amely időben csökkent 54%-ról 36%-ra. A többi oxidhordozónál a katalitikus aktivitás közel állandó volt. Az etanol konverziója a CeO₂(B)>CeO₂(A)>TiO₂>Al₂O₃>SiO₂ sorrendben csökkent. Kezdetben minden esetben főleg acetaldehid keletkezett, jelentős volt CO és CO₂ képződés is.

Detektáltunk még metánt, etilént és acetont, valamint kis mennyiségben dietil-étert. A termékek között hidrogént nem tudtunk kimutatni.



22. ábra Az etanol parciális oxidációja során az etanol konverziója 493 K-en különböző oxidhordozókon, valamint a CeO₂(B)-nél a képződött termékek szelektivitása

A CeO₂(B) hordozón (22. ábra) a konverzió csökkenés mellett az acetaldehid szelektivitásának növekedését és vele párhuzamosan a CO₂ szelektivitásának csökkenését tapasztaltuk. Az Al₂O₃-nál az acetaldehid szelektivitásának növekedésével az aceton szelektivitása csökkent (11. táblázat). A többi hordozó esetében szinte csak acetaldehidet detektáltunk.

	Konverzió [%]				Szelektivitás [%]						
	Oxigén		Etanol		CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄ O	CO	CO ₂	C ₃ H ₆ O	
	5.	105.	5.	105.							
Al ₂ O ₃	1,6	3,5	13,7	13,6	0	0	97,6	0	0	2,1	
CeO ₂ (A)	2,5	6	30	31	0,3	0	98,7	0,2	0,8	0	
CeO ₂ (B)	62	68	54	38	0,1	0,4	74,7	2	21,3	1,3	
SiO ₂	0,3	0,8	0,3	0,6	0,75	0	95,2	3	1	0	
TiO ₂	0,7	6,2	11,2	18,6	0,43	0	99,3	0,2	0	0	

11. táblázat Az etanol oxidációja során etanol és az oxigén konverziója, valamint a képződött termékek szelektivitása

Meghatároztuk az oxigén konverzióját is. Ez a $\text{CeO}_2(\text{B})$ hordozó kivételével alacsony értékek, de minden esetben a reakció előrehaladtával kis mértékben nőttek.

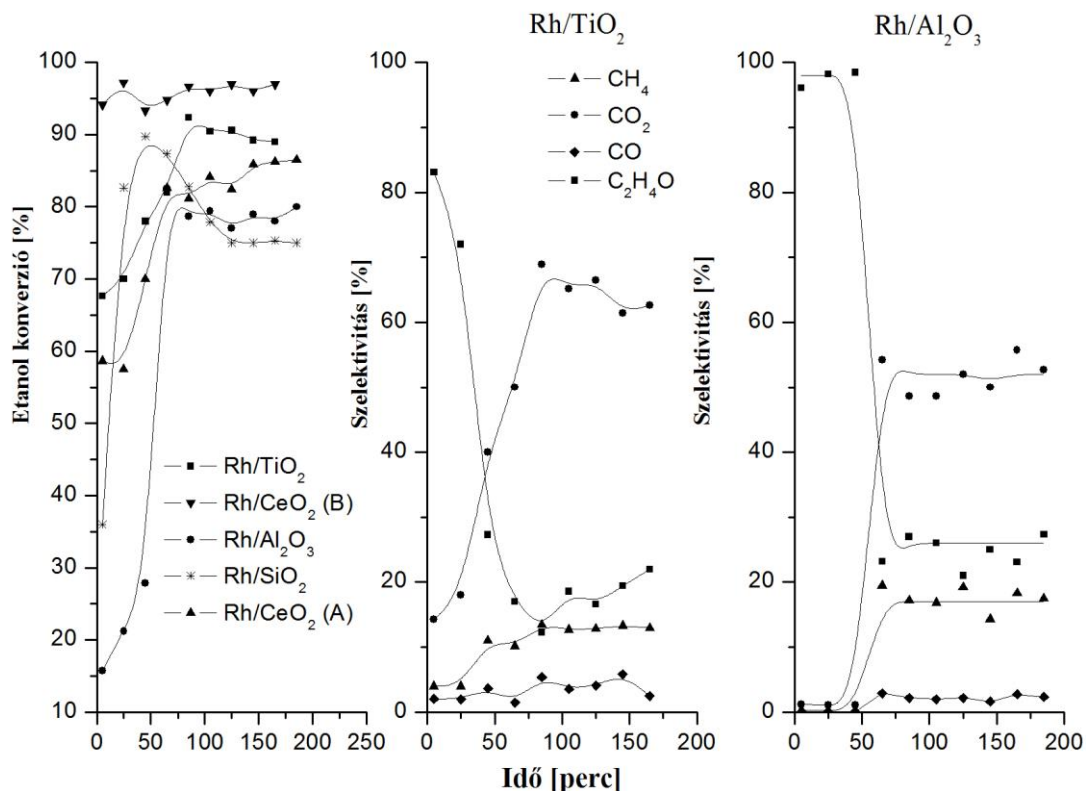
Rh-ot is tartalmazó katalizátoroknál magasabb etanol konverziókat kaptunk (23. ábra), mint a tiszta hordozóknál. Rh/ $\text{CeO}_2(\text{B})$ katalizátornál nagy, 95% feletti és közel állandó volt az etanol konverziója, míg a többi mintánál mért értékek jelentősen változtak. A reakció 200. percében az etanol konverziója a

Rh/ $\text{CeO}_2(\text{B}) > \text{Rh}/\text{TiO}_2 > \text{Rh}/\text{CeO}_2(\text{A}) > \text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Rh}/\text{SiO}_2$ sorrendben csökkent.

Általánosságban mondhatjuk, hogy a reakció elején az etanol konverziója jelentősen nőtt, majd 1-2 óra után lassan csökkent vagy állandóvá vált, de minden esetben 70% feletti értékeket mértünk.

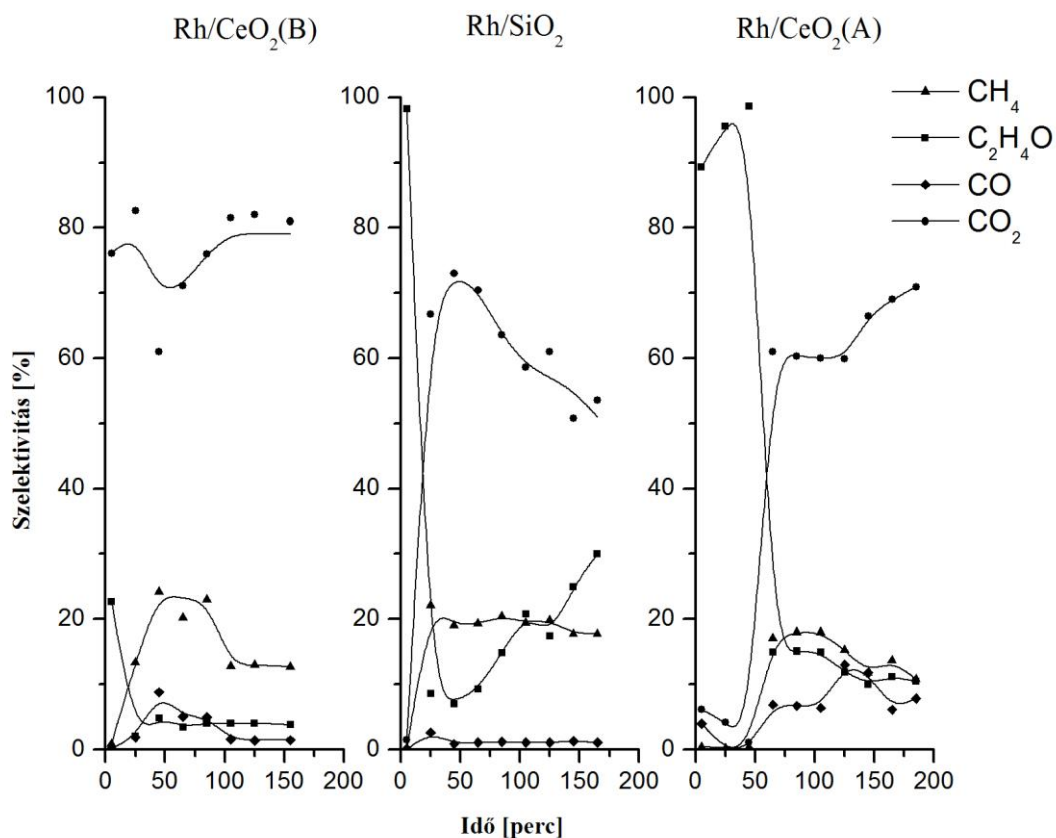
A termékek szelektivitása a hordozótól függően más és más volt. A Rh/ TiO_2 -on (23. ábra) az acetaldehid és a CO_2 szelektivitása időben ellentétesen változott. Az acetaldehid esetében a reakció elején mért magas (82%) érték a 80. percig (16%) csökkentek, majd ezt követően kis mértékben nőttek. Ezzel párhuzamosan CO_2 szelektivitása időben nőtt a kezdeti 14,3%-ról 66%-ra 100 perc alatt. A CH_4 szelektivitása a 80. percig nőtt, majd közel állandó (12%) volt a vizsgált időtartamban.

A Rh/ Al_2O_3 -on (23. ábra) a reakció első 50 percében szinte csak acetaldehidet detektálunk, aminek a szelektivitása jelentősen csökkent 27%-ig és a reakció további részében szinte állandó volt. Ezzel párhuzamosan a CO_2 és a CH_4 szelektivitása az 50. perc után nagymértékben nőtt és a továbbiakban közel állandó maradt. A szén-monoxid szelektivitása 2% alatt volt.



23. ábra Az etanol parciális oxidációja során 493 K-en az etanol konverziója és a termékek szelektivitása különböző hordozós Rh katalizátorokon

A Rh/SiO₂-on (24. ábra) nagyon rövid időn belül megtörtént a többi katalizátornál is megfigyelhető szelektivitásváltozás. A reakció első perceiben még az acetaldehid volt a fő termék, a szelektivitása az 50. percig jelentősen csökkent majd újra nőni kezdett. A CO₂ szelektivitása ezzel ellentétesen változott. A metán szelektivitása a reakció 20. percétől közel állandó volt (18%). A különböző CeO₂ hordozós Rh katalizátoroknál a termékek szelektivitásának időbeni változása jelentősen különbözött. A Rh/CeO₂(B)-nél (25. ábra) a termékek szelektivitása a reakció első 100 percében változott, utána közel állandó értékeket kaptunk. A CO₂ szelektivitása 80% körüli volt. Az acetaldehid szelektivitása a kezdeti szakaszban 23%, időben csökkent, majd a 25. perc után állandó (4%) maradt. Rh/CeO₂(A)-nál (24. ábra) a reakció első 50 percében az acetaldehid keletkezik a legnagyobb mennyiségben, majd szelektivitása lecsökkent és ezzel párhuzamosan a CO₂ és a CH₄ szelektivitása nőtt. A metán szelektivitás az 50. perc után nőtt a 100. percig, majd csökkent.



24. ábra Az etanol parciális oxidációja során 493 K-en az etanol konverziója és a termékek szelektivitása különböző hordozós Rh katalizátorokon

	<i>Konverzió [%]</i>				<i>Szelektivitás [%]</i>					
	<i>Oxigén</i>		<i>Etanol</i>		<i>CH₄</i>		<i>C₂H₄O</i>		<i>CO₂</i>	
	5.	105.	5.	105.	5.	105.	5.	105.	5.	105.
Rh/Al ₂ O ₃	13,2	84,2	16	80	0,3	16,9	96	32	1,2	49
Rh/CeO ₂ (A)	0,6	58,4	58	81	0,4	2	89	14	6,2	78
Rh/CeO ₂ (B)	86,4	73,6	94	96	1	12,8	23	4	76,1	81
Rh/SiO ₂	12,9	91	36	79	0	17,7	98	21	1,5	59
Rh/TiO ₂	1,2	87,2	67	90	0,6	12,7	83	19	14,3	66

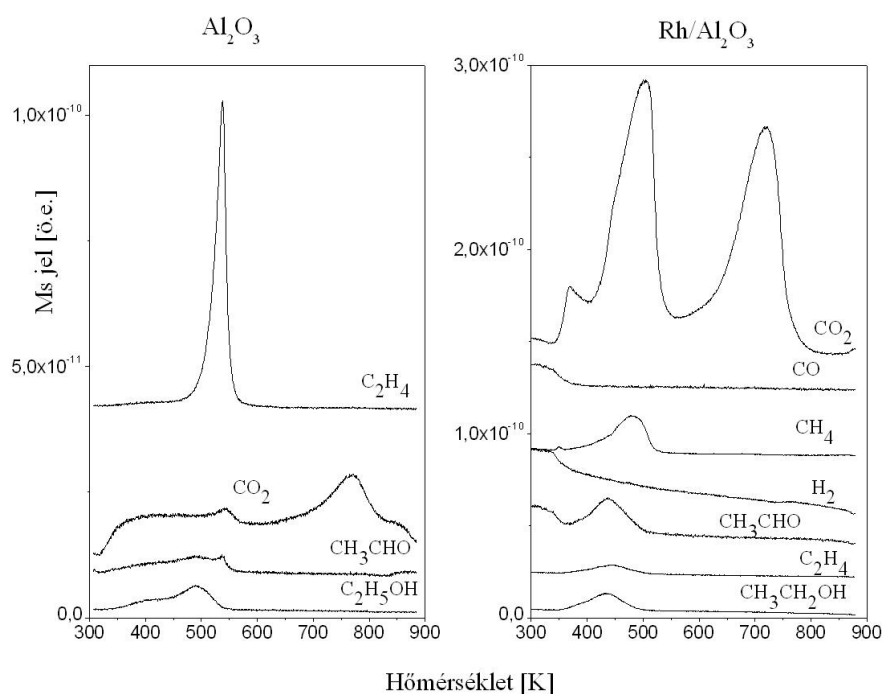
12. táblázat Az etanol parciális oxidációjakor 493 K-en az etanol és az oxigén konverziója, valamint a képződött termékek szelektivitása a reakció 5. és 105. percében

Az oxigén konverziója a tiszta hordozóknál kapott értékekhez képest magasabb volt. Minden katalizátor esetében a reakcióidővel nőtt, kivéve a Rh/CeO₂(B)-nél, ahol kezdetben is magas volt a konverzió, azonban kis mértékben csökkent a reakcióidővel.

5.1.8 Hőmérséklet programozott oxidáció

Az oxidhordozós Rh tartalmú katalizátorokon és a tiszta hordozókon vizsgáltuk a szobahőmérséklen adszorbeált etanol hőmérséklet programozott oxidációját. Ezeket az eredményeket a korábban már bemutatott (5.1.3 fejezet) TPD mérésekkel összehasonlítjuk össze.

Mérési eredményeinek pár jellemző ábrán mutatjuk be, de minden esetben tárgyaljuk a részleteket. Az Al_2O_3 felületén adszorbeálódott etanol (25. ábra) oxigénben történt felfűtése során az etilén jelent meg a legnagyobb mennyiségben a gáztérben ($T_{\text{max}}=540\text{ K}$). A CO_2 két lépcsőben deszorbeálódott (540 K, 760 K). Az acetaldehid kis mennyiségben távozott a felületről 540 K-nél.



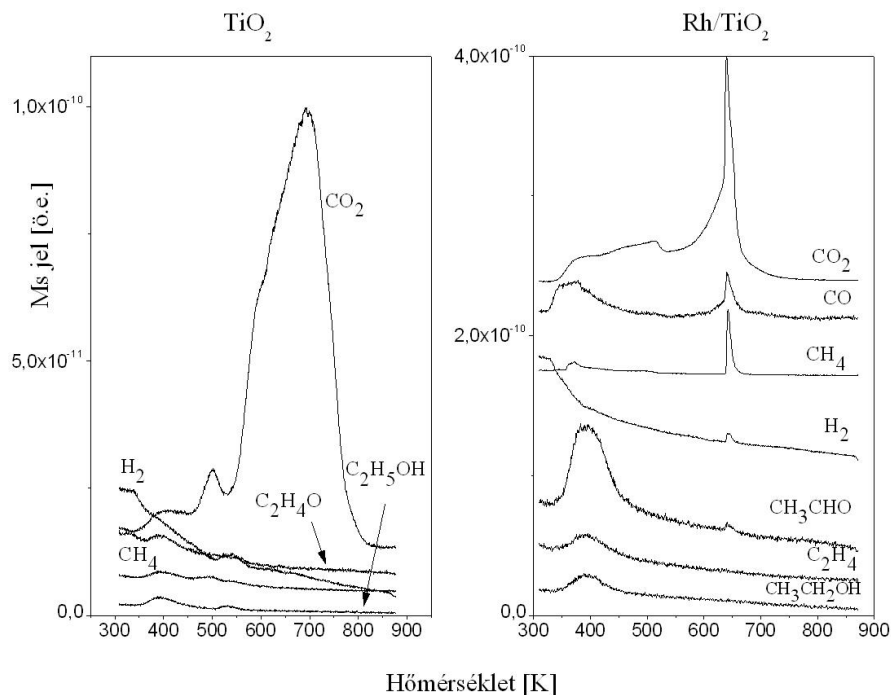
25. ábra Az Al_2O_3 -on és a $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -on adszorbeált etanol hőmérséklet programozott oxidációja (TPO)

A $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátornál (25. ábra) a tiszta Al_2O_3 hordozóval ellentétben a hőmérséklet programozott oxidáció során a legnagyobb mennyiségben CO_2 keletkezett. A TPO görbe maximumai 370 K, 500 K, 720 K-nél találhatóak. A CO csak alacsony hőmérsékleten távozott a felületről. Az Al_2O_3 hordozó esetében az előzőekben tárgyalt TPD (6. ábra) és TPO mérések eredményei jelentősen nem térnek el egymástól. Viszont a $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ esetében a TPD (6. ábra) és a TPO mérések eredményei alapvetően abban különböznek, hogy az oxigénben történt felfűtés során CO_2 képződött legnagyobb

mennyiségben, míg a héliumban történt felfűtés során metán és acetaldehid távozott a felületről 500 K körül. Oxigén jelenlétében 50 K-el magasabb volt a deszorpció hőmérséklete. A TPO mérésekből megállapíthatjuk, hogy a tiszta hordozón oxigén jelenlétében is főként az etanol dehidratációja a jellemző. A metán, acetaldehid, etilén közel azonos hőmérséklet tartományban (450-500 K) képződött, az etanol deszorpciójával egyidejűleg. A Rh jelenlétében már alig távozott a felületről etilén. A keletkező metán és nagyobb mennyiségű CO_2 a fémén lejátszódó folyamatokban keletkezett termékek. Cordi és Falconeri [90] hasonló eredményeket talált.

Az SiO_2 felületén adszorbeálódott etanol oxigénben való felfűtése során a szén-dioxidon kívül, az acetaldehid, a metán, az etilén és az etanol deszorpciója szűk hőmérséklet tartományban ment végbe (350-550 K), a deszorpció maximum hőmérséklete minden esetben közel azonos ($T_{\text{max}}=430$ K) volt. A legnagyobb mennyiségben CO_2 jelent meg a gáztérben, deszorpciója két lépcsőben történt. Az első deszorpciós maximum a többi a felületről távozó termékkel azonos hőmérsékleten történt (430 K), azonban 820 K körül egy újabb CO_2 deszorpciót észleltünk. Ebben az esetben alacsony hőmérsékleten kis mennyiségű hidrogént is detektáltunk (350 K). A Rh/ SiO_2 esetében a hőmérséklet programozott oxidációkor kevés etanol és etilén deszorpciója mellett a nagyobb mennyiségű CO_2 , metán és acetaldehid képződött. Alacsony hőmérsékleten kevés hidrogént is kimutattunk. A CO_2 deszorpciója több lépcsőben történt, az első deszorpciós maximum a többi felületről távozó termékkel együtt 400 K körüli, majd 510 K, 550 K és 800 K-en is észleltünk deszorpciós csúcs maximumokat. A hordozó korábban tárgyalt TPD eredményeitől annyiban tér el, hogy oxigénben történt felfűtés során a CO_2 deszorpciójakor észleltünk egy magasabb hőmérsékletű maximumot is. A Rh/ SiO_2 esetében a korábbiakban tárgyalt TPD méréseknél jelentős mennyiségű etanol deszorbeálódott, míg az oxigénben történt felfűtés során lényegesen kevesebb.

A TiO_2 -on adszorbeált etanol hőmérséklet programozott oxidációjakor (26. ábra) túlnyomó részt CO_2 képződött (500 K, 700 K). 400 K-en az etanol deszorpciója mellett kis mennyiségben metán és acetaldehid is távozott a felületről. A Rh/ TiO_2 esetében (26. ábra) a hőmérséklet programozott oxidáció során legnagyobb mennyiségben CO_2 keletkezett ($T_{\text{max}}=650$ K). A szén-dioxiddal azonos hőmérsékleten CO, metán és hidrogén is kimutatható volt a gáztérben. Detektáltunk egy alacsonyabb hőmérsékletű (400 K) TPO csúcsot is, amikor is főleg acetaldehid távozott a katalizátor felületéről, miközben metán, etilén és CO is kimutatható volt.

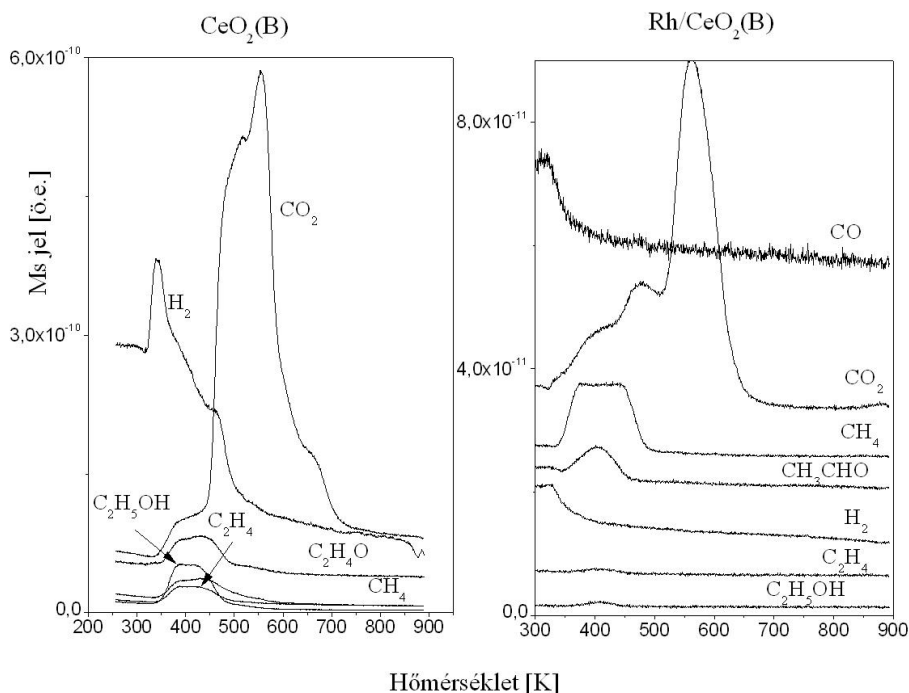


26. ábra A TiO₂-on és a Rh/TiO₂-n adszorbeált etanol hőmérséklet programozott oxidációja (TPO)

Ebben a hőmérséklet tartományban figyeltük meg az etanol deszorpcióját is. A korábbiakban a TiO₂ esetében ismertetett TPD (7. ábra) mérések eredményei szerint héliumban történt felfűtés során 550-700 K hőmérséklet tartományban etilén és etán távozott a felületről, oxigénben történt felfűtés esetében ugyanebben a tartományban CO₂ keletkezett. A Rh/TiO₂ esetében az előzőekben bemutatott TPD (7. ábra) mérések eredményeitől eltér az oxigénben felvett spektrum. A CO₂ második deszorpciós csúcsa a magasabb hőmérsékletek felé tolódott el, valamint a TPD során az acetaldehid deszorpciójakor észlelt magasabb hőmérsékletű csúcs oxigénben történt felfűtés esetén már nem jelent meg.

CeO₂(A)-on adszorbeált etanol oxigénben történt felfűtés során alacsony hőmérsékleten deszorbeálódott az etanol (390 K), valamint közel azonos hőmérséklet tartományban acetaldehidet azonosítottunk a gáztérben. Legnagyobb mennyiségben szén-dioxid távozott a felületről több lépésben (450 K, 500 K, 577 K). A Rh/CeO₂(A) katalizátornál a hőmérséklet programozott oxidáció során kis mennyiségű etanol deszorpciót tapasztaltunk (380 K), amellyel közel azonos hőmérsékleten etilén is távozott a felületről. A fő termék a szén-dioxid volt, amely több lépésben (380 K, 600 K) deszorbeálódott. 380 K-en a szén-dioxid mellett acetaldehid is megjelent a

gáztérben. Az előzőekben tárgyalt TPD mérésektől eltérően oxigén jelenlétében történő felfűtéskor jelentősen több CO_2 keletkezett szélesebb deszorpciós tartományban.

