

A H_2S hatása a CO_2 és a CH_4 katalitikus átalakításában

PhD értekezés

Szailer Tamás

Témavezető: Dr. Erdőhelyi András

Szegedi Tudományegyetem

Szilárdtest és Radiokémiai Tanszék

Szeged

2004

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	1
2. Irodalmi áttekintés	4
2.1. $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ reakció	4
2.2. A kénvegyületek hatása a heterogén katalitikus folyamatokra	9
2.3. A $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ reakció szimultán részfolyamatai	13
2.3.1. $\text{CO} + \text{H}_2$ reakció	13
2.3.2. $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ reakció	15
2.3.3. $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ reakció	16
3. Kísérleti rész	17
3.1 Felhasznált anyagok	17
3.2. Módszerek	18
4. Eredmények	21
4.1. A $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ reakció vizsgálata	21
4.1.1. A $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ részletes vizsgálata Rh/TiO ₂ -on és Rh/SiO ₂ -on	21
4.1.2. $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ reakció TiO ₂ hordozós nemesfémeken	25
4.1.3. $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ reakció SiO ₂ hordozós nemesfémeken	30
4.1.4. $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ reakció hordozós Rh katalizátorokon	34
4.1.5. A használt katalizátorok jellemzése a $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ reakcióban	35
4.2. A $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ reakció vizsgálata	41
4.2.1. A $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ reakció kinetikai paraméterei Rh/TiO ₂ -on és Rh/SiO ₂ -on ..	41
4.2.2. $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ reakció TiO ₂ hordozós nemesfémeken	48
4.2.3. A $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ reakció vizsgálata különböző hordozós Rh katalizátorokon	50
4.3. A $\text{CO} + \text{H}_2$ reakció vizsgálata	53
4.3.1. Rh/TiO ₂	53
4.3.2. Rh/SiO ₂	54
4.4. A $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ reakció vizsgálata	56
4.4.1. Rh/TiO ₂	56
4.4.2. Rh/SiO ₂	57
4.5. Az elemi lépések vizsgálata	59

4.5.1. CH ₄ impulzusok	59
4.5.2. CO ₂ -adszorpció	64
4.5.3. CO-adszorpció.....	65
4.5.4. A CO diszproporcionálódása	66
4.5.5. H ₂ S adszorpció	67
5. A kísérleti eredmények értékelése	69
5.1. CO ₂ +CH ₄ reakció	69
5.1.1. A hordozós Rh katalizátorok összehasonlítása	69
5.1.2. TiO ₂ hordozós nemesfémek	71
5.1.3. SiO ₂ hordozós nemesfémek	72
5.1.4. A használt katalizátorok jellemzése a CO ₂ +CH ₄ reakcióban.....	73
5.2. A másodlagos reakciók vizsgálata	75
5.2.1. CO ₂ +H ₂ reakció.....	75
5.2.2. CO+H ₂ , CH ₄ +H ₂ O reakciók.....	77
5.3. Az elemi reakciók vizsgálata.....	78
5.3.1.CH ₄ impulzusok	78
5.3.2. CO ₂ adszorpció.....	78
5.3.3. CO adszorpció	79
5.3.4. CO impulzusok.....	79
5.3.5. H ₂ S adszorpció	80
5.4. Következtetések	80
6. Összefoglalás	83
7. Summary	87
8. Közlemények.....	91
8.1. Az értekezés tárgykörében készített közlemények jegyzéke	91
8.2. Előadások, posztterek	92
9. Irodalomjegyzék.....	94
10. Köszönetnyilvánítás	98

1. Bevezetés

Míg a természetnek évmilliókba telt létrehozni korunk egyik legfontosabb nyersanyagát, a kőolajat, az emberiségnek kétszáz év is elég, hogy elfogyassza. Ez a geológiai mércével csak pillanatnak tűnő aranykor napjainkban még teljes fényében tündököl. Az Egyesült Államokban, mely a legnagyobb fogyasztó, soha nem volt ilyen alacsony a benzin ára reálértékben, mint most. Ráadásul egyes becslések szerint a már ismert kőolajmezők több trillió barrel (1 barrel = 159 liter) tartalékot rejtenek, s új technológiai megoldások révén a lelőhelyek kutatása és a kitermelés gyorsabban nő, mint a fogyasztás. Mindezek alapján egyes szakemberek úgy vélik, hogy a kitermelés még 50 évig növekedni fog, elegendő időt hagyva arra, hogy a készletek kimerüléséig alternatív forrásokat találjunk. Más vélemények szerint ez az előrejelzés hibás. Ugyanis közeleg az az idő, amikor csak lefelé vezet az út és a világ kőolajtermelése rohamosan csökkenni fog. Ezt a tényt érdemes figyelembe venni, hiszen olajból lehet pénzt csinálni, de pénzből még több olajat csak ideig-óráig lehet termelni. Még akkor is, ha figyelembe vesszük az új mezők kitermeléséhez fűződő reményeket, valamikor 2010 és 2020 között napi 80 millió barrelben tetőzik a kitermelés, és innen folyamatos csökkenés kezdődik meg. [1]

Az egyre csökkenő kőolajkészletek miatt az energiahordozók és a vegyipari alapanyagok előállításának más módszerei, eljárásai után ismét megújult az érdeklődés. A múlt század első harmadában felfedezett Fischer-Tropsch szintézis CO és H₂ keverékéből katalitikus úton szénhidrogének előállítására szolgált. Kézenfekvőnek tűnik, hogy a CO/H₂ keverék előállításának új lehetőségei új lendületet adnak a Fischer-Tropsch eljárás elterjedésének. A CO/H₂ elegy előállításához ugyan a CO₂ és a CH₄ viszonylag olcsó nyersanyagforrás, köszönhetően a természetes előfordulásoknak, a reakció megvalósítása és az így előállítható CO és H₂ további átalakítása azonban jóval drágább, mint a jelenlegi kőolaj-feldolgozás. Ennek oka a reakció nagy hőigénye, és a katalizátorok magas ára. Ám ha a prognózisok szerint a kőolaj ára emelkedni fog, gazdaságossá válik a CO₂ és a CH₄ katalitikus átalakítása. Ezután erre a két anyagra ugyanúgy felépíthető a vegyipar, mint korábban a kőolaj-bázisra.

A ma alkalmazott kémiai technológiáknak lehetőleg a legkisebb környezeti ártalommal kellene járniuk, de ez gazdaságosan nem mindig valósítható meg. Az elmúlt évtized folyamán előtérbe került az emberiség által a Föld atmoszférájába történő széndioxid és metán emissziójának csökkentése. A kibocsátott gázok mennyisége évente 20 milliárd tonna CO_2 és 500-600 millió tonna CH_4 , és különböző jelzésekből arra következtethetünk, hogy az emberiség által a légkörbe jutatott, üvegházhatást okozó gázok globális problémákat okoznak. Ezek körébe tartozik a légkör metán és széndioxid koncentrációjának növekedése és az átlagos középhőmérséklet emelkedése közötti összefüggés, valamint az északi féltekén az éves hőmérsékleti ciklusban megjelenő drasztikus változások is. Ezért megnőtt az érdeklődés a CH_4 és CO_2 kibocsátás csökkentésének lehetőségei és értékesebb vegyületekké való átalakítása iránt. A CO_2 és a CH_4 közötti reakcióban keletkező szintézisgáz ($\text{CO} + \text{H}_2$) kémiai energia továbbítására vagy a Fischer-Tropsch szintézisben használható fel. A reakció ipari megvalósítása ott lenne gazdaságosan is alkalmazható, ahol a földgáz sok CO_2 -t tartalmaz, mint pl. Magyarországon, amely jelentős mennyiségű, nagy CO_2 -tartalmú földgázvagyonnal rendelkezik, és ennek elégetése akadályokba ütközik. A CH_4 CO_2 -dal történő reformálása azért lehet előnyösebb, mint a vízzel végzett reakció, mivel ott is végrehajtható, ahol víz nem áll rendelkezésre, valamint nagyobb CO/H_2 arány érhető el, ami jobb alapanyaga a hosszú szánláncú szénhidrogének előállítására szolgáló Fischer-Tropsch szintézisnek. Más esetekben a CO_2 és a gőzreformálás kombinációja lehet célravezetőbb, mert így a CO/H_2 arány széles tartományban, a későbbi felhasználás igényei szerint változtatható. Mindezek ellenére csak kevés ipari folyamatban alkalmazzák a $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ reakciót, bár a CO_2 és a CH_4 különböző vegyületekké történő átalakításának nagy hatása lehet arra, hogy az oxidációs reakciók végtermékének egy részét egyfajta körforgásban tartsák, és kíméljék a kőolaj- és földgázkészleteket, így gyakorolva hatást az üvegházhatást okozó gázok légköri koncentrációjára [2].

A Szilárdtest és Radiokémiai Tanszék is bekapcsolódott a $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ reakció tanulmányozásába. A nyersanyagként szolgáló földgázban mindig van több-kevesebb kénvegyület, amelynek az ebben a reakcióban kifejtett hatásáról az irodalomban nagyon kevés adat található. Mivel a hordozós nemesfémek igen aktív és stabilis katalizátornak bizonyultak, ezért vizsgáltuk a H_2S , mint fő szennyező komponens hatását a $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$

reakcióra hordozós nemesfém-katalizátorokon. A H_2S hatásának teljesebb megismeréséhez és mechanizmus felállításához megvizsgáltuk reakciót felépítő, egyensúlyra vezető szimultán részfolyamatokat (CO_2+H_2 , $\text{CO}+\text{H}_2$, $\text{CH}_4+\text{H}_2\text{O}$) és az elemi reakciókat (CO diszproporcionálódás, CH_4 bomlás, CO_2 disszociáció) is kénhidrogén jelenlétében, valamint tanulmányoztuk a H_2S és a katalizátor kölcsönhatását is.

2. Irodalmi áttekintés

2.1. $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ reakció

A CH_4 CO_2 -dal megvalósított reformálását Fischer és Tropsch fedezte fel 1928-ban [3]. A reakció egyensúlyra vezet és endoterm:



A $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ reakciót leírhatjuk a következő két reakció összegeként:



Ezzel a reakcióval 1-hez közeli CO/H_2 arányt lehet elérni. Az egyensúlyi CO_2 -konverzió 623 K-en 2,5 %, 773 K-en 24 %, míg 1173 K-en 98 %. A reakció termodinamikájából adódóan nagy a szénképződés valószínűsége, mely a katalizátor lemergeződését okozhatja.

Kezdetben Ni-tartalmú katalizátorokon tanulmányozták a $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ reakciót. Varga és Hesp [4] Al_2O_3 és MgO hordozós Ni katalizátorokat vizsgálták, mellyel megteremtették a metán szén-dioxiddal megvalósított, ún. száraz reformálás alapjait.

A hordozós Ni katalizátorok tanulmányozásakor már a vizsgálatok kezdetén gyors dezaktiválódást tapasztaltak. Gadalla és Sommer [5] ezt három tényezővel magyarázta: 1. felületi szénképződés, 2. a Ni szemcseméretének növekedése, 3. a katalizátorban végbemenő fázisátalakulások.

Chen és Ren [6] 573-1073 K hőmérséklettartományban 2 óráig égetett 13 % Ni/ Al_2O_3 katalizátorok viselkedését tanulmányozta TPD, TPR és XPS módszerekkel. Kimutatták, hogy a katalizátor kalcinálási hőmérsékletének emelésével egyre erősebb a fém-hordozó kölcsönhatás, és ezzel egyidejűleg megfigyelhető volt a Ni-aluminát spinellhez rendelhető XPS sáv intenzitásának növekedése. A több NiAl_2O_4 -ot tartalmazó mintákon csökkent a 3 óra alatt keletkező szénlerakódás, azonban a spinellképződés csökkentette a katalizátor aktivitását.

Zhang és Verykios [7] vizsgálta különböző alkálifém és alkáliföldfém adalékok hatását a katalizátorok aktivitására és a reakcióban keletkező felületi szén

mennyiségére. A $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -hoz hozzáadott CaO a katalizátor redukálhatóságának elősegítésével megnövelte a katalizátor stabilitását és a reakciósebességet. Feltételezték, hogy a reakció Langmuir-Hinshelwood kinetikát követ, amelyben a sebesség-meghatározó lépés a CH_4 disszociációja. A felületen kimutattak CO -ot és formiátokat, valamint reaktivitás szempontjából háromféle szenet. Az α -szén lehet felelős a CO képződéséért, a másik két kevésbé reakcióképes β - és γ - szén okozhatja a dezaktiválódást.

Más bázikus oxidokkal adalékolva a $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -ot azt tapasztalták, hogy az adalékok csökkentették a szénlerakódás mértékét [8-10]. Ezt azzal magyarázták, hogy a bázikus fém-oxidok hozzáadása a Ni elektronsűrűségének megnövelése által csökkenti a katalizátor aktivitását.

Verykios és munkatársai [11-13] a $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$ -on 100 óráig állandó aktivitást mértek. A $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$ -ot a $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -al összehasonlítva, XRD és TPD mérésekkel bizonyították, hogy a Ni nagy része La -oxidokkal van borítva, a Ni -H kötés gyengül, valamint kisebb a CO diszproporcionálódásának sebessége. CD_4 alkalmazásával kimutatták, hogy $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$ -on a metán aktiválódása lassúbb, mint $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -on. A $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$ katalizátor jó hatásfoka arra volt visszavezethető, hogy kisebb a szénlerakódás mennyisége. Ezt azzal magyarázták, hogy a CH_x -csoportok kialakulása lassú, így az előtt távoznak el a felületről, mielőtt szénné esnének szét. Mechanizmus-javaslatukban a CH_4 disszociációját a Ni krisztallitokon képzelik el, míg a CO_2 inkább a hordozón, ill. a Ni -t borító La -oxidokon adszorbeálódik karbonát és formiát formában. E mechanizmus szerint a reakció a fém-hordozó határfelületen játszódik le.

Crisafulli és munkatársai [14] Ru -mal és Pd -al adalékolták a Ni/SiO_2 -ot, és eredményeikből arra következtettek, hogy a stabilitás és aktivitás növekedését a fém diszperzitásának növekedése okozza.

A reakciót számos hordozós átmenetifém katalizátor jelenlétében vizsgálták, mely eredményekből a Ni -tartalmú és a nemesfém-alapú katalizátorokat emeljük ki. A Ni alapú MgO , TiO_2 és SiO_2 hordozós katalizátorokon Bradford és Vannice [15] szénlerakódást csak Ni/SiO_2 -on észlelt, ami nem okozott nagy aktivitás-csökkenést. Ni/TiO_2 -on nem találtak szénkiválást, melyet a magas hőmérsékleten (773 K) redukált minta esetében az erős fém-hordozó kölcsönhatással (SMSI) magyarázták, ami azt

jelenti, hogy a nagyon aktív Ni részecskéket TiO_x -csoportok fedik be. Ni/MgO-on ugyanez a jelenség NiO+MgO szilárd oldatának képződését jelenti, ami szintén csökkenti a szénképződést. Eredményeikből arra a következtetésre jutottak, hogy az a katalizátor ellenálló a szénképződéssel szemben, amelyen a CO diszproporcionálódása ($\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$) gátolt folyamat. Tomishige és munkatársai [16] Ni/MgO szilárd oldat jellegű katalizátoron 1123 K-es reakcióhőmérsékleten több mint 100 napig stabil aktivitást mértek.

A hordozós Ni-katalizátorok alkalmazása során tapasztalt problémák (dezaktiválódás, szénkiválás) kiküszöbölésére kerültek előtérbe a hordozós nemesfémek, amelyeket aktívnak találtak a $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ reakcióban [17-21]. Al_2O_3 hordozós platinafémek esetében megállapították, hogy 700 K felett a specifikus képződési sebességek alapján a Ru, Pd, Rh, Pt, Ir sorrend állítható fel, amely megfelel a CO_2 disszociációnál kapott sorrendnek [22]. A hordozók tekintetében a kutatócsoportok eredményei között eltéréseket találunk: Erdőhelyi és munkatársai [17] $\text{MgO} > \text{TiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2$ sorrendet állapítottak meg a $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ reakcióban Rh katalizátorok összehasonlításával. Ugyanezt a kísérletet elvégezve Zhang és munkatársai [18] $\text{ZrO}_2 > \text{TiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 \sim \text{SiO}_2 > \text{MgO}$ aktivitási sorrendhez jutottak.

Erdőhelyi és munkatársai részletesen vizsgálták a reagáló partnerek és a katalizátorok kölcsönhatását is. Hordozós Rh [17] és Pd [19] katalizátorokon esetében megállapították, hogy 423 K felett a metán bomlik az említett minták esetében, gázfázisú termékként etánt és hidrogént adva. A hidrogén mennyisége lényegesen több, mint az etáné; a katalizátorok felületén jelentős mennyiségű szén rakódott le. A kezdeti viszonylag nagy konverzió időben gyorsan lecsökkent. A hőmérséklet emelésével a termékképződés nőtt, de a $\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_6$ arány nem változott jelentősen. A leghatékonyabb hordozó az Al_2O_3 volt, ezt követte sorrendben a TiO_2 , SiO_2 , és a MgO, de a legtöbb C_2H_6 a Rh/ SiO_2 -on képződött. Fontos megemlíteni, hogy magán a hordozón nincs átalakulás. A képződő felületi szén reakcióképessége és mennyisége érzékenyen függ a létrehozásának körülményeitől. Hőmérséklet programozott redukcióval három különböző reaktivitású szenet tudtak azonosítani: karbidot ($T_{\text{max}}=350-400$ K), amorf ($T_{\text{max}}=432-495$ K) és grafitos ($T_{\text{max}}=621-632$ K) szenet. Továbbá kimutatták, hogy a hordozós Rh katalizátoron CO_2 szobahőmérsékleten nem adszorbeálódik magán a

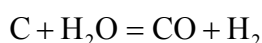
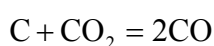
fémén, csak a hordozón, de 473 K felett a Rh-tartalomtól függően disszociál. Metán hozzáadására a CO mennyisége megnőtt és a CO_(a) képződés hőmérséklete lecsökkent, valamint gázfázisú CO is keletkezett. Ez összhangban van azzal a korábbi megfigyeléssel, hogy a metán bomlásából származó H₂ elősegíti a CO₂ disszociációját [23].

Erdőhelyi és munkatársai [17] a CH₄+CO₂ reakciót vizsgálták különböző hordozós Rh katalizátorokon. 673-773 K hőmérséklettartományban a reakcióban H₂ és CO képződött, C₂H₆-ot csak nyomokban lehetett kimutatni. A katalizátorok aktivitása gyakorlatilag állandó volt. A CO/H₂ arány csak kis mértékben változott, és a legnagyobb értéket Rh/Al₂O₃-on érték el. Csak kis mennyiségű felületi szén mértek.

Masai és munkatársai [24] különböző hordozós Pd katalizátorokat hasonlítottak össze a kereskedelmi Pt/Al₂O₃-dal. Az Al₂O₃ és a TiO₂ alkalmazásával nagyobb aktivitást sikerült elérni, míg a SiO₂, MgO és zeolit hordozós minták csekély aktivitást mutattak. Ammónia és CO₂-adszorpcióval megmérték a katalizátorok felületi savasságát, és ezt összevetve az eredményekkel azt találták, hogy a katalizátor savas jellegének növekedésével nőtt a konverzió.

Richardson és munkatársa [25] Rh és Ru tartalmú Al₂O₃ hordozós katalizátorokat vizsgáltak, melyek 873-1073 K tartományban aktívak voltak.

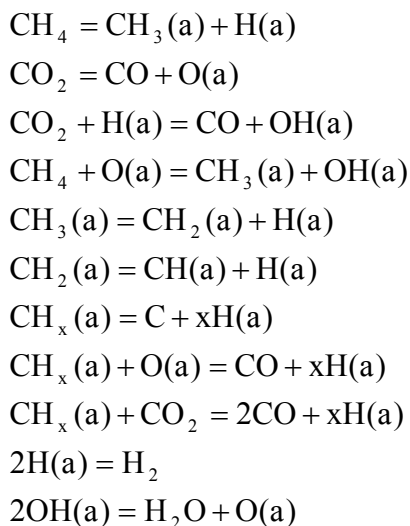
A reakcióban magas hőmérsékleten (773 K) hordozós nemesfémeken csak kis mennyiségű szén képződik. Ez úgy lehetséges, ha CH_x fragmentek nagyon hatékonyan elreagálnak a CO₂-dal és az O(a)-nel, vagyis a CH_x fragmentek szétesése limitált. Ezt a folyamatot Raskó és Solymosi Rh katalizátorok esetében bizonyította is, amikor a felületi CH₃-csoportok reakcióját vizsgálták CO₂-dal [26]. Más magyarázat szerint a képződő felületi szén (status nascendi) azonnal elreagál, mielőtt még öregedéssel kevésbé reaktív formát adna:



Felhasználva az izotópjelzés lehetőségeit, CD₄-et alkalmazva Wang és Au [27] kimutatta, hogy CO képződhet a CH_x felületi formák oxidációjából és a CO₂ disszociációja során is. Solymosi szerint [28] a CO₂ aktiválódása az átmenetifémeken elektron-átadással, CO₂⁻-prekurzoron keresztül megy végbe.

Lercher és munkatársai szerint [29] a katalizátor akkor stabilis a reakcióban, ha a CH₄ bomlásának és a CO képződésének sebessége összemérhető. A nemesfémek közül célszerű olyat választani, ahol a felületi Lewis-savcentrumok koncentrációja kicsi, és/vagy csökkenteni kell a részecskeméretet.

Erdőhelyi és munkatársai szerint a CO₂+CH₄ reakció az alábbi mechanizmus szerint mehet végbe [19]:



A CO₂+CH₄ reakcióról megjelent dolgozatok kitűnő összefoglalását találhatjuk Bradford és Vannice közleményében [2]. A metán és a szén-dioxid aktiválása átmenetifém-felületeken elektronikus és geometriai tényezőktől függ, disszociatív adszorpciójuk szerkezetérzékeny lehet. A CO₂+CH₄ reakció specifikus képződési sebességei (TOF) és a fémek százalékos d-jellege közötti empirikus összefüggések vezettek az elektronikus sajátságok fontosságának felismeréséhez. Széleskörűen elfogadják, hogy a hordozós fémek közötti különbségek annak köszönhetőek, hogy fellép az ún. fém-hordozó kölcsönhatás, ill. a fém-hordozó felület közelében, a hordozón található oxigén és hidroxil-csoportok is részt vesznek a reakcióban. A fém-hordozó kölcsönhatás, pl. a TiO_x-csoportok kialakulása a fémfelületen, a fém-szén kötés, szilárd-oldat átmenet és a fém morfológiájának változása is befolyásolhatja a szénlerakódást.

A CH₄ CO₂-dal történő reformálás ipari megvalósítására kidolgozott egyik módszer ún. Calcor-eljárás [30], melyről részletes információk a megvalósítás ipari szabadalmi védettsége miatt nem állnak rendelkezésre. A másik, ún. SPARG-eljárásban [31] kénnel

passzívált hordozós Ni katalizátoron hajtják végre a reakciót. A kénnel történt passziválás csökkenti ugyan a reakció sebességét, de csökkenti a szénkiválást is, ami a folyamatra nézve sokkal nagyobb dezaktiválódást jelenthetne.

A CH_4 és CO_2 között lejátszódó reakciót hasznosítják még néhány ipari eljárásban, melyet Rostrup-Nielsen foglalt össze [32]. A vas-oxid CH_4 - CO_2 gázeleggyel végrehajtott direkt redukcióját a Midrex-eljárásban alkalmazzák. Ha olcsó oxigén áll rendelkezésre, akkor a katalitikus autoterm reformálás alkalmazása gazdaságos lehet, melyet a Topsoe-eljárásban használnak. A módszer előnye, hogy megoldja a szénlerakódás problémáját. Ha a reakcióelegyhez szén-dioxidot adnak, nő a CO mennyisége. A szén-dioxid hidroformilezési és karbonilezési reakcióba vitele és átalakítása metanollá, ill. ecetsavvá csökkenthetné az üvegházhatást. A TIGAS eljárásban a szén-dioxidot gázolinná, ill. LPG-vé (liquefied petrol gas) alakítják át. A $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ reakció endoterm voltát kihasználva alkalmazást nyerhet, mint energiaszállítási rendszer. A reakcióhoz megvalósításához szükséges energiát alternatív, környezetkímélő forrásból, pl. az atomerőművek hulladékhőjéből (ADAM-EVA projekt), ill. napenergiából nyerhetik. A keletkező szén-monoxid-hidrogén elegyet az energia felhasználási helyén metánná alakítják ($2\text{CO} + 4\text{H}_2 = \text{CO}_2 + \text{CH}_4$), mely folyamat energiát termel, és visszkapjuk a kiindulási metánt és szén-dioxidot. A folyamat így kapcsolható gazdaságos, környezetkímélő ciklussá.

A $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ reakció vizsgálata során a SPARG eljárásen kívül a kéntartalmú vegyületek hatását tudomásunk szerint nem, vagy csak alig vizsgálták, holott az alapanyagul szolgáló földgázokban mindig van több-kevesebb kéntartalmú vegyület.

2.2. A kénvegyületek hatása a heterogén katalitikus folyamatokra

A következőkben megpróbáljuk összefoglalni a különböző kénvegyületek hatását különböző reakciókra, melyeket átmenetifémek jelenlétében hajtanak végre. Ezekből az irodalmi adatokból képet kaphatunk a kénvegyületek mérgező, esetenként promotáló hatásáról. Sajnos csak kevés szerző vállalkozott arra a feladatra, hogy az általa tapasztalt jelenségekre magyarázatot találjon, ill. az esetenként igen kis mennyiségű kén hatásáról mechanizmust állítson fel.

T. Osaki és munkatársai a $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ reakciót vizsgálták Mo- és W-szulfidokon 723 K-en 1:1 reagensarányánál [33]. Az eredményeiket a Ni/SiO₂-dal hasonlították össze. 6 óra reakció után a Ni esetében 20 %-ról 12 %-ra csökkent a konverzió, míg a Mo-szulfidnál a kezdeti 9 %-ról 10 %-ra nőtt, amit a MoS₂-on észlelt kisebb szénlerakódással értelmeztek.

Madon és Shaw összefoglalta a kénnek a Fischer-Tropsch reakcióra gyakorolt hatását [34]. Egy német szabadalom szerint [35] alkáli promotorokat és kis mennyiségű kén tartalmazó Fe és Co katalizátorokon a kén (H₂S a reagens elegybe bekeverve, vagy alkáli-szulfid adalékok formájában) növeli a katalizátorok élettartamát, csökkenti a magas forráspontú szén-hidrogének mennyiségét, növeli az olefintartalmat. Fujimora szerint [36] a Ni-Mn katalizátorokon a CS₂ és a H₂S hatása függ az alkáli promotorok mennyiségétől. Myddleton [37] azt találta, hogy a kén az eredetileg képződő monoolefin termékek hidrogénezését gátolja, így csökkenti a parafinképződést. Co-ThO₂-K katalizátoroknál kén hatására gyakorlatilag nem volt dezaktiválódás, nőtt a katalizátor teljesítménye. Herington és Woodward munkája [38] nyomán kiderült, hogy Co katalizátor jelenlétében H₂S-el történő mérgezés esetén nincs a kijövő gázelegyben kénvegyület. A folyadék halmazállapotú termékek hozama nőtt, míg a gázoké csökkent, míg a konverzió kismértékben nőtt. A CS₂ esetében is hasonló eredményt kaptak. Ugyanezt találta Fischer és Meyer [39] Ni jelenlétében is. A Fe-tartalmú katalizátorok hátránya, hogy a CO-ból sok CO₂ keletkezik, melyet Layng [40] alkálifém és Al₂O₃, valamint 0,5 mol% H₂S adalékolással próbált csökkenteni. Ennek eredményeképp a CO₂ szelektivitása 40 %-ról 5 %-ra csökkent. Anderson és munkatársai [41] Fe-katalizátorok alkalmazásakor azt találták, hogy kén-hidrogén hozzáadásakor kicsi, de jellemző aktivitás-növekedés mutatható ki.

Yu és Shaw a kén mérgező hatását vizsgálták a metán oxidációjára PdO/Al₂O₃-on [42]. A katalizátor aktivitása csökkent H₂S hatására, amit az alumínium-szulfát képződésével magyaráztak, az alumínium-szulfát képződését a PdO elősegíti. A képződő szulfitok és szulfátok csökkentik a katalizátor BET-felületét, és a felületi reakció-kontroll helyett a pórusdiffúzió válik sebességmeghatározóvá. 600 °C-on hidrogénezve a mintát, visszaáll a katalizátor aktivitása.

Jackson és munkatársai izotóposan jelzett H_2S adszorpciót-deszorpciót végeztek Pt/SiO₂-on [43]. Megállapították, hogy a H_2S nem szelektív katalizátorméreg. UHV körülmények között 20 °C-on a Pt/SiO₂-on a H_2S gyorsan adszorbeálódik. 80 °C-on Pt-filmen az adszorpció disszociatív. Megállapították, hogy a H_2S gátolja a CO disszociációját, mivel a CO disszociációjának prekursorának, az M-C-O-M felületi formának a mennyiségét csökkenti a Pd-on.

Chang és munkatársai Al₂O₃ hordozós Pt katalizátoron vizsgálták a tetralin hidrogénezését, és erre a reakcióra a kén hatását [44]. Azt találták, hogy a S csökkenti a reakciósebességet. Ennek oka lehet a PtS képződése, az aktív helyeken adszorbeálódó H_2S , ill. a Pt agglomerizációja. A hidrogénnel történő reaktiváció nem teljes, mivel a kén depozitumokat és a Pt agglomerátumokat nem lehet ilyen módon megszüntetni. A Pt-ról a S felé irányuló elektron-transzferet viszont meg lehetett szüntetni a redukcióval, mivel a H_2S és a PtS eltávolítható a katalizátor felületéről.

Jackson a pre-adszorbeált kén hatását vizsgálta a CO+H₂ reakcióra Rh/SiO₂-on [45]. 5 % kénborítottságnál a konverzió csökkent, de megnőtt a metanol szelektivitása, mivel a kén elektronikus hatása gátolta a CO disszociációját. 10 % kénborítottságnál metanol képződést már nem tapasztaltak, míg a többi termékre gyakorlatilag nem hatott a kén. 20 % borítottságnál a katalizátor aktivitása megszűnt. Ez jó összhangban azzal a korábbi megfigyeléssel, hogy 10,7 μmol/g kén teljesen leblokkolja a katalizátort. A magyarázat valószínűleg az elektronikus hatás és az aktív helyek fizikai leblokkolásának kombinációja lehet.

Agrawal és munkatársai szintén a kén CO+H₂ reakcióra gyakorolt hatását tanulmányozták Ru/Al₂O₃-on [46]. Összehasonlításként hordozós Ni-t és Co-ot választottak. Megállapították, hogy a Ru-ot erősen mérgezi a kén, és geometriailag leblokkolja az aktív helyeket. Ám a metánképződés aktiválási energiája nem változik, ami megegyezik a Ni-nél tapasztaltakkal, de ellentétben áll a Co viselkedésével. A szén könnyen eltávolítható a Ru-ról és felhalmozódása nem befolyásolja az állandó állapotban mért reakciósebességet.

Bhatia és munkatársai szerint, akik a H_2S hatását vizsgálták a hidrogén kemisorpciójára Ru-on, a H_2S preferenciálisan disszociál a Ru-on, kiváltképp a hibahelyeken [47]. 0,25 kénborítottság alatt az adszorpció szabad H és S atomokat

eredményez. Nagyobb S-borítottságnál hidrogén már nincs a felületen. Kis kénborítottságnál kétféle hidrogént tudtak megkülönböztetni: egy mozgékonyt, és egy kevésbé mobil hidrogént. A kevésbé mozgékony hidrogén valószínűleg kölcsönhatásban van a kénnel, míg a másik típusú H-re nem hat a kén jelenléte. Nem találtak azonban erős elektronikus kölcsönhatásra utaló jelet a kénnel borított felületen.

Kamble és munkatársai szintén a CO metanációját vizsgálták Ru-RuO_x/TiO₂-on [48]. Részletesen tanulmányozták a kénnel történő mérgeződést, és arra az eredményre jutottak, hogy egy S-atom 3-10 Ru-ot mérgez le. A hidrogén kemisorpciója drasztikusan csökken, a CO gyengébben kötődik és nem reagál olyan könnyen a H₂-nel kén hatására. A titán-dioxid hordozón adszorbeálódó és széteső CS₂ szerepe jelenleg még nem tisztázott a mérgeződési folyamatban. Valószínűnek tűnik, hogy a lerakódott kén fizikailag blokkolja a H₂ és a CO transzportját/adszorpcióját a Ru-hoz.

Smith és munkatársai megállapították, hogy egy kénatom 6-10 Pt-atomot képes blokkolni [49]. Az ammónia oxidációja során alkalmazott Pt-drót átkristályosodik H₂S hatására [50].

