

**A metán katalitikus átalakítása hordozós nemesfém és
alkálifém-molibdát katalizátorokon**

PhD értekezés

Fodor Krisztina

Témavezetők: Dr. Solymosi Frigyes (az MTA rendes tagja)
Dr. Erdőhelyi András (tanszékvezető egyetemi tanár)

Szegedi Tudományegyetem
Szilárdtest és Radiokémiai Tanszék

Szeged

2001

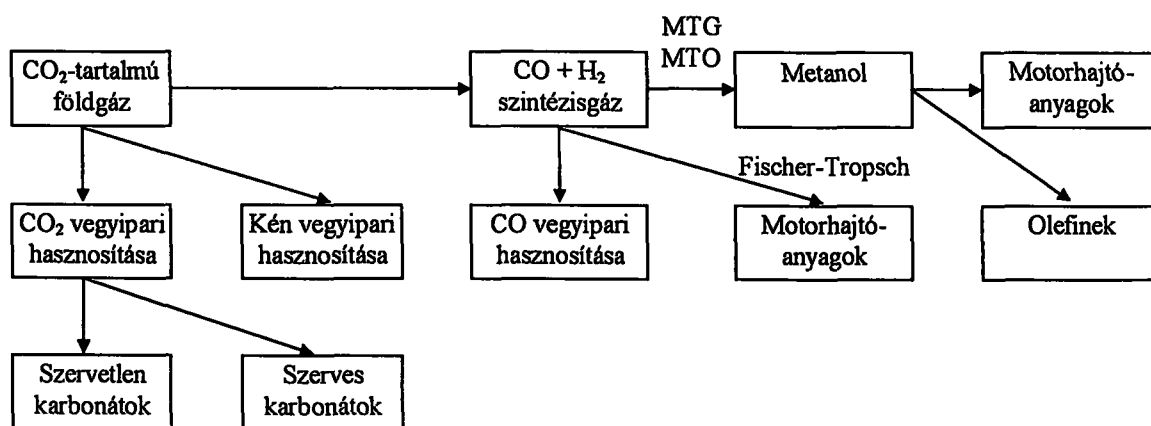
Tartalomjegyzék

Bevezetés	1
1. Irodalmi előzmények.....	5
1.1. CH ₄ + CO ₂ reakció.....	5
1.1.1. A CH ₄ -CO ₂ rendszer egyensúlya, termodinamikai jellemzése	16
1.2. CO + H ₂ O reakció.....	18
1.3. A CH ₄ oxidációja	22
2. Kísérleti körülmények	29
2.1. A CH ₄ + CO ₂ , és a CO+ H ₂ O reakció vizsgálata hordozós Ir-katalizátorokon.....	29
2.1.1. Felhasznált anyagok.	29
2.1.2. Mérési módszerek.	29
2.2. A CH ₄ + O ₂ reakció vizsgálata hordozós alkálifém-molibdát katalizátorokon	30
2.2.1. Felhasznált anyagok.....	30
2.2.2. Mérési módszerek.	31
3. Eredmények.....	33
3.1. A CH ₄ + CO ₂ reakció vizsgálata hordozós Ir-katalizátorokon	33
3.1.1. A CO ₂ disszociációjának vizsgálata infravörös spektroszkópiával	33
3.1.2. CH ₄ + CO ₂ felületi kölcsönhatásának vizsgálata infravörös spektroszkópiával	33
3.1.3. A CO ₂ disszociációjának vizsgálata impulzusmódszerrel.....	34
3.1.4. A CH ₄ és a CO ₂ reakciójának vizsgálata	36
3.1.5. A CH ₄ és a H ₂ O reakciójának vizsgálata.....	40
3.1.6. Szimultán reformálás szén-dioxiddal és vízgőzzel	41
3.2. A CO + H ₂ O reakció vizsgálata hordozós Ir-katalizátorokon.....	42
3.2.1. A CO adszorpciójának vizsgálata infravörös spektroszkópiával	42
3.2.2. A CO és a H ₂ O kölcsönhatásának vizsgálata infravörös spektroszkópiával	42
3.2.3. A CO adszorpciójának vizsgálata impulzusmódszerrel.....	46
3.2.4. A CO+ H ₂ O reakció vizsgálata	46
3.3. A CH ₄ + O ₂ reakció vizsgálata hordozós alkálifém-molibdát katalizátorokon	52
3.3.1. A katalizátorok jellemzése.....	52
3.3.1.1. XPS spektrumok.....	52
3.3.1.2. Raman spektrumok.....	56

3.3.1.3. BET felület.....	59
3.3.2. A $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ reakció vizsgálata SiO_2 -hordozós alkálifém-molibdátokon	59
3.3.3. A $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ reakció vizsgálata különböző hordozós K_2MoO_4 -katalizátorokon	63
3.3.4. A metán átalakítása különböző oxigén-koncentrációnál	69
3.3.5. A használt katalizátor vizsgálata.....	70
4. A mérési eredmények értékelése	72
4.1. $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ reakció hordozós Ir-katalizátorokon	72
4.1.1. A hordozó hatása a $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ reakcióra.....	72
4.1.2. CH_4 és CO_2 kölcsönhatása, a reakció mechanizmusa.....	73
4.2. $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ reakció hordozós Ir-katalizátorokon	75
4.2.1. A CO adszorpciója, a CO és a H_2O kölcsönhatása	75
4.2.2. A hordozó hatása a $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ reakcióra.....	77
4.2.3. A $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ reakció mechanizmusa	78
4.3. $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ reakció hordozós alkálifém-molibdátokon.....	80
4.3.1. A katalizátorok tulajdonságai.....	80
4.3.2. A hordozós alkálifém-molibdát katalizátorok vizsgálata a $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ reakcióban...	83
4.3.2.1. Az alkálifém hatása a SiO_2 -hordozós alkálifém-molibdátok katalitikus viselkedésére.....	83
4.3.2.2. A hordozó hatása a K_2MoO_4 katalitikus viselkedésére.....	84
4.3.3. A metán oxidációjának lehetséges mechanizmusa	86
4.3.4. A metán átalakulása $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{ZSM-5}$ katalizátoron különböző oxigén- koncentrációnál.....	88
5. Összefoglalás	90
6. Summary.....	95
7. Közlemények	100
8. Irodalomjegyzék	102
9. Köszönetnyilvánítás	109

