

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

Ph.D. értekezés

Tolmacsov Péter

Témavezető:

Dr. Solymosi Frigyes

az MTA rendes tagja

Szegedi Tudományegyetem

Szilárdtest- és Radiokémiai Tanszék

MTA Reakciókinetikai Kutatólaboratórium

2008

## Tartalomjegyzék

1. Bevezetés .....	4
2. Irodalmi áttekintés.....	5
2.1 C <sub>1</sub> -C <sub>3</sub> szénhidrogének bomlása.....	5
2.2 Dehidroaromatizáció szén-dioxid jelenlétében.....	15
2.3 C <sub>1</sub> -C <sub>3</sub> szénhidrogének reformálása szén-dioxiddal.....	17
3. Célkitűzés .....	24
4. Kísérleti körülmények .....	25
5. Jelölések, számítási módok.....	28
6. Mérési eredmények ismertetése.....	29
6.1 Az etán átalakítása Re/H-ZSM-5 katalizátoron.....	29
6.2 A propán átalakítása fém-oxid-hordozós platinafémeken.....	35
6.3 A propán átalakítása Re/H-ZSM-5 és Re/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> katalizátoron.....	40
6.4 A propán reformálása szén-dioxiddal fém-oxid-hordozós platinafémeken.....	45
6.5 A propán reformálása szén-dioxiddal alumínium-oxid-hordozós Re katalizátoron .....	53
7. Mérési eredmények értékelése.....	59
7.1 Az etán átalakítása Re/H-ZSM-5 katalizátoron.....	59
7.2 A propán átalakítása fém-oxid-hordozós platinafémeken.....	61
7.3 A propán átalakítása Re/H-ZSM-5 és Re/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> katalizátoron.....	62
7.4 A propán reformálása szén-dioxiddal fém-oxid-hordozós platinafémeken.....	66
7.5 A propán reformálása szén-dioxiddal alumínium-oxid-hordozós Re katalizátoron .....	69

8. Konklúzió .....	71
9. Összefoglaló.....	73
10. Summary.....	77
11. Publikációs lista .....	80
12. Irodalmi hivatkozások .....	82

## 1. Bevezetés

Napjainkban a vegyiparban előállított termékek 80%-át katalitikus úton gyártják. A különböző eljárások közül kiemelkedően fontosak a kőolaj feldolgozásával kapcsolatos katalitikus eljárások, melyeknek mértéke meghaladja az évenkénti 500 millió tonnát.<sup>1</sup> Ezekben folyamatokban egyre nagyobb szerepet kapnak a különböző heterogén katalitikus eljárások, mivel a katalizátorok elválasztása, regenerálása, újrahasznosítása lényegesen könnyebb, mint a homogén katalitikus folyamatok esetében.

A heterogén katalitikus eljárások jelentőségét jelzi, hogy míg a XIX. század végén ezek az eljárások inkább csak érdekességnek számítottak, a II. világháborút követően egyre inkább az ipari érdeklődés középpontjába kerültek. Világgazdasági szinten a heterogén katalitikus eljárás során előállított termékek részaránya fokozatosan növekszik, értékük éves szinten a 100 milliárd dollárt közelíti meg.<sup>2</sup>

A különböző kőolajipari eljárásokban, kutatásokban egyre nagyobb szerepe van a kis szénatomszámú szénhidrogének ( $C_1$ - $C_4$ ) katalitikus átalakításának, hiszen a földgázban nagy mennyiségben állnak rendelkezésünkre ezek a nyersanyagok. A megfelelő heterogén katalitikus folyamatok feltérképezésével ezeket a szénhidrogéneket az ipar számára nagyobb jelentőséggel bíró, értékesebb anyagokká alakíthatjuk át.

Az átalakításnak számos iránya lehetséges és kutatott:

- kapcsolás, ciklizálás,
- aromizálás (gyakran összekapcsolva a különböző ciklizálási eljárásokkal),
- vízgőz, illetve „szárazreformálás” (szén-dioxiddal végrehajtott),
- parciális oxidálás.

A kutatások célja, hogy a katalizátorok kifejlesztésével a különböző eljárásokat az ipar számára elfogadható szintű energiabefektetéssel járó folyamatokra redukálják,

szem előtt tartva az elfogadható mértékű kitermelést. Bár a kutatások kis százalékából lesz csak a későbbiek folyamán alkalmazott ipari eljárás, mégis, az alapkutatások által feltérképezett folyamatok, az előállított katalizátorok minden esetben fontos információval szolgálnak a további vizsgálatokhoz.

## **2. Irodalmi áttekintés**

### **2.1 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> szénhidrogének bomlása**

Kiemelkedő számú publikáció foglalkozik a metán átalakításával. Mint ahogy Guzzi és társai<sup>3</sup> is rámutattak, a vizsgálatok jelentőségét növeli az a tény, hogy a metán tárolása és szállítása jelentős gondot okoz az ipar számára. Ez a probléma lényegesen csökkenthető, amennyiben nagyobb szénatomszámú, illetve heteroatomot tartalmazó termékeket állítunk elő a metánból.

Atmoszféra nyomáson a metán nagyobb szénatomszámú szénhidrogénekké történő átalakításának termodinamikai alsó határa az 1200 K-es hőmérséklet.<sup>4</sup> Koerts és munkatársai más kutatókhoz hasonlóan<sup>5-10</sup> a VIII. csoport elemeinek vizsgálatokor rámutattak, hogy alacsonyabb hőmérséklet esetén az átalakítás egy kétlépcsős folyamaton keresztül valósul meg. Elsőként a metán disszociatív adszorpciója játszódik le a katalizátorként használt fém felületén, amelynek eredményeképpen adszorbeált H és adszorbeált CH<sub>x</sub>-csoportok keletkeznek. Második lépésben az adszorbeált CH<sub>x</sub>-csoportok kapcsolódása és hidrogéneződése játszódik le, nagyobb szénatomszámú alkánokat eredményezve.

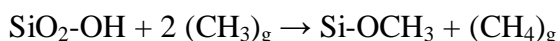
Kutatócsoportunkban már régóta folynak hasonló jellegű vizsgálatok. Solymosi és munkatársai<sup>5</sup> a szilícium-dioxid hordozós platinafém katalizátorokat vizsgálva megállapították, hogy a Rh esetében már 523 K-en megindul a metán

bomlása. Minden platinafém esetében a főtermék az etán és a hidrogén volt, azonban a katalizátorok gyorsan dezaktiválódtak.

Hasonló eredményre jutottak a hordozós irídium katalizátorok vizsgálatakor is.<sup>6</sup> 773 K-en hordozótól függően 2-5%-os metánkonverziót mértek, ami rövid idő elteltével csökkent. Megállapították, hogy a dezaktiválódás oka a bomlásból a felületen visszamaradó reaktív szén, amelyet hidrogénezve alifás szénhidrogéneket kaptak. Megemlítik, hogy a felületi szén hidrogénezésekor keletkező szénhidrogének között hat szénatomot tartalmazókat is találtak, illetve, hogy a bomlás során lerakódott szén mennyisége nagy mértékben függött a hordozótól.

Az azometán bomlásával előállított metil-csoportok adszorpciója során végzett infravörös spektroszkópiai (IRS) mérések során azt tapasztalták, hogy szilícium-dioxid-hordozós ródium-katalizátoron<sup>7</sup> már 300 K-en adszorbeálódnak a CH<sub>3</sub>-csoportok, CH<sub>3(a)</sub> és CH<sub>3O(a)</sub> formákat hozva létre a felületen. Tiszta szilícium-dioxid esetében szintén megjelentek az adszorbeált metilcsoportra jellemző sávok, és a kialakult metilcsoportok nagy stabilitást mutattak.

Arra a következtetésre jutottak, hogy a létrejött metilcsoportok a hordozón metoxi formában stabilizálódnak, és a folyamat az alábbi módon írható le:



Ez az eredményük összhangban van Lunsford és munkatársai<sup>8,9</sup> által végzett megfigyelésekkel, valamint Raskó és Solymosi által később titán-dioxidon<sup>10</sup> végzett mérésekkel.

Solymosi és munkatársai<sup>11</sup> a vizsgálatokat tovább folytatták ZSM-5 hordozós ródium katalizátoron. Megállapították, hogy az oxidhordozós platinafémekhez képest a metán bomlása már alacsonyabb hőmérsékleten (523 K) megindul, és a korábbi mérésekhez hasonlóan az első lépés a metán disszociatív adszorpciója. A felületi szénlerakódás ebben az esetben is a katalizátor aktivitás-vesztéséhez vezetett. A

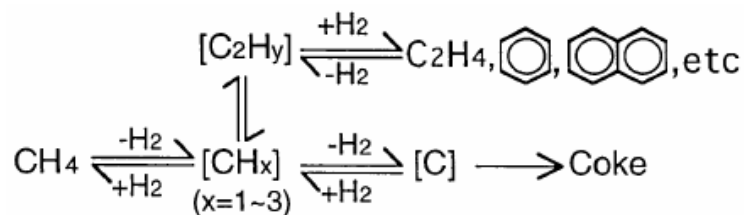
vizsgálatok alapján kijelentették, hogy a hordozó cseréje nem járt együtt a reakcióút megváltozásával.

A 90-es években nagyszámú publikáció foglalkozott a metán aromatiszálásával molibdénen, vagy hordozós molibdéntartalmú katalizátorokon.<sup>12 - 16</sup> A kutatók azt tapasztalták, hogy a molibdéntartalmú katalizátorok a platinafémekhez hasonló, kedvező tulajdonságokat mutatnak a metán katalitikus átalakításában.

A vizsgálatok arra is rávilágítottak, hogy a hordozós molibdén-oxid-katalizátorok esetében - a platinafémekkel ellentétben – a reakciónak van egy kezdeti aktiválási szakasza, amely során kialakul a katalitikus szempontból fontos molibdén-karbid felületi forma. Ennek a kezdeti szakasznak a kiküszöbölése miatt terjedt el a molibdén-karbid - katalizátorok vizsgálata. A leggyakrabban alkalmazott hordozó a HZSM-5 volt, amelynek savas centrumai kiemelkedő szerepet játszottak a ciklizációs, aromatiszációs folyamatokban.

Ichikawa és munkatársai<sup>17</sup> szintén a platinafémektől való elszakadást kísérelték meg, amikor rénius tartalmú H-ZSM-5-hordozós katalizátoron vizsgálták a metán bomlását. A TG/DTA/MS és EXAFS mérésekkel megállapították, hogy a rénius-oxid a zeolit belsejében van diszpergálva, amelyet ha 573 K-en hidrogénnel, vagy 895 K-en metánnal redukálnak, akkor fém rénius keletkezik, ami felelős a metán aktiválásáért.

Azt tapasztalták, hogy a vizsgálati körülmények között (3 atmoszféra nyomáson, 873-1023 K-es hőmérsékleti tartományban) a benzol képződése 973 K-en indul meg, és a Mo/H-ZSM-5 katalizátorhoz képest a benzol/naftalin arány sokkal kedvezőbb, a benzol képződése válik elsődlegessé. Ennek okaként a katalizátor szerkezetét említik, miszerint az előállítás, előkezelés eredményeként egy körülbelül 5,5 Å nagyságú pórusmérettel rendelkező katalizátort kaptak, amely a benzol képződésének kedvez.



1. ábra A metán bomlásának, aromatizációjának reakciósémája.<sup>17</sup>

Az általuk felvázolt reakcióséma (1. ábra) összhangban van a más kutatók által javasoltakkal. A metán disszociatív adszorpcióját követően a felületen  $\text{CH}_x$  csoportok alakulnak ki. Ezek vagy tovább dehidrogéneződnek, melynek során felületi szén, hidrogén képződik, vagy a  $\text{CH}_x$ -csoportok oligomerizálódnak, aromatizálódnak nagyobb szénatomszámú szénhidrogéneket eredményezve.

A  $\gamma$ -alumínium-oxid-hordozós rénum vizsgálatakor Okal és munkatársai<sup>18 - 22</sup> azt találták, hogy a 1073 K-es redukciót követően a felületi fém-rénium 1-4 nm nagyságú klasztereket alkot a hordozó felületén, amely az oxidációs körülményektől függően változtatja oxidációs állapotát. 423 K-es oxidációt követően, már csak a fém 2%-a maradt fém állapotban. 473-573 K-es oxidáláskor a rénum vegyes ( $\text{Re}^{4+}$ ,  $\text{Re}^{6+}$ ,  $\text{Re}^{7+}$ ) oxidációs állapotban van. 773 K-en már csak  $\text{Re}_2\text{O}_7$  forma van jelen a felületen. Amennyiben 773 K fölé megy az oxidáció hőmérséklete, akkor a rénum-oxid szublimál, és pillanatnyi adszorbeált monomer jön létre, amely ezt követően gyorsan stabilizálódik a felületen és  $\text{Al-O-ReO}_3$ , vagy  $\text{Al-(-OReO}_3)_3$  formájú komplexet képez.

Ezek a vizsgálatok rámutattak arra, hogy a rénum katalizátorok előállítása, előkezelése során a körülmények megfelelő megválasztásával igen jelentős mértékben befolyásolható a katalizátor tulajdonsága.

A metán átalakításával kapcsolatos publikációkkal párhuzamosan számos közlemény jelent meg, melyekben az etán bomlását vizsgálták. A metán bomlásakor végzett kísérletekhez hasonlóan itt is a különböző, hordozós platinafém-



katalizátorokra összpontosult a legnagyobb figyelem. Legfőképp a különböző zeolit-hordozós katalizátorokat vizsgálták.

Bragin és munkatársai<sup>23</sup> magas szilícium-oxid tartalmú zeolit-hordozós platina katalizátorokat vizsgálva megállapították, hogy a platina elektronállapota és a katalizátor aktivitása erősen függ a katalizátor előkezelésétől. A platina elektronszerkezete folyamatosan változik a reakció során. Megfigyelték, hogy a katalitikus aktivitás változása során a zeolit savas OH-csoportjainak szomszédságában lévő, nagy diszperzitású platina-klasztereken pozitív töltés halmozódott fel. Ez az általuk  $Pty_+$ -ként jelölt töltésfelhalmozódás és a hordozó savas centrumai együttesen felelősek az etán és a propán aromizációjáért.

Munkájukban ezt a gondolatmenetet továbbvezetve Steinbergék<sup>24</sup> megvizsgálták a H-ZSM-5 hordozós platina katalizátort, és azt tapasztalták, hogy az aromizációs folyamat 670 K-en indul meg, és a termékösszetétel erősen függ az alkalmazott hőmérséklettől és a reaktánsselegy áramlási sebességétől. Míg 900 K fölött az alkil-aromás vegyületek voltak az elsődleges termékek, addig alacsonyabb hőmérsékleten a dealkilezés és a diszproporcionálódás következtében benzol és  $C_{8+}$  aromás vegyületek képződtek. Az átalakulás során az első lépés az etán dehidrogéneződése, majd ezt követően játszódik le az etán oligomerizációja és aromizációja, amely feltételezésük szerint a spillover mechanizmus szerint megy végbe.

Ezt a mechanizmust erősítették meg Solymosi és munkatársai<sup>25</sup> is a ródiium-ZSM-5 katalizátor vizsgálatokor. Megállapították, hogy az etán az alábbi két kezdeti, egymással szimultán reakcióban alakul át:



A hőmérséklet emelésével (623-673K) az etilén képződése válik elsődlegessé (2), és 673 K feletti hőmérsékleten megindul a benzolképződés is, amelynek keletkezése a

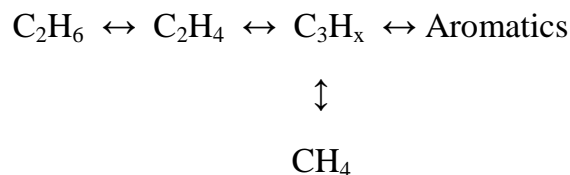
zeolit savas helyeihez köthető. A magasabb hőmérsékleti tartományban (723-773K) már toluol és xilolok képződését is észlelték. A mérések során a katalizátor aktivitása erősen csökkent, de soha nem szűnt meg teljesen. Feltételezésük szerint az aktivitásvesztés oka a felületi szénlerakódás, azonban a szén nem borítja be teljesen a fémet, hanem a hordozóra vándorol.

A reakciót követően hidrogénnel visszamérték a felületen lerakódott szenet, és jól elkülöníthetően három fajta szénformát azonosítottak. Az úgynevezett  $\alpha$ -szenet, amelyet 350 K-en tudtak visszamérni, a  $\beta$ -szenet (~500 K), és a viszonylagosan inaktív grafitos szenet ( $\gamma$ ), amely csak 650 K feletti hőmérsékleten lépett reakcióba a hidrogénnel.

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

Schultz és Baerns<sup>26</sup> a galliummal promotált H-ZSM-5 katalizátorok vizsgálata esetén megállapította, hogy az etán a zeolit külső felületén található  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ -on és a zeolit savas centrumain egyaránt dehidrogéneződik. Ezt követően az etilén a zeolit csatornáiban oligomerizálódik, és ciklizálódik, majd dehidrogéneződik. Főleg benzol, toluol és xilol képződik a folyamatban. Méréseiket a 823-973 K-es hőmérsékleti tartományban végezve megfigyelték, hogy a legjobb aromás szelektivitást a legkisebb Si/Al aránnyal rendelkező 15-ös H-ZSM-5 esetében kapták (57%-os aromás szelektivitás 873 K-en).

Schultz és munkatársai<sup>27</sup> a 3 m/m %-os gallium-tartalmú H-ZSM-5 (Si/Al=15) katalizátoron végzett kinetikai méréseik során megállapították, hogy az aromatizációs reakció egy négylépéses sémával írható le, amely magában foglalja az aromás szénhidrogének, az etilén és a nagyobb szénatomszámú alkének keletkezésének folyamatát, valamint a krakkolódás során keletkező metán képződésének sémáját.



2. ábra Az etán bomlásának és aromizációjának reakciósémája.<sup>27</sup>

Az aromizálás elengedhetetlen feltétele a katalizátor bifunkcionális jellege. A gallium felelős az etán dehidrogéneződéséért, a zeolit savas centrumai pedig a kapcsolásért és az aromizációért.

Chetina és munkatársai<sup>28</sup> Schultzeékhoz képest egy zeolit-hordozós, kétfémes (Pt,Ga/H-ZSM-5) rendszeren vizsgálták az etán aromizációját, és azt tapasztalták, hogy 773 K-en 78 %-os szelektivitással képződnek aromás termékek a katalizátoron.

Természetesen az etán aromizációjakor is felmerült a molibdén-tartalmú katalizátorok felhasználásának a lehetősége. Solymosi és Szőke<sup>29</sup> a hordozómentes és a H-ZSM-5 hordozós molibdén-karbid összehasonlító vizsgálatok megállapították, hogy az etán kezdeti dehidrogéneződését követően csak Mo<sub>2</sub>C/H-ZSM-5 katalizátor estében találtak benzolt. 973 K-en 67 %-os etánkonverzió mellett 31 %-os benzol-szelektivitást tapasztaltak a Mo<sub>2</sub>C/ZSM-5 katalizátor esetén.

A propán aromizációját vizsgálva Guisnet és munkatársai<sup>30</sup> megállapították, hogy H-ZSM-5 hordozón a propán az etánhoz hasonlóan karbénium-ion köztiterméken keresztül oligomerizálódik és ciklizálódik. Az aromások képződését korlátozza a propán krakkolódása metánná, illetve az egyéb alkánok képződése.

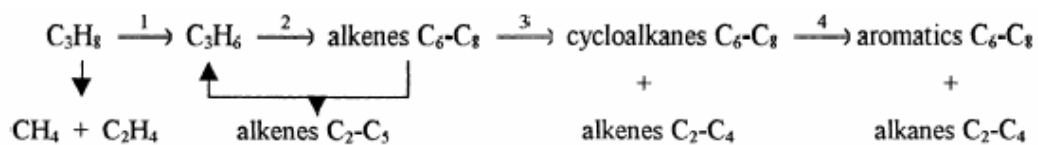
Amennyiben platínával dotálták a H-ZSM-5 hordozót, akkor megnőtt a propán átalakulásának a mértéke, azonban ez metán és etán formájában jelentkezett a termékek között, amiért egyértelműen a fém felületén lejátszódó alkán és alkén hidrogenolízisét tették felelőssé.

Amennyiben galliummal dotálták a zeolitot, akkor a Pt-H-ZSM-5-höz hasonló, bifunkciós katalizátort kaptak, amely az előzőekhez hasonlóan viselkedett.

Raddi de Araujo és Schmal<sup>31</sup> munkájuk során megállapították, hogy a platina-H-ZSM-5 katalizátor kalcinálási hőmérséklete nagyban befolyásolja a felhasznált

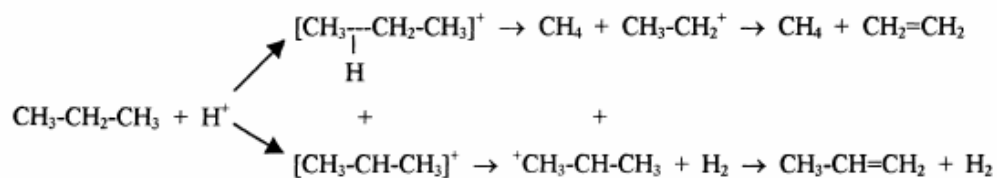
katalizátor fémszemcseméretét. Amennyiben 823 K-en kalcinálták a katalizátort, szemben a 623 K-es kalcinálással, akkor jóval nagyobb diszperzitású katalizátort kaptak a redukción követően (diszperzitás-növekedés: 32% →77%), ami jelentősen befolyásolta a propán átalakulásának a mértékét.

Megállapították, hogy a propán aromatiszációja a 3. ábrán látható módon megy végbe (1-4). A metán a propán krakkolóadásából, vagy az alkánok és metil-aromások hidrogenolízisével keletkezik a platina felületén. Ehhez hasonlóan az etán az etilén hidrogéneződésével, vagy a metil-aromás vegyületek krakkolóadásával jön létre. Ennek megfelelően az etilén a propán krakkolóadásának eredménye, illetve az oligomerizációs, ciklizációs folyamatok mellékterméke.



3. ábra A propán bomlásának, aromatiszációjának reakciósémája.<sup>31</sup>

A vizsgált katalitikus reakció során a főtermék a metán és az etilén volt. Ezt Raddi de Araujo és Schmal a C-H vagy a C-C kötések pirolízisével magyarázta. A karbónium-ion, mint köztitermék, pirolízise a 4. ábrán látható két úton mehet végbe.



4. ábra A propán pirolízisének reakciósémája.<sup>31</sup>

Dehertog és Fromen<sup>32</sup> Raddi de Araujo-ékhoz hasonlóan szintén Pt/H-ZSM-5 katalizátoron vizsgálták a propán aromatizációját. Azt tapasztalták, hogy a szénlerakódás miatt a katalizátor aktivitása a többi esethez hasonlóan csökkent a reakció ideje alatt. A kezdeti aktivitást a mérést követő regenerációval azonban nem lehetett visszaállítani.

Amennyiben réniomot adtak a platina-zeolit katalizátorhoz, akkor - az egyfémes katalizátorral szemben - a reakciót követően a regenerálás során részben sikerült visszaállítani a katalizátor aktivitását több, egymást követő esetben. A regenerálás szempontjából jobb eredményre jutottak, ha a platinával dotálták a réni-H-ZSM-5-öt. Az így készült bimetallikus katalizátor lassabban dezaktiválódott, és sokkal jobban reagált a regenerálási kísérletekre; a kezdeti aktivitáshoz hasonló aktivitást mutatott a regenerációk után.

Kutatócsoportunkban vizsgálták a hordozós molibdén-karbidot a propán aromatizációja során.<sup>33</sup> A mérések a metán és az etán esetén elvégzett mérésekhez hasonló eredményt hoztak. A vizsgált 773-873 K-es tartományban a termékeloszlást a hordozó határozta meg. Szilícium-dioxid hordozó esetén a főtermék a propilén volt, H-ZSM-5 hordozó esetén azonban az aromatizáció vált elsődlegessé. Leszögezték, hogy az általuk vizsgált katalizátorok esetében is, Raddi de Araujo-ékhoz hasonlóan, az első lépés a karbénium-ion kialakulása, amely a hordozótól függően alakul tovább.

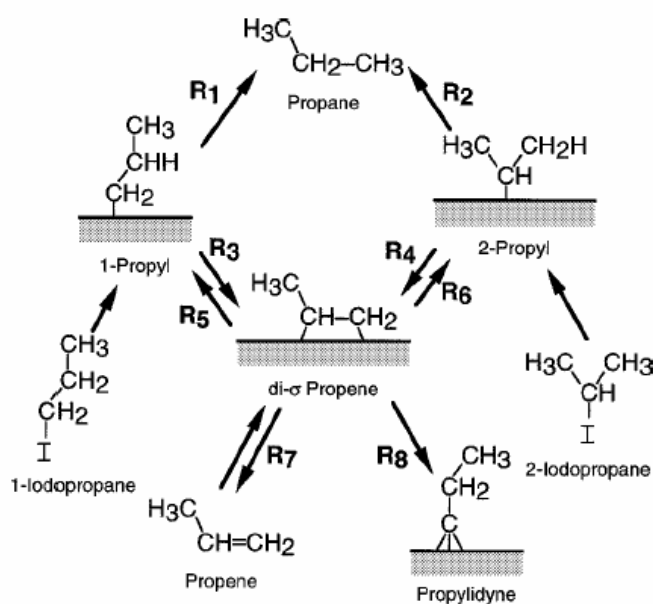
A katalitikus mérések mellett számos dolgozat jelent meg, amelyekben fém-egy kristályon vizsgálták az etán, propán, etil-halogenidek és propil-halogenidek bomlását, ezáltal segítve elő a fém felületén végbemenő folyamatok értelmezését.<sup>34 - 40</sup>

Chrysostomou és munkatársai<sup>34</sup> a platina (111) egy kristályon vizsgálták az 1- és 2-propil-jodid bomlását, átalakulását. Arra voltak kíváncsiak, hogy a kezdeti adszorpciós forma miként befolyásolja a propil-gyök átalakulását.

Az 5. ábrán az R<sub>1</sub> és R<sub>2</sub>-es folyamat az 1-propil és 2-propil redukív eliminációja, illetve a felületi hidrogénnel történő reakciója látható. Az R<sub>3</sub> és R<sub>4</sub> a β-hidrid eliminációt jelöli, az R<sub>7</sub> és R<sub>8</sub> pedig az adszorbeált di-σ-propán deszorpcióját és

átalakulását propilidinné. Ezt a mechanizmust a mérést megelőző deutérium-adszorpcióval igazolták.