Forzatti és Leitti dolgozata [51] alapján megállapítható, hogy a kénnek sokféle hatása van a reakciókra: a Pt-Re/Al₂O₃ katalizátort kis koncentrációban jelen lévő kénvegyülettel kezelik elő, hogy csökkentsék a hidrokrakkoló aktivitást, amelyért az igen aktív helyek felelősek és ezeket mérgezi le a S. A katalizátorméregként ismert kén igen kis koncentrációban "hatékony": a Fe, Co, Ni és Ru metanációs aktivitása erősen csökken 15-100 ppb H₂S hatására. A reakció körülményei is jelentősen befolyásolhatják a mérgező hatást: Ni/Al₂O₃ katalizátoron végrehajtott gőzreformálási reakció 800 °C-on 5 ppm S, 500 °C-on 0,01 ppm kén jelenlétében még lejátszódik.

2.3. A $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ reakció szimultán részfolyamatai

Mivel jelen dolgozatban a $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ reakció szimultán részegyensúlyai is a vizsgálatok tárgyát képezték, rövid összeállítást közlünk a $\text{CO} + \text{H}_2$, a $\text{CO}_2 + \text{H}_2$, és a $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ reakciókról.

2.3.1. $\text{CO} + \text{H}_2$ reakció

A $\text{CO} + \text{H}_2$ reakcióról közel teljes körű összefoglalás található Somorjai könyvében [52]. Katalizátorként leggyakrabban Ni-t használnak, amelyet nagy felületű oxidokra ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ vagy TiO_2) visznek fel. Káliumot gyakran alkalmaznak promotorként, amely megnöveli a szénhidrogén termékek lánchosszát és csökkenti a hidrogénezés sebességét, ezáltal telítetlen szénhidrogének képződését segíti elő. Cu, CuO, ZnO gyakran használatos a metanol szelektivitásának növeléséhez. Kevert oxidok kis részecskéit hordozó nélkül is alkalmazzák.

A vasat és vegyületeit (karbid, nitrid) Ru-ot, Cu-et, Rh-ot és Mo-vegyületeket (karbid, szulfid) a nagyobb molekulásúlyú szénhidrogének előállításához használnak. Gyakran zeolitot, Th- vagy La-oxidokat alkalmaznak hordozóként és a katalizátor aktív komponenseként is.

A CO hidrogénezésének fő terméke a metán. A Ni-en csak ez képződik, míg a többi átmenetifémén nagyobb szénláncú szénhidrogének is. Vannice meghatározta [53] a fémek aktivitási sorrendjét, amely csökkenő sorrendben a következő: Ru, Fe, Ni, Co, Rh, Pd, Pt, Ir. Az átmenetifémeken közel azonos aktiválási energiát találtak (23-25 kcal/mol), ami azonos mechanizmusra utal. Számos vizsgálat szerint a mechanizmus sebességmeghatározó lépése a CO disszociációja a fémen, amelyet a szén hidrogénezése, ill. az O CO-dal történő reakciójában CO_2 képződése követ. Ezt gyakran a Boudouard-egyensúllyal írják le. Szénlerakódást polikristályos Rh-on, valamint vas és nikkal felületeken tapasztaltak. Az aktív felületi szén, mely a CO disszociációjából származik, viszonylag szűk hőmérséklet-tartományban tartja meg reakcióképességét. 700 K fölött a szénréteg grafitizálódik és elveszti a hidrogénnel szembeni aktivitását. 450 K alatt a CO disszociációja túl lassú ahhoz, hogy elegendően nagy koncentrációban

termeljen felületi szenet. A CO és a felületi szén kötéseinek természete tehát nagyban függ a hőmérséklettől, ami azt jelenti, hogy egy szűk tartomány áll rendelkezésre a CH₄ előállításához. Az átmeneti fémeken képződő, CO disszociációjából származó szén egyedülálló hidrogéneződési aktivitása egy olyan aktív fém-szén kötést feltételez, amely alapja lehet a CO+H₂ reakciónak. Karbén- és karbin-típusú vegyületek (a felülethez két, ill. három kötéssel kapcsolódó, hidrogén-hiányos szénhidrogén-töredékek) képződését tételezik fel. Az aktív szén metastabilis állapotban van jelen a felületen, mely könnyen grafittá alakulhat. A metánképződésben a H₂ rendje általában pozitív, míg a CO-é negatív. Ni-en [54], valamint Pd, Pt, Ir [55] esetében megfigyelték, hogy annak ellenére, hogy adott körülmények között a CO nem disszociál, mégis van metánképződés. Ez a fajta direkt hidrogéneződés azonban nagyságrendekkel lassúbb, mint az aktív szénen keresztüli CH₄-képződés. Egy másik elképzelés szerint [56] a molekulárisan adszorbeált CO a H₂-nel enolformán keresztül reagál el.

A CO hidrogénezésénél újra felfedezték az oxid-fém felületek különleges katalitikus viselkedését, melyet elsőként Schwab figyelt meg [57]. Figyelembe kell venni a CO hidrogénezésénél az elektromos hatást is, melyet Szabó és Solymosi [58] a hangyasav bomlásánál figyelt meg Ni/TiO₂-on. Megállapították, hogy a Ni és a TiO₂ között elektromos kölcsönhatás áll fenn. A TiO₂ különböző vegyértékű kationokkal való adalékolásával megváltoztatható a Ni-en lejátszódó reakció aktiválási energiája. Az elektromos kölcsönhatás meglétét később Kao és munkatársa [59] UPS/XPS és Auger elektronspektroszkópiai mérésekkel bizonyították. Tauster és munkatársai [60] azt tapasztalták, hogy a TiO₂-ra felvitt Ni egy nagyságrenddel aktívabb katalizátora a CO+H₂ reakciónak, mint a fém Ni. Ugyanazt a hatást lehetett elérni a fémnek az oxidra való felvitelével, mint a fémfelületre oxidszigetek juttatásával, tehát a fém-oxid határfelület rendelkezik ezzel a promotáló tulajdonsággal. Az oxid-borítottságot változtatva az átmenetifém-katalizátoron, kiderült, hogy a katalizátor 50 % borítottságnál éri el a maximális aktivitását, ami szintén alátámasztja a fenti elméletet, hiszen ekkor maximális a fém-oxid határfelület nagysága. Ezt számos átmenetifémnél (Ni, Rh, Co, Fe) és néhány oxidnál (TiO₂, CeO₂, La₂O₃, Nb₂O₅, Ta₂O₅) is megfigyelték. Az olyan molekulákat, melyekben van C-O kötés (CO₂, aceton, alkohol), szintén aktiválja a fém-oxid határfelület.

2.3.2. CO₂+H₂ reakció

Solymosi és Erdőhelyi [61] hordozós nemesfémeken vizsgálták a CO₂ hidrogénezését, melyben a CH₄ TOF-jai alapján Ru>Rh>Pt~Pd aktivitási sorrendet találtak. A hordozók tekintetében a TiO₂-ot az egyik legaktívabbnak, a SiO₂-ot a legkevésbé aktívnek találták [62-65]; a Rh/TiO₂ 50-szer aktívabb volt, mint a Rh/SiO₂ [63].

Az egyedüli különbség a CO és a CO₂ hidrogénezésében az, hogy a CO₂-nak előbb disszociálnia kell, mint azt Rh/SiO₂ esetében Fisher és Bell megállapította [66]. Solymosi és munkatársai vizsgálták a CO₂+H₂ reakciót hordozós Rh katalizátorokon [63]. Azt találták, hogy a H₂ elősegíti a CO₂ disszociációját, formiát csoport képződik a Rh-on, mely a hordozóra vándorol. A formiát viselkedése alapján megállapították, hogy ez nem lehet valódi átmeneti termék. A CO₂ hidrogénezése sokkal gyorsabb, mint a CO-é, tehát a CO₂ disszociációja nem lehet sebesség-meghatározó. Véleményük szerint a felületi C és CO koncentrációja lehet a kulcs. A CO₂ esetében az adszorbeált CO és így a felületi szén mennyisége is viszonylag kevés. Így a keletkező szén gyorsan tud reagálni a nagy mennyiségben jelen lévő H₂-nel, és kisebb az esélye a felületi szén akkumulációjára és öregedésére. Önmagában a CO is mérgezheti a H₂ kemiszorpcióját. Erdőhelyi és Solymosi [64] CO adszorpciója során hordozós Rh-on iker CO-ra utaló infravörös elnyelési sávokat találtak, de lineáris és híd szerkezetű CO nem volt kimutatható. Ugyanebben a munkában a CO diszproporcionálódása során létrejött felületi szeneket is megvizsgálták TPR-rel. Háromféle reaktivitású szenet azonosítottak (karbid típusú, amorf és grafitos). Összhangban ezekkel az eredményekkel Verykios és Zhang [67] a CO és CO₂ hidrogénezése közben Rh/TiO₂-on in situ FTIR-rel legalább négyféle széntartalmú formát talált a Rh felületén: lineáris CO, híd CO, aktív szén, kevésbé aktív szén, miközben a hordozón kimutattak formiátot, karbonátokat és bikarbonátokat is.

Trovarelli és munkatársai [68] a CO₂ hidrogénezését használták az SMSI jelenség összehasonlítására hordozós Rh katalizátorokon (TiO₂, CeO₂, Nb₂O₅) alacsony és magas hőmérsékletű redukció után. 773 K-en redukálva a katalizátorokat a Rh/Nb₂O₅-án megszűnt, míg Rh/TiO₂-on egy nagyságrenddel csökkent a CH₄-képződés, ezzel

szemben Rh/CeO₂-nak nőtt az aktivitása. A kapott adatok azt mutatják, hogy a Rh kristallitok felületét nem borítja be a CeO_x-réteg, amely a Rh fizikai blokkolódását és az aktivitás elvesztését okozná. Három jelenséget tételeztek fel a CeO₂ különleges viselkedésének magyarázatára: 1. a CeO₂ a diszpergált nemesfémre stabilizáló hatást gyakorol, 2. a H₂ beépül a tömbi oxidfázisba a magas hőmérsékletű redukció után a rácsoxigén egyidejű eltávolításával, 3. a CeO₂ képes arra, hogy stabilis CeO_x suboxidokat alakít ki, amely O-üreshelyekkel rendelkező fázisok kialakulásához vezet.

2.3.3. CH₄+H₂O reakció

A CH₄+H₂O reakcióról kitűnő összefoglalást írt Rostrup-Nielsen [69]. A CO₂+CH₄ reakcióról leírt megállapítások igazak erre a reakcióra is, tehát a CH₄ bomlása ugyanúgy szerepet kap, mint a CO₂+CH₄ reakcióban, ugyanazokat a katalizátorokat használhatjuk, és ugyanazokkal a szénlerakódási problémákkal találkozhatjuk magunkat szemben. A CH₄+H₂O reakció termékei a H₂, CO, CO₂, a H₂O-koncentrációtól és a hőmérséklettől, valamint természetesen az alkalmazott katalizátortól függően telített vagy telítetlen hosszabb szénláncú szénhidrogének és természetesen oxigéntartalmú vegyületek is keletkeznek.

A CH₄ vízgőzös reformálása számos ipari folyamatban nyert alkalmazást. Az ammónia szintézisekor a katalizátort mérgező CO, CO₂ és CH₄ eltávolítására használnak reformáló eljárásokat. A termék-összetételt nagyban befolyásolja a víz/szén arány, valamint a katalizátor hőmérséklete. A hidrogén előállítására szolgáló reaktorok magas hőmérsékleten működnek és nagy H₂O/C arányt használnak. A metanol- és az oxo-szintézis céljára előállított CO/H₂ gázelegyet magas hőmérsékleten gyártják, az oxo-szintézis céljaira kisebb H₂/C arány szükséges, ezért további CO-ot kevernek a reaktánsokhoz.

3. Kísérleti rész

3.1 Felhasznált anyagok

Az 1 m/m % fémtartalmú Rh/TiO₂ katalizátor előállításához 20 ml 0,2 g/100 ml koncentrációjú RhCl₃-oldattal (Johnson Matthey, 99,99 % fémtartalom) impregnáltuk az 50 ml 3-szor desztillált vízben szuszpendált 3,96 g TiO₂-ot (Degussa P25, 50 m²/g) 323 K-en, folyamatos keverés mellett. Ezután ugyancsak 323 K-en bepároltuk a szuszpenziót és ugyanezen a hőmérsékleten szárítottuk 3 órát, majd porítottuk és 15 órát tartottuk levegőn 393 K-en.

A többi 1 m/m % fémtartalmú katalizátort az ún. "incipient wetness" technikával állítottuk elő. A módszer alapján az adott fém-klorid (RuCl₃·3H₂O, PdCl₂, H₂PtH₆·6H₂O, mind Johnson Matthey, 99,99 % fémtartalommal) olyan mennyiségű oldatával impregnáltuk a számított mennyiségű hordozót, hogy az oldat kitöltse a hordozó oxid pórusait. Az alkalmazott hordozók: SiO₂ (Cab-O-Sil, 198 m²/g), Al₂O₃ (Degussa P110 C1, 100 m²/g), CeO₂ (Ventron, 4 m²/g), ZrO₂ (Ventron, 5 m²/g), MgO voltak. Általában 1 % m/m %-os fémtartalmú katalizátorokat állítottunk elő. A hordozókat 298 K-en impregnáltuk az adott fém-klorid vizes oldatával, a kapott szuszpenziót infralámpa alatt 393 K-en bepároltuk, ill. szárítottuk, majd porítottuk.

A felhasznált gázok kereskedelmi tisztaságúak voltak, a CO₂-t és a CO-t tovább tisztítottuk. A technikai CO₂-t frakcionált desztillációval szabadítottuk meg a metánnymoktól. A CO-t folyékony N₂-el hűtött, zeolittal töltött csapdán keresztül vezettük át, hogy megtisztítsuk az acélpalackban képződő Fe-karboniltól. A többi gáz tisztasága a következő volt: H₂ (99,5 %), O₂ (99,5 %), CH₄ (99,995 %), Ar (99,996 %), He (99,995 %), N₂ (99,995 %). Azokban a kísérletekben, ahol a gázok víztartalma problémát okozott volna, a H₂-t és a vivőgázt (He vagy Ar) sós vizes-jeges keverékkel hűtött, zeolittal töltött csapdán keresztül vezettük át. A gázkromatográf automata szelepét működtető, valamint a detektorban használt sűrített levegő orvosi alkalmazásnak megfelelő tisztaságú volt. A H₂S-Ar keverékek a Linde cégtől származtak; a 99,996 %-os tisztaságú Ar 110 ill. 580 ppm koncentrációban tartalmazott H₂S-t.

3.2. Módszerek

A katalitikus reakciókat állóágú, folyamatos, áramlásos rendszerű kvarcból készült reaktorban (külső átmérő: 27 mm, ill. 10 mm) hajtottuk végre, az alkalmazott áramlási sebesség 40-300 ml/perc volt. A reaktor megfelelő hőmérsékletét digitális hőmérséklet-szabályzóval, elektromos fűtéssel ellátott kályhával biztosítottuk. A felhasznált katalizátor mennyisége 0,3-0,5 g volt, amelynek tablettázott töredékeit kvarcgyapot közé helyeztük, majd a reaktor holtterét kvarctörmelékekkel töltöttük ki. A reaktor hőmérsékletét, az alkalmazott katalizátor tömegét és az áramlási sebességet úgy választottuk meg, hogy a reaktorunk differenciális reaktorként működjön. A reaktorba töltött katalizátor-tabletta töredékeket 473 K-en oxidáltuk, majd általában 673 K-en hidrogén-áramban (40 ml/perc) redukáltuk 1 óráig. A kezelések után a reaktort Ar-nal, ill. He-mal öblítettük. A reagens, ill. a terméként keletkezett gázok analízisére Chrompack 9001-es gázkromatográfot (GC) használtunk Porapak QS kolonnával, és hővezető-képességi (TCD), valamint lángionizációs (FID) detektorokkal. Az alkalmazott fűtésprogramok a reakciók követésénél 14 percenkénti mintavételre nyújtottak lehetőséget. A felületi szén mennyiségét hőmérséklet programozott redukcióval (TPR=Temperature Programmed Reduction) határoztuk meg. 1 óra reakció után a reaktort kiöblítettük, majd Ar-áramban lehűtöttük 323 K-re, majd H₂ áramban 10 K/perc sebességgel 1173 K-ig fűtöttük a reaktort és 2,5 percenként meghatároztuk a képződő metán mennyiségét.

A hőmérséklet-programozott reakcióknál (TPD = Temperature Programmed Desorption, hőmérséklet-programozott deszorpció, TPO = Temperature Programmed Oxidation, hőmérséklet-programozott oxidáció) kvarcból készült reaktort használtunk (külső átmérő: 10 mm), az alkalmazott áramlási sebesség 40 ml/perc volt. A felhasznált katalizátor mennyisége 0,3 g, az alkalmazott fűtési sebesség 20 K/perc volt.

Gázvezetésre általában réz csőrendszert használtunk, ám ha a gázok agresszivitása megkívánta, rozsdamentes acél csőrendszerre tértünk át. Azért, hogy a réz, ill. az acél csővezetékekben a víz kondenzációját megakadályozzuk, a csöveket fűtőszállal tekertük be és egyenfeszültséggel fűtöttük. A reagens elegyhez a megfelelő mennyiségű vizet termosztáttal szabályozott hőmérsékletű gázmosó beiktatásával adagoltuk be oly

módon, hogy a reagens elegyet átbuborékolattuk a számított hőmérsékletű vízen, ahol a víz gőznyomása biztosította a kívánt koncentrációt.

Más kísérletekben on-line tömegspektrométert (MS) használtunk (Balzers QMS 200), a mintavétel 1 másodpercenként történt.

A mérések kiértékelése a gázkromatográf esetében a Chrompack által a készülékhez adott mérésvezérlő és -értékelő, Mosaic nevű programmal történt. A tömegspektrométernél a Balzers Quadstar 421-es programcsomaggal valósítottuk meg az adatgyűjtést és a kiértékelést. További szoftvereket is használtunk: SPSS Peakfit 4, Microsoft Office 2000-es programcsomag, valamint Microcal Origin 7.0. Az adatsorokra a görbeillesztés az Origin beépített illesztő funkciójával történt, 99,5 %-os konfidencia-szinten, polinomiális (2-től 4-ed fokúig) és szigmoid görbék alkalmazásával. A TPR-görbék mérési pontjait szintén az Origin program „B-spline” összekötő módszerével tettük folyamatossá. A TPR-görbék Newton-módszerrel való integrálásával kaptuk meg a felületi szén mennyiségét.

A konverziót (k) és a szelektivitást (s_i) az alábbi egyenletekkel definiáltuk:

$$k = \frac{\sum_i x_i n_i}{x_0 + \sum_i x_i n_i} \cdot 100$$

$$s_i = \frac{x_i n_i}{\sum_i x_i n_i} \cdot 100$$

ahol x_i , a termékként kapott vegyület móltörtje, n_i a szénatomok száma az adott molekulában, és x_0 a kiindulási, a reakció után mért széntartalmú molekula móltörtje.

A $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ reakcióban kiszámítottuk a szén-dioxid és a metán konverzióját, melyhez a $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ és $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ reakciókat, mint két független folyamatot vettük alapul, és a szénkiválástól, magasabb oxidációs állapotú és több szénatomos termékek képződésétől eltekintettünk.

A hordozós fémkatalizátorok diszperzitását szobahőmérsékleten H_2 - és CO -adszorpcióval, ill. H_2 - O_2 -titrálással határoztuk meg. A készülék lehetőséget adott a statikus és dinamikus körülmények közti előkezelésre is. A Rh/TiO_2 és a Rh/SiO_2

katalizátorok esetében megmérték a diszperzitást különböző redukciós hőmérsékleten is. Az adatokat összefoglalóan az 1. táblázatban közöljük.

1. táblázat A katalizátorok diszperzitása

Katalizátor	Diszperzitás (redukció hőmérsékletete)
Rh/TiO ₂	46 % (473 K)
	44 % (573 K)
	41 % (673 K)
Rh/SiO ₂	39 % (473 K)
	40 % (573 K)
	38 % (673 K)
Ru/TiO ₂	5 % (673 K)
Pd/TiO ₂	25% (673 K)
Pt/TiO ₂	27 % (673 K)

Az analízis és a kiértékelés után a diszperzitás-adatok felhasználásával kiszámítottuk egyes termékekre vonatkozó TOF-értékeket (Turnover frequency: egy felületi fématomra vonatkoztatott specifikus képződési sebesség).

Meghatároztuk az egyes reakciók Arrhenius-paramétereit különböző katalizátorokon. A reakciókat ezekben a vizsgálatokban 1 óráig, illetve a katalizátor állandó aktivitásáig követtük, majd a reaktor hőmérsékletét csökkentettük majd növeltük és egy-egy hőmérsékleten 3 mérést végeztünk. Az alkalmazott hőmérséklet-tartomány CO₂+CH₄ és CH₄+H₂O reakció esetében 703-773 K, CO₂+H₂ és CO+H₂ reakciónál katalizátortól függően 403-473 K, ill. 483-548 K volt.

4. Eredmények

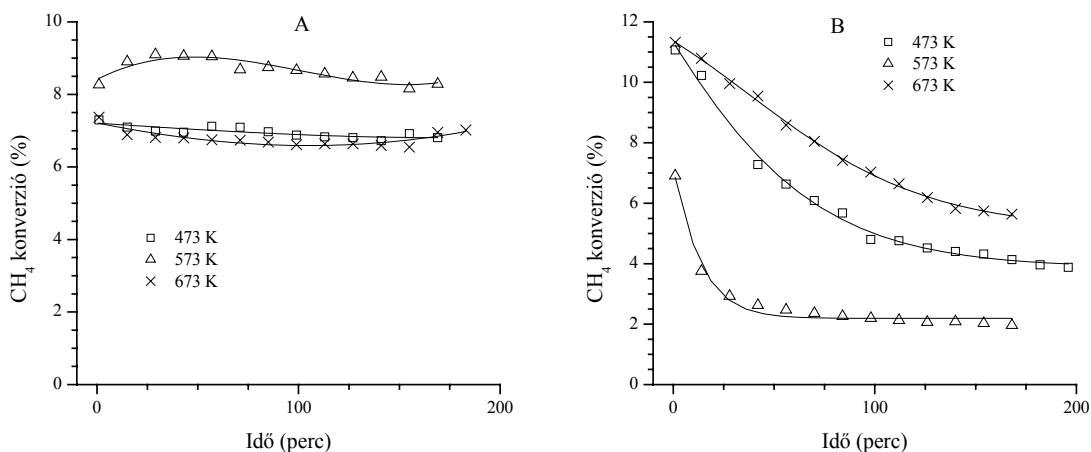
4.1. A $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ reakció vizsgálata

A $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ reakciót 1:1 arányú reaktáns-összetétellel, 773 K-en, 0,3-0,5 g katalizátor jelenlétében, 40-300 ml/perc áramlási sebesség-tartományban hajtottuk végre, 20 % Ar hígítógáz jelenlétében. Kezdeti vizsgálatokat Rh/TiO₂-on és Rh/SiO₂-on végeztünk, a két hordozó sajátságai jelentősen eltérnek, a TiO₂ redukálhatósága és félvezető sajátságai különlegessé teszik, míg a SiO₂ jóval inertebb hordozóként ismert. A vizsgálatokat folyamatosan bővítettük egyéb nemesfémekkel (Ru, Pd, Pt) és hordozókkal (CeO₂, ZrO₂, Al₂O₃).

4.1.1. A $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ részletes vizsgálata Rh/TiO₂-on és Rh/SiO₂-on

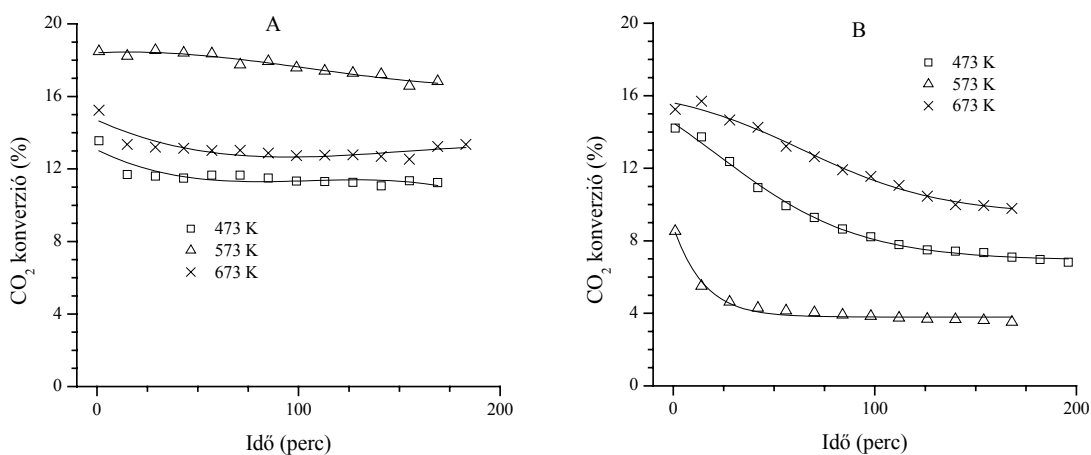
Katalizátorként 0,3 g 1 m/m % fémtartalmú mintát használtunk. A TiO₂ hordozónál a reaktáns áramlási sebesség 300 ml/perc, SiO₂-nál 80 ml/perc volt. A két katalizátoron azért alkalmaztunk különböző áramlási sebességet, mert Rh/TiO₂-on 80 ml/percnél túlságosan megközelítettük az egyensúlyi konverziót. Fő termékként CO és H₂ keletkezett, ezen kívül H₂O és nyomokban C₂-szénhidrogének.

A különböző hőmérsékleten redukált Rh/TiO₂-on minden esetben 30 perc elteltével elértük az állandó konverzió-értékeket. A CH₄-konverzió a 473 K-en és a 673 K-en redukált mintánál 7 % körüli értékre állt be, míg a 573 K-es redukciónál ez 8,5 % volt (1/A ábra).

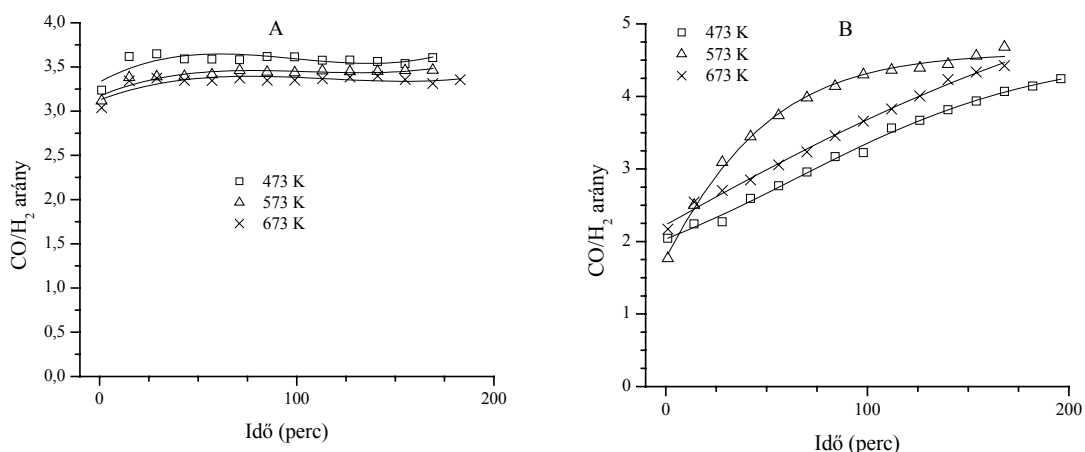


1. ábra A CH₄-konverzió változása a CO₂+CH₄ reakcióban különböző hőmérsékleten redukált Rh/TiO₂-on (A) és Rh/SiO₂-on (B) 773 K-en

A CO₂-konverzió még nagyobb eltéréseket mutatott Rh/TiO₂-on: 12 % a 473 K-en, 13 % a 673 K-en és 18 % a 573 K-en redukált katalizátor esetében (2/A ábra). A konverzió-értékeknél tapasztalt különbségek a CO/H₂ aránynál nem jelentkeznek: minden esetben 3,5 körüli értéket mértünk (3/A ábra).



2. ábra A CO₂-konverzió változása a CO₂+CH₄ reakcióban különböző hőmérsékleten redukált Rh/TiO₂-on (A) és Rh/SiO₂-on (B) 773 K-en



3. ábra A CO/H₂-arány változása a CO₂+CH₄ reakcióban különböző hőmérsékleten redukált Rh/TiO₂-on (A) és Rh/SiO₂-on (B) 773 K-en

A 2/A táblázatban összefoglaltuk a Rh/TiO₂ esetében kapott eredményeket. Összehasonlításként a különböző hőmérsékleten redukált minták adatai is szerepelnek.

2/A táblázat A CO₂+CH₄ reakció kinetikai paraméterei 773 K-en különböző hőmérsékleten redukált Rh/TiO₂ katalizátoron

Rh/TiO ₂		Redukció hőmérséklete		
		473 K	573 K	673 K
Konverzió (%)	CH ₄	7,3	8,3	7,4
	CO ₂	13,6	18,5	15,2
TOFx100 (1/s)	CO	21,1	29,85	31,34
	H ₂	6,5	9,57	10,31
CO/H ₂		3,24	3,12	3,04
E _a (kJ/mol)	CO	62,89	66,78	58,91
	H ₂	83,32	87,92	78,29

A 2/A táblázat adataiból kiolvasható, hogy a legnagyobb konverziót az 573 K-en redukált mintánál érték el. Minden redukációs hőmérsékleten a CO₂ konverziója nagyobb volt a metánénál. A TOF-okat összehasonlítva már jelentősebb különbség mutatkozik, a képződési sebességek a redukció hőmérsékletének emelésével nőnek. A CO képződési sebessége minden esetben meghaladta a H₂-ét. A CO/H₂ arány csökkent a

redukció hőmérsékletének növelésével. Az aktiválási energiákat csak kissé befolyásolta a redukció hőmérséklete, és a H₂ aktiválási energiája nagyobb volt, mint a CO-é.

Rh/SiO₂-on a konverzió jelentősen függ a redukció hőmérsékletétől és a reakcióban eltelt időtől (1/B és 2/B ábra). A 673 és a 473 K-en redukált minták esetében a vizsgált 3-3,5 óra alatt nem állt be állandó érték. A közös kezdeti 11 % körüli CH₄-konverzió 160 perc elteltével 673 K-es redukciónál 6 %-ra, míg 473 K-nél 4 %-ra esik le. A 573 K-es redukciónál a kezdeti 7 %-os konverzió 60 perc elteltével 2,5 %-ot ér el, ami nem csökken tovább. Ugyanezek a változások figyelhetők meg a CO₂-konverziónál is. A CO/H₂-arány sem állandó érték, az 573 K-es redukciónál kicsit magasabb, mint a másik két esetben. A CO/H₂-arány kezdetben 1,8-2,2, majd 3 óra elteltével 3,8-4,2-ig nő folyamatosan (3/B ábra).

A 2/B táblázatban összefoglaltuk a Rh/SiO₂ esetében kapott eredményeket. Összehasonlításként a különböző hőmérsékleten redukált minták adatai is szerepelnek.

2/B táblázat A CO₂+CH₄ reakció kinetikai paraméterei 773 K-en különböző hőmérsékleten redukált Rh/SiO₂ katalizátoron

Rh/SiO ₂		Redukció hőmérséklete		
		473 K	573 K	673 K
Konverzió (%)	CH ₄	11,07	6,91	11,31
	CO ₂	14,21	8,54	15,25
TOFx100 (1/s)	CO	14,06	8,42	16,93
	H ₂	8,29	4,77	6,48
CO/H ₂		2,04	1,77	2,17
E _a (kJ/mol)	CO	113,13	118,78	112,71
	H ₂	156,88	140,76	160,81

A 2/B táblázat adataiból azt láthatjuk, hogy a legkisebb konverziót, TOF-okat és CO/H₂ arányt az 573 K-en redukált mintánál értük el. Az aktiválási energiákat ezen a katalizátoron is csak kissé befolyásolta a redukció hőmérséklete.

Összehasonlítva a Rh/TiO₂-ot és a Rh/SiO₂-ot láthatjuk, hogy a TiO₂ hordozó alkalmazásával nincs nagy aktivitás-csökkenés a reakció elején. Az eltérő áramlási sebességekkel elértük, hogy a konverziók összehasonlíthatóak legyenek. Ezt figyelembe véve látható, hogy a Rh/TiO₂ aktívabb és stabilisabb katalizátora a CO₂+CH₄

reakciónak. A redukció hőmérséklete a Rh/SiO₂ viselkedését jobban befolyásolja, mint a Rh/TiO₂-ét. A CO/H₂ arány Rh/TiO₂-on nagyobb, mint Rh/SiO₂-on. Az aktiválási energiákban is jelentős különbség mutatkozik.