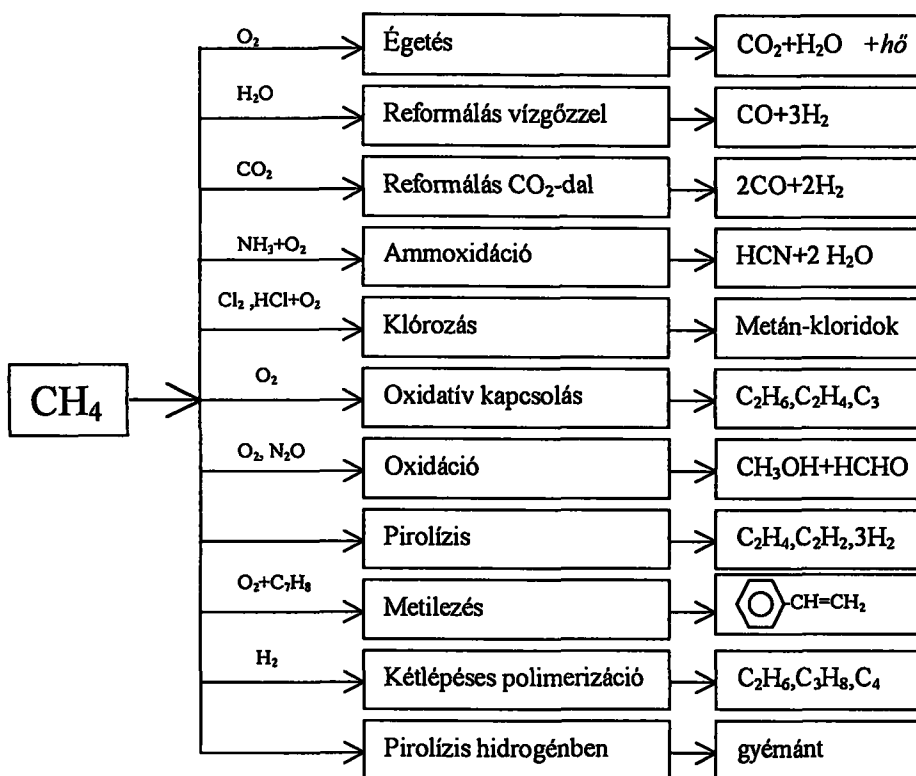
Bevezetés

Magyarország egy 1982-es felmérés szerint $44,7 \times 10^9 \text{ m}^3$ inert gáz tartalmú földgázvagyonnal rendelkezik, melynek a metán mellett fő összetevője a szén-dioxid. Ennek mintegy 50 %-át teszik ki a közvetlenül nem hasznosítható előfordulások. A legegyszerűbb és a legkevesebb beruházási összeget igénylő felhasználási lehetőségnek tűnt az ilyen gázok kalorikus hasznosítása a földgázhoz keverve. Ez azonban csak korlátozottan alkalmazható. A 30-70 % inert komponenst tartalmazó alapanyag kismértékű hozzáadása a földgázhoz komoly beruházást tesz szükségessé, speciális ipari berendezéseket, különleges tüzeléstechnikai megoldásokat igényel. A háztartásokban és a kommunális létesítményekben csak a kismennyiségű (10-30 %) inert gázt tartalmazó földgáz elégetése megoldható, a környezetvédelmi előírások egyre szigorúbbá válása azonban meggátolta az ilyen felhasználás nagyobb mértékű elterjedését. Ezért a nagymennyiségű inert gázt (főként CO_2 -ot) tartalmazó földgáz felhasználása valójában még nem megoldott. A levegőbe kijutó CH_4 és CO_2 hozzájárul az amúgy is sok problémát okozó üvegházhatáshoz. A "Riói egyezmény" meghatározta egyes országokra vonatkozóan a maximálisan kibocsátható CO_2 mennyiségét. Környezetvédelmi szempontból is fontos lenne tehát, hogy megoldást találjanak az ilyen típusú gázok hasznosítására. Idáig a CO_2 -tartalmú földgáz vegyipari hasznosítása céljából az alábbi eljárások kidolgozására tettek kísérleteket:



Az intenzív kutatások elindítását a hetvenes években bekövetkezett energiaválság is siettette. Hozzájárult még, hogy csökkentek a jó minőségű gázok készletei, növekedett a környezet védelme iránti érzékenység, nőtt a vegyipar intermedierek iránti kereslete és megteremtődtek a megfelelő gazdasági alapok.

Lehetőségként kínálkozik továbbá az ilyen típusú gázok kémiai átalakítása a vegyipar számára értékes alapanyagokká. Az alábbi ábrán szerepel a teljesség igénye nélkül a metán néhány felhasználási lehetősége [1].



Viszonylag új módszere a metán aktiválásának az ún. "metán oxidatív kapcsolása" (OCM = Oxidative Coupling of Methane), melynek során szilárd katalizátor segítségével metilcsoportok képződnek, majd gázfázisban megtörténik a metilcsoportok összekapcsolódása etánt eredményezve. Nagy nyomáson ez a folyamat katalizátor alkalmazása nélkül is lejátszódik. Jól ismert, hogy egyes fém-oxidok (pl. PbO , Tl_2O_3 , Sb_2O_3 , MnO_2 , SnO_2) C_2 -szénhidrogénekké oxidálják a metánt, miközben redukálódnak. A következő lépésben az oxigéntartalmú gáz újraoxidálja a katalizátort [1].

Módosított $\text{MnO}_2/\text{SiO}_2$ -katalizátor promotálja a metán-etilénből, illetve a metán-propilénből C_3 - illetve C_4 -szénhidrogének képződését, melynek első lépése szintén CH_3 -csoportok kialakulása a katalizátor felületén. Gazdasági szempontból kedvező a sztirol előállításának az a módszere, amely szerint a toluol oxidatív metilezését hajtják végre, mivel ez a folyamat kisebb költségű, mint a konvencionálisan alkalmazott benzol-etilén eljárás [1].

Szintén új lehetőségként kínálkozik a metán közvetlen oxidációja metanollá. A folyamat megvalósítható homogén gázfázisú reakcióként 673-753 K hőmérséklet-tartományban, 20-70 bar nyomás alkalmazásával, a metán konverziója azonban alacsony. Vas- és molibdén-alapú katalizátorokat megfelelően aktívnak találtak ebben a folyamatban. Más munkák szerint a $\text{MoO}_x/\text{SiO}_2$ -katalizátoron N_2O , és vízgőz alkalmazásával a metán szelektíven oxidálható metanollá és formaldehiddé [2]. A citokrom p-450 nevű vastartalmú enzim környezeti hőmérsékleten és nyomáson oxidálni tudja a metánt metanollá. Egyes Ir-, Rh-, Re- és Pt-tartalmú fémkomplex-katalizátorok is aktívak ebben a folyamatban [1].

Ru/SiO_2 - és Pt/SiO_2 -katalizátorokon két lépésben elvégezhető a metán C_2 - C_8 -szénhidrogéneket eredményező polimerizációja [1].

A széleskörűen hasznosított CO-H_2 szintézisgáz előállítására a XX. század 20-as éveitől alkalmazzák a metán vízgőzös reformálását, amely azonban erősen endoterm jellege miatt komoly anyagszerkezeti és műszaki problémákat vet fel. A szén-dioxidos reformálásnál még erősebben jelentkezik a reakció endoterm voltából adódó nehézségek, amelyekhez a szénlerakódás által okozott katalizátor-deaktiválódás is hozzájárul. Az ilyen átalakításnak nagy előnye viszont, hogy a CO_2 -ot és a CH_4 -t egyidejűleg dolgozza fel, így megfelelő molarány esetén a földgáz (megfelelő inert gáz tartalommal) közvetlenül hasznosítható. A reakció megvalósításának lehetőségeit vizsgáló munkába kapcsolódott be a Szilárdtest és Radiokémiai Tanszék is, nemesfém-tartalmú katalizátorokon vizsgálva a folyamatot. Munkám során oxidhordozós Ir-mintákon tanulmányoztam a reakció kinetikáját és mechanizmusát. A heterogén katalizátort tartalmazó rendszerben a körülményektől függően egyidejűleg jelen vannak az egyes reakciók termékei: CO_2 , CH_4 , CO , H_2 , H_2O , felületi szén, amelyek egymással reakcióba léphetnek, illetve felületi adszorpciójuk-reakciójuk révén

befolyásolják a folyamatot. A reakciómechanizmus felállításához ezért szükség van az egyes komponensek adszorpciós tulajdonságának, reakciókészségének tanulmányozására. Mivel a $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ reakció részfolyamatai közül ezeken a katalizátorokon már részletesen vizsgálták a $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ és a $\text{CO} + \text{H}_2$ reakciókat, az így kapott eredmények alkalmazása mellett célszerűnek látszott a kevésbé ismert $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ reakció tanulmányozása –mint részfolyamat- a hordozós Ir-katalizátorokon.