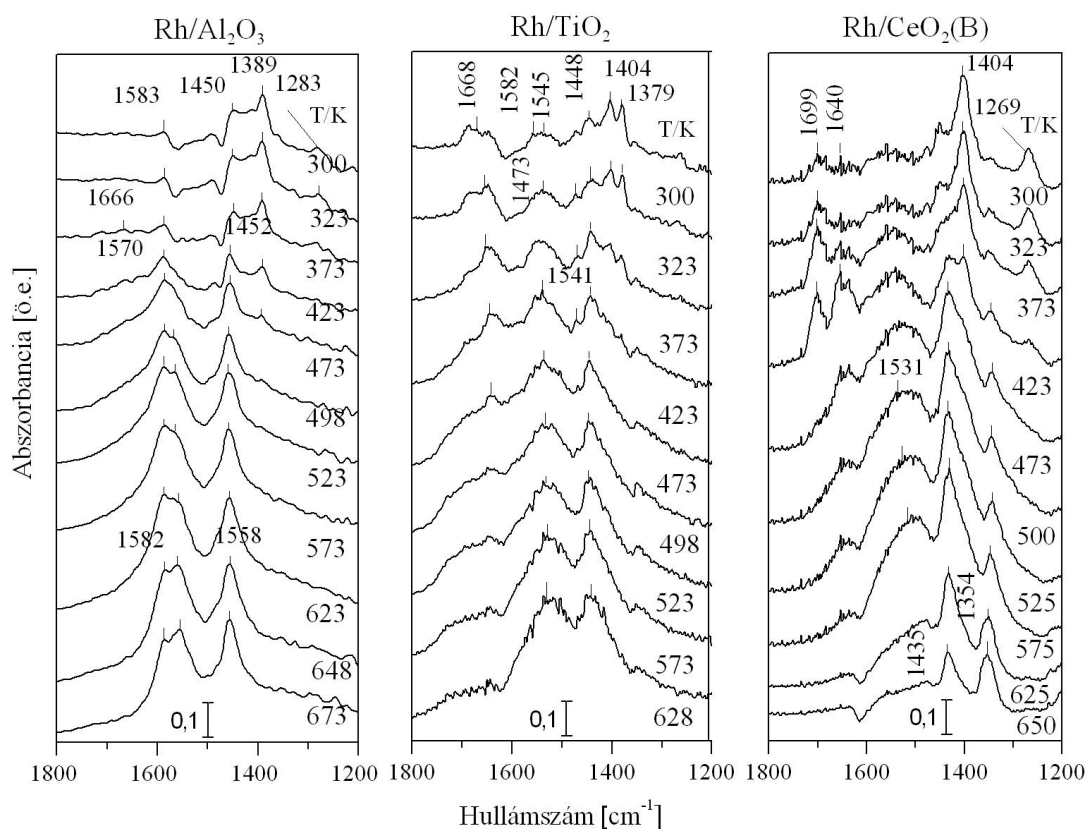


27. ábra A $\text{CeO}_2(\text{B})$ és a $\text{Rh/CeO}_2(\text{B})$ -on adszorbeált etanol hőmérséklet programozott oxidációja (TPO)

A $\text{CeO}_2(\text{B})$ hordozón (27. ábra) az adszorbeált etanol hőmérséklet programozott oxidációja során legnagyobb mennyiségben CO_2 -ot detektáltunk 350-740 K közötti tartományban. Hidrogén jelentősebb mértékben 400 K alatt távozott a felületről. A metán, az etilén és az acetaldehid deszorpciója mellett az etanolt is kimutattunk 350 K és 450 K közötti tartományban. A $\text{Rh/CeO}_2(\text{B})$ katalizátornál (27. ábra) az oxigénben történt felfűtés során jellemzően az acetaldehid deszorpcióját követte a metán és a CO_2 távozása a felületről. A legnagyobb mennyiségben a CO_2 képződött több lépésben. Az első deszorpciós szakasz 380 K és 480 K közötti hőmérséklet-tartományban volt, ahol a CO_2 mellett metán és acetaldehid is megjelent a gáztérben. 590 K-nél kaptuk a legnagyobb mennyiségű deszorbeált CO_2 jelet. Általánosságban elmondhatjuk, hogy a minden esetben a TPO során nagyobb mennyiségű CO_2 deszorpciót figyeltünk meg, valamint a CO_2 deszorpciós maximuma az alacsonyabb hőmérsékletek felé tolódott el az TPO során.

A hőmérséklet programozott oxidáció közben készült IR spektrumok segítségével több információt kaptunk a felületen kialakult formákról. $1800\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$

tartományában megjelenő elnyeléseket mutatjuk be a Rh/Al₂O₃, a Rh/TiO₂ és a Rh/CeO₂(B) katalizátorok esetében (28. ábra), azonban a többi katalizátoron végzett mérések eredményeiről is beszámolunk.

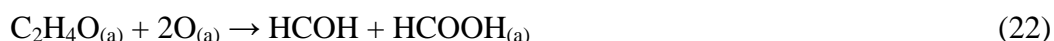


28. ábra Különböző hordozós Rh katalizátorok hőmérséklet programozott oxidációja közben felvett IR spektrumai

Az etoxi csoportokra jellemző sávok 1200-1460 cm⁻¹ és 2860-2970 cm⁻¹ tartományban a Rh/Al₂O₃ és a Rh/SiO₂ esetében csak 573 K tűntek el a spektrumról, viszont a Rh/TiO₂ és Rh/CeO₂(B) katalizátorokon már 473 K-en. További eltéréseket is megfigyeltünk az oxidhordozós Rh mintákon a TPO során készített IR spektrumokon. A Rh/Al₂O₃-on (28. ábra) már szobahőmérsékleten kimutatható volt az 1452 cm⁻¹ és a 1583 cm⁻¹ sáv, amit az acetátokhoz rendeltünk [7]. Ezek intenzitása 423 K felett jelentősen nőtt. Az acetáthoz rendelhető $\nu(\text{OCO})$ rezgések két csúcsra bonthatóak (1558 és 1582 cm⁻¹). Egy kis intenzitású csúcs jelent meg ~1666 cm⁻¹-nél, amely már 323 K-en jelen volt. Ez feltételezhetően az adszorbeált vízhez rendelhető, amelynek szerepe van az etoxi csoport képződésében [7].



Rh/TiO₂ esetében (28. ábra) bonyolultabb spektrumokat kaptunk. 1379, 1404, 1448, 1473, 1545, 1582 és 1668 cm⁻¹-nél detektáltunk sávokat. A termikusan stabil sávok 1404 és 1473 cm⁻¹ (δ_{as}(CH₃), δ_s(CH₃) az etoxiban) párhuzamosan változtak más etoxi sávokkal, 450-475 K-en tűntek el. Érdekes, hogy viszonylag intenzív sáv jelent meg 1668 cm⁻¹-nél, amely jelen volt még 500-523 K-en is. Ezt a sávot az adszorbeált hangyasavhoz rendeltük. Korábban a TiO₂ és TiO₂(110) felületen azonosították 1670 cm⁻¹ körül az adszorbeált hangyasavat [91-92]. Hasonló sáv volt kimutatható a Rh/TiO₂-on 300 K-en történt hangyasav adszorpció után is [93]. A hangyasav jelenléte magyarázható az acetaldehid és az oxigén reakciójával:



Az adszorbeált hangyasav jelen volt a TPO méréseinknél 500-523 K-ig. Ezek mellett az adszorbeált hangyasav megjelenésére utaltak az 1379 és 1582 cm⁻¹-nél megjelenő sávok, amelyek a hangyasav disszociációjából származó adszorbeált formiáthoz (HCOO_(a)) rendelhetők [93].



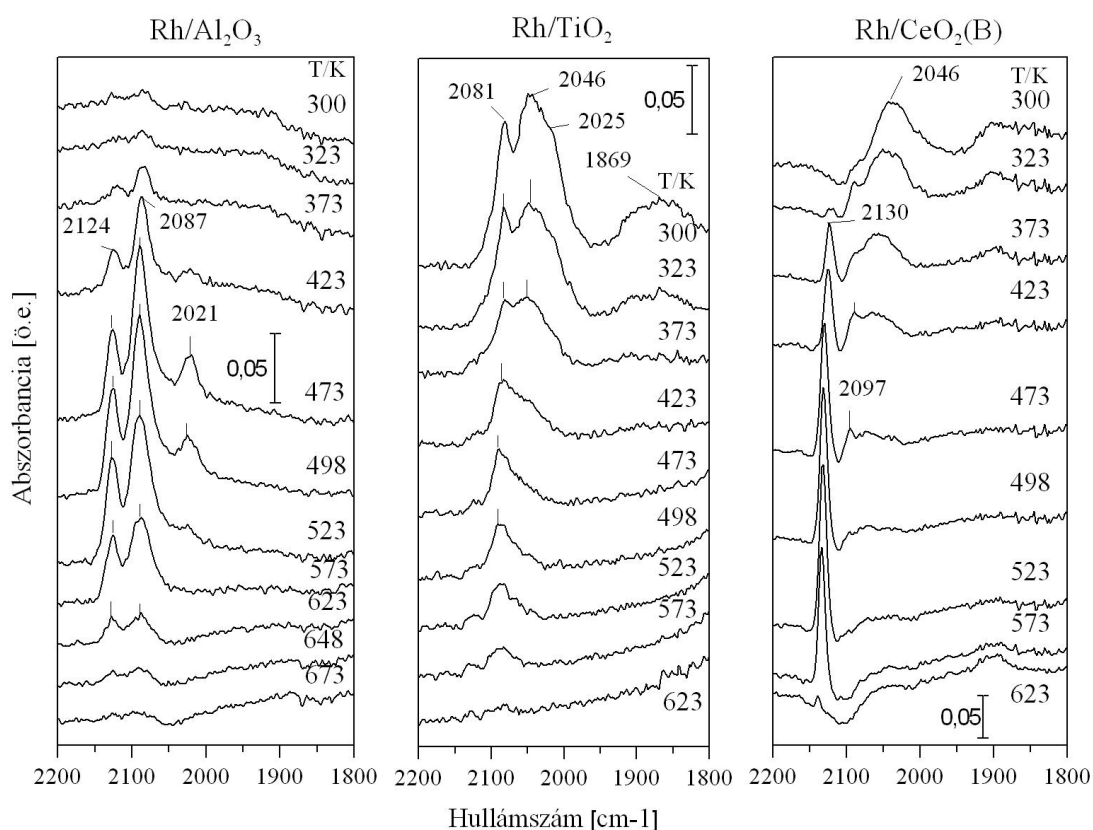
A felületi acetátokra jellemző sávok 323 K-en már megfigyelhetőek voltak 1448 és 1541-1545 cm⁻¹-nél, amely értékek összhangban vannak az irodalomban megjelentekkel [7, 76, 94]. Mivel az acetaldehid könnyen reagál az oxigénnel, ezért a felületi acetátok kialakulásának nagy az esélye. Az acetát csoport akár 673 K-ig is jelen volt.

A Rh/CeO₂(B)-n (28. ábra) 473 K-en etoxi sávokat (1354, 1404 cm⁻¹) detektáltunk. 1269 cm⁻¹-nél lévő elnyelést 300 K-en a molekulárisan adszorbeált etanolhoz (δ_(OH)) köthetjük, amelyet 473 K-ig kimutatható volt a felületen. Molekulárisan adszorbeált etanolt korábban is kimutattak már Ir/Al₂O₃ [76], Pd/CeO₂ [41] és Co/CeO₂ [95] mintákon is. Az Al₂O₃ hordozós katalizátorhoz hasonlóan adszorbeált víz is jelen volt a felületen (1666 cm⁻¹). Ezen kívül az adszorbeált acetaldehidre jellemző sávok (ν(C=O), 1699 cm⁻¹) szobahőmérsékleten már megfigyelhetőek voltak, intenzitásuk 423 K-ig nőtt, majd eltűntek. Az acetátra jellemző abszorbanciák (1435 és 1531 cm⁻¹) már 350 K-en jelen voltak a spektrumon. 323 K-en még egy figyelemre méltó sávot találtunk 1640 cm⁻¹-nél, amit az acil-csoport (R-CO-) rendeltünk. Ez a forma a részleges oxidáció terméke [45], amely prekursora lehet az acetát képződésnek:



600 K felett 2 domináns csúcs volt a spektrumon, 1354 és 1435 cm^{-1} -nél, amit a karbonátokhoz rendelhetünk [96].

A hőmérséklet programozott oxidáció során készült IR spektrumok 2200-1800 cm^{-1} tartományában láthatjuk a Rh-hoz kötődő CO-hoz rendelhető abszorbanciákat (29. ábra). Ennek irodalmi előzményeit már korábban az 5.1.5 fejezetben részletesen bemutattuk [81, 97]. Mindhárom katalizátoron megjelentek a Rh-hoz kapcsolódó CO-ra jellemző elnyelési sávok. A 2100 cm^{-1} körüli sávok a különböző oxidációs állapotú Rh-hoz kötődő CO-hoz rendelhetőek [98]. Az egyre magasabb oxidációs állapotú Rh esetében egyre nagyobb hullámszámok felé tolódnak el a sávok. (Rh^{3+} 2125-2135 cm^{-1} , Rh^{2+} ~2120 cm^{-1} , Rh^+ 2090-2110 cm^{-1}).



29. ábra Különböző hordozós Rh katalizátorok hőmérséklet programozott oxidációja közben felvett IR spektrumai

A $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -on szobahőmérsékleten nagyon kis intenzitással volt jelen 2087 cm^{-1} -nél egy csúcs, amelynek intenzitása 498 K-ig nőtt, majd csökkent és 648 K felett eltűnt. Az irodalom alapján [98], a $\text{Rh}^+\text{-C=O}$ felületi formához rendelhető. A spektrumon 423 és 523 K között 3 sáv volt detektálható (2124, 2087 és 2021 cm^{-1}). Az irodalom alapján [98] a 2124 cm^{-1} csúcs a Rh^{3+} -hoz kötődő CO-ra jellemző. 2021 cm^{-1} csúcs pedig a H-Rh-CO formára jellemző [81]. A Rh/TiO_2 -nál nem találtunk a magasabb oxidációs

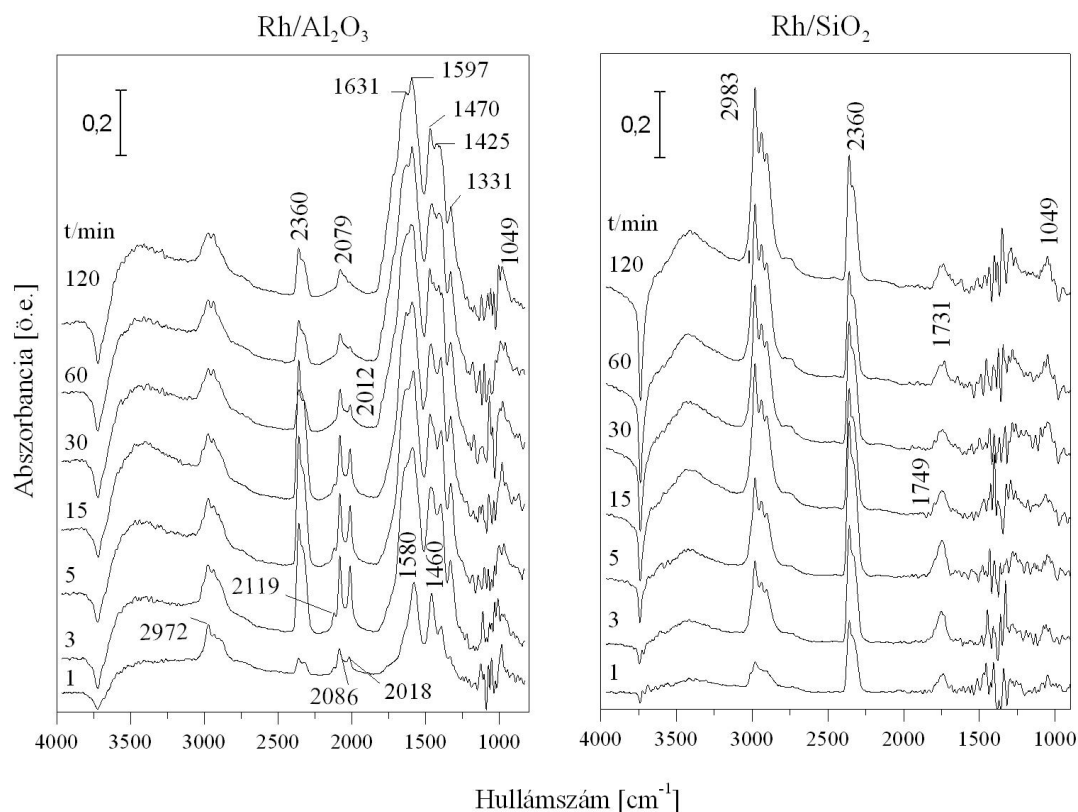
állapotú ródiumon (Rh^{3+}) adszorbeált szén-monoxidhoz rendelhető elnyelési sávot. Szobahőmérsékleten azonosítottuk a 2046 cm^{-1} -nél a lineáris Rh^0 -hoz kötődő CO-ra jellemző elnyelési sávot, de ez 473 K -ig volt csak kimutatható. 2081 cm^{-1} -nél található sáv a $\text{Rh}^+-\text{C}=\text{O}$ felületi formához rendelhető, 573 K -ig volt megfigyelhető. A $\text{Rh}/\text{CeO}_2(\text{B})$ katalizátor esetében szobahőmérsékleten a Rh^0 -CO-hoz rendelhető sáv volt csak jelen, aminek az intenzitása a hőmérséklet emelkedésével csökkent. Egy éles csúcs jelent meg 323 - 623 K hőmérséklet tartományban 2130 cm^{-1} -nél, amely a Rh^{3+} -hoz kapcsolódó CO-ra jellemző sáv. 423 - 498 K között csúcs jelent meg 2097 cm^{-1} -nél, ami $\text{Rh}^+-\text{C}=\text{O}$ felületi formához rendelhető.

5.1.9 A katalitikus reakció közben felvett infravörös spektroszkópiás vizsgálatok

Az etanol izoterm parciális oxidációjakor a felületen képződő vegyületeket infravörös spektroszkópiával vizsgáltuk. A mérések során a DRIFT cellában a korábban ismertetett katalitikus vizsgálatoknál alkalmazott kinetikai paramétereket használtuk. A katalizátorra az előkezelés után 493 K -en vezettük rá az etanol + oxigén ($2/1$ mól arányú) elegyet és rögzítettük az IR spektrumot.

A $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátornál (30. ábra) az etanol bontásához és reformálásához hasonlóan ebben az esetben is láttunk 3500 cm^{-1} körüli maximummal rendelkező széles sávokat, amelyeket a hordozó OH csoportjaihoz hidrogén kötéssel adszorbeálódó molekuláris etanolhoz rendeltünk. A 3700 cm^{-1} felett megjelenő negatív csúcsokat a hordozó szabad OH csoportjainak az előbb említett forma kialakulásából adódó fogyásának tulajdonítottuk. A CH csoporthoz rendelhető csúcsok is láthatóak voltak a spektrumon (2972 - 2880 cm^{-1}). 1049 cm^{-1} található sávot az etoxi-csoporthoz rendeltük. A mérés 3. percétől a 1580 , 1597 , 1331 , 1460 - 1470 cm^{-1} hullámszámoknál találtunk sávokat, amelyek intenzitás kis mértékben nőtt a reakcióidővel. A felületi acetil-csopora jellemző (1631 cm^{-1}) abszorbancia szintén a mérés 3. percétől volt megtalálható a spektrumon. Az acetil keletkezésére a 25. egyenlet utal. A Rh-hoz kötődő CO-ra jellemző abszorbanciákat is azonosítottuk 2119 , 2086 és a 2018 cm^{-1} -nél. Ezeknek az intenzitása 30 perc után már csökkent. 2119 cm^{-1} az oxidált Rh-hoz kötött CO-t rendeltük (Rh^{3+} -CO) [98], amelyet már a TPO mérések közben rögzített IR felvételeken is láttunk. Ellentétben a másik két csúccsal, amelyek ott nem jelentek meg. Ezeket a CO- Rh^+-CO iker szerkezet hajlított formához [98] rendeltük. A mérések során találunk gázfázisú CO_2 -ra utaló sávot (2360 cm^{-1}), amely a CO oxidációjából, az acetaldehid és

az acetát bomlásából is származhatott. Az aldehid nagyon instabil a Rh/Al₂O₃ felületen. Az acetáthoz tartozó sávok intenzívek (1580, 1460 cm⁻¹) a mérés elején, azonban idővel inkább a 1631 és 1597 cm⁻¹-nél megjelenő sávok voltak jellemzőbbek, amelyeket a formiát csoporthoz rendelhetünk. A katalizátor lemergeződése miatt az acetaldehid bomlása gyorsabb volt, mint a képződése.



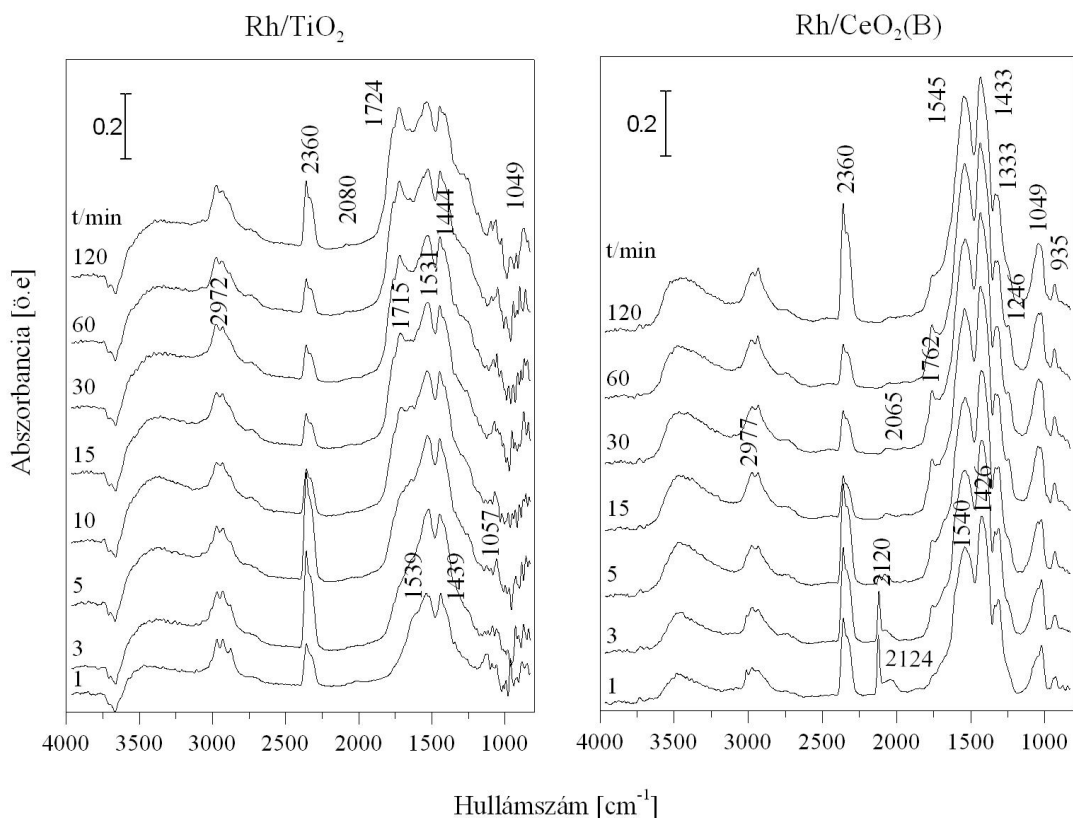
30. ábra Az etanol-oxigén elegy reakciója közben rögzített IR spektrumok Rh/Al₂O₃ és Rh/SiO₂ katalizátorokon 493 K-en

A Rh/SiO₂ katalizátor (30. ábra) esetében az etanol bontásakor és reformálásakor közölt eredményekhez hasonlóan a 3430-3440 cm⁻¹-es maximummal rendelkező széles sávokat a hordozó OH csoportjaihoz hidrogénkötéssel kapcsolódó molekuláris etanolhoz rendeltük. A 3700 cm⁻¹ felett megjelenő negatív abszorbanciákat a felület szabad OH csoportjainak az előbb említett forma kialakulásából adódó fogyásának tulajdonítottuk. Ezeknek a csúcsoknak az intenzitása az idő előrehaladtával nőtt. A 1450 és 2850-2983 cm⁻¹ tartományban az etoxi csoporthoz rendelhető CH rezgés tartományban is a reakcióidő növekedésével a csúcsok intenzitása nőtt. A reakció elejétől megjelent az aldehid CHO rezgéseikhez tartozó 1749-1731 cm⁻¹ maximummal rendelkező sáv, aminek az intenzitása az idővel csökkent. Az acetátokra jellemző (1539

és 1439 cm^{-1}) sávokat nem találtunk, hiszen az acetát a hordozó savas felületén nem stabilis. Valamint nem találtunk a Rh-hoz kötődő CO-ra utaló sávokat sem. A gázfázisú CO_2 (2360 cm^{-1}) itt is megtalálható, amely az acetaldehid oxidációjának tudható be:



A Rh/TiO₂ estében (33. ábra) kisebb intenzitással, mint a Rh/SiO₂-nél, de láthatóak voltak a molekulárisan adszorbeálódott etanolra jellemző sávok. Ebben az esetben sem találtunk az aldehidre jellemző elnyelési sávokat. Az acetáthoz rendelhető 1439 és 1539 cm^{-1} -es csúcsok már a reakció elején megjelentek, majd idővel az adszorbeált aldehidre jellemző 1720 - 1764 cm^{-1} maximummal rendelkező sávok is láthatóak voltak. Sem a SiO₂ sem a TiO₂ hordozós Rh katalizátorokon nem látunk a Rh-hoz kötődő CO-ra jellemző sávokat. Ennek feltételezhetően az az oka, hogy a reakcióban keletkezett CO gyorsabban tovább reagált, mint ahogyan képződött.