4.1.2. CO₂+CH₄ reakció TiO₂ hordozós nemesfémeken

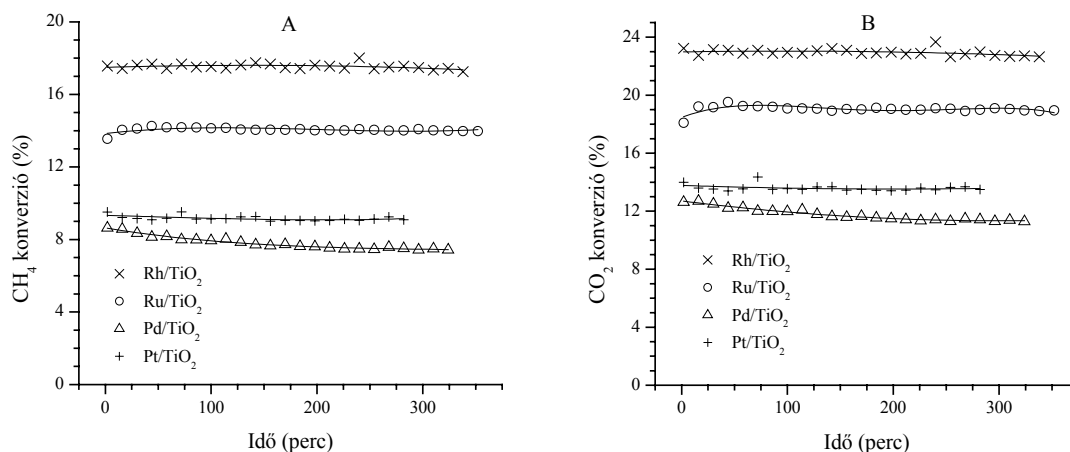
A reakciókat 773 K-en hajtottuk végre 80 ml/perc áramlási sebesség mellett, a katalizátorokat 673 K-en redukálva. A nemesfémek eltérő sajátságai miatt alkalmaztuk ezt az áramlási sebességet, így minden mintán jól mérhető sebességet kaptunk. A reakcióelegy 20 % Ar-t tartalmazott hígítógázként. A H₂S hatásának vizsgálatakor a hígítógáz 110 ill. 580 ppm H₂S tartalmazott, így a H₂S-es méréseknél a H₂S koncentráció 22 ill. 116 ppm volt.

A 4. ábrán a Rh, Ru, Pd, Pt TiO₂ hordozós nemesfém-katalizátorokon mért CH₄- és CO₂-konverzió értékeit ábrázoltuk. Minden mintán 25 perc elteltével állandó értékeket találunk, melyek a Rh>Ru>Pt>Pd sorrendben csökkentek. A TOF-ok alapján Ru>Pt>Rh>Pd aktivitási sorrendet állapíthatunk meg (3. táblázat).

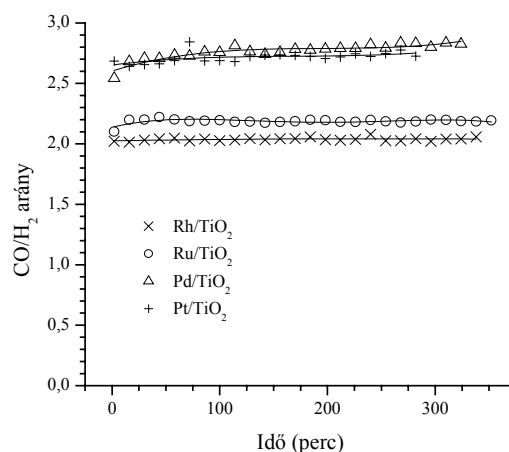
3. táblázat CO₂+CH₄ reakció jellemző adatai TiO₂-hordozós nemesfémeken

Katalizátor	H ₂ TOF _{x100} (1/s)	CO TOF _{x100} (1/s)	CH ₄ konverzió (%)	CO ₂ konverzió (%)	CO/H ₂ arány
Rh/TiO ₂	15,14	30,67	17,4	22,6	2,0
Ru/TiO ₂	211,86	463,14	14,0	19,1	2,2
Pd/TiO ₂	8,46	23,64	7,5	13,6	2,8
Pt/TiO ₂	18,04	49,56	9,1	11,3	2,8

A 4/A és 4/B ábrát összehasonlítva láthatjuk, hogy a CO₂ konverziója mindig nagyobb volt, mint a metáné. Az 5. ábrán a CO/H₂ arány stabilis, fémtől függő értéket mutat, de az elméletileg számított 1-nél mindig nagyobb, jellemzően 2 és 3 között van. Az ábrák alapján a Rh és a Ru valamint a Pd és a Pt egy csoportot alkot, hasonló a konverzió-értékekkel és CO/H₂ aránnyal.



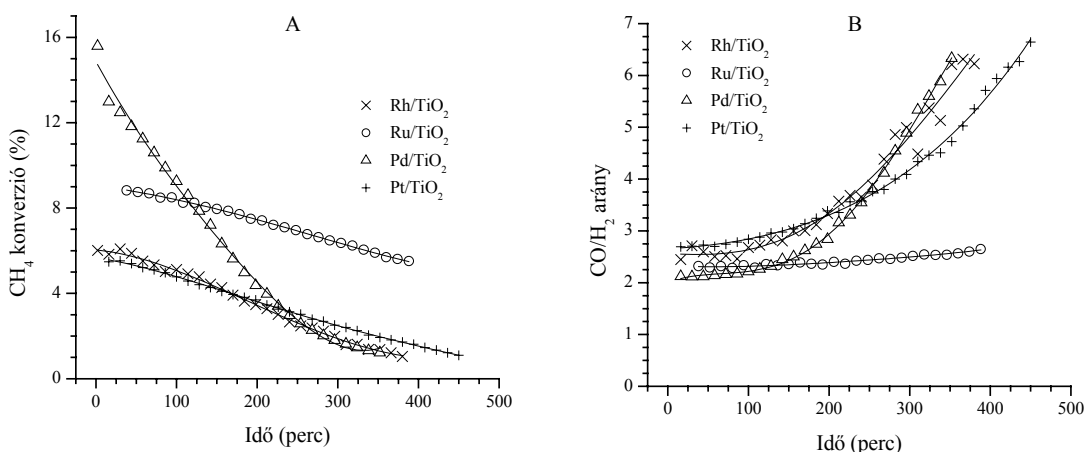
4. ábra A CH_4 - (A) és a CO_2 -konverzió (B) változása a $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ reakcióban TiO_2 -hordozós nemesfémeken 773 K-en



5. ábra A CO/H_2 -arány változása a $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ reakcióban TiO_2 -hordozós nemesfémeken 773 K-en

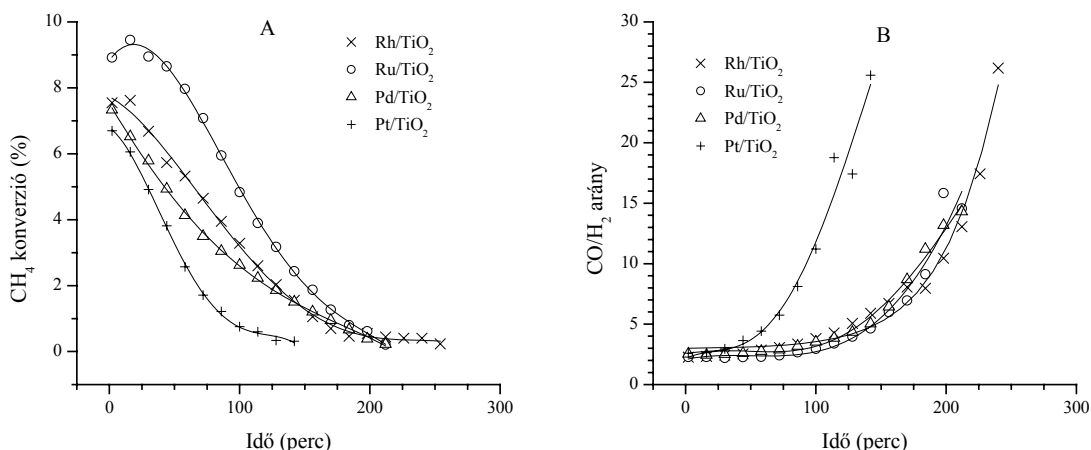
22 ppm H_2S -t keverve a $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ elegyhez a kép teljesen megváltozik (6. ábra). A konverzió-értékek már az első percben alacsonyabbak, mint H_2S nélkül. A továbbiakban csak a CH_4 -konverziót ábrázoljuk, mivel a CO_2 -konverzió változása minden esetben követi a metánét. H_2S hatására a Rh/TiO_2 és a Pt/TiO_2 ugyanúgy viselkedik, folyamatosan csökken a konverzió. Pd/TiO_2 aktivitása H_2S jelenlétében kezdetben nagyobb, mint H_2S nélkül, de meredekebben csökken, mint a másik három

fém esetében. A Ru/TiO₂ mérgeződése sokkal lassúbb folyamat, míg a Rh, Pd, Pt/TiO₂-nál a CH₄-konverzió 300 perc elteltével 2 % körüli értékre csökken, addig a Ru/TiO₂-on ez 8 % körül van. Ezzel párhuzamosan a CO/H₂ arány (6/B ábra) a Ru/TiO₂-on alig változik, míg a másik három fémnél 150 perc elteltével növekedni kezd, és 350 perc elteltével 5 körüli értéket ér el és folyamatosan nő tovább.



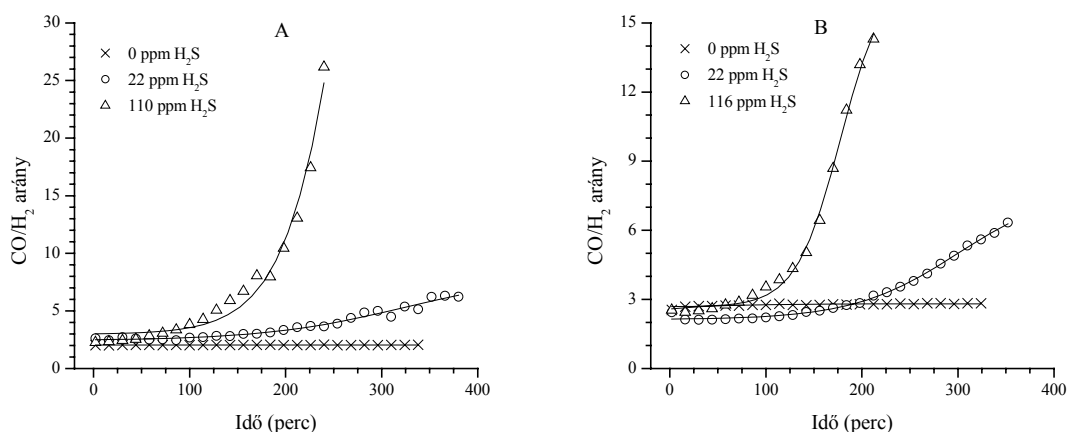
6. ábra A CH₄-konverzió (A) és a CO/H₂-arány (B) változása a CO₂+CH₄ reakcióban 22 ppm H₂S jelenlétében 773 K-en

116 ppm H₂S hatására minden katalizátoron meredeken csökken a konverzió (7/A ábra) és a Ru/TiO₂ ebben az esetben is a legellenállóbb, ezt követi a Rh és a Pd/TiO₂, míg a Pt/TiO₂ lemérgeződése nagyon gyors. A CO/H₂ arány (7/B ábra) 75 perc elteltével rohamosan nőni kezd a Rh, Ru, Pd/TiO₂-on, a három katalizátor görbéje együtt fut, míg ezektől eltérően a Pt/TiO₂-on már 40 perc elteltével indul növekedésnek. A CO/H₂ arány 20-25 körüli értéket is elér.



7. ábra A CH_4 -konverzió (A) és a CO/H_2 -arány (B) változása a $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ reakcióban 116 ppm H_2S jelenlétében 773 K-en

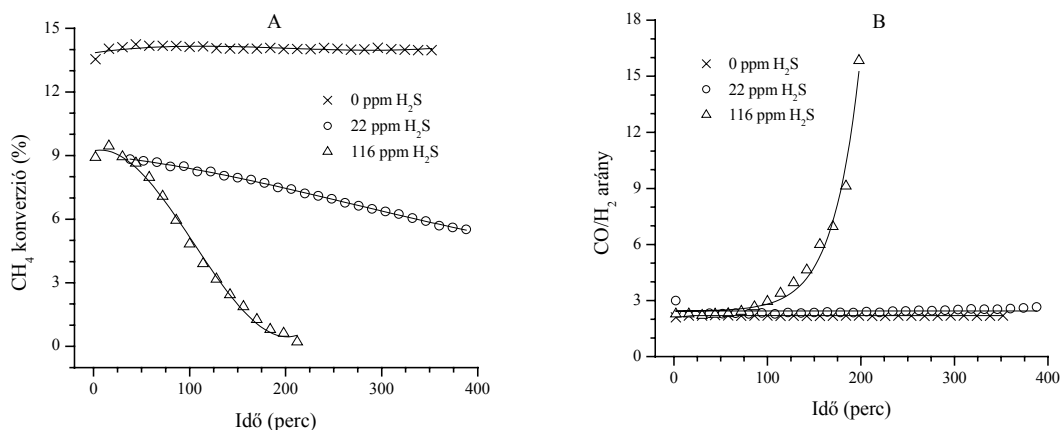
Összehasonlítva a H_2S nélküli és a különböző H_2S koncentrációjú gázkeverékben meghatározott jellemzőket, megállapíthatjuk, hogy Rh és Pd/TiO₂ esetében (8/A és B ábra) a CO/H_2 arány nagymértékben függ a reakcióelegy H_2S koncentrációjától. A növekedés üteme sokkal gyorsabb a nagyobb H_2S -tartalom hatására.



8. ábra A CO/H_2 -arány változása a $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ reakcióban a H_2S -koncentráció növelésével Rh/TiO₂-on (A) és Pd/TiO₂-on (B) 773 K-en

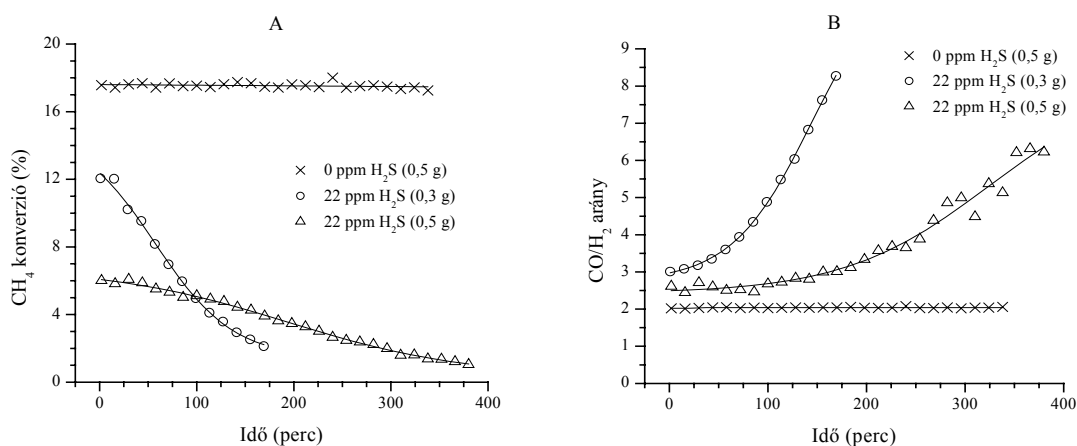
Ru/TiO₂-on a CH_4 -konverzió csökkenése is erős H_2S koncentráció-függést mutat (9/A ábra). Ezzel párhuzamosan érdekes módon a CO/H_2 arány (9/B ábra) csak 116

ppm H₂S hatására kezd el jelentősen növekedni, míg a másik három katalizátor esetében ez már 22 ppm hatására észlelhető (6/B ábra).



9. ábra A CH₄-konverzió (A) és a CO/H₂-arány (B) változása a CO₂+CH₄ reakcióban a H₂S-koncentráció növelésével Ru/TiO₂-on 773 K-en

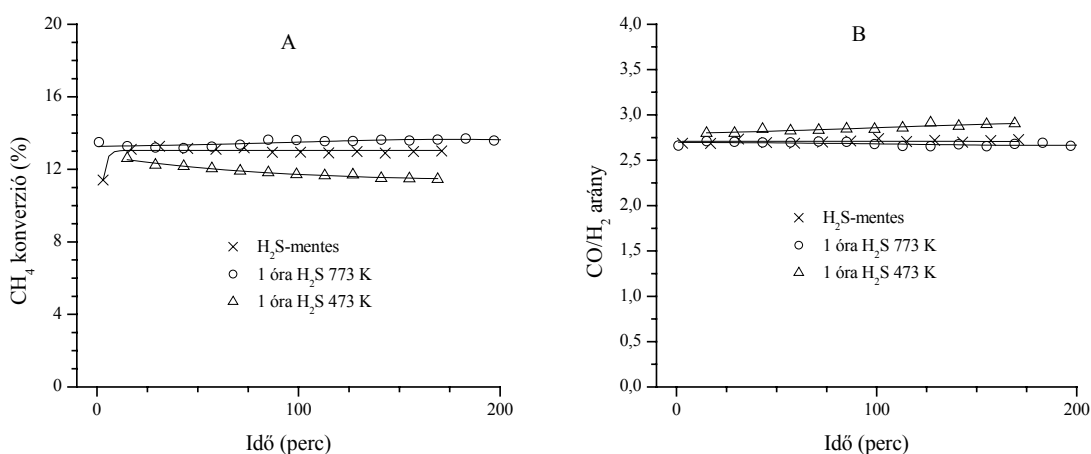
Rh/TiO₂-nál a katalizátor tömegét változtatva jól látható, hogy kisebb mennyiségű katalizátort (0,3 g) alkalmazva hamarabb kezd el nőni a CO/H₂ arány (30 perc után), míg 0,5 g-nál csak kb. 150 perc után (10/B ábra), miközben H₂S hatására a CH₄ konverziója meredekebben csökken kisebb tömegű katalizátor jelenlétében (10/A ábra).



10. ábra A CH₄-konverzió (A) és a CO/H₂-arány (B) változása a CO₂+CH₄ reakcióban Rh/TiO₂-on H₂S jelenlétében katalizátor tömegének függvényében 773 K-en

A jelenség magyarázata az, hogy kisebb tömegű katalizátort alkalmazva azonos időegység alatt több H_2S jut a mintára, mivel a H_2S koncentráció és az áramlási sebesség mindkét esetben azonos.

Megvizsgáltuk, hogyan befolyásolja a reakciót Rh/TiO_2 -on, ha a reakció előtt 1 óráig 110 ppm H_2S -t tartalmazó argont vezetünk át a reaktoron. A H_2S -nel végzett előkezelést két hőmérsékleten, 773 K-en és 473 K-en végeztük. A 773 K-es előkezeléskor nem tapasztaltunk változást az eredeti mintához képest. A 473 K-es kezelés kis hatással volt a reakcióra: a konverzió alacsonyabb szintre állt be, mint a kénhidrogén mentes mérésnél, de nem tapasztaltunk aktivitás-csökkenést (11/A ábra). A CO/H_2 arány a 473 K-en végzett H_2S -es kezelés után kissé magasabb, de időben minden esetben állandó volt (11/B ábra).

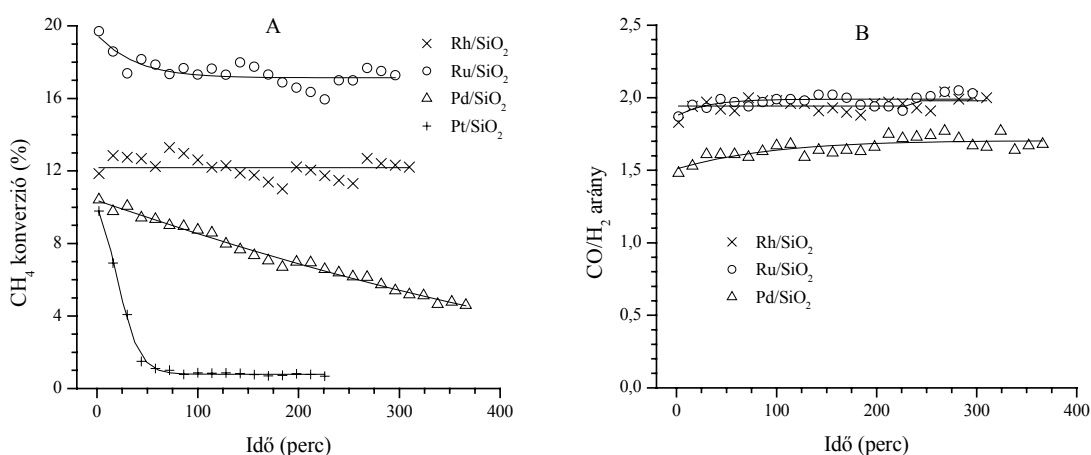


11. ábra A H_2S -nel való előkezelés hatása a CH_4 -konverzióra (A) és a CO/H_2 arányra (B) a $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ reakcióban Rh/TiO_2 -on ($T = 773 \text{ K}$)

4.1.3. $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ reakció SiO_2 hordozós nemesfémeken

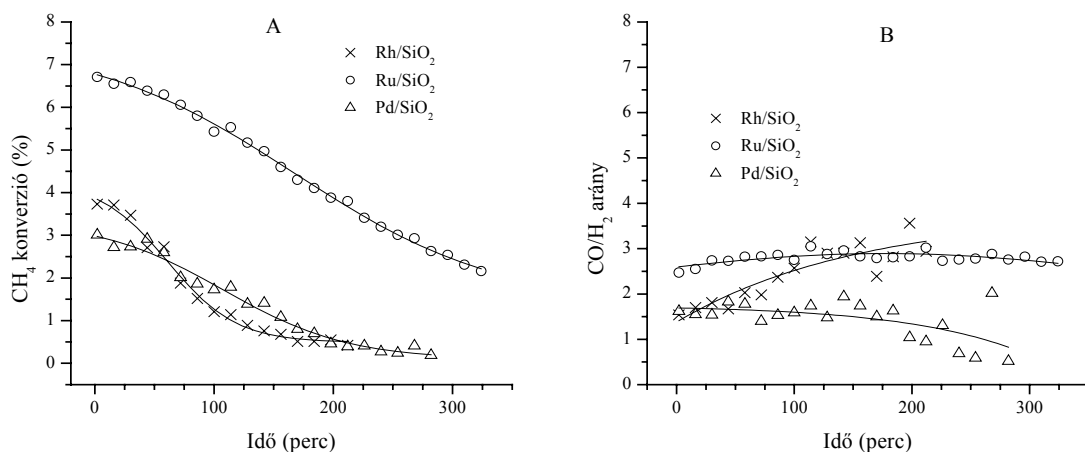
A $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ reakciót 1 % Rh, Ru, Pd és Pt-tartalmú SiO_2 -hordozós katalizátorokon hajtottuk végre 0,5 g katalizátor és 40 ml/perc áramlási sebesség alkalmazásával. Ebben az esetben tovább kellett csökkenteni a 80 ml/perc áramlási sebességet, hogy mérhető termékképződést kapjunk minden katalizátoron.

A 12. ábrán láthatóak a H₂S-mentes mérések eredményei. Stabilis CH₄-konverziót a Rh (12 %) és a Ru (18 %) esetében tapasztaltunk, a Pd esetében a konverzió folyamatosan csökken, míg Pt/SiO₂-on 30 perc elteltével 1 %-ra esik a CH₄-konverzió, ezért a Pt/SiO₂-on mért eredmények ismertetésétől eltekintünk. A CO₂-konverzió a SiO₂-hordozós mintákon is mindig nagyobb, mint a CH₄-é. A CO/H₂ arány a Rh, Ru és Pd-tartalmú katalizátorokon 1,5 és 2 között van (12/B ábra).



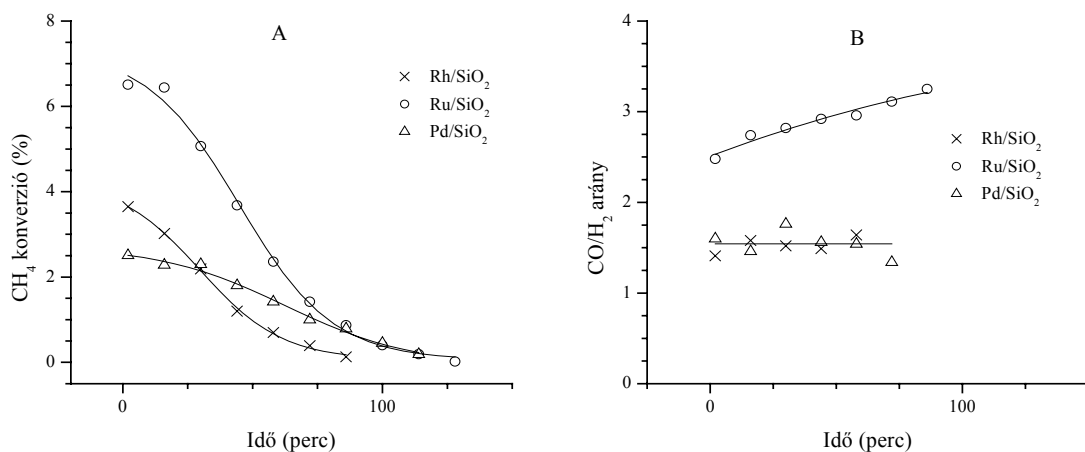
12. ábra A CH₄-konverzió (A) és a CO/H₂-arány (B) változása a CO₂+CH₄ reakcióban SiO₂-hordozós nemesfémeken 773 K-en

22 ppm H₂S hatására a CH₄-konverzió meredeken csökken Rh és Pd/SiO₂-n, míg a Ru-tartalmú katalizátornál a mérgeződés üteme sokkal lassúbb (13/A ábra). A CO/H₂ arány Rh-nál enyhe emelkedést, Pd-nál enyhe csökkenést mutat, Ru/SiO₂-on stabilisan 2,5 körül van. A változások ellenére a vizsgált időtartományban a CO/H₂ arány 1 és 3 között marad (13/B ábra).



13. ábra A CH₄-konverzió (A) és a CO/H₂-arány (B) változása a CO₂+CH₄ reakcióban SiO₂-hordozós nemesfémeken 22 ppm H₂S jelenlétében 773 K-en

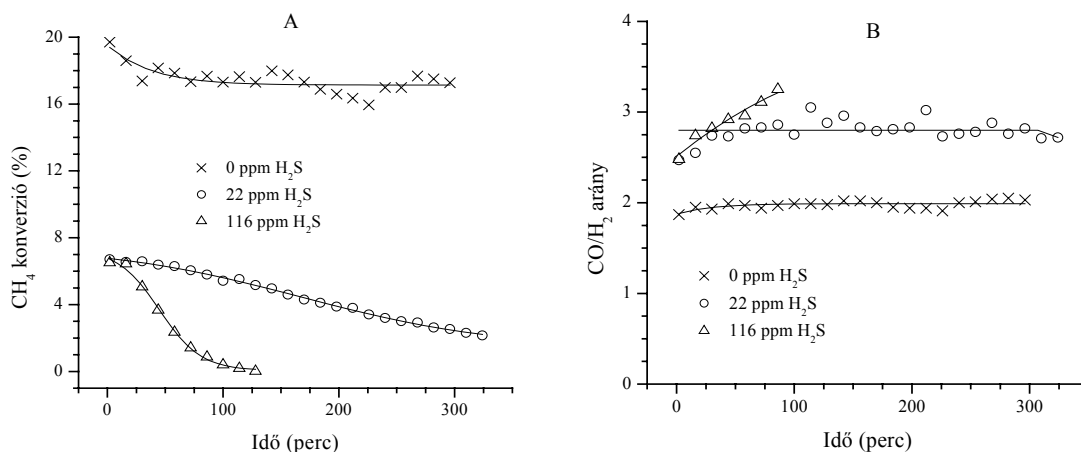
116 ppm H₂S hozzáadásával a változások drasztikusabbak: a CH₄-konverzió meredeken esik, 80 perc elteltével minden katalizátor aktivitása megszűnik (14/A ábra). A CO/H₂ arány ebben az esetben 1,5 és 3,1 között marad (14/B ábra).



14. ábra A CH₄-konverzió (A) és a CO/H₂-arány (B) változása a CO₂+CH₄ reakcióban SiO₂-hordozós nemesfémeken 116 ppm H₂S jelenlétében 773 K-en

A legaktívabbnak mutakozó (12. ábra) Ru/SiO₂ katalizátor esetében a CH₄-konverzió csökkenésének üteme jelentősen függ a H₂S koncentrációjának változásától

(15/A ábra). A H_2S -tartalom emelésével a CO/H_2 arány nem változik jelentősen: mindkét H_2S -koncentrációnál értéke nagyobb, mint a H_2S -mentes mérésnél (15/B ábra).



15. ábra A CH_4 -konverzió (A) és a CO/H_2 -arány (B) változása a CO_2+CH_4 reakcióban Ru/SiO_2 -on a H_2S -koncentráció növelésével 773 K-en

A 4. táblázatban összefoglaltuk a CH_4+CO_2 reakció főbb paramétereit SiO_2 -hordozós nemesfémeken. Kiválasztottuk a reakció két olyan jellemző időpontját (2. ill. 72. perc), amelyekből jól értékelhető a katalizátorok stabilitása. Ezen kívül a 72. percben a H_2S -mentes mérés jól összehasonlítható a H_2S -t tartalmazó elegyekkel történt mérésekkel és a mérgeződési jelenség jól megfigyelhető.

4. táblázat A CO_2+CH_4 reakció néhány jellemző adata SiO_2 -hordozós nemesfémeken H_2S jelenlétében

H_2S - tartalom	perc	Rh/SiO_2			Ru/SiO_2			Pd/SiO_2		
		CH_4	CO_2	CO/H_2	CH_4	CO_2	CO/H_2	CH_4	CO_2	CO/H_2
		konverzió (%)		arány	konverzió (%)		arány	konverzió (%)		arány
0 ppm	2	11,9	17,4	1,8	19,7	26,7	1,9	10,4	12,8	1,5
0 ppm	72	13,2	17,5	2,0	17,3	26,8	1,9	9,0	11,0	1,6
22 ppm	72	1,9	2,6	2,0	6,1	9,8	2,8	2,0	2,8	1,4
116 ppm	72	0,4	0,5	1,2	1,4	4,0	3,1	1,0	1,1	1,3

A 4. táblázat adataiból kitűnik, hogy a SiO₂ hordozós katalizátorokon az aktivitás Ru>Rh>Pd sorrendben csökken. A CO/H₂ arány H₂S nélkül 2 alatt marad. A Pd/SiO₂ H₂S nélkül is elveszíti kezdeti aktivitása egy részét. H₂S hatására minden katalizátoron csökken a konverzió, de a CO/H₂ arány nem nő 3,1 fölé.

4.1.4. CO₂+CH₄ reakció hordozós Rh katalizátorokon

A CO₂+CH₄ reakciót végrehajtottuk a TiO₂ és SiO₂ hordozókon kívül CeO₂, ZrO₂ és Al₂O₃ hordozós Rh katalizátorokon is 773 K-en, 0,3 g katalizátor jelenlétében, 80 ml/perc áramlási sebesség mellett. A H₂S hatását is tanulmányoztuk a kísérletek során. A kapott eredményeinket az 5. táblázatban foglaltuk össze. A 3., 4., és az 5. táblázat adatait összevetve láthatjuk, hogy a hordozó is jelentős hatással van a CO₂+CH₄ reakció sebességére, és a termékképződés sebessége a katalizátorokon a Rh/TiO₂> Rh/SiO₂> Rh/Al₂O₃> Rh/ZrO₂> Rh/CeO₂ sorrendben csökken. Rh/CeO₂ és Rh/ZrO₂ esetében 60 perc elteltével a katalizátorok aktivitása csökken, Rh/Al₂O₃-on pedig kismértékben nő a CO₂ és a CH₄ konverziója.

22 ppm H₂S hatására Rh/CeO₂-on 1 óra reakció után nem tudtunk termékképződést kimutatni; ugyanezt tapasztaltuk Rh/ZrO₂-on is 116 ppm H₂S jelenlétében. H₂S jelenlétében minden katalizátoron csökkent a konverzió, de a CO/H₂ arány csak a Rh/ZrO₂ esetében növekedett, hasonló módon, mint ahogy azt Rh/TiO₂-on tapasztaltuk

5. táblázat A CO₂+CH₄ reakció néhány jellemző adata hordozós Rh-katalizátorokon H₂S jelenlétében

Katalizátor	Perc	0 ppm H ₂ S			22 ppm H ₂ S			116 ppm H ₂ S		
		CH ₄	CO ₂	CO/H ₂	CH ₄	CO ₂	CO/H ₂	CH ₄	CO ₂	CO/H ₂
		konverzió (%)		arány	konverzió (%)		arány	konverzió (%)		arány
Rh/CeO ₂	2	2,0	3,0	2,1	1,2	1,5	1,6	0,7	0,8	1,2
	60	1,4	2,6	2,7	-	-	-	-	-	-
Rh/ZrO ₂	2	3,5	5,5	2,2	3,9	5,9	2,1	2,1	3,0	1,9
	60	2,3	6,0	2,4	0,6	1,2	4,1	-	-	-
Rh/Al ₂ O ₃	2	4,1	5,5	1,9	5,8	7,8	1,7	2,9	4,2	1,9
	60	4,8	7,8	2,2	4,3	6,1	1,6	1,2	1,5	1,4

4.1.5. A használt katalizátorok jellemzése a CO₂+CH₄ reakcióban

4.1.5.1. CO adszorpció vizsgálata friss és használt katalizátoron

Nem zárhatjuk ki, hogy az aktív helyek számának változása okozza a CO₂+CH₄ reakció során a termékképződésben H₂S hatására bekövetkező változásokat. Ezért meghatározták a felületi Rh atomok számát a reakció után szobahőmérsékletű CO adszorpcióval Rh/TiO₂ és Rh/SiO₂ katalizátoron. Az adatokat a 6. táblázatban foglaltuk össze. A táblázatban szerepelnek a CO adszorpció adatai friss, még nem használt katalizátoron, valamint H₂S-el előkezelt és 773 K-en vákuumban tartott minták esetében is. A friss mintán a CO/felületi Rh arány másfélszer akkora volt, mint a hidrogén adszorpcióval meghatározott érték. A CO₂+CH₄ reakció után mért felületi CO mennyiség csak harmada volt a katalizátorokon a reakció előtt mért értéknek. Az adszorbeált CO mennyisége akkor is jelentősen csökkent, amikor a katalizátorokat vákuumban tartottuk a reakció hőmérsékletén, ill. H₂S-nel előkezeltük 773 K-en. A H₂S-es és a vákuumos kezelés hasonló arányban változtatta meg a CO felületi koncentrációját. 1 óra CO₂+CH₄+H₂S reakció után mérték a legkisebb CO adszorpciós értéket, csak kb. a felét annak, amikor a CO₂+CH₄ elegy nem tartalmazott H₂S-t.