A másik általam tanulmányozott folyamat a CH_4 szelektív oxidációja, amellyel a metanolon kívül közvetlenül előállíthatók magasabb rendű szénhidrogének és egyéb, a vegyipar számára fontos alapanyagok. A szén-dioxiddal és a vízzel történő reformálás után ez egy újabb lehetőség lenne a nem hasznosított földgázkészlet feldolgozására. Ebben az esetben célunk az volt, hogy a metánt értékesebb anyagokká –mint pl. etán, etilén, formaldehid, metanol- alakítsuk át. Az irodalmi adatok alapján ígéretesnek bizonyult az oxidhordozós alkálifém-molibdátok alkalmazása a reakció megvalósításához.

1. Irodalmi előzmények

1.1. CH₄ + CO₂ reakció

A CH₄ + CO₂ reakció lehetőségét elsőként Lang [3] vetette fel. Állítása szerint 1273 K körüli hőmérsékleten lejátszódik a



reakció. A Fischer-Tropsch-szintézis felfedezésével, és ipari megvalósításával a CO-H₂ szintézisgáz előállításának jelentősége megnőtt. A reakció további előnye a jelenleg uralkodó ipari módszerrel -a metán vízgőzös reformálása- szemben a reakciótermék Fischer-Tropsch szintézishez kedvezőbb H₂/CO aránya, valamint az a lehetőség, hogy két üvegházhatást okozó komponenst egyidejűleg alakít át hasznos ipari köztermékké. Ebből az okból kifolyólag fordult a kutatók érdeklődése a XX. század közepén a CH₄ + CO₂ reakció felé.

Kezdetben Ni-tartalmú katalizátorok jelenlétében tanulmányozták a reakciót. Varga és Hesp [4] Al₂O₃-, és MgO-hordozós Ni-katalizátorok aktivitását vizsgálták, munkájukkal megteremtve a metán szén-dioxidos száraz reformálásának alapjait.

A hordozós Ni-katalizátorok tanulmányozásakor a CH₄ + CO₂ reakcióban már a kezdetekben a katalizátor gyors deaktiválódását észlelték. Gadalla és Sommer [5] a deaktiválódást 3 tényezővel magyarázta:

1. felületi szénképződés a reakció során,
2. a nikkel részecskeméretének növekedése,
3. a katalizátorban végbemenő fázisátalakulások.

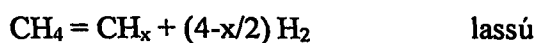
Chen és Ren [6] 573-1073 K hőmérséklet-tartományban 2 óráig kalcinált 13% Ni/Al₂O₃-katalizátorok viselkedését tanulmányozták a CH₄ + CO₂ reakcióban TPD (Temperature Programmed Desorption: hőmérséklet programozott deszorpció), TPR (Temperature Programmed Reaction: hőmérséklet programozott reakció) és XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy: röntgen fotoelektronspektroszkópia) módszerekkel. Eredményeik szerint a katalizátor kalcinálási hőmérsékletének növelésével egyre erősebbé vált a Ni-Al₂O₃ kölcsönhatás, és ezzel egyidejűleg nőtt a NiAl₂O₄-spinellhez rendelhető XPS sáv intenzitása. Tapasztalataik szerint a nagyobb mennyiségű spinell

tartalmazó mintákon csökkent a 3 órás reakció után lerakódott szén mennyisége. A NiAl_2O_4 -spinell azonban csökkentette a katalizátor aktivitását is a reakcióban.

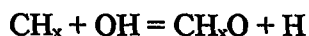
Ezt követően különböző alkálifém- és alkáliföldfém-tartalmú adalékok hatását vizsgálták a katalizátor aktivitására, valamint a reakcióban képződött felületi szén mennyiségére. A $\text{Ni}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ -hoz hozzáadott CaO 773-1123 K között a katalizátor redukálhatóságának elősegítésével megnövelte a reakció sebességét és javította a katalizátor stabilitását [7]. Feltételezésük szerint a reakció a Langmuir-Hinshelwood-mechanizmust követi, melyben a sebességmeghatározó lépés a metán disszociációja. A felületen adszorbeált szén-monoxidot és formiátcsoportot, valamint háromféle felületi széntípust mutattak ki. Véleményük szerint az ún. α -szén felelős a CO képződéséért, a kevésbé reakcióképes β - és γ -szén pedig a katalizátor deaktiválódását okozza. Más bázikus oxidokkal (Na_2O , K_2O , MgO , CaO) adalékolva a $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -katalizátort, az adalékok csökkentették a szénlerakódás mértékét a $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ reakcióban és a CH_4 katalitikus bomlásában is [8-10]. Ezt azzal magyarázzák, hogy a bázikus fém-oxidok hozzáadása a Ni elektronsűrűségének megnövelése által csökkenti a $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -katalizátor aktivitását a CH_4 katalitikus dehidrogénezésében. Az adalékolás következtében csökkent azonban a katalizátor aktivitása is a reakcióban.

Bradford és Vannice [11] MgO -, TiO_2 -, SiO_2 - és szén-hordozós Ni-katalizátorok viselkedését tanulmányozták a reakcióban. Szénlerakódást csak a Ni/SiO_2 -on észleltek a reakció során, amely azonban nem okozott észlelhető aktivitáscsökkenést. Ezzel szemben a Ni/TiO_2 -katalizátoron nem mértek szénlerakódást. A jelenséget azzal magyarázzák, hogy a 773 K-en redukált mintán erős fém-hordozó kölcsönhatás (SMSI: Strong Metal-Support Interaction) alakult ki, melynek következtében a felületi szénképződésben fontos szerepet játszó Ni aktív centrumokat a TiO_x -részecskék befedték. A Ni/MgO -on tapasztalt hasonló jelenség oka pedig a katalizátoron kialakult részlegesen redukálható NiO-MgO szilárd oldat, mely véleményük szerint megakadályozza a Ni részvételét a szénlerakódásban. Javaslatot tettek a reakciókinetikát leíró mechanizmusra, a következő főbb lépéseket feltételezték [12]:

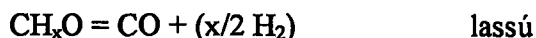
1. Lejátszódik a metán bomlása.



2. A felületi OH-csoportok és az adszorbeált CH_x -köztitermék reakciójában CH_xO -típusú közttitermék képződik,



3. amely CO-ra és H_2 -re bomlik.