31. ábra Az etanol-oxigén elegy 493 K-en végzett reakciója során rögzített IR spektrumok Rh/TiO₂ és Rh/CeO₂(B) katalizátorokon

A Rh/CeO₂(B) katalizátornál (31. ábra) a ~3400 cm⁻¹-es maximummal rendelkező széles sávokat a hordozó OH csoportjaihoz hidrogénkötéssel kapcsolódó molekuláris etanolhoz rendeltük. Azonban 3700 cm⁻¹ felett megjelenő negatív abszorbanciákat ebben az esetben nem találtunk. A Rh-hoz kötődő CO sávok is megjelentek. A Rh/Al₂O₃-hoz hasonlóan a reakció elején a Rh³⁺-CO-ra jellemző 2124 cm⁻¹ hullámszámnál volt látható elnyelési sáv, majd idővel a lineáris Rh-CO formára jellemző abszorbanciát figyeltünk meg, végül ez is eltűnt. Az acetáthoz rendelhető sávok (1333, 1433 és 1545 cm⁻¹) intenzitása nőtt. Erőteljes csúcs volt 1762 cm⁻¹-nél, ami az adszorbeált aldehidre jellemző. 1638 cm⁻¹-nél pedig az adszorbeált acetyl csoporthoz rendelhető sáv jelent meg [99].

A katalitikus méréseknél tapasztalt jelentős termékösszetétel változás a mérés 40-60 perce között, a katalizátor felületének változásával függhet össze. A reakció közben felvett IR spektrumokon is láthatjuk (elsősorban a Rh/Al₂O₃ mintánál 30. ábra), hogy a Rh-on adszorbeált CO-ra jellemző sávoknál változás tapasztalható. A gázfázisú CO₂-ra jellemző sáv intenzitásának növekedésével az oxidált Rh³⁺-hoz kötődő CO-ra jellemző sáv (2119 cm⁻¹) intenzitása csökken, míg a kevésbé oxidált Rh⁺-hoz kötött CO-ra jellemző sáv hosszabb ideig látható. A reakció közben a Rh oxidációs állapotának változása befolyással lehet a termékösszetétel változásra.

A Rh/Al₂O₃, Rh/TiO₂, Rh/SiO₂ és Rh/CeO₂(B) katalizátorokon a katalitikus méréseknél alkalmazott paraméterek mellett XPS méréseket is végeztek [100], amelyek eredményeiből egyértelműen látható, hogy a reakció előrehaladtával a Rh részlegesen oxidálódott. A jellemző változás itt is a reakció 70. perce után látható, amely eredmények egybeesnek a DRIFT méréseink eredményével. XPS méréseknél látható növekvő kötési energia utalhat a részecskeméret változásra és a Rh oxidációs állapotának változására is.

5.2 Az etanol bontásának vizsgálata Au és Rh tartalmú nanostrukturált titanát hordozós katalizátorokon

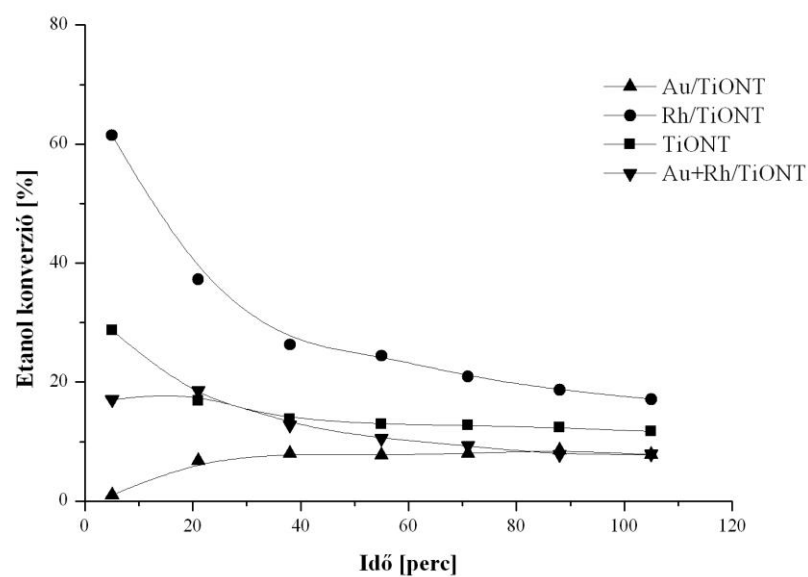
5.2.1 Az etanol bontásának katalitikus vizsgálatai

A TiO_2 (Degussa P25) mellett nanostrukturált titanát nanoszál (TiONW) és titanát nanocső (TiONT) hordozós Rh és Au tartalmú katalizátorokon is vizsgáltuk az etanol bontását. A különböző oxidhordozós Rh katalizátoroknál alkalmazott előkezelési módszereken változtatnunk kellett, ugyanis a titanát nanocső (TiONT) és nanoszál (TiONW) hordozó szerkezete a hőmérsékletre érzékeny. Az oxidáció továbbra is 473 K-en a redukció, az előzőektől eltérően 573 K-en történt. Hőmérséklet programozott kísérletekkel meghatároztuk a megfelelő reakcióhőmérsékletet, ahol a mért értékekkel közvetlenül, mint kezdeti sebességekkel számolhatunk. Előzetes vizsgálatok alapján a 603 K hőmérsékletet találtuk erre megfelelőnek.

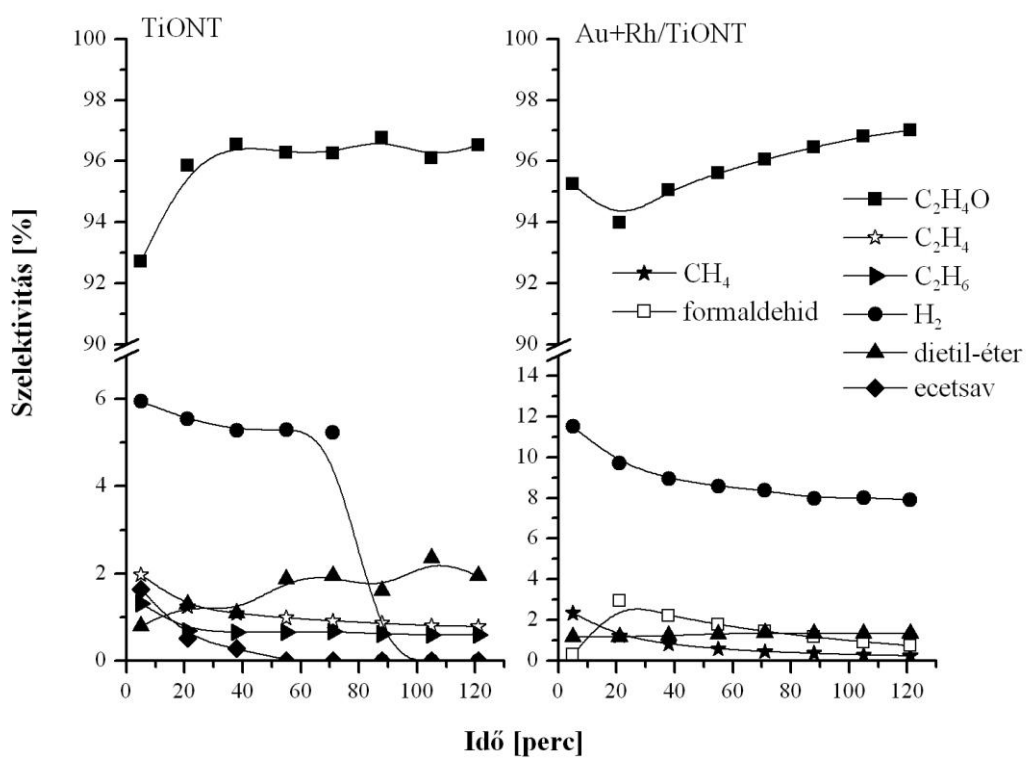
TiONT hordozós minták közül a Rh tartalmú katalizátoron időben jelentős konverzió csökkenést észleltünk (32. ábra). Az Au-Rh tartalmú katalizátor aktivitása nem változott, míg az Au/TiONT minta esetében a konverzió kissé nőtt. A reakció 105. percében az etanol konverziója a

$\text{Rh/TiONT} > \text{TiONT} > \text{Au/TiONT} \approx \text{Au+Rh/TiONT}$ sorrendben csökkent.

Az etanol bontásának termékei szén-monoxid, metán, hidrogén, acetaldehid, formaldehid, etilén, dietil-éter, aceton és ecetsav voltak. A TiONT hordozós katalizátorokra általában jellemző volt, hogy elsősorban acetaldehid képződött, amelynek a szelektivitása időben nőtt. Ezzel párhuzamosan a hidrogén szelektivitásának csökkenését tapasztaltuk.

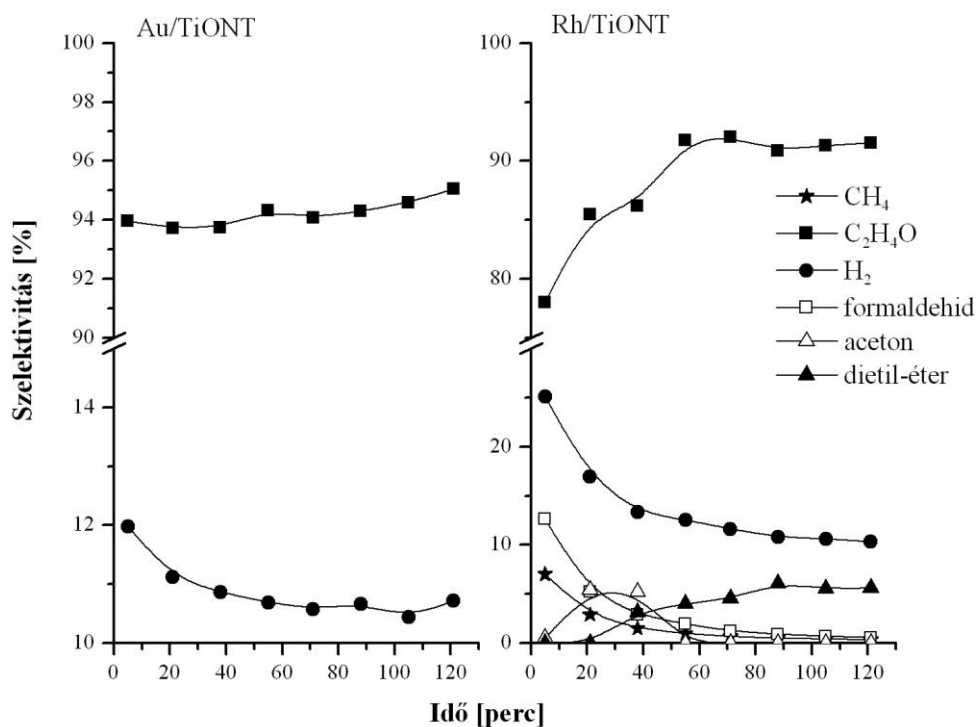


32. ábra Az etanol konverziója TiONT hordozós katalizátorokon, 603 K-en az etanol bontásakor



33. ábra A termékek szelektivitása az etanol bontásakor 603 K-en TiONT és Au+Rh/TiONT katalizátoron

Titanát nanocső hordozón (TiONT) az etanol bontása során (33. ábra) a reakció elején az acetaldehid szelektivitása kis mértékben nőtt, majd a továbbiakban közel állandó (96 %) értéket mutatott. A kezdetben is kis H_2 szelektivitás (6 %) időben csökkent, majd a 80. perc után már nem is detektálható, mert feltételezhetően másodlagos reakcióban elreagált. Az Au+Rh/TiONT-nél (33. ábra) az acetaldehid szelektivitása a vizsgált időtartamban kismértékben növekedett. A hordozóhoz képest nagyobb H_2 szelektivitás időben csökkent. A Rh/TiONT katalizátornál (34. ábra) a reakció első perceiben nagyobb formaldehid szelektivitást mértünk (12,6%), amely folyamatosan csökkent, a mérés 105. percében már csak 0,7 % volt. Ezzel párhuzamosan a H_2 mennyisége is csökkent. A legnagyobb szelektivitással acetaldehid keletkezett, aminek a szelektivitása a reakció első órájában nőtt, majd a továbbiakban (90 %) állandó maradt. Az acetaldehid mellett a dietil-éter szelektivitása is nőtt a reakcióidővel. Az Au/TiONT katalizátoron (34. ábra) az etanol bontásakor alacsony konverzió mellett acetaldehid és hidrogén keletkezett. A hidrogén szelektivitása a reakció első perceiben 13% volt, majd a reakcióidővel kis mértékben csökkent. Az acetaldehid szelektivitása nagyon magas (95%) közel állandó érték volt a vizsgált időtartamban.

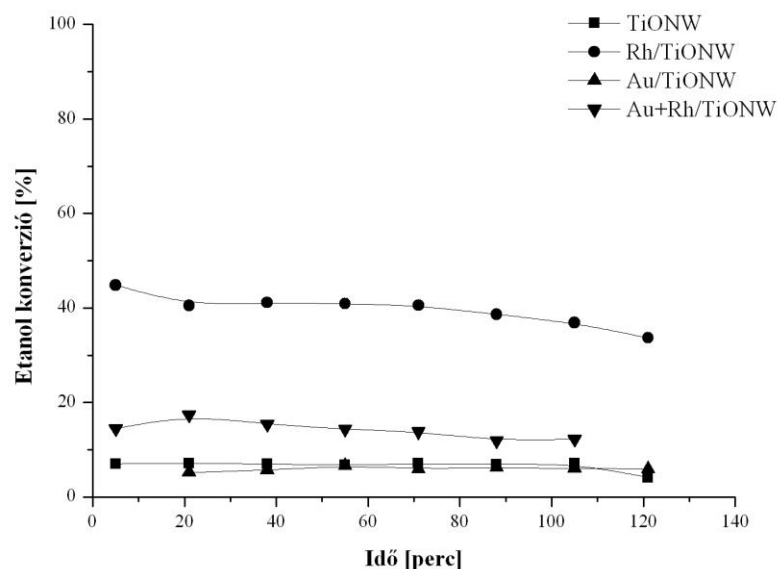


34. ábra A termékek szelektivitása az etanol bontásakor 603 K-en és Au/TiONT és Rh/TiONT katalizátorokon

<i>perc</i>	<i>K [%]</i>		<i>Szelektivitás [%]</i>							
			<i>C₂H₄</i>		<i>C₂H₄O</i>		<i>H₂</i>		<i>(C₂H₅)₂O</i>	
	5.	105.	5.	105.	5.	105.	5.	105.	5.	105.
Rh/TiONT	61	17	0,4	0,3	78	91	25	10,6	0	5,6
Au/TiONT	1	7,8	0,3	0,3	95	94	13	11	2,1	1,6
Rh+Au/TiONT	17	8	0,3	0,3	95	97	11,5	8	1,2	1,3
TiONT	28,7	11,7	2	0,8	93	96	6	0	1	2,4

13. táblázat Az etanol bontásakor 603 K-en a TiONT hordozós katalizátorokon kapott konverzió és szelektivitás értékek a reakció 5. és 105. percében

A reakció 105. percében (13. táblázat) a hidrogén szelektivitása Rh/TiONT≈Au/TiONT>Au+Rh/TiONT>TiONT sorrendben csökkent, de a fémtartalmú mintákon is csak 10 % körüli értékeket mértünk. Ezzel párhuzamosan az acetaldehid szelektivitása minden esetben 90% felett volt, értéke a következő sorrendben csökkent: Au+Rh/TiONT≈TiONT>Au/TiONT>>Rh/TiONT.



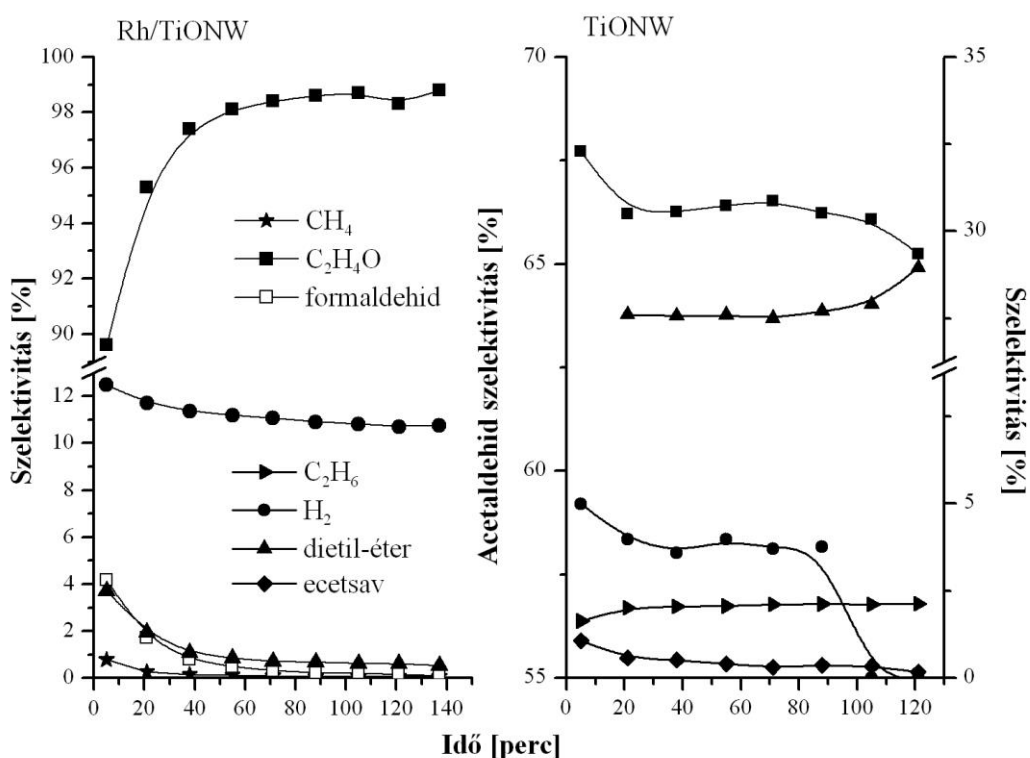
35. ábra Az etanol konverziója TiONW hordozós katalizátorokon, 603 K-en az etanol bontásakor

A TiONW hordozós (35. ábra) katalizátorokon az etanol konverziója kisebb és az aktivitásváltozás is kisebb volt, mint a TiONT hordozós katalizátorokon. Az etanol konverziója a $\text{Rh/TiONW} > \text{Au+Rh/TiONW} > \text{Au/TiONW} \approx \text{TiONW}$ sorrendben csökkent.

Legnagyobb szelektivitással acetaldehid képződött a TiONW hordozós katalizátorokon. A hidrogén szelektivitása közel azonos értékű minden katalizátornál. A tiszta hordozónál alacsonyabb acetaldehid szelektivitás (66%) mellett a fémet is tartalmazó katalizátorokhoz képest kevesebb hidrogén képződött.

A TiONW hordozón (36. ábra) az acetaldehid és a H_2 szelektivitása időben csökkent. Ezen a mintán jelentős volt a dietil-éter szelektivitása, melynek értéke nőtt az acetaldehid és a hidrogén mennyiségének csökkenésével egy időben. A hidrogén szelektivitás változása ebben az esetben is hasonló volt a TiONT-nél mértékhez. A 80.perc után szinte nem detektáltunk hidrogént. .

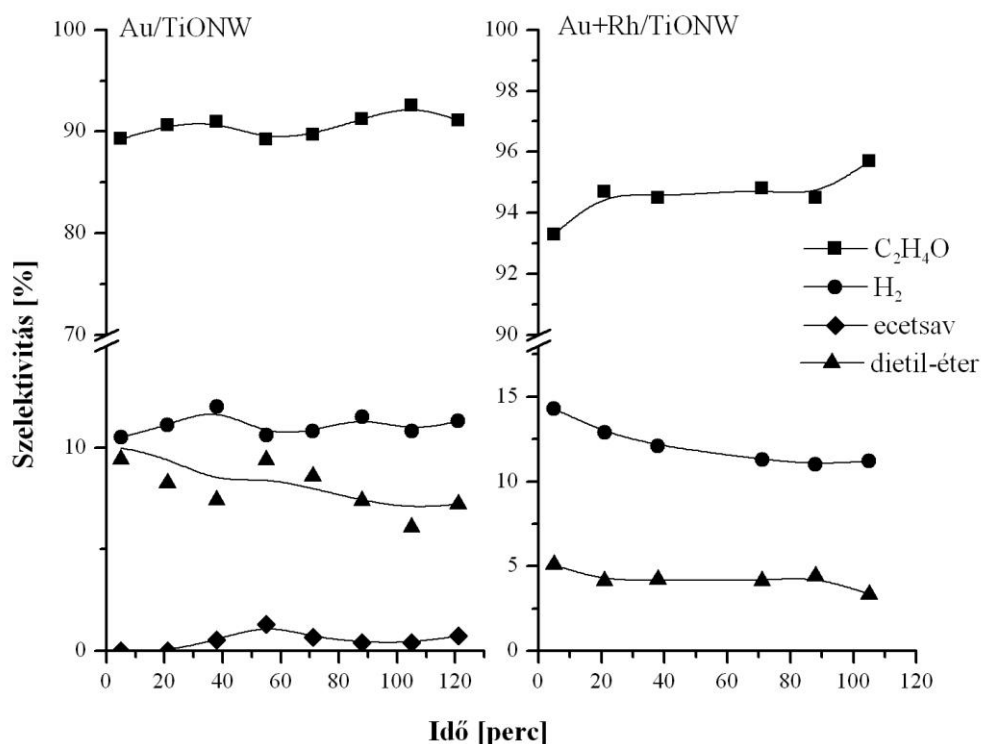
A Rh/TiONW katalizátornál (36. ábra) a reakció elején az acetaldehid szelektivitás a reakcióidővel nőtt. Ezzel párhuzamosan a H_2 , a dietil-éter és a formaldehid szelektivitása csökkent.



36. ábra A termékek szelektivitása az etanol bontásakor 603 K-en és TiONW hordozón és Rh/TiONW katalizátoron

Az Au/TiONW-nél (37. ábra) az acetaldehid szelektivitása a vizsgált időtartam alatt közel állandó volt. A hidrogén szelektivitása sem változott jelentősen a reakcióidővel. A keletkezett dietil-éter mennyisége a hordozón kapott értéknél lényegesen kevesebb volt és időben csökkent (7 %).

Az Au és Rh tartalmú katalizátornál szintén magas, közel állandó (94-95%) acetaldehid szelektivitást kaptunk. A reakció elején ezen a mintán mértük a legnagyobb H_2 szelektivitást (14,3%), ami a reakcióidővel csökkent.