6. táblázat Szobahőmérsékletű CO adszorpció néhány jellemző adata friss és használt Rh/TiO₂ és Rh/SiO₂ katalizátoron

	Rh/TiO ₂	Rh/SiO ₂
	μmol/g katalizátor	
Friss minta	62	62
Használva a CH ₄ + CO ₂ reakcióban (773 K, 1 óra)	21	22
Használva a CH ₄ + CO ₂ +22 ppm H ₂ S reakcióban (773 K, 1 óra)*	11	12
Előkezelés 22 ppm H ₂ S-nel Ar áramban (773 K, 1 óra)*	19	47
Vákuumban tartva (773 K, 1 óra)	27	26

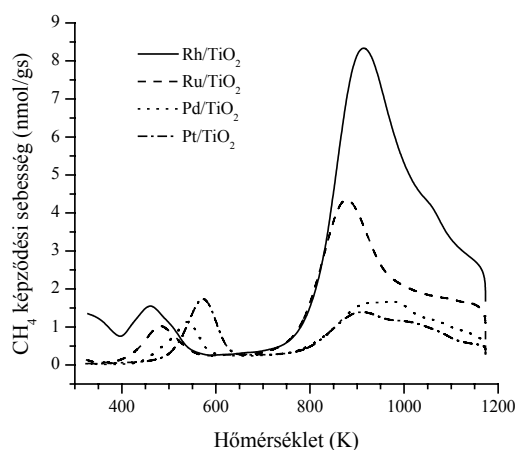
*A H₂S mennyisége összevethető nagyságú volt a H₂ adszorpcióval meghatározott felületi Rh atomok számával

4.1.5.2. A felületi szén vizsgálata TiO_2 hordozós nemesfémeken

A $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ reakcióban keletkező felületi szén mennyisége és reaktivitása befolyásolhatja a katalizátor élettartamát. A hordozós nemesfémek ezért kerültek többek között a vizsgálatok középpontjába, mert felületükön, összehasonlítva a Ni-tartalmú katalizátorokkal, sokkal kisebb a szénkiválás a reakció során. Ezért megvizsgáltuk a reakcióban keletkező felületi széntartalmú lerakódások mennyiségét és reaktivitását.

A reakcióhoz 0,3 g mintát használtunk, 80 ml/perc áramlási sebesség mellett. Két H_2S koncentrációnál dolgoztunk (22 és 116 ppm), a reakciókat 1 óráig követtük 773 K-en, ezután a reaktoron Ar-t vezettünk át és lehűtöttük szobahőmérsékletre, majd 10 K/perc fűtési sebességgel 1173 K-ig TPR-t hajtottunk végre, azaz H_2 áramban fűtöttük fel 2,5 percenként mérve a keletkező szén-hidrogének (99 % feletti arányban metán) mennyiségét. Minden katalizátoron két hőmérsékelt-tartományban kaptunk a TPR-görbén maximumot: 400-650 K között ill. 800-1100 K között. A csúcsok alatti területekből meghatároztuk a keletkező össze metán mennyiségét is.

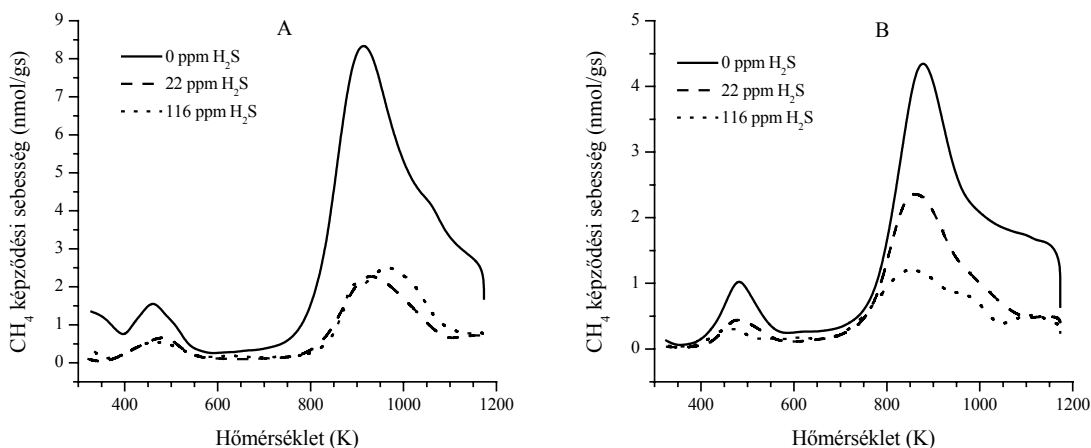
A TiO_2 hordozós nemesfém-katalizátoron a $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ reakcióban a szénlerakódás kismértékű volt, a szén mennyisége Pt, Pd, Ru, Rh sorrendben nőtt. A TPR görbékből leolvasható, hogy a felületi szén reaktivitása minden katalizátoron hasonló: a TPR görbéken egy kisebb csúcs (T_1) észlelhető 400 K és 630 K között és egy nagyobb 720 K és 1100 K között (16. ábra).



16. ábra TPR 1 óra 773 K-en végrehajtott $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ reakció után TiO_2 -hordozós nemesfémeken

Rh/TiO₂ katalizátor esetében a 22 ppm H₂S-t tartalmazó CO₂+CH₄ gázkeverék reakciójában keletkező felületi szén mennyisége jelentősen csökkent a H₂S-t nem tartalmazó gázelegy reakciója után észlelthez viszonyítva, a H₂S koncentráció további növelésével a szén mennyisége nem változott jelentősen. A 473 K-en végzett H₂S-es előkezelés még nagyobb mértékben csökkenti a szénkiválást (15 %), mint amikor a H₂S a reagáló elegy komponense volt (25 %), a felületi szénformák reaktivitását azonban a H₂S rendszerbe való beviteli módja nem befolyásolta.

Rh (17/A ábra), Pd és Pt esetében a H₂S-koncentráció növelése nem csökkentette tovább a felületi szén mennyiségét. A Ru/TiO₂-on a H₂S koncentrációjának növelésével a felületi szén mennyisége csökkent (17/B ábra).



17. ábra TPR 1 óra 773 K-en végrehajtott CO₂+CH₄ reakció után Rh/TiO₂-on (A) és Ru/TiO₂-on (B) a H₂S-koncentráció növelésével

A 8. táblázatban feltüntettük a felületi szén görbéin észlelt két csúcsra jellemző maximumokat, a csúcsok alatti területeket és a területek arányát. A táblázat adataiból megállapítható, hogy a Rh/TiO₂ és a Ru/TiO₂ katalizátorokon sokkal nagyobb a szénképződés, a csúcsmaximumok alacsonyabb hőmérsékleteken jelentkeznek, valamint a területek aránya ellentétesen változik, mint a Pd/TiO₂ és a Pt/TiO₂ esetében. Rh és Ru esetében H₂S nélkül T₂/T₁ nagy érték, a kén-hidrogén koncentrációjának növelésével ez az érték csökken, a Ru-nál alig változik a H₂S koncentrációjának

változtatásával, míg Pt és Pd-nál a területek hányadosa kis érték a H₂S-mentes körülmények közt, és H₂S hozzáadásával jelentősen nő.

8. táblázat 1 óra CO₂+CH₄ reakcióban (T=773 K) keletkező felületi szén TPR görbéin jelentkező csúcsok jellemzői TiO₂-hordozós nemesfémeken

Katalizátor	H ₂ S-tartalom	Első csúcs		Második csúcs		T ₂ /T ₁ arány
		max. helye (K)	területe (μmol/g)	max. helye (K)	területe (μmol/g)	
Rh/TiO ₂	0 ppm	461	1,114	911	11,776	10,6
	22 ppm	478	0,499	918	3,226	6,5
	116 ppm	469	0,45	969	2,696	6,0
Ru/TiO ₂	0 ppm	481	0,66	881	5,524	8,4
	22 ppm	484	0,303	864	2,983	9,8
	116 ppm	464	0,194	844	1,741	9,0
Pd/TiO ₂	0 ppm	542	0,651	942	2,923	4,5
	22 ppm	500	0,333	1000	1,218	3,7
	116 ppm	492	0,082	1112	1,204	14,7
Pt/TiO ₂	0 ppm	567	0,935	907	2,241	2,4
	22 ppm	545	0,439	1085	0,75	1,7
	116 ppm	507	0,074	1112	1,451	19,6

7. táblázat 1 óra CO₂+CH₄ reakció (T=773 K) során keletkező felületi szénmennyiség (μmol/g) TiO₂-hordozós nemesfémeken

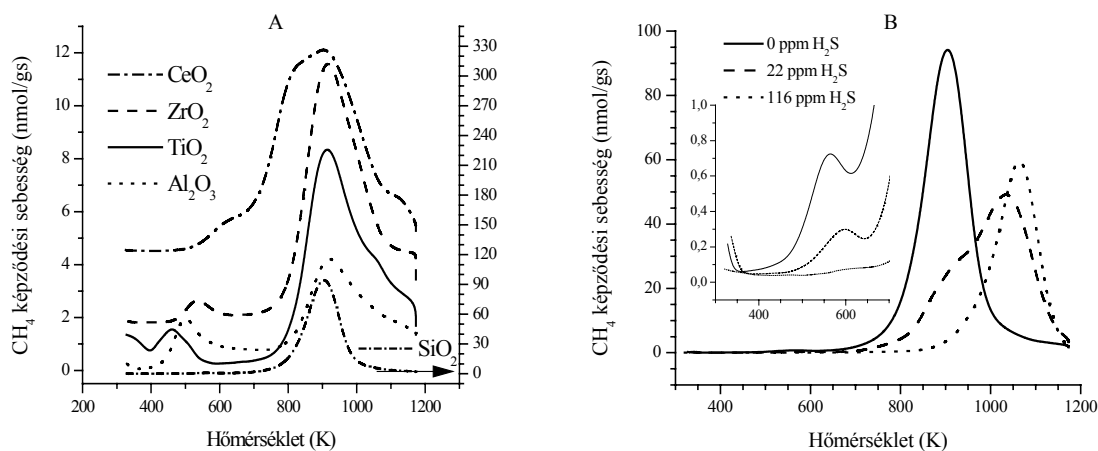
	0 ppm H ₂ S	22 ppm H ₂ S			116 ppm H ₂ S		
	C _s	C _s	Elméleti C _s		C _s	Elméleti C _s	
		Mért	H ₂	CO	Mért	H ₂	CO
Rh/TiO ₂	13,51	3,71	12,38	9,57	4,21	11,95	12,71
Ru/TiO ₂	7,27	3,69	6,28	5,06	2,46	4,47	4,66
Pd/TiO ₂	3,91	1,72	3,43	2,61	1,46	2,74	2,86
Pt/TiO ₂	3,56	1,35	2,71	1,22	1,65	2,30	2,63

A 7. táblázatban elméleti felületi szén-mennyiségek is szerepelnek. Ezeket úgy számoltuk ki, hogy feltételeztük, hogy a szén mennyiségének H₂S hatására bekövetkező csökkenése csak abból adódik, hogy a H₂S minden reakciót azonos mértékben csökkent, tehát a CO és H₂ keletkezésén kívül a szénképződést is. Meghatározva a termékek

képződési sebességének csökkenését és figyelembe véve a reakcióban H_2S nélkül keletkezett felületi szén mennyiségét, kiszámítottuk ezeket az elméleti értékeket. Így külön kaptunk egy-egy adatot a H_2 -re és a CO -ra. Ezek a nagyobb H_2S -koncentrációnál jó egyezést mutatnak, 22 ppm-nél nagyobbak az eltérések. Jól látható, hogy a mért értékek minden esetben kisebbek az elméletileg kiszámoltaknál.

4.1.5.3. A felületi szén vizsgálata hordozós Rh katalizátorokon

A TiO_2 , CeO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 és a SiO_2 -hordozós Rh katalizátorokon végrehajtott $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ reakcióban ($T=773\text{K}$) képződő felületi szén TPR görbéin is két csúcsot találunk: a második minden esetben jóval nagyobb, mint az első. A 18/A ábráról jól látszik, hogy a Rh/SiO_2 -on a legnagyobb mértékű a szénlerakódás, viszont a csúcsmaximumok gyakorlatilag változatlanok (CeO_2 : 901 K, ZrO_2 : 910 K, TiO_2 : 911 K, Al_2O_3 : 925 K, SiO_2 : 901 K).



18. ábra TPR 1 óra 773 K-en végrehajtott $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ reakció után különböző hordozóra felvitt Rh katalizátorokon (A) és Rh/SiO_2 -on (B) a H_2S -koncentráció növelésével

A 9. táblázatban tüntettük fel a felületi szén mennyiségeit, valamint az előző részben ismertetett módszerrel számított elméleti szénmennyiségeket. CeO_2 -nál és SiO_2 -nál nem tudtunk számítást végezni a magasabb H_2S -koncentrációnál, mivel 1 órán belül

a katalizátorok aktivitása megszűnt. H_2S hatására minden hordozón jelentősen csökkent a felületi szén mennyisége. A 18/B ábrán megfigyelhető, hogy a Rh/SiO₂-on a H_2S -koncentráció növelésével a TPR-csúcs magasabb hőmérsékletek (1032 K ill. 1062 K) felé tolódik, ennek mértéke függ a H_2S koncentrációjától. 22 ppm H_2S hozzáadásával az eredeti 901 K-nél található csúcs vállként jelentkezik, növelve a H_2S -tartalmat ez teljesen eltűnik. Az alacsonyabb hőmérsékleten (500-600 K) jelentkező csúcs a H_2S koncentráció növelésével csökken (22 ppm), majd eltűnik (116 ppm) (ld. inzert a 18/B ábrán).

9. táblázat 1 óra CO_2+CH_4 reakció ($T=773\text{ K}$) során keletkező felületi szénmennyiségek ($\mu\text{mol/g}$) hordozós Rh katalizátorokon

	0 ppm H_2S	22 ppm H_2S			116 ppm H_2S		
	C_s	C_s	Elméleti C_s		C_s	Elméleti C_s	
		Mért	H_2	CO	Mért	H_2	CO
Rh/TiO ₂	13,51	3,71	12,38	9,57	4,21	11,95	12,71
Rh/CeO ₂	14,71	10,64	1,74	1,18	3,00	-	-
Rh/ZrO ₂	13,98	4,36	8,86	9,68	7,23	2,27	1,88
Rh/SiO ₂	75,62	60,28	7,31	4,54	44,44	-	-
Rh/Al ₂ O ₃	8,48	6,23	10,91	8,71	3,35	4,50	3,49

4.2. A $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ reakció vizsgálata

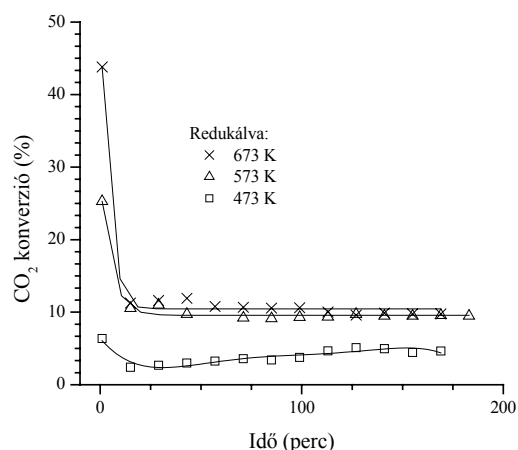
A $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ reakciót 1:3 arányú reaktáns-összetétellel, 20 % Ar hígítógáz mellett, 473-673 K hőmérséklettartományban, 0,5 g katalizátor jelenlétében, 40 ml/perc áramlási sebesség alkalmazásával hajtottuk végre. Katalizátorként TiO_2 -hordozós nemesfémeket (Rh, Ru, Pd, Pt) és hordozós Rh-ot (SiO_2 , CeO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , MgO) használtunk.

Ugyan a $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ reakció szimultán részfolyamatait (CO_2 és CO hidrogénezés, $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ reakció) széleskörűen vizsgálták, nagyon kevés irodalmi adatot találunk a H_2S hatásáról ezekre a reakciókra az általunk használt katalizátorokon. Ezért vizsgáltuk meg a H_2S hatását az említett reakciókra is, hogy eldönthessük, melyik reakció, melyik rész lépés felelős a $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ reakcióban tapasztalt jelenségekért.

4.2.1. A $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ reakció kinetikai paraméterei Rh/ TiO_2 -on és Rh/ SiO_2 -on

Rh/ TiO_2 esetében 473 K-en, Rh/ SiO_2 -nál 548 K-en hajtottuk végre a reakciót. Ennek az eltérő hőmérsékletnek az oka az, hogy a TiO_2 túl aktív 548 K-en. Mindkét katalizátoron fő terméként 97 %-nál nagyobb szelektivitással CH_4 keletkezett, továbbá H_2O és nyomokban C_2 -szénhidrogének. Oxigéntartalmú szerves vegyületek (metanol, formaldehid stb.) képződését nem tudtuk kimutatni.

A 19. ábrán láthatjuk, hogy a Rh/ TiO_2 katalizátor kezdeti aktivitása jelentősen függ a redukció hőmérsékletétől. A 15. perctől gyakorlatilag állandó konverziót érünk el. Az 573 K-es és 673 K-es redukciónál az érték megegyezik (10 %), a 473 K-esnél ez kevesebb (5 %).



19. ábra CO₂-konverzió a CO₂+H₂ reakcióban (T=473 K) különböző hőmérsékleten redukált Rh/TiO₂-on

A 10/A táblázatban összefoglaltuk a Rh/TiO₂, a 10/B táblázatban a Rh/SiO₂ esetében kapott eredményeket. Összehasonlításként a különböző hőmérsékleten redukált minták adatai is szerepelnek.

10/A táblázat A CO₂+ H₂ reakció néhány jellemző adata Rh/TiO₂-on (T=473 K)

Rh/TiO ₂		Redukció hőmérséklete		
		473 K	573 K	673 K
CO ₂ -konverzió (%)	kezdeti	6,4	25,3	43,8
	170 perc	4,7	9,6	9,8
CH ₄ -TOF*100 (1/s)	kezdeti	0,63	4,05	7,42
	170 perc	0,56	1,40	1,63
E _a (kJ/mol)	CH ₄	51,16	60,37	50,03

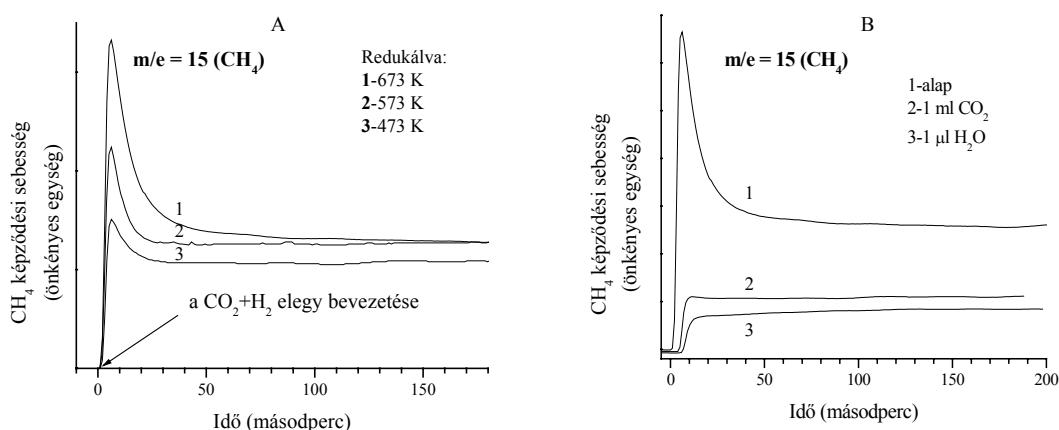
A 10/A táblázat adataiból kiolvasható, hogy Rh/TiO₂-on a kezdeti CO₂-konverzió és a CH₄ TOF-jai jelentősen függenek a redukció hőmérsékletétől. A kezdeti értékek mindhárom esetben nagyobbak, mint 170 perc után. A 673 K-es redukció alkalmazásával a legnagyobb a reakció sebessége. Az aktiválási energiák közül az 573 K-es redukció ugrik ki, a másik két hőmérséklet aktiválási energiája ugyanakkora.

10/B táblázat A $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ reakció néhány jellemző adata Rh/SiO₂-on (T=548 K)

Rh/SiO ₂		Redukció hőmérséklete		
		473 K	573 K	673 K
CO ₂ -konverzió (%)	kezdeti	2,15	2,75	2,25
CH ₄ -TOF*100 (1/s)	kezdeti	0,51	0,40	0,33
E _a (kJ/mol)	CH ₄	56,02	69,92	54,01

Rh/SiO₂ esetében (10/B táblázat) nem tüntettük fel csak a reakció kezdetére vonatkozó adatokat, mivel nem tapasztalunk jelentős változást a reakcióidő előrehaladtával. A táblázat adataiból jól látható, hogy Rh/SiO₂ esetében, hogy a kezdeti CO₂-konverzió sokkal kisebb, mint Rh/TiO₂-nál, és gyakorlatilag nem függ a redukciós hőmérséklettől. Azonban a CH₄ TOF-jainál megfigyelhető az a tendencia, hogy a redukció hőmérsékletét növelve csökken a metánképződés. Az aktiválási energiák közül az 573 K-es redukció ennél a katalizátornál is kiugró érték, de a másik két hőmérséklet aktiválási energiája sem egyezik meg, legkisebb értéket a 673 K-es redukciónál mértük.

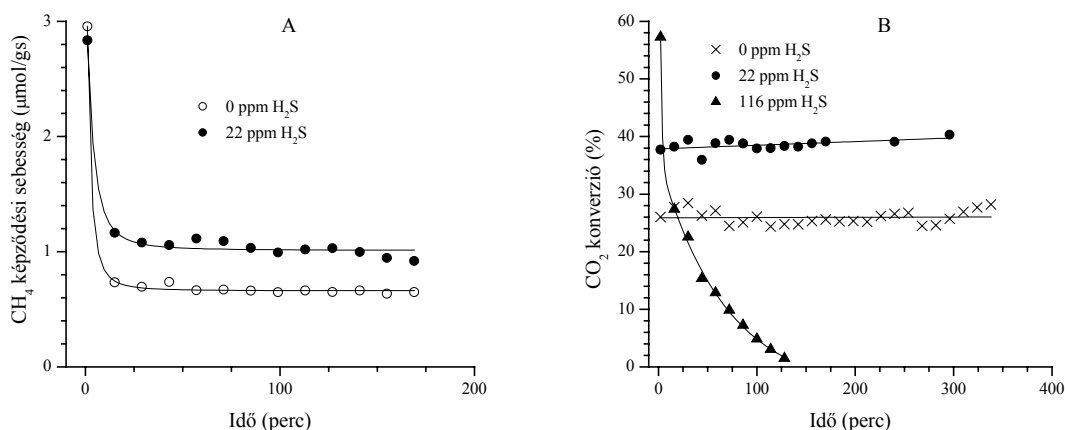
Az első mérési eredmény (1. perc) kiugróan magas értékének ellenőrzésére tömegspektrométeres méréseket végeztünk (20. ábra). Az alkalmazott módszer lehetővé teszi a másodpercenkénti mintavételt, így jobb felbontással követhető a kezdeti nagy katalizátor-aktivitás, ami gyakorlatilag csak 40 másodpercig tapasztalható.



20. ábra A CH₄ képződési sebessége a CO₂+H₂ reakcióban (T=473 K) különböző hőmérsékleten redukált Rh/TiO₂-on (A) és különböző előkezelések után (B)

A redukció hőmérsékletét változtatva megerősítést nyert, hogy a reakció kezdetén tapasztalható magas CH_4 képződési sebesség a redukció hőmérsékletének növelésével emelkedik (20/A ábra). Az előkezelések alatt a vízmentes körülmények betartása igen fontos, ugyanis a katalizátor kezdeti nagy aktivitása megszűnik, ha a reaktort öblítő inert gázáramba a reakció előtt 1 ml CO_2 -ot, ill. 1 μl H_2O -t injektáltunk (20/B ábra).

A H_2S hatásának vizsgálatakor ugyanúgy 22 ppm H_2S -nel szennyeztük a CO_2+H_2 elegyet, mint a CO_2+CH_4 reakció vizsgálatakor. Az első percben meglévő magas aktivitás megmaradt, sőt meglepő módon 15 perc után a CH_4 képződési sebessége nagyobb volt, mint H_2S nélkül (21/A ábra). A H_2S -koncentrációt 116 ppm-re növelve Rh/ TiO_2 -on a kezdeti CO_2 -konverzió a szennyező-mentes reakcióhoz képest (26 %) nagyobb (57 %), de 14 perc elteltével már megegyezik ez a két adat, és 116 ppm H_2S jelenlétében a konverzió 130 perc alatt nullára csökken. Az adott hőmérsékleten (548 K) 22 ppm H_2S -t keverve a reaktánsokhoz a konverzió ebben az esetben is nagyobb volt, mint H_2S -mentes körülmények között (21/B ábra).

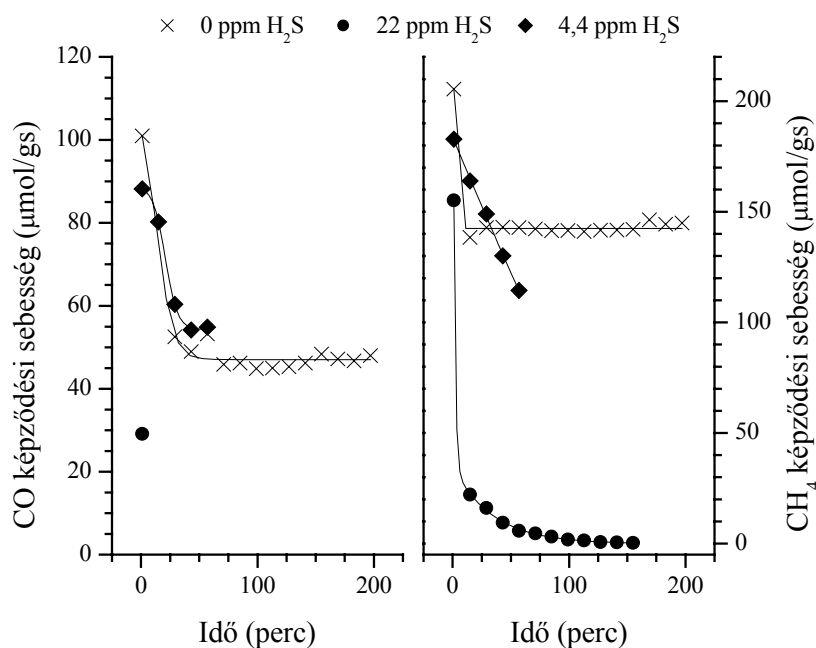


21. ábra A CH_4 képződési sebessége a CO_2+H_2 reakcióban ($T=473$ K) 22 ppm H_2S jelenlétében (A) és a CO_2 -konverzió változása a H_2S koncentráció növelésével (B)

Rh/ TiO_2 -on 548 K-en

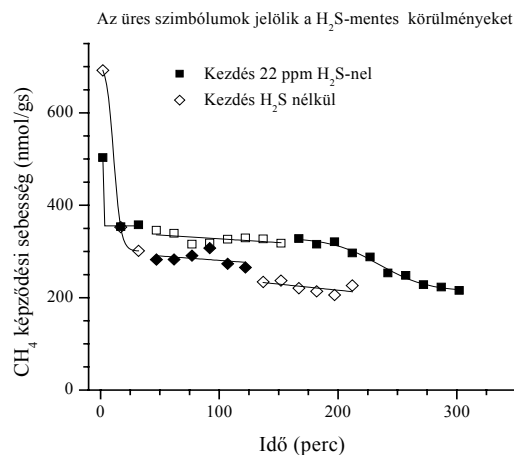
A CO_2+H_2 reakciót 673 K-en, 0,1 g katalizátor alkalmazásával és 500 ml/p áramlási sebesség mellett is vizsgáltuk abból a célból, hogy a CO_2+CH_4 reakció körülményeit ($T=773$ K) jobban megközelítsük. Ilyen körülmények között nemcsak metán ($s=75$ % szelektivitással), hanem CO is képződik ($s=24$ %). 22 ppm H_2S

hozzáadásával CO-képződést csak az első percben tudtunk kimutatni, a CH₄-képződés pedig 150 μmol/gs-ról 0-ra esik 100 perc alatt. 4,4 ppm H₂S-koncentráció a CO-képződést gyakorlatilag nem befolyásolta, viszont a CH₄-képződés csökkent (22. ábra).



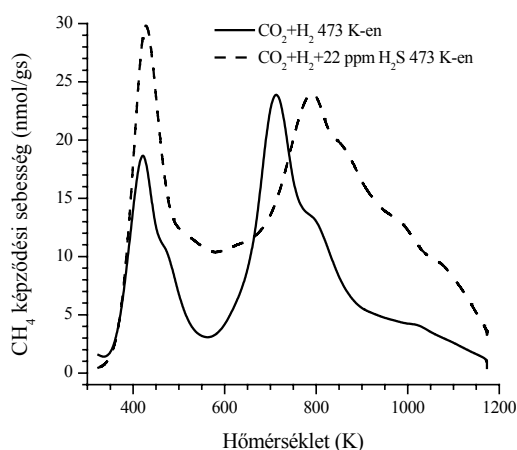
22. ábra CO és CH₄ képződés a CO₂+H₂ reakcióban különböző H₂S-koncentrációknál (T=673 K) Rh/TiO₂-on 500 ml/p áramlási sebességnél

Technikailag megoldottuk, hogy a H₂S-tartalmú Ar-t tiszta Ar-ra lehetett cserélni és megfordítva. Ha a reakciót H₂S-mentes CO₂+H₂ eleggyel kezdjük, és 30 perc után adunk hozzá 22 ppm H₂S-t, akkor a reakció elején nagy kezdeti aktivitást tapasztalunk, és a H₂S hozzáadásakor gyakorlatilag nem történik semmi, a CH₄-képződés állandó marad 1,5 óráig. Ezután ismét tiszta reaktánskeletyre váltottunk, és a termékképződés azonnal lecsökkent és alacsonyabb szintre állt be. Ha fordítva kezdjük a reakciót, tehát kezdetben 22 ppm H₂S-t tartalmazó reakcióelegyet adunk a katalizátorra, a kezdeti nagyobb aktivitás szintén mérhető, 30 perc után Ar-ra váltva a CH₄-képződés enyhén csökkenését láthatjuk. 2 óra elteltével ismét H₂S-re váltva a termékképződés 30 perc indukciós periódus után csökkenni kezd (23. ábra).



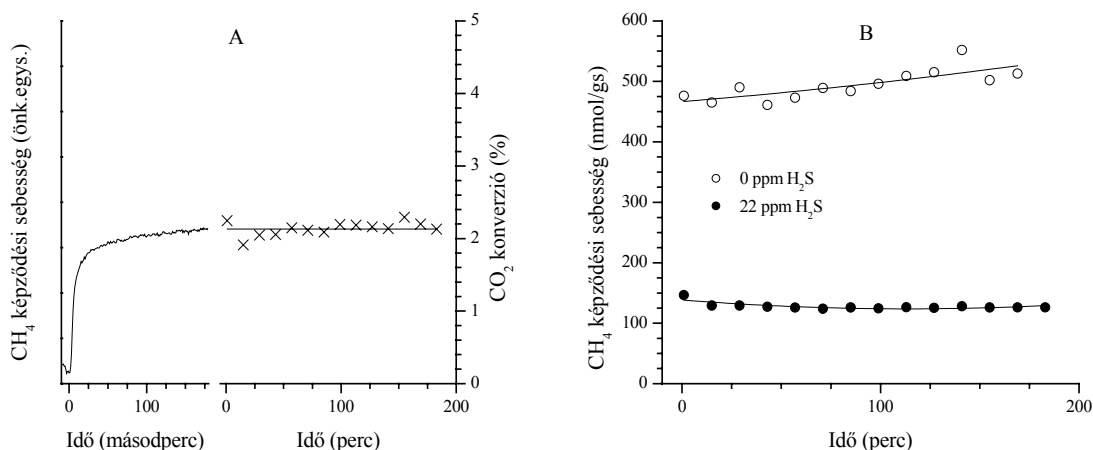
23. ábra CH₄-képződés a CO₂+H₂ reakcióban (T=473 K) Ar-H₂S váltásoknál Rh/TiO₂-on

A CO₂+H₂ reakció esetében is végeztünk felületi szén-meghatározást TPR-módszerrel. A 473 K-en végrehajtott reakció után két csúcsot észleltünk: 420 K és 710 K-nél (24. ábra). 22 ppm H₂S-t keverve a reakcióelegyhez az első csúcs helyzete nem változik (425 K), míg a második kissé magasabb hőmérsékletre tolódik (790 K). A felületi szén mennyisége 41,3 μmol/g-ról 71,7 μmol/g-ra nő H₂S hatására. A reakciót 673 K-en végrehajtva 1 óra reakció után 32,8 μmol/g szenet mértünk, az alacsonyabb hőmérsékletű csúcs lejjebb tolódott (405 K), míg a magasabb hőmérsékletű csúcs jelentősen kiszélesedett.



