

B 3495

Ph.D. értekezés tézisei

**A metán és az etán átalakulása molibdéntartalmú
katalizátorokon**

Szőke Attila

**Témavezető: Dr. Solymosi Frigyes
az MTA rendes tagja**

**József Attila Tudományegyetem
Szilárdtest- és Radiokémia Tanszék
Szeged**

1997



Ph.D. értekezés tézisei

A metán és az etán átalakulása molibdéntartalmú
katalizátorokon

Szőke Attila

Témavezető: Dr. Solymosi Frigyes
az MTA rendes tagja

József Attila Tudományegyetem
Szilárdtest- és Radiokémia Tanszék
Szeged

1997

I. Előzmények, célkitűzés

Manapság, mikor az egyre fogyó kőolajkészletek mellett hatalmas mennyiségben áll rendelkezésre földgáz, fokozott figyelem kíséri a kis szénatomszámú szénhidrogének, és ezen belül főleg a metán és az etán átalakítását értékesebb vegyületekké. A korábbi kutatások során a metán szelektív oxidációja állt előtérben, az utóbbi években pedig szinte mindenre kiterjedő részletességgel tanulmányozták a metán oxidatív dimerizációját. Újabban egyre nagyobb intenzitással vizsgálják a metán átalakítását hordozós nemesfém katalizátorokon oxigén mentes körülmények között. Az etán átalakítását etilénné és magasabb szénatomszámú szénhidrogénekké különböző módon adalékolt ZSM-5 katalizátorokon tanulmányozták, de vizsgálták szelektív oxidációját is, főleg molibdén és vanádium tartalmú mintákon. A JATE Szilárdtest- és Radiokémia tanszékén a fenti témában folyó kutatási programba kapcsolódtam be. Munkám megkezdése előtt csupán egy közleményben számoltak be arról, hogy $\text{MoO}_3/\text{ZSM-5}$ katalizátoron a metán átalakulása során oxigén mentes körülmények között benzol képződik.

Elsődleges célunk a reakció mechanizmusának felderítése volt, különös tekintettel a katalizátorban a metán és az etán hatására végbemenő változásokra, és a metán illetve az etán primer átalakulásának aktív centrumára.

II. Vizsgálati módszerek

A katalitikus reakciókat állógyas áramlásos kvarcreaktorban vizsgáltuk. A katalizátoron keletkező gázokat Hewlett-Packard 5890-es és Chrompack CP9001-es gázkromatográfival analizáltuk, Porapak QS vagy P kolonnán hővezetőképességi (TC) és lángionizációs (FI) detektorok egyidejű működtetésével. A vizsgálatok során Mo tartalmú katalizátorokon tanulmányoztuk a metán átalakulását 900 K és az etán átalakulását 773 K feletti hőmérséklettartományban.

A reakció során a katalizátoron keletkezett szénlerakódás mennyiségét és reakcióképességét impulzus módszerrel és hőmérséklet programozott reakcióval (TPR) vizsgáltuk.

A kísérleti eredmények feldolgozását általam fejlesztett számítógépes programmal végeztem.

A hordozós MoO_3 és K_2MoO_4 katalizátorokat impregnálással állítottuk elő. A Mo/ZSM-5 minta esetében az előzőleg dehidratált hordozóra $\text{Mo}(\text{CO})_6$ -t szublimáltattunk, amit ezután argon és hidrogénáramban bontottunk el. A $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZSM-5}$ előállításánál $\text{CH}_4\text{-H}_2$ gázelegyenletben végrehajtott hőmérséklet-programozott reakcióval karbidizáltuk a $\text{MoO}_3/\text{ZSM-5}$ -öt, vagy a $\text{Mo}/\text{ZSM-5}$ -öt.

