

**Etán és propán átalakítási lehetőségei  
Mo<sub>2</sub>C tartalmú katalizátorokon**

*valamint*

**HNCO és NCO felületi kémiája  
Pd(100) egykristályon**

*Ph. D. értekezés tézisei*

**Németh Róbert**

*Témavezetők:*

Dr. Solymosi Frigyes  
akadémikus

Dr. Kiss János  
a kémia tudomány doktora

Reakciókinetikai Kutatólaboratórium  
Felületkémi és Katalízis Intézet  
Magyar Tudományos Akadémia, Kémia Kutatóközpont

Szilárdtest és Radiokémia Tanszék  
Szegedi Tudományegyetem, Természettudományi és Informatikai Kar

Szeged  
2008

## I. Bevezetés és célkitűzés

A heterogén katalitikus kutatások egyik legfontosabb feladata új, az eddigieknél hatékonyabb katalizátorok kifejlesztése.

A Mo<sub>2</sub>C katalitikus tulajdonságai igen sok téren hasonlítanak a platinafémek sajátosságaihoz, ezért sok esetben azok helyettesítésére alkalmas. Mind a platinafém-alapú, mind a molibdénkarbid-alapú katalizátorok alkalmasak a szénhidrogének C-H kötéseinek aktiválására, ezáltal -C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> gyökök képzésére. A molibdén-karbid „szelídebb” katalizátorként viselkedik, lényegesen megnövelve a képződött -C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> fragmentek átlagos élettartamát, így lehetőséget biztosítva összekapcsolódásukra, vagy dehidrogénezéssel történő stabilizálódásukra. Azonos reakciókörülmények között a platinafémeken ugyanis lényegesen nagyobb arányban történik C-C kötéshasadás, mint a Mo<sub>2</sub>C tartalmú katalizátorokon. Ugyancsak a Mo<sub>2</sub>C alkalmazása mellett szól az a tény is, hogy lényegesen ellenállóbb a hagyományos katalizátor-mérgekkel (elsősorban a kénnel) szemben, és az sem elhanyagolható szempont, hogy az ára is jóval kedvezőbb.

Az etán és a propán dehidrogénezési és aromatizációs folyamatait vizsgáltuk részletesen molibdénkarbid-alapú katalizátorokon. A metán mellett ez a két szénhidrogén fordul elő nagyobb mennyiségben a földgázban, de számottevő mennyiségben képződik a vegyiparban is, elsősorban a kőolaj-finomítóknál. A két vegyület továbbalakítása értékesebb vegyületekké iparilag is igen fontos feladat. Az aromatizációjukkal előállított benzol alkilezésével nyert toluol és/vagy xilol fontos kiindulási anyaga a szerves vegyiparnak. A dehidrogénezésükkel nyert etilén és propilén polimerizációja a műanyagipar alapművelete. A propilén elágazó szénláncú vegyületek előállításában is fontos kiindulási

2. A. Erdőhelyi, **R. Németh**, A. Hancz, A. Oszkó  
Partial Oxidation of Methane on K Promoted WO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> and on K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> Catalysts  
*12<sup>th</sup> International Congress on Catalysis*, Granada, Spain, 2000.
3. T. Kecskés, **R. Németh**, A. Berkó, J. Kiss  
Decomposition of HCOOH on Rh/TiO<sub>2</sub> as a Model Catalyst: TDS, RAIRS, STM Study  
*22<sup>th</sup> European Conference on Surface Science (ECOSS 22)*, Prague, Czech Republic, 2003.
4. Kecskés T, **Németh R**, Raskó J, Kiss J  
New reaction route of HCOOH catalytic decomposition  
*10<sup>th</sup> Joint Vacuum Conference (JVC-10)*, Portoroz, Slovenia, 2004
5. L. Óvári, **R. Németh**, and J. Kiss  
Characterization of the Rh/TiO<sub>2</sub>(110) model catalyst by RAIRS, TDS, XPS, AES and LEIS  
*23<sup>rd</sup> European Conference on Surface Science (ECOSS 23)*, Berlin, Germany, 2005.
6. J. Kiss, **R. Németh**, Á. Koós, J. Raskó  
The role of Au-Rh bimetallic nanoclusters as a catalyst in the CO oxidation in the presence of hydrogen  
*17<sup>th</sup> International Vacuum Congress (IVC-17)*, Stockholm, Sweden, 2007.