4. CO_2 -ból pedig hidrogén hatására felületi OH-csoportok képződnek.

Feltételezésük szerint a CH_xO -típusú közttitermékek bomlása a fém-hordozó határfelületén történik. Eredményeikből azt a következtetést vonták le, hogy az a katalizátor ellenálló a szénlerakódással szemben, amelyik CO-adszorpciós képessége korlátolt, mert ezeken a $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ reakcióban képződő CO diszproporcionálódása nem játszódik le.

CD_4 vizsgálatok eredményeiből Wang és Au [13] arra a következtetésre jutottak, hogy a CO a CH_x felületi formák oxidációja és a CO_2 disszociációja során képződhet.

A hordozó bázikusságának szénlerakódást csökkentő hatásából kiindulva néhány kutatócsoport figyelme az alkáliföldfém-oxid-hordozós (CaO, BaO, SrO, MgO) Ni-katalizátorok felé fordult. A legnagyobb CO-szelektivitást (95%, 1063 K-en, $\text{CH}_4:\text{CO}_2=1:1$, 60000 ml/gh) és katalizátor stabilitást a redukált Ni/MgO mutatott az alkalmazott kísérleti körülmények között [14]. Ezt a jelenséget ők is a NiO-MgO szilárd oldat képződésével magyarázták, amelyet az a kísérleti eredmény is alátámaszt, mely szerint számottevő aktivitást csak a 9,2-28,6% NiO-ot tartalmazó NiO/MgO-katalizátoron észleltek [15]. További vizsgálatok eredményei szerint a $\text{Ni}_{0.03}\text{Mg}_{0.97}\text{O}$ szilárd oldat aktivitását és stabilitását Rh, Pd, vagy Pt hozzáadása nagymértékben javította 773 K-en a CH_4 szén-dioxidos reformálása során [16]. Mások [17] szintén $\text{Ni}_{0.03}\text{Mg}_{0.97}\text{O}$ szilárd oldat katalizátoron 1123 K-en több mint 100 napig stabil aktivitást tapasztaltak.

Choudhary és munkatársai [18] Ni/CaO-on (Ni/Ca=3,0) vizsgálták a reakciókörülmények (hőmérséklet, CH_4/O_2 , CH_4/CO_2 , $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ gázkeverékek aránya) hatását a reakcióra. A kapott eredmények igen jelentősek a folyamat esetleges ipari megvalósításának szempontjából. A négy kiindulási komponens konverzióját, a H_2/CO

arányt, valamint a reakcióhőt vizsgálva arra a megállapításra jutottak, hogy a metán parciális oxidációját a metánreformálással (vízzel vagy szén-dioxiddal) egy megfelelően kialakított reaktorban társítani lehet, a két folyamatot egyidejűleg adiabatikusan működtetve.

Verykios és munkatársai [19] figyelemreméltó eredményeket értek el La_2O_3 -hordozós Ni-katalizátor alkalmazásával. Szemben az Al_2O_3 - és a CaO -hordozós Ni-katalizátorokkal -amelyek a reakció előrehaladtával folyamatosan veszítik el aktivitásukat-, a Ni/ La_2O_3 -on a reakció első 2-5 órájában a reakciósebesség nőtt, majd 100 óráig állandó maradt. Röntgendiffrakciós és TPD vizsgálatokkal bizonyították, hogy a Ni felületének nagy része La-nal van borítva, a Ni-H kötés gyengébb, valamint a CO-diszproporcionálódás valószínűsége kisebb a Ni/ La_2O_3 -on, mint a Ni/ Al_2O_3 esetében. CD_4 alkalmazásával végzett vizsgálatok [20] eredményei szerint Ni/ La_2O_3 -on a metán aktiválódása lassú, Ni/ Al_2O_3 -on pedig gyors. Véleményük szerint az észlelt jelenség arra vezethető vissza, hogy a Ni/ La_2O_3 -on a CH_x felületi formák képződése lassúbb, eltávolításának sebessége viszont gyorsabb, a CO_2 adszorpciója erősebb, a CH_4 adszorpciója viszont gyengébb, mint a Ni/ Al_2O_3 -on. Így a szénlerakódás valószínűsége sokkal nagyobb az utóbbi esetben. FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy: Fourier transzformált infravörös spektroszkópia) vizsgálatokkal kimutatták [21], hogy Ni/ La_2O_3 -on a $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ reakció kezdeti sebességnövekedését a $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ -, és formiát-típusú felületi formák koncentrációjának növekedése okozza. A reakció mechanizmusára tett javaslatuk szerint a CH_4 a Ni-krisztallitokon disszociál, a CO_2 pedig inkább a La_2O_3 -hordozón vagy a Ni-krisztallitokat beborító LaO_x -formákon adszorbeálódik $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ és formiátcsoport formájában. Véleményük szerint a szintézisgázt eredményező reakció a fém-hordozó határfelületen játszódik le.

Egy újonnan megjelent munkában [22] szintén Ni- La_2O_3 -tartalmú, 5A molekulaszita-hordozós katalizátoron tanulmányozták a reakció mechanizmusát. Arra a következtetésre jutottak, hogy a CO_2 disszociációját az adszorbeált hidrogén, a CH_4 disszociációját pedig az adszorbeált oxigén segíti elő, így szerintük a metán és a szén-dioxid promotálják egymás aktiválódását.

Wang és Lu [23] Al_2O_3 -, SiO_2 - és MgO -hordozós Ni-katalizátorok tanulmányozása közben arra az eredményre jutottak, hogy a hordozó szerkezete, a fém-

hordozó kölcsönhatás erőteljesen befolyásolja a katalizátor aktivitását és a szénképződéssel szembeni ellenállóképességét a metán reformálásában. Jó eredményeket értek el a nagyobb porozitású mintákon, illetve az erős fém-hordozó kölcsönhatás megnövelte a katalizátor stabilitását, rezisztenciáját a szénképződéssel szemben.

Mások a Ru-mal és Pd-mal adalékolt SiO_2 -hordozós Ni-katalizátorokon nyert eredményekből arra következtettek, hogy a stabilitás és az aktivitás növekedését a megnövekedett fémdiszperzitás okozza [24].

A hordozós Ni-katalizátorokon jelentkező problémák (deaktiválódás, szénlerakódás) megoldására már a Ni-katalizátorok alkalmazását célzó kutatásokkal párhuzamosan elkezdődtek a próbálkozások, amelyek alapja a hordozós nemesfémek vizsgálata volt a $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ reakcióban. Már a kezdeti kísérletek biztató eredményre vezettek. Ugyanolyan körülmények között összehasonlítva a reakcióban a 10% Ni/ SiO_2 -ot és az 1% Rh/ Al_2O_3 -ot [25], a Rh-tartalmú katalizátoron nagyobb CO-szelektivitást mértek, mint a másik esetben. A vizsgált Al_2O_3 -hordozós nemesfémek aktivitási sorrendje $\text{Rh} > \text{Pd} > \text{Pt} \gg \text{Ru}$ volt. Jelentős szénlerakódást nem észleltek, a katalizátorok aktivitása hosszú ideig állandó maradt. Kinetikai vizsgálataik alapján arra az eredményre jutottak, hogy a reakció mechanizmusában a CO_2 disszociációja, és a CH_4 dehidrogénezési reakciója a meghatározó lépés.