24. ábra TPR 1 óra CO₂+H₂ reakció után (T=473 K) és 22 ppm H₂S jelenlétében 473 K-en Rh/TiO₂-katalizátoron

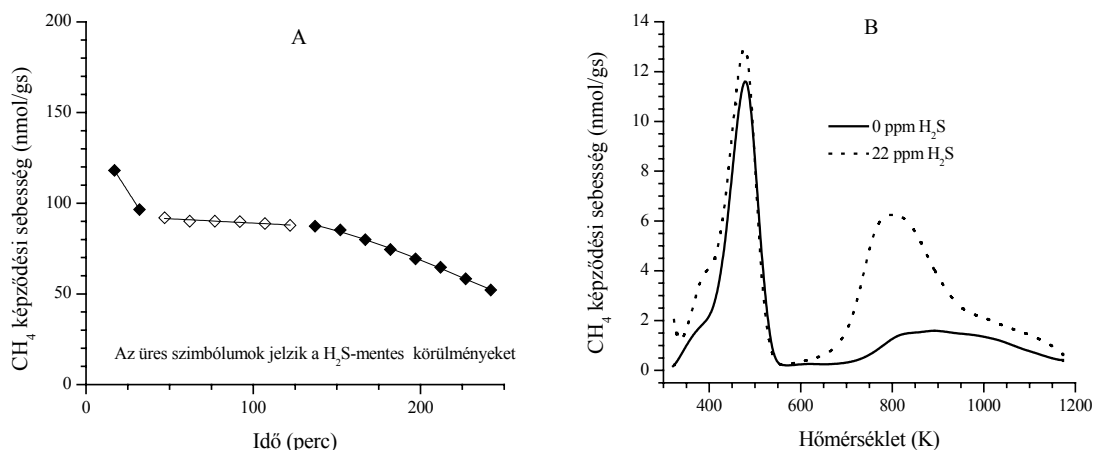
A $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ reakciót Rh/SiO_2 katalizátoron 548 K-en tanulmányoztuk. A Rh/SiO_2 katalizátor 673 K-en végzett redukciója után állandó a CO_2 -konverzió (25/A ábra). Az ábrán szerepel a tömegspektrometriás mérés eredménye is, ami mutatja, hogy a katalizátor aktivitása 50 másodperc alatt állandó értéket ért el. 22 ppm H_2S hatására a CH_4 képződés már az első percben jelentősen lecsökken (25/B ábra), de értéke állandó.



25. ábra A CH_4 képződési sebessége és CO_2 -konverzió a $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ reakcióban ($T=548$ K) különböző hőmérsékleten redukált Rh/SiO_2 -on (A) és CH_4 -képződés 22 ppm H_2S jelenlétében (B)

Elvégezve a TiO_2 -nál leírt módon a $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ elegyben H_2S Ar-ra történő cseréjét, láthatjuk, hogy ha kezdetben 30 percig $\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2 + \text{H}_2$ elegyet vezetünk át a katalizátoron, a termékképződés jelentősen csökken, majd a H_2S -t Ar-ra váltva megmarad a 30 perc után elért érték. Ismét H_2S -re váltva 1,5 óra után a CH_4 -képződés tovább csökken (26/A ábra).

A Rh/SiO_2 -on az egy órás $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ reakcióban keletkező felületi szén TPR-jén csak egy éles, határozott csúcsot találunk 475 K-nél, a második csúcs széles és nem rendelkezik éles maximummal (26/B ábra). H_2S hatására az első csúcs helye és magassága nem változik, viszont 800 K-es csúcsmaximummal egy kevésbé reaktív szénfélésegre jellemző TPR-csúcs alakult ki. A felületi szén mennyisége megnő, ha a $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ elegy 22 ppm H_2S -t tartalmazott (9,5 $\mu\text{mol/g}$ -ról 17,1 $\mu\text{mol/g}$ -ra).



26. ábra A CH₄ képződési sebessége CO₂+H₂ reakcióban (T=548 K) H₂S-Ar váltásoknál (A) és TPR 1 óra CO₂+H₂ reakció (T=548 K) után 22 ppm H₂S jelenlétében Rh/SiO₂-on (B)

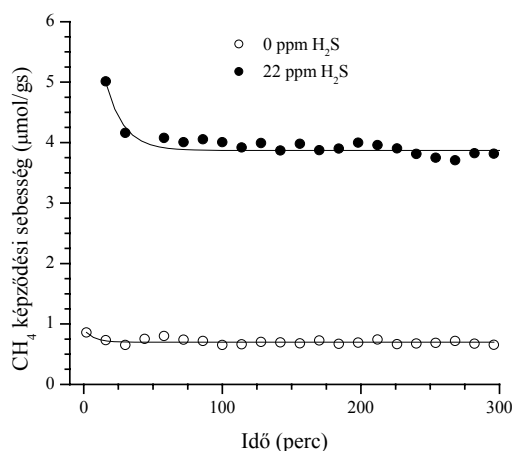
4.2.2. CO₂+H₂ reakció TiO₂ hordozós nemesfémeken

A H₂S-nek a CO₂+H₂ reakcióra gyakorolt hatását TiO₂-hordozós nemesfém-katalizátorokon is tanulmányoztuk. A reakciót 548 K-en hajtottuk végre, 0,3 g katalizátor jelenlétében. A 11. táblázatban foglaltuk össze a mérések eredményeit. A táblázat adataiból kitűnik, hogy a legaktívabb katalizátor a Ru/TiO₂, sorrendben a TiO₂-hordozós Rh, Pt, majd a Pd következik. Rh/TiO₂-on és Ru/TiO₂-on nincs CO-képződés, Pd-on és Pt-án ez a fő termék.

11. táblázat A $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ reakció ($T=548\text{ K}$) néhány jellemző adata 240 perc elteltével TiO_2 -hordozós nemesfémeken 22 ppm H_2S jelenlétében

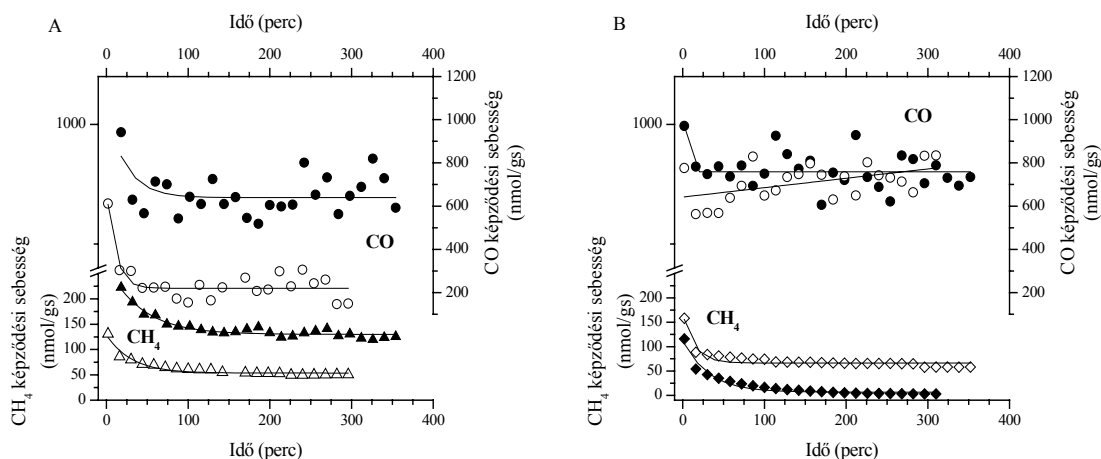
Katalizátor	H_2S -tartalom (ppm)	CO_2 -konverzió (%)	CH_4 képződési sebesség (nmol/gs)	CO képződési sebesség (nmol/gs)
Rh/ TiO_2	0	26,6	2874,5	-
	22	39,0	4214,5	-
Ru/ TiO_2	0	5,8	675,4	-
	22	37,3	3811,9	-
Pd/ TiO_2	0	2,9	49,8	305,6
	22	8,3	132,8	801,1
Pt/ TiO_2	0	7,3	65,1	688,9
	22	7,2	3,8	742,5

Ru/ TiO_2 -on már az első pertől kezdve stabilis konverziót mértünk. A $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ elegyhez 22 ppm H_2S -t adva a Ru/ TiO_2 -on sokkal nagyobb a CH_4 képződési sebessége. H_2S jelenlétében nagyobb kezdeti aktivitást találunk (27. ábra)



27. ábra A CH_4 képződési sebessége a $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ reakcióban ($T=548\text{ K}$) 22 ppm H_2S jelenlétében Ru/ TiO_2 -on

Pd/ TiO_2 -on a CO 86 %-os szelektivitással képződött, ami H_2S hozzáadásával nem változott. Kezdetben ez a katalizátor is nagy aktivitást mutat. 22 ppm H_2S hozzáadásakor mind a CO , mind a CH_4 képződési sebessége megnő (28. ábra).



28. ábra A CH_4 és a CO képződési sebessége $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ reakcióban ($T=548\text{ K}$) 22 ppm H_2S jelenlétében Pd/ TiO_2 -on (A) és Pt/ TiO_2 -on (B) (az üres szimbólumok jelölik a H_2S -mentes körülményeket)

Pt/ TiO_2 -on a CO szelektivitása kezdetben 87 %, ami állandó értéket ér el 70 perc alatt ($s=92,5\%$). 22 ppm H_2S hatására a CO szelektivitása folyamatosan nő (kezdetben $s=87\%$, 150 perc után már 99 %), a metán szelektivitása folyamatosan csökken, a konverzió alig változik (11. táblázat). A H_2S csak a CH_4 képződését mérgezi (28/B ábra).

4.2.3. A $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ reakció vizsgálata különböző hordozós Rh katalizátorokon

Az eddigi vizsgálatokból jól látszik, hogy a Rh/ TiO_2 és a Rh/ SiO_2 eltérő katalitikus sajátságokat mutat a $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ reakcióban. Az eltérés egyik oka lehet, hogy a TiO_2 redukálható oxid, a SiO_2 pedig nem. A redukálhatóság alapján választottuk további hordozóként a CeO_2 -ot, és a ZrO_2 -ot valamint az Al_2O_3 -ot és a MgO -ot. Minden katalizátort 673 K-en redukáltunk. A CO_2 -konverzió és a CH_4 képződési sebesség szerinti aktivitási sorrendjük a következő:

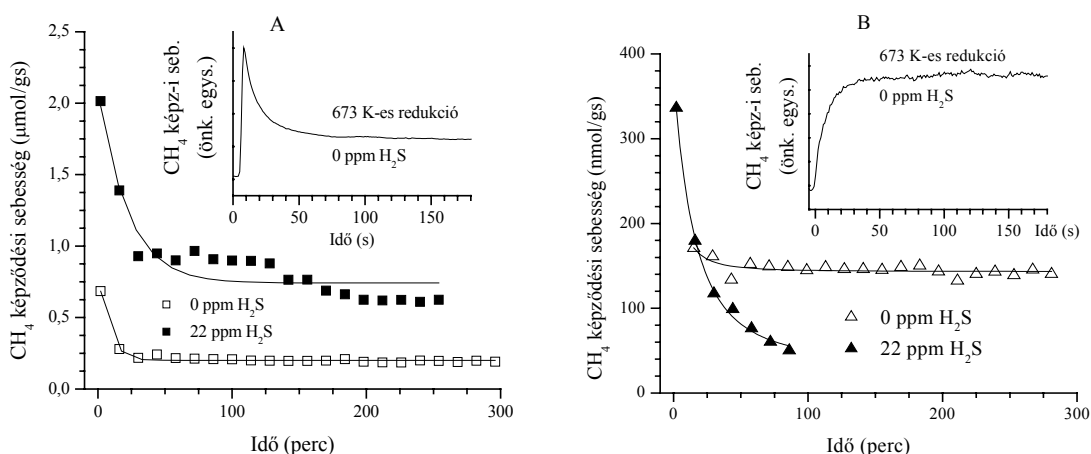
Rh/ TiO_2 > Rh/ Al_2O_3 > Rh/ SiO_2 > Rh/ CeO_2 > Rh/ ZrO_2 > Rh/ MgO (12. táblázat). A táblázatban feltüntettük a H_2S -t (22 ppm) tartalmazó gázelegy alkalmazásakor meghatározott értékeket is. CO képződését ezeken a katalizátorokon nem tapasztaltuk.

Az adatokból kitűnik, hogy a H₂S elősegíti a CO₂+H₂ reakciót Rh/CeO₂-on és a Rh/TiO₂-on, míg a többi katalizátoron mérgezi a CH₄-képződést.

12. táblázat A CO₂+H₂ reakció (T=548 K) néhány jellemző adata 240 perc elteltével hordozós Rh-katalizátorokon 22 ppm H₂S jelenlétében

Katalizátor	H ₂ S-tartalom (ppm)	CO ₂ -konverzió (%)	CH ₄ képződési sebesség (nmol/gs)
Rh/TiO ₂	0	26,6	2874,5
	22	39,0	4214,5
Rh/CeO ₂	0	1,42	199,4
	22	6,6	609,4
Rh/ZrO ₂	0	0,8	143,0
	22	-	-
Rh/SiO ₂	0	4,6	513,0
	22	2,5	129,2
Rh/Al ₂ O ₃	0	10,9	1399,4
	22	4,0	383,3
Rh/MgO	0	0,65	48,4
	22	-	-

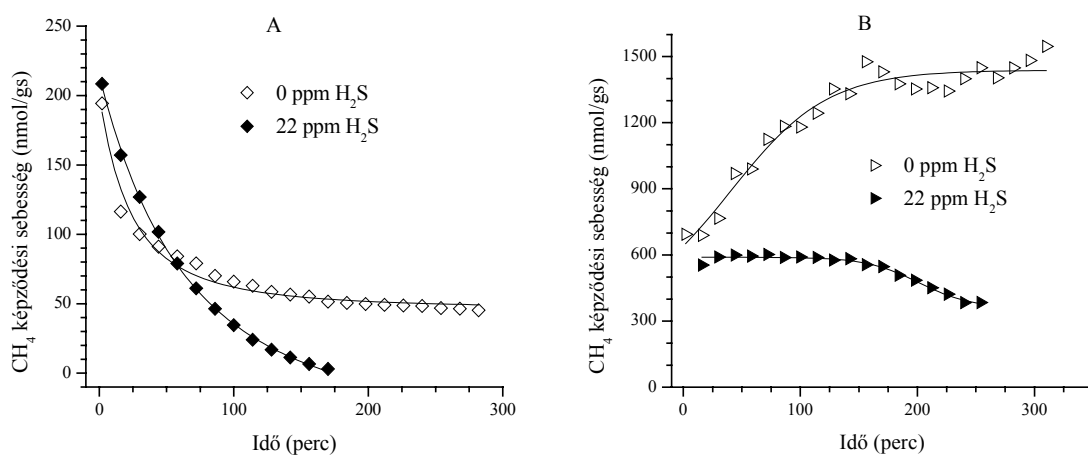
Rh/CeO₂-on, hasonlóan a Rh/TiO₂-hoz, nagy kezdeti aktivitást találunk, amelyet a tömegspektrométeres mérés is megerősít. 22 ppm H₂S hozzáadásával a CH₄-képződés már az első percben is nagyobb, ezután gyorsan csökken, de magasabb szintre áll be, mint H₂S nélkül (29/A ábra).



29. ábra A CH₄ képződési sebessége CO₂+H₂ reakcióban (T=548 K) 22 ppm H₂S jelenlétében Rh/CeO₂-on (A) és Rh/ZrO₂-on (B)

Rh/ZrO₂ katalizátor alkalmazásakor H₂S-mentes gázelegyen az aktivitás az első perctől állandó, a tömegspektrométeres mérés a Rh/SiO₂-hoz hasonló görbét mutat (29/B ábra). 22 ppm H₂S hozzáadásával a CH₄-képződés az első percben is nagyobb, mint H₂S nélkül, de ezután gyorsan csökken, és 1,5 óra elteltével meg is szűnik a termék képződés.

A Rh/MgO katalizátor állandó aktivitását 3 óra után éri el (30/A ábra). 22 ppm H₂S hozzáadásakor 1 óráig nem történik gyakorlatilag más, mint a szennyezőmentes mérésnél tapasztalt aktivitás-csökkenés, de H₂S jelenlétében a katalizátor aktivitása 3 óra alatt megszűnik.



30. ábra A CH₄ képződési sebessége CO₂+H₂ reakcióban (T=548 K) 22 ppm H₂S jelenlétében Rh/MgO-on (A) és Rh/Al₂O₃-on (B)

Rh/Al₂O₃ esetében a helyzet fordított, mint Rh/MgO-nál: a katalizátor kezdeti kis aktivitása folyamatosan nő és 2,5 óra után ér el stabilis konverziót (30/B ábra). 22 ppm H₂S hozzáadásakor a kezdeti aktivitás megnő, de 15 perc után már alacsonyabb szintre áll be, mint H₂S nélkül és érdekes módon a H₂S a katalizátor aktivitását 2,5 óra után kezdi el tovább csökkenteni.

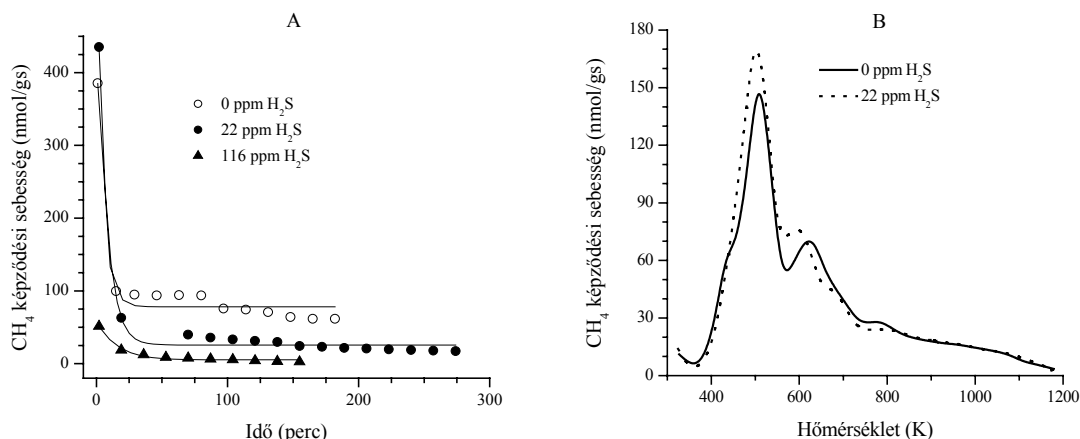
4.3. A CO+H₂ reakció vizsgálata

A reakciót CO:H₂=1:4 arányú gázkeverékkel, 0,5 g Rh/TiO₂-on (473 K) és Rh/SiO₂-on (548 K) hajtottuk végre, 40 ml/perc áramlási sebesség mellett. Termékként főként CH₄-t, C₂H₆-t, (Rh/TiO₂-on C₂H₄-t is), C₃H₈-t és C₄H₁₀-t kaptunk, valamint CO₂-t is ki tudtunk mutatni. A reakcióban természetesen H₂O képződését is tapasztaltuk.

4.3.1. Rh/TiO₂

A CH₄ képződési sebessége az első percben kiugróan magas volt (385 nmol/gs), de ez 15 perc után lecsökkent és további kismértékű csökkenést észleltünk (31. ábra). 22 ppm H₂S hozzáadásakor a CH₄ kezdeti képződési sebessége kissé megnő (435 nmol/gs), de 15 perc elteltével már lecsökken, és 3 óra elteltével már jóval kisebb a termékképződés (62 nmol/gs H₂S nélkül és 26 nmol/gs 22 ppm H₂S-nél). Az első percben jelentős az etán-képződés: 30 nmol/gs-ot mértünk, amit a H₂S kissé megnövel. 116 ppm H₂S hatására jelentősen csökken a konverzió, az első percben csak 50 nmol/gs a CH₄-képződési sebesség, ami 2,5 óra alatt 5 nmol/gs-ra csökken (31/A ábra).

Az 1 óra CO+H₂ reakcióban keletkező felületi szén két hőmérséklet-tartományban (450-550 K és 550-700 K) reagált el a hidrogénnel. 22 ppm H₂S hatására mennyisége kissé megnőtt (189,6-ról 201,5 μmol/g-ra), az alacsonyabb hőmérsékletű csúcs (T_{max}=500 K) helyzete nem változott, a második csúcs (T_{max}=620 K) 25 K-nel lejjebb tolódott (31/B ábra).

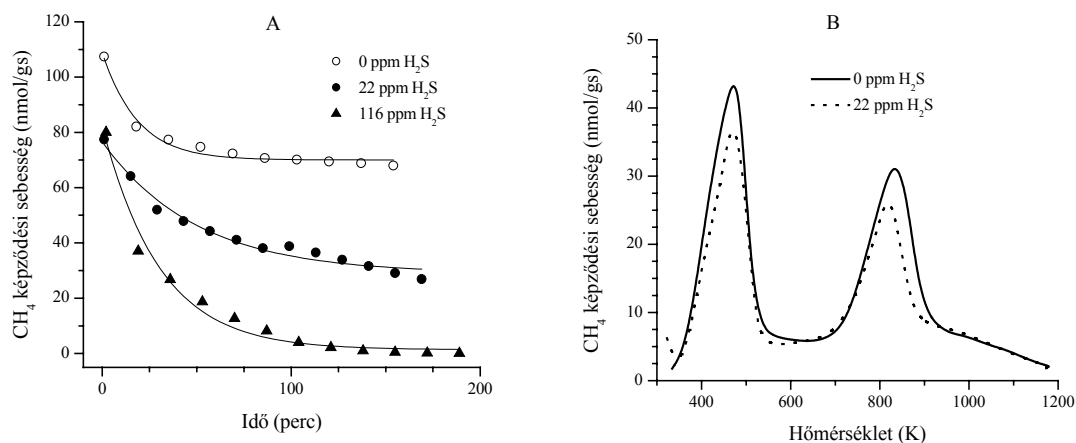


31. ábra A CH₄ képződési sebessége CO+H₂ reakcióban (T=473 K) különböző H₂S-koncentrációknál (A) és TPR 1 óra CO+H₂ reakció (T=473 K) után 22 ppm H₂S jelenlétében (B) Rh/TiO₂ katalizátoron

4.3.2. Rh/SiO₂

A reakció kezdetén, hasonlóan a Rh/TiO₂-hoz, Rh/SiO₂-on is nagyobb a CH₄ képződési sebessége (107 nmol/gs), és csak 1 óra alatt csökken le egy állandó értékre. 22 ppm H₂S hatására már az első percben kisebb volt a termékképződés, mint H₂S nélkül és a CH₄ képződési sebessége folyamatosan csökken. A H₂S-koncentráció emelésével a kezdeti konverzió nem változik, de a csökkenés sebessége jóval nagyobb 116 ppm H₂S jelenlétében (32/A ábra). Megjegyezzük, hogy az etán-képződést a H₂S jobban és gyorsabban csökkenti le, mint a metánét.

A TPR-görbéken a H₂S-mentes és a H₂S-t tartalmazó reaktáns-elegy esetében is két (400-550 K és 700-900 K) hőmérséklet-tartományban jelentkezett a CH₄-képződés maximuma. A szén mennyisége 22 ppm H₂S hatására kismértékben lecsökkent (67,9-ről 58,2 μmol/g-ra), az alacsonyabb (T_{max}=450 K) és a magasabb hőmérsékletű csúcs (T_{max}=820 K) helyzete nem változott (32/B ábra).



32. ábra A CH₄ képződési sebessége CO+H₂ reakcióban (T=473 K) különböző H₂S-koncentrációknál (A) és TPR 1 óra CO+H₂ reakció (T=473 K) után 22 ppm H₂S jelenlétében (B) Rh/SiO₂ katalizátoron

13. táblázat A CO+H₂ reakció jellemző adatai Rh/TiO₂-on és Rh/SiO₂-on H₂S jelenlétében

Katalizátor	H ₂ S-tartalom (ppm)	CH ₄ -képződés (nmol/g·s)		C ₂ H ₆ -képződés (nmol/g·s)		C _s (μmol/g)
		15 perc	120 perc	15 perc	120 perc	
Rh/TiO ₂	0	385	71	30	0,71	189,6
	22	435	30	69	1,28	201,5
	116	50	3,1	n.a.	n.a.	n.a.
Rh/SiO ₂	0	107	70	14,1	13	67,9
	22	77	34	7,9	3,4	58,2
	116	80	2,8	n.a.	n.a.	n.a.

A 13. táblázatban összefoglaltuk a két katalizátoron a CO+H₂ reakcióban kapott eredményeket. Jól látható, hogy a CO+H₂ reakcióban is a Rh/TiO₂ aktívabb, mint a Rh/SiO₂, és a felületi szén mennyisége kisebb Rh/SiO₂-on. A H₂S mindkét katalizátoron mérgezi a CO hidrogéneződését.

4.4. A $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ reakció vizsgálata

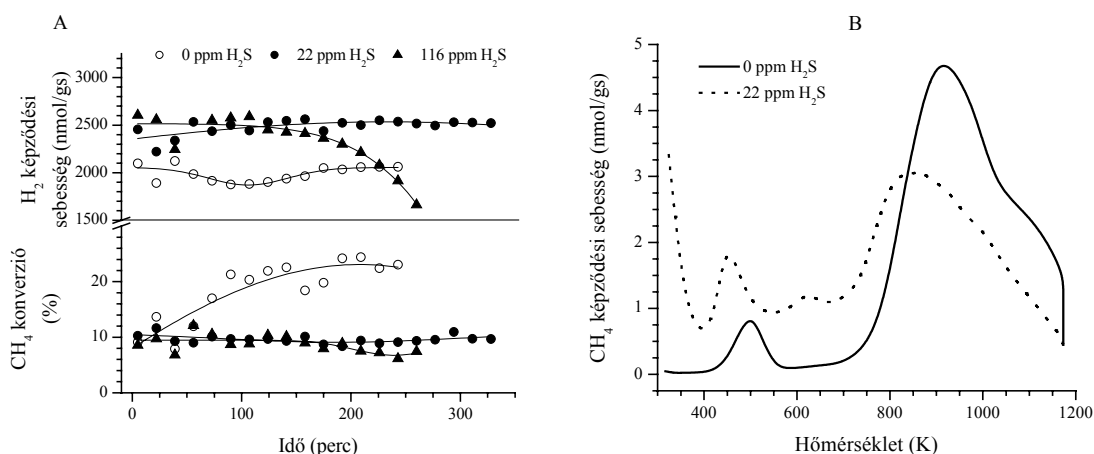
A $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ reakciót 1:1 arányú reaktáns-összetétellel, 0,5 g Rh/TiO₂-on ill. Rh/SiO₂-on hajtottuk végre, 773 K-en, 30 ml/perc áramlási sebesség mellett. A $\text{CH}_4 + \text{Ar}$ gázkeveréket megfelelő hőmérsékleten ($T=323$ K) tartott vízoszlopon buborékoltattuk át, ezután további Ar-t kevertünk hozzá, amelyet H₂S-tartalmú Ar-ra lehetett cserélni. Termékként H₂-t, CO-ot, CO₂-ot, nyomokban C₂H₆-t kaptunk.

4.4.1. Rh/TiO₂

A Rh/TiO₂ katalizátoron a $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ reakcióban nagy mennyiségű H₂-t kaptunk, a CO és a CO₂ képződési sebessége a H₂ képződési sebességéhez képest a reakció sztöchiometriájából következően egy nagyságrenddel kisebb volt (14. táblázat). Állandó konverziót 90 perc elteltével értünk el (33/A ábra). 22 ppm H₂S hozzáadásakor a H₂-képződés nagyobb volt, mint H₂S nélkül. Tovább növelve a H₂S koncentrációt a H₂-képződés 3 óráig ugyanúgy viselkedik, mint 22 ppm-nél, de ezután a H₂ képződési sebessége meredeken csökkenni kezd. Ezzel párhuzamosan a CH₄-konverzió sokkal kisebb H₂S jelenlétében, de értéke kevésbé függ a H₂S-tartalomtól (14. táblázat).

14. táblázat A $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ reakció ($T=773$ K) néhány jellemző adata Rh/TiO₂-on 260 perc után

H ₂ S-tartalom (ppm)	Képződési sebességek (nmol/gs)			CO ₂ /CO arány	CH ₄ konverzió (%)
	CO	CO ₂	H ₂		
0	268,5	450,6	2385,8	1,68	23,05
22	134,3	169,8	2516,2	1,26	9,12
116	54,5	105,0	1663,4	1,93	6,17



33. ábra A CH_4 konverziója és a H_2 képződési sebessége CH_4+H_2O reakcióban ($T=773$ K) különböző H_2S -koncentrációknál (A) és TPR 1 óra $CO+H_2$ reakció ($T=773$ K) után 22 ppm H_2S jelenlétében (B) Rh/ TiO_2 katalizátoron

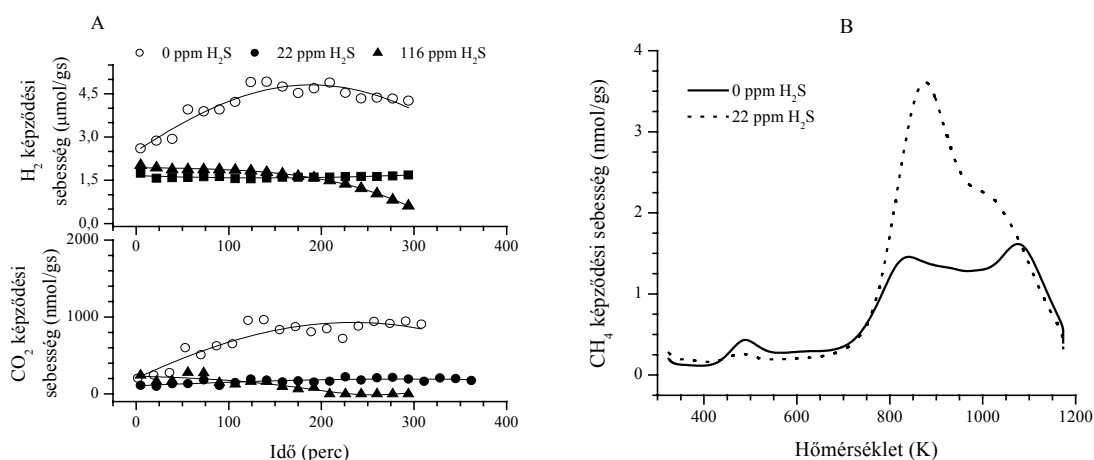
1 óra CH_4+H_2O reakció után keletkező felületi szén két hőmérséklettartományban (400-600 K és 700-1100 K) reagált el a hidrogénnel. 22 ppm H_2S hatására mennyisége gyakorlatilag nem változott (8,8 ill. 8,7 $\mu\text{mol/g}$), azonban a TPR kezdetén nem nulláról indul a CH_4 -képződés, ami jelzi, hogy amikor H_2S volt jelen a reagáló gázkeverékben, egy nagyon aktív szénforma képződött a felületen. Az alacsonyabb hőmérsékletű csúcs ($T_{\text{max}}=500$ K) lejjebb tolódott (455 K); hasonló eltolódás észlelhető a második csúcsnál is: $T_{\text{max}}=920$ K-ről 850 K-re változik (33/B ábra).

4.4.2. Rh/ SiO_2

A reakcióban Rh/ SiO_2 katalizátoron is nagy mennyiségű H_2 -t kaptunk termékként, a CO és a CO_2 képződési sebessége ehhez képest jóval kisebb (15. táblázat). A katalizátor állandó aktivitását 90 perc elteltével érte el, ami jól látszik a CO_2 - és H_2 -képződésből (34/A ábra). 22 ppm H_2S hozzáadásakor a termékképződés jelentősen csökkent. Tovább növelve a H_2S koncentrációt a H_2 -képződés 2,5 óráig ugyanúgy viselkedik, mint 22 ppm-nél, de ezután meredeken csökkenni kezd, amit párhuzamosan követ a CO_2 -képződés is, de 210 perc elteltével CO_2 már nem mutatható ki.