6. F. Solymosi, **R. Németh**, A. Oszkó  
The oxidative dehydrogenation of propane with CO<sub>2</sub> over supported Mo<sub>2</sub>C catalyst.  
*6<sup>th</sup> Natural Gas Conversion Symposium*, Alaska, USA, 2001.
7. A. Erdőhelyi, A. Oszkó, **R. Németh**  
Oxidhordozós alkálifém-molibdátok és katalitikus alkalmazhatóságuk  
*MTA Anyagtudományi Nap*, Budapest, Magyarország, 2001.
8. F. Solymosi, A. Széchenyi, **R. Németh**  
Aromatization of n-butane over supported Mo<sub>2</sub>C catalysts  
*18<sup>th</sup> North American Catalysis Society Meeting*, Cancun, Mexico, 2003.
9. T. Kecskés, **R. Németh**, J. Kiss  
Adszorbeátumok stabilitásának és reakcióképességének vizsgálata  
fémgykristályokon és nanokriztallitokon reflexiós abszorpciós  
infravörös spektroszkópiával.  
*MTA Felületkémi és Nanoszerkezeti Munkabizottsági Ülés*, Szeged,  
Magyarország, 2003 október 22.
10. J. Kiss, F. Solymosi, A. Erdőhelyi, A. Berkó, L. Deák, J. Raskó,  
É. Novákné Hajdú, L. Óvári, R. Barthos, **R. Németh**, A. Hancz,  
T. Kecskés, J. Szőkő, A. Farkas  
Új típusú nanoszerkezetű katalizátorok előállítása és spektroszkópiai  
jellemzése.  
*A Tudomány Napja*, Szeged, Magyarország, 2003. november 05.
11. R. Barthos, T. Bánsági, L. Deák, A. P. Farkas, Á. Koós, **R. Németh**,  
A. Széchenyi, A. Szőke, P. Tolmacsov, F. Solymosi  
Catalytic materials and catalysis / Mo<sub>2</sub>C as an effective catalyst in the  
production of aromatics and hydrogen  
*International Union of Vacuum Science, Technique, and Applications  
Meeting*, Stockholm, Sweden, 2007.

Poszterek:

1. A. Erdőhelyi, **R. Németh**, K. Fodor, F. Solymosi  
Partial oxidation of methane on supported alkali molybdate catalysts  
4<sup>ème</sup> Conférence sur la Catalyse "Paul Sabatier", 12<sup>th</sup> European  
Conference on Catalysis, Strasbourg, France, 1999.

anyag, ezeket a vegyületeket használják például az üzemanyagok oktánszámának növelésére. Tehát mindkét folyamat, az aromatizáció és a dehidrogénezés termékei is széleskörű felhasználásra tartanak számot, a reakciók kiindulási anyagai pedig nagy mennyiségben és viszonylag olcsón állnak rendelkezésre. Ugyanakkor a hordozós Mo<sub>2</sub>C katalitikus sajátságait ezekben a reakciókban még nem vizsgálták, tehát indokoltnak tűnt e katalitikus rendszerek részletes tanulmányozása.

Munkánk második részében ugyancsak egy katalitikus probléma megoldására kerestünk választ: az izociánsav, és a termikus bomlása során keletkező izocianát felületi kémiáját tanulmányoztuk Pd(100) egykristályon, de ezúttal UHV körülmények között végeztük kísérleteinket.

