



Termikus reakciók vizsgálata arany nanorészecskéket tartalmazó katalizátorokon

Ph.D. értekezés tézisei

Gazsi Andrea

Témavezető:
Dr. Solymosi Frigyes
professzor emeritus

Kémia Doktori Iskola

Szegedi Tudományegyetem
Természettudományi és Informatikai Kar
Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

2015

Szeged

Előzmények és célkitűzések

Napjain egyik legfontosabb feladatai közé tartozik a jövő alternatív energiaforrásainak felkutatása és ezek ipari felhasználásának kialakítása. Az egyik ilyen legkézenfekvőbb energiaforrás a hidrogén. Nagy erőfeszítések történnek manapság a hidrogén energia terjeszkedésére. A hidrogén közvetlenül felhasználható üzemanyagként belső égésű motorokban vagy közvetve üzemanyag cellákban. Jelentős probléma a hidrogénnel a szállítás, a biztonság és a tárolás. Azok a szén-hidrogének használata lehetne erre egy megoldás, amelyekben magas a hidrogén/szén arány, nem tartalmaznak szén-szén kötést és folyadékként könnyen szállíthatóak. Általában a platina-csoport fémeit használják az ilyen vegyületek bontásánál és reformálásánál katalizátorként, ám ezek csak magasabb hőmérsékleten aktívak, drágák és könnyen lemérgeződhetnek a reakciókban képződött melléktermékek által.

Egyik célunk tehát a hidrogén, mint energiahordozó előállítása. Ehhez olyan kiindulási anyagokat választottunk, amelyekben a C/H arány alacsony, mivel így nagyobb szelektivitást érhetünk el. Fontos szempont volt a reaktánsok kiválasztásánál még, hogy nagy mennyiségben rendelkezésre álljon vagy olcsó legyen az előállítása ill. a környezetre gyakorolt hatása ne legyen káros. Így a legfontosabb vegyületek, amelyek ezen szempontoknak megfelelhetnek a hangyasav, metanol, etanol és a dimetil-éter.

A hidrogén szelektivitás növelésének érdekében minden esetben arany katalizátort alkalmaztunk különböző hordozókra impregnálva. Az arany igazi katalitikus alkalmazása akkor kezdődött, amikor felfedezték, hogy az arany 2-10 nm méretű nanorészecskék formájában kiemelkedő aktivitást mutat. Ezen terület egyik úttörője Haruta volt. A kilencvenes évek elején kimutatta, hogy a CO oxidáció szobahőmérséklet alatt is lejátszódik, ha változó vegyértékű oxid felületen diszpergált arany nanorészecskéket használunk katalizátorként. Az együttes lecsapás és a leválasztás-lecsapatás módszerekkel igen aktív katalizátormintákat állítottak elő. Ennek következtében az elmúlt 15-20 évben az arany tartalmú katalizátorok iránt igen megnőtt az érdeklődés, amit a publikációk számának exponenciális növekedése is tükröz.

Mindezek mellett az aranykatalízis kutatás előtt álló egyik legnagyobb kihívás stabilis, hosszú élettartamú katalizátorok előállítása, ami előfeltétele az ipari alkalmazásnak. A stabilitás egyik kulcsa az arany részecskék aggregációjának megakadályozása.

Köztudott, hogy a hidrogén mellett melléktermékként képződött CO nagymértékben lemérgezi az alkalmazott katalizátort már nyomnyi mennyiségben is, a katalizátor fém

részecskéihez való adszorpciójával. Ez a tény nagy nehézséget okoz jelenleg is a katalízis kémia területén. Ennek a jelenségnek az elkerülésére szintén hatásos megoldás az arany katalizátorok alkalmazása, hiszen jól oxidálják a szén-monoxidot, így könnyen elkerülhető az említett dezaktiválódás.

Megemlítendő az arany katalizátorok magas aktivitása, amelyet a víz-gáz reakcióban mutatnak (ami a tüzelőanyag-celláknál is játszik szerepet), pl. az Au/Fe₂O₃ katalizátorok a szénmonoxidot távolítják el a hidrogéngázból, mint a tüzelőanyag-cella egyik komponenséből. A reakció kisebb hőmérsékleten gazdaságosabban történik, mint a ma ismert katalizátorokon.