Masai és munkatársai [26] különböző hordozós (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , MgO, MgO- SiO_2 , NaY és NaZSM-5 zeolitok) Pd-minták aktivitását hasonlították össze a kereskedelembe kapható Pt/ Al_2O_3 -katalizátorral a $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ reakcióban. A Pd/ Al_2O_3 és Pd/ TiO_2 aktivitása elérte a Rh/ Al_2O_3 és Pt/ Al_2O_3 aktivitását, a SiO_2 -, MgO- és zeolit-hordozós Pd-minták azonban csekély aktivitást mutattak. Összevetve ezeket az eredményeket az NH_3 - és CO_2 -adszorpció vizsgálatokkal arra a következtetésre jutottak, hogy a katalizátor savas jellegének növekedésével nőtt a reakcióban elért konverzió értéke.

Richardson és Paripatyadar [27] eredményei szerint 0,5% Rh-ot illetve Ru-ot tartalmazó Al_2O_3 -hordozós katalizátorok aktívak voltak 873-1073 K hőmérsékleten a $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ reakcióban. A Ru-ot tartalmazó mintával szemben, a Rh/ Al_2O_3 -on 873 K-

en 8 órás reakcióidő után is csak csekély aktivitáscsökkenést tapasztaltak, így ez a katalizátor előnyösebb tulajdonságokat mutatott, mint a Pt/Al₂O₃.

Solymosi és munkatársai [28] az Al₂O₃-hordozós nemesfémek viselkedését tanulmányozták a CH₄ + CO₂ reakcióban. 773 K-en metán-impulzusokat adva a katalizátorra hidrogén, etán és kis mennyiségű etilén keletkezett, tehát a metán adott körülmények között képes ezeken a katalizátorokon CH_{3(a)}, CH_{2(a)}, és H_(a) felületi formákat létrehozva disszociálni, majd ezek dimerizációja eredményeképpen etán és etilén képződik. Az Al₂O₃-hordozós Rh-, Ir-, és Pt-katalizátorokon az etán és etilén képződése néhány impulzus után megszűnt, Ru/Al₂O₃- és Pd/Al₂O₃-mintákon azonban ezek képződése sokkal lassabban csökkent. Ennek oka véleményük szerint a felületi szén mennyiségében keresendő, mivel ezzel összhangban az aktivitásukat gyorsan elvesztő katalizátorokon jelentős mennyiségű, a Pd/Al₂O₃-on viszont alig kimutatható mértékű szénlerakódást mértek. A redukált mintákon, 773 K-en a CO₂ disszociációjának mértéke a legnagyobb a Ru- és Rh-tartalmú, a legkisebb pedig a Pt- és Ir-tartalmú katalizátorokon volt. Az Al₂O₃-hordozós nemesfémek aktivitása 823 K-en a Rh > Pt > Pd > Ru > Ir sorrendet követte a CH₄ + CO₂ reakcióban. A legtöbb katalizátoron nem, vagy csak alig észleltek aktivitáscsökkenést. A fő reakciótermékek CO, H₂ és H₂O voltak, etánt csak nyomokban tudtak kimutatni. A reakció után a legtöbb szenet Rh- és Pt-, a legkevesebbet pedig a Pd-tartalmú mintákon mértek. Mivel a fenti aktivitási sorrend hasonló a katalizátoroknak a CO₂ disszociációjában mutatott aktivitási sorrendjéhez, feltételezték, hogy a disszociáció során keletkező O_(a) elősegíti a CH₄ aktiválódását, amely ezeken a katalizátorokon egyébként csak kismértékű. Általánosan elfogadott, hogy a CO₂ aktiválása az átmeneti fémeken elektronátadással megy végbe, CO₂⁻-prekursor képződésén keresztül [29].

Alumíniummal stabilizált MgO-ra (Mg/Al = 7) felvitt Ni- és nemesfém-katalizátorok aktivitását összehasonlítva a CH₄ + H₂O és a CH₄ + CO₂ reakciókban [30] a Ru, Rh > Ir > Ni, Pt, Pd aktivitási sorrendet találták. Ni/MgO-on és Pd/MgO-on mérték a legtöbb felületi szenet, Ru/MgO-on és Rh/MgO-on szénlerakódást nem észleltek.

Qiu és Lapszewicz [31] MgO-hordozós nemesfém-katalizátorokon 873-1173 K hőmérséklet-tartományban hasonlította össze a CH₄ + H₂O, CH₄ + CO₂ és a CH₄ +

$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ reakciók sebességét. A katalizátorok aktivitása $\text{Ru}, \text{Rh} > \text{Ir} > \text{Pt}, \text{Pd}$ sorrendben csökkent. A Ru-, Rh-, Ir-tartalmú minták kismértékű deaktiválódását észlelték. $^{13}\text{CO}_2$ -al végzett in situ mérésekkel igazolták, hogy Rh/MgO-on a CO_2 disszociációja M-CO és M-O formákat eredményez.

Lercher és munkatársai [32] megállapították, hogy egy katalizátor aktivitása és stabilitása a $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ reakcióban a hordozó minőségétől és a fém szerkezetétől függ. Javasoltak egy lehetséges reakciómechanizmust, mely szerint a metán hidrogén és szén képződése közben disszociál a fémen, a CO_2 szén-monoxidra és adszorbeált oxigénre disszociál, majd a felületi szén és oxigén CO képződése közben egymással reagál. Szerintük egy katalizátor akkor stabilis ebben a reakcióban, ha a metán bomlásának és a CO képződésének sebessége összemérhető. Véleményük szerint stabilis katalizátor kiválasztásához kétféleképpen lehet jutni. A nemesfémek esetében kis felületi Lewis-savhely koncentrációjú hordozót kell választani. Jó eredményeket értek el pl. 0,5% Pt/ ZrO_2 -on. Egyéb esetben (pl. Ni) mivel a metánbomlás sebessége jóval nagyobb a CO_2 disszociációjának sebességénél, a katalizátort nagymértékben deaktiválja a lerakódott szén. Ni/ ZrO_2 -dal végzett kísérleteik szerint a Ni-krisztallitok méretének csökkentése lelassítja a szénképződést, és növeli a katalizátor stabilitását a reakcióban.

A megállapításokat későbbi kísérletek eredményei alátámasztották. Ultra „finom” (átlagos részecskeméret: 6 nm) részecskéket tartalmazó $\text{Zr}(\text{OH})_4$ -prekurzorból előállított Ni/ ZrO_2 -katalizátoron ugyanis 1030 K-en több mint 600 óráig stabilan működő rendszert kaptak [33].

Erdőhelyi és munkatársai [34] különböző hordozóra (Al_2O_3 , TiO_2 , MgO, SiO_2) felvitt Rh-katalizátorokon vizsgálták a CH_4 és a CO_2 disszociációját, a felületi szén reakcióképességét és a $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ reakciót. A metán bomlása Rh-tartalmú katalizátorokon már 423 K-en bekövetkezett, hidrogén és valamivel kevesebb etán keletkezett, ezek mennyisége a hőmérséklet növekedésével nőtt és érzékenyen függött a hordozótól. A CH_4 -disszociáció mértéke a $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Rh}/\text{TiO}_2 > \text{Rh}/\text{SiO}_2 > \text{Rh}/\text{MgO}$ sorrendben csökkent. A 423-523 K-en lejátszódott metánbomlás után végzett TPR vizsgálatok eredményei szerint reakcióképes α -szén (hidrogénnel 353-393 K-en reagál), β -szén (hidrogénnel 393-553 K-en reagál) és legkevésbé reakcióképes γ -szén (metánképződés: 623-633 K) képződött. A legnagyobb mennyiségű α -szént a

Rh/Al₂O₃- és Rh/TiO₂-katalizátorokon mérték. A metán expozíciós idő és a hőmérséklet emelésével a felületi szén öregedését (γ -szén arányának növekedését) figyelték meg.