A belsőégésű motorok égéstermékében keletkező környezetkárosító gázok katalitikus átalakítása igen széles körben vizsgált probléma. Három fontos folyamatot érdemes elkülöníteni: a képződött nitrogén-oxidok (elsősorban nitrogén-monoxid) nitrogénné történő redukálását, valamint a tökéletlen égés során keletkező CO, és az el nem égett szénhidrogének oxidálását szén-dioxidá és vízzé. A szén-monoxid oxidációjához szükséges oxigénatomokat molekuláris oxigén hasításából, vagy nitrogén-monoxid disszociációjából lehet legegyszerűbben előállítani. Az utóbbi reakció különösen figyelemreméltónak bizonyult, hiszen a nitrogén-monoxid redukciója során keletkező oxigénatommal közvetlenül elvégezhető a szén-monoxid oxidációja, miközben a nitrogén-monoxidból is veszélytelen nitrogén képződik. Ez az oka annak, hogy az NO + CO reakció vizsgálata nagy figyelmet kapott az elmúlt évek során. Az átalakulás felületi köztiterméke az NCO, aminek tanulmányozása közelebb visz a reakció mechanizmusának pontos megértéséhez. Mivel az NCO képződése bizonyítottan a fémén történik, ezért megalapozott volt modellrendszerben,

Pd(100) egykristályon megvizsgálni a HNCO adszorpcióját, valamint a disszociációjából származó NCO stabilitását.

## II. Kísérleti módszerek

A katalitikus méréseinkhez a hexagonális molibdén-karbidot MoO<sub>3</sub> és 20 tf<sup>o</sup>% metánt valamint 80 tf<sup>o</sup>% hidrogént tartalmazó gázelegy hőmérséklet programozott reakciójával állítottuk elő.

A hordozós molibdén-karbid katalizátorok előállítása az előzőekhez hasonlóan, kalcinált MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> vagy MoO<sub>3</sub>/ZSM-5 minták katalitikus reaktorban történő karbidizálásával történt. A MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> és MoO<sub>3</sub>/ZSM-5 mintákat SiO<sub>2</sub> (Cab-O-Sil, fajlagos felület: 200 m<sup>2</sup>/g) és H-ZSM-5 (Si/Al = 55) hordozók ammónium-heptamolibdát vizes oldatával történő impregnálásával készítettük el. A kiindulási katalizátorok 2 g/g% MoO<sub>3</sub>-ot tartalmaztak.

A katalitikus reakciókat atmoszférikus nyomáson végeztük állóágú, áramlásos kvarc csőreaktorban. A reaktáns gázelegeink minden esetben 12,5 tf<sup>o</sup>% szénhidrogént tartalmaztak argonban. A legtöbb kísérletben az áramlási sebessége 12 ml/perc volt. 0,5 g katalizátort alkalmaztunk a mérések során. A mintákból pasztillákat nyomtunk, majd ezeket összetörve pasztillatörmelékkel töltöttük meg a reaktorokat.

A reakciótermékek analízise *Hewlett-Packard 5890 Series II* típusú gázkromatográfal történt. Vivőgázként argont használtunk. A keletkező termékek elválasztására Porapak QS töltetes kolonnát alkalmaztunk sorbakötött hővezetőképességi és lángionizációs detektorokkal. A képződött széntartalmú termékek szelektivitását a szén-anyagmérlegből számítottuk, figyelembe véve a különböző szénhidrogének eltérő szénatomszámát.

8. T. Kecskés, **R. Németh**, J. Raskó, J. Kiss  
New reaction route of HCOOH catalytic decomposition  
*Vacuum* **80** (2005) 64-68. IF: 0,909

9. J. Kiss, **R. Németh**, Á. Koós, J. Raskó  
Characterization of Au-Rh/TiO<sub>2</sub> bimetallic nanocatalysts by CO and CH<sub>3</sub>CN adsorption: XPS, TEM and FTIR measurement  
*Journal of Nanoscience and Nanotechnology* (közlésre elfogadva)  
IF: 2,194