15. táblázat A $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ reakció ($T=773\text{ K}$) néhány jellemző adata Rh/SiO₂-on 260 perc után

H ₂ S-tartalom (ppm)	Képződési sebességek (nmol/gs)			CO ₂ /CO arány	CH ₄ konverzió (%)
	CO	CO ₂	H ₂		
0	545,2	941,6	4367,4	7,73	31,6
22	221,1	208,1	1628,8	0,94	9,5
116	221,5	0	1034,8	0	3,2



34. ábra A CO₂ és a H₂ képződési sebessége $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ reakcióban ($T=773\text{ K}$) különböző H₂S-koncentrációknál (A) és TPR 1 óra CO+H₂ reakció ($T=773\text{ K}$) után 22 ppm H₂S jelenlétében (B) Rh/SiO₂ katalizátoron

A reakció után keletkező felületi szén két hőmérséklettartományban (400-600 K és 700-1100 K) jelentkezett a TPR-en, azonban a második tartományban két csúcs található (830 K és 1075 K-nél). 22 ppm H₂S hozzáadásakor a szén mennyisége kissé megnő (4,3 $\mu\text{mol/g}$ -ról 6,1 $\mu\text{mol/g}$ -ra). Az alacsonyabb hőmérsékletű csúcs ($T_{\text{max}}=490\text{ K}$) 10 K-nel lejjebb tolódott, a második csúcs kettőssége megmaradt: a 830 K-es csúcs 875 K-re változott, és a legmagasabb hőmérsékletű csúcs vállként van jelen (34/B ábra).

4.5. Az elemi lépések vizsgálata

4.5.1. CH₄ impulzusok

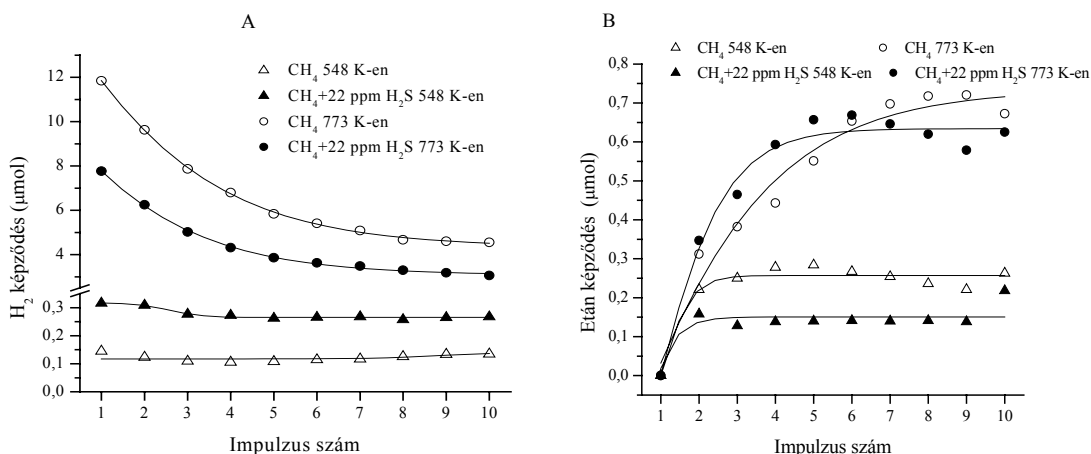
A Rh/TiO₂ és a Rh/SiO₂ katalizátorokat ebben a vizsgálatssorozatban is 673 K-en redukáltuk, majd 548 K-en ill. 773 K-en 10 db 1 ml-es CH₄-impulzust (41,6 μmol) adagoltunk a felületre. Meghatároztuk az impulzusok összetételének változását a kölcsönhatás során, majd a CH₄ bontása után szobahőmérsékletről indulva TPR-t hajtottunk végre oly módon, hogy H₂-impulzusokat adtunk a reaktorra, miközben a 10 K/perc fűtési sebességgel emeltük a hőmérsékletét. Az alkalmazott módszer alkalmas volt a CH₄ bomlásakor keletkező termékek, valamint a felületen maradt szén reaktivitásának meghatározására.

A CH₄ bomlásakor termékként nagy mennyiségű H₂-t kapunk, valamint CO-t, CO₂-ot, C₂H₆-ot és természetesen felületi széntartalmú lerakódást. A termékképződés jelentősen függött az alkalmazott katalizátortól és hőmérséklettől.

4.5.1.1. Rh/TiO₂

Az alacsonyabb vizsgálati hőmérsékleten (548 K) H₂S hozzáadásával a H₂ képződés megnőtt (35/A ábra). Ezen a hőmérsékleten nem tapasztaltunk CO keletkezését. Etán képződése az első impulzusban nem mutatható ki, a 3. impulzustól mennyisége nem változik. H₂S hozzáadásával a C₂H₆ képződése lecsökken, de az aktivitás itt is állandó marad a 3. impulzustól (35/B ábra).

A reaktor hőmérsékletét 773 K-re növelve a keletkező H₂ mennyisége jelentősen megnő, viszont a friss katalizátor jóval aktívabb, mint 8 impulzus CH₄ után. H₂S hatására a H₂ képződés kisebb lesz (35/A ábra). A CO görbéje is hasonló lefutást mutat, viszont a H₂S az 5. impulzus után teljesen megszünteti a CO képződést. A H₂S ezen a hőmérsékleten a CH₃-csoportok kapcsolódását, azaz az etán képződést nem befolyásolja (35/B ábra). Csak H₂S nélkül az 1. impulzusban kaptunk CO₂-ot (708 nmol).



35. ábra H₂ (A) és C₂H₆ (B) képződés CH₄ és CH₄+H₂S impulzusok során Rh/TiO₂-on különböző hőmérsékleteken

16. táblázat Termékképződés CH₄ és CH₄+H₂S impulzusok során Rh/TiO₂-on különböző hőmérsékleteken

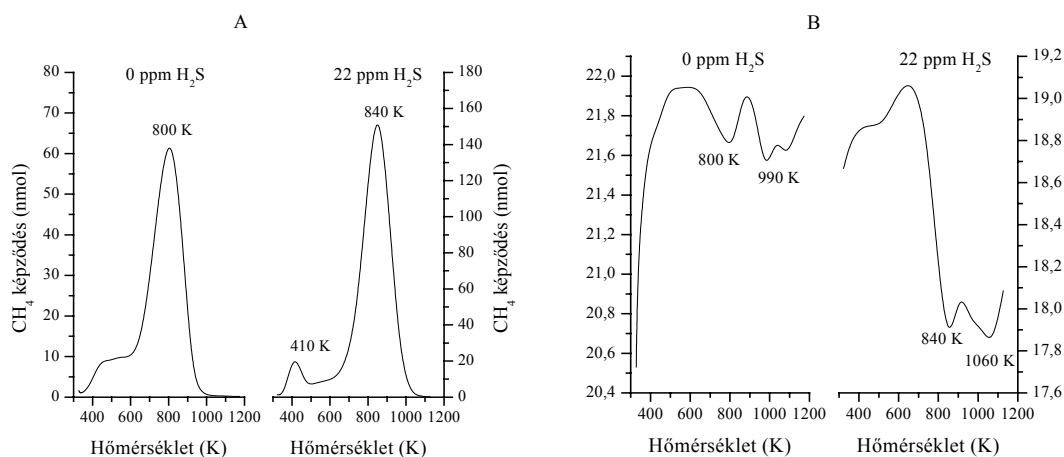
Rh/TiO ₂	H ₂ S nélkül			22 ppm H ₂ S jelenlétében		
	H ₂	CO	Etán	H ₂	CO	Etán
	nmol			nmol		
548 K	1215,4		2,3	2759,8		1,3
773 K	66320,2	11809,6	5,2	43866,7	2819,2	5,2

A 16. táblázatban összefoglalt eredményekből kitűnik, hogy a Rh/TiO₂-on a H₂-képződést jól láthatóan a hőmérséklettől függően befolyásolja a H₂S. Magas hőmérsékleten CO annak ellenére képződik, hogy nincs jelen a rendszerben O₂ vagy H₂O. A TPR során kapott, a reakció során képződött felületi szénnel azonosítható metán mennyisége pont ellentétesen változik a H₂ mennyiségével: 548 K-en H₂S hatására a felületi szén mennyisége csökken, míg a H₂-é nő; 773 K-en a hatás pont ellentétes.

Az 548 K-en ráadott 10x1 ml CH₄ impulzus után kétféle szenet kaptunk a TPR során: a reaktívabb szén 430 K-es, a kevésbé reaktív 620 K-es csúcsmaximummal redukálható. Már az első H₂ impulzus ráadásakor jelentős a CH₄-képződés 325 K körül. A H₂S mindkét szén csúcshőmérsékletét alacsonyabbra tolja: 415 K-re, ill. 595 K-re,

miközben a mennyisége csökken. A TPR során visszajövő H_2 mennyisége a CH_4 -képződés hőmérséklet-tartományában csökkenést mutat, de meglepő módon még nagyobb csökkenés található 880 K körül. A csökkenés mértéke H_2S nélkül nagyobb.

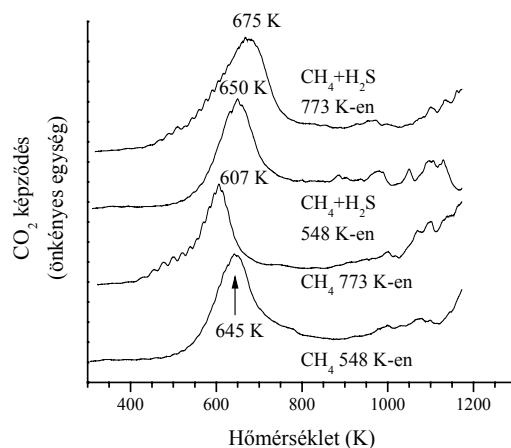
A CH_4 bontásának hőmérsékletét 773 K-re emelve a felületi szén reaktivitása jelentősen lecsökken: egy határozott maximumot kapunk (800 K), miközben a szén mennyisége alig változik. H_2S hatására megjelenik egy alacsonyabb hőmérsékletű csúcs (410 K) és a kisebb reaktivitású szén csúcsa feljebb tolódik 840 K-re (35/A ábra). A visszajövő H_2 mennyisége a TPR-maximumoknál lecsökkent, de ezen a hőmérsékleten is van H_2 -csökkenés magasabb hőmérsékleten. H_2S hatására a második H_2 csúcs magasabb hőmérsékletek felé tolódik el (35/B ábra).



35. ábra A TPR során mért CH_4 képződés (A) és a visszajövő H_2 mennyisége (B)
 CH_4 és CH_4+H_2S impulzusok ($T=773$ K) után Rh/TiO₂-on

A fenti kísérleteket Rh/TiO₂-on tömegspektrometriás analízissel is elvégezve a CH_4 impulzusok után nem TPR-t, hanem TPO-t hajtottunk végre. Ez esetben O₂-áramban fűtöttük fel a katalizátort. A 36. ábrán jól látszik, hogy a TPO során 480-780 K között keletkezik a CO₂. A TPO-n csak egy csúcsot találunk: 548 K-es impulzusoknál 645 K-nél, 773 K-eseknél 607 K-nél. H_2S hatására ezek 650 K-re, ill. 675 K-re változnak. A csúcs alatti területeket összehasonlítva megállapíthatjuk, hogy a H_2S nem befolyásolta a felületen képződött szénmennyiséget. A TPR és a TPO közötti különbségek rávilágítanak arra, hogy míg a TPR során a H_2 aktiválása, disszociációja a katalizátor

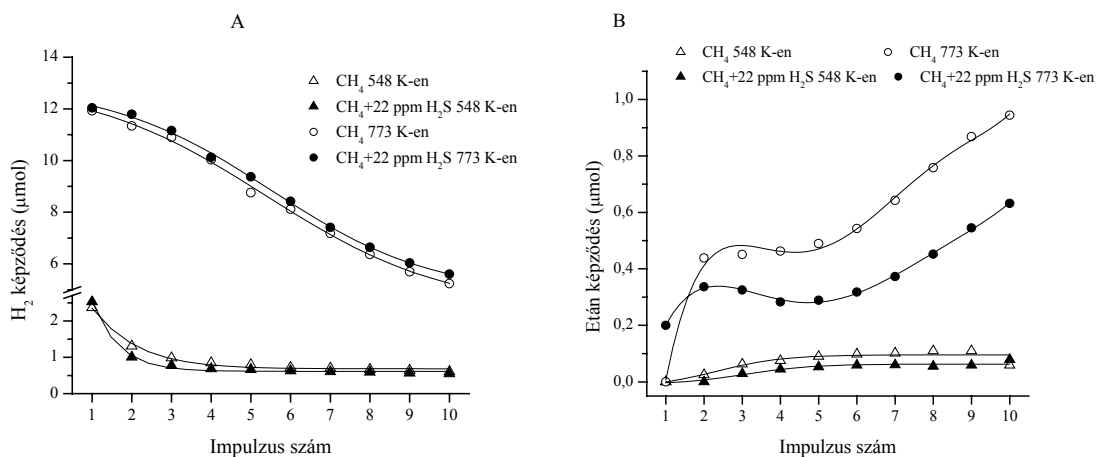
felületi szerkezetétől függ, addig az oxidáció során a felületi szén teljes egésze elreagál, függetlenül attól, hogy a katalizátor felületén milyen kölcsönhatásban vett részt.



36. ábra A TPO során mért CO_2 képződés CH_4 és $\text{CH}_4+\text{H}_2\text{S}$ impulzusok után
Rh/ TiO_2 -on 548 K, ill. 773 K-en

4.5.1.2. Rh/ SiO_2

Rh/ SiO_2 -on az impulzusok számának függvényében a H_2 -képződés 548 K-en már a 3. impulzusban stabilizálódik, míg 773 K-en a csökkenés folyamatos. A H_2S nem befolyásolja a H_2 -képződését egyik hőmérsékleten sem (37/A ábra). CO képződését csak 773 K-en, H_2S jelenlétében tapasztaltuk az első két impulzusban. Alacsonyabb hőmérsékleten az etánképződés az első impulzusban még nem mutatható ki, a 6. impulzustól képződése nem változik. H_2S hozzáadásával a C_2H_6 képződése kisebb, de a 6. impulzustól az aktivitás állandó marad. 773 K-en az első impulzusban nincs C_2H_6 , majd értéke 4. impulzusig állandó, innen folyamatosan nő. H_2S hozzáadásakor a viselkedés hasonló, de itt az 1. impulzusban is van etán (37/B ábra).



37. ábra H₂ (A) és C₂H₆ (B) képződés CH₄ és CH₄+H₂S impulzusok során Rh/SiO₂-on különböző hőmérsékleteken

17. táblázat Termékképződés CH₄ és CH₄+H₂S impulzusok során Rh/SiO₂-on különböző hőmérsékleteken

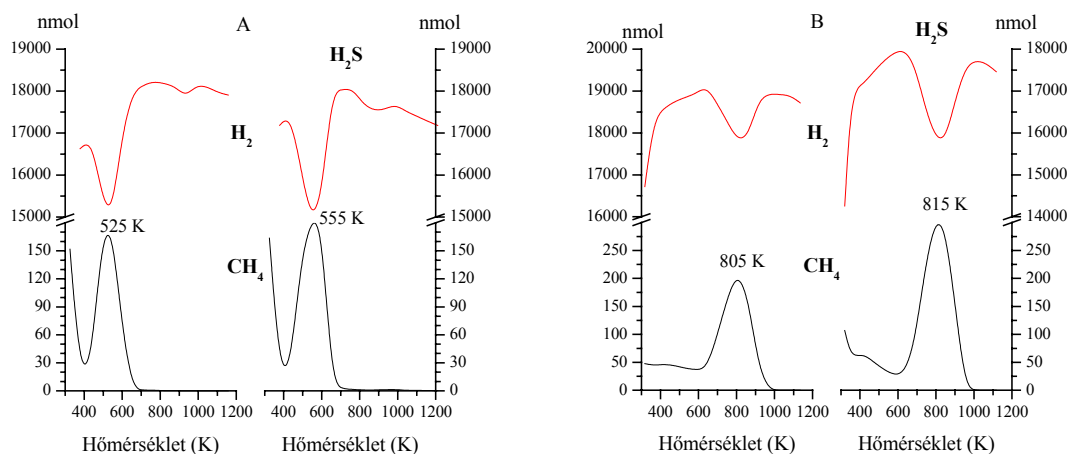
Rh/SiO ₂	H ₂ S nélkül			22 ppm H ₂ S jelenlétében		
	H ₂	CO	Etán	H ₂	CO	Etán
	nmol			nmol		
548 K	9650,6		0,7	8610		0,4
773 K	85547		5,6	88605,2	2321,9	3,8

A 17. táblázatban összefoglaltuk a Rh/SiO₂-on kapott eredményeket. A H₂-képződést alig befolyásolja a H₂S. A TPR során mért metán, azaz a reakcióban képződött felületi szén mennyisége megnő H₂S hozzáadásával.

548 K-en bontva a CH₄-t ezen a katalizátoron a TPR során csak egyféle szenet találtunk T_{max}=525 K-nél. Az első H₂ impulzus ráadásakor jelentős a CH₄-képződés, amely H₂S hatására is megmarad. A H₂S a szén csúcsát 555 K-re tolja fel, miközben mennyisége megnő. A TPR során visszajövő H₂ mennyisége a CH₄-képződés hőmérséklet-tartományában mutat csak jelentősebb csökkenést (38/A ábra).

A CH₄-impulzusok adagolásának hőmérsékletét 773 K-re változtatva a felületi szének reaktivitása lecsökken: határozott maximumot kapunk 805 K-nél, miközben a

szén mennyisége kissé megnő. H_2S hatására megjelenik a szén mennyisége még jobban nő, és kissé feljebb tolódik (815 K). A H_2 -jel csak a TPR maximumoknál csökken (38/B ábra).

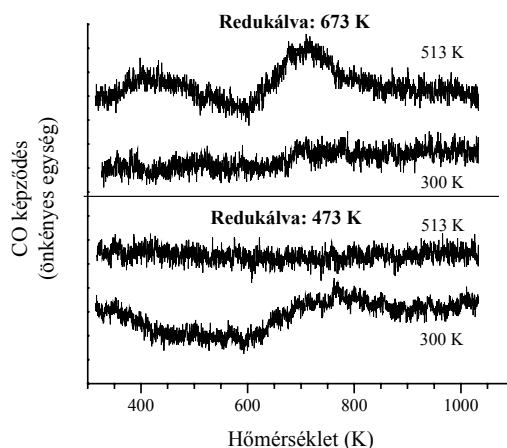


38. ábra A TPR során mért CH_4 képződés és a visszajövő H_2 mennyisége CH_4 és $\text{CH}_4+\text{H}_2\text{S}$ impulzusok 548 K-en (A) és 773 K-en (B) után Rh/ SiO_2 -on

4.5.2. CO_2 -adszorpció

A különböző hőmérsékleten redukált Rh/ TiO_2 -ra 30 percen át vízmentesített CO_2 -ot vezettünk szobahőmérsékleten, ill. 513 K-en, majd CO_2 -ban tartva a katalizátort a reaktort lehűtöttük szobahőmérsékletre. A reaktor átöblítése után TPD-t hajtottunk végre, a keletkező termékeket tömegspektrométerrel detektálva.

A CO_2 minden kísérletben 373 K-es csúcsmaximummal deszorbeálódott, jelezve, hogy igen gyengén kötődik a felülethez. A CO TPD-görbéiben viszont jelentős változásokat figyelhetünk meg. 473 K-en redukált katalizátoron 300 K-en végzett CO_2 adszorpció után egy széles és lapos maximumot figyelhetünk meg 760 K-nél. Az adszorpció hőmérsékletét 513 K-re emelve nem kapunk CO-ot. 673 K-en redukált katalizátoron 300 K-en végrehajtott CO_2 adszorpció ugyancsak nem észleltünk CO-ot. Megemelve az adszorpció hőmérsékletét 513 K-re, 715 K-nél a TPD görbén CO képződését láthatjuk (39. ábra).



39. ábra CO képződés különböző hőmérsékleteken végrehajtott CO₂-adszorpció után végzett TPD-ben különböző hőmérsékleteken redukált Rh/TiO₂-on

4.5.3. CO-adszorpció

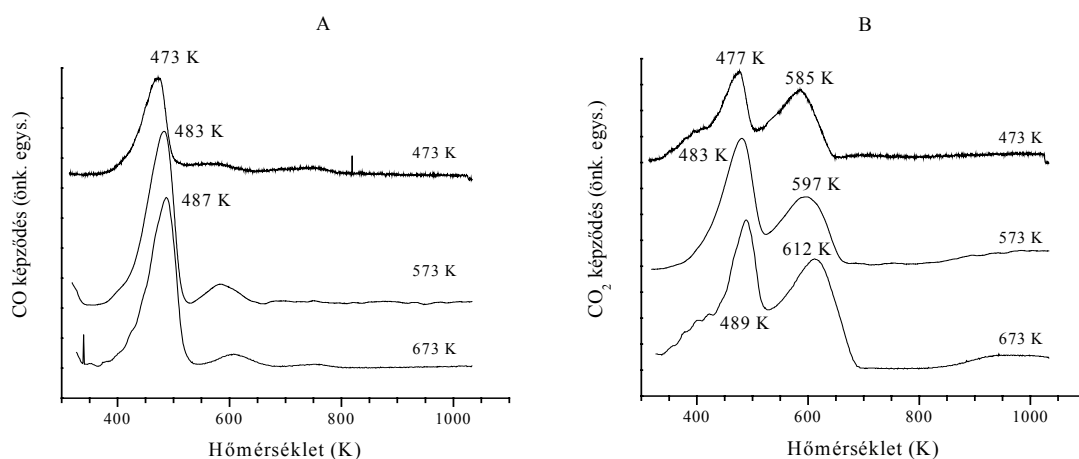
A különböző hőmérsékleten redukált Rh/TiO₂-ra 30 percen át tiszta CO-ot adszorbeáltattunk áramló rendszerben 373 K-en. A reaktor átöblítése után 323 K-ről indulva TPD-t hajtottunk végre, a keletkező termékeket tömegspektrométerrel detektáltuk.

A kísérletek során CO-ot és CO₂-ot kaptunk. A CO egy csúcsban (400-550 K), a CO₂ két csúcsban (400-530 K, ill. 530 K-700 K) deszorbeálódott. A 18. táblázatban tüntettük fel a kísérletekben kapott csúcsok relatív területeit és a csúcsmaximumok helyét. A 673 K-en redukált minta CO csúcsát tekintettük egységnek. A kapott CO mennyisége csaknem fele a 473 K-es redukciónál, míg 573 K-es redukció ezt nem befolyásolja. A TPD során kimutatott CO₂ mennyisége csökken a redukció hőmérsékletének csökkentésével.

18. táblázat 373 K-es CO adszorpció után végrehajtott TPD során kapott termékek relatív területe (CO 673 K = 1) különböző hőmérsékleteken redukált TiO₂-on

	Redukció hőmérséklete					
	473 K		573 K		673 K	
	Relatív terület	Hőmérséklet (K)	Relatív terület	Hőmérséklet (K)	Relatív terület	Hőmérséklet (K)
CO	0,51	473	1,08	483	1	487
CO ₂	0,40	477	0,71	483	1,03	489
	0,60	585	0,60	597	1,27	612

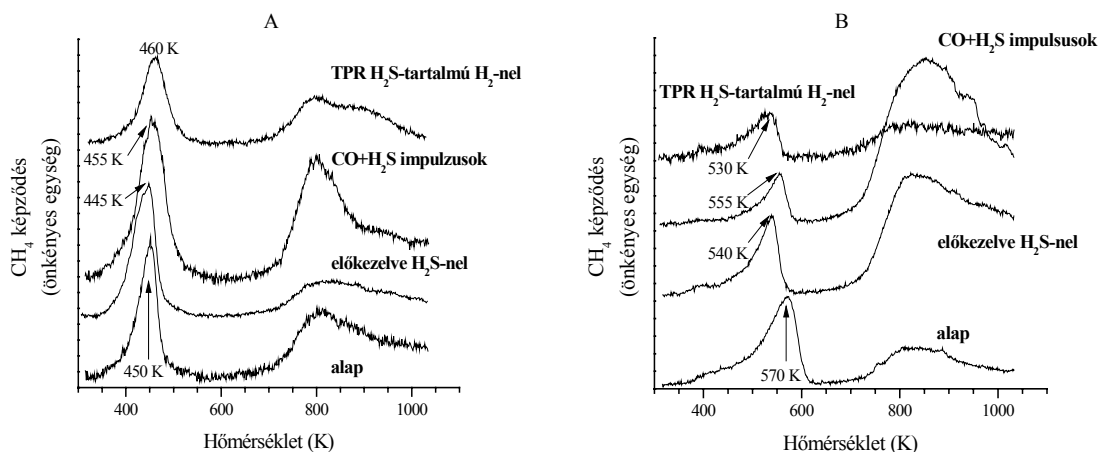
A CO csúcsmaximumainak hőmérséklete megegyezik az első CO₂-csúcs hőmérsékletével. A redukció hőmérsékletét emelve a TPD-csúcsok maximumai magasabb hőmérsékletek felé tolódnak (40/A és B ábra).



40. ábra CO adszorpció után végrehajtott TPD során kapott CO (A) és CO₂ (B) különböző hőmérsékleteken redukált Rh/TiO₂-on

4.5.4. A CO diszproporcionálódása

A 673 K-en redukált Rh/TiO₂-ra ill. Rh/SiO₂-ra 10x1 ml CO impulzust adtunk 548 K-en. Ezután szobahőmérsékletre hűtöttük a reaktort és TPR-t hajtottunk végre. A H₂S hatását többféleképp vizsgáltuk: a katalizátort előkezeltük 548 K-en 110 ppm H₂S-t tartalmazó Ar-nal, a CO-ba kevertünk 22 ppm H₂S-t, valamint a TPR-t 22 ppm H₂S-tartalmú H₂-nel hajtottuk végre.



41. ábra 10x1 ml CO impulzus után végrehajtott TPR során kapott CH₄ különböző H₂S-es kezeléseknél Rh/TiO₂-on (A) és Rh/SiO₂-on (B)

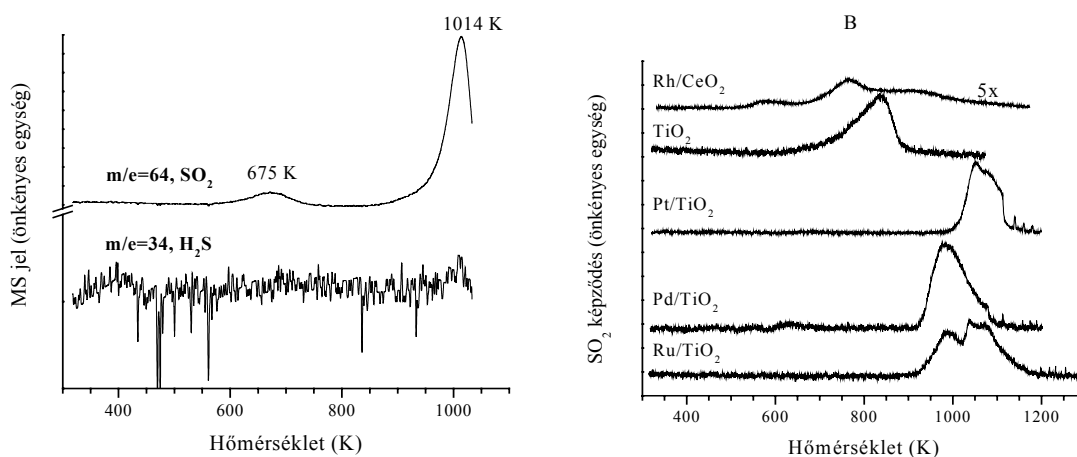
A CO impulzusok után végrehajtott TPR-ben Rh/TiO₂-on 350-500 K között és 700 K fölött, Rh/SiO₂-on 450-650 K között és 750 K fölött kaptunk két CH₄-csúcsot. Rh/TiO₂-on az első csúcs nagyságát és helyét nem befolyásolta a H₂S-es kezelés. A H₂S-es TPR során a csúcs helyzete nem változott, de nagysága csökkent; a második csúcs a CO-dal együtt adagolt H₂S esetében megnőtt (41/A ábra).

Rh/SiO₂-on az első csúcs az alacsonyabb hőmérsékletek felé tolódik, a H₂S bármilyen formában való jelenlétekor a CH₄ mennyisége pedig lecsökken. A második csúcs nagysága jelentősen megnövekszik H₂S hatására (41/B ábra).

4.5.5. H₂S adszorpció

A 673 K-en redukált TiO₂ hordozós nemesfém-katalizátorokon 373 K-en adszorbeáltattunk H₂S-t. Ezután TPD-t hajtottunk végre, a keletkező termékeket tömegspektrométerrel detektáltuk. Referenciaként a redukált TiO₂-ot is megvizsgáltuk. Ebben a kísérletsorozatban az információt hordozó tömegszámok a 34-es (H₂S) és a 64-es (SO₂) voltak. Annak ellenére, hogy H₂S-t adszorbeáltattunk a katalizátorokra, a TPD során a 34-es tömegszám változását nem tapasztaltuk. Kéntartalmú termékként kizárólag SO₂-t észleltünk. Rh/TiO₂-on a 34-es tömegszám változásában gyakorlatilag

csak a zaj látható (42/A ábra), a SO₂ TPD-jén két csúcs látható, egyik 675 K-nél és egy jóval nagyobb 1014 K-nél. A TiO₂-hordozós nemesfémeken is csak SO₂-csúcsot találunk 1000 K felett (42/B ábra). A tiszta TiO₂-ról is csak SO₂ deszorbeálódik, de jóval alacsonyabb hőmérsékleten. Megvizsgálva a Rh/CeO₂-on is a H₂S-adszorpciót, szintén SO₂-képződést észleltünk (42/B ábra), de jóval kisebb mennyiségben és alacsonyabb csúcshőmérséklettel, mint a TiO₂-hordozós katalizátorok esetében.



42. ábra 373 K-en végrehajtott H₂S adszorpció utáni TPD Rh/TiO₂-on (A) és TiO₂-hordozós nemesfémeken (B)

5. A kísérleti eredmények értékelése

5.1. $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ reakció

A vizsgálatainkban minden katalizátoron a CO_2 konverziója nagyobb volt, mint a metáné. Ezen túl a CO/H_2 arány is eltért az elméletileg adódó 1-től. Ennek oka az, hogy a másodlagos reakciók is befolyásolják a termékösszetételt. Tehát a CO ill. a CO_2 hidrogénezése vagy a $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ reakció is számottevő mértékben lejátszódik. Mindig van a felületen CO és H_2 (a $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ reakció terméke), amelyek tovább reagálhatnak egymással vagy a reaktánsokkal. Jól jelzi ezeket a másodlagos reakciókat, hogy mindig kaptunk vizet is termékként. Cant és munkatársai [70] Al_2O_3 -hordozós Rh-ot és Ni-t hasonlítottak össze $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ reakcióban. Azt találták, hogy a CO képződése nagyobb, mint a H_2 -é. Ezt azzal magyarázták, hogy lejátszódik a $\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ (RWGS) reakció. A reakció kinetikai vizsgálatából arra következtettek, hogy a felületi szén eltávolítása a kulcs lépés. CH_4 ráadásával a Rh azonnal H_2 -t ad, míg a Ni lassan veszi föl a metánt és kis mennyiségű CO fejlődik. A felületi szén reakciója sebességmeghatározóvá válhat Ni-en, ami a katalizátor mérgeződését okozhatja, míg a Rh stabilis marad, köszönhetően annak, hogy felületéről gyorsan eltávozik a szén.

5.1.1. A hordozós Rh katalizátorok összehasonlítása

A Rh/ TiO_2 és Rh/ SiO_2 közötti aktivitás-különbség jól szemléltethető azzal, hogy ha azonos körülmények között vizsgáljuk a $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ reakciót (80 ml/p, 0,3 g katalizátor). ekkor Rh/ TiO_2 -on az egyensúlyi konverzióhoz közeli értékeket kapunk, ami miatt megemeltük az áramlási sebességet 300 ml/percre Rh/ TiO_2 esetében. Ezt azzal magyarázzuk, hogy a TiO_2 -hordozó redukciójával kialakuló katalizátoron a jelenlévő O-üreshelyek és a kialakuló TiO_x -csoportok elősegítik a CO_2 és a CH_4 átalakulását, tehát a TiO_2 hordozó részt vesz a reakcióban, míg a SiO_2 az egyik leginertebb hordozóként ismert. Ugyanerre az eredményre jutott Bradford és Vannice [71] különböző fémeket alkalmazva TiO_2 és SiO_2 hordozón. 773 K-en a Rh/ TiO_2 katalizátoron a CO TOF-ja két nagyságrenddel nagyobb, mint Rh/ SiO_2 -án, annak ellenére, hogy a Rh-tartalom

tízszereése a Rh/SiO₂-ban. Elképzelhető továbbá, hogy a két hordozó elektromos sajátságaiban meglévő különbség is részben magyarázatot adhat a tapasztalt nagy aktivitásbeli eltérésre. A kapott eltérések magyarázatakor figyelembe kell vennünk a katalízis elektronelméletét is, melyet több szerző is javasol a TiO₂ és más inertebb hordozó, pl. SiO₂ közötti különbségek magyarázatára [58, 59]. Solymosi és Szabó [58] korábban kimutatta, hogy a TiO₂ félvezető sajátsága nagymértékben befolyásolja a rávitt fémen lejátszódó reakció sebességét. Míg a TiO₂ képes elektronokat átadni a hordozott fémnek, ezt SiO₂ alkalmazáskor nem tapasztalhatjuk. A fémen megnövekedett elektronsűrűség elősegítheti a CO és a CO₂ hidrogénezését [63].