Megállapították, hogy a felületen végbemenő folyamatok (reduktív elimináció,  $\beta$ -hidrid elimináció, teljes bomlás propilidén köztiterméken keresztül) egymással versengenek, amit nagyban befolyásol a felület hidrogén-borítottsága.



5. ábra A propil-csoport hidrogéneződésének és dehidrogéneződésének mechanizmusa Pt (111) felületen.<sup>34</sup>

Chesters és munkatársai<sup>35</sup> hasonló eredményre jutottak, amikor az etán és a propán átalakulását vizsgálták platina (111) felületen, és Pt/SiO<sub>2</sub> katalizátoron. Azt tapasztalták, hogy az elsődleges adszorpciós forma az n-alkilidin, de a felületen megtalálhatóak a Chrysostomou-ék által azonosított felületi formák is.

Bol és Friend<sup>36</sup> a ródiom (111) felületét tanulmányozva megállapították, hogy a felület oxidáltsága nagymértékben befolyásolja az etil- és 2-propil-jodid átalakulását, mivel a nagy oxigénborítottság gátolja a dehidrogéneződést,  $\beta$ -hidrid eliminációt.

Az oxigén-borítottság növelésével ( $\Theta < 0,3$ ) termékként megjelent a szén-monoxid és a szén-dioxid. Tovább növelve az oxigén-borítottságot az aldehid és ketonképződés vált elsődlegessé.

## 2.2 Dehidroaromatizáció szén-dioxid jelenlétében

A szén-dioxid hasznosítása, újrahasznosítása régóta a kutatások célpontja. Az 90-es évektől a kutatások üteme felgyorsult. Wang és Zhu<sup>41</sup> öt pontban foglalta össze a teljesség igénye nélkül a szén-dioxid felhasználásának néhány lehetőségét, jelentőségét:

- a szén-dioxid egy olcsó, nem toxikus nyersanyag, amely olyan toxikus anyagokat helyettesíthet, mint például a foszgén, vagy az izo-cianát,
- a szén-dioxid megújuló nyersanyag, ellentétben a kőolajjal, vagy a szénnel,
- a szén-dioxid segítségével új anyagokat, például polimereket, állíthatunk elő,
- a szén-dioxid felhasználásával a meglévő köztitermékek és termékek más módon, gazdaságosabban és hatékonyabban is előállíthatóak,
- a szén-dioxidból előállított termékek részaránya kicsi, de szerepük mégis meghatározó a föld szén-mérlegében.

Munkájukban Wang és munkatársai fém-oxid katalizátorokon vizsgálták a metán oxidatív-dehidrogénezésének reakcióját. Rámutattak, hogy oxigén használata esetén elkerülhetetlen a szén-monoxid és a szén-dioxid képződése. Emellett problémát jelent a reakció során keletkező hőmennyiség elvezetése, és a továbboxidálás megakadályozása. E problémák kiküszöbölése végett helyettesítették a folyamatban az oxigént szén-dioxiddal, és nagyon jó eredményeket kaptak. A  $\text{CO}_2$  megfelelő mennyiségű aktív oxigént adott, újraoxidálta a redukálódott mintát, és oxidálta a felületen lerakódott szenet.

Hasonló megfontolásból Raskó és Solymosi IRS módszerrel megvizsgálták a  $\text{CH}_{3(a)}$  felületi formák reakcióját szén-dioxiddal szilícium-dioxid-hordozós ródium katalizátoron.<sup>7</sup> Azt tapasztalták, hogy a szén-dioxid önmagában csak gyengén adszorbeálódott és disszociálódott a Rh-on, azonban a metán bomlásából származó, felületen adszorbeált hidrogén és metilcsoport promotálja a  $\text{CO}_2$  adszorpcióját és bomlását.



Feltételezték, hogy a felületen adszorbeált metil-csoport reakcióba léphet a gázfázisú szén-dioxiddal (3). Az így keletkezett  $\text{CH}_2$ -csoport tovább reagálhat, illetve hidrogéneződhet. Megállapították, hogy az említett reakció a Rh-klaszterek perifériáján megy végbe. Továbbá azt is valószínűsítették, hogy ez a reakció okozza azt, hogy szén-dioxid jelenlétében kisebb felületi szénlerakódás észlelhető.

Amikor Solymosi és munkatársai<sup>11</sup> a Rh/ZSM-5 katalizátoron vizsgálták ugyanezt a reakciót, akkor azt találták, hogy szén-dioxid hozzáadásakor a katalizátor sokkal kisebb mértékben dezaktiválódott a metán bomlása közben. Ezt azzal magyarázták, hogy a  $\text{CO}_2$  gátolja a szénfelhalmozódást a Rh felületén. Bár feltételezésük szerint ebben az esetben is végbemegy a reakció az adszorbeált  $\text{CH}_x$  és a gázfázisú szén-dioxid között, azonban vizet nem tudtak kimutatni a reakció során.

Ezzel megegyező eredményre jutottak Ichikawaék<sup>17,42</sup> is, akik Re/H-ZSM-5 katalizátor esetében próbálkoztak szén-dioxid alkalmazásával. Mind a metánkonverzió, mind a benzol szelektivitása megnövekedett, amit a felületen lerakódott szén és a  $\text{CO}_2$  reakciójának tulajdonítottak.

Solymosi és munkatársai<sup>25</sup> az etán - szén-monoxid reakciót vizsgálták ródium-ZSM-5 katalizátoron. Az találták, hogy amennyiben csak szén-dioxidot adtak a felületre, akkor a Rh-hoz kötött, a  $\text{CO}_2$  disszociációjából származó CO-t találtak, ami teljesen eltűnt, ha a  $\text{CO}_2$ -t az etánnal együtt adták a katalizátorra. Ebből arra következtettek, hogy az etán nagymértékben befolyásolja a  $\text{CO}_2$  adszorpció alakját.



Ha a kísérletekhez sztöchiometrikus ( $C_2H_6:CO_2 = 1:2$ ) gázelegyet használtak a kísérletek folyamán, akkor a metán esetében tapasztaltakkal ellentétben gyors aktivitásvesztést észleltek. Ha tovább növelték a szén-dioxid arányát (1:4), akkor ez az aktivitásvesztés jelentéktelenné vált.

A szén-dioxid alkalmazásával az etilénképződés, és ezáltal a benzolképződés is teljesen a háttérbe szorult, helyette a reformálási folyamatok léptek az előtérbe.

### 2.3 $C_1$ - $C_3$ szénhidrogének reformálása szén-dioxiddal

A kis szénatomszámú nyersanyagok reformálásának a célja, hogy szintézisgázt, vagy más néven szingázt állítsanak elő. Az iparnak nagy mennyiségű szintézisgázra van szüksége a Fischer-Tropsch-szintézishez, és más kémiai szintézisekhez. Definíció szerint szintézisgáznak tekintjük a szén-monoxid és a hidrogén különböző arányú elegyét.

Metánból három módon készíthetünk közvetlenül szintézisgázt:<sup>43</sup>

– vízgőzreformálással ( $\Delta H_{298}^\circ = 206 \text{ kJ/mol}$ )



– szárazreformálással ( $CO_2$ ) ( $\Delta H_{298}^\circ = 247 \text{ kJ/mol}$ )



– parciális oxidációval ( $\Delta H_{298}^\circ = -38 \text{ kJ/mol}$ )



A vízgőzreformálás széles körben alkalmazott eljárás, azonban problémát jelent az eljárás során keletkező nagy mennyiségű szénlerakódás. Ez főleg azoknál a katalizátoroknál jelent gondot, amelyek szénérzékenyek.

Bár a szárazreformálás (továbbiakban reformálás) endotermebb, mint a vízgőzreformálás, azonban a szénlerakódás kisebb mértékű, mint az előző esetben. Ezentúl a befektetett többletenergia az energiatárolás egyik lehetséges formájának is tekinthető.

A parciális oxidáció nagy problémája a már korábban említett tovább-oxidálódásnak a megakadályozása, illetve a reakció során keletkezett hő elvezetése.

Sok dolgozat született a metán szárazreformálásának témakörében. A megjelent publikációk nagy részében hordozós platinafémeket vizsgáltak, ami érthető is, hiszen korábban az oxigénmentes környezetben végrehajtott kis szénatomszámú szénhidrogének esetében már jól teljesítettek ezek a katalizátorok.

Bradford és munkatársai<sup>44,45,46</sup> munkájuk során a hordozós platinafém-katalizátorokat vizsgálva arra jutottak, hogy a hordozónak óriási szerepe van a folyamatban. Platina-katalizátoroknál megfigyelték, hogy szilícium-oxid és króm-oxid hordozó esetében a katalizátorok 5-15 óra alatt dezaktiválódtak, míg titán-dioxid és cirkónium-dioxid esetében 80-100 órán keresztül sem csökkent lényegesen az aktivitás. Ezt az erős fém-hordozó kölcsönhatással magyarázták.  $\text{TiO}_2$  esetében a Pt felületére migrálódó  $\text{TiO}_x$ -csoportok,  $\text{ZrO}_2$  esetében viszont a platina és a  $\text{Zr}^{n+}$  kölcsönhatása eredményeként részben a hordozó rácsoxigénje, részben a  $\text{TiO}_2$ -hoz hasonlóan, a  $\text{ZrO}_x$ -csoportok migrációja gátolja a szénfelhalmozódást.

Ruténium tartalmú katalizátorokat vizsgálva azt tapasztalták, hogy a reformálás folyamata erősen áramlási sebesség-függő minden hordozó esetében, melynek az oka a (7)-es egyensúly:



Bradfordék munkájuk során kiemelték, hogy az alumínium-oxid a titán-dioxidhoz hasonlóan jó hordozó a reformálási reakcióban, illetve, hogy ródiум esetében  $\text{Al}_2\text{O}_3$  és  $\text{TiO}_2$  hordozó használatakor nagymértékű diszperzitásfüggést találtak 25 %-os diszperzitási határ felett.

Solymosi és munkatársai<sup>47,48,49</sup> több publikációban foglalták össze azokat az eredményeket, melyeket a metán reformálása során a hordozós platinafémeken kaptak. Kísérleteik szerint az alumínium-oxid-hordozó esetén a fémek speciális aktivitási sorrendje a



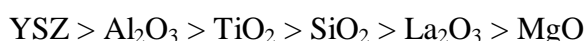
szerint csökken, ami megegyezik a szén-dioxid disszociációja során tapasztalt aktivitási sorrenddel.

Sztöchiometrikus (1:1 – CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>) gázösszetételnél minden esetben kis mértékű szénlerakódást figyeltek csak meg, amit természetesen befolyásolt az alkalmazott hordozó típusa is. Emellett kis mennyiségű etánképződést is megfigyeltek.

Számos publikáció foglalkozik a metán reformálása kapcsán a ródiium-tartalmú katalizátorokkal.<sup>50 - 55</sup>

Nakamura<sup>50</sup> és kollégái azt találták, hogy az 550-1000 K-es hőmérsékleti tartományban az alumínium-oxid-hordozós Rh katalizátor jobb tulajdonságokat mutat, mint a TiO<sub>2</sub> hordozós. Ez ellentétben van azzal, amit korábban Bradfordék tapasztaltak a ruténium esetében. Nakamuráék hozzáteszik, hogy a sztöchiometrikus gázelegy (1:1) esetén a reakció sebességmeghatározó lépése a CO<sub>2</sub> disszociációja, szén-dioxidra nézve elsőrendű a reakció. A fém-oxid hordozók promotálják a disszociációt a Rh felületén.

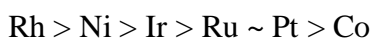
Efstathiou és munkatársai<sup>51,52</sup> a különböző hordozókat vizsgálva megállapították, hogy a dezaktiválódás mértéke függ a Rh kezdeti szemcseméretétől, amit nagymértékben befolyásol a fém-hordozó kölcsönhatás. Azt találták, hogy az aktivitás a különböző hordozók esetén a



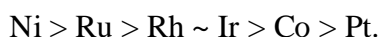
sorrend szerint csökken, ami megegyezik a hordozók savas jellegének csökkenésével.

Bhat és Sachtler<sup>53</sup> Y-zeolit hordozón végzett kísérleteik során Nakamuráékkal ellentétes eredményre jutottak. Azt találták, hogy a metán reformálása elsőrendű a metánra nézve, és nulladrendű a CO<sub>2</sub>-ra nézve. Ez megegyezik azzal, amit Erdőhelyi és munkatársai tapasztaltak.<sup>48</sup> Méréseik szerint, más kutatókkal összhangban, a metán és a szén-dioxid egymással kölcsönhatásba lépve a felületen, megkönnyítik egymás disszociációját. A zeolit hordozó előnyös tulajdonságaként említik, hogy az ioncsere következtében a zeolit-kalitkában lévő ródiiumot a kalitkák védik a migrációtól.

Ashcroft<sup>56</sup>, Ferreira-Aparicio<sup>57</sup> és munkatársaik az alumínium-oxid-hordozós platinafémek vizsgálatát összehasonlítóképpen kiegészítették más átmeneti-fémekkel (Co, Ni). A mérések során a vizsgált 673-1023 K-es hőmérsékleti tartományban a szén-dioxid, és a metán konverziója közel megegyezett. A katalizátorok aktivitása a



sorrendben csökkent alumínium-oxid hordozó esetén. Amennyiben a hordozót szilícium-dioxidra cserélték, a sorrend teljesen megváltozott.



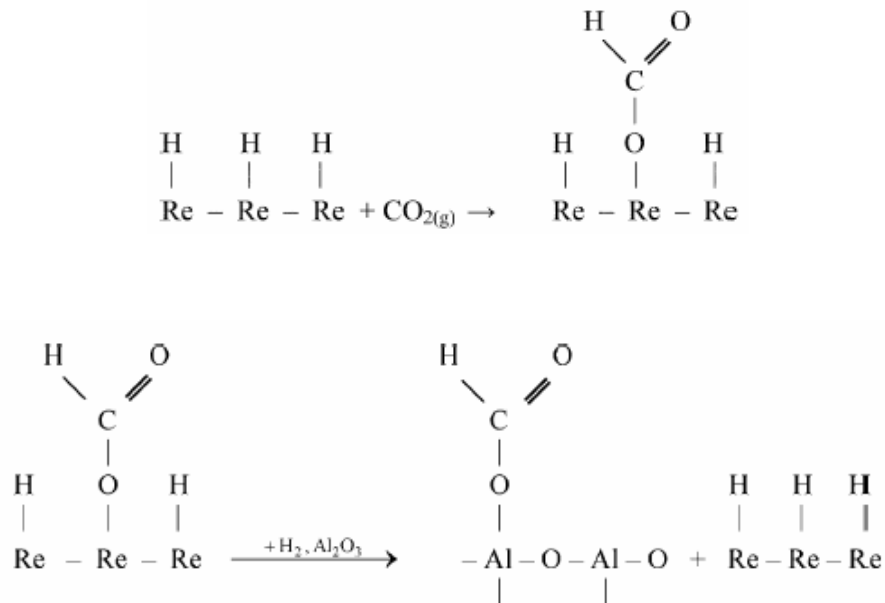
A fém-hordozó-kölcsönhatás igen jelentősen befolyásolta a szén migrációját a hordozóra, ami hatással volt a katalizátorok stabilitására.

A szakirodalomban csak két dolgozatot találtunk, ami a metán reformálását rénius-tartalmú katalizátoron vizsgálja.

Green és munkatársai<sup>58</sup> elsőként vizsgálták a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  – hordozós rénius katalizátort a metán reformálása kapcsán. Kijelentették, hogy 1050 K-es hőmérsékleten 85 %-os metánkonverziót értek el, és 72 óra elteltével sem tapasztaltak szénlerakódást. A katalizátor speciális aktivitása összemérhető más, platinafém katalizátorok aktivitásával.

A kinetikai mérések során megállapították, hogy a Re-katalizátor aktivitása a hőmérséklet csökkenésével drasztikusan csökkent. A csökkenést a rénius oxidációjával magyarázták.

Solyosi és Süli Zakar<sup>59</sup> a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  – hordozós rénius katalizátor vizsgálatakor megállapították, hogy a platinafémekhez hasonlóan, a felületen jelenlévő, adszorbeált hidrogén- és  $\text{CH}_x$ -csoport elősegíti a  $\text{CO}_2$  disszociációját. Míg a  $\text{CO}_2$  magában csak gyengén disszociált 673 K-en, addig hidrogén jelenlétében már 373 K fölött erősen adszorbeált CO-t és hangyasavat találtak. Ez utóbbi a hordozón stabilizálódott (6. ábra).



6. ábra A CO<sub>2</sub> adszorpciója és migrációja Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátoron.<sup>59</sup>

Richardson és kollégái<sup>60</sup> a kerámiahab-hordozós ródium és platina-rénium katalizátorok teljesítőképességét hasonlították össze. Azt tapasztalták, hogy Rh esetén pozitív, Pt-Re esetén negatív a rendje a CO<sub>2</sub>-nak. Ezt azzal magyarázták, hogy a Pt által szorosan körbevett réniumon a CO<sub>2</sub> nagyon erősen kemisorbeálódik, ami nagymértékben megnöveli a katalizátor aktivitását, és csökkenti a szénképződés mértékét a platina felületén.

Mindkét katalizátor hosszú időn keresztül megőrizte az aktivitását, de a platina-rénium katalizátorok esetében felhasználási korlátot jelent, hogy 973 K alatt a katalizátor gyorsan elveszti aktivitását.

Ellentmondásos eredmények születtek a kétfémes Pt-Re katalizátorok kapcsán. A kutatók véleménye eltér abban, hogy az alumínium-oxid hordozó esetén a két fém milyen kapcsolatban van egymással. Míg Bolivar<sup>61</sup> és munkatársai Richardsonéhoz hasonlóan egy szoros Pt-Re kapcsolatot (egyfajta ötvözetű formát) feltételez, addig Peri<sup>62</sup> szerint a felületen a platina és a rénium egymástól függetlenül fejt ki hatását.

Solymosi és Bánsági<sup>63</sup> vizsgálta a szén-monoxid réniumra gyakorolt hatását a Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátoron. Azt tapasztalták, hogy a rénium a hőmérséklettől és az időtől függően változó komplexeket alkot a CO-dal. 200-300 K között nagy CO/Re-arány

esetén a felületen  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  összetételű komplexek vannak, amelyek 373-473 K között trikarbonillá alakulnak ( $\text{Re}(\text{CO})_3$ ). A folyamatot a felületi OH-csoportok promotálják.

Az etán szárazreformálásával foglalkozó dolgozatot egyáltalán nem találtunk, és csak néhány publikációt találtunk az elmúlt évtizedekből, amelyek a propán szárazreformálásával foglalkoznak. E dolgozatokban elsősorban a különböző nikkeltartalmú katalizátorokat vizsgálták a kutatók.<sup>64,65</sup>

Sutton és kollégái<sup>66</sup> az alumínium-oxid – hordozós Ru katalizátoron vizsgálták a propán reformálását 873 és 923 K-en. Kinetikai vizsgálataik során megállapították, hogy a metán- $\text{CO}_2$  reakció esetében kapott eredményekhez<sup>48-50</sup> hasonlóan a reakció nulladrendű a propánra nézve, és törtrendű (0,3) a szén-dioxidra nézve. A kinetikai adatok ismeretében megpróbálták megtalálni a megfelelő kinetikai modellt, amely leírja a vizsgált reakciót.

Az Eley-Rideal modellt elvetették, hiszen a reakció nem elsőrendű. A Langmuir-Hinshelwood modellt vizsgálva négy esetet különböztettek meg:

- azonos adszorpciós helyen végbemenő asszociatív adszorpció,
- azonos adszorpciós helyen végbemenő disszociatív adszorpció,
- különböző adszorpciós helyen végbemenő asszociatív adszorpció,
- különböző adszorpciós helyen végbemenő disszociatív adszorpció.

Azt tapasztalták, hogy a két asszociatív adszorpció esetében a számítások jó közelítéssel egyeztek a mért adatokkal, azonban a disszociatív adszorpció esetében nagy volt az eltérés.

A Mars-van Krevelen-modellt vizsgálva viszont az előzőekkel ellentétes eredményre jutottak, miszerint ez a modell a disszociatív adszorpciós esetekben adott jó eredményt. Megállapították, hogy a reakció nem írható le csupán egyetlen kinetikai modellel, illetve, hogy a sebesség-meghatározó lépés ebben az esetben is a szén-dioxid disszociációja.

Ezt a katalizátort hasonlították össze a nikkel-alumínium, és a platina – cirkónium-oxid katalizátorral a 723-1073 K-es hőmérsékleti tartományban.<sup>67</sup> Azt találták, hogy mindhárom katalizátor esetében a 823 K-es hőmérséklet fölött indul meg a reformálási folyamat. A szénlerakódás minden esetben kismértékű volt, de a Ni/Al-oxid katalizátor esetében volt a legcsekélyebb.

A nikkeltartalmú katalizátorok vizsgálata kapcsán arra jutottak<sup>64,65</sup>, hogy bár ezek a katalizátorok nagyon előnyös tulajdonságokat mutatnak a propán reformálásának folyamatában, azonban nagy a struktúra-érzékenységük, könnyen dezaktiválódnak a fémszemcsék zsugorodása, illetve a szén lerakódása következtében.

Raberg és munkatársai<sup>65</sup> azt tapasztalták, hogy a közepes bázicitású hordozók a legmegfelelőbbek a vizsgált reakció esetében.

### 3. Célkitűzés

Munkánk során megpróbálunk választ kapni arra, hogy miként befolyásolja a réniiummal történő dotálás a H-ZSM-5 hordozó katalitikus aktivitását az etán és a propán bomlásának folyamatában, különös tekintettel a benzol szelektivitásának a változására. Választ keresünk arra is, hogy vajon a katalizátor fémtartalmának növelésével arányosan növelhető-e a katalizátor aktivitása, vagy létezik egy ideális katalizátor-összetétel, amelynek aktivitása kiemelkedik a reakció során.

Igyekszünk a propán bomlásának vizsgálatokor összehasonlító méréseket végezni, melyek segítségével megállapítható az alumínium-oxid-hordozós platinafémelek aktivitási sorrendje, teljesítőképessége. Külön figyelmet fordítunk a szakirodalomban is kiemelten kezelt ródiiumtartalmú katalizátorra. Rh esetében megvizsgáljuk, miként befolyásolják a különböző hordozók a ródiium katalitikus tulajdonságait.

Az összehasonlítás lezárásaképpen teszteljük a  $\text{Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizátor viselkedését is a propán bomlásának reakciójában. Kérdés, hogy katalitikus szempontból összemérhető-e a réniiumkatalizátor a ródiiumkatalizátorral.

Ezt követően meg fogjuk vizsgálni a propán reformálását szén-dioxiddal, a már vizsgált platinafém- és réniium-katalizátorokon. Választ keresünk egyrészt arra, hogy a reformálás során létezik-e ideális reakcióelegy-összetétel, másrészt, hogy befolyásolja-e a hőmérséklet a reformálást. A ródiium esetében – a propán bomlásához hasonlóan – megvizsgáljuk a hordozóhatást is.

A méréseket követően a használt katalizátorokon hőmérséklet-programozott redukciós méréseket fogunk végezni, hogy megkíséreljük meghatározni a felületen lerakódott szén mennyiségét és minőségét.



#### 4. Kísérleti körülmények

A hordozós katalizátorokat minden esetben impregnálással állítottuk elő. Az eljárás eredményeképpen kapott katalizátor fémtartalma a 1, 2, 5, illetve 10 tömegszázalékos volt. Az impregnáláshoz a következő fémsókat használtuk:  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{RhCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{IrCl}_6$ ,  $\text{RuCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{ReO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ .

Az eljárás első lépése a platinafém katalizátorok esetében a fémsó törzsoldat-részletének bemérése az impregnáláshoz használt főzőpohárba. Ezt követően 25 ml desztillált vizet adtunk a törzsoldathoz, majd az oldatot állandó keverés mellett 343 K-re melegítettük. Ezután folyamatosan adagoltuk az oldathoz a kimért hordozó kis részleteit.

Az alkalmazott hordozók a következők voltak:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Degussa P110Cl – 100  $\text{m}^2/\text{g}$ ),  $\text{SiO}_2$  (Cab-O-Sil - 200  $\text{m}^2/\text{g}$ ),  $\text{MgO}$  (DAB6 - 170  $\text{m}^2/\text{g}$ ),  $\text{TiO}_2$  (Degussa P25 - 50  $\text{m}^2/\text{g}$ ). A megadott fajlagos felületértékek gyári adatok.

A katalizátorokat állandó keverés mellett bepároltuk, majd 393 K-en levegőn szárítottuk. A kész katalizátort a mérést megelőzően 523 K-en oxidáltuk tiszta oxigénnel 30 percen keresztül, majd a 30 perces Ar-nal történő öblítést követően 773 K-en redukáltuk tiszta hidrogénnel egy órán keresztül.

A réniumentartalmú katalizátorok esetében az eljárás annyiban különbözött a platinafémekétől, hogy nem törzsoldatból, hanem ammónium-perranát ( $(\text{NH}_4)_2\text{ReO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ) sóból indultunk ki. A megfelelő mennyiségű sót 25 ml desztillált vízben oldottuk. Ezt követően az eljárás megegyezett a szárítás műveletéig a platinafémek esetében alkalmazottal.

A gyári  $\text{NH}_4$ -ZSM-5 hordozót a felhasználást megelőzően 773 K-en levegőn 4 órán át kalcináltuk, hogy a kísérletekhez felhasználható H-ZSM-5 formát kapjuk.

A mérésekhez kétféle H-ZSM-5 zeolit hordozót használtunk, H-ZSM-5 (30) és H-ZSM-5 (280). A H-ZSM-5 hordozó mögött zárójelben feltüntetett számok minden

esetben a zeolit  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ -arányát adják meg. A zeolit hordozók feltüntetett gyári felülete  $325 \text{ m}^2/\text{g}$  (H-ZSM-5 (30)) és  $361,7 \text{ m}^2/\text{g}$  (H-ZSM-5(280)) volt.

Az elkészült rénum-katalizátort a szárítást követően  $773 \text{ K}$ -en levegőn izzítottuk négy órán keresztül. Ez az eljárás megfelel a korábban Ichikawáék által javasoltaknak.<sup>17</sup>

A mérést megelőzően a hordozós rénum-oxid katalizátorokat az etán és a propán átalakításának vizsgálatában  $523 \text{ K}$ -en, a propán szárazreformálásának vizsgálatában változó hőmérsékleten redukáltuk egy órán keresztül. Ezt követően a mintát öblítettük argonnal, és a reakcióhőmérsékletre fűtöttük-hűtöttük.