473-673 K-en a CO₂ disszociációja játszódott le [34], melyet FTIR kísérletekkel CO_(a) felületi forma kimutatásával bizonyították. A CO₂ disszociációjában a Rh/TiO₂ > Rh/Al₂O₃ > Rh/MgO > Rh/SiO₂ aktivitási sorrendet tapasztalták. A metán jelenléte elősegítette ezt a folyamatot, mert a CO₂ disszociációjára utaló CO_(a) elnyelési sáv alacsonyabb hőmérsékleten jelent meg.

A CH₄ + CO₂ reakció 673 K fölötti hőmérsékleten gyorsan lejátsszódott, CO és H₂ képződése közben. A CO/H₂ arányt 1,6-1,7 értéknek mérték, az Al₂O₃-hordozós minta kivételével, ahol ez az arány 2,62 volt. Az eltérést a reakcióban várható 1-es aránytól másodlagos folyamatok lejátsszódásával magyarázták.

A metánnak a szén-dioxid disszociációjában mutatott promotáló hatását oxid-hordozós Pd-katalizátorokon is kimutatták [35]. A felületen keletkező adszorbeált CO IR spektruma eltért a CO-gáz adszorpciója után felvett spektrumoktól. A Ru- [36] és Rh- [37] katalizátorok esetében a CO₂ + H₂ kölcsönhatásában keletkező adszorbeált CO IR spektrumán hiányoztak az egyébként meglévő iker szerkezetű CO-ra utaló elnyelési sávok, a lineáris szerkezetre utaló abszorpció pedig alacsonyabb hullámszámon jelent meg. Mivel a CH₄ és a CO₂ kölcsönhatásában kapott IR felvétel megegyezett a CO₂ és H₂ adszorpciója során kapott eredményekkel, arra a következtetésre jutottak, hogy a metán bomlásából származó hidrogén segíti elő a CO₂ disszociációját, feltételezésük szerint a katalizátor felületén képződő un. fém-karbonil-hidrid-forma létrehozásával.

Egy másik munkájukban [38] hordozós Pd-katalizátorokon tanulmányozták a metán bomlását, amely ezeken a mintákon 473 K fölötti hőmérsékleten játszódott le, hidrogén, etán és felületi szén képződése közben. Megállapították, hogy a keletkezett hidrogén egy része a Pd-kristallitokba beoldódik, és csak magas hőmérsékleten (598-698 K) távolítható el a katalizátorból. Kísérleteik szerint a hőmérséklet, az áramlási sebesség és a kiindulási gázelegy metántartalmának megnövelése növelte a metánbomlás mértékét. Szintén hordozós Pd-katalizátorokon [35] végzett kísérletek eredményei szerint állóágyas reaktorban 673-773 K-en a CH₄ + CO₂ reakcióban a

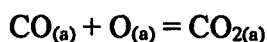
minták aktivitása a $\text{Pd/MgO} < \text{Pd/SiO}_2 < \text{Pd/Al}_2\text{O}_3 < \text{Pd/TiO}_2$ sorrendben nőtt. FTIR technikával végzett kísérletekkel ez esetben is megállapították, hogy a CH_4 jelenléte a CO_2 disszociációját, a CO_2 jelenléte pedig a CH_4 bomlását segítette elő.

Verykios és munkatársai [39] szintén Rh-tartalmú katalizátorokon vizsgálták a metán szén-dioxidos reformálását. A katalizátorok aktivitása érzékenyen függött a hordozótól és a mért fajlagos aktivitás (TOF: Turnover Frequency: felületi fématomok számára vonatkoztatott reakciósebesség) a hordozók szerint ZrO_2 (ittrium-oxiddal stabilizált) $> \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{TiO}_2 > \text{SiO}_2 > \text{La}_2\text{O}_3 > \text{MgO}$ sorrendben csökkent. Megfigyelték, hogy a katalizátorok kezdeti aktivitását a Rh-részecskék mérete (ennek növekedésével az aktivitás csökken) és a hordozó minősége erőteljesen befolyásolta. Ugyanezek a tényezők játszottak fontos szerepet a minták deaktiválódási sebességének tanulmányozásakor is. TiO_2 - és MgO -hordozós mintákon a deaktiválódás gyors, a többi hordozó alkalmazása esetén viszont lassú volt. Szerintük ezt a folyamatot három tényező idézheti elő: a felületi szénlerakódás, a fémkristallitok szinterálódása, a hordozóról a fémre jutott felületi formák blokkoló hatása. Egy másik munkájukban [40] hőmérséklet-programozott hidrogénezési kísérletekkel ők is a Solymosi-csoport [34] által már korábban feltételezett háromféle felületi szénforma kialakulását bizonyították. A β -szén hidrogénezésének aktiválási energiájára 125 kJ/mol értéket mértek.

Mark és Maier [41] hordozós Rh- és Ir-katalizátorokon a $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ reakcióban végzett vizsgálataik során a hordozó nem volt jelentős hatással a reakció sebességére. A hordozó a fém felületének stabilizálásával fejti ki hatását. Szerintük a katalizátor optimalizálásához (hozam, költség) a fém diszperzitását kell maximalizálni és stabilizálni a hordozó és az előkezelési körülmények megfelelő megválasztásával. Megállapításaikkal ellentmondásban vannak Bradford és Vannice [42] által 0,8% Pt/TiO_2 és Pt/SiO_2 esetében leírt eredmények. A nagyobb diszperzitású Pt/SiO_2 -mintán a deaktiválódás sebessége sokkal gyorsabb (3 óra), a szénlerakódás mértéke pedig nagyobb volt, mint a kisebb diszperzitású katalizátoron (5 óra). Pt/TiO_2 -on ezzel szemben három nagyságrenddel kevesebb szenet mértek ($\text{C/Pt}_s=0,05$), mint a Pt/SiO_2 -on ($\text{C/Pt}_s=73$), ennek megfelelően ebben az esetben csak igen kismértékű aktivitáscsökkenést tapasztaltak. A jelenséget a 773 K-en redukált Pt/TiO_2 -on kialakult

erős fém-hordozó kölcsönhatással (SMSI) értelmezték. Szintén ezen a katalizátoron DRIFTS (Diffuse Reflection Infrared Fourier Transform Spectroscopy: diffúziós-reflexiós Fourier transzformált infravörös spektroszkópia) módszerrel felületi formiátformák képződését mutatták ki a reakció során, és ők is megállapították, hogy a metán bomlásából származó hidrogén elősegíti a szén-dioxid disszociációját.