A katalizátorokat különböző hőmérsékleteken redukálva változtathatjuk a reakció számára hozzáférhető fématomok arányát (diszperzitás), a szemcseméretet, ill. Rh/TiO₂ esetében a felületi O-üreshelyek számát. Minél nagyobb a diszperzitás, annál kisebb a szemcseméret. Rh/TiO₂ esetében a konverzió-értékek nem térnek el jelentősen, azonban a specifikus sebesség-értékek (TOF) a redukció hőmérsékletét emelésével nőnek. A CO/H₂ arány ezzel ellentétesen viselkedik. Ezt a két adatot összevetve kitűnik, hogy a nagyobb hőmérsékletű redukció a H₂ képződésének kedvez: a H₂ TOF-je jobban nő, mint a CO-é, így a CO/H₂ arány csökken. A CO és a H₂ aktiválási energiája is a 673 K-es redukciónál a legkisebb.

Összehasonlítva a Rh/TiO₂-ot és a Rh/SiO₂-ot, jól látszik, hogy a Rh/SiO₂ kevésbé aktív a CO₂+CH₄ reakcióban és jelentősen dezaktiválódik. Ezen a katalizátoron az 573 K-es redukció tűnik ki: itt a legkisebb a konverzió, a TOF-ok kiugróan alacsonyak. A CO/H₂ arány is eltér, de meglepő módon a CO aktiválási energiája gyakorlatilag megegyezik a másik két redukciós hőmérsékletnél mértekkel, de a H₂-é kisebb a másik kettőnél. Verykios és munkatársai [72] hordozós Rh-katalizátorokat hasonlítottak össze, és ők is aktívabbnak találták a TiO₂-ot a Rh/SiO₂-nál. A katalizátor fémtartalmának változtatásával különböző szemcseméretű Rh-ot hoztak létre a hordozón. Rh/TiO₂-on a szemcseméret növelésével nagymértékben csökkent az aktivitás, míg Rh/SiO₂-ot nem befolyásolta a fém méretének változtatása. Rh/TiO₂-on ennek az ellenkezőjét kaptuk, de esetünkben nem a fémtartalom változtatásával értük el a részecskeméret csökkentését. Rh/SiO₂ esetében a kapott eredményeink összhangban vannak Verykios és munkatársainak eredményeivel [72].

Összehasonlítva a különböző Rh-katalizátorokat, megállapíthatjuk, hogy a katalizátorok aktivitása a $\text{TiO}_2 > \text{SiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{ZrO}_2 > \text{CeO}_2$ sorrendben csökken. Erdőhelyi és munkatársai [17] korábban $\text{MgO} > \text{TiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2$ sorrendet állapítottak meg a $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ reakcióban Rh katalizátorok összehasonlításával. Ugyanezt a kísérletet elvégezve Zhang és munkatársai [18] $\text{ZrO}_2 > \text{TiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 \sim \text{SiO}_2 > \text{MgO}$ aktivitási sorrendhez jutottak.

5.1.2. TiO_2 hordozós nemesfémek

A TiO_2 hordozóra felvitt nemesfémek aktív és a vizsgált időtartományban stabilis katalizátorai a $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ reakciónak. Ha a konverzió-értékeket tekintjük, a legaktívabb a Rh, majd sorrendben követi a Ru, Pd és a Pt. Ha a diszperzítástartadatok ismeretében a TOF-okat vetjük össze, akkor ez a sorrend megváltozik: $\text{Ru} > \text{Pt} > \text{Rh} > \text{Pd}$. A sorrend megfordulásának oka az, hogy a Ru kis diszperzitása ellenére (5 %) igen aktív katalizátor. Bradford és Vannice [71] 723 K-en a TiO_2 -hordozós nemesfémeken szintén kétféle sorrendet kapott: ha a CH_4 konverzióját nézzük, a TiO_2 -hordozós katalizátorok aktivitása a $\text{Ru} > \text{Rh} > \text{Pd}$ irányban csökken, míg a TOF-okat nézve a $\text{Rh} > \text{Ru} > \text{Pd} > \text{Pt}$ sorrend állítható fel. Megjegyezzük, hogy ugyan a reakcióhőmérséklet azonos volt az általunk alkalmazottal (773 K), de a katalizátorok fémtartalma 0,5 % körül volt. MgO -hordozós fémeken Rostrup-Nielsen [73] a TOF-ok alapján $\text{Ru} > \text{Rh} > \text{Pt} > \text{Pd}$ sorrendet állapított meg. Ezekből, valamint a saját eredményeinkből is levonható az a következtetés, hogy a Rh és a Ru igen aktív katalizátorai a $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ reakciónak.

22 ppm H_2S hatására a konverzió-értékek meredeken esnek, kivéve a Ru-ot, ahol a csökkenés mértéke sokkal kisebb. Ezt azzal magyarázhatjuk, hogy a Ru reaktív felülete sokkal kisebb a többi fémhez viszonyítva, így a H_2S , feltételezve az egyenletes felületi eloszlást, kevésbé mérgezi a Ru-ot. Ezzel párhuzamosan a CO/H_2 arány növekedésnek indul, de az előzővel összhangban a Ru-on ez a lassúbb. Megnövelve a H_2S -tartalmat a konverziók fémtől függetlenül drasztikusan esnek, a CO/H_2 aránynál a Pt ugrik ki a fémek közül. A megnövelt H_2S -tartalom megnövekedett kénborítottságot eredményez a fémeken. A Pt valószínűleg azért mérgeződik le kisebb H_2S -mennyiség hatására, mert ugyan a katalizátor 1 m/m % fémet tartalmaz, de ez a Pt nagy atomtömege miatt jóval

kevesebb felületi fématomot jelent. TiO_2 -hordozós nemesfémeknél a H_2S hatására bekövetkező CO/H_2 arány növekedés időbeli kezdete, a növekedés üteme nagyban függ a szennyező koncentrációjától. A növekvő CO/H_2 -arány annak tulajdonítható, hogy a TiO_2 -hordozós nemesfémeken a H_2S más mértékben mérgezi a másodlagos reakciók egyikét, esetleg valamelyik reakciót gyorsíthatja is.

A Rh/TiO_2 -ot H_2S -nel különböző hőmérsékleten előkezelve nem tapasztaltunk aktivitás-csökkenést, de a felületi szén mennyisége olyan nagyságrendben csökkent, mintha a reagensekkel adagoltuk volna be a H_2S -t. Ez jól jelzi, hogy a H_2S megkötődik a katalizátoron és csökkenti a szénkiválást. Ez jó összhangban van a Sparg-eljárásban említett H_2S -nel való előkezeléssel [30] és Forzatti és Leitti [51] munkája is utal arra, hogy a kén azáltal, hogy leblokkolja a katalizátor kiugróan aktív centrumait, csökkenti a szénkiválást.

5.1.3. SiO_2 hordozós nemesfémek

SiO_2 -hordozós nemesfém-katalizátorok közül csak a Rh és a Ru bizonyult stabilis katalizátornak, a Pd és a Pt dezaktiválódik. A CH_4 -konverziót tekintve az aktivitási sorrend ugyanaz, mint a TiO_2 -hordozós nemesfémek esetében, tehát $\text{Rh} > \text{Ru} > \text{Pd} > \text{Pt}$ sorrendben csökken, ami megegyezik Bradford és Vannice által kapott eredményekkel [71]. A CO/H_2 arány SiO_2 -hordozós fémeken stabilis érték, és kisebb, mint a TiO_2 -hordozós katalizátorokon. Ezek a megfigyelések arra utalnak, hogy a SiO_2 -hordozós katalizátorokon a másodlagos folyamatok egymáshoz képest más sebességgel játszódnak le, mint a TiO_2 -hordozós nemesfémeken. H_2S hatására a termékképződés csökken, de a TiO_2 -hordozós katalizátorokkal ellentétben a CO/H_2 arány nem változik még nagyobb H_2S koncentráció mellett sem. Ez arra enged következtetni, hogy a másodlagos folyamatok mindegyikét azonos mértékben gátolja a H_2S .

5.1.4. A használt katalizátorok jellemzése a CO_2+CH_4 reakcióban

5.1.4.1. CO adszorpció vizsgálata friss és használt katalizátoron

A friss mintán a CO/felületi Rh arány másfélszer akkora volt, mint a hidrogén adszorpcióval meghatározott érték. Az irodalomból [64] jól ismert, hogy a Rh-on a CO jórészt dikarbonil formában adszorbeálódik. Ez magyarázza a magas CO/Rh arányt. A CO_2+CH_4 reakció után kapott felületi CO mennyiség csak harmada volt a katalizátorokon a reakció előtt mért értéknek. Az adszorbeált CO mennyisége akkor is jelentősen csökkent, amikor a katalizátorokat vákuumban tartották a reakció hőmérsékletén, ill. H_2S -nel előkezelték 773 K-en. A H_2S -es és a vákuumos kezelés hasonló arányban változtatta meg a CO felületi koncentrációját. 1 óra $\text{CO}_2+\text{CH}_4+\text{H}_2\text{S}$ reakció után mérték a legkisebb CO adszorpciós értéket, csak kb. a felét annak, amikor a CO_2+CH_4 elegy nem tartalmazott H_2S -t. Ezekből az eredményekből arra következtethetünk, hogy nincs közvetlen összefüggés a CO_2+CH_4 reakció sebessége és az adszorbeált CO mennyisége között, hiszen Rh/ TiO_2 -on a CO_2+CH_4 reakció sebessége alig csökken, míg a CO adszorpciós kapacitás az eredeti érték harmadára esik. A megfigyelések arra is utalnak, hogy nem minden CO megkötésére alkalmas felületi hely aktív centruma a CO_2+CH_4 reakciónak. A CO adszorpcióban a különböző kezelések hatására bekövetkezett változások ugyanazok voltak Rh/ TiO_2 -on és Rh/ SiO_2 -on is. Ez arra utal, hogy az aktív helyek száma nem különbözik ezen a két katalizátoron. A H_2S hatására bekövetkező reakciósebesség-csökkenés és a CO adszorpciós értékek összevetéséből arra következtethetünk, hogy a H_2S több aktív centrumot blokkol le, mint a CO.

5.1.4.2. A felületi szén vizsgálata TiO_2 hordozós nemesfémeken

A négy katalizátoron kis mennyiségű szén rakódott le, mely két hőmérséklet-tartományban reagált el a hidrogénnel. Mivel nem tapasztaltunk dezaktiválódást, ezeket a mintákat nem mérgezi a felületi szénkiválás. A felületi szén mennyisége $\text{Rh} > \text{Ru} > \text{Pd} > \text{Pt}$ sorrendben csökkent. Al_2O_3 -hordozós katalizátorokon Erdőhelyi és

munkatársai [21, 22] ezzel ellentétes sorrendet állapítottak meg, aminek oka lehet az eltérő hordozó. Verykios és munkatársai [67] izotópos mérésekkel bizonyították hordozós Rh katalizátorokon, hogy a felületi szén aktív része a metánból, a deaktiválódást okozó szén a CO_2 -ből származik. Ezt Richardson és munkatársa [74] is megerősítette. Ők a CO diszproporcionálódását tették felelőssé a felületi szénképződésben; a CO pedig a CO_2 disszociációjából származik. Rh és Pt katalizátorokat összehasonlítva Erdőhelyi és munkatársai [17, 19], Bradford és munkatársa [20], valamint Verykios és munkatársai [72] megállapították, hogy a felületi szénképződést vissza lehet szorítani a TiO_2 hordozó alkalmazásával. Ennek oka az lehet, hogy a redukciókor keletkező TiO_x -részecskék - hasonlóan a kénhez - beborítják azokat a nagyon aktív felületi helyeket, ahol a felületi - inaktív - szén képződne. Továbbá a TiO_x -részecskékkal részben borított fémfelületen a keletkező felületi szén aktívabb maradhat, ezért a jelen lévő hidrogénnel elreagálhat és nem halmozódik fel a felületen.

H_2S hatására tovább csökken a felületi szén mennyisége, sokkal jobban, mint a termékképződés csökkenéséből elvárható lenne. Tehát a H_2S -nek van valamilyen fontos szerepe a felületi szén képződésében és/vagy elreagálásában. Rostrup-Nielsen szerint [75] a kén-hidrogénnel való előkezelés preferenciálisan a nagy részecskéket mérgezi le. Ez azért lehet hatékony a felületi szénképződés elnyomásában, mert a szénképződéshez szükséges részecskeméret nagyobb, mint a CH_4 reformálásához ideális részecskeméret. Mi kimutattuk, hogy a H_2S -nel való előkezelés egyenértékű azzal, ha a H_2S -t a reaktáns eleggyel visszük be, tehát Rostrup-Nielsen elgondolása működhet a mi körülményeink között is.

5.1.4.3. A felületi szén vizsgálata hordozós Rh katalizátorokon

Hordozós Rh-katalizátorokon, függetlenül az alkalmazott hordozótól, azonos csúcsmaximumnál tapasztaltunk jelentős CH_4 -képződést a TPR során, ami arra enged következtetni, hogy a TPR során redukálható felületi szén a Rh-on található. A felületi szén mennyisége a hordozós Rh katalizátorokon $\text{SiO}_2 >> \text{CeO}_2 > \text{ZrO}_2 > \text{TiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3$ sorrendben csökken. Verykios és munkatársai [72] 923 K-en végzett kísérletek során

Rh/Al₂O₃-on több felületi szenet találtak, mint Rh/TiO₂-on, ami ellentmond a mi eredményeinknek. Erre magyarázat lehet az eltérő reakcióhőmérséklet, és az, hogy kisebb fémtartalmú mintákat használtak, melyek diszperzitása igen magas volt. Rh/SiO₂-on kiugróan nagy felületi a szénmennyiséget mértünk. Ez összhangban van Bradford és munkatársa [20] eredményeivel, ahol hordozós Pt katalizátorokon Pt/SiO₂-on találtak legnagyobb mennyiségű és leginaktívabb felületi szenet.

H₂S hozzáadásával hordozós Rh katalizátorokon is csökkent a felületi szén mennyisége, de Rh/SiO₂-on a H₂S-koncentráció emelésével inaktívabb szén alakult ki a felületen. Ezzel párhuzamosan 550 K-es csúcsmaximummal redukálható felületi szén eltűnt 116 ppm H₂S hatására. Ez okozhatja azt - ha elfogadjuk a felületi szén kulcsszerepét a reakcióban - hogy H₂S jelenlétében a Rh/SiO₂ gyorsan deaktiválódik, ugyanis eltűnik a felületről az aktív szén.

5.2. A másodlagos reakciók vizsgálata

A másodlagos reakciók tanulmányozásánál a CO₂+CH₄ reakcióban eltérő viselkedést mutató Rh/TiO₂-ot és Rh/SiO₂-ot használtunk abból a célból, hogy a CO₂+CH₄ reakció során a H₂S viselkedésében tapasztalt eltéréseket a magyarázhassuk TiO₂, ill. SiO₂ hordozós nemesfémekre vetítve a két kiválasztott katalizátor sajátosságait. Ezért megvizsgáltuk, hogyan befolyásolja a H₂S a CO₂ és a CO hidrogénezését, valamint a CH₄+H₂O reakciót.

5.2.1. CO₂+H₂ reakció

A vizsgált reakcióban jóval aktívabbnak bizonyult a Rh/TiO₂, mint a Rh/SiO₂, ami összhangban van az irodalmi adatokkal [62, 63, 65] A katalizátorok kezdeti viselkedése azonban eltér, ugyanis a Rh/TiO₂-on - redukciós hőmérséklettől függően - jelentős kezdeti aktivitást találunk, mely 40 másodperc alatt megszűnik, ill. megszüntethető kis mennyiségű CO₂ vagy H₂O beadagolásával. Ezt a hatást annak tulajdonítjuk, hogy a redukált Rh/TiO₂-on a fém környezetében O-hiányos helyek vannak, melyek elősegíthetik a CO₂ disszociációját, illetve egy újfajta reakciómechanizmust nyithatnak

meg, melyet Erdőhelyi és munkatársai [76] vizsgálatai alátámasztanak. XP spektroszkópiával meghatározták a Rh/TiO₂-on a Rh kötési energiáját különböző hőmérsékletű redukció után. A Rh, növelve a redukció hőmérsékletét, egyre redukáltabb állapotba kerül. FT-IR kísérletekkel kimutatták, hogy a Rh/TiO₂-ot 673 K-en redukálva alacsonyabb hőmérsékleten jelenik meg a CO sáv a CO₂ adszorpciója során, mint a 473 K-es redukció esetében, valamint a magasabb hőmérsékletű redukció több CO-ot eredményez a felületen, melynek stabilitása is nagyobb. A CO₂+H₂ felületi kölcsönhatása során Rh-karbonil-hidrid mellett formiát-csoportokat, különböző karbonátokat és formil-csoportokat mutattak ki, melyek kialakulásának és stabilitásának is kedvezett a magas hőmérsékletű redukció. Más magyarázat szerint [77] a Rh/TiO₂ magas hőmérsékletű redukciója nemcsak a fém felületét növeli meg, hanem a Rh elektromos töltését is megváltoztatja, ami jó összhangban van Erdőhelyi és munkatársai által kapott XPS-eredményekkel [76]. A Rh-on kialakuló parciális töltés fontosságára mutattak rá Solymosi és munkatársai [78] a CO₂+H₂ reakció vizsgálatakor. A TiO₂ hordozót különböző fémekkel adalékolták, ezáltal megváltoztatták az oxidban a töltéshordozók számát. Azt találták, hogy nagyobb értékű kationok (pl. W⁶⁺) hatására érzékelhetően nőtt a Rh/TiO₂-on a metánképződés, míg alacsonyabb vegyértékű ionok (pl. Mg²⁺, Al³⁺) beépítésével nem találtak különösebb változást a tiszta TiO₂-hoz képest. Ezt a hatást a fém és a hordozó közötti elektromos kölcsönhatással értelmezték.

Trovarelli és munkatársa [68] inverz katalizátorokon vizsgálta a CO₂ hidrogénezését. Véleményük szerint a TiO₂ nagy aktivitása annak köszönhető, hogy a C-O kötés kölcsönhatásba lép a TiO₂-szigetek kerületén lévő Ti³⁺-ionokkal. Kramer és munkatársai [79] egyensúlyt feltételeznek a redukció során képződő víz és a Ti³⁺ ionok között. A kezdeti aktivitás-különbségre magyarázatot adhat a részecskeméreteken jelentkező különbség is, mint ezt Che és munkatársa javasolta [80]. A mi esetünkben nem találunk akkora különbséget a diszperzitásokban, mint amekkora különbség a kezdeti aktivitásokban jelentkezik, tehát a mi esetünkben ez az elgondolás nem ad magyarázatot a tapasztalt jelenségekre.

A redukált katalizátorra adott CO₂ és víz képes a Rh/TiO₂-on megszüntetni a kezdeti aktivitást, melyet irodalmi adatok is megerősítenek [81, 82]. A CO₂ és a H₂O képes a TiO₂-ot visszaoxidálni, mely az O-üreshelyek megszűnését jelenti.

A kísérleti eredményeinkből és az irodalomban megtalálható elméletekből kiindulva arra következtethetünk, hogy TiO_2 -hordozós nemesfémeken a redukció során kialakuló O-üreshelyeknek jelentős szerepe van az első másodpercekben a $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ reakcióban, de nem zárható ki, hogy a reakció során dinamikus egyensúly áll fenn az O-üreshelyek képződése és telítődése között, így a reakció során ez a hatás továbbra is befolyásolhatja a $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ reakció sebességét.

A CO_2 hidrogénezésében Rh/TiO_2 -on 22 ppm H_2S promotálja a reakciót, amit TiO_2 -hordozós Pd-on és Ru-on is kimutattunk. A Pt/TiO_2 -on a CH_4 -képződést csökkenti a H_2S , amire magyarázat lehet, hogy a Pt jóval érzékenyebb a H_2S -re, amit a $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ reakcióban is kimutattunk. A H_2S -nek frissen redukált TiO_2 -hordozós katalizátorral kell először kölcsönhatásba kerülnie ahhoz, hogy meggyorsítsa a $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ reakciót, különben mérgezi a folyamatot. Ez arra enged következtetni, hogy a pozitív hatású reakciócentrum a redukált TiO_2 -on lévő O-üreshelyek és a H_2S kölcsönhatásában alakul ki. A Rh/TiO_2 -hoz hasonló viselkedést mutat a másik ismert redukálható hordozós Rh/CeO_2 katalizátor is, ami megerősíti azon elméletünket, miszerint az oxigénhiányok felelősek a tapasztalt hatásért. A többi hordozós Rh katalizátoron csak a H_2S mérgező hatását tapasztaltuk a $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ reakcióban, mivel ezek a hordozók nem redukálhatók, és nem alakulhat ki a felületükön a reakcióban aktívan résztvevő centrum.

5.2.2. $\text{CO} + \text{H}_2$, $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ reakciók

Ezekben a reakcióban Rh/TiO_2 -on és Rh/SiO_2 -on is a H_2S teljesen „megszokott” hatását tapasztaltuk, tehát a H_2S mindkét katalizátoron mérgezi a CO hidrogénezését és a $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ reakciót, és ez a hatás a H_2S -koncentráció emelésével még kifejezettebb. A felületi szén mennyiségét, aktivitását sem befolyásolja lényegesen a H_2S .

5.3. Az elemi reakciók vizsgálata

5.3.1. CH₄ impulzusok

A reakció vizsgálata során H₂-t, C₂-szénhidrogéneket, és felületi szenet kaptunk termékként. Korábban Rostrup-Nielsen és munkatársa [73], valamint Erdőhelyi és munkatársai [17, 19, 21, 22] is ugyanezt tapasztalták.

Rh/TiO₂-on a CH₄-impulzusok során képződő termékek képződését a H₂S hőmérséklettől függően befolyásolja: 548 K-en növeli, 773 K-en csökkenti a H₂-képződést és ezzel pont ellentétes a felületi szén mennyiségének változása. Ez lehet egyik magyarázata annak, hogy miért változik meg H₂S hatására a CO/H₂ arány a CO₂+CH₄ reakcióban. Az etán képződését gyakorlatilag nem befolyásolja, míg a CO képződését csökkenti a H₂S. A CO keletkezése O-mentes környezetben érdekes eredménynek tűnik, amit megerősítenek Ferreira-Aparicio és munkatársai eredményei [83]. Ők SiO₂-és Al₂O₃-hordozós katalizátorokon találtak CO-ot a CH₄-impulzusok során. A TPR során nemcsak a CH₄-képződés hőmérséklet-tartományában csökkent a visszajövő H₂ mennyisége, hanem magasabb hőmérsékleten is, ami arra utal, hogy valamilyen redukciós reakció fogyasztja a H₂-t. Feltételezésünk szerint a TiO₂-hordozó redukálódik ebben a hőmérséklet-tartományban.

Rh/SiO₂-on a H₂S nem befolyásolta H₂-képződést egyik hőmérsékleten sem. Csak kismértékű CO képződést tapasztaltunk 773 K-en. A felületi szén mennyisége jóval több, mint Rh/TiO₂-on és a H₂S mindkét hőmérsékleten növeli a felületi szén mennyiségét. Tehát ebben az elemi lépésben nagy különbségeket találtunk a Rh/TiO₂ és a Rh/SiO₂ között, melyek részben magyarázatot adnak a CO₂+CH₄ reakcióban tapasztalt eltérésekre.

5.3.2. CO₂ adszorpció

A Rh/TiO₂-ot 673 K-en redukálva és 513 K-en CO₂-ot adszorbeáltatva rá, az adszorpciót követő TPD-ben 600 K feletti csúcsmaximummal CO-ot kaptunk, míg 473 K-es redukció után nem tapasztaltunk a TPD-ben CO-ot. A CO₂ disszociációját

széleskörűen tanulmányozták, és az eredményeket két összefoglaló cikk is tartalmazza [22, 75]. Ezek alapján kijelenthetjük, hogy a CO₂ gyengén adszorbeálódik a Rh-on és nem disszociál. Hordozós katalizátorokon azonban megtörténik a CO₂ szétesése, melynek mértéke a hordozótól függ.

Mivel a redukció hőmérsékletét növelve megjelent az adszorbeált CO a TPD-görbén, ebből arra következtethetünk, hogy a CO₂ Rh-TiO₂ határfelületen esik szét, ill. ebben a folyamatban a TiO₂-on lévő és a Rh-klaszterek közelében található O-üreshelyek szerepet játszanak a CO₂ aktiválásában.

5.3.3. CO adszorpció

A különböző hőmérsékleten redukált Rh/TiO₂-ra 30 percen át tiszta CO-ot adszorbeáltattunk 373 K-en. A képződött CO₂ mennyisége, és a maximumok hőmérséklete is csökken a redukció hőmérsékletét csökkentve. Ebből azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a magasabb hőmérsékletű redukció során a felületre gyengébben kötődik a CO, melynek mennyisége azért változik az redukció hőmérsékletével, mivel változik a CO számára hozzáférhető fématomok aránya.

5.3.4. CO impulzusok

Rh/TiO₂-ra ill. Rh/SiO₂-ra CO impulzusokat adtunk 548 K-en, majd TPR-t hajtottunk végre. Vizsgáltuk a H₂S hatását a keletkező CO₂-ra, ill. a felületi szénekre. A különböző H₂S-nel való kezelések hatására Rh/TiO₂-on a képződő CO₂ mennyisége kissé megnőtt, míg Rh/SiO₂-on a H₂S csökkentette a CO diszproporcionálódását. A TPR során Rh/TiO₂-on az első csúcs nagyságát és helyét sem befolyásolta a H₂S-es kezelés, míg Rh/SiO₂-on az első csúcs helyzete kissé alacsonyabb hőmérséklet felé tolódik, míg a kevésbé reaktív szén mennyisége jelentősen megnő H₂S hatására. Ezekből az eredményekből arra következtethetünk, hogy a felületi szén reaktivitása lecsökken H₂S jelenlétében Rh/SiO₂-on, annak ellenére, hogy az aktívabb szén csúcsmaximuma alacsonyabb hőmérsékletre tolódik. Ezzel szemben Rh/TiO₂-on a H₂S nem befolyásolja a CO-ból létrehozott felületi szén reaktivitását.

5.3.5. H₂S adszorpció

373 K-en végrehajtott H₂S adszorpció után végrehajtott TPD során kizárólag SO₂-t kaptunk termékként a TiO₂-hordozós nemesfémeken és Rh/CeO₂-on. Ennek oka az lehet, hogy a H₂S beépül a redukálható oxid O-üreshelyeire és deszorpciója során oxigént vesz fel a TiO₂-ból ill. a CeO₂-ból. A tiszta TiO₂-on alacsonyabb hőmérsékleten jelentkező csúcs helyzete azzal magyarázható, hogy a hordozós fémkatalizátorokon a fém megváltoztathatja a S adszorpciós kölcsönhatását. Eredményeinket több szerző munkája is megerősíti [86, 87].

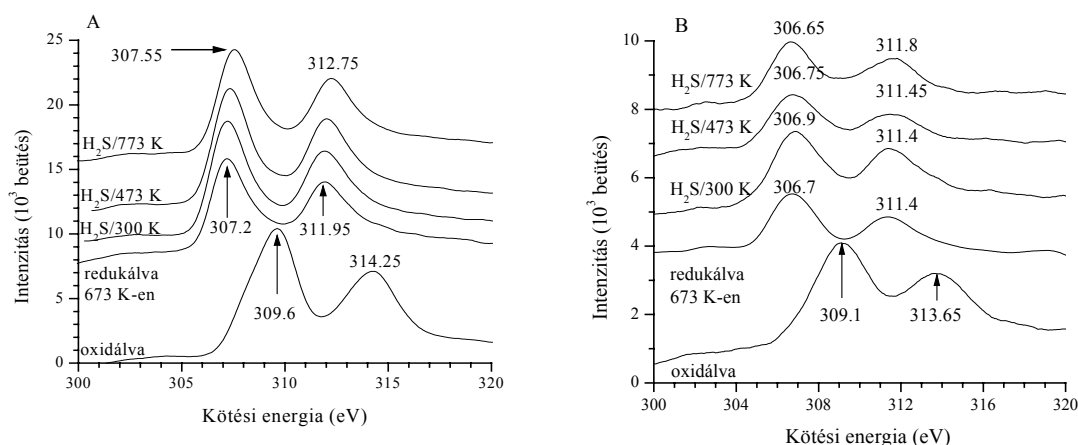
5.4. Következtetések

A CO₂+CH₄ reakció vizsgálata során azt tapasztaltuk hogy a szén-dioxid konverziója mindig nagyobb volt, mint a metáné és a CO/H₂ arány 1-től jelentősen eltér. Ebből arra következtethetünk, hogy a másodlagos reakciók jelentősen befolyásolják a termékösszetételt. H₂S hozzáadására a TiO₂ hordozós nemesfém-katalizátorok esetében ez a hatás sokkal dominánsabbá vált, a CO/H₂ arány időben megnőtt, amit a SiO₂ hordozós minták esetében nem, vagy csak elenyésző mértékben észleltünk.

Figyelembe véve az előbbi megfontolást, következtethetünk arra, hogy a H₂S a TiO₂-hordozós nemesfémek esetében a másodlagos reakciókat különbözőképp befolyásolja. A CO₂+H₂ reakció vizsgálata alátámasztotta ezt a feltételezést; H₂S jelenlétében TiO₂-hordozós nemesfémeken nőtt a CH₄ képződési sebessége. Ezekből az eredményekből kiindulva feltételezhetjük, hogy a H₂S kötődése erőteljesebben befolyásolhatja a katalizátorok felületi szerkezetét, ill. a TiO₂ hordozó is önmagában valamilyen szerepet játszik a tapasztalt jelenségekben, mivel a Rh/SiO₂-on, ill. SiO₂-hordozós nemesfémeken ezeket nem tapasztaltuk.

XP spektroszkópiával meghatározták [85] 1 órás H₂S-nel történő kezelés után, hogy az általunk használt Rh/TiO₂ katalizátorok felületén jelentős mennyiségű kén rakódik le és a felületen adszorbeálódó kén mennyisége az előkezelés hőmérsékletének emelésével nő, valamint a Rh kis mértékben oxidálódik (60/A ábra). Az XPS csúcsok területéből az érzékenységi faktorok figyelembevételével kiszámítottuk a felületi S/Rh arányt, mely

298 K-en 0,65, 473 K-en 1,44 és 773 K-en 2,66-nak adódott. Figyelembe véve a katalizátorok diszperzitását, kiszámoltuk az adott idejű kezelés után a felületen mennyi kén rakódott le (a hőmérséklettel emelkedve: 25,9 $\mu\text{mol/g}$, 57,4 $\mu\text{mol/g}$, 106,0 $\mu\text{mol/g}$). Ugyanezen vizsgálatok során megállapították, hogy Rh/SiO₂ esetében a H₂S nem befolyásolja a Rh oxidációs állapotát (60/B ábra).



60. ábra XP spektrumok Rh/TiO₂-on (A) és Rh/SO₂-on különböző hőmérsékletű H₂S-es kezelések után [85]

Irodalmi adatok alapján mondhatjuk, hogy a H₂S fém felületeken disszociál [43, 47]. A TiO₂ hordozós fémkatalizátorok felületén a redukció során a TiO₂-on kialakuló oxigénhiányos hibahelyek a H₂S kölcsönhatása során a S - mely az XPS mérések tanulsága szerint -2-es oxidációs állapotban van - az O-hibahelyekre, feltehetően az oxigén helyére kötődik meg a rácsban. A TPD mérések azt mutatják, hogy a TiO₂-ra kötődő H₂S 773 K körül SO₂-ként deszorbeálódik, melyet irodalmi adatok is megerősítenek [86, 87].

Az a tény, hogy a CO₂+H₂ reakció első perceiben jelentős metánképződést detektáltunk, arra enged következtetni, hogy a TiO₂ hordozós nemesfém katalizátor redukciója során a fémklaszterek környezetében létrejövő TiO₂-hibahelyek is valamilyen formában részt vesznek a reakcióban. A redukciós hőmérséklet növelésével ez a hatás is növekszik. Ezek a hibahelyek a képződő víz miatt gyorsan lemérgeződnek [79]. A SiO₂ hordozó esetében ezt nem észleltük.

A fentiekből kiindulva valószínű, hogy a fém-TiO₂ határfelületen a redukció során kialakult hibahelyekre beépül a S, és ez a CO₂+H₂ reakció aktív centrumává válik, és a mérések tanulságai szerint ezek a centrumok a reakcióban keletkező víz hatására sem mérgeződnek le. További magyarázat lehet, hogy a beépülő kén oxidálja a fémeket, ezáltal a CO₂+H₂ reakció sebessége megnő. De ez a hatás a CO+H₂ reakció sebességét is megnövelné, ezért fel kell tételeznünk egy olyan mechanizmust, miszerint a CO₂ a Rh-TiO₂ határfelületen disszociál, és itt az O-üreshelyek nagy szerepet kapnak. Beck és White [87] szerint a H₂S disszociációkor és beépülésekor keletkező S-atom távozásakor O-atomokat szakít ki és visz el a felületről, ami újabb O-üreshelyek kialakulásához vezethet. Természetesen nem tekinthetünk el attól a tényről sem, hogy a beépülő kén megváltoztatja a katalizátor elektroneloszlását és ezáltal befolyásolja a reakciót.