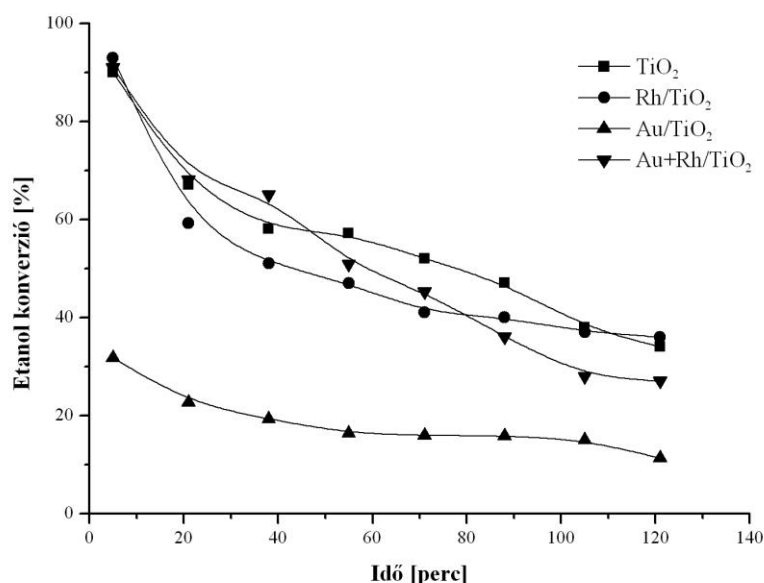


37. ábra A termékek szelektivitása az etanol bontásakor 603 K-en Au/TiONW és Au+Rh/TiONW katalizátorokon

	<i>K [%]</i>				<i>Szelektivitás [%]</i>						
			<i>C₂H₄</i>		<i>C₂H₄O</i>		<i>H₂</i>		<i>(C₂H₅)₂O</i>		
	<i>5.</i>	<i>105.</i>	<i>5.</i>	<i>105.</i>	<i>5.</i>	<i>105.</i>	<i>5.</i>	<i>105.</i>	<i>5.</i>	<i>105.</i>	
Rh/TiONW	44,9	36,9	0,4	0,2	89,6	98,7	12,5	10,8	3,7	0,6	
Au/TiONW	5,2	6	0,8	0,5	89,3	91	10,5	11,5	9,4	7,4	
Rh+Au/TiONW	14,5	12,2	0,5	0,4	93,3	95,7	14,3	11,2	5	3,3	
TiONW	1	7,1	3,2	3,4	67,7	66,1	5	0	26	28	

14. táblázat Az etanol bontásakor 603 K-en a TiONW hordozós katalizátorokon kapott konverzió és szelektivitás értékek a reakció 5. és 105. percében

A reakció 105. percében (14. táblázat) az acetaldehid szelektivitása a $\text{Rh/TiONW} > \text{Au+Rh/TiONW} > \text{Au/TiONW} > \text{TiONW}$ sorrendben csökkent. A hidrogén képződési sebessége a reakció 105. percében a fémeket tartalmazó katalizátorokon közel azonos volt.

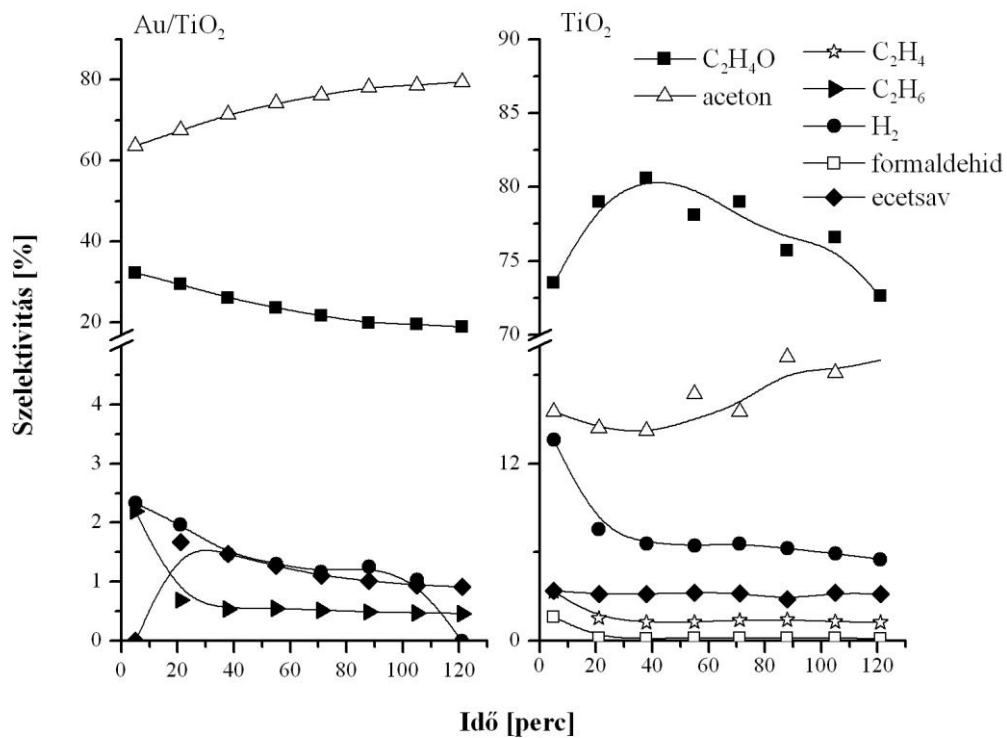


38. ábra Az etanol konverziója TiO_2 hordozós katalizátorokon 603 K-en az etanol bontásakor

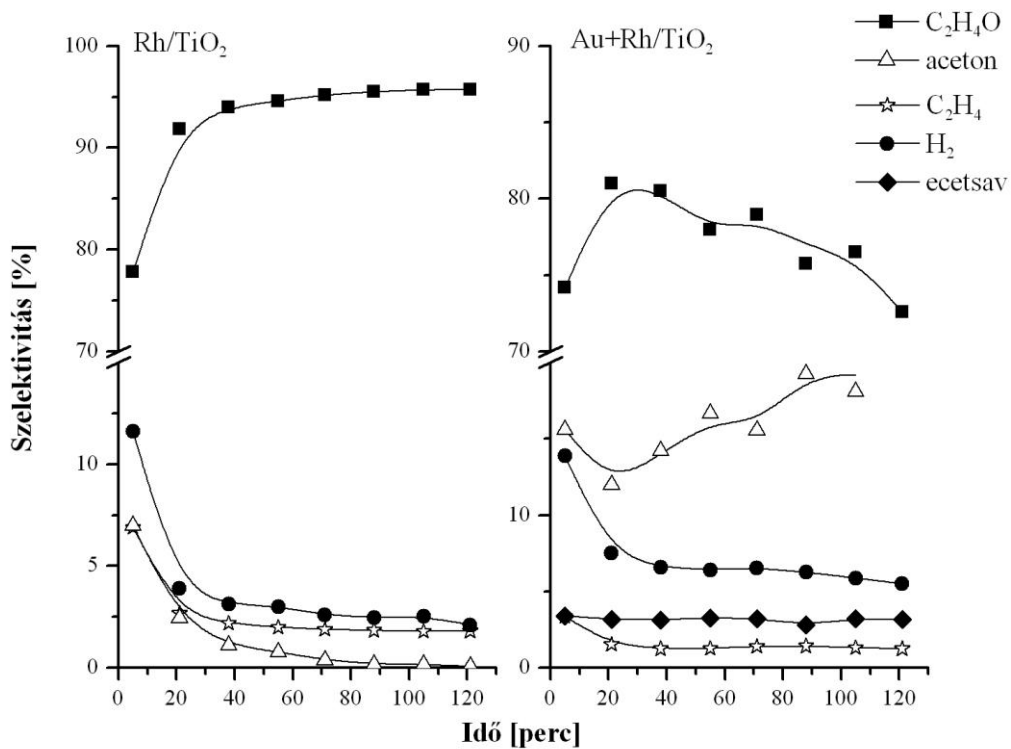
A TiO_2 (Degussa P25) hordozós katalizátoroknál (38. ábra) a reakció első perceiben az Au/TiO_2 minta kivételével közel 100%-os konverziókat mértünk, amelyek időben jelentősen csökkentek. Az Au/TiO_2 -nál az aktivitás csökkenés kisebb mértékű volt.

A TiO_2 , Au+Rh/TiO_2 és a Rh/TiO_2 katalizátoroknál is acetaldehid keletkezett a legnagyobb szelektivitással. Az acetaldehid mellett metán, etilén, etán, dietil-éter, aceton és ecetsav is képződött.

A TiO_2 hordozón (39. ábra) az acetaldehid szelektivitása a reakció elején kis mértékben nőtt, majd a 40. perc után csökkent. Ezzel a változással ellentétesen alakult az aceton szelektivitás változása. A H_2 szelektivitása a 40. percig jelentősen, majd kisebb mértékben csökkent. Az Au/TiO_2 -nál (39. ábra) a fő termék az aceton volt, aminek szelektivitása időben nőtt 100. perc után már 70%-nál nagyobb értékeket mértünk. Ezzel párhuzamosan az acetaldehid és a hidrogén szelektivitása csökkent.



39. ábra A termékek szelektivitása az etanol bontásakor 603 K-en TiO_2 (Degussa P25) hordozón és Au/TiO_2 katalizátoron



40. ábra A termékek szelektivitása az etanol bontásakor 603 K-en Rh/TiO_2 és Au+Rh/TiO_2 katalizátoron

A Rh/TiO₂-nál (40. ábra) az acetaldehid szelektivitása nőtt a reakció első órájában, majd közel állandó volt (95 %). Ezzel egy időben a hidrogén, az etán és az aceton szelektivitása csökkent. Az Au+Rh/TiO₂ katalizátornál a tiszta hordozóhoz hasonlóan alakul a termékek szelektivitásának változása. Az acetaldehid szelektivitása a reakció 40. percéig nőtt, majd csökkent. Az aceton szelektivitása ezzel ellentétesen változott. A H₂ szelektivitása a 40. percig nagymértékben, utána kisebb mértékben csökkent.

	<i>K [%]</i>		<i>Szelektivitás [%]</i>							
			<i>C₂H₄</i>		<i>C₂H₄O</i>		<i>H₂</i>		<i>C₃H₆O</i>	
	5.	105.	5.	105.	5.	105.	5.	105.	5.	105.
Rh/TiO ₂	93	37	6,9	1,8	77,8	95,7	13,6	5,8	7	0,16
Au/TiO ₂	32	15	0,6	0,3	32,3	19,5	2,3	1	64	79
Rh+Au/TiO ₂	91	28	3,1	1,5	74,1	76,5	12,1	5,6	12,6	17
TiO ₂	90	38	3,3	1,3	73,4	76,5	12,6	4,8	15,5	18

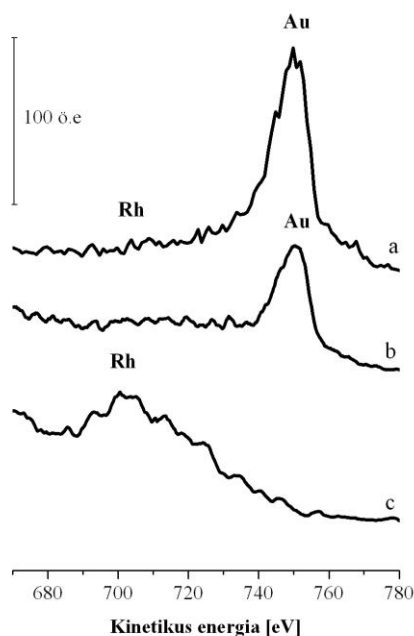
15. táblázat Az etanol bontásakor 603 K-en a TiO₂ hordozós katalizátorokon kapott konverzió és szelektivitás értékek a reakció 5. és 105. percében

Az etanol bontása során a TiO₂ (Degussa P25) hordozós katalizátorokon az Au/TiO₂ katalizátor kivételével az acetaldehid keletkezett a legnagyobb szelektivitással. A reakció 105. percében (15. táblázat) az acetaldehid szelektivitása a Rh/TiO₂>Au+Rh/TiO₂≈Au/TiO₂>TiO₂ sorrendben csökkent. A hidrogén képződési sebessége a reakció 105. percében a Rh/TiO₂>Au+Rh/TiO₂>TiO₂>Au/TiO₂ sorrendben csökkent. Az irodalomban megtalálható, hogy Au/TiO₂ és Au/CeO₂ katalizátorokon az etanol reakcióiban jelentős az aceton képződés, amelyet az ecetsav ketonizációjával képzelnek el [101].

A katalitikus mérésekből látjuk, hogy a magas acetaldehid szelektivitás mellett a hidrogén szelektivitások alacsonyak voltak. Az 5.1.2 fejezetben bemutatott etanol bontással kapcsolatos eredményeknél is ezt láttuk. Ezek alapján feltételezhetjük, hogy az acetaldehid az etanol oxidatív dehidrogéneződésével képződik. Ezt a folyamatot a redukálható oxidok elősegítik, többek között a TiO₂ is [80]. Ebben az esetben a titanát nanocső és nanoszál hordozós katalizátoroknál is feltételezhetjük ezt a reakciót.

5.2.2 Infravörös spektroszkópiai vizsgálatok

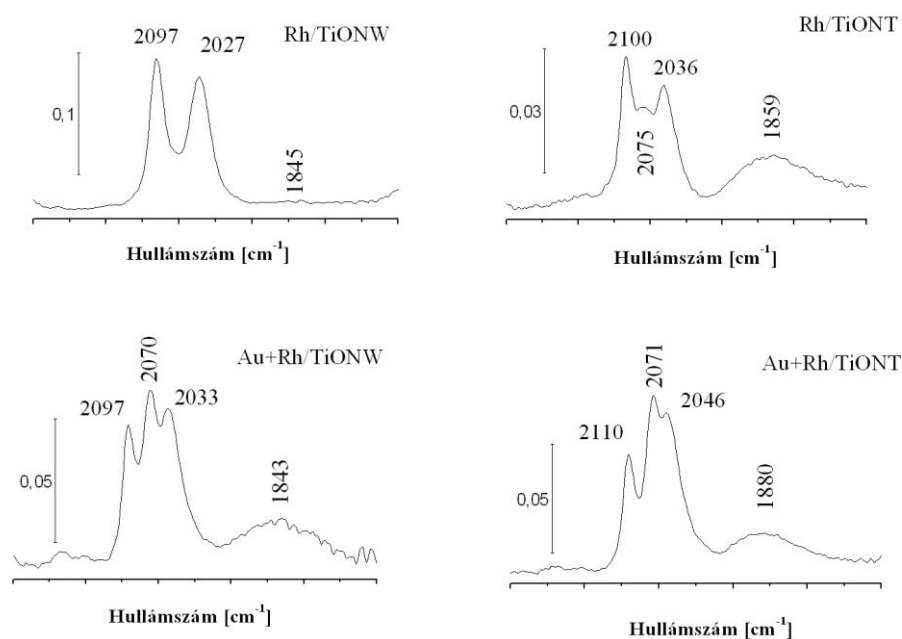
A különböző nanostrukturált titanát hordozós és TiO₂ (Degussa P25) hordozós Rh és Au tartalmú katalizátorok felületén az etanol szobahőmérsékletű adszorpciójából származó felületi formák kialakulását különböző expozíciós hőmérsékleteken vizsgáltuk. Méréseinkhez DRIFT cellát használtunk. Azonban az FTIR mérési eredmények bemutatása előtt röviden jellemezzük a katalizátorok felületén kialakuló szerkezeteket. Ezek a katalizátorokon a két fém felületi elhelyezkedését LEIS (kisenergiájú ionszórás) módszerrel vizsgáltuk (41. ábra). A módszer lényege, hogy a vizsgálandó felületet ismert energiájú nemesgáz ionokkal bombázzuk, majd a felületről visszaszóródó ionok kinetikus energiájából a minta legfelső réteget alkotó atomok minőségéről kapunk információt.



41. ábra LEIS mérések eredményei az Au+Rh/TiONW (a), az Au/TiONW (b) és a Rh/TiONW (c) katalizátorokon [102]

Az egyfémű rendszereknél 753 eV (Au) és 707 eV (Rh) kinetikus energia értékeknél láttunk csúcsot. A kétfémű rendszernél (Au+Rh/TiONW) csak az aranyhoz

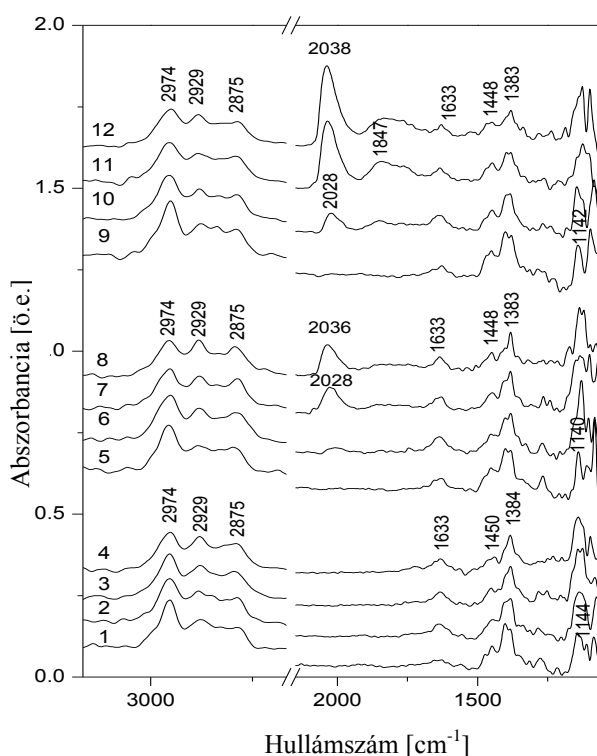
rendelhető csúcs jelent meg. Ez azt jelenti, hogy az arany beborítja a ródiumot, egy mag-héj szerkezetet alakítva ki. Az Au-ra jellemző csúcs intenzitása a kétfémes rendszerénél nagyobb volt, mint a csak aranyat tartalmazó mintáknál. Ennek ok az Au részecskeméretével van összefüggésben, hiszen a Rh felületén diszpergáltabb formában van jelen, mint a tiszta Au tartalmú katalizátorban. Hasonló jelenséget az TiONT hordozós katalizátoroknál is megfigyeltünk. Az már a korábbi katalitikus vizsgálatainkban láttuk, hogy az etanol bontása során CO is keletkezett. A CO nagyon jó próbamolekula a felületi morfológiai vizsgálatokhoz. A fentiekben már többször bemutattuk, hogy a Rh felületén adszorbeálódott CO esetében jellemzően 3 felületi forma alakul ki [81]: a $\text{Rh}^0\text{-CO}$ lineáris forma ($2070\text{-}2030\text{ cm}^{-1}$), a Rh_2CO híd forma (1850 cm^{-1}) és az iker szerkezetű forma $\text{Rh}(\text{CO})_2$ (2100 és 2020 cm^{-1}). A tisztán Au-t tartalmazó katalizátorokon nem volt megfigyelhető a CO adszorpció. Látszólag a LEIS méréseknek ellentmondó eredményeket kaptunk a CO adszorpció után (42. ábra), ugyanis a kétfémes katalizátorokon is kialakult Rh-hoz kötött CO-ra jellemző abszorbancia.



42. ábra Szobahőmérsékletű, 1,3 mbar nyomású CO adszorpció után készített Au és Rh tartalmú nanostrukturált titanát hordozós katalizátorok FTIR spektrumoka

A Rh/TiONW katalizátoron a CO adszorpció után két jellemző sávot azonosítottunk az IR spektrumon (42. ábra). Az iker szerkezetű Rh(CO)₂-hoz rendeltük a 2097 és 2017 cm⁻¹ sávokat. Itt a híd formára utaló sáv nagyon kis intenzitású volt. A Rh/TiONT mintánál az iker szerkezetű Rh(CO)₂-hoz rendelhető sávok mellett a lineáris formára utaló sáv intenzitása is nagy (2075 cm⁻¹), valamint az 1859 cm⁻¹-nél megjelenő híd forma intenzitása is jelentős volt. Az Au-t és Rh-ot egyaránt tartalmazó mintáknál az iker szerkezet intenzitásának csökkenése mellett, a lineáris formához rendelhető sáv intenzitása nőtt, a Rh-os katalizátor értékeihez képest. A CO adszorpció során megbomlott az a bizonyos mag-héj szerkezet, amelyet a kezeletlen minták LEIS mérési eredményein láttunk. A lineáris forma megjelenésének elsősorban sztérikus okai lehetnek.

A szobahőmérsékletű etanol adszorpcióját követően vizsgáltuk a kialakult felületi formák hőstabilitását is.



43. ábra A szobahőmérsékleten (1,5,9), 373 K-en (2,6,10), 423 K-en (3,7,11) és 473 K-en (4,8,12) történt etanol adszorpció után, az 1% Au/TiONW (1-4), a 0,5% Au+0,5% Rh/TiONW (5-8) a 1% Rh/TiONW (9-12) katalizátorokon felvett FTIR spektrumok [56]

A 300 K-en az etanol adszorpciója után felvett DRIFT spektrumokon (43. ábra) minden esetben megjelentek 2974, 2925, 2875 cm^{-1} sávok, amelyek a CH rezgésekhez rendelhetők, valamint az alacsonyabb hullámszám tartományokban 1448-1450 és 1383-1384 cm^{-1} az etanolban található CH_3 deformációs rezgéseikhez rendelhetők. Sávok figyelhetők még meg 1140-1144, 1121-1124, 1069-1074, 1045-1047 cm^{-1} tartományokban, amelyek a C-O és C-C rezgésekhez rendelhetők a monodentát és bidentát etoxi csoportban [33, 75]. A hőmérséklet növekedésével ezeknek a sávoknak az intenzitása kis mértékben csökkent, de jelentős változás nem látható. Különbség csak a CO-ra jellemző tartományban volt megfigyelhető. Az előző fejezetekben már részletesen tárgyaltuk a Rh-hoz kötődő CO-ra jellemző felületi formákat és a hozzájuk tartozó elnyelési sávokat [81]. Az Au/TiONW katalizátornál nem látható abszorbancia a 2100-1800 cm^{-1} tartományban. Rh/TiONW esetében 373 K új csúcs jelent meg 2028 és 1847 cm^{-1} hullámszámoknál. Ezeknek a csúcsoknak az intenzitása a hőmérséklet emelésével nőtt, valamint a 2028 cm^{-1} -nél megjelenő csúcs a nagyobb hullámszámok felé tolódott el (2038 cm^{-1}). Ez a csúcs a H-Rh-CO-hoz rendelhető [43]. A Rh-karbonil-hidrid forma (H-Rh-CO) kialakulásához a felületen hidrogénnek is jelen kell lennie. A tiszta CO adszorpció során ilyen sávot nem azonosítottunk. Azonban a CO_2 és H_2 reakció során Rh/ Al_2O_3 katalizátoron Solymosi és munkatársai kimutatták ezt a felületi formát [81]. A katalitikus méréseknél bemutattuk, hogy az etanol bontása során ezeken a katalizátorokon minden esetben keletkezett hidrogén. A 1847 cm^{-1} sáv a híd szerkezetű Rh_2CO -hoz rendelhető. Az Au+Rh/TiONW katalizátornál a várakozásokkal ellentétben megjelenik 423 K-en a 2028 cm^{-1} hullámszámnál egy sáv, amely a magasabb hőmérsékleten a nagyobb hullámszámok felé tolódott el, mint a csak Rh-ot tartalmazó katalizátornál. A CO adszorpciós vizsgálatokhoz hasonlóan, az etanol adszorpciója során keletkezett CO is képes volt a mag-héj struktúra megbontásával Rh-CO kötések kialakítani. Az oxidhordozókon bemutatott eredmények és korábban Rh/ TiO_2 katalizátoron végzett mérések alapján [43] elmondhatjuk, hogy az etanol bontása során keletkezett CO és H_2 a katalizátorok felületén elősegítette a Rh-karbonil-hidrid forma kialakulását, amelyet a tiszta CO adszorpció során nem tudtuk azonosítani.