III. Az új tudományos eredmények összefoglalása

III.1 A metán átalakulása

III.1.1. Tanulmányoztuk a metán átalakulását különböző hordozókra (ZSM-5, SiO₂, Al₂O₃, TiO₂ és MgO) felvitt MoO₃ katalizátor esetében. A legmagasabb aktivitást MoO₃/ZSM-5-ön kaptuk, de jelentős volt a konverzió a MoO₃/SiO₂ és a MoO₃/Al₂O₃ katalizátorokon is. A reakció minden esetben hosszabb-rövidebb indukciós periódussal indult, melynek során a főleg CO, CO₂, H₂ és víz keletkezett, jelezve a katalizátor redukálódását. Az indukciós periódus után a metán konverziója jelentősen megnőtt, és a termékek között a magasabb szénatomszámú szénhidrogének, köztük a benzol képződése lett meghatározó [1].

III.1.2. A reakció során a katalizátoron jelentős mennyiségű szénlerakódás keletkezett, amit hidrogénnel reagáltatva metán mellett nyomokban etán és benzol képződését is megfigyeltük. A keletkező magasabb szénatomszámú szénhidrogének mennyisége azonban olyan alacsony volt, hogy kizárhattuk, hogy a metán reakciója során ezek az anyagok a felületi szén hidrogéneződésével jönnének létre [1].

III.1.3. Kimutattuk, hogy a K₂MoO₄/ZSM-5 is katalizálja az metán átalakulását benzollá, azonban aktivitása kisebb, mint a MoO₃/ZSM-5-é. A csökkent katalitikus aktivitást a K⁺ ionok és a zeolit savas protonjai között létrejövő cserével magyaráztuk. A használt katalizátorok felületén

tanszékünkön XPS analízissel Mo_2C -ot mutattak ki [2].

III.1.4. Feltételeztük, hogy a katalizátoron két aktív komponens található. Az egyik egy dehidrogénező centrum, amely a metánból etilént hoz létre, mint primer terméket, a második a hordozó savas centruma, ahol az etilén továbbalakul benzollá.

III.1.5. Megvizsgáltuk a hordozó nélküli MoO_3 , MoO_2 és fém Mo aktivitását. Egyértelműen kiderült, hogy hordozó nélkül a kipróbált molibdén tartalmú anyagok egyike sem képes a metánt benzollá alakítani. Az oxidokon keletkező anyagok megegyeztek az indukciós periódus alatt képződőkkel, a fém molibdén esetében csak szén és hidrogén keletkezett [4].

III.1.6. Ha a fenti anyagokat a ZSM-5 hordozó felületén hoztuk létre nagy diszperzitásban, a termékek között minden esetben sikerült benzolt kimutatni. Az oxidok esetében az itt is keletkező CO jelezte a katalizátor redukcióját, ami minden esetben szükséges volt a benzolképződés megindulásához. A Mo/ZSM-5-ön kezdetben nagy katalitikus aktivitást kaptunk, de időben a konverzió jelentősen csökkent. Így kizárhattuk hogy a fentiek valamelyike lenne a dehidrogénezésért felelős komponens [4].

III.1.7. A hordozó nélküli Mo_2C -on a metán átalakulása során csak hidrogén, felületi szén és nyomokban etán keletkezett. Azokon a mintákon, melyeken a Mo_2C a ZSM-5 felületén nagy diszperzitásban helyezkedett el,

már a reakció kezdetétől mindvégig jelentős aktivitást és nagy benzol szelektivitást tapasztaltunk, így feltételeztük, hogy a katalizátoron lejátszódó primer folyamatok aktív centruma a katalizátor felületén nagy diszperzításban elhelyezkedő Mo_2C [3,4].

III.2. Az etán átalakulása

III.2.1. Vizsgáltuk az etán átalakulását aromás szénhidrogénekké különböző hordozókra (ZSM-5, SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 és MgO) felvitt MoO_3 katalizátorokon. Megállapítottuk, hogy közülük a legaktívabb a $\text{MoO}_3/\text{ZSM-5}$, de nagyon magas aktivitást kaptunk $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ katalizátoron is [5].