Ezen tények összessége vezetett ahhoz az elképzeléshez, hogy arany nanorészecskék oxidhordozóra való diszpergálásával olyan katalizátort kaphatunk, amelynek segítségével CO mentes hidrogént állíthatunk elő. Célunk a nanoméretű arany katalitikus vizsgálata volt termikus körülmények között CeO₂, Al₂O₃, MgO, TiO₂, SiO₂, ZSM5 valamint norit hordozókon a metanol, etanol, hangyasav valamint a dimetil-éter bomlása, a konverzió és a szelektivitás növelésének lehetőségeinek feltérképezésével.

Alkalmazott módszerek

A méréseink során arany nanorészecskéket tartalmazó katalizátorokat alkalmaztunk. A hordozókra felvitt arany mennyisége 1 és 5 % között volt. Az arany katalizátorokat minden esetben impregnálással állítottuk elő. A szükséges mennyiségű hidrogén-tetrakloroaurát törzsoldatot háromszor desztillált (milli Q) vízzel hígítottuk, majd a pH értékét 7,5-re állítottuk ammónia vizes oldatának hozzáadásával. Ezt követően a számolt mennyiségű hordozót az oldathoz adtuk, amit 353 K-en kevertettünk mágneses keverő segítségével. Majd szűrtük vákuumszűrővel, kloridmentesre mostuk, végül infralámpa alatt szárítottuk. Az így kapott katalizátort 573 K-en izzító kemencében 4-5 órán keresztül oxidáltuk levegőn (az arany ismert két oxidja 523 K-en aranyra és oxigénre bomlik). A termikus mérések előtt az így előállított katalizátorokat 573 K-en 30 percet oxidáltuk és 673 K-en 60 percet redukáltuk in situ, 40 ml/min-es gázáramban.

A norit hordozót a katalizátor előállítás előtt előkezeltük, 12 órán keresztül 10 %-os sósav oldattal tisztítottuk, majd kloridmentesre mostuk. Ezt követően a fém szennyeződések, főleg a Fe-t, ICP-AES módszerrel határoztuk meg.

Hordozóként cérium-dioxidot (50 m²/g), alumínium-oxidot (100 m²/g), magnézium-oxidot (170 m²/g), titán-dioxidot (50 m²/g, 100 m²/g), szilícium-dioxidot (198 m²/g), noritot (859 m²/g) és H-ZSM-5-öt (425 m²/g) használtunk.

Az alkalmazott reaktánsokat (metanol, etanol és hangyasav) folyadéktelítő (szaturátor) segítségével jutattuk be a rendszerbe, míg a dimetil-étert egy tömegáramlás szabályzón keresztül vezetve.

A hordozók felületére impregnált arany részecskeméretét transzmissziós elektron mikroszkópiás (TEM) módszerrel határoztuk meg. A méréseket Philips CM 20 és Morgani 268 D elektron mikroszkóppal végeztük 300 K-en. Hozzávetőlegesen 1 mg katalizátort tettünk a TEM gridre.

A katalizátorok felületén lévő arany részecskéknél a reakciók alatti oxidációs állapotának változásának követése céljából röntgenfotoelektron spektroszkópiás felvételeket készítettünk. A méréseket Kratos XSAM 800 típusú készülékkel végeztük, monokromátor nélküli üzemmódban, Al K α ($h\nu = 1486,6$ eV) anódot alkalmazva röntgen-foton forrásként, a spektroszkóp 180°-os eltérítésű kettős félgömb analízátorral volt szerelve. Az alap nyomás 1×10^{-9} mbar volt. A keletkező energiákhoz referenciának a C1s kötési energiáját (285,1 eV) használtuk az Au/SiO₂ kivételével, ahol a Si2p (103,4 eV) energiáját használtuk.