A közlemények összesített hatástényezője (impakt faktora): **21,572**

### Konferencia előadások:

1. A. Erdőhelyi, **R. Németh**, K. Fodor, F. Solymosi  
Partial oxidation of methane on supported alkali molybdate catalysts  
*4th Pannonian International Symposium on Catalysis*, Smolenice, Slovak Republic, 1998.
2. F. Solymosi, **R. Németh**, L. Óvári  
Aromatization and oxidative dehydrogenation of ethane on supported Mo<sub>2</sub>C catalyst  
*Symposium on Site Isolation and Phase Cooperation in Selective Oxidation Catalysis*, Irsee, Germany, 2000.
3. A. Oszkó, **R. Németh**, J. Raskó, A. Erdőhelyi  
Spectroscopic characterization of alkali metal molybdates  
*XIV<sup>th</sup> International Symposium on the Reactivity of Solids*, Budapest, Hungary, 2000.
4. F. Solymosi, **R. Németh**, L. Bugyi  
Aromatization and oxidative dehydrogenation of propane on supported Mo<sub>2</sub>C catalyst  
*International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PacifiChem 2000)*, Honolulu, Hawaii, 2000.
5. F. Solymosi, **R. Németh**, and L. Óvári  
Effects of CO<sub>2</sub> on the reaction of ethane over supported Mo<sub>2</sub>C catalysts  
*17<sup>th</sup> North American Catalysis Society Meeting*, Toronto, Canada, 2001.

#### IV. Publikációs lista

##### A dolgozat anyagát képező írásos közlemények:

1. F. Solymosi, **R. Németh**  
The oxidative dehydrogenation of ethane with CO<sub>2</sub> over Mo<sub>2</sub>C/SiO<sub>2</sub> catalyst  
*Catalysis Letters*, **62** (1999) 197-200. IF: 2,051
2. F. Solymosi, **R. Németh**, L. Óvári, L. Egri  
Reactions of propane on supported Mo<sub>2</sub>C catalysts  
*Journal of Catalysis*, **195** (2000) 316-325. IF: 3,635
3. F. Solymosi, **R. Németh**, A. Oszkó  
The oxidative dehydrogenation of propane with CO<sub>2</sub> over supported Mo<sub>2</sub>C catalyst  
*Studies in Surface Science and Catalysis*, **136** (2001) 339-344. IF: 1,265
4. **R. Németh**, J. Kiss, F. Solymosi  
Surface chemistry of HNCO and NCO on Pd(100)  
*Journal of Physical Chemistry C* **111** (2007) 1424-1427. IF: 4,115

##### A témához közvetlenül nem kapcsolódó írásos közlemények:

5. A. Erdőhelyi, K. Fodor, **R. Németh**, A. Hancz, A. Oszkó  
Partial oxidation of methane on silica supported different alkali metal molybdates  
*Journal of Catalysis*, **199** (2001) 328-337. IF: 3,293
6. A. Erdőhelyi, **R. Németh**, A. Hancz, A. Oszkó  
Partial oxidation of methane on potassium promoted WO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> and on K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>  
*Applied Catalysis A: General*, **211** (2001) 109-121. IF: 2,258
7. F. Solymosi, **R. Németh**, A. Széchenyi  
Aromatization of *n*-butane over supported Mo<sub>2</sub>C catalysts  
*Catalysis Letters*. **82** (2002) 213-216. IF: 1,852

Kiegészítő mérésként hőmérséklet programozott deszorpció (TPD) kísérleteket is végeztünk, 5 K/perc felfűtési sebességet alkalmazva.

A katalizátorok felületén adszorbeálódott termékek azonosítása Fourier transzformációs infravörös spektroszkópiával történt (*Biorad FTS 155*), 4 cm<sup>-1</sup> felbontással. A katalizátorok jellemzését röntgen-fotoelektron-spektroszkópiával (XPS) végeztük (*Kratos XSAM 800*).

Munkánk másik részében ultra-nagyvákuum (UHV) körülmények között reflexiós abszorpció infravörös spektroszkópiával (RAIRS) tanulmányoztuk az izociánsav (HNCO) és a termikus bomlása során keletkező izocianát (NCO) felületi kémiáját Pd(100) egykristályon.

Kísérleti berendezésünk egy kétkamrás ultranagy-vákuum készülék, melyben az alacsony nyomás 5x10<sup>-10</sup> mbar volt. A készülék alsó kamrájában található Auger elektron-spektroszkóppal (AES) a felület tisztaságát ellenőriztük. Ez a kamrarész alkalmas volt a hőmérséklet programozott deszorpció (TDS) mérések elvégzésére is, amelyek során a felületről távozó termékeket tömegspektrometriával (MS) azonosítottuk.