A fenti megfontolások ahhoz vezetnek, hogy a kísérleti eredményekkel összhangban H₂S hatására a TiO₂-hordozós nemesfémeken a CO₂+H₂ reakció sebessége megnő. Ez a CO₂+CH₄ reakcióban azt eredményezi, hogy a reakcióban keletkező H₂ a H₂S-el szennyezett környezetben gyorsabban reagál el a CO₂-dal, mint a SiO₂-hordozós nemesfémek esetében. Mivel a H₂ nemcsak keletkezik, hanem jelentősen fogy is, és a reakcióban 773 K-en CO is keletkezik, vezethet arra, hogy a nemesfém/TiO₂ katalizátorokon a CO₂+CH₄ reakcióban H₂S szennyezés jelenlétében a CO/H₂ arány megnő.

Az, hogy miért mérgeződik le a CO₂+CH₄ reakcióban minden katalizátor, könnyen értelmezhető az erős kén-fém kölcsönhatással és ebben a kén mérgező szerepe játszik közre. További magyarázatot kereshetünk a képződő felületi szén mennyiségének és reaktivitásának változásában, mely kulcsa lehet a CO₂+CH₄ reakciónak. Véleményünk szerint a H₂S kétféleképpen csökkentheti a felületi szénlerakódást. Az egyik út, mely az irodalomban jól ismert, az lehet, hogy a kén lemérgezi azokat a nagyon aktív fémfelületeket, ahol a CH₄ szétesése gyors lenne. A mi elképzelésünk szerint egyfajta fizikai gátat alkothat a fém körül a TiO₂-ba beépült kén és nem engedi átvándorolni a CH_x csoportokat a hordozóra, ahol egyébként azok felhalmozódhatnak. Így a fém közelében megnő annak valószínűsége, hogy a CH_x csoportok redukálódnak.

6. Összefoglalás

A nagy inerttartalmú földgázok hasznosítására és az üvegházhatású gázok légköri koncentrációjának csökkentése is megoldást jelenthet a $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ reakció ipari megvalósítása. A termékként keletkező CO és H_2 meglévő technológiákkal átvehetné a főolaj szerepét, mint energiahordozó és mint vegyipari alapanyag.

A $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ reakcióban aktív katalizátornak találták a hordozós nemesfémeket. A földgázban jelenlévő kénvegyületek hatását erre a reakcióra alig vizsgálták eddig. Jelen munkában a H_2S -nek a $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ katalitikus reakcióra kifejtett hatásának tanulmányozása mellett nagy figyelmet fordítottunk a másodlagos reakciók ($\text{CO}_2 + \text{H}_2$, $\text{CO} + \text{H}_2$, $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$), valamint a reaktánsok és a katalizátorok közötti kölcsönhatás (CO_2 adszorpció, CO diszproporcionálódás, CH_4 bomlása, H_2S adszorpció) felderítésére is. Célunk az volt, hogy mélyebben megértsük a H_2S hatásmechanizmusát és magyarázatot találjunk a kapott jelenségekre.

Az 1 % fémtartalmú katalizátorokat a hordozók (TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , CeO_2 , ZrO_2 , MgO) fém-kloridok (Rh, Ru, Pd, Pt) vizes oldatával való impregnálásával állítottuk elő, majd a reaktorban kezeltük elő. A reakciókat állóágú, folyamatos, áramlásos rendszerű kvarcból készült reaktorban hajtottuk végre, az alkalmazott áramlási sebesség 40-300 ml/perc, az alkalmazott katalizátor tömege 0,3-0,5 g volt. A termékeket gázkromatográffal, ill. tömegspektrométerrel analizáltuk. A reakciókat sztöchiometrikus összetételű gázkeverékekkel, 20 % Ar hígítógáz jelenlétében hajtottuk végre. A H_2S hatásának vizsgálatakor a reagenselegy 22 ppm, ill. 116 ppm szennyezőt tartalmazott.

A $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ reakcióban összehasonlítva a Rh/ TiO_2 -ot és a Rh/ SiO_2 -ot, jól látszik, hogy a Rh/ SiO_2 kevésbé aktív. A H_2S minden katalizátoron csökkenti a konverziót, de míg a TiO_2 -hordozós nemesfémeken a CO/ H_2 -arány időben nő, addig SiO_2 -hordozósokon nem változik, ami jelzi, hogy a TiO_2 jelenlétében a másodlagos folyamatokra másképp hat a H_2S , mint SiO_2 esetében. Rh/ TiO_2 -ot H_2S -nel különböző hőmérsékleten előkezelve nem tapasztaltunk aktivitás-csökkenést, de a felületi szén mennyisége olyan nagyságrendben csökkent, mintha a reagensekkel adagoltuk volna be a H_2S -t. Ez jól jelzi, hogy a H_2S megkötődik a katalizátoron és csökkenti a szénkiválást. TiO_2 hordozós nemesfémeken kis mennyiségű szén rakódott le. Mivel nem

tapasztaltunk dezaktiválódást, ezeket a mintákat nem mérgezi a felületi szénkiválás. H_2S hatására csökken a felületi szén mennyisége, sokkal jobban, mint a termékképződés csökkenéséből elvárható lenne. Hordozós Rh katalizátorokon az alkalmazott hordozótól függetlenül azonos csúcsmaximumnál kaptunk jelentős CH_4 -képződést a TPR során. Ez jól jelzi, hogy a szén inkább a fémmel áll kapcsolatban. Rh/ SiO_2 -on kiugróan magas a szén mennyisége. H_2S hozzáadásával ebben az esetben is csökkent a felületi szén mennyisége, de a Rh/ SiO_2 -on új, inaktívabb szenet hoztunk így létre, mely a H_2S koncentráció emelésével még szembetűnőbb.

A másodlagos reakciók közül a $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ reakcióban is jóval aktívabbnak bizonyult a Rh/ TiO_2 , mint a Rh/ SiO_2 . A katalizátorok kezdeti viselkedése is jelentősen eltér, ugyanis a Rh/ TiO_2 -on a redukció hőmérsékletétől függően jelentős kezdeti aktivitást találunk, amely 40 másodperc alatt megszűnik, ill. megszüntethető kis mennyiségű CO_2 vagy H_2O beadagolásával. H_2S jelenlétében még különösebb eredményre jutottunk: Rh/ TiO_2 -on 22 ppm H_2S promotálja a reakciót. Ez igaz TiO_2 -hordozós Pd-ra és Ru-ra is. A H_2S -nek frissen redukált katalizátorral kell „találkoznia” ahhoz, hogy pozitív hatását kifejthesse, különben mérgezi a reakciót. A Rh/ TiO_2 -hoz hasonló viselkedést mutat a másik redukálható hordozós Rh/ CeO_2 katalizátor is. A többi hordozón csak a H_2S mérgező hatását tapasztaltuk. A $\text{CO} + \text{H}_2$ és a $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ reakcióban a H_2S az „elvárt” módon viselkedik: mérgezi a reakciókat.

Az elemi reakciókat tekintve, több eltérést is találunk a Rh/ TiO_2 és a Rh/ SiO_2 között. A CO_2 adszorpciója magas hőmérsékleten redukált Rh/ TiO_2 -on felületi CO-ot szolgáltat. A H_2S Rh/ TiO_2 -on növeli, Rh/ SiO_2 -on csökkenti a CO diszproporcionálódását, miközben TiO_2 esetében nem befolyásolja a képződő felületi szén reaktivitását, ezzel szemben Rh/ SiO_2 -on H_2S hatására megnő az inaktív szén mennyisége. CH_4 impulzusok adagolása során Rh/ TiO_2 -on a H_2S érdekes viselkedést mutat a hőmérséklettől függően: 548 K-en növeli, 773 K-en csökkenti a H_2 -képződést és ezzel pont ellentétes a felületi szén mennyiségének változása. A H_2S az etán képződését gyakorlatilag nem befolyásolja, míg a CO képződését csökkenti. A CO keletkezése O-mentes környezetben jelzi, hogy a TiO_2 képes O-t adni a felületi CH_x -csoportoknak. A TPR során nemcsak a CH_4 -képződés hőmérséklettartományában csökkent a visszajövő H_2 mennyisége, hanem magasabb hőmérsékleten is, ami arra utal,

hogy a TiO_2 -hordozó is redukálódik. Ugyanebben a folyamatban Rh/SiO_2 -on a H_2S nem befolyásolta H_2 -képződést egyik hőmérsékleten sem. A felületi szén mennyisége jóval több, mint Rh/TiO_2 -on és a H_2S mindkét hőmérsékleten növeli a felületi szén mennyiségét. H_2S adszorpció után végrehajtott TPD során kizárólag SO_2 -t kaptunk termékként a TiO_2 -hordozós nemesfémeken és Rh/CeO_2 -on. Ennek oka az lehet, hogy a H_2S beépül a TiO_2 -ba, ill. a CeO_2 -ba. Ezt Rh/TiO_2 esetében XPS-mérések is bizonyították.

A H_2S hatásának különbségét a TiO_2 , ill. SiO_2 hordozók esetében azok redukálhatóságával, felületszerkezeti különbségeivel magyaráztuk. Az a tény, hogy a $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ reakció első percében jelentős metánképződést detektáltunk, arra enged következtetni, hogy a TiO_2 hordozós nemesfém katalizátor redukciója során a fémklaszterek környezetében létrejövő TiO_2 -hibahelyek is valamilyen formában részt vesznek a reakcióban. A redukciós hőmérséklet növelésével ez a hatás is növekszik. Ezek a hibahelyek a képződő víz miatt gyorsan lemérgeződnek. A SiO_2 hordozó esetében ezt nem észleltük. A fentiekből kiindulva valószínű, hogy a fém- TiO_2 határfelületen a redukció során kialakult hibahelyekre beépül a S, és ez a $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ reakció aktív centrumává válik, és a mérések tanulságai szerint ezek a centrumok a reakcióban keletkező víz hatására nem is mérgeződnek le. További magyarázat lehet, hogy a beépülő kén oxidálja a fémet, ezáltal a $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ reakció sebessége megnő. Ez a hatás a $\text{CO} + \text{H}_2$ reakció sebességét is megnövelné, ezért fel kell tételeznünk egy olyan mechanizmust, miszerint a CO_2 a fém- TiO_2 határfelületen disszociál, és itt az O-üreshelyek nagy szerepet kapnak. Irodalmi adatok szerint a H_2S disszociációjakor és beépülésekor keletkező S-atom távozásakor O-atomokat szakít ki és visz el a felületről, ami újabb O-üreshelyek kialakulásához vezethet. Természetesen nem tekinthetünk el attól a tényről sem, hogy a beépülő kén megváltoztatja a katalizátor elektroneloszlását és ezáltal befolyásolja a reakciót. A fenti megfontolások ahhoz vezetnek, hogy a kísérleti eredményekkel összhangban H_2S hatására a TiO_2 -hordozós nemesfémeken a $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ reakció sebessége megnő. Ez a $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ reakcióban azt eredményezi, hogy a reakcióban keletkező H_2 a H_2S -el szennyezett környezetben gyorsabban reagál el a CO_2 -dal, mint a Rh/SiO_2 esetében. Mivel a H_2 nemcsak keletkezik, hanem jelentősen fogy is, miközben CO is keletkezik, vezethet arra, hogy a nemesfém/ TiO_2

katalizátorokon a $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ reakcióban H_2S szennyezés jelenlétében a CO/H_2 arány megnő. Az, hogy miért mérgeződik le a $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ reakcióban minden katalizátor, könnyen értelmezhető az erős kén-fém kölcsönhatással és ebben a kén mérgező szerepe játszik közre. További magyarázat kulcsa lehet a képződő felületi szén. A H_2S kétféleképpen csökkentheti a felületi szénlerakódást. Az egyik út, mely az irodalomban jól ismert, az lehet, hogy a kén lemérgezi azokat a nagyon aktív fémfelületeket, ahol a CH_4 szétesése gyors lenne. Elképzelésünk szerint egyfajta fizikai gátat alkothat a fém körül a TiO_2 -ba beépült kén és nem engedi átvándorolni a CH_x csoportokat a hordozóra, ahol egyébként azok akkumulálódhatnának és a katalizátor lemérgeződését okozhatnák. Így a fém közelében megnő annak valószínűsége, hogy a CH_x csoportok redukálódnak.

7. Summary

The industrial realisation of the $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ reaction could be a solution for both reducing the concentration of greenhouse gases and the utilisation of natural gases with high amount of inert gas content. The products, CO and H_2 , could take the role of petroleum which is an important energy source and a raw material of chemical industry.

Supported noble metals were found to active catalysts in the $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ reaction contrary to the Ni samples on which much surface carbon was formed. The sulphur-containing compounds which are present in the raw materials were less investigated. That's why we chose to investigate the effect of H_2S in the dry reforming of methane. We also paid attention to the secondary processes ($\text{CO}_2 + \text{H}_2$, $\text{CO} + \text{H}_2$, and $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$) and to the interaction of the reactants and the catalysts (CO_2 adsorption, CO disproportionation, CH_4 decomposition, H_2S adsorption).

Our goal was to better understand the mechanism of H_2S poisoning and find a good explanation for the phenomena observed in the experiments.

The catalysts were made with impregnating of the supports (TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , CeO_2 , ZrO_2 , and MgO) with the aqueous solution of metal-chlorides (Rh, Ru, Pd, Pt). Treatments of the catalyst pellets were made in the reactor in situ.

The reactions were carried out in a continuous flow quartz reactor. The flow rate was 40-300 ml/min, the amount of the catalysts was 0.3-0.5 g. The analyses were made by GC and MS. The reactions were examined with gas mixtures of stoichiometric composition and in the presence of 20 % Ar as diluting gas. When the effect of H_2S was studied the mixture contained 22 or 116 ppm pollutant.

Comparing Rh/ TiO_2 and Rh/ SiO_2 in the reaction of CH_4 with CO_2 it could be seen that Rh/ SiO_2 is less active than Rh/ TiO_2 . H_2S decreases the conversion on all of the catalysts, but while on the noble metals supported on TiO_2 the CO/ H_2 ratio increased, it did not changed on SiO_2 supported samples. This indicates that the effect of H_2S on the secondary processes differs on SiO_2 and TiO_2 supported samples. Pre-treating Rh/ TiO_2 with H_2S at different temperatures we did not find any deactivation while the amount of surface carbon decreased in such an extent that corresponds to the amount of H_2S mixed to the reactants. This shows that H_2S is bonded on the surface and decreases carbon

formation. On TiO_2 supported noble metals we found low amount of surface carbon. H_2S decreases the amount of surface residues. The decrease is more than calculated from the activity loss. So the H_2S has an important role in the formation of surface carbon or/and in the removal of it. On supported Rh samples the position of the CH_4 -peak in the TPR experiments was at the same temperature independent of the support which suggests that the carbon connects to the metal, not to the support. In this case, too, H_2S suppresses the carbon formation, but on Rh/SiO_2 a new, more inactive carbon was formed which is more predominant in the presence of more H_2S .

Among the secondary processes, CO_2 hydrogenation seemed to be interesting. In this case, Rh/TiO_2 is far more active than Rh/SiO_2 . The initial behaviour of the catalysts is totally different since we found notable initial activity on Rh/TiO_2 depending on the reduction temperature, which ceased in 40 seconds or could be stopped with a small amount of CO_2 or H_2O . In the presence of 22 ppm H_2S the rate of CH_4 formation is higher than in the absence of sulphur. This was also found on titania-supported Ru and Pd. To produce this phenomenon H_2S must be in contact with the fresh sample. On used catalysts H_2S poisoned the reaction. Rh/CeO_2 showed similar activity enhancement. This support is reducible just as TiO_2 . On other supports the poisoning effect of H_2S was observed. In the $\text{CO}+\text{H}_2$ and $\text{CH}_4+\text{H}_2\text{O}$ reactions only the inhibiting effect of H_2S was established.

Among the elementary steps we found more differences between Rh/TiO_2 and Rh/SiO_2 . The adsorption of CO_2 on TiO_2 reduced at high temperature resulted in adsorbed CO. The disproportionation of CO was enhanced on Rh/TiO_2 , and decreased on Rh/SiO_2 by H_2S . It did not influence the reactivity of surface carbon on Rh/TiO_2 , but on Rh/SiO_2 the H_2S increased the amount of inactive carbon. While CH_4 pulses were added onto Rh/TiO_2 an interesting temperature dependent phenomenon was observed: at 548 K H_2S increases, at 773 K it decreases H_2 formation which is opposite of the changing of the amount of surface carbon. In an oxygen-free environment on Rh/TiO_2 we found CO formation, which suggests that TiO_2 can give O to the CH_x species. H_2S did not influence the ethane formation but decreased the CO formation. The amount of H_2 measured in the TPR experiments decreased not only in the range of CH_4 formation, but at higher temperature, as well, which means that TiO_2 is reduced. In the same

process the H_2S did not influence the H_2 formation on Rh/SiO_2 . The amount of surface carbon on Rh/SiO_2 is much higher than on Rh/TiO_2 . In the case of Rh/SiO_2 H_2S increases the amount of surface carbon formed in the reaction. In TPD experiments after H_2S adsorption we got only SO_2 as a product on TiO_2 supported noble metals and on Rh/CeO_2 . The explanation for this could be that H_2S is built into the lattice of TiO_2 and CeO_2 . This was showed on Rh/TiO_2 by XPS, too.

We explained the different effects of H_2S on TiO_2 and SiO_2 supported samples with the variation of reducibility and surface structure. The fact that notable CH_4 evolution was found in the first seconds of the CO_2+H_2 reaction could lead to the conclusion that during the reduction of TiO_2 supported catalysts O-vacancies are formed close to the metal particles which take part in the reaction. Increasing the reduction temperature this effect became more prehanced. The vacancies are poisoned by water formed in CO_2 hydrogenation. These phenomena were not detected on Rh/SiO_2 . Following the above considerations it is probable that sulphur is built into the defect sites of TiO_2 formed during reduction on the titania-metal interface, and this became the active centre for the CO_2+H_2 reaction, which is stable against the water. Further explanation could be that sulphur built into the support, oxidizes the metal, so the rate of CO_2+H_2 reaction increases. Nevertheless this effect would enhance CO hydrogenation, as well. That's why we have to propose a mechanism, in which CO_2 dissociates on the metal- TiO_2 interfaces so the O-vacancies play an important role. Literature data show that while sulphur originating from H_2S leaves the surface, it removes O-atoms, which produces new O-vacancies. Naturally we cannot disregard that sulphur may modify the electron distribution of the catalyst and this affects reaction rates.

H_2 formed in the CO_2+CH_4 reaction in the presence of H_2S may react with CO_2 . This process is faster on Rh/TiO_2 than on Rh/SiO_2 . H_2 consumption and CO enhanced formation in the CO_2+H_2 process could lead to the increase of the CO/H_2 ratio. The poisoning of the catalysts by H_2S in the CO_2+CH_4 reaction could be explained easily with strong sulphur-metal interaction. The key for further explanation may be surface carbon. H_2S can decrease the formation of surface carbon in two ways. The first is well-known in the literature, which includes that the sulphur poisons those very active metal particles or surface sites where the CH_4 decomposition would be very fast. We think the

second alternative may be that sulphur built into the titania creates a physical barrier around the metal for the CH_x groups. This barrier does not allow them to spill over to the support, where they could be accumulated and cause the deactivation of the catalyst.

8. Közlemények

8.1. Az értekezés tárgykörében készített közlemények jegyzéke

1. Novák É., Fodor K., **Szailer T.**, Oszkó A., Erdőhelyi A.:
CO₂ hydrogenation on Rh/TiO₂ previously reduced at different temperatures,
Top. Catal. **20** 107 (2002).
2. Erdőhelyi A., **Szailer T.**, Novák É.:
Effect of H₂S on the reaction of CH₄ with CO₂ over titania supported noble
metal catalysts,
ACS Symp. Ser. Div. Petr. Chem. **852** 116 (2003).
3. Erdőhelyi A., **Szailer T.**, Novák É.:
Effect of H₂S on the reaction of CH₄ with CO₂ over titania supported noble
metal catalysts,
Division of Fuel Chemistry, Am. Chem. Soc., **47** 286 (2002).
4. Erdőhelyi A., Fodor K., **Szailer T.**:
Effect of H₂S on the reaction of CH₄ with CO₂ over supported Rh catalysts,
Appl. Catal. (közlésre benyújtva).
5. **Szailer T.**, Erdőhelyi A., Novák É.:
Hydrogenation of CO₂ on different supported Rh catalysts in the presence of
H₂S (közlésre előkészítve).

8.2. Előadások, poszterek

1. Erdőhelyi A., Fodor K., **Szailer T.**, Novák É.:
Effect of H₂S on the reaction of CH₄ with CO₂ over supported Rh catalysts
5th Pannonian International Symposium on Catalysis, Kazimierz Dolny, Poland, 2000.
2. Szailer T.:
A H₂S hatása a CH₄ és a CO₂ átalakításában hordozós Rh katalizátorokon
XXIII. Kémiai Előadói Napok, Szeged, 2000.
3. Erdőhelyi A., Fodor K., **Szailer T.**, Novák É.:
Effect of H₂S on the reaction of CH₄ with CO₂ over supported Rh catalysts
5th European Congress on Catalysis, Limerick, Ireland, 2001.
4. Erdőhelyi A., Fodor K., **Szailer T.**, Novák É.:
Effect of H₂S on the reaction of CH₄ with CO₂ over titania supported noble metal catalysts
223rd ACS National Meeting, Orlando, Florida, 2002.
5. Erdőhelyi A., **Szailer T.**:
Effect of H₂S on CO₂ hydrogenation on supported Rh catalysts
6th Pannonian Symposium on Catalysis, Obergurgl, Austria, 2002.
6. Erdőhelyi A., **Szailer T.**:
Effect of H₂S on CO₂ hydrogenation on supported Rh catalysts
2nd EFCATS School on Catalysis, Tihany, Hungary, 2002.
7. Erdőhelyi A., **Szailer T.**:
Effect of H₂S on CO₂ hydrogenation on supported Rh catalysts
The 2002 Younger European Chemists' Conference, Heidelberg, Germany, 2002.
8. Szailer T., Erdőhelyi A.:
A H₂S hatása a CH₄+CO₂ reakcióban keletkező felületi széntartalmú formákra
TiO₂ hordozós nemesfém katalizátorokon
XXV. Kémiai Előadói Napok, Szeged, 2002.

9. Erdőhelyi A., **Szailer T.**, Novák É.:
Effect of H₂S on CO₂ hydrogenation on supported Rh catalysts
18th North American Catalysis Society Meeting, Cancun, Mexico, 2003.
10. Szailer T.:
A H₂S hatása CH₄+CO₂ reakcióra (PhD értekezés anyagának bemutatása)
Katalízis Munkabizottsági ülés, MTA KKKI, Budapest, 2004.

9. Irodalomjegyzék

- [1] G. Németh, Természet Világa 130 (1999) 1371.
- [2] M. C. J. Bradford, M. A. Vannice, Catal. Rev. 41 (1999) 1.
- [3] F. Fischer, H. Tropsch, Brennstoff Chem. 3 (1928) 39.
- [4] J. Varga, V. Hesp, Acta Chimica III/2 (1953) 209.
- [5] A. M. Gadalla, M. E. Sommer, Chem. Eng. Sci. 44 (1989) 2825.
- [6] Y. G. Chen, J. Ren, Catal. Lett. 29 (1994) 39.
- [7] Z. Zhang, X. E. Verykios, Catal. Today 20 (1994) 589.
- [8] O. Yamazaki, T. Nozaki, K. Omata, K. Fujimota, Chem. Lett. (1992) 1953.
- [9] T. Horiuchi, K. Sakuma, T. Fukui, Y. Kubo, T. Osaki, T. Mori, Appl. Catal. 144 (1996) 111.
- [10] M. A. Goula, A. A. Leminidou, J. Efstathiou, J. Catal. 161 (1996) 626.
- [11] Z. Zhang, X. E. Verykios, Appl. Catal. A 138 (1996) 109.
- [12] Z. Zhang, X. E. Verykios, Catal. Lett. 38 (1996) 175.
- [13] Z. Zhang, X. E. Verykios, S. M. MacDonald, S. Affrossmann, J. Phys. Chem. 100 (1996) 744.
- [14] C. Crisafulli, S. Scire, R. Maggiore, S. Minico, S. Galvagno, Catal. Lett. 59 (1999) 21.
- [15] M. C. J. Bradford, M. A. Vannice, Appl. Catal. A 142 (1996) 73.
- [16] K. Tomishige, O. Yamazaki, K. Chen, K. Yokoyama, X. Li, K. Fujimoto, Catal. Today 45 (1998) 35.
- [17] A. Erdőhelyi, J. Cserényi, F. Solymosi, J. Catal. 141 (1993) 287.
- [18] Z. Zhang, V. A. Tsipouriari, A. M. Efstathiou, X. E. Verykios, J. Catal. 158 (1996) 51.
- [19] A. Erdőhelyi, J. Cserényi, E. Papp, F. Solymosi, Appl. Catal. A 108 (1994) 205.
- [20] M. C. J. Bradford, M. A. Vannice, J. Catal. 173 (1998) 157.
- [21] A. Erdőhelyi, K. Fodor, F. Solymosi, Stud. Surf. Sci. Catal. 107 (1997) 525.
- [22] F. Solymosi, Gy. Kutsán, A. Erdőhelyi, Catal. Lett. 11 (1991) 149.
- [23] F. Solymosi, A. Erdőhelyi, M. Kocsis, J. Catal. 65 (1980) 428.

- [24] M. Masai, H. Kado, A. Miyake, S. Nishiyama, S. Tsuruya, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 36 (1988) 67.
- [25] J. T. Richardson, S. A. Paripatyadar, *Appl. Catal.* 61 (1991) 38.
- [26] J. Raskó, F. Solymosi, *Catal. Lett.* 46 (1997) 153.
- [27] H.-Y. Wang, C.-T. Au, *Catal. Lett.* 36 (1996) 91.
- [28] F. Solymosi, *J. Mol. Catal.* 65 (1991) 337.
- [29] J. A. Lercher, J. H. Bitter, W. Hally, W. Niessen, K. Sechan, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 101 (1996) 463.
- [30] S. Teuner, *Hydrocarbon Process.* 64 (1985) 106.
- [31] J. R. Rostrup-Nielsen, *J. Catal.* 85 (1984) 31.
- [32] J. R. Rostrup-Nielsen, *Nat. Gas Conv. II* (1994) 25., Elsevier Science
- [33] T. Osaki, T. Horiuchi, K. Suzuki, T. Mori, *Cat. Lett.* 35 (1995) 39.
- [34] R. J. Madon, H. Shaw, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 15(1) (1977) 69.
- [35] IG Farben, British Patent No. 322 (1929) 284.
- [36] K. Fujimora, S. Tsuneoka. Kawamichi, *J. Soc. Chem. Ind. Jpn.* 37 (1934) 395
- [37] W. W. Myddleton, British Patent No. 509 (1939) 325.
- [38] E. F. G. Herington, L. A. Woodward, *Trans. Faraday Soc.* 35 (1939) 958.
- [39] F. Fischer, K. Meyer, *Gest. Abh. Kennt. Kohle* 11 (1934) 497.
- [40] E. T. Layng, U.S. Patent 2, 446, 426 (1948) 31
- [41] R. B. Anderson, F. S. Karn, J. F. Shultz, *J. Catal.* 4 (1965) 56.
- [42] Tai-Chiang Yu, H. Shaw, *Appl. Catal. B* 18 (1998) 105.
- [43] S. D. Jackson, S. J. Thomson, G. Webb, *Radiochem. Lett.* 28 (5-6) (1977) 459.
- [44] J.-R. Chang, S.-L. Chang, *J. Catal.* 176 (1998) 42.
- [45] S. D. Jackson, *J. Catal.* 129 (1991) 540.
- [46] P. K. Agrawal, J. R. Katzer, W. H. Monogue, *J. Catal.* 74 (1982) 332.
- [47] S. Bhatia, B. C. Gerstein, T. S. King, *J. Catal.* 134 (1992) 572.
- [48] V. S. Kamble, V. P. Londhe, N. M. Gupta, K. R. Thampi, M. Gratzel, *J. Catal.* 158 (1996) 427.
- [49] L. D. Schmidt, *J. Catal.* 22 (1971) 269.
- [50] R. L. Smith, P. A. Naro, A. J. Silvestry, *J. Catal.* 20 (1971)
- [51] P. Forzatti, L. Leitti, *Catal. Today* 52 (1999) 165.

- [52] G. A. Somorjai, Introduction to surface chemistry and catalysis (1993) Wiley
- [53] M. A. Vannice, J. Catal. 37 (1975) 449.
- [54] J. A. Rabo, A. P. Risch, M. L. Poutsuma, J. Catal. 53 (1978) 295.
- [55] M. A. Vannice, Catal. Rev. Sci. Eng. 14 (1976) 153.
- [56] J. T. Kummer, P. H. Emmett, J. Am. Chem. Soc. 75 (1953) 5177.
- [57] G. M. Schwab, Trans. Faraday Soc. 42 (1946) 689.
- [58] Z. G. Szabó, F. Solymosi, Proc. 2nd Int. Congr. Catal. (1961) 1627.
- [59] C. C. Kao, S. C. Tsai, Y. W. Chung, J. Catal. 73 (1982) 136.
- [60] S. J. Tauster, S. C. Fung, R. T. K. Baker, J. A. Horsley, Science 211 (1981) 1121.
- [61] F. Solymosi, A. Erdőhelyi, J. Mol. Catal. 8 (1980) 471.
- [62] M. A. Henderson, S. D. Worley, J. Phys. Chem. 89 (1985) 1417.
- [63] F. Solymosi, A. Erdőhelyi, T. Bánsági, J. Catal. 68 (1981) 371.
- [64] A. Erdőhelyi, F. Solymosi, J. Catal. 84 (1983) 446.
- [65] S. Ichikawa, J. Mol. Catal. 53 (1989) 1.
- [66] I. A. Fisher, A. T. Bell, J. Catal. 162 (1996) 54.
- [67] Z. Zhang, A. Kladi, X. E. Verykios, J. Catal. 156 (1) (1995), 37.
- [68] C. de Leitenburg, A. Trovarelli, J. Catal. 156(1) (1995) 171.
- [69] J. R. Rostrup-Nielsen, Steam reforming Catalysts (1973)
- [70] N. W. Cant, R. Dümpelmann, A. M. Maitra, Nat. Gas Conv. IV (1997) 491., Elsevier Science
- [71] M. C. J. Bradford, M. A. Vannice, Catal. Today 50 (1999) 87.
- [72] V. A. Tsipouriari, A. M. Efstathiou, Z. L. Zhang, X. E. Verykios, Catal. Today 21 (1994) 579.
- [73] J. R. Rostrup-Nielsen, J.-H. Bak Hansen, J. Catal. 144 (1993) 38.
- [74] J. T. Richardson, S. A. Paripatyadar, Appl. Catal. 61 (1990) 293.
- [75] J. R. Rostrup-Nielsen, Stud. Surf. Sci. Catal. 68 (1991) 85.
- [76] É. Novák, K. Fodor, T. Szailer, A. Oszkó, A. Erdőhelyi, Topics in Catal. 20 (2002) 107.
- [77] T. Inoue, T. Iizuka, K. Tanabe, Appl. Catal. 46 (1989) 1.
- [78] F. Solymosi, I. Tombácz, J. Koszta, J. Catal. 95 (1985) 578.
- [79] H. Haerudin, S. Bertel, R. Kramer, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 94 (1998) 1481.

- [80] M. Che, C. O. Bennett, *Adv. Catal.* 36 (1989) 55.
- [81] L.-Q. Wang, A. N. Shulz, D. R. Baer, M. H. Engelhard, *J. Vac. Sci. Technol. A* 14 (1996) 1532.
- [82] G. B. Raup, J. A. Dumesic, *J. Phys Chem.* 89 (1985) 5240.
- [83] P. Ferreira-Aparicio, I. Rodrigez-Ramos, A. Guerrero-ruiz, *Appl. Catal. A: General* 148 (1997) 343.
- [84] H. J. Freund, M. W. Roberts, *Surf. Sci. Report* 25 (1996) 225.
- [85] Oszkó Albert, PhD értekezés (2003) Szegedi Tudományegyetem
- [86] Chen Y., Jiang Y., Li W., Jin R., Tang S., Hu W, *Catal. Today* 50 (1999) 39.
- [87] D. D. Beck, J. M. White, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 3123.

10. Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom elsősorban témavezetőmnek, Dr. Erdőhelyi András tanszékvezető egyetemi tanárnak, hogy a Szilárdtest és Radiokémiai Tanszéken lehetővé tette számomra a kísérleti munka elvégzését és értékes tanácsaival, ötleteivel segítségemre volt a kutatási munka és a disszertáció elkészítése során.

Külön köszönettel tartozom Ábrahámné Baán Kornéliának, aki a katalizátorok jellemzéséhez nélkülözhetetlen adszorpciós méréseket végezte el, és Dr. Fodor Krisztinának, ki a kísérleti munka kezdetén volt nagy segítségemre.

Köszönöm a Szilárdtest és Radiokémiai Tanszék összes dolgozójának a munkám elvégzéséhez nyújtott segítséget, és azt a légkört, amelyben öröm volt dolgozni.