Az alkalmazott gázok kereskedelemben kapható, úgynevezett nagytisztaságúak voltak.

Az etán bomlásának vizsgálatakor az alkalmazott gázelegy  $12,5 \%$  etánt tartalmazott inert argon vivőgázban. Az áramlási sebesség  $12 \text{ ml/perc}$  volt.

A propán bomlásának vizsgálatakor a vivőgáz szintén argon volt, amely  $12,5\%$  propánt tartalmazott.

A propán- $\text{CO}_2$ -reakció esetében a gázelegy  $12,5 \%$  propánt és  $37,5 \%$  széndioxidot tartalmazott argon inertgázban. Ez az arány megfelel az  $1:3$  sztöchiometrikus aránynak, amelynek alapja a reformálás során felírt bruttó reakcióegyenlet volt, amelyet a későbbiekben ismertetünk.

A mérésekhez minden esetben  $0,3 \text{ g}$  katalizátort használtunk. A vizsgálatokat  $8 \text{ mm}$  belső átmérőjű kvarcreaktorokban,  $1$  atmoszféra nyomáson végeztük. A termékeket Hewlett-Packard 5890-es típusú, egyutas gázkromatográfjal analizáltuk, amelyben PORAPACK Q + PORAPACK S kolonnát használtunk. A kolonnák együttes hossza  $3$  méter volt.

A Rh-tartalmú katalizátorok diszperzítését hidrogén-adszorpcióval határoztuk meg  $300 \text{ K}$ -es hőmérsékleten. A meghatározásokhoz használt mintamennyiség szintén  $0,3 \text{ g}$  volt.

A méréseket követően, felületi szénmeghatározás miatt végzett hőmérséklet-programozott redukciós (TPR) mérések során a mintát argongázban szobahőmérsékletre hűtöttük.

Ezt követően a mintát 40 ml/perc-es áramlási sebességű tiszta hidrogéngázban fűtöttük 6 K/perces fűtési sebességgel, és analizáltuk a képződő termékeket.

## 5. Jelölések, számítási módok

Az alábbiakban megadjuk a dolgozat során használt jelöléseket és számítási módokat.

Szelektivitás ( $Sz$ ) - az  $i$ -edik komponens moljainak száma ( $x_i$ ) szorozva a termékben lévő szénatomok számával ( $n_i$ ), osztva az a termékekben megjelenő összes szénatommennyiséggel és szorozva 100-zal.

$$Sz_i = \frac{x_i * n_i}{\sum x_i * n_i} * 100$$

Konverzió ( $K$ ) - A reaktorba belépő reaktáns mennyiségéből ( $n_{bemenő}$ ) kivonva a reaktorból kilépő reaktáns mennyiségét ( $n_{kijövő}$ ), osztva a reaktorba belépő gáz mennyiségével és szorozva 100-zal.

$$K = \frac{n_{bemenő} - n_{kijövő}}{n_{bemenő}} * 100$$

Kitermelés ( $Y$ ) - Az  $i$ -edik komponens szelektivitásának és a konverzióinak a szorzata osztva 100-zal

$$Y_i = \frac{K * Sz_i}{100}$$

IRS - Infravörös spektroszkópia.

TPD - Hőmérséklet-programozott deszorpció.

TPR - Hőmérséklet-programozott redukció.

Turnover szám ( $N$ ) - Az egy fématomon időegység alatt végbement átalakulások száma adott termékre vonatkoztatva.

$T_R$  - A méréseket megelőzően a katalizátoron végrehajtott redukciós eljárás hőmérséklete.

## 6. Mérés eredmények ismertetése

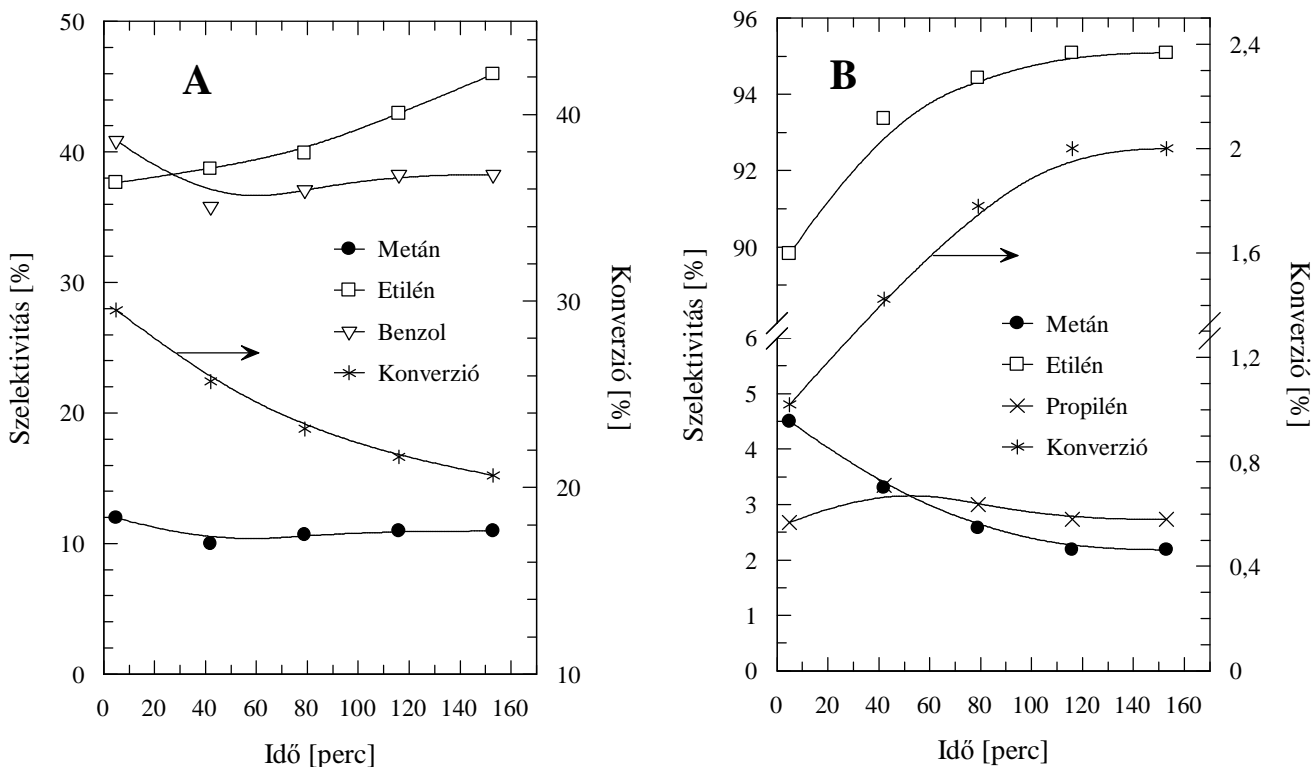
### 6.1 Az etán átalakítása Re/H-ZSM-5 katalizátoron

A rénum – H-ZSM-5 katalizátor katalitikus hatásának pontos értékeléséhez elsőként meg kellett vizsgálnunk, hogy milyen a választott hordozó katalitikus viselkedése a vizsgált folyamatban.

Azt tapasztaltuk, hogy a  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ -arány változása igen nagy mértékben befolyásolta a folyamatot. A H-ZSM-5 (30) hordozó esetében 28%-os kezdeti etánkonverziót mértünk 873 K hőmérsékleten, amely 160 perc elteltével sem csökkent jelentős mértékben ( $K=21\%$ ). Az elsődleges folyamatok az etán dehidrogéneződése, hidrogenolízise volt. Ennek megfelelően az egyik főtermék az etilén volt, amelynek kezdeti 38 %-os szelektivitása 160 perc elteltével 45 %-ra nőtt, a másik főtermék a benzol volt, melynek szelektivitása 41 és 38 % között változott (7.A ábra). Kis mennyiségben találtunk még metánt ( $Sz=12-14\%$ ), illetve nyomnyi mennyiségben más  $\text{C}_3$ ,  $\text{C}_4$ ,  $\text{C}_5$  szénhidrogéneket, illetve toluolt.

A hőmérséklet csökkentésével az etán konverziója jelentős mértékben csökkent, 773 K-en megközelítette a nullát. Ezzel párhuzamosan a benzol képződése drasztikusan csökkent, az etán dehidrogéneződése lett a fő folyamat. Érdeemes megjegyezni, hogy mindezek mellett a metán szelektivitása gyakorlatilag változatlan maradt.

A  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ -arány változása (30→280) jelentős változást okozott (7.B ábra). Ebben az esetben egyáltalán nem detektáltunk aromás termékeket. Az etilén képződése elsődlegessé vált, mellette csak metán és propilén képződött értékelhető mennyiségben. Az etán konverziója drasztikusan lecsökkent, alig érte el a 2 %-ot.

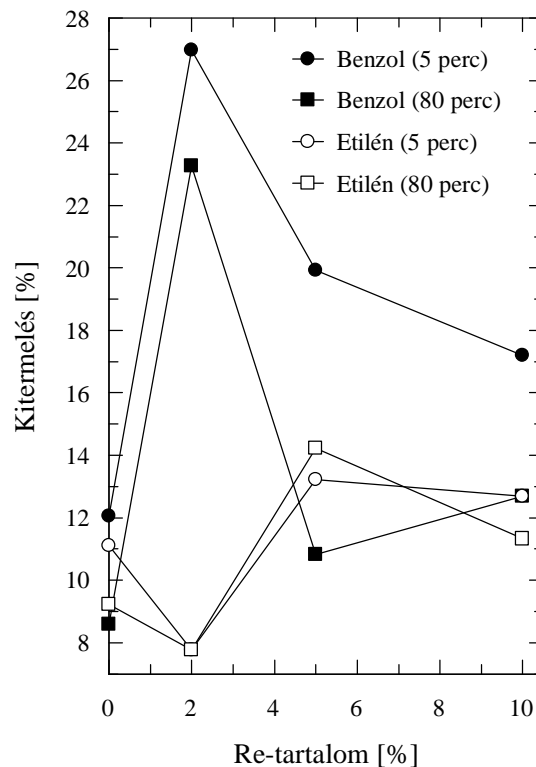


7. ábra Az etán bomlásának vizsgálata H-ZSM-5 (30) [A], és H-ZSM-5 (280) [B] hordozón 873 K-en.

A vizsgálatok folytatásaképpen meg kellett néznünk, hogyan hat a réniium mennyiségének változása a vizsgált reakció esetében. Ezt a nagy aktivitású H-ZSM-5 (30) hordozón vizsgáltuk meg (8. ábra).

A benzol kitermelése nőtt, de a változás nem lineáris. A maximális kitermelést 2 % Re/H-ZSM-5 katalizátornál találtuk, amely több mint 90 %-kal nagyobb, mint a többi esetben. Az is megfigyelhető, hogy 2 % réniiumtartalom esetén a benzol-kitermelés nem változott jelentősen a vizsgált időintervallumban (80 perc alatt), ellentétben a többi esettel, ahol akár 50 %-os is volt a visszaesés.

Bár az eltérés mértéke a vizsgált katalizátoroknál jelentős, mégsem beszélhetünk mérési hibáról, mert a megismételt mérések rendre az előzőeknek megfelelő eredményeket hoztak.

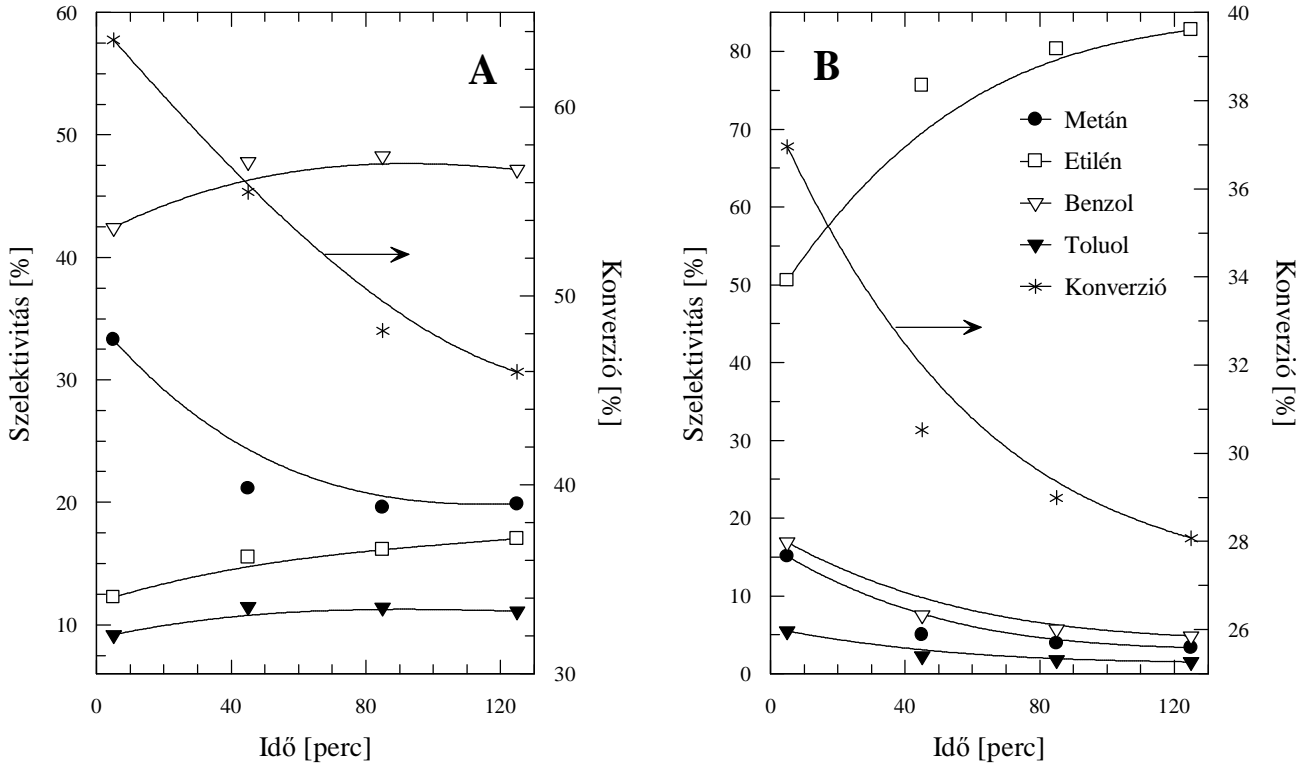


8. ábra A rénium-tartalom hatása a benzol és az etilén kitermelésére.  
Zárójelben az eltelt reakcióidő van feltüntetve.

Mivel a 2 %-os fémtartalom messze a legaktívabbnak bizonyult, ezért a továbbiakban erre a katalizátor-összetételre koncentráltunk. Megvizsgáltuk, hogy a hordozótól függően miként változik a katalizátor aktivitása 2% Re-tartalom esetén (9.ábra).

2 % Re/H-ZSM-5 (30) katalizátornál (9.A ábra) a vizsgált 873 K-es hőmérsékleten a benzol szelektivitása nagymértékben megnőtt a tiszta hordozóhoz képest ( $S_z = 37 \rightarrow 48 \%$ ), ami maga után vonta az etilén szelektivitásának csökkenését ( $S_z = 40 \rightarrow 17 \%$ ). Jelentősebb volt a toluolképződés is, és az aromások együttes szelektivitása megközelítőleg megduplázódott. Az etilén szelektivitásának csökkenése azonban nem csak az aromások szelektivitás-növekedésében jelentkezett, a metán-képződés mértéke is megkétszereződött a hordozóhoz viszonyítva.

A konverziógörbéből kitűnik, hogy a katalizátor a vizsgált két órás időintervallumban dezaktiválódott, azonban érdemes megfigyelni, hogy a dezaktiválódás mértéke is jelentősen csökken ebben az időtartamban.



9. ábra Az etán átalakulása 2 % Re/H-ZSM-5 katalizátoron.

[A] SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=30, [B] SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=280.

A nagyobb szilícium-oxid-tartalmú zeolit használata esetén a rénum pozitív hatása még drámaibb volt 873 K-en (9.B ábra). A hordozó vizsgálatokor mért 1-2 %-os konverzió 38 %-os lett, amely két óra elteltével sem csökkent 28 % alá. Emellett szembevetendő változás az etilén szelektivitásának részleges visszaszorulása, amely maga után vonta az aromás szelektivitás, illetve a metán szelektivitásának növekedését.

Az 1. táblázatban foglaltuk össze a különböző katalizátorok jellemző tulajdonságait. Az adatok 80 perces reakcióidőre értendők.



A táblázat utolsó két sorában egy érdekes kísérlet jellemző eredményeit tüntettük fel. Az aromatiszációban jobb tulajdonságot mutató hordozóból (H-ZSM-5 (30)) és a két különböző, 2 % rénium-tartalmú katalizátorból úgynevezett „duplaágyas” reaktort készítettünk. Ez azt jelentette, hogy a rénium-tartalmú katalizátor mögé kvarcgyapottal elválasztva közvetlenül H-ZSM-5 (30) hordozót tettünk.

Az adatokból jól látszik, hogy az amúgy kevesebb aromás vegyületet eredményező katalizátor esetében (2 % Re/H-ZSM-5 (280)) a szelektivitásokban drasztikus változás következett be. A konverzió kismértékű csökkenése mellett az aromások összevont kitermelése 2,6-ról 11,1-re nőtt, amely jelentős változásnak tekinthető.

Katalizátor	Konverzió [%]	Szelektivitás [%]				Kitermelés [%]		
		CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>
H-ZSM-5 (30)	23	10	40	37	-	9,2	8,5	-
H-ZSM-5 (280)	1,8	2,5	95	-	-	1,7	-	-
2% Re/H-ZSM-5 (30)	48	20	16	48	11	7,6	23	5,2
5% Re/H-ZSM-5 (30)	35	10	40	30	9	14	10,5	3,1
10% Re/H-ZSM-5 (30)	37	20	30	35	14	11,1	12,9	5,1
2% Re/H-ZSM-5 (280)	29	4	81	6	3	23,5	1,7	0,9
2% Re/H-ZSM-5 (30) + H-ZSM-5 (30)	46	30	6	50	11	2,7	23	5
2% Re/H-ZSM-5 (280) + H-ZSM-5 (30)	18	17	17	50	12	3	9	2,1

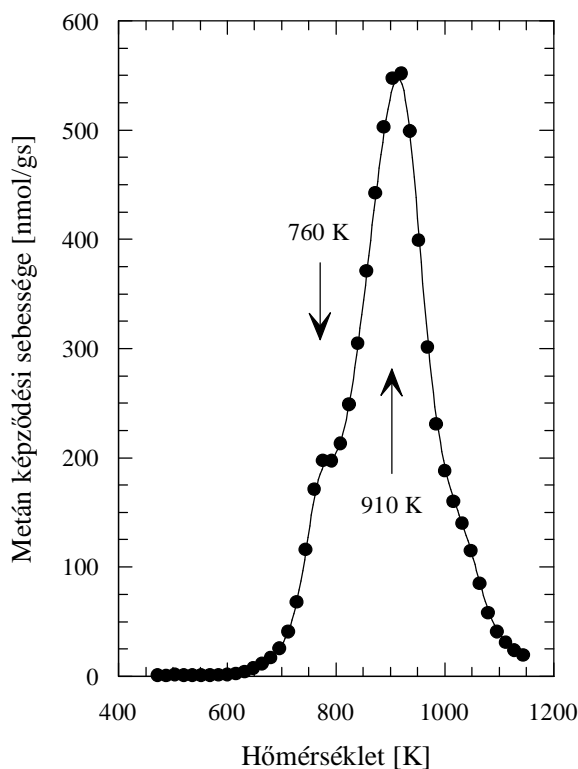
1. táblázat Az etán átalakulása H-ZSM-5 és Re/H-ZSM-5 katalizátorokon 873 K-en.

A legaktívabb katalizátoron, amelyen feltehetően a legnagyobb a felületi szén lerakódásának a mértéke, hőmérséklet-programozott redukcióval megvizsgáltuk, hogy mennyi szén rakódott le a felületen a 873 K-es, két órás reakciót követően (10. ábra).

Azt tapasztaltuk, hogy a felületi szén hidrogéneződése 650 K-en indul meg, és két csúcsot ad a metánképződés görbéjén, 760 és 910 K-en. A metán mellett nagyobb

szénatomszámú szénhidrogének képződését is megfigyeltük, azonban ezek mennyisége a szénmeghatározás szempontjából elhanyagolható, így nem tüntettük fel az ábrán.

A visszamért szén mennyisége  $4,54 \cdot 10^5$   $\mu\text{mol}$  volt, amely a számítások szerint a két órás reakció során átalakult etán 3 %-a.



10. ábra TPR mérés 2 % Re/H-ZSM-5 (30) katalizátoron a két órás, 873 K hőmérsékletű etán-bomlási reakció követően.

A végbemenő folyamatok jobb feltérképezése érdekében megvizsgáltuk néhány, az előzőekben aktívnak, vagy részben inaktívnak talált hordozó, illetve katalizátor esetében az etilén átalakulását is (2. táblázat, az adatok 80 perc reakcióidő után értendőek).

Katalizátor	Konverzió [%]	Szelektivitás [%]					Kitermelés [%]			
		CH <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>
H-ZSM-5 (30)	94	10	3	26	28	20	2,8	24,4	26,3	18,8
H-ZSM-5 (280)	42	1	57	2	1	2,2	23,9	0,8	0,4	0,9
2% Re/H-ZSM-5 (30)	95	8	3	30	23	19	2,8	28,5	21,8	18
2% Re/H-ZSM-5 (280)	68	1	36	6	3	7	24,4	4	2	4,7

2. táblázat Az etilén átalakulása H-ZSM-5 és 2 % Re/H-ZSM-5 katalizátorokon  
873 K-en.

H-ZSM-5 (30) zeolitos vizsgálatok esetében 773 K fölött a konverzió meghaladta a 90 %-ot, és nem volt számottevő különbség a rénius-tartalmú katalizátor és a hordozó között. Emellett részben változott a termékek eloszlásának aránya. Rénius jelenlétében a propán képződése vált elsődlegessé, az aromások szelektivitása kissé csökkent.

H-ZSM-5 (280) zeolit esetében a változás nagyobb mértékű volt. A Re jelenléte nemcsak az etilén konverzióját növelte meg jelentős mértékben, hanem az aromások szelektivitását is.

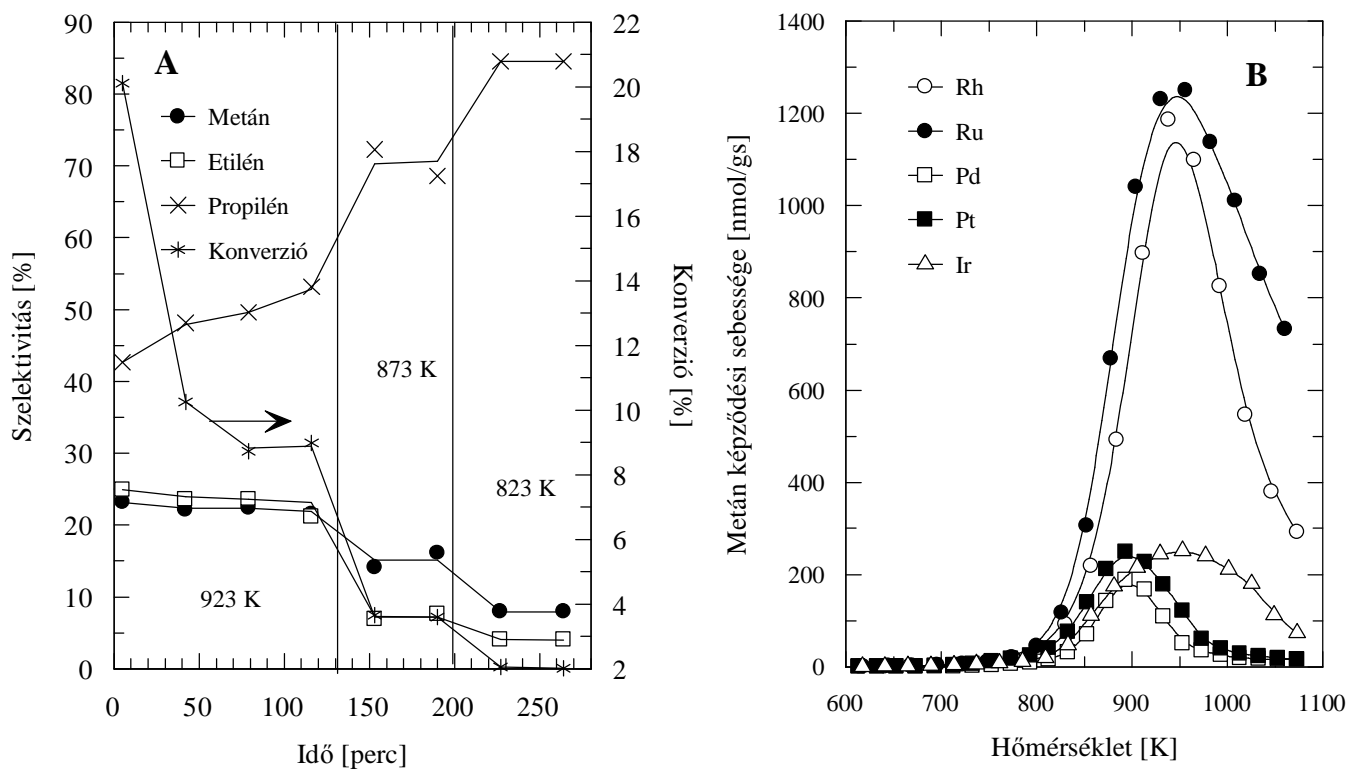
## 6.2 A propán átalakítása fém-oxid-hordozós platinafémeken

Mivel a metán átalakításának irodalmában kiemelkedő helyet foglalnak el a különböző hordozós platinafém-tartalmú katalizátorok, kézenfekvő volt a kérdés, miként viselkednek ezek a katalizátorok a propán átalakításának folyamatában.

A vizsgálatokat 1 % fémtartalom mellett vizsgáltuk alumínium-oxid – hordozón. Ahogy az irodalomból kiderült, az alumínium-oxid-hordozó néhány kedvező tulajdonságának egyike a viszonylagosan nagy felülete, illetve savas jellege.

A 11.A ábrán a propán bomlásának termékeit tüntettük fel a platina-alumínium-oxid katalizátor esetén. Érdekes megfigyelni, hogy a konverzió 923 K-en 45 perc alatt meredeken csökken, de a csökkenés a vizsgált 45-120 perces időintervallumban folyamatosan mérséklődött, sőt, láthatóan meg is állt. A hőmérséklet csökkentésével a konverzió is drasztikusan csökkent, és 823 K-en már alig érte el a 2 %-ot.