A felső kamra az infravörös spektrométer fényútjában helyezkedett el. A RAIRS méréseket *Mattson Research Series 10000* típusú FT-IR spektrométerrel végeztük. Az infravörös spektrumokat 512 ismétlési számmal (scan) vettük fel, folyékony nitrogénnel hűtött MCT detektort alkalmazva 4 cm<sup>-1</sup> felbontóképesség mellett.

Pd(100) mintánk tisztítását ionágyúval létrehozott nagyenergiájú Ar<sup>+</sup>-ionokkal végeztük (1,5x10<sup>-5</sup> mbar Ar nyomáson, 1,5 keV ionenergiával és 11 µA ionárammal). A bombázás szobahőmérsékleten és 650 K-en történt. Ezután a mintát néhány percre 1200 K-re fűtöttük a felületi rendezettség kialakításának elősegítésére. A kísérleteink során alkalmazott gázok 99,99 % tisztaságúak voltak.

A HNCO előállítása során kálium-cianát (KOCN, BDH Chemicals, 98 % tisztaságú) telített vizes oldatát csepegtettük tömény foszforsav oldathoz (Baker, 85 g/g% vízben). A reakció során keletkezett HNCO gőzt szárászjég és aceton keverékével 190 K-re történő hűtéssel kondenzáltattuk állandó szivattyúzás közben. A terméket kétszer vákuum-desztilláltuk 190 K és 240 K között, hogy eltávolítsuk a szennyeződések. A HNCO tisztaságát tömegspektrometriával ellenőriztük. Az izociánsavat fagyasztott állapotban tároltuk folyékony nitrogén hőmérsékletén.

### III. Új tudományos eredmények

#### 1. Etán oxidatív dehidrogénezése $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ katalizátoron

- 1.1. A hordozómentes  $\text{Mo}_2\text{C}$ , valamint a  $\text{SiO}_2$  hordozó önmagában nagyon kis aktivitást mutatott az etán szén-dioxiddal történő oxidatív dehidrogénezésében. A  $\text{SiO}_2$  hordozós  $\text{Mo}_2\text{C}$  azonban már aktív és hatásos katalizátora a reakciónak, ami már 800 K-en lejátszódott.
- 1.2. Az etán (nem oxidatív) dehidrogénezése hasonló aktivitással játszódik le  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$  katalizátoron, de a szén-dioxid hatása jelentős változást eredményezett a termékek eloszlásában: elsődleges termék az etilén lett, megszűnt az aromás termékek képződése, ezáltal jelentősen megnőtt az etilén szelektivitása. 873 K-en 14 %-os etán konverziót és 89 %-os etilén szelektivitást mértünk.
- 1.3. Az etán krakkolása szintén lejátszódott a  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$  katalizátoron, amit a metán keletkezése bizonyított, de erre a folyamatra nem volt közvetlen hatással a  $\text{CO}_2$ . A reakció első perceiben rohamosan esett a metán képződésének sebessége, vagyis gyorsan csökkent azoknak az erősen savas centrumoknak a száma, amelyek a krakkolás

- 5.3. A Pd(100) felületen adszorbeálódott CO eltérő spektrális tulajdonságokat mutatott, mint az NCO bomlása során keletkező CO. Ebből arra következtettünk, hogy más volt a preadszorpcióval felvitt CO és az NCO bomlásakor keletkező CO felületi geometriája. Ugyancsak megállapítottuk, hogy az NCO és a CO, valamint az NCO és az O is eltérő centrumokat foglalt el a palládium felületén.
- 5.4. Oxigén preadszorpció elősegítette a HNCO disszociációját Pd(100) felületen, közel 50 %-kal több felületi NCO képződését eredményezve. Ugyancsak megnövelte az NCO termikus stabilitását: csak 380 - 420K között következett be a bomlás, miközben közel 340 K-ig csökkentette a bomlás sebességét.  $\text{H}_2$  preadszorpció vagy gázfázisú hidrogén jelenléte nem okozott jelentős változást a felületi NCO stabilitásában.