5.3 A szén-dioxid hidrogénezésének vizsgálata Au és Rh tartalmú nanostrukturált titanát hordozós katalizátorokon

5.3.1 A H₂ és a CO₂ reakciójának katalitikus vizsgálatai

Az etanol gőzreformálásának termékei a CO₂ és a H₂ (1. egyenlet). A fenti fejezetekben bemutattuk, hogy az etanol különböző katalitikus átalakítása során a termékek között megtalálhatóak voltak ezek a vegyületek. Ezeknek egymással történő reakciója egyensúlyi folyamat:

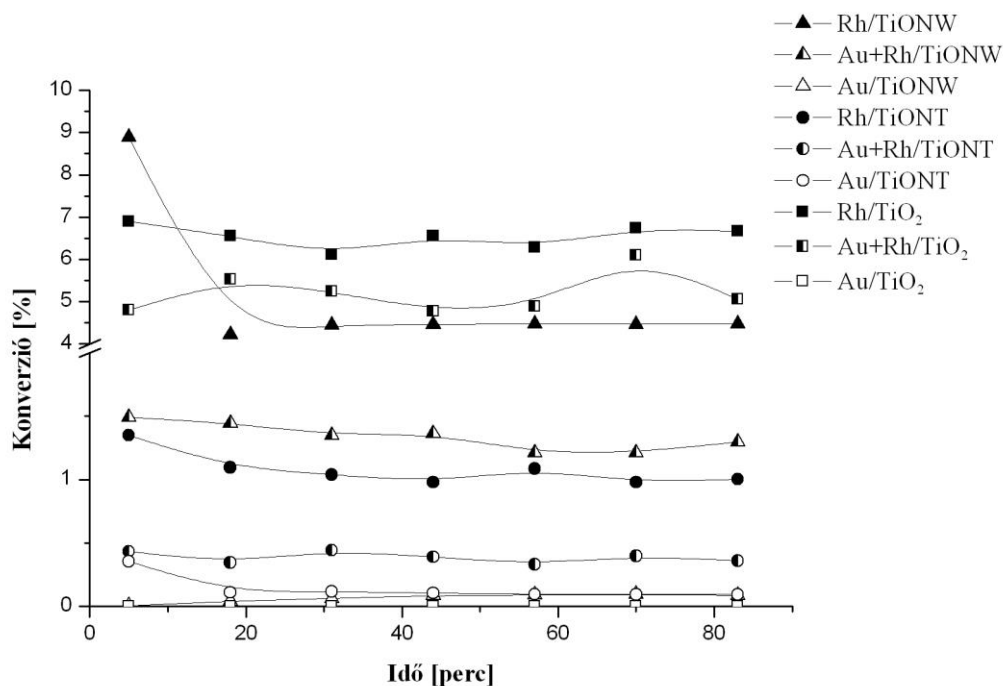


A nemesfémek közül a CO₂ hidrogénezésében a ródium az egyik legaktívabb fém [61], azonban a hordozók hatása sem elhanyagolható. Az oxidok közül TiO₂-ot találták a leghatásosabbnak, míg a SiO₂-ot a legkevésbé megfelelőnek [62, 103]. Az etanol bontása során (lásd előző fejezet) az Au és Rh tartalmú titanát hordozós katalizátorokon megfigyeltük a mag-héj szerkezet kialakulását, valamint a képződött CO hatására ennek felbomlását is. Ebben a fejezetben bemutatjuk az Au és Rh tartalmú titanát hordozós katalizátorokon a CO₂ hidrogénezésének eredményeit.

A méréseinkhez 0,1 g katalizátort és 50 ml/perc áramlási sebességet használtunk. A CO₂ és a H₂ aránya a sztöchiometrikus 1:4 volt. Az előkezelésnél figyelembe vettük a titanátok szerkezetének hőmérsékletre való érzékenységet, ezért a redukciót 573 K-en végeztük. A reakció hőmérsékletének 493 K-t választottuk. A termékek analizálásához töltetes Porapack Q kolonnás Chrompack 9001 gázkromatográfot használtunk.

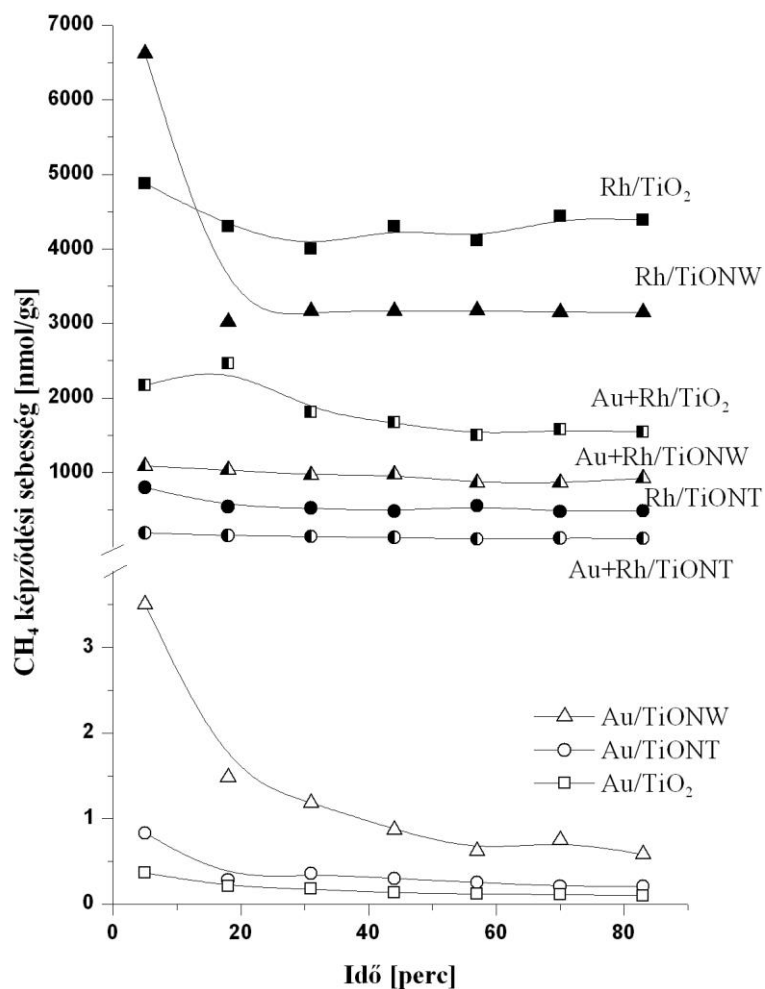
A szén-dioxid hidrogénezése során főként metánt kaptunk termékként, de kis mennyiségben CO-ot és C₂ szénhidrogéneket is azonosítottunk. A reakció során kapott konverzió értékeket az 44. ábrán mutatjuk be. A reakció 5. percében a konverzió a:

Rh/TiONW>Rh/TiO₂>Au+Rh/TiO₂>Au+Rh/TiONW~Rh/TiONT>Au+Rh/TiONT
sorrendben csökkent. A csak aranyat tartalmazó katalizátorok inaktívak voltak.



44. ábra Különböző titanát hordozós katalizátorokon, 493 K-en kapott konverzió értékek a $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ reakcióban

A Rh/TiONW katalizátornál jelentős mértékű konverzió csökkenést tapasztaltunk a mérés első perceiben, azonban a többi katalizátornál ezt nem volt jellemző. A tiszta arany taralmú katalizátoroknál 1% alatti konverzió értékeket kaptunk. Minden katalizátor esetében a fő termék a metán volt, ezért ennek a képződési sebességét mutatjuk be az 45. ábrán, amelynek lefutása nem tért el a konverzióétól.



45. ábra Különböző titanát hordozós katalizátorokon, 493 K-en kapott metán képződési sebesség értékek a CO₂+H₂ reakcióban

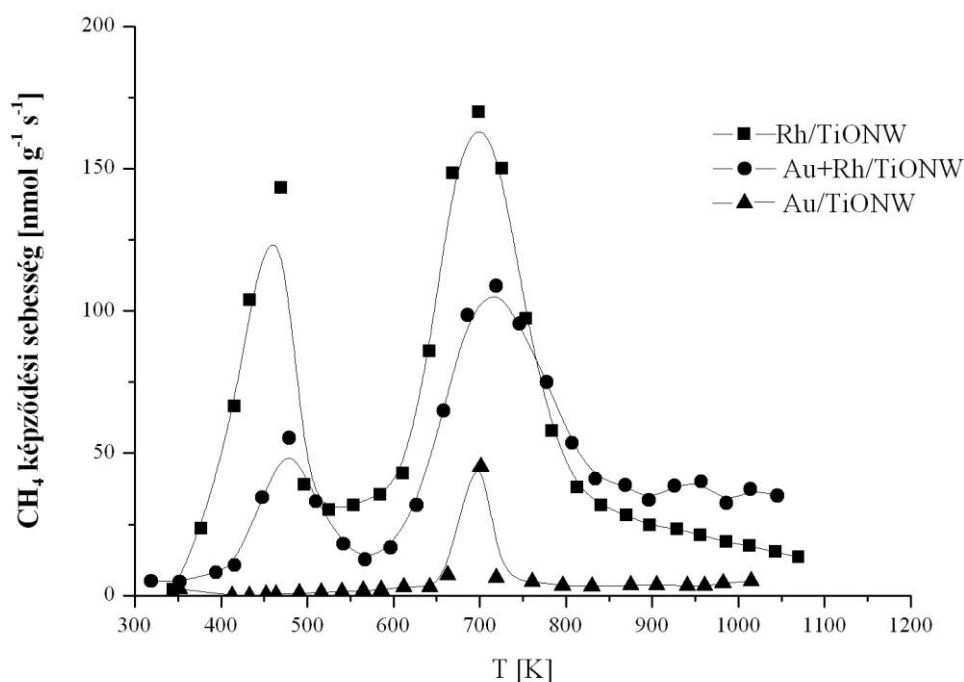
A mérések során az aktiválási energiákat is (16. táblázat) meghatároztuk, amelyek 81-98 kJ/mol közötti értékek, ezek jó egyezést mutatnak a korábbi eredményekkel [62].

A Rh tartalmú katalizátorok diszperzitásának ismeretében (2. táblázat) meghatároztuk a felületi fématomra vonatkoztatott reakciósebességet is (TOF, turnover frequency), amelyeket a 16. táblázatban foglaltuk össze. A Rh/TiO₂ és a Rh/TiONW TOF értékei hasonlóak voltak, míg a Rh/TiONT kapott értéke csak az előzőek negyede volt. A kétfémes katalizátoroknál az Au+Rh/TiO₂ TOF értéke kimagaslóan magas volt ($312 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$).

<i>Katalizátor</i>	<i>H₂</i> <i>μmol/g</i>	<i>K</i> <i>%</i> <i>80. perc</i>	<i>CH₄ képz. sebesség</i> <i>μmol/gs</i> <i>80. perc</i>	<i>TOF</i> <i>s⁻¹·10³</i> <i>80. perc</i>	<i>E_a</i> <i>kJ/mol</i> <i>80. perc</i>	<i>Σ C</i> <i>μmol/g</i>
Rh/TiO ₂	7,9	6,7	4,4	278	98,3	78,8
Rh/TiONW	7,5	4,5	3,2	213	96,5	121,5
Rh/TiONT	4,1	1	0,5	61	88,4	132
Au+Rh/TiO ₂	2,4	5	1,5	312	81,3	38,9
Au+Rh/TiONW	5,0	1,3	0,9	90	85,3	98,6
Au+Rh/TiONT	2,5	0,4	0,1	20	98,8	215,7
Au/TiO ₂	0	2·10 ⁻⁴	1·10 ⁻⁴			17,2
Au/TiONW	0	9·10 ⁻²	6·10 ⁻⁴			11,6
Au/TiONT	0	9,8·10 ⁻²	2,1·10 ⁻⁴			3,0

16. táblázat A titanát hordozós katalizátorok főbb jellemzői a CO₂+H₂ reakcióban 493 K-en

Minden katalizátornál meghatároztuk a reakció után TPR módszerrel a felületen maradt széntartalmú anyagok mennyiségét is (16. táblázat). A 46. ábrán a TiONW hordozós katalizátorokon kapott eredményeket mutatjuk be. Megállapítottuk, hogy nem csak a fém, de a hordozó is befolyásolta a szén mennyiségét. A Rh-ot is tartalmazó katalizátoroknál a felületi széntartalmú anyagok mennyisége a: TiONT>TiONW>TiO₂ sorrendben csökkent. A csak aranyat tartalmazó katalizátorokon kevesebb volt a szén mennyisége, mint a Rh-os mintákon és nem látszott jelentős különbség közöttük. A felületi széntartalmú anyagok mennyiségét a különböző felületi formák bomlásának sebessége befolyásolta. Erdőhelyi és Solymosi [19] a hordozós Rh tartalmú katalizátorok esetében átfogóan vizsgálták hasonló folyamatokban a katalizátor felületén felhalmozódó széntartalmú anyagok reaktivitását. TPR mérésekkel igazolták a különböző reaktivitású szénlerakódások jelenlétét. A TPR görbén megjelenő különböző hőmérsékleti maximumok a különböző reaktivitású széntartalmú formákhoz rendelhetőek. A mi esetünkben is két hőmérsékleti maximumot láthatunk a 46. ábrán minden katalizátor esetében. Megállapíthatjuk, hogy a fém minősége a kialakult széntartalmú lerakódás reaktivitására nincs hatással.



46. ábra A felületi széntartalmú anyagok meghatározása során képződött metán képződési sebességének változása a hőmérséklet függvényében a $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ reakció után a TiONW hordozós katalizátorok esetében

Korábban Fierro [104] és Verykios [105] csoportjai is kimutatták, hogy a katalizátor felületének szerkezete befolyásolja a CO_2 hidrogénezését. A Rh aktivitása csökkent, ha a felületi Rh részecskék mérete nőtt. Ennek a kérdésnek a tisztázása miatt XPS méréseket végeztünk és megállapítottuk, hogy az előkezelt kétfémes katalizátoroknál kezdetben még jelen volt nagyobb diszperzitású Rh, majd a reakció során ez már nem volt kimutatható [106]. Azonban ez a jelenség az TiONT hordozós mintán is kimutatható volt, viszont a katalitikus aktivitásában nem jelentkezett a csökkenés. Ezek alapján elmondhatjuk, hogy nem a Rh részecskeméretének változása áll a katalitikus aktivitás csökkenésének hátterében.

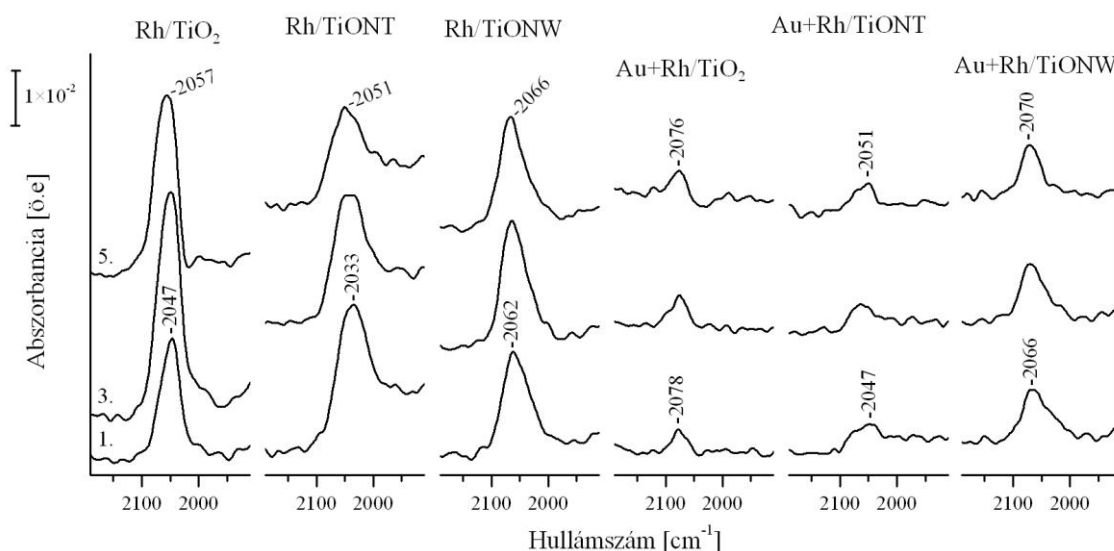
Korábban Erdőhelyi és csoportja [63] kimutatta, hogy a CO_2 disszociációját befolyásolja a redukció hatására létrejövő oxigénhiányos helyek száma a hordozón, amelyek elősegítik a szén-dioxid disszociációját. Minél magasabb hőmérsékleten végezték a redukciót, annál több oxigénhiányos hely alakult ki. Ezt a gondolatmenetet folytatva, elképzelhető, hogy a két különböző nanostrukturált titanát felülete másként

reagált a redukció közbeni változásokra, feltételezhetően a jelenlévő víz más-más sebességgel oxidálta a felületeket.

5.3.2 Infravörös spektroszkópiai vizsgálatok

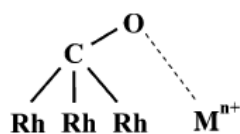
Korábbi irodalmi adatokból tudjuk, hogy a CO₂ disszociál a hordozós Rh katalizátorok felületén és a disszociáció mértéke függ a hordozó anyagi minőségétől [107]. A redukció hőmérsékletének is jelentős hatása van. A CO₂ disszociációjának valószínűsége nőtt a redukció hőmérsékletének növelésével [63].

A felületi formák azonosításának első lépéseként 493 K-en áramló CO₂-ban készítettünk DRIFT méréseket. A 47. ábrán összefoglalva mutatjuk be a Rh és Au tartalmú titanát hordozós katalizátorok IR spektrumait 1900-2200 cm⁻¹ tartományban. Az előző fejezetekben már részletesen tárgyaltuk a Rh-hoz kötődő CO infravörös spektrumain a jellemző formákhoz tartozó hullámszámokat. Minden Rh tartalmú mintán megtalálható volt a Rh⁰-hoz lineárisan kapcsolódó CO-hoz rendelhető sáv (2033 és 2077 cm⁻¹ között). A kétfémes katalizátoroknál is megjelentek ezek az abszorbanciák, csak kisebb intenzitással. Ahogyan azt már az előző fejezetben is részletesen tárgyaltuk, a kétfémes rendszerben kialakuló mag-héj struktúra a CO₂ disszociációjának következtében megjelenő CO hatására megbomlott, és a CO számára a Rh hozzáférhetővé vált. A tisztán aranyat tartalmazó katalizátorokon nem találtunk a CO adszorpciójára utaló elnyeléseket.



47. ábra IR felvétel 493 K-en áramló CO₂-ban különböző titanát hordozós Au és Rh tartalmú katalizátorokon a mérés 1., 3. és 5. percében

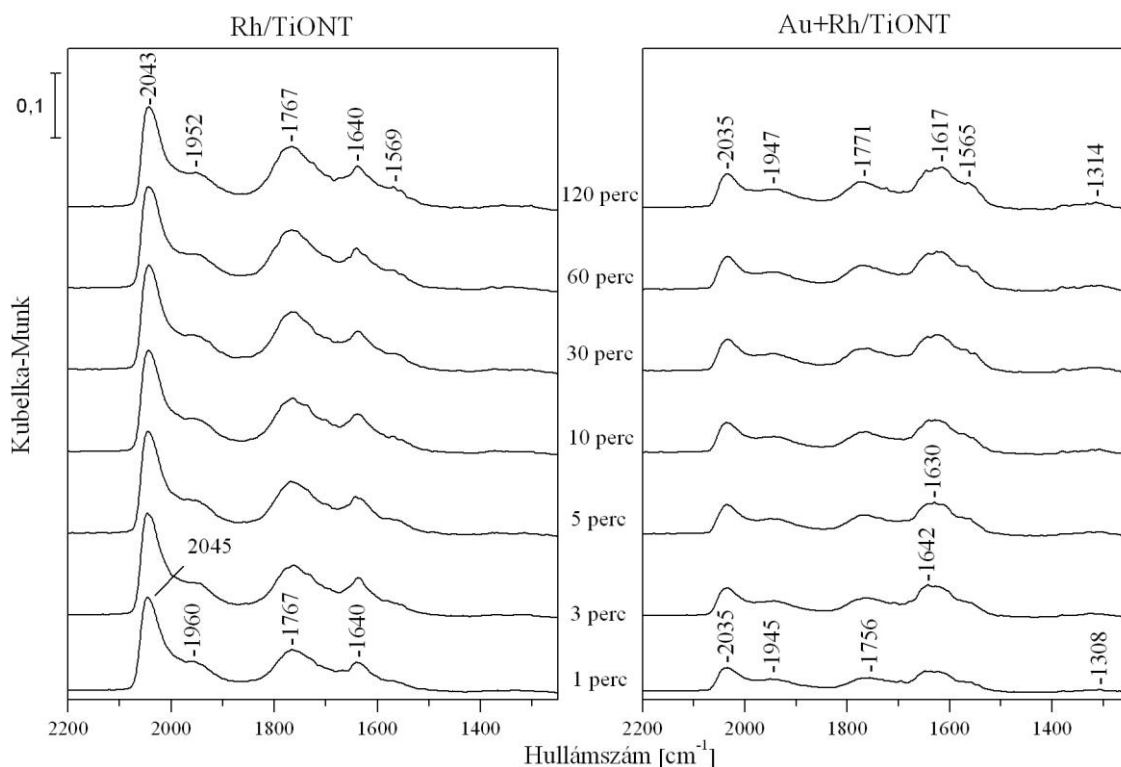
Reakció közben is készítettünk infravörös felvételeket. A mérési körülmények hasonlóak voltak a katalitikus méréseknél alkalmazottakhoz. A CO₂ + H₂ reakció során különböző titanát hordozós Rh katalizátorokon az irodalomban már megjelent különböző hordozós Rh katalizátorokhoz hasonló [81], adszorbeált CO-ra és formiát csoportra utaló sávokat azonosítottunk. 2040-2050 cm⁻¹ tartományban megjelenő csúcsot a Rh–karbonil-hidrid formához (H-Rh-CO), ennek a csúcsnak a vállaként megjelenő 1960 cm⁻¹ található csúcsot a híd formához (Rh₂CO), valamint a 1775-1765 cm⁻¹ látható abszorbanciát a hajlított (tilted) formához rendeltük:



Az alacsony hullámszámoknál megjelenő adszorbeált szén-monoxidra jellemző sávot (1790 cm⁻¹ alatt) a Rh/SiO₂ katalizátoron már azonosították [108]. Ennek kialakulását úgy képzelték el, hogy a Lewis savas helyekhez (oxigén hiányos helyek) kapcsolódik a CO oxigénje, a szén pedig közvetlenül a Rh-hoz. Ezt a felületi formát csak reakció közben azonosították.

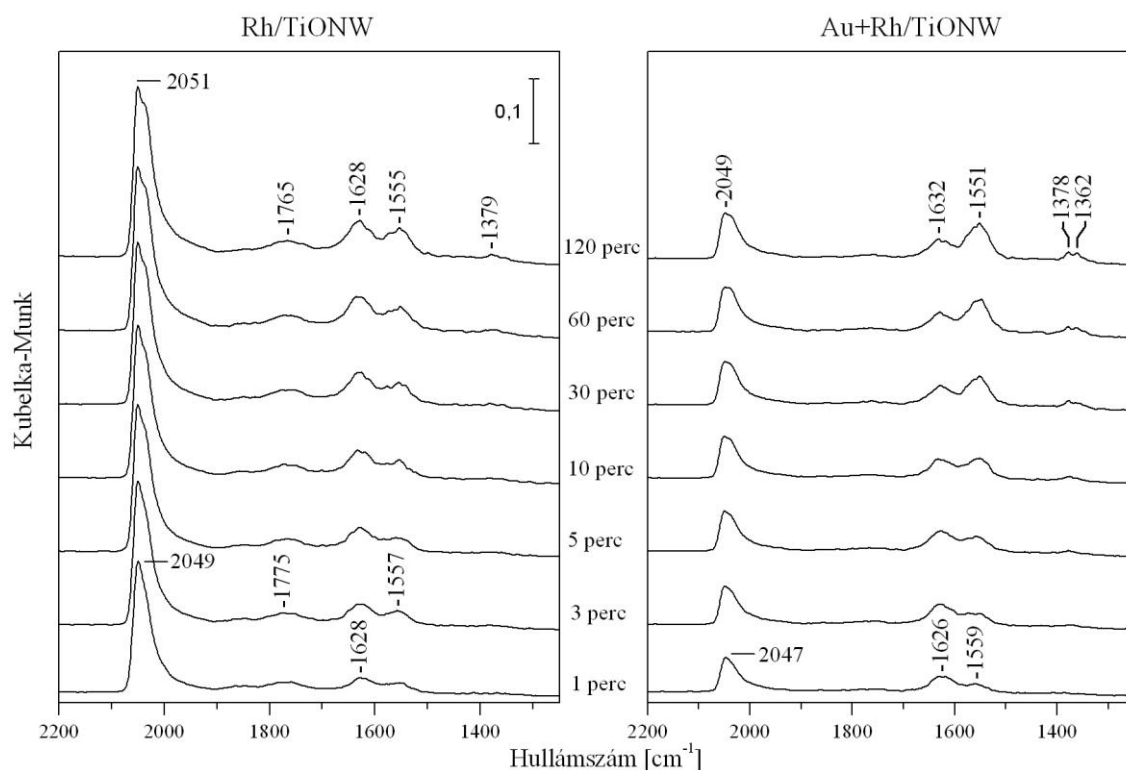
1640 cm⁻¹ a vízhez tartozó sávok jelentek meg a spektrumokon. Az 1550-1570 és a 1379 cm⁻¹-nél található sávokat a formiát csoportok (OCO) aszimmetrikus és szimmetrikus rezgéseikhez rendeltük.

A Rh/TiONT minta infravörös spektrumán (48. ábra) az adszorbeált CO-ra jellemző sávok közül 2045 cm^{-1} -nél találtunk egy jellemző csúcsot, valamint ennek vállaként 1960 cm^{-1} -nél. Ezeket a Rh–karbonil-hidrid és a Rh_2CO formákhoz rendeltük. Valamint megjelent még a hajlított Rh-CO formára jellemző kisebb intenzitású sáv is. Ezeknek a csúcsoknak az intenzitása az idővel nem változott. Az aranyat is tartalmazó katalizátoron is hasonló spektrumokat kaptunk, csak a csúcsok intenzitása volt kisebb.