A bomlás főterméke a dehidrogéneződésből származó propilén volt, amelynek szelektivitása a hőmérséklet csökkenésével folyamatosan nőtt a 923-873-823 K-es hőmérsékleti tartományban (55→70→83 %).



11. ábra [A] A propán átalakulása 1 % Pt / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátoron.

[B] A propán átalakulásának vizsgálatát követő TPR-görbék, 923 K-en végzett, 150 perces reakciót követően.

A propilén szelektivitásának növekedésével a többi termék, mint például a metán és az etilén aránya nagymértékben csökkent, és az arányuk 823 K-en mindössze néhány százalékot ért el.

Minimális mennyiségben kimutattunk még a reakció során etánt, C<sub>4</sub> és C<sub>5</sub> termékeket, de arányuk elhanyagolható volt.

A 11.B ábrán a különböző alumínium-oxid-hordozós platinafémek esetében a propán bomlásából származó felületi szén hidrogénezésével nyert metán-TPR-görbéket tüntettük fel. Megjegyezzük, hogy a felületi szén hidrogénezése közben keletkező egyéb szénhidrogének mennyisége a felületi szénlerakódás meghatározásának szempontjából elhanyagolható.

Érdemes megfigyelni, hogy a fémtől függetlenül mindössze egyetlen széncsúcsot kaptunk vissza a 800 – 1050 K-es hőmérsékleti tartományban, ami arra utal, hogy nem volt a felületen a legreaktívabb szénformának számító  $\alpha$ -szénforma, vagy ha volt is, az gyorsan továbbalakult.

Katalizátor	Diszperzitás [%]	Konverzió [%]	Szelektivitás [%]		N <sub>Propilén</sub> [s <sup>-1</sup> ]	C <sub>s</sub> [nmol]
			C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>		
1% Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31	5,59	21,8	55,1	0,0082	4,30*10 <sup>5</sup>
1% Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,5	6,85	31,8	47,2	0,0542	7,28*10 <sup>5</sup>
1% Ir/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	87	7,11	36,1	42,3	0,0076	1,36*10 <sup>5</sup>
1% Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	48	8,98	21,1	53,2	0,0057	1,07*10 <sup>5</sup>
1% Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16	6,38	33,8	42,8	0,0154	1,07*10 <sup>5</sup>

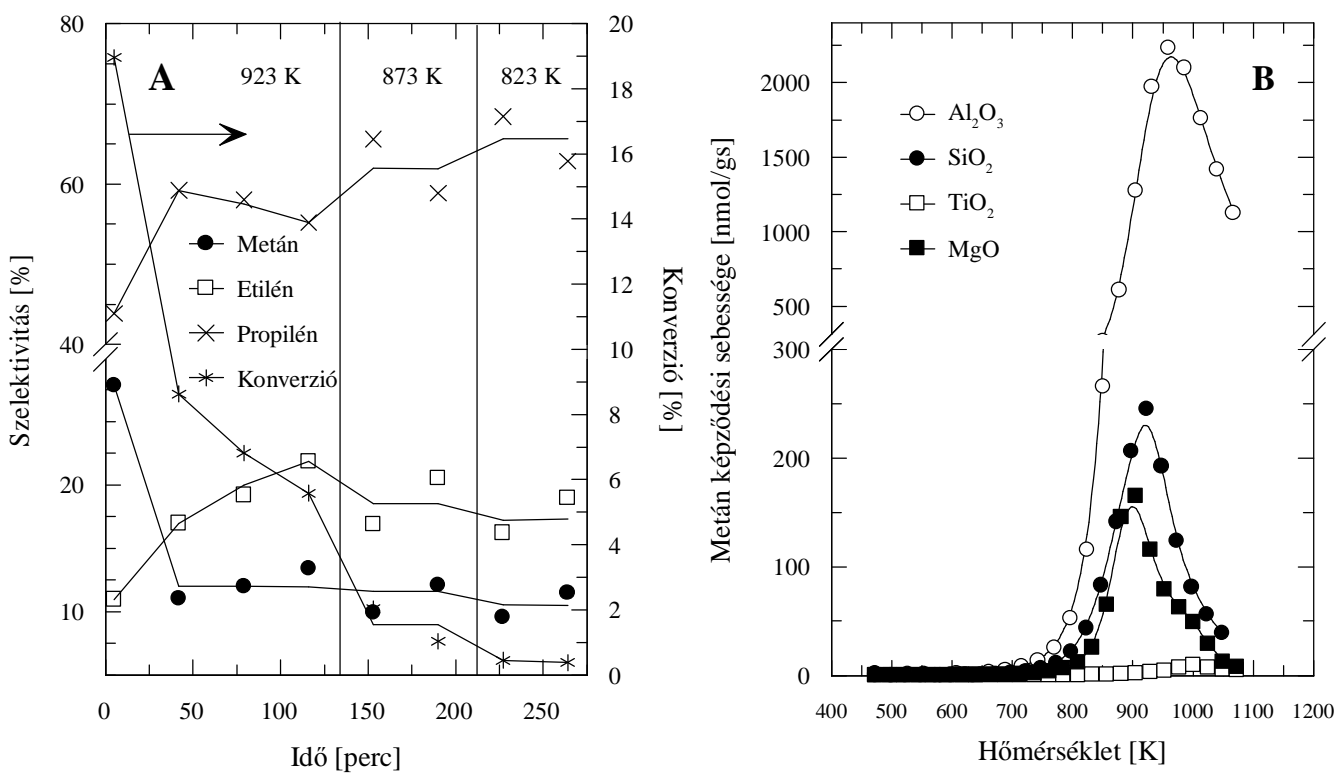
3. táblázat A propán bomlása alumínium-oxid - hordozós platinafémeken 923 K-en, 120 perc reakcióidőt követően.

A 3. táblázatban a propán bomlása során a különböző platinafémek esetén mért jellemző adatokat tüntettük fel. A diszperzitási adatok láthatóan széles tartományban változnak, viszont a propán konverziója csupán kis tartományban változik, nincsen

nagyságrendi különbség a különböző fémek esetében. Ennek megfelelően a turnover szám ( $N_{\text{propilén}}$ ) értéke is széles tartományban változik.

A lerakódott szén ( $C_S$ ) mennyiségét vizsgálva jól látható, hogy a Rh és a Ru nagymértékben kiugrik a vizsgált minták közül.

A továbbiakban megnéztük, hogy a milyen hatása van a hordozónak a propán átalakulására 1% ródium-tartalom esetén. A választás egyértelműen a ródiumra esett, hiszen azt a szakirodalomban mint az egyik legaktívabb platinafémeket tartják számon a különböző szénhidrogén-átalakítások folyamatában.



12. ábra [A] A propán átalakulása 1% Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátoron.

[B] A propán átalakulásának vizsgálatát követő TPR görbék különböző, 1 % Rh-ot tartalmazó katalizátorok esetén, 923 K-en végzett, 120 perces reakciót követően.

A 12.A ábrán az alumínium-oxid hordozós ródium-katalizátor hőmérséklet-függését ábrázoltuk a propán átalakítási folyamatában. Az ábrán található tendenciák megegyeznek azzal, amelyet korábban a platina – alumínium-oxid katalizátor esetében

találtunk (11.A ábra). A főtermék a propilén volt, mellette etilént és metánt detektáltunk nagyobb mennyiségben, és az első néhány pont esetében nagyon kevés benzolt is ki tudtunk mutatni.

Azonban egy, az első pillantásra nem jelentős különbség figyelmet érdemel. Míg a Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátor esetében a hőmérséklet csökkenésével (923 K→873 K→823 K) meredeken nőtt a propilén szelektivitása (55→70→83 %), addig a Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátornál ez a tendencia nem ilyen gyors ütemű (55→59→63 %). Ennek megfelelően az etilén és a metán szelektivitása is csak kis mértékben változott a hőmérséklet-változás hatására.

A 12.B ábrán látható a különböző hordozós, 1% ródiumentartalmú katalizátorokon mért TPR-görbék, amelyeket 923 K-en végrehajtott 120 perces reakcióidőt követően határoztuk meg. Látható, hogy az alumínium-oxid hordozó esetében nagyságrendekkel nagyobb metánképződést mértünk a TPR folyamán, mint a többi esetben. A titán-dioxid hordozón a metánképződés alig detektálható.

A széngörbék jellegében a hordozók között nincsen különbség. A 11.B ábrán ábrázoltakhoz hasonlóan ebben az esetben is csak egy széncsúcsot kaptunk, a nagy reaktivitású  $\alpha$ -szénforma hiányzott.

Ha összevetjük a lerakódott szén mennyiségét (4. táblázat - C<sub>s</sub>) és a propánkonverziókat, akkor láthatjuk, hogy az alumínium-oxid hordozó esetében a legkisebb a szénlerakódás mértéke az átalakult propán mennyiségéhez viszonyítva.

A hordozó hatására a titán-dioxid esetében megváltozott a termékeloszlás a többi hordozóhoz képest. Míg a másik három esetben egyértelműen a propilén volt a főtermék, addig a TiO<sub>2</sub>-nál az etilén. Mindez abban az összefüggésben érdekes, hogy a titán-dioxid-hordozó esetében *egy* nagyságrenddel kisebb diszperzitást mértünk, mint a többi esetben. Ez a hatás értelmezhető, ha figyelembe vesszük a hordozó és a fém között fellépő, a szakirodalomban gyakran hivatkozott, erős fém-hordozó kölcsönhatást.

Katalizátor	Diszperzitás [%]	Konverzió [%]	Szelektivitás [%]			$N_{\text{Propilén}} [\text{s}^{-1}]$	$C_s$ [nmol]
			CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>		
1% Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31	5,58	13,4	21,85	55,18	0,0082	4,30*10 <sup>5</sup>
1% Rh/SiO <sub>2</sub>	11	1,7	13,39	27,59	55,4	0,0059	8,95*10 <sup>4</sup>
1% Rh/TiO <sub>2</sub>	2	1,65	21,94	45,82	31,2	0,0116	3,36*10 <sup>3</sup>
1% Rh/MgO	15	1,22	12,71	26,74	60,03	0,0006	5,63*10 <sup>4</sup>

4. táblázat A propán átalakulásának vizsgálata 923 K-en, 120 perces reakcióidőt követően.

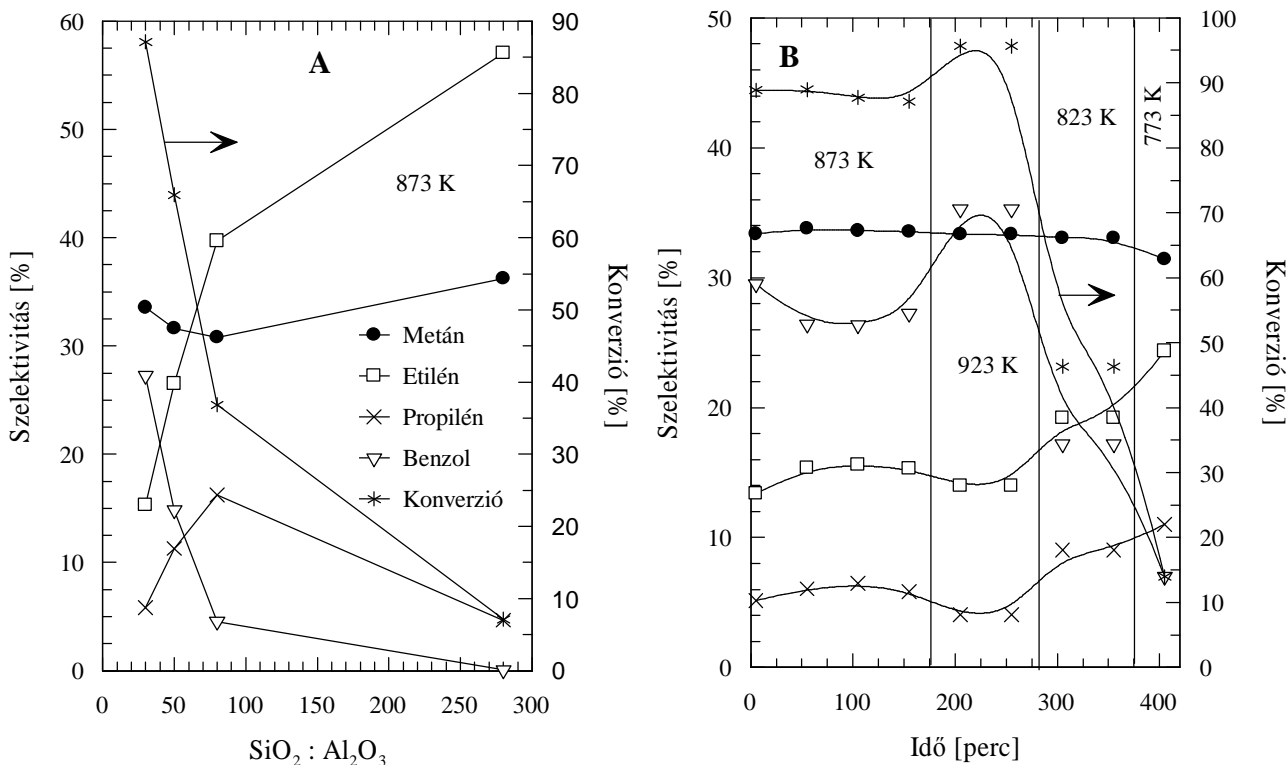
### 6.3 A propán átalakítása Re/H-ZSM-5 és Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátoron

A propán átalakulását vizsgálva réniomtartalmú katalizátorokon, elsőként arra kellett választ keresnünk, akár csak az etán átalakulásának vizsgálata előtt, hogy hogyan viselkednek a különböző zeolit hordozók a vizsgált reakcióban.

A korábbi esethez képest a kezdeti vizsgálatokat az átfogóbb kép érdekében kiterjesztettük két másik, más SiO<sub>2</sub> : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> arányú zeolitra is.

A 13.A ábrát vizsgálva jól kivehető, hogy a szilícium-dioxid-tartalom növekedésével a hordozó egyre jobban közelíti a tiszta SiO<sub>2</sub> tulajdonságait. A benzol szelektivitása drasztikusan csökkent, és a várakozásnak megfelelően a H-ZSM-5 (280) hordozó esetén gyakorlatilag megszűnt. Meglepő viszont, hogy ezzel párhuzamosan a dehidrogéneződésből származó propilén szelektivitása maximum-, a metán szelektivitása minimumgörbe szerint változott. A szilikajelleg növekedésével az etilén lett a főtermék.





13. ábra A propán átalakulása zeolit hordozón.

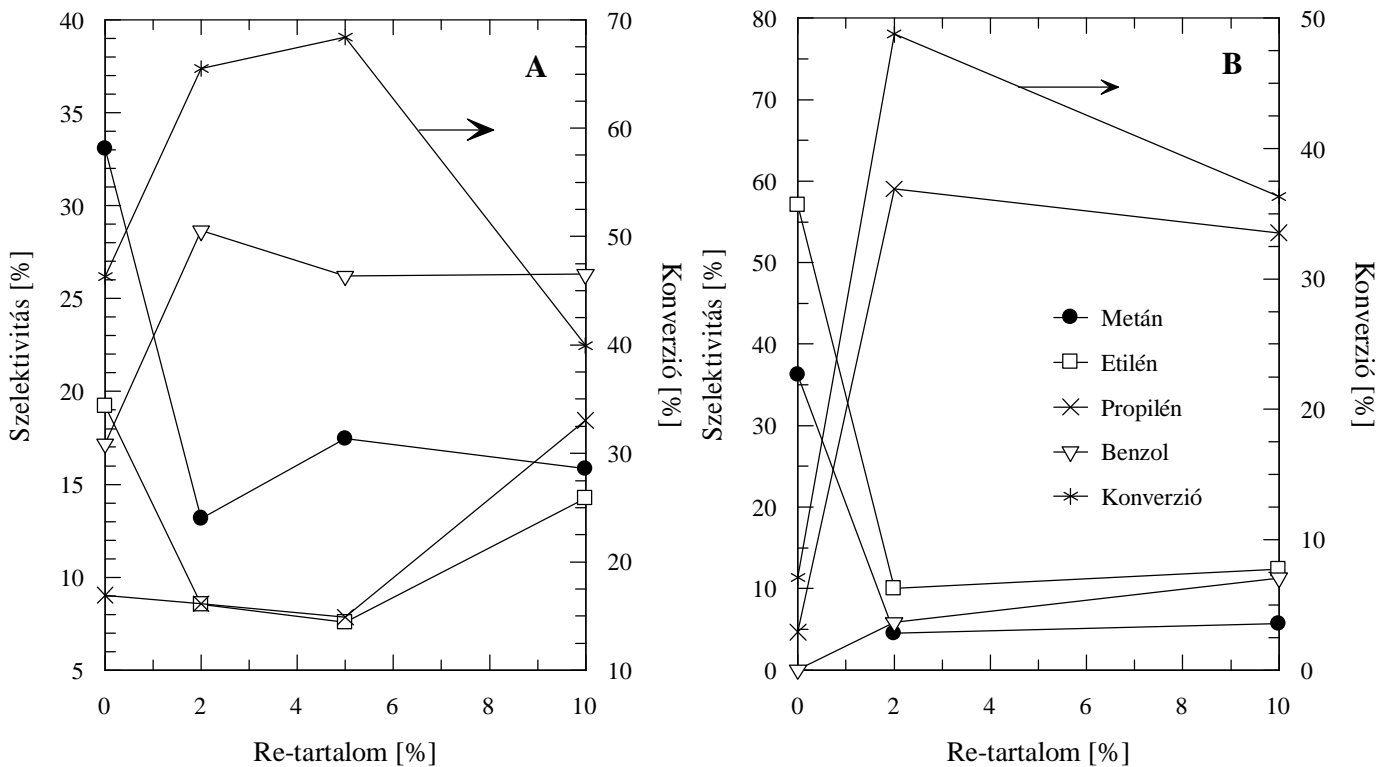
[A] A SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> arány változásának a hatása 873 K-en.

[B] A hőmérséklet változásának hatása H-ZSM-5 (30) zeolit esetén.

A propán konverziós görbéjét megnézve jól kivehető, hogy a SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-arány növekedésével nem lineárisan, sokkal inkább exponenciálisan arányos az aktivitás-csökkenés.

A 13.B ábrán a hőmérséklet változásának a hatását mutatjuk be a legaktívabb, H-ZSM-5 hordozón. A metán szelektivitása jóformán változatlan maradt a vizsgált hőmérsékleti tartományban, míg a hőmérséklet csökkenésével a benzolképződés nagymértékben visszaszorult, és ezzel párhuzamosan a konverzió is visszaesett.

Az előző vizsgálat tapasztalatát felhasználva a réniium-tartalom hatásának vizsgálatokor a H-ZSM-5 (30) hordozó esetében a hőmérsékletet 823 K-re csökkentettük, hogy a réniium hatását ki tudjuk mutatni (14.A ábra).



14. ábra A réniium-tartalom változásának hatása a propán átalakulására.

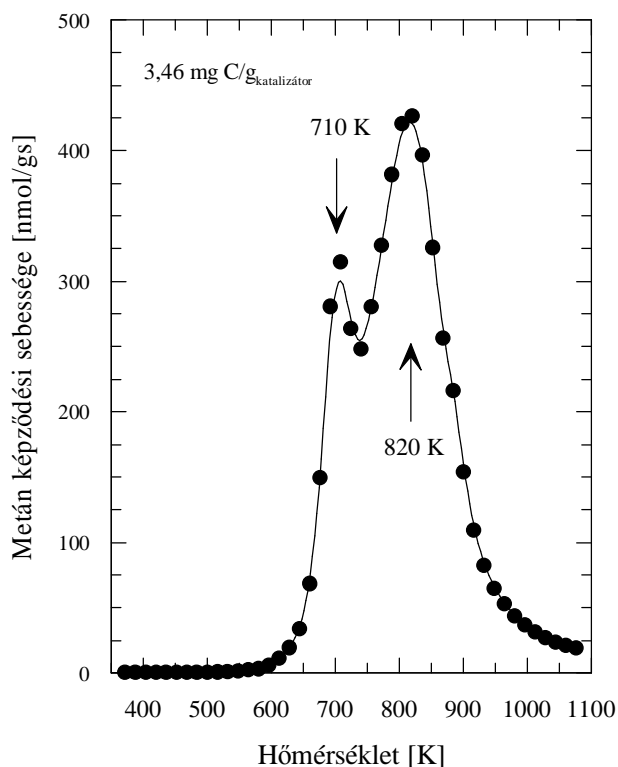
[A] H-ZSM-5 (30) hordozó esetén 823 K-en.

[B] H-ZSM-5 (280) hordozó esetén 873 K-en.

Az etán átalakulásának vizsgálatánál tapasztaltakkal ellentétben a propán bomlása esetén, talán a szénlánc hosszának növekedése miatt, nem olyan egyértelmű a Re-tartalom hatásának tendenciája. A konverziógörbe most is maximumot mutat, azonban ezt most az 5 % réniiumtartalmú katalizátornál tapasztaltuk. Megállapíthatjuk azonban, hogy a 2 %-os és az 5 %-os minta aktivitás-különbsége minimális (3 %). A benzol-szelektivitás szempontjából viszont a 2 %-os minta volt aktívabb. Ha a benzol kitermelését vesszük figyelembe, akkor elmondhatjuk, hogy a 2 és az 5 %-os minta aktivitása közel megegyező.

Mind a tiszta hordozón, mind a Re-tartalmú katalizátorokon képződtek más ( $C_2$ - $C_5$ ) szénhidrogének és toluol, azonban ezek mennyisége nagyon kicsi volt.

A H-ZSM-5 (280)-as hordozó vizsgálatokor (14.B ábra) sokkal egyértelműbb a hatás. Ellentétben a H-ZSM-5 (30) hordozós mintákkal, itt a 10 % Re/H-ZSM-5 (280) katalizátor is lényegesen aktívabb volt, mint a tiszta hordozó, amit a benzol szelektivitásának emelkedése is jelez. 5% réniumentartalmú mintán nem végeztünk mérést, mert a kisebb aktivitású hordozó esetében a célunk a réniumentartalom pozitív hatásának a megállapítása volt, nem pedig az összetétel-függés vizsgálata.

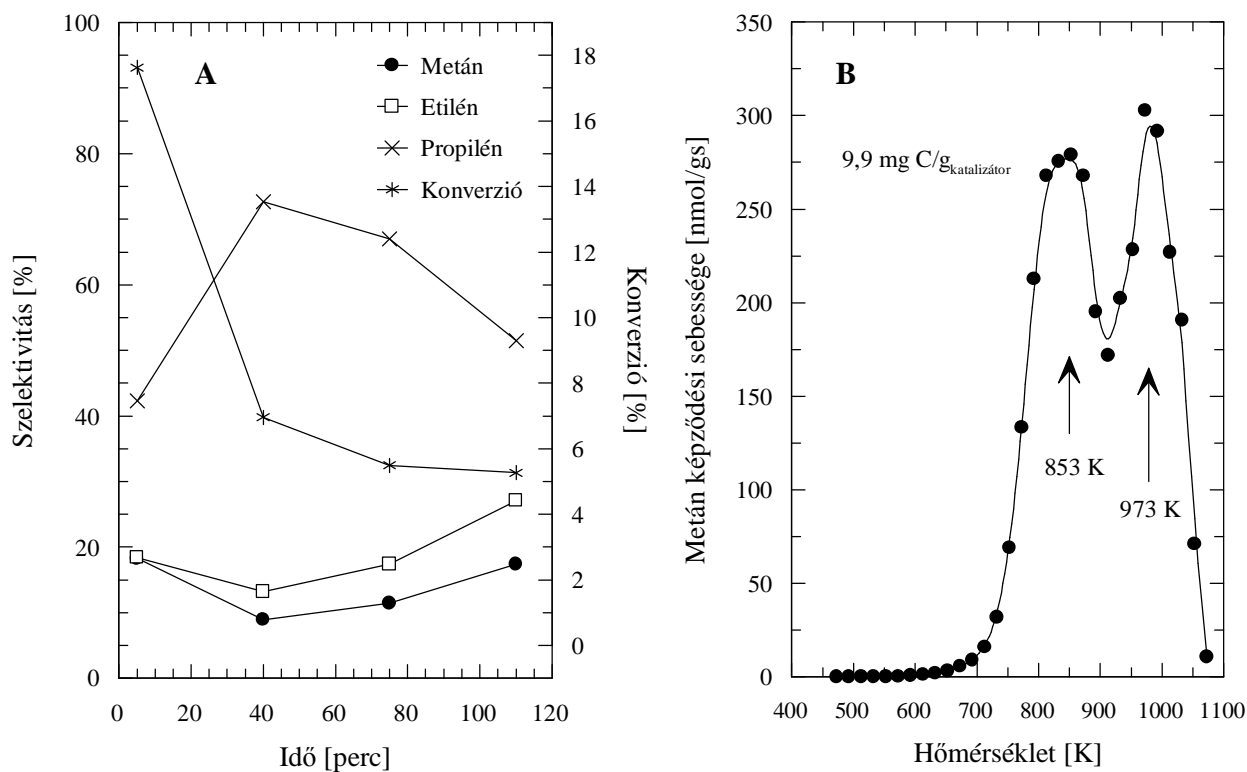


15. ábra A propán átalakulásának vizsgálatát követő TPR-görbe 2 % Re/H-ZSM-5 (30) katalizátoron, 873 K-en végzett, 120 perces reakcióidőt követően.

2 % Re/H-ZSM-5 (30) katalizátor esetében a propán bomlását követő TPR-vizsgálatot mutatja a 15. ábra. Az etán vizsgálatához hasonlóan kettős csúcsot kaptunk (710 K, 820 K), ami alapján feltételezhető, hogy a szén két, egymáshoz hasonló szénformából állhat.

A propán bomlásakor lerakódott szén mennyisége (13,8 mg C/g<sub>katalizátor</sub>) egy nagyságrenddel volt nagyobb, mint amit az etán esetében (1,82 mg C/g<sub>katalizátor</sub>) tapasztaltunk.

A rénius tehát jó katalitikus tulajdonságokat mutatott a zeolit hordozók esetében, így megvizsgáltuk az alumínium-oxid-hordozón is a propán bomlásának reakciójában (16. ábra). A mérést ebben az esetben 923 K-en végeztük. A hőmérséklet emelésére azért volt szükség, mert az alumínium-oxid-hordozó esetében csak 923 K-en tudtunk mérhető változást kimutatni. Ez a vizsgálat már előremutat a propán szárazreformálási vizsgálataira, ahol a kiindulási hőmérséklet 923 K.