melynek során molibdén-oxikarbid képződik. A propán adszorbeálódik a Mo<sub>2</sub>C felületén, majd a molibdénhez kapcsolódó aktív oxigénnel elreagál propilén és víz képződése közben. A folyamatban a katalitikus centrum aktív oxigénje távozik a felületről, de egy újabb CO<sub>2</sub> molekula adszorpciójával és reakciójával a molibdén-oxikarbid ismét kialakul, és a ciklus folytatódhat tovább. Elképzelésünket munkatársaink röntgen-fotoelektron-spektroszkópiai mérésekkel is megerősítették.

4.3. A kontaktidő csökkentése az általunk vizsgált tartományon belül nem okozott látványos változást a termékösszetételben. Ez a dehidrogénezési és a krakkolás reakciók függetlenségére utalt. A hőmérséklet emelésével a propán dehidrogénezése háttérbe szorult, s egyre inkább a krakkolás vált a fő folyamattá: nőtt az etilén és a metán szelektivitása, miközben a propiléne csökkent.

## 5. HNCO és NCO felületi kémiája Pd(100) egykristályon

5.1. A HNCO 100 K-en molekulárisan adszorbeálódott a Pd(100) felületen, majd a hőmérséklet emelésével 120 – 140 K felett lejátszódott a disszociációja, amelynek során adszorbeált hidrogén és NCO képződött. A felületi NCO stabilitása folyamatosan csökkent a hőmérséklet emelésével, majd 280 – 300 K között teljesen elbomlott adszorbeált CO és N képződése közben.

5.2. Erős dipól-dipól kölcsönhatást figyeltünk meg a Pd(100)-on adszorbeált NCO felületi formák között, amely a borítottság csökkenésével fokozatosan háttérbe szorult. Az NCO bomlása során képződött szén-monoxid vagy preadszorbeált CO nem mutatott jelentős hatást az NCO kötéserősségére.

lejátszódásához szükségesek. Feltételeztük, hogy szénlerakódás okozta ezen aktív centrumok blokkolódását.

1.4. Az etán Mo<sub>2</sub>C/SiO<sub>2</sub> katalizátoron történő átalakulásának két fő reakcióútja, az oxidatív dehidrogénezése és a krakkolása, egymással párhuzamosan lejátszódó folyamatok, amiket a kísérleti körülmények ellentétesen befolyásoltak. A hőmérséklet emelése és a kontaktidő növelése a krakkolásnak kedvezett, míg alacsonyabb hőmérséklet és kisebb tartózkodási idő mellett a dehidrogénezés volt a kedvezményezett folyamat.

## 2. Propán dehidrogénezése Mo<sub>2</sub>C és Mo<sub>2</sub>C/SiO<sub>2</sub> katalizátorokon

2.1. Propán adszorpciót követő TPD méréseink során SiO<sub>2</sub> hordozón nem észleltünk deszorpciót. A hordozó nélküli Mo<sub>2</sub>C-on végzett azonos kísérleteinkben propán, magasabb hőmérsékleten pedig nyomokban propilén deszorpciót detektáltunk. A Mo<sub>2</sub>C/SiO<sub>2</sub> katalizátoron is kimutattunk fizisorbeált propánt, majd a hőmérséklet emelésével propilén és etilén távozott a felületről, ami erősen adszorbeált felületi formák képződésére utalt. Ezt munkatársaink infravörös spektroszkópiával is igazolták.

2.2. A hordozó nélküli Mo<sub>2</sub>C-ot 873 K-en vizsgálva, a propán átalakulásának fő reakcióútja a propiléne történő dehidrogénezése volt, amely 44 %-os szelektivitással játszódott le. A propán krakkolása is végbement, kisebb szénatomszámú szénhidrogéneket, etilént és metánt termelve 33 illetve 21 %-os szelektivitással. Aromatizációs folyamatokra utaló nyomokat, benzol vagy toluol képződését, nem tapasztaltuk. A konverzió 7 % körül alakult.