48. ábra A CO_2 és H_2 reakció közben 493 K-en készített IR felvételek a TiONT hordozós Rh és Au+Rh katalizátorokon

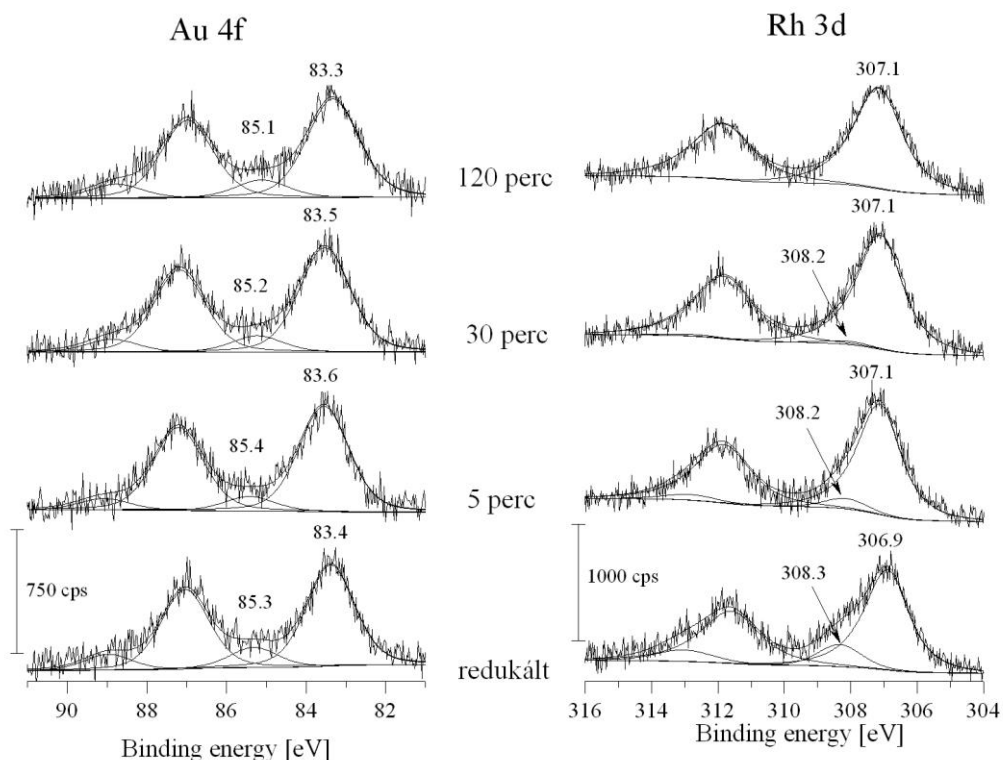
A Rh/TiONW katalizátornál (49. ábra) a H-Rh-CO formára jellemző (2049 cm^{-1}) sáv intenzitása nagy, és csak kisebb intenzitással jelent meg a hajlított Rh-CO-ra jellemző 1765 cm^{-1} sáv. Itt is elmondható, hogy az Au-t is tartalmazó mintán kisebb intenzitású csúcsokat kaptunk.



49. ábra A CO₂ és H₂ reakció közben 493 K-en készített IR felvételek a TiONW hordozós Rh és Au+Rh katalizátorokon

Az előző fejezetben is bemutattuk már, hogy az Au+Rh tartalmú katalizátorokon kialakul egy úgynevezett mag-héj struktúra, amelyben az arany a nagy felületi diffúziója révén képes a ródium részecskéket beborítani. Ennek a folyamatnak a hajtóereje termodinamikai eredetű. Azonban ez a szerkezet a szén-monoxid hatására megbomlik, ezt infravörös spektroszkópai mérésekkel igazoltuk. Goodman és kutatócsoportja [109] a Pd-Au rendszert vizsgálva megállapították, hogy a CO hozzáfér az aranya alatt elhelyezkedő Pd-hoz, amely jellemzően kisebb méretű, mintha csak Pd-ot tartalmazna a katalizátor. A Pd részecskék kisebb méretével magyarázták a katalitikus reakciókban mutatott aktivitásukat. Az általunk végzett IR mérések során mégsem azonosítottunk iker szerkezetű Rh-hoz kötött CO-ot (Rh(CO)₂), amely forma a kis Rh részecskék jelenlétére utalna. XPS mérésekkel is igazolni tudtuk [106], hogy a reakció közben változik a Rh diszperzitása. Az 50. ábrán a Rh 3d és az Au 4f elektronpályák XP spektrumainak változását mutatjuk be a reakció közben. A Rh spektrumán a csúcsebontást követően két fontos csúcsot kell kiemelnünk. A fémes állapotra jellemző 306,9-307,1 eV-nál és a nagy diszperzitású ródiumhoz tartozó 308,1 eV-nál található komponenseket. A reakcióidő előrehaladtával a nagy diszperzitású Rh-

ra jellemző csúcs intenzitása folyamatosan csökkent. A 120 percben már gyakorlatilag nem kimutatható.



50. ábra A CO₂ és H₂ reakció közben 493 K-en készített XP spektrumok a Au+Rh/TiONT katalizátoron [106]

Az Au 4f elektronpálya XP spektrumán a csúcsfelbontást követően szintén két komponenst találtunk. A fémcs aranyra jellemző 83,3 eV-nál és a 85,4-85,1 eV-nál a nagy diszperzitású aranyra jellemző csúcsok. Az arany spektrumán a reakció során számottevő változás nem volt látható sem a csúcsok intenzitásában sem a helyzetükben. Ezek alapján elmondhatjuk, hogy a nagy diszperzitású ródium részecskékre jellemző XPS jelek intenzitáscsökkenése a reakció során a Rh agglomerizációjával magyarázható.

„A tudomány izgalmas kaland. Ajtókat nyitogatunk, keressük az igazságot, s egyszerre ott van előttünk, mint mesebeli kincs, a maga kézzelfogható, tündöklő valóságában.”

Kosztolányi Dezső

6. Az eredmények értékelése

Az etanol különböző felületeken történő adszorpciójáról részletes leírást találunk az irodalomban. Rajumon és munkatársai [110] szerint a Pt(111) felületén az etanol adszorpciója után kimutatott szénlerakódás a felületi reakciók lejátékozódását támasztják alá. A Rh(111) felületen túlnyomó részt a C-C kötés hasadása történik meg a szobahőmérsékletű etanol adszorpció után [44]. A C-O kötés viszont megmarad, bizonyítja ezt a CO jelenléte. A CO mellett jelentős mennyiségű metilidin és etilidin formák jelennek meg. Jelentős mennyiségű atomos C nincs.

A többféle oxidon, mint pl. MgO [111], TiO₂ [43], CeO₂ [42, 112], Al₂O₃ [82] is megfigyelték, hogy az etanol OH csoportjainak disszociációja során kötődik meg a felületen. Az OH kötés szakadása sztérikus és elektrosztatikus okokra vezethető vissza. Az alkoholok ionos jellegű felületekre történő adszorpciója során a hidroxil csoport és a felület kationjai és anionjai között dipol-dipol kölcsönhatás lép fel, ami gyengíti az alkohol O-H kötés erősségét és lehetőséget ad annak szakadására [42].

Hussein és munkatársai infravörös spektroszkópiával vizsgálták az etanol adszorpciója során kialakult felületi formákat [84]. Megállapították, hogy az etoxi csoportok mellett a TiO₂ felületén 1380 cm⁻¹ és 1270 cm⁻¹-nél található elnyelési sávok a molekuláris formában kötött etanolhoz tartoznak. Elképzeléseik szerint a Ti⁴⁺ Lewis-sav centrumaihoz kötött etanolhoz rendelhető az 1270 cm⁻¹ elnyelési sáv.

Az irodalmi adatok alapján az 1200 cm⁻¹ alatti sávokat etoxi formákhoz rendeltük [42]. A magasabb hullámszámoknál található sávokat a monodentát formaként azonosítottuk, valamint az alacsonyabb hullámszámnál megjelenő sávot a két ponton

kötődő bidentát formának azonosítottuk. A felületi etoxi formák esetében a hőmérséklet növelésével elnyelési sávjaik intenzitása csökkent. A hordozókon 673 K-ig, nemesfém tartalmú katalizátorokon 573 K-ig mutattuk ki.

Az etanol szobahőmérsékletű adszorpcióját követően készített infravörös spektrumokon a tiszta oxidhordozókon és a Rh-ot tartalmazó katalizátorokon is molekulárisan kötött etanol és alkoxid csoportokat mutattunk ki. A spektrumokon a 3600 cm^{-1} feletti tartományban észlelt negatív sávokat a molekulárisan adszorbeált etanol disszociációja során keletkezett hidrogén és a felületi OH csoportokhoz hidrogén kötéssel kapcsolódó formához rendeltük. A további sávok az etanol felületi reakciójában keletkezett termékekre jellemzőek. Azonosítottunk adszorbeált szén-monoxidra és acetát csoportokra jellemző abszorbanciákat is. A spektrumon a $2200\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ tartományban található sávokat a Rh-hoz kötődő CO-hoz rendeljük [81]. Rh/ Al_2O_3 katalizátoron végzett vizsgálataik során részletesen leírták a ródium felületén A mi méréseink során elsősorban lineáris és híd szerkezetű formákat azonosítottunk. A hordozós Rh katalizátorokon 3400 cm^{-1} felett észlelt sávok arra utalnak, hogy az etanol olyan formája is jelen volt a felületen, ami a hordozó oxid felületi OH csoportjaihoz hidrogén kötéssel kapcsolódott.

$3100\text{--}2600\text{ cm}^{-1}$ tartományban megjelenő sávokat a C-H rezgésekhez rendeltük. Itt a csúcsok 573 K-ig jelentek meg nagy intenzitással, majd nagymértékben csökkentek. A hordozós Rh katalizátorokon, 373 K-en új sáv jelent meg, amelyet a felületi acetátokhoz rendeltünk [88]. Ez a felületi forma 673 K-ig stabilis a felületen.

A molekulárisan adszorbeált etanol és etoxi csoportok mellett más felületi formák jelenlétét is tapasztaltuk, amelyek a felületi reakciók során képződtek. Azonban nem csak az adszorbeált etanol reakciói, hanem a képződött reakciótermékek is kölcsönhatásba léphetnek egymással. A Rh/ CeO_2 és Rh/ Al_2O_3 esetében 1635 cm^{-1} -nél található sávot a krotonaldehid $\nu(\text{C}=\text{O})$ rezgéseikhez rendeltük, amelyek képződését az acetaldehid β -aldolizációs reakciójával magyaráztuk [86]. A korábbiakban Pt/ Al_2O_3 [113] felületén etanol adszorpció után a hidrogén kötéssel kapcsolódó, valamint a Lewis centrumokhoz koordinálódó molekuláris etanol, illetve a mono- és bidentát etoxi formák mellett az etanol dehidrogéneződésével keletkezett adszorbeált acetaldehid is kimutatható volt (1686 cm^{-1}). Ezekkel ellentétben a hordozós Rh katalizátorokon adszorbeált etanol spektrumain nem észleltük az acetaldehidre jellemző sávot. Azonban a hőmérséklet programozott deszorpció során a Rh/ TiO_2 esetében nagyobb mennyiségű acetaldehidet detektáltunk, míg a Rh/ Al_2O_3 és a Rh/ CeO_2 –nél még a gáztérben is csak

kevés acetaldehid volt kimutatható. Ez azt jelenti, hogy a TiO_2 hordozós Rh katalizátoron kedvezményezett az acetaldehid képződése, ám nem kötődik meg a felületen, hanem egy része a gáztérbe távozik vagy pedig további reakcióban átalakul.

Az eddig ismertett adatokból a különböző oxidhordozós Rh katalizátorokra szobahőmérsékleten adszorbeáltatott etanol IR spektrumai alapján elmondható, hogy a 2000 cm^{-1} felett megjelenő sávokat a $\text{CO}_{(a)}$ felületi formaként azonosíthatjuk, ami az adszorbeáltatott etanol felületi reakciója során keletkezett. E reakció lejátszódását a hőmérséklet jelentősen befolyásolja, mivel az adszorbeált CO sávjainak helye és intenzitása a hőmérséklet függvényében változott. Ezeket más Al_2O_3 hordozós nemesfémeken is tapasztalták [114] 300 K-en Al_2O_3 hordozós nemesfémeken felvett spektrumokon a $\text{CO}_{(a)}$ sávja kis intenzitással jelenik meg, vagyis ez a felületi forma kis mennyiségben alakul ki. 473 K hőmérsékletig kedvező a feltétel a $\text{CO}_{(a)}$ képződésének, hiszen a sávok intenzitása a hőmérséklet emelésével nő. 473 K feletti hőmérséklet emelkedés hatására azonban az intenzitás csökken. Tehát a CO deszorpciója vagy továbbalakulása a kedvezményezett.

Az adszorbeált CO képződése mellett 373 K-en olyan felületi reakciók is lejátszódnak, amelyek eredményeként 1575 és $1474\text{--}1458\text{ cm}^{-1}$ -nél megjelennek elnyelési sávok. Chateau [115] eredményeire alapozva, aki Rh/ CeO_2 felületen vizsgálta az ecetsav szintézisét 1558 és 1453 cm^{-1} -nél felületi acetát csoportok $\nu_a(\text{OCO})$ és $\nu_s(\text{OCO})$ rezgéseket azonosított. Az általunk vizsgált Rh/ Al_2O_3 katalizátoron 1547 cm^{-1} -nél azonosított sáv integrált abszorbanciái 573 K-en mutat maximumot [76]. Ezzel ellentétben különböző nemesfémeken azt tapasztaltuk, hogy az CO adszorpciója függ a fém fajtájától. Az acetátok és a fém kölcsönhatásáról szóló korábbi kutatások szerint az acetátok a fémek felületén csak alacsony hőmérsékletig stabilak [21, 89]. Mindebből arra következtetünk, hogy az acetát csoport a hordozón kötődik meg, míg az etanol bomlásából származó CO a fémen keletkezik. Hasonló eredményeket mutattak be Mattos és munkatársai Pt/ CeO_2 katalizátorokon [34]. 573 K felett az acetát sávok intenzitásának csökkenése azt jelenti, hogy egyre kisebb koncentrációban van jelen a felületen, vagyis a stabilitásuk egyre csökken.

Az acetát csoportok a különböző oxidhordozós Rh katalizátorokon majdnem minden esetben 600 K felett is megtalálhatóak voltak. A Rh/ SiO_2 katalizátor vizsgálatakor nem azonosítottunk az acetátokra jellemző sávokat, valószínűleg a hordozó savas karaktere nem kedvez ezen felületi forma kialakulásának. Ezek alapján

megállapítottuk, hogy az acetátok kialakulását és hőstabilitását is befolyásolja a hordozó oxid anyagi minősége.

A szobahőmérsékletű etanol adszorpcióját követő hőmérsékletprogramozott deszorpció (TPD) során a tiszta hordozók nagy részén a felületi reakció 650 K-ig lezajlik, viszont a hordozós Rh katalizátorok esetében magasabb hőmérsékleten is tapasztaltunk CO₂ deszorpciót. Ezeken a katalizátorokon tehát jelen van egy olyan nagyon stabil felületi forma, amely csak 650 K felett bomlik el. A hordozók anyagi minősége is befolyásolja a második deszorpciós CO₂ csúcs hőmérsékletét. Al₂O₃ esetében a legalacsonyabb, vagyis ezen a mintán a legkevésbé stabilis az acetát csoport. A fenti eredmények alapján megállapítottuk, hogy a Rh tartalmú katalizátorok esetében 600 K feletti CO₂ deszorpció a felületi acetátok bomlásából származott.

A hordozós Rh katalizátorokon adszorbeált, majd vízzel kezelt etanol réteg spektrumain ugyanazokat a felületi formákat azonosítottuk, mint vákuumban. Mivel az 1071 cm⁻¹-nél megjelenő, etoxi csoportokhoz rendelt sávok még 623 K-en is megtalálhatóak voltak a spektrumon, míg a vákuumban tartott mintáknál 623 K-en eltűnnek. Megállapítottuk, hogy a víz növeli az etoxi csoportok stabilitását. Az etoxi formák mellett a víz jelenlétében az acetát csoportokra is hatással van. Az etanol szobahőmérsékletű adszorpcióját követően víz hatására már 300 K-en alacsony intenzitással, de megjelennek az acetáthoz rendelhető 1497 és 1632 cm⁻¹ elnyelési sávok.

A tiszta oxidhordozókra adszorbeáltatott etanol hőmérséklet programozott deszorpciója során a felületen megkötött etanolnak csak kis része távozott molekuláris formában, vagyis a többi a felületi reakció közben átalakult. A SiO₂ hordozónál tapasztaltunk a legnagyobb mennyiségű molekuláris etanol deszorpciót.

Az Al₂O₃ esetében volt a legjelentősebb az etilén képződés, amely a hordozó savas tulajdonságainak köszönhetően a dehidratációs folyamatoknak kedvez. A TiO₂ hordozón tapasztaltunk még jelentős mennyiségű etanol deszorpciót. Azonban az etilén mellett kimutatott kisebb mennyiségű acetaldehid, metán és CO₂ is, ami más felületi reakcióra utal.

Az Al₂O₃ esetében az adszorbeált etanol hőmérséklet programozott deszorpciós vizsgálataink eredményéhez hasonlóan kapott Córdi és csoportja is [90]. Az acetaldehid képződését az etanol dehidrogéneződésével képzelték el, a metán és CO₂ jelenlétét pedig Scheng és csoportja [116] az acetaldehid további bomlásával magyarázta. Hasonló folyamatok játszódnak le a TiO₂ esetében is [43]. Két különböző BET felületű

CeO₂ mintát vizsgáltunk, melyek eredményeiről elmondhatjuk, hogy ezeknek a hordozóknak a felülete elsősorban az deszorbeált mennyiségekre van hatással, azok anyagi minőségére nem. Idriss korábbi megállapításával ellentétben [40] a gáztérben nem jelent meg a méréseink során a CO. Ez azt jelenti, hogy a felszíni CO, amely a DRIFT mérésekkel kimutatható volt (8. ábra), a cérium-dioxiddal való kölcsönhatása során CO₂-dá alakul.

Az etanol bontásának és reformálásának reakcióiban a hordozókon az etanol dehidratációja vagy a dehidrogéneződése a jellemző folyamat, vagy esetleg a két folyamat egyszerre játszódik le. A dehidratáció esetében a fő termék az etilén, a dehidrogéneződés esetében pedig az acetaldehid. A Rh tartalmú katalizátorok vizsgálatakor a termékek között megjelent a H₂, CO, CO₂ és CH₄ is. A Rh/Al₂O₃-on kívül, ahol minden esetben közel 100 % körüli volt az etanol konverziója, a hordozós Rh tartalmú katalizátoroknál mind a konverzió, mind a hidrogén szelektivitásának csökkenését tapasztaltuk. Ennek a csökkenésnek a mértékét befolyásolta a hordozó anyagi minősége, valamint a reakcióelegy összetétele. A reakcióelegyben a víz mennyiségének növelésével kisebb mértékű konverzió és H₂ szelektivitás csökkenést kaptunk.

A reakcióelegyben a víz mennyiségének növelése a katalizátor felületén megkötődő széntartalmú anyag mennyiségének jelentős csökkenését is eredményezte. A felületi széntartalmú anyag képződhet a Boudouard reakcióban (10 egyenlet a 9. oldalon), a metán bomlása és a hordozók savas centrumain végbemenő etilén polimerizációja [21-22] során. Megállapítottuk, hogy a széntartalmú lerakódásért felelős felületi formák a vízzel elreagálnak, ezáltal csökken a hőmérséklet programozott redukció során meghatározott széntartalmú anyagok mennyisége is a reakcióelegy víztartalmának növekedésével. A metán képződési sebességének maximuma utal a felületi széntartalmú lerakódás reaktivitására. Az 56. oldalon a 10. táblázat adataiból jól látszik, hogy sem a hordozó, sem a reakcióelegy összetétele nem befolyásolta jelentősen a maximum hőmérsékleteket. Ez alapján elmondhatjuk, hogy megközelítőleg azonos reaktivitású széntartalmú lerakódás alakult ki a vizsgált katalizátorokon.

Az etanol parciális oxidációja során a reakció közben készített DRIFT méréseink esetében is kimutattunk a felületen molekulárisan adszorbeált etanolra és etoxi csoportra jellemző sávokat. Az eddigiektől eltérően sikerült azonosítanunk a Rh/Al₂O₃ és a Rh/CeO₂(B) mintákon az adszorbeált acil csoportra jellemző elnyeléseket. Az acil-csoport (R-CO-) a részleges oxidáció terméke [45], amely prekursora lehet az acetát

képződésnek (68. oldal 25. egyenlet). Az előzőektől a Rh-hoz kötődő CO-ra jellemző sávban találtunk még eltérést. A Rh/SiO₂ és Rh/TiO₂ esetében feltételeztük, hogy a CO tovább alakulása gyorsabb, mint képződése, hiszen nem azonosítottuk a Rh-CO formához rendelhető sávokat.

Azonban a Rh/Al₂O₃ és a Rh/CeO₂(B) mintákon megjelentek a parciálisan oxidált állapotú Rh-hoz kötött CO-ra jellemző sávok. Ennek irodalmi előzményeit már korábban az 5.1.5 fejezetben részletesen bemutattuk [81, 97]. A 2100 cm⁻¹ körüli sávok a különböző oxidációs állapotú Rh-hoz kötődő CO-hoz rendelhetőek [98]. Az egyre magasabb oxidációs állapotú Rh esetében egyre nagyobb hullámszámok felé tolódnak el a sávok. (Rh³⁺ 2125-2135 cm⁻¹, Rh²⁺ ~2120 cm⁻¹, Rh⁺ 2090-2110 cm⁻¹).

Általánosságban mondhatjuk, hogy a reakció elején az etanol konverziója jelentősen nőtt, majd 1-2 óra után lassan csökkent vagy állandóvá vált, de minden esetben 70% feletti értékeket mértünk. A termékek szelektivitása a hordozótól függően más és más volt. A Rh/TiO₂, a Rh/Al₂O₃, a Rh/SiO₂ és a Rh/CeO₂(A) katalizátoroknál a reakció első 50-70 percében az acetaldehid volt a fő termék, majd ezután a CO₂ lett. Ezt egyedül a Rh/CeO₂(B) katalizátornál nem tapasztaltuk, ott ugyanis a mérés kezdetétől a CO₂ keltkezett a legnagyobb szelektivitással. A katalitikus méréseknél tapasztalt jelentős termékösszetétel változás a mérés 50-70 perce között, a katalizátor felületének változásával függhet össze. A reakció közben felvett IR spektrumokon is láthatjuk (elsősorban a Rh/Al₂O₃ mintánál 30. ábra), hogy a Rh-on adszorbeált CO-ra jellemző sávoknál változás tapasztalható. A gázfázisú CO₂-ra jellemző sáv intenzitásának növekedésével az oxidált Rh³⁺-hoz kötődő CO-ra jellemző sáv (2119 cm⁻¹) intenzitása csökkent, míg a kevésbé oxidált Rh⁺-hoz kötött CO-ra jellemző sáv több ideig látható. A reakció közben a Rh oxidációs állapotának változása befolyással lehet a termékösszetétel változásra. A Rh/Al₂O₃, Rh/TiO₂, Rh/SiO₂ és Rh/CeO₂(B) katalizátorokon a katalitikus méréseknél alkalmazott paraméterek mellett XPS méréseket is végeztek [100], amelyek eredményeiből egyértelműen látható, hogy a reakció előrehaladtával a Rh részlegesen oxidálódott. A jellemző változás itt is a reakció 70. perce után látható, amely eredmények egybeesnek a DRIFT méréseink eredményével.

A TPO mérések eredményeiből arra következtethetünk, hogy a katalizátorokon adszorbeált etanol hőmérséklet programozott oxidációja során deszorbeálódó metán és CO₂ a fémen lejátszódó folyamatokban keletkezett. A különböző hordozós Rh

katalizátorok esetében a deszorbeálódó CO₂ csúcsok maximum hőmérsékleteiben látható eltérések a hordozó hatását támasztják alá.

A TiO₂ (Degussa P25) mellett nanostrukturált titanát nanoszál (TiONW) és titanát nanocső (TiONT) hordozós Rh és Au tartalmú katalizátorokon is vizsgáltuk az etanol bontását. TiONT hordozós minták közül a Rh tartalmú katalizátoron időben jelentős konverzió csökkenést észleltünk (32. ábra). Az Au-Rh tartalmú katalizátor aktivitása nem változott, míg az Au/TiONT minta esetében a konverzió kissé nőtt. A reakció 105. percében az etanol konverziója a

$\text{Rh/TiONT} > \text{TiONT} > \text{Au/TiONT} \approx \text{Au+Rh/TiONT}$ sorrendben csökkent.