16. ábra [A] A propán átalakulásának vizsgálata 2 % Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátoron 923 K-en, és [B] a lerakódott szén meghatározása a mérést követően. (T<sub>R</sub>=673 K)

A konverzió az első 45 percben drasztikusan csökkent, azonban az 1% Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátorhoz hasonlóan (12.A ábra) ez a csökkenés a reakció további részében mérséklődött. A főtermék a propán dehidrogéneződéséből származó propilén volt, de találtunk az etilén és a metán mellett benzolt is kis mennyiségben.

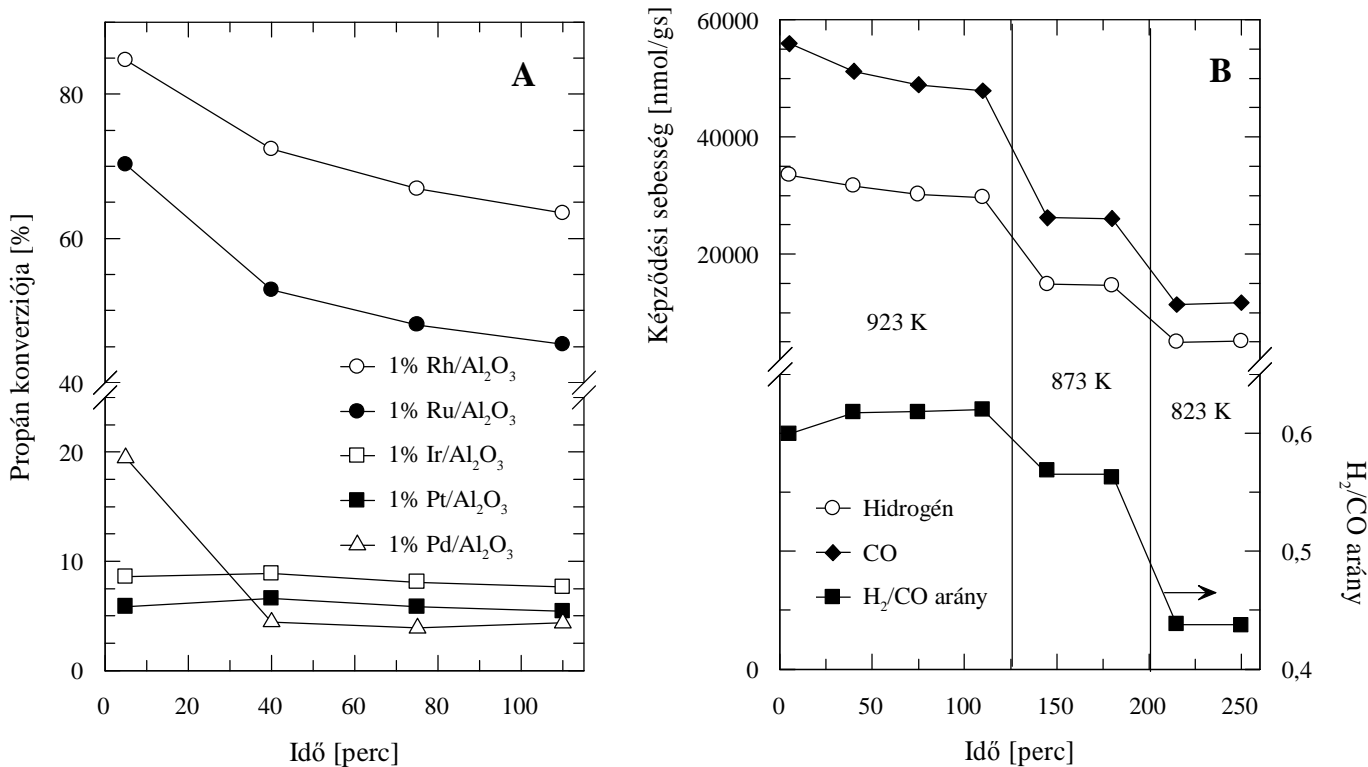
A TPR mérés esetében (16.B ábra) a rénumra jellemző kettős csúcsot találtunk. Érdekes megfigyelni, hogy a két csúcs az alumínium-oxid-hordozó esetében a magasabb hőmérsékleti tartomány felé tolódott a H-ZSM-5 (30) hordozós mintához viszonyítva (15. ábra), azonban a két csúcs távolsága lényegesen nem változott, és a visszamért szén mennyisége is megközelítőleg azonos volt (2% Re/H-ZSM-5=13,8 mg/g<sub>kat.</sub>, 2 % Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=9,9 mg/g<sub>kat.</sub>)

#### **6.4 A propán reformálása szén-dioxiddal fém-oxid-hordozós platinafémeken**

Az alumínium-oxid-hordozós platinafém katalizátorok nagymértékű katalitikus aktivitást mutattak a propán CO<sub>2</sub>-dal történő reformálásában. A propán bomlásánál tárgyaltakkal ellentétben, a dehidrogéneződési és krakkolódási eljárások teljesen a háttérbe szorultak és más reakcióutak váltak jelentőssé.

A főtermék a várakozásnak megfelelően a hidrogén, a szén-monoxid és a metán volt. Nagyobb szénatomszámú szénhidrogének egyáltalán nem, vagy csak nagyon kis mennyiségben voltak detektálhatóak a reakció során.

Ahogy azt a 17.A ábra is szemlélteti, a különböző platinafémek katalitikus aktivitása jelentősen eltért egymástól a reformálási folyamat során. A ródiumon és a ruténiumon mért propán-konverzió ötször-, hatszor nagyobb volt, mint a másik három fém esetében. Érdekes megfigyelni, hogy a kezdeti kis különbségtől eltekintve a platina-, irídium-, palládiumtartalmú katalizátorok aktivitása közel megegyezett a reakció során.



17. ábra [A] A propán konverziója 923 K-en különböző platinafémeken (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>+CO<sub>2</sub>).  
 [B] A hőmérséklet-függés hatása 1 % Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátor esetén (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>+CO<sub>2</sub>).

A ródium-aluminium-oxid katalizátor kiemelkedő aktivitása nem meglepő, hiszen ez a fém már a propán átalakítása során is hatékony volt, a ruténium tartalmú katalizátor nagy aktivitása pedig összhangban van a Ross és munkatársai<sup>66,67</sup> által talált eredményekkel.

A 17.B ábrán az 1% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátoron végzett kísérlet eredményét tüntettük fel. Bár a Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátor az egyik legrenyhébb a vizsgált reakcióban (17.A ábra), úgy gondoljuk, hogy katalitikus aktivitásának hőmérsékletfüggése fontos.

A 1% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátoron a hőmérséklet csökkenésével csökkent a hidrogén és a szén-monoxid képződésének a sebessége. A csökkenés mértéke a CO esetében volt a nagyobb. Ennek oka, hogy a szén-dioxid disszociációja a hőmérséklet csökkenésével visszaszorul.

Talán még jobban szemléltetik a katalitikus aktivitásbeli különbséget az 5. táblázat adatai. Bár a legnagyobb konverziót a ródium-katalizátoron mértük, azonban a sztöchiometrikus gázelegyet alkalmazva ( $C_3H_8:CO_2 = 1:3$ ) a legmagasabb hidrogén-szén-monoxid-arányt (0,62) a Ru-tartalmú katalizátoron tapasztaltuk, ami megközelíti a bruttó reakció-egyenlet



alapján várt 0,66-os értéket.

Ha a hidrogén és a szén-monoxid turnover számának szempontjából vizsgáljuk az eredményeket, akkor a ruténium kis diszperzitásából adódóan a katalitikus aktivitás a  $Ru > Rh > Pd > Ir > Pt$  sorrend szerint csökken.

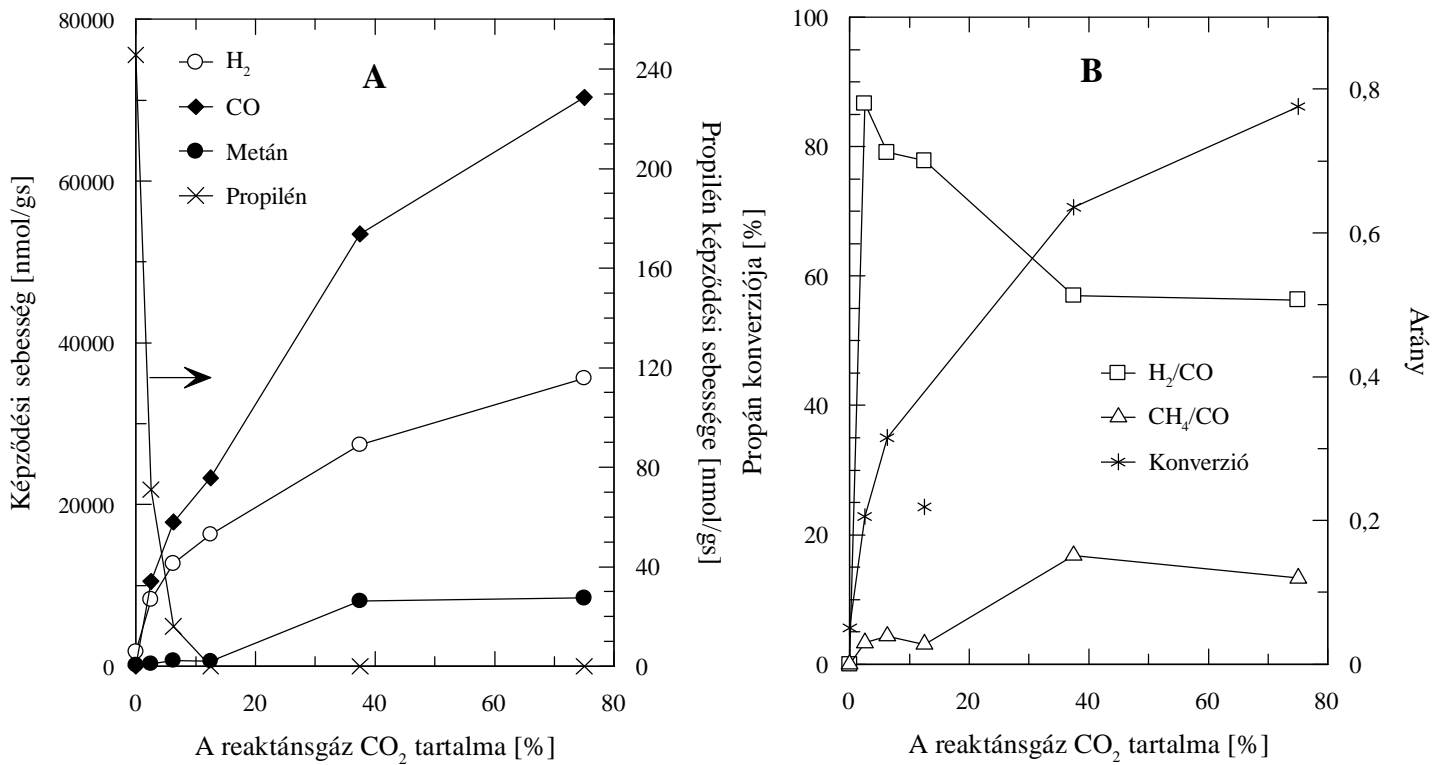
Katalizátor	Diszperzitás [%]	Propán konverziója [%]	H <sub>2</sub> /CO arány	N <sub>Hidrogén</sub> [s <sup>-1</sup> ]	N <sub>CO</sub> [s <sup>-1</sup> ]
1% Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31	63,5	0,54	0,849	1,592
1% Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,5	45,3	0,62	6,67	10,76
1% Ir/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	87	7,6	0,5	0,076	0,153
1% Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	48	5,4	0,25	0,047	0,187
1% Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16	4,3	0,53	0,117	0,219

5. táblázat A  $C_3H_8+CO_2$  reakció vizsgálata Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-hordozós platinafémeken 923 K-en.

A mérések során a legnagyobb mennyiségű szénlerakódást a Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> és a Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátor esetében tapasztaltuk, ami a nagy konverziót figyelembe véve érthető is, de a lerakódott szénmennyiség több mint *egy* nagyságrenddel kisebb, mint ahogy azt a propán bomlásának vizsgálatakor tapasztaltuk.

Ahogy azt korábban a propán bomlásának vizsgálata során is tettük, megnéztük a propán szárazreformálását a különböző alumínium-oxid hordozós ródium-

katalizátorokon is. Elsőként azt vizsgáltuk, hogyan hat a reaktánsselegy  $\text{CO}_2$ -tartalmának változása a termékeloszlásra, és a katalitikus aktivitásra (18. ábra).



18. ábra A  $\text{C}_3\text{H}_8\text{-CO}_2$  reaktánsselegy  $\text{CO}_2$ -tartalom-változásának a hatása 1%  $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizátoron 923 K-en, 120 perces reakcióidőt követően.

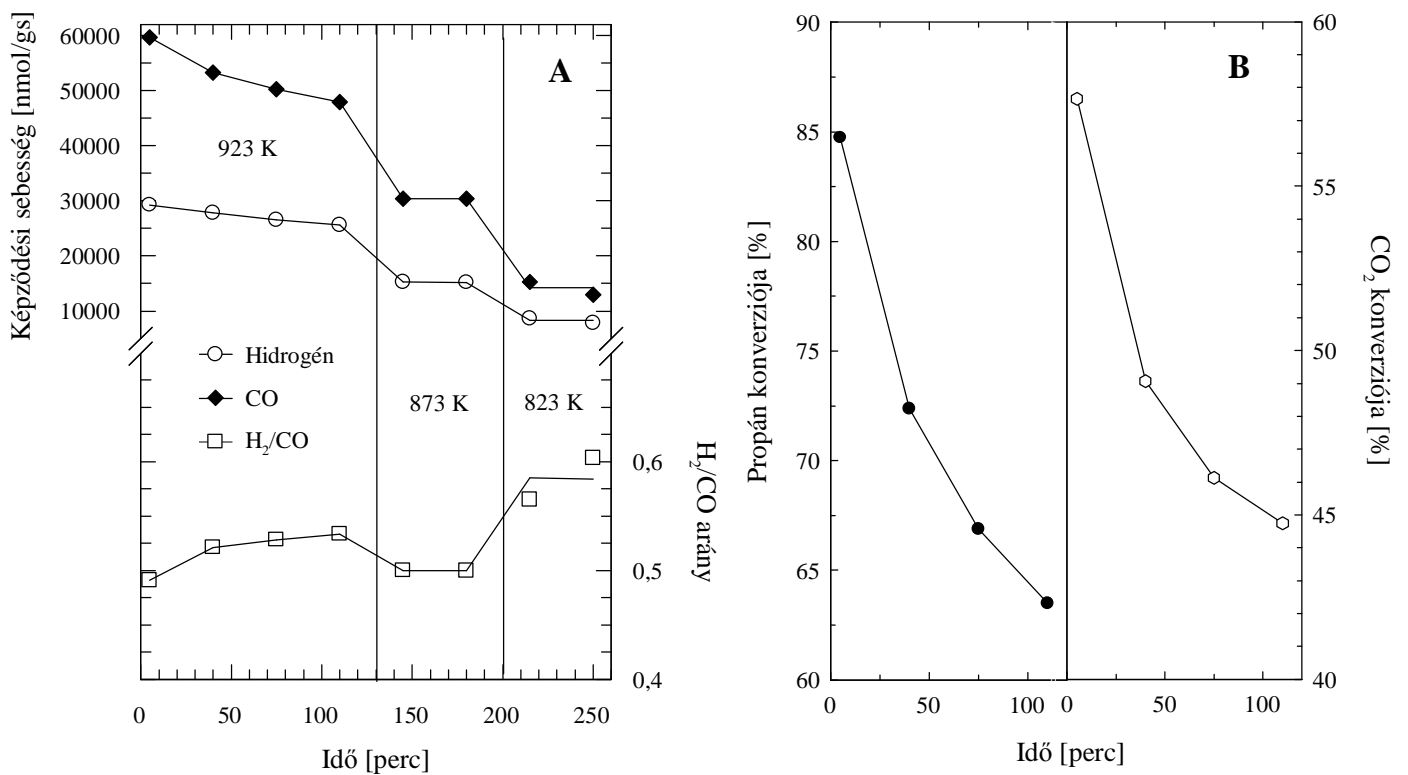
[A] A főtermékek képződési sebessége, [B] a propán konverziója,  $\text{H}_2/\text{CO}$ -,  $\text{CH}_4/\text{CO}$ -arány.

A 18.A ábrán jól látható a dehidrogéneződési folyamatok visszaszorulása a  $\text{CO}_2$ -tartalom növekedésével. Már kis mennyiségű szén-dioxid hatására jelentősen csökkent a propilén mennyisége, és az 1:1 arányú reaktánsselegy esetében teljesen meg is szűnt. Ezzel párhuzamosan nőtt a keletkező hidrogén, szén-monoxid és metán mennyisége, azonban a növekedés üteme a (8) reakciónak megfelelő, sztöchiometrikus gázelegy alkalmazását követően csökkent.



A propán konverziójának változásában is a meredek emelkedés a legszembeötlőbb.

Érdeemes megfigyelni, hogy a hidrogén-szén-monoxid-arány a sztöchiometrikus gázösszetétel elérését követően gyakorlatilag nem változott a szén-dioxid-mennyiség növelésének hatására, ami arra utal, hogy az adott összetétel (1:3) esetében már kialakul a katalizátorra jellemző reformálási folyamat, amely jelentősen nem befolyásolható további szén-dioxid hozzáadásával.

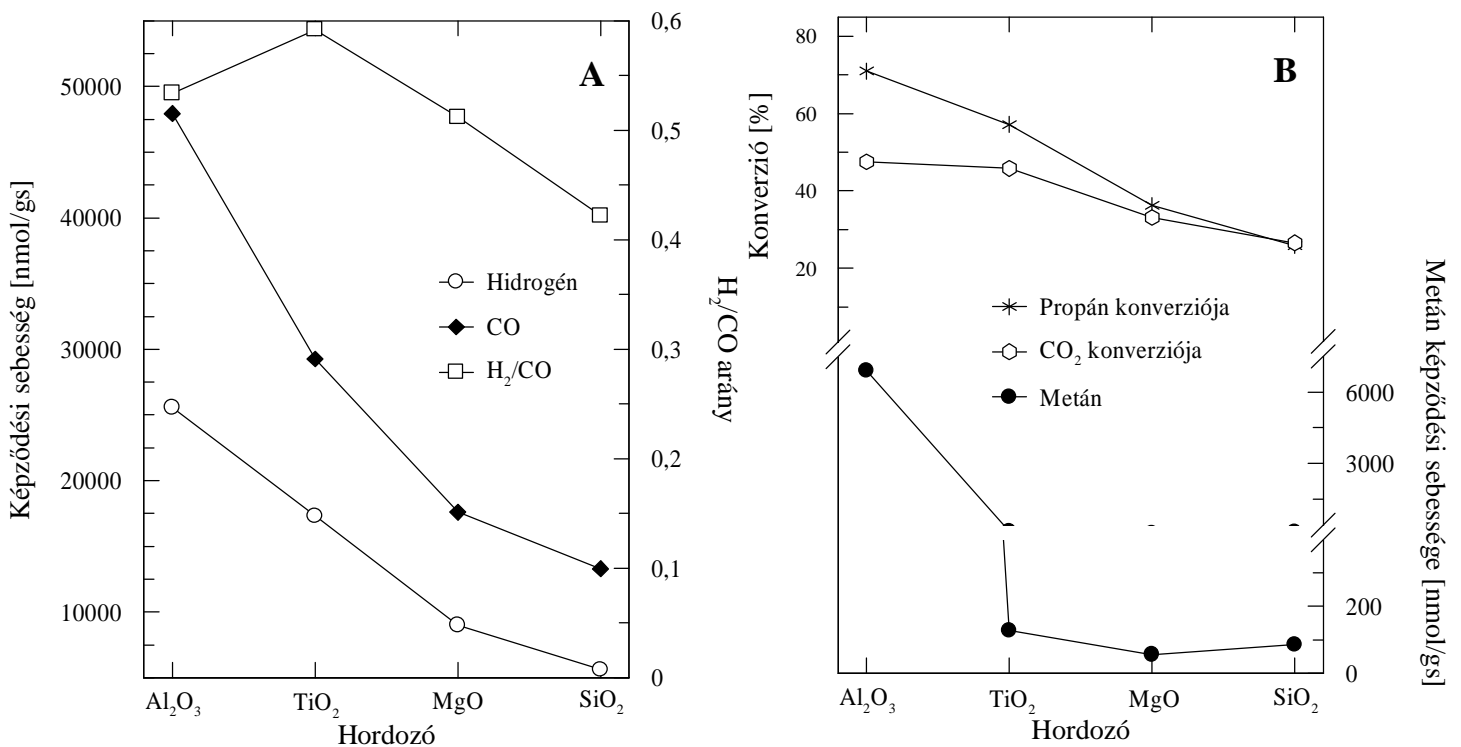


19. ábra A sztöchiometrikus arányú C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-CO<sub>2</sub> reakció hőmérséklet-függése 1 % Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátoron. [A] A hidrogén és a CO képződési sebessége, valamint arányuk. [B] 923 K-en mért C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>- és CO<sub>2</sub>-konverzió.

A hőmérséklet hatását a reformálási reakcióra 1 % Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátoron (19.A ábra) megvizsgálva szembevetünk, hogy a H<sub>2</sub>/CO-arány a kezdeti hőmérséklet-csökkenéssel (923→873 K) arányosan csökkent, azonban 823 K-es hőmérsékleten hirtelen megnőtt. Ennek a változásnak a hátterében a szén-dioxid disszociációjának

viisszaszorulása áll, ami a képződési sebesség-görbéken jól látható. A CO képződése 823 K-en nagyobb mértékben csökkent, mint a hidrogénképződés.

923 K-en vizsgálva a propán és a szén-dioxid konverzióját (19.B ábra) észrevettük, hogy a katalizátor aktivitásának a csökkenése egyforma mértékben befolyásolja a két konverziót, azonban a két konverzió különbsége nem csökkent az aktivitás-csökkenéssel. A propán átalakulása nagyobb mértékű, mint a szén-dioxidé.



20. ábra A hordozóhatás vizsgálata a sztöchiometrikus arányú C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-CO<sub>2</sub>-reakcióra 1 % Rh-tartalmú katalizátorok esetén, 923 K-en. Az értékek 45 percnél felvett adatok. [A] A képződési sebesség és a H<sub>2</sub>/CO arány. [B] A konverziók változása és a metán képződési sebessége.

Kinetikai méréseket is végeztünk 1% Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátoron 923 K-en. A szén-dioxid parciális nyomását állandó értéken tartva (285.0 Torr) kis intervallumon belül változtattuk a propán parciális nyomását, valamint a propán parciális nyomását állandó értéken tartva (95,0 Torr) változtattuk kis mértékben a szén-dioxid parciális

nyomását. Az eredmények azt mutatták, hogy a propán reformálási reakciójában 923 K-en a propán rendje nulla, míg a szén-dioxidé tört (0,4-0,45).

Különböző hordozók esetében a képződési sebességet vizsgálva (20.A ábra) azt találtuk, hogy a katalizátorok teljesítőképessége minden esetben rosszabb volt, mint amit az alumínium-oxid-hordozó használatakor tapasztaltunk.

A hordozóváltás drasztikusan csökkentette a metán képződési sebességét, és nagy hatással volt a konverziókra. Szembetűnő, hogy a két konverzió (20.B ábra) különbsége folyamatosan csökkent, és a szilícium-dioxid esetében gyakorlatilag megegyezett. Azonban ebben az esetben is elmaradt a H<sub>2</sub>/CO-arány a (8)-as egyenletnek megfelelő 0,66-os értéktől, sőt, a szilícium-dioxid esetében a legalacsonyabb arányt mértük.

A hordozó-hatásra jellemző karakterisztikus adatokat a 6. táblázatban foglaltuk össze.

Katalizátor	Diszperzitás [%]	N <sub>Hidrogén</sub> [s <sup>-1</sup> ]	N <sub>CO</sub> [s <sup>-1</sup> ]	H <sub>2</sub> /CO-arány	C <sub>s</sub> [nmol]
1% Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31	0,849	1,592	0,54	6,60*10 <sup>4</sup>
1% Rh/SiO <sub>2</sub>	11	0,525	1,243	0,42	4,18*10 <sup>4</sup>
1% Rh/TiO <sub>2</sub>	2	8,92	15,06	0,59	2,25*10 <sup>4</sup>
1% Rh/MgO	15	0,618	1,207	0,51	1,01*10 <sup>4</sup>

6. Táblázat A propán-szén-dioxid (arány=1:3) reakció karakterisztikus adatai 1% Rh-tartalmú katalizátorokon 923 K-en, 120 perc reakcióidő elteltével.

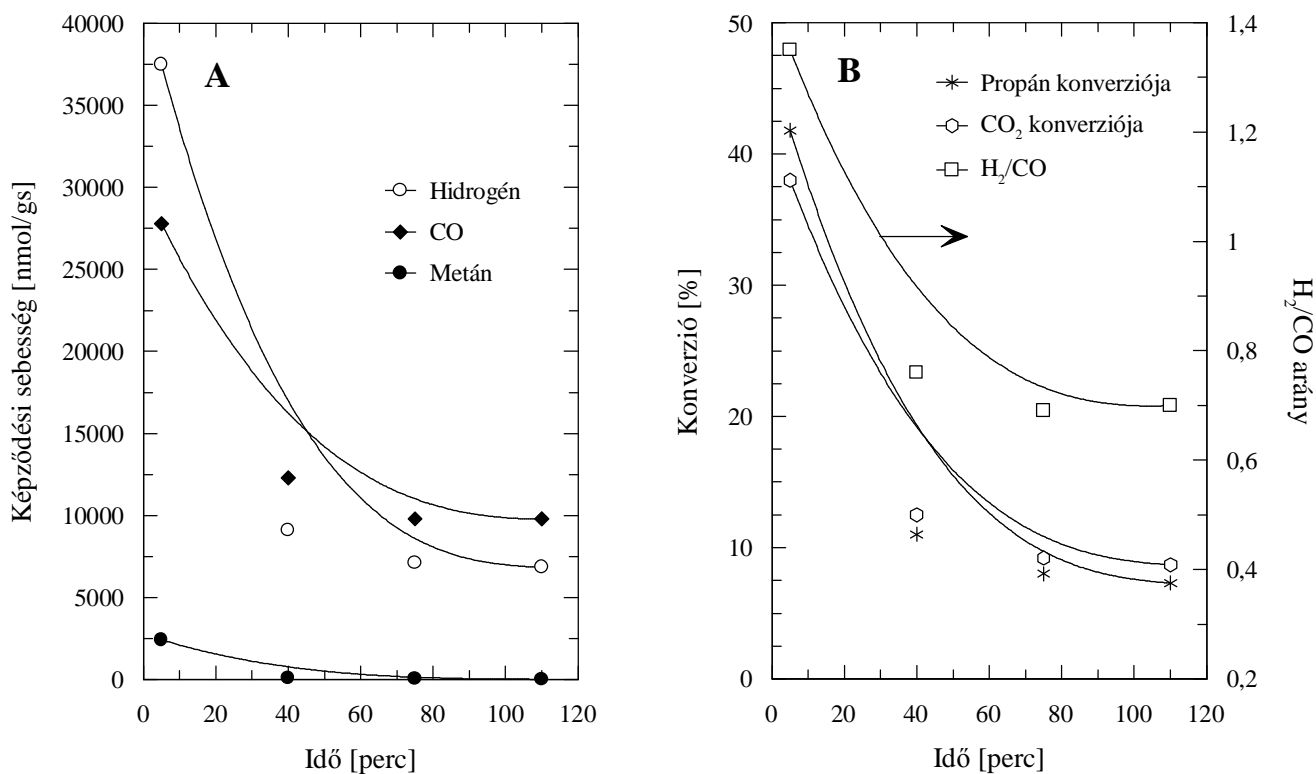
A 4. és 6. táblázat adatait összehasonlítva láthatjuk, hogy a reformálás során lerakódott szén mennyisége kisebb volt, mint amit a propán bomlása esetén mértünk. Ez alól a titán-dioxid hordozó jelentett csak kivételt.