2.3. Megvizsgáltuk a propilén reakcióját is  $\text{Mo}_2\text{C}$ -on. A propilén átalakulása azonban teljesen új termékeket adott, elsősorban  $\text{C}_4$  és  $\text{C}_6$  szénhidrogének képződtek, de benzol keletkezését is megfigyeltük. Ez az eredmény arra engedett következtetni, hogy a propán átalakulása során keletkező kisebb szénatomszámú termékek a propán krakkolásával keletkeztek, nem pedig a dehidrogénezés során képződött propilén továbbalakulásával. Vagyis a propán dehidrogénezése és a krakkolása egymással párhuzamosan lejátszódó folyamatok voltak.

2.4. A  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$  aktív katalizátornak bizonyult a propán átalakításában: 873 K-en 31 %-os propán-konverziót mértünk. Fő folyamat a propán propilénné történő dehidrogénezése volt, ami 38 %-os szelektivitással játszódott le. A propán krakkolása során keletkező etilén és metán képződését is megfigyeltük 13 illetve 16 %-os szelektivitással. Aromatizációs folyamatok termékei is megjelentek: a benzol és a toluol együttes szelektivitása 23 % volt. A hőmérséklet csökkentésével egyre inkább a dehidrogénezés került előtérbe, miközben az aromatizációs és a krakkolási reakciók visszaszorultak. 813 K-en a propilén képződésének szelektivitása meghaladta a 80 %-ot.

### 3. Propán dehidrogénezése ZSM-5 és $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZSM-5}$ katalizátorokon

3.1. Erős kölcsönhatás játszódott le az adszorbeált propán és a katalizátorok között. Propán adszorpciót követő TPD méréseink során, alacsony hőmérsékleten propán deszorpciót találtunk mindkét katalizátoron, ami a felületen fizisorbeálódott propán jelenlétére utalt. Magasabb hőmérsékleteken etilén, metán és propilén távozott a felületről, ami erősen kötött felületi formák jelenlétére engedett következtetni.

Eredményeinket munkatársaink infravörös spektroszkópiai mérésekkel is megerősítették.

3.2. A H-ZSM-5 hordozó már önmagában is igen aktív volt a propán átalakításában.  $\text{Mo}_2\text{C}$  adalékolás hatására az aktivitás nem változott jelentősen, de a termékösszetételben lényeges eltérést tapasztaltunk: a molibdén-karbid dehidrogénező hatására keletkező telítetlen szénhidrogéneknek köszönhetően megnőtt az aromás termékek szelektivitása, miközben a krakkolási reakció termékei háttérbe szorultak.

3.3. Feltételeztük, hogy a  $\text{MoO}_3/\text{ZSM-5}$  katalizátor karbidizálása során a hordozó legaktívabb savcentrumai szénnel blokkolódnak, vagy a kialakuló  $\text{Mo}_2\text{C}$  szigetek fedik el ezeket a centrumokat, ezért csökkent a  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZSM-5}$  katalizátor savassága. Ez a savasság elegendő volt az aromatizáció lejátszódásához, de már kevésnek bizonyult a tiszta hordozón tapasztalt nagymértékű krakkoláshoz.

### 4. Propán oxidatív dehidrogénezése $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ -on

4.1. A  $\text{SiO}_2$  hordozós  $\text{Mo}_2\text{C}$  aktív és szelektív katalizátora a propán szén-dioxiddal történő oxidatív dehidrogénezésének. A katalizátor aktivitása jelentősen csökkent, ha propán mellett  $\text{CO}_2$ -ot is tartalmazott a reagáló gázelegy. 873 K-en a konverzió 31 %-ról 6 %-ra esett. Ugyanakkor lényegesen megnőtt a dehidrogénezés során keletkező propilén szelektivitása: 38 %-ról 82 %-ra emelkedett, miközben aromás termék alig képződött.

4.2. Feltételeztük, hogy a szén-dioxid jelenléte új reakcióutat nyitott meg a propán átalakulása számára. Feltételezésünk szerint, a propán oxidatív dehidrogénezésének első lépése a  $\text{Mo}_2\text{C}$  parciális oxidációja a  $\text{CO}_2$ -dal,