III.2.2. A $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{ZSM-5}$ katalizátor kevésbé katalizálja az etán átalakulását, aktivitása kisebb nem csak a $\text{MoO}_3/\text{ZSM-5}$ -nél, de az első 15 perctől eltekintve a tiszta H-ZSM-5-nél is. A csökkent katalitikus aktivitást a K^+ ionok és a zeolit savas protonjai között létrejövő cserével magyaráztuk [2].

III.2.3. Az etán átalakulása során a legmagasabb katalitikus aktivitást $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZSM-5}$ katalizátoron kaptunk. Ezekre az eredményekre, és XPS mérésekre alapozva [5] feltételeztük, hogy az etán a felületi Mo_2C -on aktiválódik, miközben etilén keletkezik, ami a hordozó savas centrumain alakul tovább magasabb szénatomszámú szénhidrogénekké.

IV. Az eredmények gyakorlati hasznosítása

Az értekezésben bemutatott eredmények az alapkutatáshoz tartoznak, így közvetlen ipari alkalmazásuk nem lehetséges.

V. Közlemények

V.1. Az értekezés tárgyköréhez kapcsolódó közlemények

1. F. Solymosi, A. Erdőhelyi and A. Szőke,
Dehydrogenation of methane on supported molybdenum oxides. Formation of benzene from methane
Catalysis Letters 32, (1995) 43-53.
2. A. Szőke and F. Solymosi,
Selective oxidation of methane to benzene over $K_2MoO_4/ZSM-5$ catalysts
Applied Catalysis A: General 142, (1996) 361-374.
3. F. Solymosi, A. Szőke and J. Cserényi,
Conversion of methane to benzene over Mo_2C and $Mo_2C/ZSM-5$ catalysts
Catalysis Letters 39, (1996) 157-161.
4. F. Solymosi, J. Cserényi, A. Szőke, T. Bánsági and A. Oszkó,
Aromatization of methane over supported and unsupported Mo-based catalysts
Journal of Catalysis 165, (1997) 150-161.
5. F. Solymosi and A. Szőke
Conversion of ethane into benzene on $Mo_2C/ZSM-5$ catalyst
Journal of Catalysis közlés alatt.

V.2. Az értekezés tárgyköréhez nem kapcsolódó egyéb közlemények

6. F. Solymosi, A. Szőke and L. Egri
Decomposition of methane and its reaction with CO₂ over Rh/ZSM-5 catalyst
Journal of Catalysis közlés alatt.

V.3. Előadások, posztterek

Szőke Attila

A metán átalakulása Mo-tartalmú katalizátorokon
Katalízis Munkabizottsági Ülés, Szeged 1996.

F. Solymosi, A. Szőke

Selective oxidation of methane to benzene over molybdenum catalysts
211. American Chemical Society National Meeting
New Orleans, 1996.

F. Solymosi, A. Szőke, J. Cserényi

Conversion of methane to benzene over supported MoO₃ and Mo₂C
11. International Congress on Catalysis
Baltimore, 1996.

F. Solymosi, A. Szőke, J. Cserényi

Study of CO₂ reforming of CH₄ over Rh catalysts
First European Congress on Chemical Engineering
Firenze 1997.

F. Solymosi, A. Szőke

Conversion of Ethane into Benzene on Mo₂C/ZSM-5
3rd European Congress on Catalysis
Krakow 1997.

VI. Társszerzők nyilatkozatai

Elismerem, hogy Szőke Attila hozzájárulása közös közleményeinkhez olyan szintű, mely elég a Ph. D. fokozat megszerzéséhez.



Solymosi Frigyes
az MTA rendes tagja



Erdőhelyi András
az MTA doktora



Bánsági Tamás
a kémia tudomány kandidátusa

Elismerem, hogy Szőke Attila szerepe azokban az eredményekben, melyek közös közleményeinkben megjelentek, és amelyeket a disszertációjában felhasznált, meghatározó fontosságú. Nem használtam, és a jövőben sem fogom hasznosítani tudományos fokozatom megszerzésekor.



Cserényi József
Vegyész



Oszkó Albert
Fizikus