A propán bomlásához hasonlóan itt is csak egyetlen szénfajtát tudunk azonosítani a TPR mérések során, azonban a széncsúcsok helye a propán bomlásánál

tapasztaltakhoz képest a kisebb hőmérsékleti tartomány felé tolódott, 825 K körül volt a maximumuk.

Bár az 1% Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátor esetében tapasztaltuk a legnagyobb propánkonverziót, a turnover számot vizsgálva a titán-dioxid hordozó hatása kiugró, ami a kis diszperzitás eredménye.

Megvizsgáltuk a propilén szárazreformálását is 1% Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátor esetében, hogy jobb képet kapjunk a propán reformálásáról. Mivel a telítetlen kötéseknek köszönhetően a propilén konverziója a propán-reformálás során alkalmazott 923 K-en minden esetben 100 % volt, csökkentenünk kellett a reakció hőmérsékletét 773 K-re.



21. ábra A C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-CO<sub>2</sub> (arány=1:3) reakció vizsgálata 1% Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátoron 773 K-en. [A] Képződési sebességek, [B] konverziók és a H<sub>2</sub>/CO arány.

A konverziók (21.B ábra) a propilén reformálása esetében gyakorlatilag megegyeztek, a H<sub>2</sub>/CO arány pedig nagyobb volt, mint amit a propán reformálásánál mértünk, bár a reakcióidő előrehaladtával folyamatosan csökkent.

A hordozóhatást a propilén reformálásánál is megvizsgáltuk, és azt találtuk, hogy az megegyezik a propán reformálásánál talált sorrenddel.

## **6.5 A propán reformálása szén-dioxiddal alumínium-oxid-hordozós Re katalizátoron**

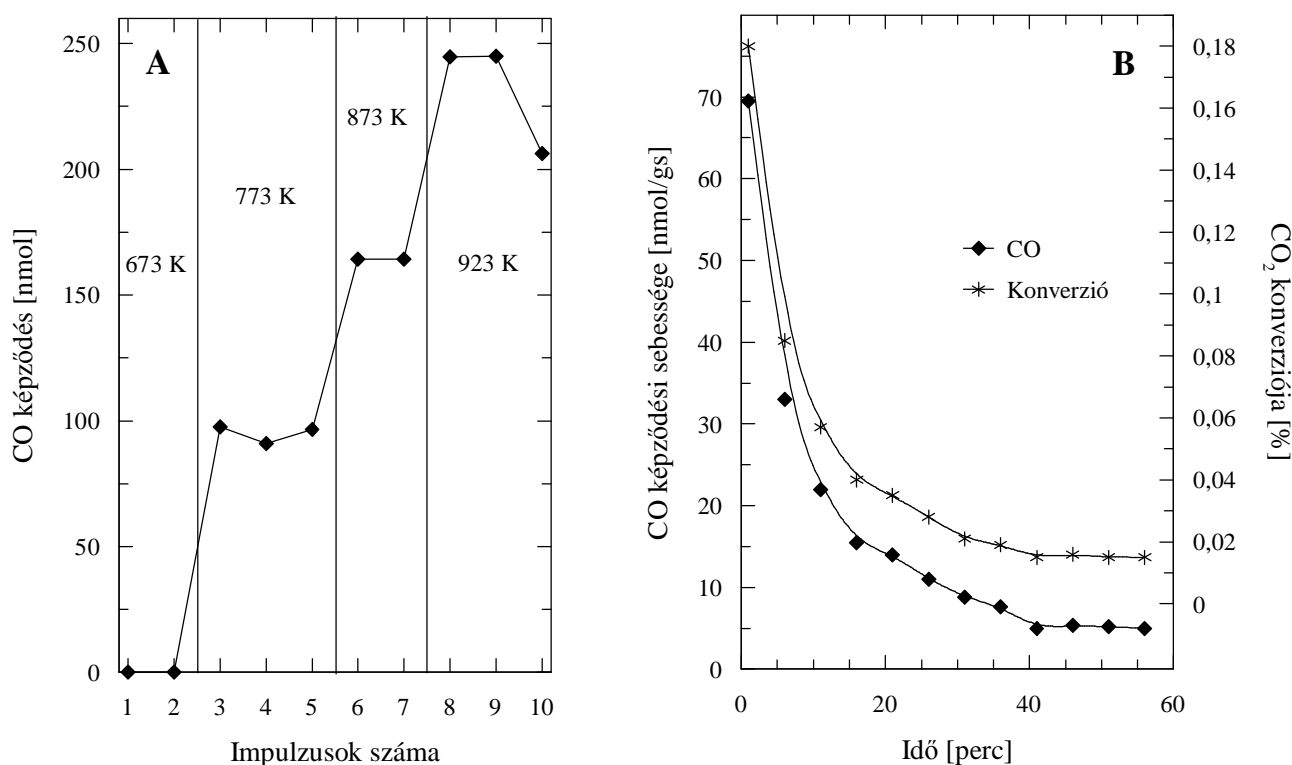
A propán szárazreformálását alumínium-oxid-hordozós réniumentartalmú mintákon is megvizsgáltuk.

A vizsgálatok szempontjából fontos kérdés, hogy milyen mértékben disszociálódik a szén-dioxid Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátoron. Ennek megismerésére impulzustechnikát (22.A ábra) és áramlásos rendszert (22.B ábra) alkalmaztunk.

A méréseket 5 %-os réniumentartalmú mintán végeztük. A réniumentartalom megnövelésére azért volt szükség, mert a 2%-os minta esetében nem tudtuk megbízhatóan detektálni a CO-jelet. A 22. ábrán is látható, hogy nagyon kis mennyiségek detektálását kellett megoldani.

Az egy impulzusban beadott szén-dioxid mennyisége 20,45 μmol volt (22.A ábra). A várakozásnak megfelelően a hőmérséklet emelésével nőtt az egy impulzusból átalakult szén-dioxid mennyisége. Érdeemes észrevenni, hogy a 923 K-es hőmérsékleti tartományban a 2. impulzust követően éles letörés jelentkezett a CO-képződésben. Ez összhangban van a 22.B ábrával, ahol 10% CO<sub>2</sub>+90% Ar gázelegyet adtunk 923 K-en a katalizátor felületére. A szén-monoxid képződése és a szén-dioxid fogyása az első 10 percben egymással párhuzamosan élesen csökkent, és nem egészen egy óra elteltével alig haladta meg a 0,01%-os konverziót. Ennek hátterében a minta

réniumtartalmának oxidálódása áll, amit Okal és munkatársai már korábban részletesen tanulmányoztak. <sup>18-22</sup>

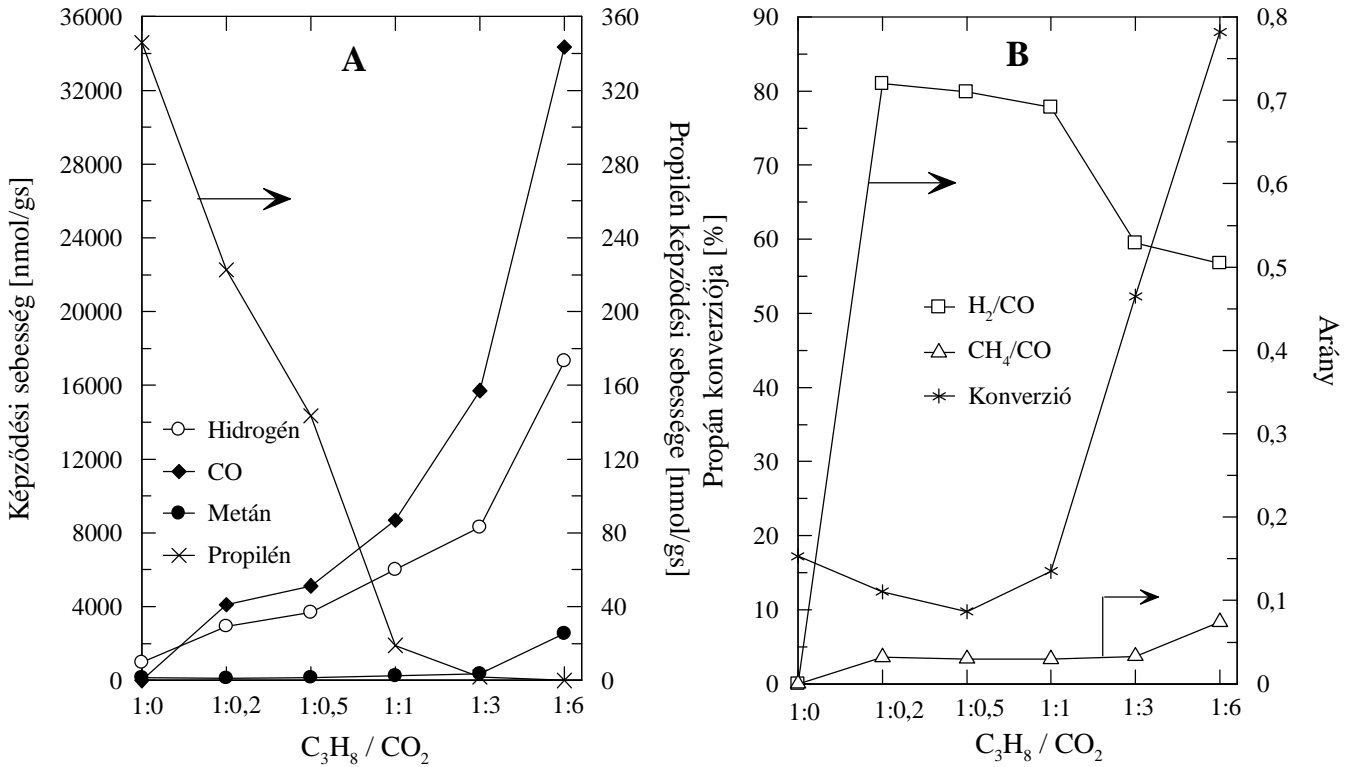


22. ábra A CO<sub>2</sub> bomlásának vizsgálata 5 % Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátoron (T<sub>R</sub>=673 K) .  
 [A] Impulzus-technika használatával különböző hőmérsékleten, [B] szén-dioxid gázáramban 923 K-en.

A reformálás szempontjából fontos kérdés, hogy miként hat a reaktáns gázelegy összetétele a vizsgált folyamatra. Ezt korábban az 1% Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> esetében is megvizsgáltuk, és érdekes tendenciákat tapasztaltunk.

Ha megnézzük a propilén képződési sebességének változását az összetétel függvényében (23.A ábra), akkor azt tapasztaljuk, hogy a propilén képződési sebessége nagymértékben csökken a szén-dioxid-tartalom növekedésével. A ródium esetében tapasztaltakkal ellentétben (18.A ábra) nem szűnik meg a propilén képződése

az 1:1-es arányú reaktánskelet alkalmazásakor, sőt, még az 1:6-os arányú gázelet esetében is ki tudunk mutatni minimális propilént.



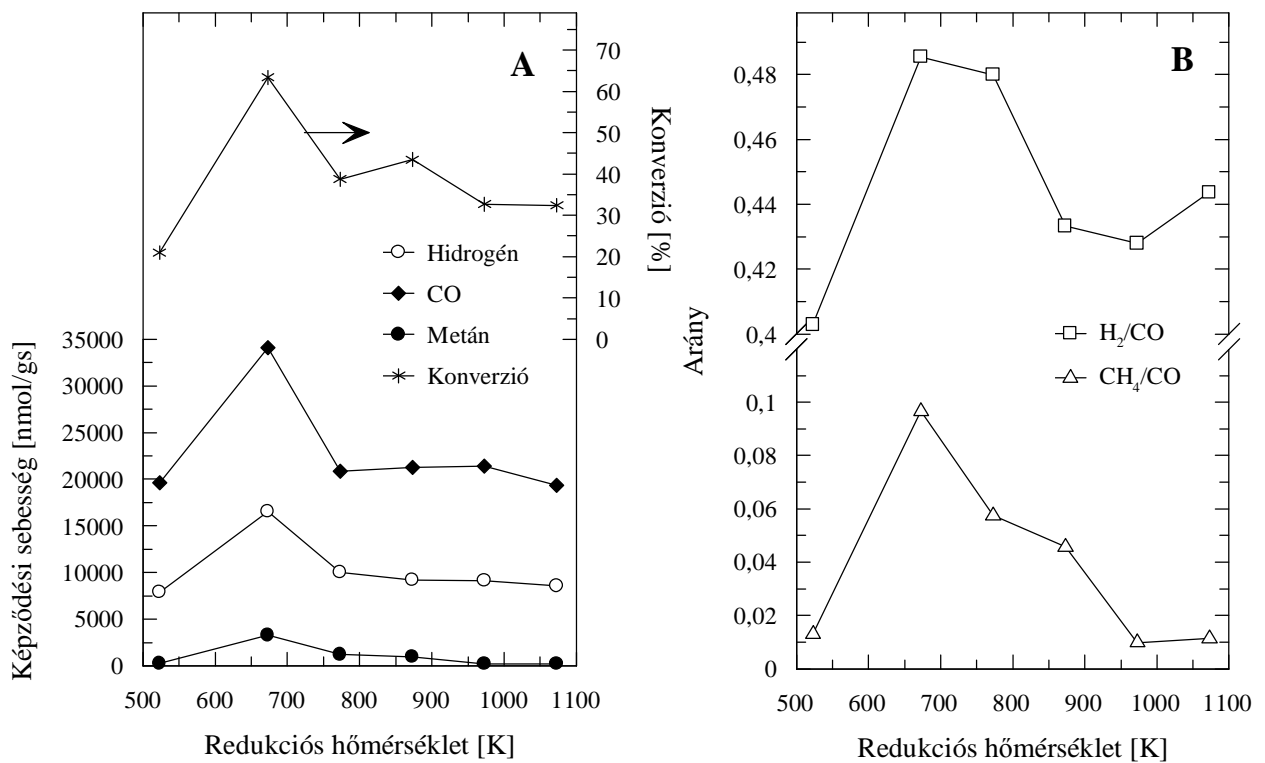
23. ábra A  $C_3H_8$ - $CO_2$  arány változásának a hatása 2%  $Re/Al_2O_3$  katalizátoron 923 K-en 110 perc reakcióidő után.

[A] Képződési sebességek, [B] propán konverziója és a  $H_2/CO$ -,  $CH_4/CO$ -arány.

Az  $CO_2$  mennyiségének növekedésével arányosan nőtt a hidrogén és a CO mennyisége is egészen az 1:1-es keverékig, ahonnan a CO képződésének a mértéke jelentősebben emelkedni kezdett. Ennek következtében a  $H_2/CO$ -arány kezdetben folyamatosan, majd ugrásszerűen csökkent, a ródium esetében tapasztalt 0,52-es értékig. Érdeemes megjegyezni, hogy az 1:3-as, sztöchiometrikus arány esetében tapasztalt 0,53-as érték a szén-dioxid mennyiségének további emelésével, bár kis mértékben, de csökkent (0,51).

A 23.B ábra konverziógörbéje fontos eltérést mutat a ródium katalizátor esetében tapasztaltakhoz képest (18.B ábra). A propán konverziója egy minimumgörbe szerint változik a CO<sub>2</sub> mennyiségének növelésével az 1:1 arányú összetételig, ahonnan kezdve azután meredeken emelkedik. A csökkenés mértéke minimális (5%). Kijelenthetjük, hogy az 1:1-es arány eléréséig a szén-dioxid nem befolyásolja jelentősen a katalizátor aktivitását.

Megvizsgáltuk a mérést megelőző redukciós hőmérséklet változásának a hatását is az alkalmazott katalizátor esetén. Arra voltunk kíváncsiak, hogy a vegyes oxidációs állapotok felvételére képes rénius katalitikus aktivitása milyen mértékben változik meg a rénius állapotától függően (24. ábra).

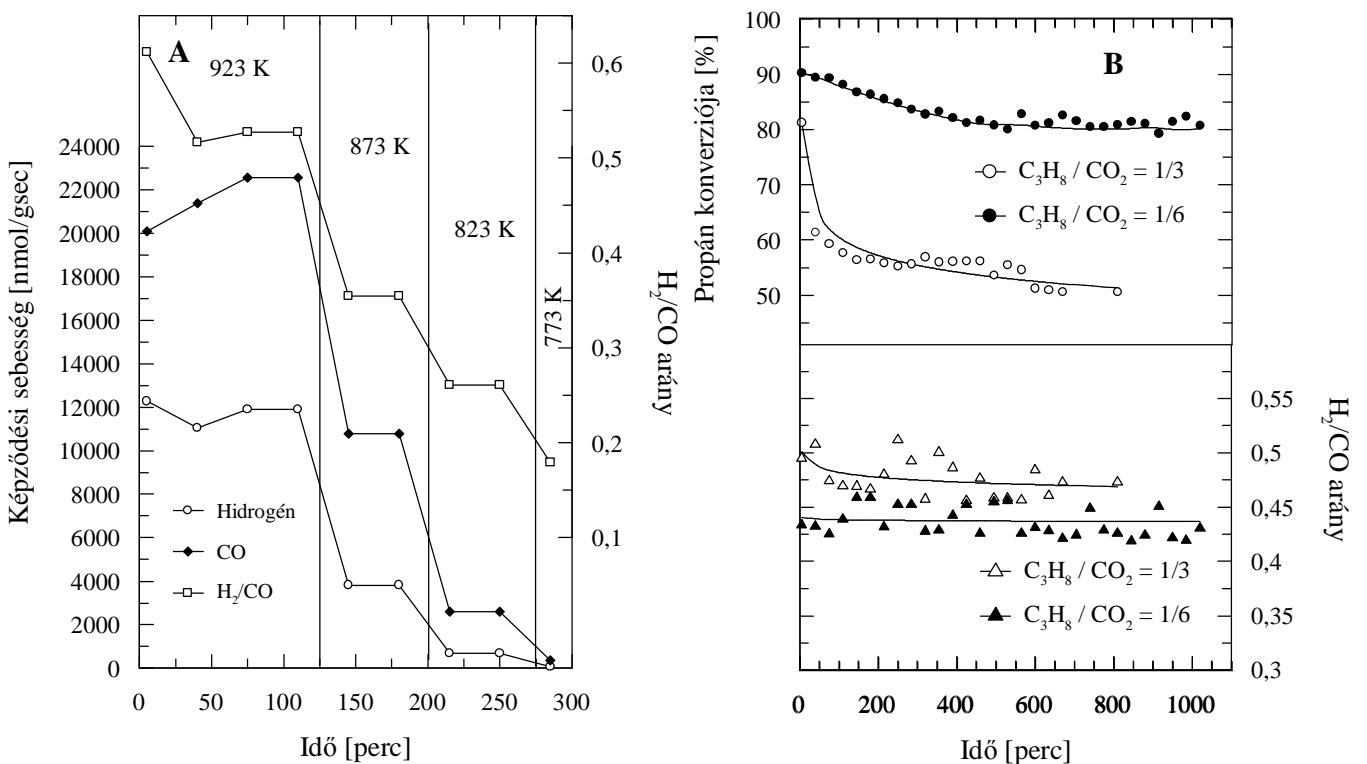


24. ábra A C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-CO<sub>2</sub> (1:3) reakció redukciós-hőmérséklet-függése 2 % Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátoron 923 K-en. [A] A képződési sebesség és a propán konverziója.  
[B] A H<sub>2</sub>/CO-, és a CH<sub>4</sub>/CO-arány.



A konverziós görbéből szembetűnik, hogy a 673 K-es redukció esetében a többi redukciós hőmérséklethez képest sokkal aktívabb katalizátort kaptunk. Hiába növeltük 1000 K fölé az előkezelés hőmérsékletét, az már nem javított, sőt, inkább rontott a katalizátor teljesítőképességén.

Ez a tendencia még szembetűnőbb, ha a  $H_2/CO$ -arányt vesszük figyelembe (24.B ábra). A 673 K-es redukálás hatására sokkal nagyobb mértékben nőtt meg a hidrogénképződés mértéke, így az arány is kiugró lett.



25. ábra A  $C_3H_8 + CO_2$  (1:3) reakció vizsgálata 2%  $Re/Al_2O_3$  katalizátor esetén ( $T_R = 673$  K).

[A] A hőmérsékletváltozás hatása, [B] az aktivitás időfüggése 923 K-en, különböző összetételű reagáló gázkeverékek esetében.

A hőmérsékletfüggés hatását vizsgálva a 2% Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátoron (25.A ábra) látható, hogy a hőmérséklet csökkenésével folyamatosan csökkennek a képződési sebességek. Azonban, ellentétben a ródium-alumínium-oxid katalizátorral, 823-773 K-es hőmérsékleti tartományban nem tapasztalunk H<sub>2</sub>/CO-arány növekedését. Ez azt sugallja, hogy az aktivitáscsökkenés egyforma mértékű a propán és a szén-dioxid szempontjából is, a reformálás részfolyamatait az alacsony hőmérsékleti tartományban nem váltják fel a propánbomlás folyamatai.

A C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-CO<sub>2</sub> reakciót 20 órán át követve (25.B ábra) azt tapasztaltuk, hogy az első öt órát követően már nem csökken drasztikusan a katalizátor aktivitása. A várakozásnak megfelelően az 1:6 arányú reaktánskegely esetében az aktivitáscsökkenés még kisebb, alig 10 % 23 óra alatt, mint az 1:3 arány esetében.

A látszólagos rend megállapításához 2% Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátoron 923 K-en végeztünk kinetikai méréseket. A szén-dioxid parciális nyomása 285,0 Torr, a propán parciális nyomása 95,0 Torr volt az állandó értéken tartáskor. Ennek megfelelően a másik reaktáns parciális nyomását kis mértékben változtattuk az adott mérés folyamán. Azt kaptuk, hogy a ródium-alumínium-oxid esetében mértekhez hasonlóan a vizsgált reformálási reakcióban a propán rendje nulla, a szén-dioxid pedig törtrendű (0,6).

## 7. Mérési eredmények értékelése

### 7.1 Az etán átalakítása Re/H-ZSM-5 katalizátoron

A szakirodalomban már korábban is számos publikáció foglalkozott a dotált ZSM-5 hordozós katalizátorok tulajdonságaival<sup>23,24,26,27,28,30</sup>. Magas hőmérsékleten, 823 K fölött a H-ZSM-5 katalizátor önmagában is mutat katalitikus aktivitást, mint ahogy azt a 7. ábrán bemutattuk. Az etán konverziója a vizsgált időintervallumban folyamatosan csökkent (30→21%). A főtermék a dehidrogéneződésből származó etilén és annak kapcsolódásából, aromatiszációjából származó benzol volt.

A zeolitokon a SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-arány növelésével arányosan csökkent az aromatiszációból származó benzol mennyisége, ami a Brönstead és Lewis csoportok számának csökkenésével függ össze. A savas csoportok, és a bifunkciós katalizátorforma fontosságát számos publikáció hangsúlyozta.<sup>17,24,25,26,29,68</sup>

Nagymértékű javulást tapasztaltunk, amennyiben a H-ZSM-5 hordozót réniummal dotáltuk. A H-ZSM-5 (30)-as esetében, amennyiben a kezdeti kiugró értéket figyelmen kívül is hagyjuk, az etán konverzióját a rénium a kétszeresére növelte, és nagymértékben megváltoztatta a termékeloszlást. A főtermék a benzol lett, ezzel egyidőben csökkent az etilén aránya.

A változás még szembeötlőbb a H-ZSM-5 (280) esetében, ahol a réniummal való dotálás hatására az aktivitás *egy* nagyságrenddel nagyobb volt, mint a tiszta hordozó esetében.

Az is egyértelműen látszott azonban, hogy a katalizátorok fémtartalmának növelése nem áll egyenes arányban az aktivitás növekedésével (8. ábra). Ennek magyarázata, hogy a rénium mennyiségének növelésével a katalizátor felületén a fém elvesztette nagy diszperzitását. Okal és munkatársai<sup>18 - 22</sup> is rámutattak arra a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-

hordozó esetében, hogy a felületen a rénium diszperzitása a Re mennyiségének és oxidációs állapotának egyértelmű függvénye.

Az általunk alkalmazott 523 K-es redukálást követően a rénium teljesen redukált állapotban van, amit XPS-mérések is igazoltak. Ennek az állapotnak a változása is felelős az aktivitásvesztésért.

A katalizátor aktivitásvesztéséért a felületen lerakódott szén is felelős. A TPR-mérés folyamán két csúcsból álló TPR-görbét kaptunk a 700-1100 K-es hőmérsékleti tartományban. A hőmérsékleti tartomány alapján feltételezhetjük, hogy a felületen a szén amorf formában van jelen.<sup>25</sup>

Az etán bomlása az alábbi reakció szerint mehet végbe.



Elsőként az etán disszociatív adszorpciója játszódik le, aminek következtében adszorbeált etilén és hidrogén keletkezik (9). Az adszorbeált etilén krakkolódhat a fém felületén (10), aminek eredményeképpen adszorbeált  $\text{CH}_x$ -csoportok jönnek létre. Ezek a csoportok azután hidrogéneződhetnek és metánként távozhatnak a felületről, vagy további dehidrogéneződés következtében felületi szén keletkezhet.

A másik lehetőség, hogy az adszorbeált etilén oligomerizálódik, ciklizálódik, majd dehidrogéneződve aromásként távozik a felületről.<sup>27</sup> Ebben a folyamatban játszik döntő szerepet a zeolithordozó savas karaktere.