Az IR méréseket Bio-Rad FTS 155 típusú infravörös spektrométerrel végeztük a katalizátorok felületén kialakult felületi vegyületek kimutatására, egyrészt az adszorpciót követően szívatas közben a hőmérséklet növelésével, másrészt a reaktáns + víz keverék reformálási reakció során magas hőmérsékleten ill. bevilágítás hatására. Az első esetben a redukált katalizátorra ráengedtük a reaktánst vagy a reaktáns-víz gáz elegyét, amit szobahőmérsékleten 30 percig tartottunk, aztán a mintát folyamatos szívatas közben fűtöttük magasabb hőmérsékletekre, ahol felvettük a spektrumokat. A másik kísérletsorozatban az IR spektrumokat in situ magas hőmérsékleten regisztráltuk. A minták redukációs lépés utáni spektrumait használtuk háttérnek.

A termikus reakciók lejátszódását, a termékek képződését és ezek mennyiségét minden esetben HP 5890 Series II. típusú gáz-kromatográfval követtük. A különböző vegyületeket PORAPAK Q és PORAPAK S kolonnák segítségével választottuk el és hővezetőképességi (TC) valamint lángionozációs (FID) detektorokkal analizáltuk. A reakciókat 1 atm nyomáson, álló ágyas kvarc reaktorcsőben (belső átmérője 8 mm, hosszúsága 25 cm), folyamatos áramlásban játszottuk le. A katalizátorok 0,3 g-ját pasztilláztuk (prés segítségével 20 bar nyomásnak pár másodpercig kitéve), majd a reaktor közepén elhelyezve, minkét oldalról kvarcgyapottal stabilizálva akadályoztuk meg, hogy az áramlás hatására a szemcsék elmozdulhassanak. A reaktor holtterét kvarctörmelékekkel csökkentettük a lehető legkisebb térfogatra. A reaktorcsövet egy szabályozható hőmérsékletű kályha vette körül, amely biztosította az állandó reakcióhőmérsékletet a kísérletek során. Egy a folyadék halmazállapotú reaktánsokat tartalmazó, szobahőmérsékletű szaturátoron argon/nitrogén vivőgáz segítségével jutattuk a reaktorba a reakcióelegyet, ill. a gáz-kromatográfba a termék elegyet. A vivőgáz nitrogén tartalmát minden mintavételnél meghatároztuk, ezzel bizonyosodva meg a betáplálás folyamatosságáról. Az áramlási sebesség 60 ml/perc volt. A gázelegy reaktánstartalma hangyasav esetében 7 %, a metanol, etanol és a dimetér-éter betáplálása során pedig 9-10 % volt. A katalizátorokat a reakciók előtt minden esetben in situ előkezeltük, 30 percig 573 K-en 40 ml/min oxigén áramban oxidáltuk, majd argonos öblítés után 60 percig 673 K-en hidrogén áramban redukáltuk, majd 15 perces ismételt argon öblítés után a legalacsonyabb reakcióhőmérsékletre hűtöttük. Az argont lecserélve a reaktáns gáz elegyre, a reaktort fokozatosan fűtöttük 473 K-ről 773 K-re 50 K-enként, ahol az egyensúly beállta után végrehajtottuk a gázok analízisét minden hőmérsékleten. A katalizátorok stabilitásának vizsgálata céljából a rendszert több órán keresztül 773 K-en tartva 40 percenként szintén méréseket végeztünk.

A különböző összetételű reaktáns-víz (1:1 és 1:3) reakcióelegy reakciójának tanulmányozásakor, az elegyet egy elpárolgatóba vezettük be infúziós pumpa (MEDICOR ASSISTOR PCI 1,0 ml folyadék/ óra) segítségével, az elpárolgatóból a gázt folyamatos Ar/N₂-áram segítségével jutattuk a reaktorba az egy fűtött csövön keresztül, elkerülve ezzel a kondenzációt.

Termikus deszorpció (TPD) méréseket is a katalitikus reaktorban hajtottuk végre. A katalizátort a már leírt módon előkezeltük, majd 333 K-en 30 percig adszorbeáltattuk a felületén a reaktánst. Ezt követően argon gázzal mostuk a rendszert. A detektálást 5 K/perc fűtési sebesség (873 K-ig) és 20 ml/perc argon áramlás alkalmazása mellett 6 percnként végeztük.