Az etanol bontásának termékei szén-monoxid, metán, hidrogén, acetaldehid, formaldehid, etilén, dietil-éter, aceton és ecetsav voltak. A TiONT hordozós katalizátorokra általában jellemző volt, hogy elsősorban acetaldehid képződött, amelynek a szelektivitása időben nőtt. Ezzel párhuzamosan a hidrogén szelektivitásának csökkenését tapasztaltuk. A katalitikus mérésekből látjuk, hogy a magas acetaldehid szelektivitás mellett a hidrogén szelektivitások alacsonyak voltak. Az 5.1.2 fejezetben bemutatott etanol bontással kapcsolatos eredményeknél is ezt láttuk. Ezek alapján feltételezhetjük, hogy az acetaldehid az etanol oxidatív dehidrogéneződésével képződik. Ezt a folyamatot a redukálható oxidok elősegítik, többek között a TiO₂ is [80]. Ebben az esetben a titanát nanocső és nanoszál hordozós katalizátoroknál is feltételezhetjük ezt a reakciót.

Ezek a katalizátorokon a két fém felületi elhelyezkedését LEIS (kisenergiájú ionszórás) módszerrel vizsgáltuk (41. ábra). Megállapítottuk, hogy az arany beborítja a ródiumot, egy mag-héj szerkezetet alakítva ki. Látszólag a LEIS méréseknek ellentmondó eredményeket kaptunk a CO adszorpció után (42. ábra), ugyanis a kétfémes katalizátorokon is kialakult Rh-hoz kötött CO-ra jellemző abszorbancia. Az etanol bontásának reakciójában Rh-karbonil-hidrid forma (H-Rh-CO) alakul ki a felületen [43]. A tiszta CO adszorpció során ilyen sávot nem azonosítottunk, hiszen ezen forma kialakulásához a hidrogén jelenléte is szükséges. Azonban a CO₂ és H₂ reakció során Rh/Al₂O₃ katalizátoron Solymosi és munkatársai kimutatták ezt a felületi formát [81]. A katalitikus méréseknél bemutattuk, hogy az etanol bontása során ezeken a katalizátorokon minden esetben keletkezett hidrogén. A 1847 cm⁻¹ sáv a híd szerkezetű Rh₂CO-hoz rendelhető. Az Au+Rh/TiONW katalizátornál a várakozásokkal ellentétben megjelenik 423 K-en a 2028 cm⁻¹ hullámszámnál egy sáv, amely a magasabb hőmérsékleten a nagyobb hullámszámok felé tolódott el, mint a csak Rh-ot

tartalmazó katalizátornál. A CO adszorpciós vizsgálatokhoz hasonlóan, az etanol adszorpciója során keletkezett CO is képes volt a mag-héj struktúra megbontásával Rh-CO kötéseket kialakítani. Az oxidhordozókon bemutatott eredmények alapján és korábban Rh/TiO₂ katalizátoron végzett mérések alapján [43] az etanol bontása során keletkezett CO és H₂ a katalizátorok felületén elősegítette a Rh-karbonil-hidrid forma kialakulását, amelyet a tiszta CO adszorpció során nem tudtuk azonosítani a katalizátorok felületén.

Az etanol katalitikus átalakítása során képződött CO₂ és H₂ a továbbiakban egymással is reakcióba léphetnek. A CO₂ hidrogénezése során megállapítottuk, hogy 493 K-en a titanát hordozós katalizátorokon mért konverzió a hordozótól függetlenül a Rh>Au+Rh>Au sorrendben csökkent. A tisztán aranyat tartalmazó katalizátorok szinte inaktívak voltak. Minden esetben a reakció termékeként CH₄-t kaptunk, de kis mennyiségű CO is kimutattunk. Az előzőekben is bemutattuk már, hogy az Au+Rh tartalmú katalizátorokon kialakul egy úgynevezett mag-héj struktúra, amelyben az arany a nagy felületi diffúziója révén képes a ródium részecskéket beborítani. Azonban ez a szerkezet a szén-monoxid hatására megbomlik, ezt infravörös spektroszkópiai mérésekkel igazoltuk. Ebben a kétfémes rendszerben a Rh részecskék kisebb méretével magyarázható [109] a katalitikus reakciókban mutatott aktivitásukat. Az általunk végzett IR mérések során mégsem azonosítottunk iker szerkezetű Rh-hoz kötött CO-ot (Rh(CO)₂), amely forma a kis Rh részecskék jelenlétére utalna. XPS mérésekkel azonban igazolni tudtuk [106], hogy a reakció közben változik a Rh diszperzitása. Az 52. ábrán a Rh 3d és az Au 4f elektronpályák XP spektrumainak változását mutattuk be a reakció közben. A Rh spektrumán a csúcselemzést követően két fontos csúcsot kell kiemelnünk. A fémes állapotra jellemző 306,9-307,1 eV-nál és a nagy diszperzitású ródiumhoz tartozó 308,1 eV-nál található komponenseket. A reakcióidő előrehaladtával a nagy diszperzitású Rh-ra jellemző csúcs intenzitása folyamatosan csökkent. A 120 percben már gyakorlatilag nem kimutatható. A CO₂ és H₂ reakció közben készített IR felvételeken adszorbeált CO-ra és formiát csoportra jellemző sávokat azonosítottunk. A CO spektrumában eltérést figyeltünk meg a gázfázisú CO₂ adszorpció után készített képest. A CO₂ adszorpcióját követően minden vizsgált mintán megjelent a Rh-hoz lineárisan kapcsolódó CO-ra jellemző sáv. Azonban a CO₂ és H₂ reakció közben készített IR felvételeken megjelent a H-Rh-CO (Rh-karbonil-hidrid) felületi formára jellemző elnyelés a különböző titanát hordozós Rh tartalmú katalizátorokon. Valamint azonosítottuk a hajlított (tilted) formához rendelhető sávot is. Ennek kialakulását úgy

képzelhetjük el, hogy az oxidhordozó oxigén hiányos helyeikehez kapcsolódik a CO oxigénje, a CO C-atomja pedig közvetlenül a Rh-hoz.

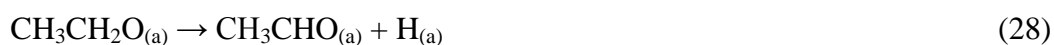
Összefoglalva elmondhatjuk, hogy az etanol katalitikus átalakítása során előállított H₂ szelektivitását nagymértékben befolyásoló tényezők egyike a katalizátor felületén felhalmozódó széntartalmú anyag. Méréseinkkel bebizonyítottuk, hogy a Rh tartalmú oxidhordozós katalizátorok esetében a reakcióelegyben a víz mennyiségének növelése kedvező hatást gyakorolt a hidrogén szelektivitására. Ezeket a folyamatokat a hordozó oxid anyagi minősége is befolyásolja. Az Rh/Al₂O₃ esetében az 1/3 molarányú etano/víz elgy esetében magas etilén szelektivitás a víz mennyiségének növelésével jelentősen csökkent. A másik jelentős befolyásoló tényező a TPD és IR mérések alapján, az acetát csoportok stabilitása a katalizátorok felületén. Az acetát csoport a hordozón helyezkedik el, a hidrogén képződése viszont a fémen történik. Elképzeléseink szerint az acetát csoportok a fém és a hordozó közötti határfelületre jutva fejtik ki gátló hatásukat.

7. Az etanol gőzreformálásának feltételezett mechanizmusa

A dolgozatban bemutatott eredmények és az irodalmi adatok alapján az etanol katalitikus gőzreformálásának mechanizmusát az alábbi fő lépéseken foglaljuk össze. A Rh tartalmú oxidhordozós katalizátorok felületén az etanol molekuláris formában vagy etoxi formában kötődik meg:



Az etoxi csoport további hidrogénvesztéssel acetaldehiddé alakulhat:



Az előzőekben bemutatott reakciókban keletkezett H_(a) feltételezhetően a hordozó OH csoportjával vízzé alakul. A vizet a tiszta etanol bontása során is kimutattuk. A spektrumokon található negatív OH csúcsok is erre utalnak.



A Rh tartalmú katalizátorok esetében kialakulhat egy stabilis ciklusos közttermék az adszorbeált acetaldehiddől. Ennek kialakulását [11, 117, 118] úgy képzelik el, hogy a –CH₃ csoportból kilép egy H, majd a felületen két ponton kapcsolódik (oxametallacycle):

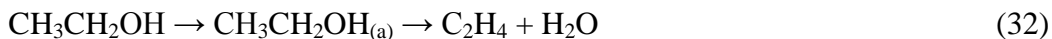


Ez a felületi forma metánná és szén-monoxiddá bomlik:

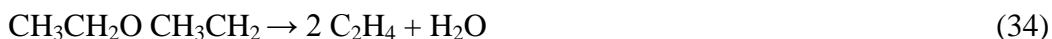
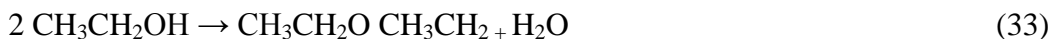


A CO és a CH₄ a vízzel tovább reagálhat (18. oldal 14 és 16 egyenlet) [28].

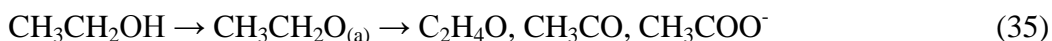
A molekulárisan adszorbeált etanol a hordozó Lewis savas centrumainak hatására dehidratációval [119] etilénné alakulhat:



A Rh-hoz hasonlóan a hordozós nemesfém katalizátorok között Pt [113, 120] és Ir [76] esetében is ezt találták. Az etilén képződésére más elképzelés is született [95]. Első lépésként az adszorbeált etanolból dietil-éter alakul ki, majd ennek bomlásakor etilén és víz keletkezik. Ez a folyamat már alacsony hőmérsékleten lejátszódik. A katalitikus méréseink során a termékek között dietil-étert elvétele találtunk csak, így nagyobb a valószínűsége van az előző folyamatnak.



A gyenge Lewis savas helyeket tartalmazó hordozókon az adszorbeált etanol szén-monoxidra, szén-dioxidra és karbonátokra bomlik [119]. Az adszorbeált etanol dehidrogéneződése vezet az acetaldehid képződéséhez. Az infravörös spektroszkópiai méréseink során a felületen adszorbeált acetaldehidet nem tudtunk kimutatni, azonban a gáztérben igen, valamint a TPD mérések során is mutattunk ki acetadehidet. Ezek alapján elmondhatjuk, hogy a Rh tartalmú hordozós katalizátorokon az acetraldehid továbbalakulása illetve deszorpciója gyors folyamat. Korábban Pt/Al₂O₃ katalizátoron mutattak ki adszorbeált acetaldehidet a felületen [113].



A CH₃CHO forma tovább bomolhat metánná és szén-monoxiddá. Az is elképzelhető, hogy a CH₃CHO_(a) forma a hordozó oxid felületi OH csoportjával felületi acetát csoportot képez:



Az IR és TPD mérésekkel kimutattuk, hogy a felületi acetát csoportok felelősek mérgező hatásuk révén a H₂ szelektivitásának csökkenéséért. Tehát ha a felületi acetát csoportok stabilitását csökkentjük, akkor azok CO₂ képződés közben elbomlanak:



Az így képződött metil csoportok a hordozó felületi OH csoportjával szén-monoxid és hidrogén képződése közben elreagál:



„A hála érzés, és mint ilyen, megfoghatatlan, felfoghatatlan és emberi értékfogalmakkal ki nem fejezhető. Csak akkor van jogod számon tartani, ha Te tartozol vele másnak.”

Wass Albert

8. Köszönetnyilvánítás

Az értekezés megszületése kapcsán köszönettel tartozom elsősorban témavezetőmnek Dr. Erdőhelyi András emeritus professornak, szakmai iránymutatásaiért, kritikai észrevételeiért, valamint a kutatómunka szervezése során nyújtott segítségéért, türelméért.

Dr. Raskó Jánosnak, Dr. Kecskés Tamarának, Ábrahámné Baán Kornéliának valamint László Balázsnak az IR, a TPD és a TPO vizsgálatok elvégzéséért. Dr. Oszkó Albert egyetemi adjunktusnak és Varga Erikának az XPS és LEIS mérések elvégzéséért. Dr. Kiss János egyetemi magántanárnak, Dr. Oszkó Albert egyetemi adjunktusnak valamint Dr. Merza Gabriellának a kritikai észrevételekért, valamint a szakmai megbeszélésekért. Nem utolsó sorban, köszönettel tartozom Moldován Gergelynek a sok műszaki segítségért.

A közvetlen munkatársaimnak, a volt Radiokémiai Tanszék minden munkatársának, barátaimnak valamint a Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék munkatársainak is köszönettel tartozom.

Hálával tartozom családomnak a támogatásért és türelemért, amellyel lehetőséget biztosítottak az értekezés elkészüléséhez. Külön köszönöm Csanád fiamnak a türelmét, biztatását és „segítségét” a munkám során.

Az értekezés a TÁMOP-4.2.4.A/2-11/1-2012-0001 azonosító számú Nemzeti Kiválóság Program – Hazai hallgatói, illetve kutatói személyi támogatást biztosító rendszer kidolgozása és működtetése konvergencia program című kiemelt projekt támogatásával készült. A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.

9. Irodalom jegyzék

1. P. Roberts, Az olajkorszak vége, Bp. HVG könyvek, (2004)
2. I. Lakatos, A kőolaj és a földgáz termelésének és felhasználásának perspektívái a XXI., Műszaki Földtudományi Közlemények, 84. kötet, 1. szám (2013), 7
3. K.E. Trenberth, P.D. Jones, P. Ambenje, R. Bojariu, D. Easterling, A. Klein, Ch. 3, Observations: Atmospheric Surface and Climate Change, Section 3.2.2.2: Urban Heat Islands and Land Use Effects, in IPCC AR4 WG1 (2007), 244
4. K. Kovács, Magyar Tudomány 3, (2005), 258
5. Catalysis for Alternative Energy Generation, Springer (2012 szerk.: L. Guczi, A. Erdőhelyi), 129-173 oldal
6. G. Rabenstein, V. Hacker, J. Power Sources 185, (2008), 1293
7. L. V. Mattos, G. Jacobs, B. H. Davis, F. B. Noronha, Chem. Rev. 112, (2012), 4094
8. F. Auprêtre, C. Descorme, D. Duprez, Catal. Commun. 3, (2002), 263
9. J.P. Breen, R. Burch, H.M. Coleman, Appl. Catal. B 39, (2002), 65
10. D.K. Liguras, D.J. Kondarides, X.E. Verykios, Appl. Catal. B 43, (2003), 345
11. C. Diagne, H. Idriss, A. Kiennemann, Catal. Commun. 3, (2002), 565
12. C. Diagne, H. Idriss, K. Pearson, M.A. Gomez-Garcia, A. Kiennemann, CR ACAD SC II C 7, (2004), 617
13. M.A. Goula, S.K. Kontou, P.E. Tsiakaras, Appl. Catal. B 49, (2004), 135
14. P.-Y. Sheng, A. Yee, G.A. Bowmaker, H. Idriss, J. Catal. 208, (2002), 393
15. F. Frusteri, S. Freni, L. Spadaro, V. Chiodo, G. Bonura, S. Donato, S. Cavallaro, Catal. Commun. 5, (2004), 611
16. S. Freni, S. Cavallaro, N. Mondello, L. Spadaro, F. Frusteri, J. Power Sources 108, (2002), 53
17. A. M. da Silva, K. R. de Souza, G. Jacobsb, U. M. Grahamb, B.H. Davis, L.V. Mattos, F.B. Noronha, Appl. Catal. B 102, (2011), 94
18. A. Erdőhelyi, J. Cserényi, F. Solymosi, J. Catal. 141, (1993), 287
19. A. Erdőhelyi, F. Solymosi, J. Catal. 84, (1983), 446
20. V. Mas, R. Kipreos, N. Amadeo, M. Laborde, Int. J. Hydrogen Energ. 31, (2006), 21
21. H. Arai, J. Take, Y. Saito, Y. Yoneda, J. Catal. 9, (1967), 146
22. S. Freni, S. Cavallaro, N. Mondello, L. Spadaro, F. Frusteri, Catal. Commun. 4, (2003), 259
23. A.L. Alberton, M.V.M. Souza, M. Schmal, Catal. Today 123, (2007), 257
24. F.D. Alvarado, F. Garcia, Chem. Eng. J. 165, (2010), 649
25. E.Y. Garcia, M.A. Laborde, Int. J. Hydrogen Energ. 16, (1991), 307
26. S. Cavallaro, V. Chiodo, S. Freni, N. Mondello, F. Frusteri, Appl. Catal. A 249, (2003), 119
27. V. Klouz, V. Fierro, P. Denton, H. Katz, J.P. Lisse, S. Bouvot-Mauduit, C. Mirodatos, J. Power Sources 105, (2002), 26
28. V. Fierro, O. Akdim, H. Provendier, C. Mirodatos, J. Power Sources 145, (2005), 659
29. N. E. Quaranta, J. Soria, V. C. Corberan, J. L. G. Fierro, J. Catal. 171, (1997), 1
30. Y.-C. Lin, C.-H. Chang, C.-C. Chen, J.-M. Jehng, S.-G. Shyu, Catal. Commun. 9, (2008), 675
31. W. Wang, Y. Wang, Int. J. Hydrogen Energ. 33, (2008), 5035

32. R.D. Gonzalez, M. Nagai, Appl. Catal. 18, (1985), 57
33. L.V. Mattos, F.B. Noronha, J Power Sources 152, (2005), 50
34. L.V. Mattos, F.B. Noronha, J. Catal. 233, (2005), 453
35. W. Wang, Z. Wang, Y. Ding, J. Xi, G. Lu, Catal. Lett. 81, (2002), 63
36. D. K. Liguras, K. Goundani, X. E. Verykios, J. Power Sources 130, (2004), 30
37. R. Salge, G.A. Deluga, L.D. Schmidt, J. Catal. 235, (2005), 69
38. E. Karleva, S. Sokolov, M. Schneider, H. Erich, Int. J. Hydrogen Energ. 38, (2013), 4380
39. S. Cavallaro, V. Chiodo, A. Vita, S. Freni, J. Power Sources 123, (2003), 10
40. A. Yee, S.J. Morrison, H. Idriss, Catal. Today 63, (2000), 327
41. A. Yee, S.J. Morrison, H. Idriss, J. Catal. 186, (1999), 279
42. A. Yee, S.J. Morrison, H. Idriss, J. Catal. 191, (2000), 30
43. J. Raskó, A. Hancz, A. Erdőhelyi, Appl. Cat. A 269, (2004), 13
44. A. Resta, J. Blomquist, J. Gustafson, H. Karhu, A. Mikkelsen, E. Lundgren, P. Uvdal, J.N. Andersen, Surf. Sci. 600, (2006), 5136
45. A.M.Silva, L.O.O. Costa, A.P.M.G. Barandas, L.E.P. Borges, L.V. Mattos, F.B. Noronha, Catal. Today 133-135, (2008), 755
46. W.Cai, F. Wang, A.C. Van Veen, H. Provendier, C. Mirodatos, W. Shen, Catal. Today 138, (2008), 152
47. M. Haruta, Gold Bull. 37, (2004), 27
48. G. J. Hutchings, Chem. Commun. (2008), 1148
49. L. Óvári, L. Bugyi, Zs. Majzik, A. Berkó, J. Kiss, J. Phys. Chem. C 112, (2008) 1811
50. L. Óvári, A. Berkó, N. Balázs, Zs. Majzik, J. Kiss, Langmuir 26, (2010), 2167
51. H.L. Abbott, A. Aumer, Y. Lei, C. Asokan, R.J. Meyer, M. Sterrer, S. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, J. Phys. Chem. 114, (2010), 17099
52. J.B. Park, S.F. Conner, D.A. Chen, J. Phys. Chem. C 63, (2008), 5490
53. S.A. Tenny, J.S. Ratliff, C.C. Roberts, W. He, S.C. Ammal, A. Heyden, D.A. Chen, J. Phys. Chem. C 114, (2010), 21652
54. J. Kiss, R. Németh, Á. Koós, J. Raskó, J. Nanosci. Nanotechnol. 9, (2009), 3828
55. A. Oszkó, G. Pótári, A. Erdőhelyi, Á. Kukovecz, Z. Kónya, I. Kiricsi, J. Kiss, Vacuum 85, (2011), 114
56. Á. Kukovecz, G. Pótári, A. Oszkó, Z. Kónya, A. Erdőhelyi, J. Kiss, Surf. Sci. 605, (2011), 1048
57. Y.N. Xia, P.D. Yang, Y.G. Sun, Y.Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y.D. Yin, F. Kim, H.Q. Yao, J. Adv. Mater. 15, (2003), 353
58. F. Cesano, S. Bertarione, M.J. Uddin, G. Agostini, D. Scarano, A. Zeccina, J. Phys. Chem. C 114, (2010), 169
59. Y. Guan, E.J.M. Hensen, Appl. Catal. A 361, (2009), 49
60. A. Gazsi, Á. Koós, T. Bánsági, F. Solymosi, Catal. Today 160, (2011), 70
61. F. Solymosi, A. Erdőhelyi, J. Mol. Catal. 8 (1980) 471
62. F. Solymosi, A. Erdőhelyi, T. Bánsági, J. Catal. 68, (1981), 371
63. É. Novák, K. Fodor, T. Szailer, A. Oszkó, A. Erdőhelyi, Top. Catal. 20, (2002), 107
64. I.A Fisher, A.T. Bell, J. Catal. 162, (1996), 54
65. C. Deleitenburg, A. Trovarelli, J. Catal. 156, (1995), 171
66. T. Inoue, T. Iizuka, K. Tanabe, Appl. Catal. 46, (1989), 1
67. A. Karelovic, P. Ruiz, Appl. Catal. B 113-114, (2012), 237
68. S. Rönsch, J. Schneider, S. Matthischke, M. Schlüter, M. Götz, J. Lefebvre, P. Prabhakaran, S. Bajohr, Fuel 166, (2016), 276

69. H. Sakurai, M. Haruta, *Catal. Today* 29, (1996), 361
70. J. Słoczyński, R. Grabowski, A. Kozłowska, P. Olszewski, J. Stoch, J. Skrzypek, M. Lachowska, *Appl. Catal. A* 278, (2004), 11
71. R. Koeppe, A. Baiker, A. Wokaun, *J. Chem. Soc. Faraday T* 87, (1991), 2821
72. J. Wambach, A. Baiker, A. Wokaun, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1, (1999), 5071
73. H. Sakurai, S. Tsubota, M. Haruta, *Appl. Catal. A* 102, (1993), 125
74. E. Horváth, Á. Kukovecz, Z. Kónya, I. Kiricsi, *Chem. Mater.* 19, (2007), 927
75. Á. Kukovecz, M. Hódos, E. Horváth, Gy. Radnóczy, Z. Kónya, I. Kiricsi, *J. Phys. Chem. B* 109, (2005), 17781
76. A. Erdőhelyi, J. Raskó, T. Kecskés, M. Tóth, M. Dömök, K. Baán, *Catal. Today* 116, (2006), 367
77. J. Llorca; N. Homs, J. Sales; P. Ramirez de la Piscina, *J. Catal.* 209, (2002), 306
78. J. Llorca; P. Ramirez de la Piscina; J. Sales; N. Homs, *Chem. Commun.* 7, (2001), 641
- 79 S.A. El-Molla, S.M. Abdel-all, M.M. Ibrahim, *J. Alloy. Compd.* 484, (2009), 280
80. H. Idriss, E.G. Seebauer, *J. Mol. Catal. A.* 152, (2000), 201
81. F. Solymosi, A. Erdőhelyi, M. Kocsis, *J. Catal.* 65, (1980), 428
82. H. Idriss, C. Diagne, J.P. Hindermann, A. Kiennemann, M.A. Barteau, *J. Catal.* 155, (1995), 219
83. K. Takanabe, K. Aika, K. Inazu, T. Baba, K. Seshan, L. Lefferts, *J. Catal.* 243, (2006), 263
84. G. Hussein, N. Sheppard, M.I. Zaki, R.B. Fahim, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 87, (1991), 2661
85. F. Auprêtre, C. Descorme, D. Duprez, D. Casanave, D. Uzio, *J. Catal.* 233, (2005), 464
86. J. Raskó, T. Kecskés, J. Kiss, *Appl. Cat. A* 287, (2005), 244
87. H. Song, U. Ozkan, *J. Catal.* 261, (2009), 66
88. W. Rachmadi, M.A. Vannice, *J. Catal.* 207, (2002), 317
89. C.J. Houtman, M.A. Barteau, *J. Catal.* 130, (1991), 528
90. E.M. Cordi, J.L. Falconer, *J. Catal.* 162, (1996) 104
91. M.A. Henderson, *J. Phys. Chem. B* 101, (1997) 221
92. L.F. Liao, W.C. Wu, C.Y. Chen, J.L. Lin, *J. Phys. Chem. B* 105, (2001), 7678
93. J. Raskó, T. Kecskés, J. Kiss, *Appl. Catal. A* 287, (2005), 244
94. E. Varga, Zs. Ferencz, A. Oszkó, A. Erdőhelyi, J. Kiss, *J. Mol. Catal. A* 397, (2015), 127
95. Zs. Ferencz, A. Erdőhelyi, K. Baán, A. Oszkó, L. Óvári, Z. Kónya, C. Papp, H.-P. Steinrück, J. Kiss, *ACS Catal.* 4, (2014), 1205
96. G.N. Vayssilov, M. Mihaylov, P. St Petkov, K.I. Hadjiivanov, K.M. Neyman, *J. Phys. Chem. C* 115, (2011), 23435
97. C.H. Dai, S.D. Worley, *Chem. Phys. Lett.* 114, (1984), 286
98. S.S.C. Chuang, R.W. Stevens, Jr, R. Khatari, *Top. Catal.* 32, (2005), 225
99. E. Vasseli, G. Comellei, R. Rosei, S. Frusteri, S. Cavallaro, *Appl. Catal. A* 281, (2005), 139
100. M. Tóth. E. Varga, A. Oszkó, K. Baán, J. Kiss, A. Erdőhelyi, *J. Mol. Catal. A* (2016), 377
101. P.-Y. Sheng, G.A. Bowmaker, H. Idriss, *Appl. Catal. A* 264, (2004), 171
102. J. Kiss, L. Óvári, A. Oszkó, G. Pótári, M. Tóth, K. Baán, A. Erdőhelyi, *Catal. Today* 181, (2012), 163
103. M. Henderson, S. Worley, *J. Phys. Chem.* 89, (1985), 1417