A hordozó szerepét meggyőzően bizonyítja a „duplaágyas” kísérlet is (1. táblázat), amelynek során az aktívabb H-ZSM-5 (30) zeolit nagymértékben javította a 2% Re/H-ZSM-5 (280) katalizátor aromás kitermelését.

A vizsgálatokból egyértelműen kiderült, hogy a rénium a felületen lejátszódó disszociatív adszorpciót katalizálja (9).

## 7.2 A propán átalakítása fém-oxid-hordozós platinafémeken

Az összes platinafém esetében az elsődleges folyamat a propán dehidrogéneződéséből származó propilén volt, amely két lépésben keletkezik a katalizátor felületén.



Elsőként propil-csoport keletkezik a fém felületén, majd ez dehidrogéneződik és távozik a felületről propilén formájában.<sup>34</sup>

Egykristályon végzett mérések megmutatták, hogy a fém felületén képződött propil-csoportok szívesen stabilizálódnak di- $\sigma$ -propilén formában, amely azután lehetőséget nyit a dehidrogéneződési, krakkolódási folyamatok számára, aminek eredményeképpen metánt, és etilént kapunk.<sup>30,31,34,35,36</sup> Ez teljesen összhangban van a mérési eredményeinkkel (11., 12. ábra), hiszen a propilén mellett nagyobb mennyiségű metánt, és etilént detektáltunk.

Ahogy a metán esetében a dehidrogéneződés végtermékeként felületi szén és hidrogén keletkezett, úgy a propán esetében is van rá lehetőség, hogy gyors, egymást követő krakkolódási és dehidrogéneződési lépésekben teljes mértékben elbomoljon az adszorbeált propil-csoport.<sup>5,7,48</sup>

Megállapítottuk, hogy a ródium-alumínium-oxid katalizátor esetében az első néhány mérési pontban nagyon kis mennyiségű benzol is keletkezett. Ennek magyarázata, hogy a kezdeti szakaszban a „friss” katalizátor felületén még van lehetőség arra, hogy végbemenjen a ródium felületén a  $\text{C}_3\text{H}_7$ -csoportok redukzív kapcsolódása, benzolt hozva létre.

A különböző, alumínium-oxid-hordozós platinafémek vizsgálatakor megállapítottuk, hogy a katalizátorok speciális aktivitása (turnover szám szerint rendezve) a  $\text{Ru} > \text{Rh} > \text{Pd} > \text{Pt} \sim \text{Ir}$  sorrendben csökken. Ez némileg eltér attól,

amelyet korábban a kutatócsoportban találtak. A ruténium kiugróan aktív katalitikus jellege a viszonylag kicsi diszperzitásának is köszönhető (3. táblázat).

A Rh/TiO<sub>2</sub> katalizátornál nagyon kicsi diszperzitást mértünk. A kutatócsoportban korábban megállapították, hogy a titán-dioxid felületére felvitt fém, jelen esetben ródium, és a hordozó között nagyon erős fém-hordozó-kölcsönhatás van, amely jelentősen befolyásolja a fém tulajdonságát a felületen.

Ennek megfelelően az 1% ródiumot tartalmazó hordozós katalizátorok vizsgálatánál a speciális aktivitás figyelembevételével a TiO<sub>2</sub> > Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > MgO > SiO<sub>2</sub> sorrendet találtuk (4. táblázat).

A propánbomlás vizsgálatát követő TPR-mérések során minden oxidhordozós fém, és minden hordozó esetében egy szénfajtát tudtunk azonosítani a 800-1100 K-es hőmérsékleti tartományban. Ez arra utal, hogy a bomlás során vagy csak kis aktivitású amorf szén képződött, vagy a képződött nagy reaktivitású  $\alpha$ -szén még a mérés befejezése előtt átalakult.<sup>25</sup>

Minden esetben 10<sup>4</sup>, 10<sup>5</sup>  $\mu$ mol mennyiségű felületi szenet találtunk. Ekkora mennyiségű szénnek teljes mértékben le kellett volna blokkolni a katalizátorok aktív centrumait. Ezzel ellentétben a mérések során azt tapasztaltuk, hogy a katalizátorok aktivitása a vizsgált időintervallumban csökken, de nem szűnik meg teljes mértékben. Ennek az a magyarázata, hogy a katalizátor fémfelületén képződött szén nem marad egy helyben, hanem a fémfelületről a hordozóra vándorol.<sup>5,6,25</sup>

### **7.3 A propán átalakítása Re/H-ZSM-5 és Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátoron**

A metán és az etán átalakításához hasonlóan számos dolgozat foglalkozik a különbözőképpen dotált zeolitokkal a propán aromatizációja kapcsán.<sup>23 - 27, 30-32</sup> Ezen dolgozatok elsődleges célja, hogy az aromatizációs folyamatok szempontjából kedvező tulajdonságokkal rendelkező H-ZSM-5 hordozó katalitikus

teljesítőkéességét dotálással tovább növeljék. Az aktivitás-növeléshez sok esetben használtak platinafémeket<sup>23,24,25,31,32</sup>, de egyre több dolgozat született, és születik, amely megpróbálja a platinafémeket más, átmenetifémekkel kiváltani.<sup>13,15,16,17,26,27,29,33</sup>

Ehhez a gondolatmenethez csatlakozva vizsgáltuk a réniummal dotált H-ZSM-5 katalizátorok viselkedését a propán átalakításának folyamatában.

A hatás pontos feltérképezéséhez elengedhetetlen volt a tiszta zeolithordozó aromatizációs viselkedésének az ismerete is. Megállapítottuk, hogy a zeolit SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-arányának meghatározó a szerepe az aromatizációs folyamatok szempontjából. Az alumínium-oxid-tartalom csökkenésével drasztikusan csökkentek a savas centrumok, amelyek fontos szerepet játszanak a gyűrűs, átmeneti termékek dehidrogéneződésében.<sup>68</sup> Ennek megfelelően a SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-arány növekedésével a dehidrogéneződési, krakkolódási folyamatok kerültek előtérbe (13. ábra).

A zeolit felületén a propán karbónium-ion képződésével adszorbeálódik, majd ezt követően két úton alakulhat át. Az egyik folyamat során az aktivált karbónium-ion krakkolódik a felületen, aminek következtében metán és etilén képződik (4. ábra).

A másik folyamatban egy dehidrogéneződési lépés során propilén keletkezik, ami vagy távozik, vagy különböző formában adszorbeálódhat a felületen.<sup>30,31,32</sup>

A zeolithordozón végzett mérések egyértelműen jelezték, hogy a savas centrumok számának csökkenésével a krakkolódási folyamat válik elsődlegessé. A mérések azonban arra is rámutattak, hogy az aktiválás szempontjából nem elégséges a savas centrumok jelenléte, nagy jelentőséggel bír az alkalmazott hőmérséklet is. A hőmérséklet minimális, 50 K-es csökkentésének hatására a bomlási, aromatizációs szempontból leginkább kedvező H-ZSM-5 (30) zeolit aktivitása is 50 %-kal esett vissza.

A vizsgálataink során a legaktívabb (H-ZSM-5 (30)) és a legkevésbé aktív (H-ZSM-5 (280)) zeoliton vizsgáltuk meg a réniium hatását a propán aromatizációs folyamatában.

Az etán aromatizációja során kapott eredményekhez nagyon hasonló eredményre jutottunk, bár a tendenciák nem olyan egyértelműek, mint az etán

esetében (14. ábra). A H-ZSM-5 (30) hordozó réniumentartalmát növelve a konverzió maximumgörbe szerint változott. Ellentétben az etán esetében kapott görbével, a konverziós maximumot itt az 5 % réniumentartalmú mintánál tapasztaltuk, de fontos megjegyezni, hogy a 2%-os és az 5%-os minta közötti eltérés minimális (1,5%).

Korábban hangsúlyoztuk, hogy a felületre felvitt réniumentartalmának kiemelkedő jelentősége van a katalizátor szempontjából.<sup>18 - 22</sup> Ezt támasztja alá a benzol szelektivitási görbéje, aminek maximuma a 2%-os mintánál található.

Bár a 10%-os minta esetében nagyon kis mértékű aktivitásvesztést tapasztaltunk a tiszta hordozóhoz képest, a katalizátort mégis aktívabbnak tekinthetjük, mert a benzolképződés aránya majdnem a duplájára emelkedett a hordozóhoz képest.

A réniumentartalmának pozitív hatása még szembetűnőbb a H-ZSM-5 (280) hordozó alkalmazásakor. Mind a konverziót, mind a benzol szelektivitást jelentősen megnövelte a réniumentartalmának jelenléte, de az aromatiszációs szempontból fontos savas centrumok hiányából adódóan a főtermék a propilén volt.

A méréseket követő TPR-vizsgálatok során a korábbiakhoz hasonlóan kettős széncsúcsot kaptunk a 650-950 K-es hőmérsékleti tartományban. A hőmérséklet-tartomány alapján a szenet úgynevezett  $\beta$ -szénformaként azonosítottuk, amely közepes reaktivitású.<sup>25</sup>

A két csúcs helye 710 és 820 K-nél volt. Megjelenésük arra utal, hogy a katalizátoron kétféle felületi szén van. A kettős csúcs megjelenésére két magyarázatot tartunk elképzelhetőnek. Lehetséges, hogy az első csúcs valójában egy nagy reaktivitású  $\alpha$ -szénforma, amely a reakció folyamán gyors öregedésnek indul, és ezáltal nem a várt, alacsony hőmérsékletű tartományban reagál a hidrogénnel a TPR-mérés során.

A másik lehetséges magyarázat az, hogy ugyanarról a  $\beta$ -szénformáról van szó mind a két csúcs esetében, de attól függően, hogy a hordozóhoz, vagy a fémhez kötött,



más hőmérsékleten hidrogénezhető. Ennek pontos eldöntéséhez azonban további vizsgálatok szükségesek.

Azt tapasztaltuk, hogy 2% Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátor felületén az elsődleges folyamat a propán dehidrogéneződése, hasonlóan az alumínium-oxid-hordozós platinafémeknél találtakhoz (lásd (11), (12) egyenlet).<sup>30,31,34,35,36</sup> Emellett nagy mennyiségű szénlerakódást is megfigyeltünk, ami annak a következménye, hogy a katalizátor felületén az aktivált állapotban lévő propilcsoport egymást követő krakkolódási és dehidrogéneződési lépések során szenre és hidrogénre bomlik.<sup>5,7,48</sup>

A bomlás kezdeti szakaszában a Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátorhoz hasonlóan a 2% Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-on is kevés mennyiségű benzolképződést tapasztaltunk, aminek magyarázata az, hogy a katalizátor kezdeti nagy aktivitású állapotában lehetőség van arra, hogy a propilcsoportok redukív kapcsolódásával benzol képződjön. A friss katalizátorfelület, tiszta fémfelület fontosságát bizonyítja, hogy a benzolképződés az idő előrehaladtával, a katalizátor elhasználódásával teljes mértékben megszűnik.

A mérésekot követő TPR-vizsgálatok során a Re/H-ZSM-5 katalizátorhoz hasonlóan egy kettős széncsúcsot kaptunk. A csúcsok közötti hőmérsékletkülönbség nem változott, de a csúcsok a magasabb hőmérsékleti tartomány felé tolódtak (750-1100 K), illetve változott a két széncsúcs aránya is. Ez véleményünk szerint arra utal, hogy a hordozó megváltozásának hatására változik a fémhez, illetve a hordozóhoz kötődő szén aránya, és a kötés erőssége.

Elmondhatjuk, hogy a lerakódott szén szempontjából a Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - melynek esetében csak egyetlen széncsúcsot kaptunk a TPR eredményeként - és a Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátor között jelentős különbség van. Ez a különbség megerősíti a részletes szénvizsgálatok elvégzésének szükségességét.

## 7.4 A propán reformálása szén-dioxiddal fém-oxid-hordozós platinafémeken

A vizsgálatok során arra akartunk választ kapni, hogy a propán szén-dioxiddal történő reformálásának folyamatában milyen módon viselkednek az alumínium-oxid-hordozós platinafémek, mennyiben változik az aktivitási sor a propán bomlása során tapasztaltakhoz viszonyítva. A vizsgálatokat a Rh-tartalmú katalizátorok részletes vizsgálatával igyekeztünk teljessé tenni.

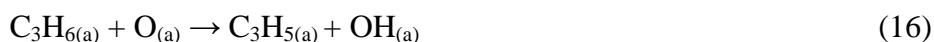
A mérések alapjául a már korábban vázolt reformálási reakcióegyenlet szolgált (8). A kísérletek rámutattak, hogy a szén-dioxid jelenléte új reakcióutakat nyit meg, amelynek alapját a felületen disszociálódó szén-dioxid adja.<sup>5,7</sup>



A folyamat során keletkezett adszorbeált oxigén elősegíti az adszorbeált propán disszociációját, új reakcióutat nyitva meg ezzel a tiszta propán bomlásához képest.



A (15) egyenlet azonban nem tekinthető végállapotot tükrözőnek, hiszen azt tapasztaltuk, hogy a (8) egyenletnek megfelelő sztöchiometrikus gázösszetétel esetében nem képződött propilén. Ennek az a magyarázata, hogy a felületen képződő adszorbeált propilén egy gyors reakciósorozatban tovább reagál az alábbi módon az adszorbeált felületi oxigénnel.



A felületen kialakult  $\text{C}_3\text{H}_{4(a)}$  az adszorbeált oxigén jelenlétében krakkolódhat, aminek következtében szén-monoxid keletkezik.



A felületen adszorbeált etilén azután a propilénhez hasonlóan deszorbeálódhat etilénként, vagy tovább reagálhat a felületen adszorbeált oxigénnel.



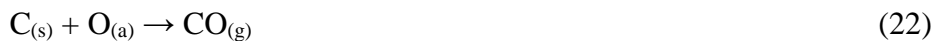
A (20)-as reakció során keletkező adszorbeált metilgyököt ezt követően már könnyen hidrogéneződik metánná. Ez megmagyarázza, hogy a szén-dioxid mennyiségének növekedésével miért nőtt meg a metán mennyisége is.

Természetesen ez nem az egyetlen lehetséges út, amely mentén a folyamat végbemehet. Elképzelhetőnek tartjuk azt is, hogy az adszorbeálódott  $\text{C}_3\text{H}_{5(a)}$ -csoport teljes mértékben disszociálódik a felületen.



Mindezek mellett feltételezhetjük, hogy a felületen adszorbeált  $\text{CH}_{3(a)}$ -csoporthoz hasonlóan<sup>7,10</sup> a  $\text{C}_x\text{H}_y(a)$  formák is képesek reakcióba lépni a gázállapotú szén-dioxiddal.

A  $\text{CO}_2$  disszociációjából származó adszorbeált oxigén az előzőek mellett a teljes bomlásból származó, a felületen felhalmozódó szénnel is reakcióba léphet, mint ahogy a felületi szénnel a reakcióban keletkező OH-csoportok is reagálhatnak.



Ezekkel a folyamatokkal megpróbáljuk értelmezni a felületen lejátszódó reakciókat, de biztosan állíthatjuk, hogy a feltüntetett reakcióegyenletek mellett számos további egyenlet is felírható. Ebből is látszik, hogy milyen bonyolult az amúgy egyszerűnek tűnő bruttó (8) reakcióegyenlet. Erre Sutton és munkatársai<sup>66</sup> is rávilágítottak, amikor vizsgálataik alapján kijelentették, hogy a propán szárazreformálásának folyamata nem írható le csupán egyetlen kinetikai modellel.

A Rh/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizátoron végzett gázösszetétel-hatás vizsgálatának során az is egyértelművé vált, hogy a (8)-as reakcióegyenletnek megfelelő sztöchiometrikus gázösszetétel (1:3) egyfajta határ-gázösszetételnek is tekinthető, mivel a szén-dioxid

mennyiségének a növelésével a továbbiakban gyakorlatilag nem tudtuk befolyásolni a  $H_2/CO$ -arányt (18. ábra).

A mérések során megállapítottuk, hogy a platinafémek aktivitása a vizsgált reakciókörülmények között a következő sorrend szerint csökkent:  $Ru > Rh > Pd > Pt \sim Ir$ . Ez némileg eltér attól, amelyet korábban a kutatócsoportban a metán- $CO_2$ -reakció során tapasztaltak ( $Ru > Pd > Rh > Pt \sim Ir$ ).

A hordozóhatás vizsgálatának eredménye némileg ellentmond a mások által leírtaknak.<sup>51,52</sup> A konverzió szempontjából az  $Al_2O_3 > TiO_2 > MgO > SiO_2$  aktivitási sorrendet kapjuk (20. ábra), ha figyelembe vesszük azonban a turnover számot, vagy a reakcióra jellemző  $H_2/CO$ -arányt, akkor a sorrend némileg változik:  $TiO_2 > Al_2O_3 > MgO > SiO_2$ . Ez összhangban van a kutatócsoportban korábban végzett mérésekkel, miszerint a titán-dioxid-hordozó esetében kimagaslóan nagy a fém-hordozó kölcsönhatás, és ez nagymértékben befolyásolja a reakciót.

A kinetikai vizsgálatok eredményeként elmondhatjuk, hogy a  $Rh/Al_2O_3$  katalizátoron 923 K-en a propánra nézve nulladrendűnek találtuk a reakciót, míg a szén-dioxidra tört rendet kaptunk (0,4-0,45).

A mérések követő TPR-vizsgálatok során hordozótól és fémtől függetlenül egyetlen széncsúcsot találtunk a 800-1100 K-es hőmérsékleti tartományban. Feltételezésünk szerint ez a szénnek egy inaktív, amorf formája.<sup>25</sup>

## 7.5 A propán reformálása szén-dioxiddal alumínium-oxid-hordozós Re katalizátoron

A vizsgálatokat Ross és kollégái által a Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-katalizátoron végzett propán-szárazreformálási kísérletek indukálták, melyek a szakirodalomban található korábbi, a metán szárazreformálásával kapcsolatos mérésekre alapoztak.<sup>64,66</sup>

Ahogy azt az előző fejezetben már részletesen kifejtettük, a szén-dioxid disszociációjából származó adszorbeált oxigén, és a kezdeti reakciólépésekben keletkező OH-csoport révén új lehetőségek nyílnak a propán átalakulás számára (13-23).<sup>59,69</sup>

Az előzőekben arra is rávilágítottunk, hogy melyek azok a reakcióegyenletek, amelyek véleményünk szerint főbb vonalakban leírják a folyamatot. Tettük mindezt annak ismeretében, hogy tudtuk, a reakció mechanizmusát az adott egyenletek teljességgel nem fogják leírni.

A szén-dioxid bomlásának vizsgálata kapcsán kijelenthetjük, hogy a rénius aktivitását a kísérletek során nagymértékben meghatározza, hogy miként változik annak oxidációs állapota. Ha a rénius teljes mértékben oxidálódik, akkor elveszti a katalitikus aktivitását a szárazreformálási folyamatban, mivel a szén-dioxid-megkötés képességének csökkenése maga után vonja a propán dehidrogéneződésének az előtérbe kerülését.<sup>18 - 22</sup>

A rénius oxidációs állapotának fontosságát jelzik azok az eredmények is, amelyeket a redukciós hőmérséklet-függés vizsgálata kapcsán kaptunk (24. ábra). Eredményeink szerint a 673 K-en történő redukciót követően egy nagyon aktív fémállapotot kapunk. Ez az a hőmérséklet, ahol a felületre felvitt fém teljes mértékben redukálódott, de a hőmérséklet hatására még nem indult meg jelentős mértékben a vándorlása a hordozó felületén. Feltételezésünk szerint a magasabb hőmérsékleten történő redukció alatt a fém diszperzitása nagymértékben csökken, ezáltal romlik a katalizátor aktivitása is.<sup>18 - 22</sup>

A szakirodalomban leírtakkal összhangban azt tapasztaltuk, hogy a hőmérséklet csökkenése drasztikusan befolyásolja a rénius aktivitását, melynek köszönhetően 773 K körüli hőmérsékleten gyakorlatilag leáll a reakció.<sup>60</sup>

A gázösszetétel-vizsgálat kapcsán az előző fejezetben tárgyaltakhoz hasonló eredményre jutottunk. A bruttó reakcióegyenletnek (8) megfelelő 1:3 arányú gázösszetétel határárnánynak tekinthető a vizsgált reakciókörülmények között. A szén-dioxid további emelésének hatására csökkent a reakció szempontjából fontos H<sub>2</sub>/CO-arány és nőtt a propán konverziója.

A 20 órás mérések megmutatták azt is, hogy az általunk használt katalizátor katalitikus aktivitása a kezdeti időszakban (első 5 óra) csökken, azonban a csökkenés mértéke egyre kisebb. Ha nagyobb szén-dioxid-mennyiséget használunk a reaktáns gázelegyben (25. ábra), akkor a dezaktiválódás mértéke még kisebb.

A kinetikai méréseink arra mutattak rá, hogy a reaktánsok látszólagos rendje a reakcióban nem változott meg lényegesen annak hatására, hogy a ródium helyett rénius-tartalmú alumínium-oxid-hordozós katalizátort alkalmaztunk. A propán rendje továbbra is nulla maradt, míg a szén-dioxid esetében tört rendet kaptunk (0,6).

## 8. Konklúzió

A vizsgálatok során kapott eredmények és az értékelés során felvetett gondolatok alapján dolgozatunk eredményeit az alábbi pontokban foglalhatjuk össze:

- A H-ZSM-5 zeolit hordozó  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ -aránya jelentős mértékben befolyásolja az etán és a propán bomlásának mértékét (konverzióját) és a termékösszetételt. Ebben kiemelkedő szerepe van a hordozó savaskarakter-változásának.
- A rénius igen aktív fémnek bizonyult az etán bomlásának folyamatában. A zeolit hordozó  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ -arányától függetlenül minden esetben jelentős mértékben növelte a vizsgált szénhidrogén konverzióját és a benzol szelektivitását.
- A  $\text{Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -katalizátor aktivitása összemérhető a platinafém-katalizátorok teljesítőképességével a propán bomlásának reakciójában. A reakció folyamán a katalizátor aktivitása csökken a szénlerakódás következtében, de a szén hordozóra történő vándorlása miatt nem szűnik meg teljesen.
- A rénius tartalmú katalizátorokon végzett TPR-mérések azt mutatták, hogy a vizsgált reakciókban hasonló fajtájú, de eltérő aktivitású szénformák keletkeznek a felületen (etán-, propánbomlás, propán szárazreformálás), melynek okára a jelen mérések nem adnak egyértelmű választ.
- A propán bomlásának vizsgálatakor alumínium-oxid-hordozó esetében a következő platinafém-aktivitási sorrendet állítottunk föl:  $\text{Ru} > \text{Rh} > \text{Pd} > \text{Pt} \sim \text{Ir}$ . Ugyanebben a reakcióban vizsgáltuk a ródium tartalmú különböző hordozós katalizátorokat, és a  $\text{TiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{MgO} > \text{SiO}_2$  aktivitási sorrendet tapasztaltunk. A hőmérséklet csökkenésének hatására a dehidrogéneződési folyamatok váltak elsődlegessé.
- A platinafém-tartalmú katalizátorok a propán szárazreformálási reakciójában megtartották a propánbomlás esetében tapasztalt aktivitási

sorrendet, és a ródiumentartalmú katalizátorok esetében sem változott a hordozók aktivitási sorrendje.

- A  $C_3H_8 + 3 CO_2 \rightarrow 6 CO + 4 H_2$  bruttó reformálási egyenletnek megfelelő 1:3 arányú reaktáns-gáz-összetétel határösszetételnek tekinthető abból a szempontból, hogy a szén-dioxid arányának további növelése nem befolyásolja jelentősen a reakció szempontjából fontos  $H_2/CO$ -arányt. Ez a Rh/ $Al_2O_3$ - és a Re/ $Al_2O_3$ -katalizátor esetében is igaz.
- A platinafémek katalitikus vizsgálatát követően elvégzett TPR-mérések során csak egyetlen szén-súcsot kaptunk a 850-1100 K-es tartományban, amit amorf szénformához rendeltünk. A propán reformálása során egy nagyságrenddel kevesebb szénlerakódást tapasztaltunk, mint a propán bomlásakor. A szénforma jellegében nem volt különbség a propán bomlása és szárazreformálása között.
- Rh/ $Al_2O_3$ -katalizátor esetében 923 K-en a propán szárazreformálási folyamatában a propán reakciórendje nulla, a szén-dioxid reakciórendje 0,4-0,45 volt.
- A Re/ $Al_2O_3$ -katalizátoron végzett propánreformálási folyamatban a 673 K-es előkezelési (redukációs) hőmérséklet bizonyult a leghatásosabbnak. Ennek során a felületi rénius teljes mértékben redukálódott, de a diszperzitása még nem csökkent jelentősen.
- A Re/ $Al_2O_3$ -katalizátor esetében 923 K-en a propán szárazreformálási folyamatában a propán reakciórendje nulla, a szén-dioxid reakciórendje 0,6 volt.



## 9. Összefoglaló

A metán, az etán és a propán átalakítása, aromatiszálása, reformálása a katalitikus kutatások egyik kiemelkedően fontos területe, mivel a földgázban ezek a nyersanyagok nagy mennyiségben állnak a rendelkezésünkre. A publikációk nagy része valamilyen hordozós átmenetifémet használ a vizsgált folyamatokban.

Ebbe a munkába bekapcsolódva vizsgáltuk meg az etán és a propán bomlását, aromatiszációját Re/H-ZSM-5 katalizátorokon.

Elsőként arra kerestünk választ, hogy miként befolyásolja a vizsgált zeolit  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  arányának változása a zeolithordozó tulajdonságait. Méréseink azt mutatták, hogy az alumínium-oxid-tartalom csökkenésével jelentősen csökkent a hordozók aktivitása. Az etán aromatiszációja során 873 K-es hőmérsékleten nagyságrendbeli különbség volt a legaktívabb H-ZSM-5 (30) és a leginaktívabb H-ZSM-5 (280) esetében mért konverziók között (21% ↔ 2%). Emellett a termékeloszlás is teljesen más volt a két esetben. Míg a H-ZSM-5 (30) zeolitnál a benzol és az etilén összemérhető arányban keletkezett (38, illetve 46%), addig a H-ZSM-5 (280)-nál egyáltalán nem kaptunk értékelhető mennyiségű benzolt. Ez a tendencia a propán esetében is az előzőekkel megegyező volt.

A benzol képződésének a megszűnése egyértelműen az alumínium-oxid mennyiségének a csökkenéséből adódó savas centrumok számának csökkenésével magyarázható.