A reakciók során képződött szén lerakódásának vizsgálata érdekében hőmérséklet programozott redukció (TPR) méréseket is végeztünk. A reakciót követően a katalizátort 20 ml/perc tiszta hidrogén áramban felfűtöttük 300 K-ről 1100 K-re 5 K/perc-es sebességgel és 5 percnként analizáltuk a képződött termékeket.

A különböző reaktánsok reakcióinak vizsgálata során a legaktívabbnak ítélt katalizátorok esetében kiválasztottuk azt a szűk hőmérséklet intervallumot ($\Delta T \sim 60$ K), ahol a konverzió érték $\sim 2 - 15$ % közé esett, és ezen intervallumon belül állandó hőmérsékleteken méréseket végeztünk detektálva a képződő termékeket, hogy meghatározzuk a reakciókra vonatkozó aktiválási energiákat.

A reakciók rendűségének mérésénél a betáplált reaktáns parciális nyomását változtattuk, míg a teljes áramlási sebességet állandó értéken tartottunk. Így alacsony konverzióknak megfelelő hőmérsékleten egy adott katalizátoron detektáltuk a képződött termékeket.

Új tudományos eredmények

T1. Arany nanorészecskéket tartalmazó katalizátorok előállítása

T1.1. Sikeresen optimalizáltuk az arany nanorészecskéket tartalmazó katalizátorok előállítását, részletesen tanulmányozva azokat megállapíthatjuk, hogy stabil, hatékony, reprodukálható és az általunk célul kitűzött részecskeméret tartományú (2-10 nm) katalizátorokat készítettünk. Igazoltuk, hogy az arany nanorészecskék rávitele az oxid hordozókra jelentősen megnövelte a vizsgált reakciók konverzióját és hidrogén szelektivitását. Tiszta hordozókon végzett méréseink során 1-15 % konverziót határoztunk meg, míg ugyanolyan körülmények között aranytartalomtól függően 55-100 %-ot is detektáltunk.

T1.2. Megállapítottuk, hogy az oxidált 1% Au/CeO₂ mintán a legtöbb arany +1 és +3 oxidációs állapotban van. A katalizátorok 673 K-en történő redukciója az Au³⁺ és Au¹⁺ a Au⁰-vá alakulásához vezetett, viszont az Au¹⁺ nem redukálódott teljesen. Ennek általunk valószínűsített oka, hogy az arany nanorészecskékben az Au¹⁺-ot stabilizálja a hordozó. Az a tény, hogy a Ce³⁺ kötési energiái már akkor megjelentek, amikor az arany a hordozóra került azt engedi feltételezni számunkra, hogy az arany és CeO₂ közötti erős kölcsönhatás a Ce⁴⁺ részleges redukcióját okozza.

T1.3. Elvárásainknak megfelelően igazoltuk, az arany katalizátorok stabilak a CO termelő reakciókban is. Ezt bizonyítva a hangyasav vizsgálata során a rendszerhez szén-monoxidot adtunk, ami nem vagy csak nagyon kis mértékben befolyásolta a bomlás sebességét és irányát. Ez ellentétben áll a ródiium tartalmú katalizátorokra kapott eredményekkel, ahol a bomlást csaknem teljesen meggátolja a CO jelenléte. Méréseink során megállapítottuk, hogy a bomlás során képződött CO nem kötődik erősen az arany részecskékhez így nem csökkenti le a reakciók lejátszódása szempontjából fontos szabad helyek számát.

T1.4. Feltételezzük, hogy az Au/CeO₂ nagyon aktív centrumokat tartalmaz. Ez feltehetőleg az Au és a részlegesen redukált CeOx közötti határfelületen van, ahol egy elektromos kölcsönhatás jön létre az Au és az n-típusú CeO₂ félvezető között. Az arany katalizátorok előnyös katalitikus tulajdonsága az arany/oxid határfelületnek tulajdonítható.