- 104.** M. Ojeda, S. Rojas, M. Boutonnet, F. Perez-Alonso, F. Garcia-Garcia, J. Fierro, *Appl. Catal. A* 274, (2004), 33
- 105.** P. Panagiotopoulou, D. Kondarides, X. Verykios, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50, (2011), 523
- 106.** M. Tóth, J. Kiss, A. Oszkó, G. Pótári, B. László, A. Erdőhelyi, *Top. Catal.* 55, (2012), 747
- 107.** J. Raskó, F. Solymosi, *J. Phys. Chem.* 98, (1994), 7147
- 108.** S. Chuang, R. Stevens, R. Khatri, *Top. Catal.* 32, (2005), 225
- 109.** F. Gao, Y. Wang, D. Goodman, *J. Phys. Chem. C* 114, (2010), 4036
- 110.** M.K. Rajumon, M.W. Roberts, F. Wang, P.B. Wells, *J. Chem. Soc. Faraday, Trans.* 94, (1998), 3699
- 111.** R. N. Spitz, J.E. Barton, M.A. Barteau, R.H. Staley, A.W. Sleight, *J. Phys. Chem.* 90, (1968), 4067
- 112.** B.A. Sexton, K.D. Rendulic, A.E. Hughes, *Surf. Sci.* 121, (1982), 181
- 113.** J. Raskó, M. Dömök, K. Baán, A. Erdőhelyi *Appl. Catal. A* 299, (2006), 202
- 114.** J. Rasko, *J. Catal.* 217, (2003), 458
- 115.** L. Chateau, J.P. Hindermann, A. Kiennemann, E. Temperti, *J. of Mol. Cat. A: Chem.* 107, (1996), 367
- 116.** P.-Y. Sheng, G.A. Bowmaker, H. Idriss *Appl. Catal. A* 261, (2004), 171
- 117.** M. Mavrikakis, M.A. Barteau, *J. of Mol. Cat. A: Chem.* 131, (1998), 135
- 118.** H.L. Chen, S.H. Liu, J.J. Ho, *J. Phys. Chem. B.* 110, (2006), 14816
- 119.** Z. Zong, H. Ang, C. Choong, L. Chen, L. Huang, J. Lin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11, (2009), 872
- 120.** M. Dömök, M. Tóth, J. Raskó, A. Erdőhelyi, *Appl. Catal. B* 69, (2006), 262

10. Összefoglalás

A fosszilis energiaforrások kimerülése, illetve a fokozódó környezeti terhelés mértéke az alternatív energiahordozók felé fordítja mind a kutatók, mind az ipar figyelmét. Az emberiség energia-felhasználásának jelentős része megoldható lenne üzemanyagcellák segítségével. Az üzemanyagcellák egyik fajtája hidrogént felhasználva kémiai energiából elektromos energiát állít elő, miközben víz keletkezik. Az ilyen módon felhasználható hidrogén előállítható a biomassa fermentációjából származó bioetanol katalitikus átalakításával is. Ezekben a folyamatokban a nemesfém tartalmú katalizátorok megfelelő hidrogénszelektivitást mutatnak. A hidrogént kémiai tulajdonságai miatt veszélyes nagy mennyiségben tárolni. Biztonságosabb, ha közvetlenül a felhasználás helyén állítjuk elő nagy tisztaságban.

Munkánk során a különböző oxidhordozós Rh katalizátorokon vizsgáltuk az etanol bontását, reformálását valamint parciális oxidációját. Meghatároztuk a katalizátorok aktivitását és a keletkezett termékek szelektivitását is. Azonosítottuk az etanol és a katalizátor kölcsönhatása során képződő felületi formákat, majd vizsgáltuk e formák hőstabilitását és reakcióképességét is. Méréseink alapján a hidrogénképződést befolyásoló tényezőket akartuk meghatározni. Foglalkoztunk még nanostrukturált titanát hordozós Au és Rh katalizátorokon az etanol bontásával, valamint a reformálás fő termékeinek a CO_2 -nak és a H_2 -nek a reakciójával. A katalizátorok aktivitásának és a keletkezett termékek szelektivitásának vizsgálata mellett tanulmányoztuk a reakciók során kialakuló felületi formákat is.

Az alkalmazott katalizátorokat impregnációs módszerrel állítottuk elő. Az eljárás során a különböző hordozókat használtunk (Al_2O_3 , két különböző CeO_2 , TiO_2 , ZrO_2 és SiO_2), a Rh tartalom minden esetben 1 m/m% volt. A titanát nanocső (TiONT) és nanoszál (TiONW) hordozókra a Rh mellett aranyat is impregnáltunk ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Ebben az esetben is az összes fémtartalom 1 m/m% volt, a két fém aránya pedig 1:1 molarány volt. A katalizátorokat minden esetben közvetlenül a reakció előtt oxidáltuk majd redukáltuk.

A katalitikus reakciókat állóágyas, áramlásos kvarc csőreaktorban vizsgáltuk 0,5 g katalizátor felhasználásával. Az etanolt, illetve az etanol víz 1/3 és 1/9 molarányú elegyet infúziós pumpa segítségével (0,3 ml/h) egy elpárologtatón keresztül vezettük a

reaktorba argon vivőgázzal, az összesített áramlási sebesség 80 ml/perc volt. Az etanol parciális oxidációjakor az etanol és az oxigén 2/1 mólarányú keverékét használtuk. A CO₂ és a H₂ reakciója során 0,1 g katalizátorral dolgozunk. A CO₂ és a H₂ áramlási sebessége 50 ml/perc volt, amelyben a két gáz sztöchiometrikus aránya 1/4 volt. A termékeket minden esetben gázkromatográffal azonosítottuk.

A reakció során a katalizátor felületén felhalmozódó széntartalmú lerakódás mennyiségének és reaktivitásának meghatározására hőmérséklet programozott redukciót (TPR) használtunk. A termékeket ebben az esetben is gázkromatográffal azonosítottuk.

Az etanol adszorpciója után, valamint reakció közben a katalizátor felületén kialakult felületi formákat diffúz reflexiós infravörös Fourier-transzformációs spektroszkópiával (DRIFT) azonosítottuk. Ezekhez a mérésekhez a katalitikus reakciók során használt kinetikai paramétereket alkalmaztuk.

Az etanol és az oxidhordozós Rh katalizátorok kölcsönhatását hőmérséklet programozott deszorpció (TPD) és hőmérséklet programozott oxidáció (TPO) mérésekkel is vizsgáltuk. A felületről távozó termékeket tömegspektrométerrel azonosítottuk.

Az etanol szobahőmérsékletű adszorpciója után készített IR spektrumokon mind az oxidhordozókon, mind a Rh tartalmú katalizátorokon kimutattunk molekulárisan adszorbeált etanolt és etoxi csoportokat. Ezeknek a csoportoknak a felületi koncentrációja a hőmérséklet emelésével csökkent. Ezek mellett azonosítottunk a Rh-hoz kötődő CO-ra jellemző sávokat. Elsősorban a lineáris és a híd szerkezetet figyeltük meg. Ezeknek a sávoknak az intenzitása, vagyis az adszorbeált CO felületi koncentrációja a hőmérséklet emelésével egy ideig nőtt, tehát feltételezhetjük, hogy a szén-monoxid az etanol felületi reakciójából keletkezett. Az adszorbeált CO mellett 373 K-en új sáv jelent meg a spektrumokon, amelyeket a felületi acetátokhoz rendeltük. Az acetát csoportok a különböző hordozós Rh tartalmú katalizátorokon majdnem minden esetben 600 K felett is megtalálhatóak voltak. Feltételeztük, hogy az acetátok a hordozón kötődnek meg, valamint hogy a hordozó anyagi minősége befolyásolja az acetátok kialakulásának valószínűségét és stabilitását.

A szobahőmérsékletű etanol adszorpcióját követő hőmérsékletprogramozott deszorpció (TPD) során a Rh tartalmú katalizátorok esetében 600 K felett CO₂ deszorpciót tapasztaltunk, amely a felületi acetátok bomlásából származott.

Az etanol bontásának és reformálásának reakciójában a hordozókon az etanol dehidratációja (etilén keletkezett) vagy dehidrogéneződése (acetaldehid a fő termék) és

esetleg a két folyamat egyszerre jellemző. Rh jelenlétében azonban megjelent a termékek között a H_2 , CO, CO_2 és a CH_4 . A Rh/ Al_2O_3 mintán kívül, ahol mindig magas közel 100 %-os volt az etanol konverziója, a méréseink során időben a konverzió és a hidrogén szelektivitás csökkenését tapasztaltuk. Ezt a csökkenést befolyásolta a hordozó anyagi minősége, valamint a reakcióelegy összetétel. Ha a reakcióelegyben a víz mennyiségét növeltük, akkor mind a konverzióban, mind a hidrogén szelektivitásában kisebb mértékű csökkenést tapasztaltunk. A reakcióelegyben a víz mennyiségének növelése a katalizátor felületén megkötődő széntartalmú anyag mennyiségének jelentős csökkenését is eredményezte. Megállapítottuk, hogy a széntartalmú lerakódásért felelős felületi formák a vízzel elreagálnak.

Az etanol parciális oxidációja során a reakció közben készített DRIFT méréseink esetében is kimutattunk a felületen molekulárisan adszorbeált etanolra és etoxi csoportra jellemző sávokat. Az eddigiektől eltérően sikerült azonosítanunk a Rh/ Al_2O_3 és a Rh/ $\text{CeO}_2(\text{B})$ mintákon az adszorbeált acil csoportra jellemző elnyeléseket (1631 cm^{-1}). Az acil-csoport (R-CO-) a részleges oxidáció terméke, amely prekursora lehet az acetát képződésnek. A Rh/ Al_2O_3 és a Rh/ $\text{CeO}_2(\text{B})$ mintákon megjelentek a parciálisan oxidált állapotú Rh-hoz kötött CO-ra jellemző sávok. A 2100 cm^{-1} körüli sávok a különböző oxidációs állapotú Rh-hoz kötődő CO-hoz rendelhetőek. Az egyre magasabb oxidációs állapotú Rh esetében egyre nagyobb hullámszámok felé tolódnak el a sávok. (Rh^{3+} $2125\text{-}2135\text{ cm}^{-1}$, Rh^{2+} $\sim 2120\text{ cm}^{-1}$, Rh^+ $2090\text{-}2110\text{ cm}^{-1}$). A katalitikus méréseknél tapasztalt jelentős termékösszetétel változás a mérés 50-70 perce között, a katalizátor felületének változásával függhet össze. A reakció közben felvett IR spektrumokon a Rh-on adszorbeált CO-ra jellemző sávoknál változás tapasztalható. A gázfázisú CO_2 -ra jellemző sáv intenzitásának növekedésével az oxidált Rh^{3+} -hoz kötődő CO-ra jellemző sáv (2119 cm^{-1}) intenzitása csökkent, míg a kevésbé oxidált Rh^+ -hoz kötött CO-ra jellemző sáv több ideig látható. A reakció közben a Rh oxidációs állapotának változása befolyással lehet a termékösszetétel változásra. XPS méréseket is végeztek, amelyek eredményeiből egyértelműen látható, hogy a reakció előrehaladtával a Rh részlegesen oxidálódott. A jellemző változás itt is a reakció 70. perce után látható, amely eredmények egybeesnek a DRIFT méréseink eredményével.

A TPO mérések eredményeiből megállapítottuk, hogy a katalizátorokon adszorbeált etanol hőmérséklet programozott oxidációja során deszorbeálódó metán és CO_2 a fémen lejátszódó folyamatokban keletkezett. Valamint megállapítottuk, hogy a

hordozó anyagi minősége befolyásolja a CO₂ deszorpció csúcs maximum hőmérsékletét.

A TiO₂ (Degussa P25) mellett nanostrukturált titanát nanoszál (TiONW) és titanát nanocső (TiONT) hordozós Rh és Au tartalmú katalizátorokon is vizsgáltuk az etanol bontását. LEIS (kisenergiájú ionszórás) módszerrel megállapítottuk, hogy az arany beborítja a ródiumot, egy mag-héj szerkezetet alakítva ki. Látszólag a LEIS méréseknek ellentmondó eredményeket kaptunk a CO adszorpció után, ugyanis a kétfémes katalizátorokon is kialakult Rh-hoz kötött CO-ra jellemző abszorbancia.

Az etanol katalitikus átalakítása során képződött CO₂ és H₂ a továbbiakban egymással is reakcióba léphetnek. A CO₂ hidrogénezése során megállapítottuk, hogy 493 K-en a titanát hordozós katalizátorokon mért konverzió a hordozótól függetlenül a Rh>Au+Rh>Au sorrendben csökkent. Minden esetben a reakció termékeként CH₄-t kaptunk, de kis mennyiségű CO is kimutattunk. XPS mérésekkel azonban igazolni tudtuk, hogy a reakció közben változik a Rh diszperzitása. Azonban a CO₂ és H₂ reakció közben készített IR felvételeken megjelent a H-Rh-CO (Rh-karbonil-hidrid) felületi formára jellemző elnyelés a különböző titanát hordozós Rh tartalmú katalizátorokon. Valamint azonosítottuk a hajlított (tilted) formához rendelhető sávot is (1770 cm⁻¹). Ennek kialakulását úgy képzelhetjük el, hogy az oxidhordozó oxigén hiányos helyeikhez kapcsolódik a CO oxigénje, a CO C-atomja pedig közvetlenül a Rh-hoz.

Összefoglalva elmondhatjuk, hogy az etanol katalitikus átalakítása során előállított H₂ szelektivitását nagymértékben befolyásoló tényezők egyike a katalizátor felületén felhalmozódó széntartalmú anyag. Méréseinkkel bebizonyítottuk, hogy a Rh tartalmú oxidhordozós katalizátorok esetében a reakcióelegyben a víz mennyiségének növelése kedvező hatást gyakorolt a hidrogén szelektivitására. Ezeket a folyamatokat a hordozó oxid anyagi minősége is befolyásolja. A másik jelentős befolyásoló tényező a TPD és IR mérések alapján, az acetát csoportok stabilitása a katalizátorok felületén. Az acetát csoport a hordozón helyezkedik el, a hidrogén képződése viszont a fémen történik. Elképzeléseink szerint az acetát csoportok a fém és a hordozó közötti határfelületre jutva fejtik ki gátló hatásukat.

11. Summary

In the last few decades increasing attention is being paid to pollution-related environmental and public health problems. Particularly, as one of the major contributors to the atmospheric pollution, the automotive sector had to work hard on its pollution control. A possible way is to use hydrogen produced as renewable energy source. The catalytic conversion of bioethanol produced by the fermentation of biomass is available for various high efficiency fuel cell uses. A fuel cell is a device that converts the chemical energy to electric energy. However, hydrogen is dangerous to store in large quantities, it is safer when produced directly on board in high purity. Hydrogen can be produced from bioethanol with high selectivity using supported noble metal catalysts.

In the present work we examine the decomposition, reforming, and partial oxidation of ethanol on supported Rh catalysts. The aim of these experiments was mainly to identify the products formed using different catalysts under various conditions. Another aim was the identification of the products that form in these reactions and the further examination of the interaction between ethanol and the catalytic surfaces that greatly influence the whole process.

The catalysts were prepared by impregnating the supports (Al_2O_3 , CeO_2 (5 m^2/g), CeO_2 (75 m^2/g), TiO_2 , ZrO_2 , SiO_2) with the aqueous solutions of $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. The metal content of the catalysts was 1 m/m% in most cases. The same method was used to impregnate the titanate nanowire (TiONW) and nanotube (TiONT) with the mixtures of calculated volumes of HAuCl_4 and $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ solutions to yield 1 m/m% metal content. In the bimetallic catalyst the Au/Rh atomic ratio was 1. Before each experiment the catalysts were pre-treated by oxidation and reduction.

The catalytic tests were carried out in a fixed bed continuous flow reactor. 50 mg catalyst was used in each experiment. The pure ethanol or the mixtures of ethanol and water of 1/3 and 1/9 molar ratios were fed with the aid of an infusion pump with 0,3 ml/h flowing rate into a 80 ml/min carrier argon stream. The products were analysed by gas chromatography. For the partial oxidation of ethanol an ethanol/oxygen molar ratio of 2/1 was used. We used 10 mg catalyst in the reaction of CO_2 and H_2 . The CO_2 and H_2

total flow rate was 50 ml/min, wherein the stoichiometric ratio of the two gases was 4/1. The products have been identified by gas chromatography.

The amount of surface carbonaceous deposit formed during the reaction was determined on the basis of temperature programmed reduction (TPR) peak area. The catalysts were heated from 373 to 1173 K with 5 K/min heating rate in 40 ml/min of H₂ stream. The products formed in these experiments were also analysed by gas chromatography.

IR spectroscopy was used to identify the surface species formed during the adsorption of ethanol onto the catalyst. In these experiments the samples were treated in ethanol after the pre-treatments, and then evacuated and the IR spectra of the surface were registered. By heating the samples to different temperatures the stability of these species could also be examined. The composition changes in the gas phase of the IR cell were monitored by a mass spectrometer. The surface species formed during the catalytic reactions were monitored by an IR spectrometer equipped with a diffuse reflectance infrared cell (DRIFTS).

The interaction of ethanol and the catalysts was studied by temperature programmed desorption (TPD) and temperature programmed oxidation (TPO). The adsorption of ethanol was performed by bubbling the carrier gas through the ethanol at 273 K for 30 minutes in the presence of the catalyst. The amount of adsorbed ethanol was followed by measuring the weight changes with a microbalance. After ethanol adsorption the sample was flushed again by He-flow at 300 K for 15 min, and then the catalyst was heated with a rate of 20 K/min up to 900 K in He (for TPD) or O₂ (for TPO) stream.

On the IR spectra registered after the adsorption of ethanol at room temperature molecularly adsorbed ethanol and ethoxide groups were identified on the supported Rh catalysts and on the pure support as well. The surface concentration of the sorbed compounds decreased by increasing the temperature. Stability is dependent on the temperature, namely as the temperature increased they became less stable. In addition we identified bands of adsorbed CO bound to Rh. Increasing the temperature the amount of adsorbed CO has increased indicating that the CO was produced in the surface reaction of ethanol. It can be assumed that a surface reaction of ethanol produced the CO. Besides the formation of adsorbed CO other surface reactions also took place that produced surface acetate species. They were present on the surface on the majority of the catalysts even above 600 K. We have stated that the acetate species are bonded to the support. IR studies revealed that the presence and the stability of

acetate compounds are depending on the support material. Temperature programmed desorption measurements (TPD) showed CO₂ desorption, presumably the product of the high temperature decomposition of the surface acetate species.

During the decomposition and reforming of ethanol on the different supported catalysts dehydration, dehydrogenation or both reactions took place. When the reaction was carried out using different supported Rh catalysts the products were not only acetaldehyde and C₂H₄, but also H₂, CO, CO₂ and CH₄. The conversion on Rh/Al₂O₃ catalyst was nearly complete. The other catalysts initially also produced CO, CO₂ and H₂ but over time selectivity and ethanol conversion decreased, while the ethylene production increased. Increasing the relative amount of water in the reaction mixture caused a slight decrease of the conversion and also of the H₂ selectivity. The amount of water significantly influenced the amount of carbonaceous deposit on the surface of the catalysts, as the species responsible for the deposit formation reacts with water.

On the IR spectra registered after the adsorption of ethanol at room temperature molecularly adsorbed ethanol and ethoxide groups were identified. Interestingly, a shoulder appeared at the high frequency side of the signal at 1631 cm⁻¹, very probably due to the formation of acetyl species which was observed on the Rh/CeO₂(B) and Rh/Al₂O₃ catalysts in the reaction of adsorbed ethanol during heating in O₂ atmosphere. This species could be the possible precursor of acetate formation. In the CO region bands at 2119, 2086 and 2018 cm⁻¹ were detected. On the spectra registered after 45 minutes the band at 2119 cm⁻¹ was missing, can be attributed CO bonded to Rh³⁺ oxidation state. The peak at 2086 cm⁻¹ can be assigned to the separate CO bonded to Rh⁺ particles and in addition it may also represent the formation of twin dicarbonyl species together with the band at 2012 cm⁻¹. This finding is also supported by the XPS results. The Rh is in partially oxidized state during the reaction. The gas phase formation can be attributed to the oxidation of CO and acetaldehyde and to the decomposition of acetate.

TPO measurements showed the desorbing methane and CO₂ formed in the oxidation of adsorbed ethanol were produced in the processes taking place on the metal. We also concluded that the temperature of the CO₂ desorption peak depends on the nature of the support. The ethanol decomposition was investigated at 603 K on Au, Rh and Au–Rh supported on titanate nanowire and titanate nanotube. The main products were in all cases carbon monoxide, methane, hydrogen, acetaldehyde, but ethylene, diethyl ether and acetic acid were also detectable. By LEIS experiments, it was found that, for

appropriate Au and Rh coverage, the Au almost completely covers the Rh nanoparticles. Rh core–Au shell structure was detected. LEIS and FTIR studies showed that adsorbed CO at 300 K causes the segregation of Rh to the surface in order to bind to CO.

During the catalytic conversion of ethanol CO_2 and H_2 Formed. They may react with each other. We studied the reaction at 493 K. The main product was CH_4 in all cases and a little CO was also formed. The activity of the supported Rh samples in the first minutes of the reaction decreased in the $\text{Rh} > \text{Au} + \text{Rh} > \text{Au}$ order independently of the support. Supported gold samples were practically inactive. The simultaneous deposition of gold and rhodium on titania and titanate nanowire and nanotube supports resulted in the formation of Rh-core–Au-shell structures as evidenced by LEIS measurements. Besides these particles highly dispersed gold can be found on the surface of the support. The existence of such small particles is demonstrated by the high binding energy Au 4f components of the XPS spectra taken on all supports. DRIFT spectra revealed the existence of CO and formate groups on the Rh/TiONW, Rh/TiONT and on all bimetallic catalysts. Additionally, a new band around 1770 cm^{-1} was identified which was attributed to tilted CO that is bonded to Rh and interacts with a nearby oxygen vacancy of the support.

Finally, the factor influencing the selectivity of hydrogen was carbon deposit. It has been found that neither the composition of the reaction mixture nor the support material influenced the reactivity and amount of the surface carbonaceous deposit. The acquired data clearly show that the amount of carbonaceous residues decreased with the increasing amount of water in the reaction mixtures. This has been interpreted by the reaction of water and the surface reactants that are responsible for the formation of carbonaceous deposit. Another factor was acetate bonded to the surface. We assumed that these surface bound acetates are responsible for the decreasing selectivity of the catalysts by the obstruction of the access of OH groups to the Rh active centres. The increased amount of water in the reaction mixture could maintain the activity and selectivity of the catalysts by promoting the degradation of the surface acetates.