A hőmérsékletfüggést vizsgáló kísérletek arra is rámutattak, hogy a savas centrumok megléte önmagában nem elegendő az aromatiszációhoz. Az általunk vizsgált hőmérsékleti tartományban (923-773 K) azt tapasztaltuk, hogy 823 K alatt az aromatiszáció a háttérbe szorult, a dehidrogéneződés és a krakkolódás lett az elsődleges folyamat.

A réniummal történő impregnálás a  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ -aránytól függetlenül, minden esetben nagymértékben javította a zeolit katalitikus tulajdonságait. Mind az etán, mind a propán esetében két-háromszorosára nőtt a szénhidrogének konverziója. Ezzel párhuzamosan jelentős mértékben emelkedett a benzol szelektivitása is.

A rénius mennyiségét 0 és 10 % között változtatva a katalizátorok aktivitásának változása nem volt lineáris. A legaktívabbnak a 2% réniomot tartalmazó mintát találtuk. Ennek az az oka, hogy a kisebb mennyiségű rénius nagyobb diszperzitást tud elérni a hordozó felületén, melynek következtében jelentős mértékben megnő az aktív centrumok száma.

A katalitikus mérések követő TPR-vizsgálatok során minden esetben kettős széncsúcsot találtunk a 650-1050 K-es hőmérsékleti tartományban, ami kétféle szénforma jelenlétére utal. A visszamért szén nagy mennyisége ellenére a katalizátorok aktivitása nem redukálódott nullára, melynek az oka a szén migrációja a fémről a hordozóra.

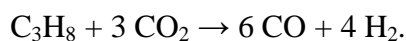
A munka folytatásaként összehasonlítottuk, hogy miként viselkednek az alumínium-oxid-hordozós platinafémek a propán átalakítása során, illetve milyen változást eredményeznek a hordozócserék a ródiumentartalmú katalizátor aktivitásában.

A mérések azt mutatták, hogy a hőmérséklet csökkenésével az alumínium-oxid-hordozós platinafémek esetében a propán dehidrogéneződése lesz a meghatározó, a krakkolódás a háttérbe szorul. A speciális aktivitás szerint (turnover szám) a katalizátorok teljesítőképessége a következő sorrendben csökkent:  $\text{Ru} > \text{Pd} > \text{Rh} > \text{Pt} \sim \text{Ir}$ .

A mérések követő TPR-vizsgálatok során a 850-1100 K-es hőmérsékleti tartományban az alkalmazott fémtől függetlenül egyetlen széncsúcsot kaptunk. Megállapítottuk, hogy a reakció során csak inaktív, amorf szén rakódik le a felületen. A szén mennyiségét elemezve arra a következtetésre jutottunk, hogy a reakció folyamán keletkező szén nem marad a fém felületén, hanem a hordozóra vándorol.

Az említett katalizátorok esetében megvizsgáltuk a propán szén-dioxiddal történő reformálását is. Az alumínium-oxid-hordozós platinafémek esetében az 1:3

propán-szén-dioxid-összetételt alkalmaztuk, amely az alábbi egyenletnek megfelelő sztöchiometrikus arány:



Az egyenletnek megfelelő 0,66-os H<sub>2</sub>/CO-arányt egyetlen esetben sem értük el, mindig ez alatti értéket kaptunk. A katalizátorok speciális aktivitási sorrendje más volt, mint amit a propán bomlásánál tapasztaltunk (Ru > Rh > Pd > Pt ~ Ir). A ródium- és a ruténiumtartalmú katalizátorok aktivitása egy nagyságrenddel nagyobb volt, mint a többi három fémé. Az egyenletnek megfelelő 0,66-os H<sub>2</sub>/CO-arányt a Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátor közelítette meg a legjobban (0,62).

A ródium esetében elvégzett hordozóhatás-vizsgálat eredményeképpen megállapítottuk, hogy a hordozó jelentős mértékben befolyásolja az adott katalizátor aktivitását. Az aktivitás a Rh/TiO<sub>2</sub> > Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Rh/MgO > Rh/SiO<sub>2</sub> sorrend szerint csökkent. A szén-dioxid konverziója csak a szilícium-dioxid hordozó esetében haladta meg a propán konverzióját.

A gázösszetétel hatásának vizsgálata Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátoron rámutatott arra, hogy a szén-dioxid mennyiségének a növelése a sztöchiometrikus összetételhatár felett már csak a konverziót befolyásolja pozitívan, a folyamat szempontjából fontos H<sub>2</sub>/CO-arányt nem.

A TPR-mérések során a hordozó minőségétől függetlenül egyetlen széncsúcsot találtunk a 850-1100 K-es hőmérsékleti tartományban, amelyet amorf szénformaként azonosítottunk.

A vizsgálatok lezárásaként megnéztük, hogy milyen a katalitikus teljesítőképessége a 2% Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátornak a propán szárazreformálási reakciójában. Megállapítottuk, hogy a rénium katalitikus aktivitása a vizsgált reakcióban összemérhető a ródiuméval.

A platinafémekhez hasonlóan azt tapasztaltuk, hogy a gázösszetétel-változás csak a sztöchiometrikus egyenletnek megfelelő gázösszetétel eléréséig (1:3) befolyásolja jelentősen a reformálási folyamatot. A szén-dioxid mennyiségének további növelése már csak a konverziót növeli meg. A ródium-alumínium-oxiddal

ellentétben a  $\text{Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizátor esetében az 1:3-as  $\text{C}_3\text{H}_8:\text{CO}_2$ -arányhoz képest a 1:6-os gázösszetételnél kis mértékben, de romlik a reakció szempontjából fontos  $\text{H}_2/\text{CO}$ -arány.

Megállapítottuk, hogy a  $\text{Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizátor aktivitásának csökkenése csak az első 5 órában jelentősebb a vizsgált 20 órás reakcióidőn belül, de a csökkenés mértéke nem haladja meg 25%-ot.

A TPR-mérések során a korábbi réniomos mérésekhez hasonlóan két széncsúcsot detektáltunk a magasabb hőmérsékleti tartományban.

## 10. Summary

The conversion, aromatization and reforming of methane, ethane and propane is an especially important field of the catalytic research since these feedstocks form a great part of natural gas. Most publications report the use of some kind of supported transition metals in examined processes.

The present work reports on research along similar lines, examining the decomposition and aromatization of ethane and propane on Re/H-ZSM-5 catalysts.

The first question of this work was: how can the changes in the  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  ratio of the examined zeolite affect, the catalytic behaviors of zeolite support? Measurements showed that the activity of supports decreased greatly with the decrease of aluminum oxide content. During the aromatization of ethane there was a significant difference (21%↔2%) between the conversions measured for the most active H-ZSM-5 (30) and the most inactive H-ZSM-5 (280) at 873 K. In addition to this, product distribution was very different in the two cases. While on H-ZSM-5 (30) benzene and ethylene were produced in conmeasurable proportions (38 and 46%, respectively), in the case of H-ZSM-5 (280) no benzene of measurable amount was produced. This tendency was the same in the case of propane as well.

The decrease in the formation of benzene can be unequivocally explained with the decrease in the number of acidic centers, due to which can be connected with the decrease in proportion of aluminium oxide.

Experiments showed that the presence of acidic centers itself is not enough for the occurrence of aromatization. Below 823 K, aromatization was diminished and dehydrogenation and cracking became the primary processes.

Impregnation of the zeolites with rhenium improved the catalytic characteristics of zeolite to a great extent independently of the  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  proportion. Both in the case of ethane and propane, the conversion of hydrocarbons increased with

two or three magnitudes. At the same time, the selectivity of benzene increased significantly.

When the quantity of rhenium was changed between 0% and 10%, the change in the activity of the catalysts was not linear. The sample containing 2% rhenium was found to be the most active. The reason for this was that a smaller quantity of rhenium can produce better dispersity on the support surface, as a result of which the number of active centers increases greatly.

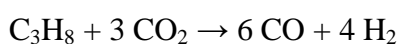
In TPR examinations following the kinetic measurements double carbon peaks were found in the 650-1050 K range, which indicates the presence of two kinds of deposited carbon forms. Despite the great quantity of carbon, the activity of catalysts did not drop to zero, due to the migration of carbon from the metal to the support.

Next the behaviors of alumina supported Pt metals during the conversion of propane were compared, and the support effect of the activity of rhodium catalysts in the same process was investigated.

Measurements showed that in the case of alumina supported Pt metals with the decrease of temperature the dehydrogenation of propane becomes dominant, and cracking is suppressed. The activity of the catalysts decreases in the following order, based on the special turnover number: Ru > Pd > Rh > Pt ~ Ir.

In TPR measurements a single carbon peak was detected in the 850-1100 K temperature range, independently on the nature of the metal used. It was concluded that only inactive, amorphous carbon forms on the surface during the reaction. Having analyzed the amount of carbon, we concluded that the carbon formed during the reaction does not localize on the metal surface but migrates to the support.

Reforming of propane with carbon-dioxide was also examined on the catalysts. In the case of alumina supported Pt metals a stoichiometric 1:3 propane carbon-dioxide reacting gas mixture was used, which is adequate to the following equation:



The theoretical 0.66 H<sub>2</sub>/CO ratio was not achieved in any case, the value was always lower. The special activity order of the catalysts was different from that

observed in the decomposition of propane ( $\text{Ru} > \text{Rh} > \text{Pd} > \text{Pt} \sim \text{Ir}$ ). The activity of catalysts containing rhodium or ruthenium was several times higher than that of the other metals. The value closest to the 0.66  $\text{H}_2/\text{CO}$  ratio of the function was found in the case of the  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst (0.62).

It was concluded that the support has a considerable effect on the activity of the catalysts. Activity decreased in the  $\text{Rh}/\text{TiO}_2 > \text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Rh}/\text{MgO} > \text{Rh}/\text{SiO}_2$  order. The conversion of carbon-dioxide surpassed the conversion of propane only in the case of silica support.

The effect of the gas composition on  $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst was studied. It was shown that the increase in the quantity of carbon dioxide beyond the stoichiometric composition limit has a positive effect only on conversion, but not on the  $\text{H}_2/\text{CO}$  ratio.

During TPR measurements only a single carbon peak was found in the 850-1100 K temperature range regardless to the quality of support, which was connected with an amorphous carbon form.

We examined the catalytic activity of 2%  $\text{Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst in the dry reforming of propane. We concluded that the catalytic activity of rhenium is comparable to that of supported rhodium in the given reaction.

Similarly to Pt metals, a change in the gas composition affects the process of reforming considerably only up to the stoichiometric ratio (1:3). A further increase in the quantity of carbon dioxide increases only conversion. In contrast with alumina supported rhodium, at a 1:6 gas composition the  $\text{H}_2/\text{CO}$  ratio declines only with a smaller extent.

It was concluded that the decrease in the activity of the  $\text{Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst is considerable only in the first 5 hours of the examined 20 hour reaction time, but the extent of the decrease does not exceed 25%.

Similarly to earlier rhenium measurements, in TPR measurements double carbon peaks were detected in the higher temperature range.

## 11. Publikációs lista

A Ph. D. értekezéshez kapcsolódó publikációk:

**1. Decomposition of propane and its reactions with CO<sub>2</sub> over alumina-supported Pt metals**

*F. Solymosi, P. Tolmacsov*

Catalysis Letters, 83 (2002) 183-186

I.F.: 1,852

**2. CO<sub>2</sub> reforming of propane over supported Rh**

*F. Solymosi, P. Tolmacsov, K. Kedves*

Journal of Catalysis, 216 (2003) 377-385

I.F.: 3,276

**3. Conversion of ethane into benzene on Re/ZSM-5**

*F. Solymosi, P. Tolmacsov*

Catalysis Letters, 93 (2004) 7-11

I.F.: 1,904

**4. Reactions of propane and n-butane on Re/ZSM-5 catalyst**

*F. Solymosi, P. Tolmacsov, A. Széchenyi*

Studies in Surface Science and Catalysis, 147 (2004) 559-564

I.F.: 0,489

**5. Dry reforming of propane over supported Re catalyst**

*F. Solymosi, P. Tolmacsov, T. Süli Zakar*

Journal of Catalysis, 233 (2005) 51-59

I.F.: 4,780



A Ph. D. értekezéshez nem kapcsolódó publikációk:

**6. Adsorption and Reaction of CO<sub>2</sub> on Mo<sub>2</sub>C Catalyst**

*F. Solymosi, A. Oszkó, T. Bánsági, P. Tolmacsov*

Journal of Physical Chemistry B, 106 (2002) 9613-9618

I.F.: 3,379

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

A Ph. D. értekezéshez kapcsolódó előadások:

**1. CO<sub>2</sub> reforming of propane over supported Pt catalyst**

*F. Solymosi, P. Tolmacsov, K. Kedves*

18<sup>st</sup> North American Catalysis Society Meeting

Mexico, Cancun (June 1-6, 2003)

**2. Reaction of propane and n-butane on Re/ZSM-5 catalyst**

*F. Solymosi, P. Tolmacsov, A. Széchenyi*

7<sup>th</sup> Natural Gas Conversion Symposium

Dalian, Kína, (June 6-10, 2004)

A Ph. D. értekezéshez nem kapcsolódó előadások:

**3. The synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide**

*P. Tolmacsov, K. Almusaiter, F. Solymosi*

1<sup>st</sup> European Chemistry Congress

Hungary, Budapest (August 27-31, 2006)

## 12. Irodalmi hivatkozások

---

- <sup>1</sup> Bond, Colin, *Heterogén katalízis*, Műszaki Kiadó, Budapest (1990).
- <sup>2</sup> G. Ertl, H. J. Freund, *Physics Today*, 52 (1999) 32.
- <sup>3</sup> L. Guzzi, R. A. van Santen, K. V. Sarma, *Catal. Rev.*, 38 (1996) 249-296.
- <sup>4</sup> T. Koerts, M. J. A. G. Deelen, R. A. van Santen, *J. Catal.*, 138 (1992) 101-114.
- <sup>5</sup> F. Solymosi, A. Erdőhelyi, J. Cserényi, *Catal. Lett.*, 16 (1992) 399-405.
- <sup>6</sup> F. Solymosi, J. Csérnyi, *Catal. Today*, 21 (1994) 561-569.
- <sup>7</sup> J. Raskó, F. Solymosi, *Catal. Lett.*, vol. 46 (1997) 153-157.
- <sup>8</sup> S. Pak, M. P. Rosynek, J. H. Lunsford, *J. Phys. Chem.*, 98 (1994) 11786.
- <sup>9</sup> M. Xu, T. H. Ballinger, J. H. Lunsford, *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 14494.
- <sup>10</sup> J. Raskó, F. Solymosi, *Catal. Lett.*, 54 (1998) 49-54.
- <sup>11</sup> F. Solymosi, A. Szőke, L. Egri, *Topics in Catal.*, 8 (1999) 249-257.
- <sup>12</sup> L. Wang, L. Tao, M. Xie, G. Xu, J. Huang, Y. Xu, *Catal. Lett.*, 21 (1993) 35-41.
- <sup>13</sup> Y. Xu, S. Liu, L. Wang, M. Xie, X. Guo, *Catal. Lett.*, 30 (1995) 135-149.
- <sup>14</sup> F. Solymosi, A. Erdőhelyi, A. Szőke, *Catal. Lett.*, 32 (1995) 43-53.
- <sup>15</sup> F. Solymosi, A. Szőke, J. Cserényi, *Catal. Lett.*, 39 (1996) 157-161.
- <sup>16</sup> D. Wang, J. H. Lunsford, M. P. Rosynek, *J. Catal.*, 169 (1997) 347-358.
- <sup>17</sup> L. Wang, R. Ohnishi, M. Ichikawa, *J. Catal.*, 190 (2000) 276-283.
- <sup>18</sup> J. Okal, H. Kubicka, *Appl. Catal. A*, 171 (1998) 351-359.
- <sup>19</sup> J. Okal, L. Kepinski, L. Krajczyk, M. Drozd, *J. Catal.*, 188 (1999) 140-153.
- <sup>20</sup> J. Okal, L. Kepinski, L. Krajczyk, W. Tylus, *J. Catal.*, 219 (2003) 362-371.
- <sup>21</sup> J. Okal, W. Tylus, L. Kepinski, *J. Catal.*, 225 (2004) 498-509.
- <sup>22</sup> J. Okal, *Appl. Catal. A*, 287 (2005) 214-220.
- <sup>23</sup> O. V. Bragin, E. S. Shpiro, A. V. Preobrazhensky, S. A. Isaev, T. V. Vasina, B. B. Dyusenbina, G. V. Anttoshi, Kh. M. Minachev, *Appl. Catal.*, 27 (1986) 219-231.
- <sup>24</sup> K-H. Steinberg, U. Mroczek, F. Roessner, *Appl. Catal.*, 66 (1990) 37-44.
- <sup>25</sup> F. Solymosi, A. Szőke, L. Óvári, *J. Catal.*, 186 (1999) 269-278.
- <sup>26</sup> P. Schulz, M. Baerns, *Appl. Catal.*, 78 (1991) 15-29.
- <sup>27</sup> O. P. Keipert, D. Wolf, P. Schulz, M. Baerns, *Appl. Catal.*, 131 (1995) 347-365.
- <sup>28</sup> O. V. Chetina, T. V. Vasina, V. V. Lunin, *Appl. Catal.*, 131 (1995) 7-14.
- <sup>29</sup> F. Solymosi, A. Szőke, *Appl. Catal. A*, 166 (1998) 225-235.
- <sup>30</sup> M. Guisnet, N. S. Gnep, F. Alario, *Appl. Catal. A*, 89 (1992) 1-30.
- <sup>31</sup> L. R. Raddi de Araujo, M. Schmal, *Appl. Catal. A*, 203 (2000) 275-284.
- <sup>32</sup> W. J. H. Dehertog, G. F. Fromen, *Appl. Catal. A*, 189 (1999) 63-75.
- <sup>33</sup> F. Solymosi, R. Németh, L. Óvári, L. Egri, *J. Catal.*, 195 (2000) 316-325.

- 
- <sup>34</sup> D. Chrystostomou, C. French, F. Zaera, *Catal. Lett.*, 69 (2000) 117-128.
- <sup>35</sup> M. A. Chesters, C. De La Cruz, P. Gardner, E. M. Cash, P. Pudney, G. Shahid, N. Sheppard, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 86 (1990) 2757-2763.
- <sup>36</sup> C. W. Bol, C. M. Friend, *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 11930-11936.
- <sup>37</sup> X.-L. Zhou, J. M. White, *J. Phys. Chem.*, 95 (1991) 5575-5580.
- <sup>38</sup> A. M. Paul, B. E. Bent, *J. Catal.*, 147 (1994) 264-271.
- <sup>39</sup> C. J. Jenks, B. E. Bent, N. Bernstein, F. Zaera, *J. Am. Chem. Soc.*, 115 (1993) 308-314.
- <sup>40</sup> L. Bugyi, A. Oszkó, F. Solymosi, *Surf. Sci.*, 516 (2002) 74-84.
- <sup>41</sup> S. Wang, Z. H. Zhu, *Energy & Fuels*, 18 (2004) 1126-1139.
- <sup>42</sup> R. Ohnishi, K. Issoh, L. Wang, M. Ichikawa, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 130 (2000) 3603-3608.
- <sup>43</sup> R. N. Bhat, W. M. H. Sachtler, *Appl. Catal. A*, 150 (1997) 279-296.
- <sup>44</sup> M. C. J. Bradford, M. A. Vannice, *J. Catal.*, 173 (1998) 157-171.
- <sup>45</sup> M. C. J. Bradford, M. A. Vannice, *J. Catal.*, 183 (1999) 69-75.
- <sup>46</sup> M. C. J. Bradford, M. A. Vannice, *Catal. Today*, 50 (1999) 87-96.
- <sup>47</sup> F. Solymosi, Gy. Kutsán, A. Erdőhelyi, *Catal. Lett.*, 11 (1991) 149-156.
- <sup>48</sup> A. Erdőhelyi, J. Cserényi, F. Solymosi, *J. Catal.*, 141 (1993) 287-299.
- <sup>49</sup> A. Erdőhelyi, J. Cserényi, E. Papp, F. Solymosi, *Appl. Catal. A*, 108 (1994) 205-219.
- <sup>50</sup> J. Nakamura, K. Aikawa, K. Sato, T. Uchijima, *Catal. Lett.*, 25 (1994) 265-270.
- <sup>51</sup> Z. L. Zhang, V. A. Tsipouriari, A. M. Efstathiou, X. E. Verykios, *J. Catal.*, 158 (1996) 51-63.
- <sup>52</sup> A. M. Efstathiou, A. Kladi, V. A. Tsipouriari, X. E. Verykios, *J. Catal.*, 158 (1996) 64-75.
- <sup>53</sup> R. N. Bhat, W. M. H. Sachtler, *Appl. Catal. A*, 150 (1997) 279-296.
- <sup>54</sup> M. Sigl, M. C. J. Bradford, H. Knözinger, M. A. Vannice, *Topics Catal.*, (1999) 211-222.
- <sup>55</sup> M. F. Mark, W. F. Maier, *J. Catal.*, 164 (1996) 122-130.
- <sup>56</sup> A. T. Ashcroft, A. K. Cheetham, M. L. H. Green, P. O. F. Vernon, *Nature*, 352 (1991) 225-226.
- <sup>57</sup> P. Ferreira-Aparicio, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodriguez-Ramos, *Appl. Catal. A*, 170 (1998) 177-187.
- <sup>58</sup> J. B. Claridge, M. L. H. Green, S. C. Tsang, *Catal. Today*, 21 (1994) 455-460.
- <sup>59</sup> F. Solymosi, T. Süli Zakar, *J. Mol. Catal. A*, 235 (2005) 260-266.
- <sup>60</sup> J. T. Richardson, M. Garrait, J.-K. Hung, *Appl. Catal. A*, 255 (2003) 69-82.
- <sup>61</sup> C. Bolivar, H. Charcosset, R. Frety, M. Primet, L. Tournayan, C. Betizeau, G. Leclercq, R. Maurel, *J. Catal.*, 45 (1976) 163-178.
- <sup>62</sup> J. B. Peri, *J. Catal.*, 52 (1978) 144-156.
- <sup>63</sup> F. Solymosi, T. Bánsági, *J. Phys. Chem.*, 96 (1992) 1349-1355.
- <sup>64</sup> A. Olafsen, A. Slagtern, I. M. Dahl, U. Olsbye, Y. Schuurman, C. Mirodatos, *J. Catal.*, 229 (2005) 163-175.
- <sup>65</sup> L. B. Raberg, M. B. Jensen, U. Olsbye, C. Daniel, S. Haag, C. Mirodatos, A. O. Sjøstad, *J. Catal.*, 249 (2007) 250-260.

- 
- <sup>66</sup> D. Sutton, J.-F. Moisan, J. R. H. Ross, *Catal. Lett.*, 75 (2001) 175-181.
- <sup>67</sup> D. Sutton, S. M. Parle, J. R. H. Ross, *Fuel Proc. Tech.*, 75 (2002) 45-53.
- <sup>68</sup> Y. Ono, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 34 (1992) 179-185.
- <sup>69</sup> T. Süli Zakar, *PhD értekezés*, Szeged (2007).
- <sup>70</sup> A. Erdőhelyi, F. Solymosi, *J. Catal.*, 84 (1983) 446-460.
- <sup>71</sup> F. Solymosi, A. Erdőhelyi, *Surf. Sci.*, 110 (1981) L630-L633.
- <sup>72</sup> R. A. van Santen, A. De Koster, T. Koerts, *Catal. Lett.*, 7 (1990) 1-14.
- <sup>73</sup> H. Pennemann, V. Hessel, G. Kolb, H. Löwe, R. Zapf, *Chem. Eng. J.*, 135 (2008) S66-S73.
- <sup>74</sup> E. P. J. Mallens, J. H. B. J. Hoebink, G. B. Marin, *J. Catal.*, 167 (1997) 43-56.
- <sup>75</sup> H. Papp, P. Schuler, Q. Zhuang, *Topics Catal.*, 3 (1996) 299-311.
- <sup>76</sup> F. Solymosi, *J. Mol. Catal.*, 65 (1991) 337-358.
- <sup>77</sup> B. H. Davis, *Catal. Today*, 53 (1999) 443-516.
- <sup>78</sup> R. Ohnishi, S. Liu, Q. Dong, L. Wang, M. Ichikawa, *J. Catal.*, 182 (1999) 92-103.
- <sup>79</sup> Y. Shu, R. Ohnishi, M. Ichikawa, *J. Catal.*, 206 (2002) 134-142.
- <sup>80</sup> W. Ding, G. D. Meitzner, D. O. Marler, E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B*, 105 (2001) 3928-3936.
- <sup>81</sup> Z. Liu, L. Li, E. Iglesia, *Catal. Lett.*, 82 (2002) 175-179.
- <sup>82</sup> C.-L. Zhang, S. Li, Y. Yuan, W.-X. Zhang, T.-H. Wu, L.-W. Lin, *Catal. Lett.*, 56 (1998) 207-213.
- <sup>83</sup> F. Solymosi, J. Cserényi, A. Szőke, T. Bánsági, A. Oszkó, *J. Catal.*, 165 (1997) 150-161.
- <sup>84</sup> S.-T. Wong, Y. Xu, L. Wang, S. Liu, G. Li, M. Xie, X. Gou, *Catal. Lett.*, 38 (1996) 39-43.
- <sup>85</sup> M. A. Banares, *Catal. Today*, 51 (1999) 319-348.
- <sup>86</sup> F. Solymosi, R. Németh, *Catal. Lett.*, 62 (1999) 197-200.
- <sup>87</sup> J. R. H. Ross, *Catal. Today*, 100 (2005) 151-158.
- <sup>88</sup> H. Li, Y. Yue, C. Miao, Z. Xie, W. Hua, Z. Gao, *Catal. Comm.*, 8 (2007) 1317-1332.

## **Köszönetnyilvánítás**

Köszönettel tartozom témavezetőmnek, Dr. Solymosi Frigyesnek, a Magyar Tudományos Akadémia rendes tagjának a közvetlen irányításért, a sok tanácsért és a tudományos szemlélet kialakításában nyújtott segítségéért.

Köszönet illeti Dr. Kiss János tudományos tanácsadót, a KKI Reakciókinetikai Kutatólaboratórium vezetőjét, aki lehetővé tette számomra, hogy a kutatócsoportban dolgozhassak.

Köszönet illeti Dr. Raskó Jánost, Dr. Bánsági Tamást, Dr. Barthos Róbertet és Németh Róbertet, akik munkám és a disszertáció megírása során kiemelkedően sokat segítettek tanácsaikkal és meglátásaikkal.

Hálás vagyok minden munkatársamnak, hogy jóindulatúan kritikus észrevételeikkel megpróbálták közelebb vinni a jelenségek értelmezéséhez.