T2. Reaktánsok bomlása

T2.1. Rávilágítottunk, hogy az arany nanorészecskék katalitikus tulajdonságai (szelektivitás, aktivitás) a reaktánsok bomlásában és reformálásában érzékenyen függ a hordozó természetétől. A legmagasabb aktivitást az Au/CeO₂ katalizátoron értük el. Az Au/Al₂O₃-on a jellemző reakcióút minden esetben a dehidratációs reakció volt, véleményünk szerint az Al₂O₃ dehidratációs tulajdonsága annyira meghatározó, hogy az arany hatása nem tud kifejeződni.

T2.2. A metanol szilárd felületen történő adszorpciójának és reakciójának tanulmányozása során kapott eredményeink azt igazolják, hogy a könnyen képződő metoxi csoportban az egyszeres C-H kötés szakadása a sebesség meghatározó lépés a metanol bomlása során. Infravörös mérések kimutatták, hogy a metoxi csoport képződése mind az aranyon mind a CeO₂ hordozón egyaránt lejátszódik.

T2.3. Az etanol bomlása során a tiszta és az Au-tartalmú SiO₂-on végrehajtott FTIR és TPD vizsgálataink kimutatták, hogy 300 K-en etoxi gyök képződik az arany részecskéken, amely 400 K fölött főként acetaldehidre, hidrogénre, etilénre és metánra bomlik tovább.

T2.4. Ráműtöttünk, hogy az etanol Au/CeO₂-on lejátszódó dehidrogénezése során képződött acetaldehid számos, C₅ oxovegyületet is tartalmazó vegyületekké alakult át (2-pentanon, 3-pentén-2-on), amelyeknek képződése nő a katalizátor arany tartalmával. Ezen vegyületek képződése csak a CeO₂ hordozós katalizátorokon figyelhető meg.

T2.5. Megállapítottuk, hogy az arany képes elősegíteni a dimetil-éterben lévő C-O kötés hasadását Au-OCH₃ felületi komplexet eredményezve. A hidrogéntermelő reakció leglassabb lépése az ezekben a metoxi csoportokban lejátszódó egyszeres C-H kötések hasadása.

T2.6. A DME bomlása Au/CeO₂ katalizátoron hidrogén képződést eredményez, míg az Au/Al₂O₃-on lejátszódó legfőbb folyamat a DME hidrolízise. Felismertük, hogy kombinálva ezeket a tulajdonságokat és megfelelő körülmények között alkalmazva vegyes oxidként, az Au/CeO₂-Al₂O₃ minta egy nagyon hatékony katalizátor hidrogénképződés szempontjából a DME bomlási és reformálási reakciójában. A magas aktivitást a könnyű metanol képződésnek tulajdonítottuk alumínium-oxidon és az Au/CeO₂ felület magas aktivitásának a metanol bomlásában.

T3. Reformálási reakciók

T3.1. Sikeresen csökkentettük a reakciókban képződő szén-monoxid mennyiségét és ezzel növeltük a hidrogén szelektivitást (hangyasav esetén 100 %-ra) a reaktánsokhoz történő víz hozzáadásával. Az elért eredmény az Au/oxid víz-gáz reakcióban való hatékonyságának tulajdonítható. A víz jelenléte kevésbé volt hatással a hidrogénképződésre Au/noriton, nagyon valószínű, hogy ez az aktív OH csoportok hiányának tulajdonítható, amelyet a víz-gáz reakció lejátszódása megkövetelne.

T3.2. Kimutattuk, hogy káliumot adva az Au/CeO₂-Al₂O₃ katalizátorhoz a DME reformálása során a hidrogénképződés tovább gyorsult, ami valószínűsíthetően a kálium promotáló hatásának tulajdonítható a víz-gáz reakcióban. Felismertük, hogy a metán tartalom is redukálódott a K adalékolt mintákon, ezt igazolja a metán reformálásának fokozott sebessége. Arra mutattunk rá, hogy a kálium elektron donorként viselkedik az adszorbeálódott vízzel és szén-monoxiddal, aktiválva ezeket a molekulákat, ami magasabb képződést eredményezett.

Publikációs lista

A Ph.D. értekezés alapjául szolgáló publikációk

Hydrogen Formation in the Reactions of Methanol on Supported Au Catalysts

Gazsi, A.; Bansagi, T.; Solymosi, F.

Catal Lett. 131 (2009) 33.

MTMT azonosító: 113805

IF.: 2,021

Független hiv.: 13

Függő hiv.: 4

Adsorption and decomposition of ethanol on supported Au catalysts

Gazsi, A.; Koos, A.; Bansagi, T.

Catalysis Today 160 (2011) 70.

MTMT azonosító: 1422942

IF.: 3,407

Független hiv.: 17

Függő hiv.: 3

Production of hydrogen from dimethyl ether on supported Au catalysts

Gazsi, A.; Ugrai, I.; Solymosi, F.

Applied Catalysis A: General 391 (2011) 360.

MTMT azonosító: 1413930

IF.: 3,903

Független hiv.: 15

Függő hiv.: 3

Decomposition and Reforming of Formic Acid on Supported Au Catalysts: Production of CO-Free H₂

Gazsi, A.; Bansagi, T.; Solymosi, F.

J. Phys. Chem. 115 (2011) 15459.

MTMT azonosító: 1680533

IF.: 4,805

Független hiv.: 18

Függő hiv.: 6

A Ph.D. értekezéshez nem kapcsolódó publikációk

Decomposition and reforming of methanol on Pt metals supported by carbon Norit

Tolmacsov, P.; Gazsi, A.; Solymosi, F.

Applied Catalysis A: General 362 (2009) 58.

MTMT azonosító: 113800

IF.: 3,564

Független hiv.: 13

Függő hiv.: -

A Comparative Study of the Decomposition of Ethanol on Pt Metals Supported by Carbon

Gazsi, A.; Tolmacsov, P.; Solymosi, F.

Catal Lett. 130 (2009) 386.

MTMT azonosító: 1241673

IF.: 2,021

Független hiv.: 4

Függő hiv.: 2

Photocatalytic decomposition of formic acid and methyl formate on TiO₂ doped with N and promoted with Au. Production of H₂

Gazsi, A.; Schubert, G.; Pusztai, P.; Solymosi, F.

J. Hydrogen Energy 38 (2013) 7756.

MTMT azonosító: 2399301

IF.: 2,930

Független hiv.: 3

Függő hiv.: 3

Photocatalytic decomposition of methanol and ethanol on Au supported by pure or N-doped TiO₂

Gazsi, A.; Schubert, G.; Bansagi, T.; Solymosi, F.

Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 271 (2013) 45.

MTMT azonosító: 2399279

IF.: 2,291

Független hiv.: -

Függő hiv.: 1

Photocatalytic decomposition and oxidation of dimethyl ether over Au/TiO₂

G. Schubert, A. Gazsi, F. Solymosi

Journal of Catalysis 313 (2014) 127-134

MTMT azonosító: 2577685

IF: 6,073

Független hiv.: -

Függő hiv.: -

A közlemények összesített impakt faktora: 31,015

Független hivatkozások száma: 83

Függő hivatkozások száma: 22

A Ph.D. értekezéshez kapcsolódó előadások

Metanol bomlásának vizsgálata különböző hordozós Au katalizátorokon

Gazsi A.

Kémiai Előadói Napok

Szeged, 2010.

Preparation of carbides effective for the production of CO-free H₂

Solymosi F.; Gazsi A.;

17th International Symposium on the Reactivity of Solids

Bordeaux, 2011.

A Ph.D. értekezéshez nem kapcsolódó előadások, poszterek

Poszter: Hydrogenation activity of Pt/SBA-15 catalysts in the conversion of cyclohexene to cyclohexane

Rémiás R.; Gazsi A.; Molnár É.; Tóth T.; Kukovecz Á.; Kónya Z.; Kiricsi I.

Pannon Konferencia

Szeged, 2006

Photodecomposition of formic acid on N-doped and Au-promoted TiO₂. Production of CO-free H₂

Solymosi F.; Gazsi A.;

10th Natural Gas Conversion Symposium

Doha, 2013.

Poszter: Production of CO-free hydrogen in photocatalytic reactions

Solymosi F.; Gazsi A.;

Gordon Research Conferences, Chemical Reactions at Surfaces

Les Diablerets,

Svájc, 2013.