Van Keulen és munkatársai [43] szerint Pt/ZrO₂-on a hordozóról származó oxigén felületi koncentrációjának -melyet a CO₂ disszociációja megnövel, a metánbomlás köztitermékeinek további reakciói pedig csökkentenek- meghatározó jelentősége van a folyamatban. A metán CO-dá és/vagy CO₂-dá történő átalakulásának szelektivitását és a CO₂ konverzióját véleményük szerint a



felületi reakció határozza meg.

Jó eredményeket értek el a CH₄ + CO₂ reakció vizsgálatában vanádiummal adalékolt SiO₂-hordozós Rh-katalizátoron [44]. A VO_x új aktív centrumok kialakításával növelte a katalizátor aktivitását a reakcióban, és a Rh felületének módosításával gátolta a szénképződést. Az alkalmazott körülmények között a CO₂ disszociációját észlelték, amely adalékolatlan Rh/SiO₂-on nem történik meg.

Ferreira-Aparicio és munkatársai [45] a SiO₂- és Al₂O₃-hordozós Ir-katalizátorokat magas hőmérsékleten (1023 K) stabilnak találták, amennyiben a reakció hőmérsékletét csökkentették, a szénlerakódás okozta aktivitáscsökkenés egyre dominánsabbá vált.

Bradford és Vannice [46] összefoglaló munkájukban részletes áttekintést nyújtottak a metán szén-dioxidos reformálásában eddig elért kísérleti eredményekről és feltételezésekről. A szakirodalomban közölt adatok számbavétele alapján megállapították, hogy a reakció mechanizmusában a két reaktáns adszorpció és disszociációs tulajdonságai az adott katalizátoron fontos szerepet játszanak. A metán bomlása a fém felületén függ annak elektronszerkezetétől, és geometriájától, és nagy valószínűséggel szerkezetérzékeny reakció. A reakcióban észlelt szénképződés szerintük két úton lehetséges: 1. a CH₄ bomlása (endoterm), 2. a CO diszproporcionálódása (exoterm). Mivel a szénképződés mértéke a hőmérséklet növelésével csökkent, szerintük nem a metán bomlása a domináns a szénképződés

mechanizmusában. A Pt/TiO₂-on [47] csak kismértékű szénlerakódást figyeltek meg, amelyet a TiO_x dekoráló hatásával magyaráztak.

Egy másik munkájukban [48] összehasonlító vizsgálatokat végeztek TiO₂- és SiO₂-hordozós átmenetifém katalizátorokon. Eredményeik alapján arra a megállapításra jutottak, hogy a katalizátorok aktivitása a fém százalékos d-karakterétől és a hordozótól függ. SiO₂-hordozós katalizátorok esetén maximumgörbét, TiO₂-hordozós minták esetén pedig növekvő értékeket kaptak a CO-képződés fajlagos sebességét (TOF) a fémkomponens százalékos d-jellegének függvényében ábrázolva. A két hordozó közötti különbséget azzal magyarázzák, hogy a TiO₂ valamilyen módon résztvesz a reakcióban, és a fém-TiO_x határfelületen a katalitikus aktivitást promotáló helyek alakulnak ki. In situ DRIFTS mérésekkel igazolták, hogy a hordozó oxigénje résztvesz mind a metán, mind a szén-dioxid aktiválásában, valamint ők is CH_xO képződését észlelték a 773 K-en hidrogénnel redukált TiO₂-hordozós átmenetifémeken a metán adszorpciója során.

A reakció gyakorlati megvalósításának lehetőségeit kutatva, ebben a témában több szabadalom született. Néhányan a Ni-V- és Ni-Mo-alapú oxidhordozós (Al₂O₃, MgO, CaO, ZrO₂, SiO₂) katalizátorok alkalmazását találták megfelelőnek a reakció gyakorlati megvalósításához [49]. Mások [50] Rh₃(CO)₁₂-prekurzorral előállított Rh-, illetve Ru- és Ir-alapú oxidhordozós katalizátorokat javasoltak, mint a CH₄ + CO₂ reakció hatékony katalizátorai. Egy másik szabadalom [51] a 0,5% Pt/ZrO₂ rendszeren nyert kitűnő eredményeket írja le.

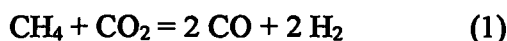
Egyes kutatómunkák [52] eredményei szerint a metán szén-dioxidos reformálása felhasználható kémiai energiaátvitel céljára, melyben a reakcióval a napenergiát kémiai energiává alakítják. Így megvalósítható az energia tárolása, szállítása, majd a visszairányú reakció révén az energia visszanyerése.

A reakciót több ipari technológia -így a Calcor- [53] és a Sprag- [54] eljárás- is hasznosítja. Az első esetben a földgázból a felhasználás helyszínén nagytisztaságú szén-monoxidot állíthatnak elő. A Sprag-eljárást a szintézisgáz H₂/CO arányának csökkentésére alkalmazzák kénnel passzivált Ni-katalizátorokon, mert ebben az esetben szénlerakódás nem történik.

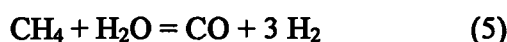
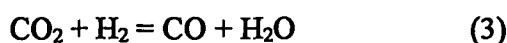
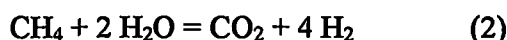
A rövid irodalmi áttekintésből is látható, hogy a hordozós Ir-katalizátorokkal kapcsolatban a $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ reakcióban főként a többi nemesfém-katalizátorokkal összehasonlító tanulmányok készültek, részletes kinetikai és mechanizmus vizsgálatokról azonban kevés szakirodalom számol be.

1.1.1. A $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ rendszer egyensúlya, termodinamikai jellemzése

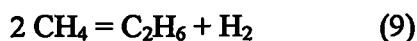
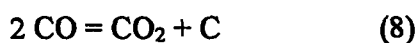
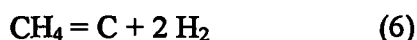
Mivel ebben a rendszerben számos egyensúlyi folyamat egyidejű lejátszódásával kell számolnunk, leírásához mindenképpen foglalkoznunk kell a reakciók termodinamikai hátterével. A metán és a szén-dioxid közötti



reakció mellett a kiindulási anyagok és a termékek részvételével további átalakulások lehetségesek:

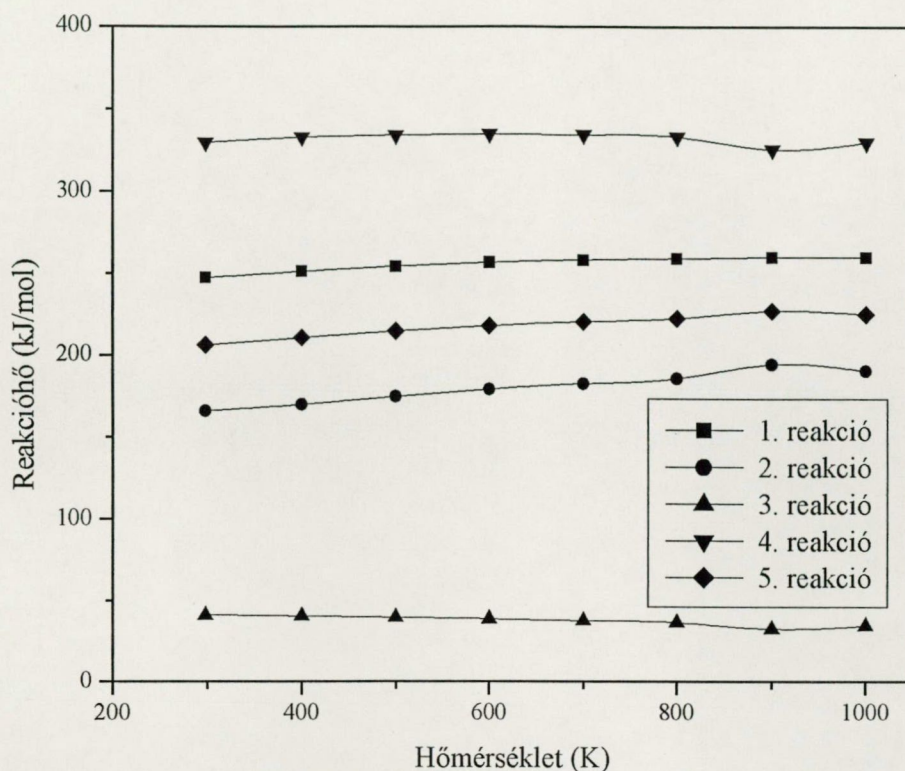


Katalizátor alkalmazása esetén pedig számolnunk kell a szénkiválással és a C-C kötés kialakulásával járó folyamatokkal is:



A reakciók általában nem különíthetők el, hanem szimultán módon játszódnak le és a kísérleti körülményektől függően eltérő termékspektrumot eredményeznek. A heterogén-katalitikus folyamatokban adott körülmények között olyan termékek is képződhetnek, amelyek más esetben nem mutathatók ki.

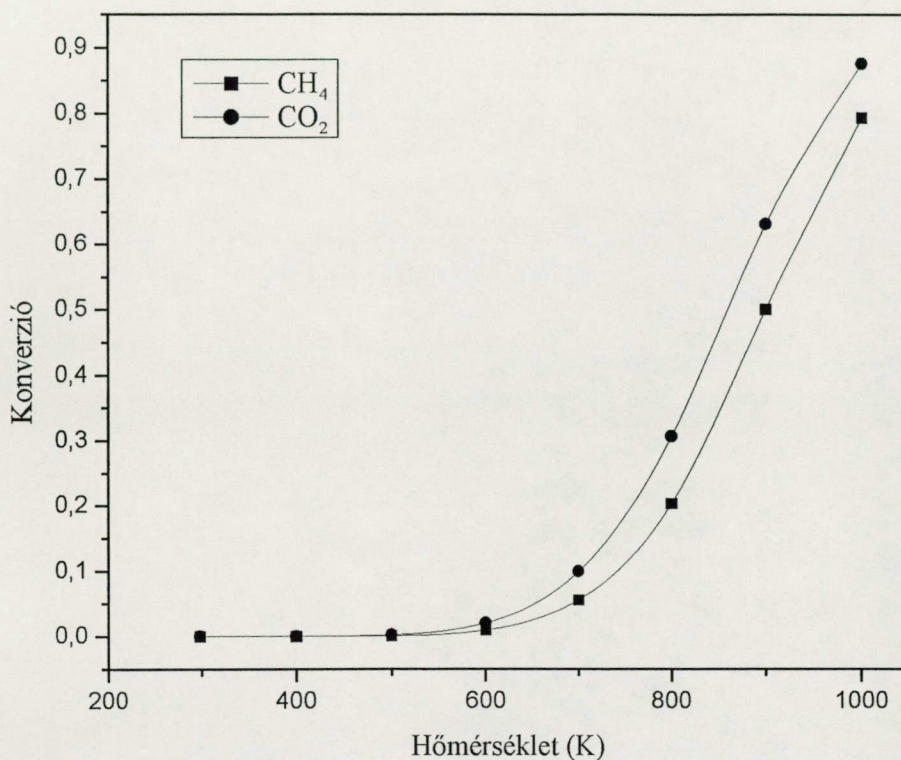
Az (1) - (5) reakciók mindegyike endoterm. A reakcióhő hőmérsékletfüggését ezekben a folyamatokban az 1. ábra mutatja be.



1. ábra. (1) – (5) reakciók reakcióhőinek változása a hőmérséklettel

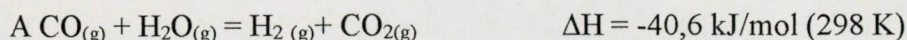
A metán és a szén-dioxid konverziójának egyensúlyi értékei a hőmérséklet függvényében a 2. ábrán láthatók.

Fontos megjegyezni azonban, hogy a kísérleti adatok elengedhetetlenek annak eldöntéséhez, hogy végül is melyik reakcióút alakul ki az adott katalizátor alkalmazásával. A kinetikai sajátságok, gátlások és stimulációk módosíthatják a reakcióról kialakított képet.



2. ábra. A CH₄ és a CO₂ egyensúlyi konverziójának változása a hőmérséklettel.

1.2. CO + H₂O reakció



reakció, más néven a vízgázreakció reverzibilis, exoterm folyamat, az egyensúlyi állandó a hőmérséklet növekedésével csökken (értéke pl. 673 K-en 11,8, 473 K-en pedig 228). Ennél fogva a nagy H₂/CO arány eléréséhez az alacsony hőmérséklet a kedvező. 473 K-en pl. a reakciótermék CO-tartalma hússzor kevesebb lehet, mint 673 K-en. Mivel azonban ilyen alacsony hőmérsékleten a reakció sebessége is kicsi, megoldásként megfelelő katalizátorok alkalmazása kínálkozik, amelyekkel az egyensúly szempontjából kedvező hőmérsékleten is jó eredményeket lehet elérni.

Az egyre inkább szaporodó hidrogén-alkalmazások miatt került a reakció az elméleti és gyakorlati kutatások középpontjába. A hidrogént leginkább a szénhidrogének vízgőzös reformálásával, vagy parciális oxidációjával állítják elő. Az így előállított CO-H₂ gázelegy több ipari eljáráshoz (pl. ammóniaszintézis) közvetlenül nem alkalmazható magas CO koncentrációja miatt. Ezért a reakció egyik fontos ipari alkalmazása a szintézisgáz H₂/CO arányának beállítása. Erre a célra 593-723 K hőmérséklet-tartományban túlnyomórészt 10-15 % Cr₂O₃-tartalmú vas-oxid, míg 473-523 K tartományban Cu-Cr-Zn-oxid-alapú katalizátorokat alkalmaznak [55]. A kevésbé kén-tűrő katalizátorok mellett Al₂O₃-hordozós kobalt-oxid-molibdén-oxid alkalmas a reakció ipari megvalósítására, amely a kénre teljesen érzéketlen, magas, és alacsony hőmérsékleten is működik.

A vízgázreakció iránt megújult érdeklődés másik oka a gépkocsik által kibocsátott kipufogógázokra vonatkozó szigorodó környezetvédelmi előírások. A kipufogógázokban egyidejűleg jelen van ugyanis CO és 10-12% H₂O. Megfelelő katalizátor alkalmazásával lehetővé válhatna a CO vízzel való átalakítása CO₂-dá [56].

Kevés figyelmet fordítottak idáig ebben a reakcióban a hordozós nemesfémek vizsgálatára. Egy korábbi munkában Taylor és munkatársai [57] arról számoltak be, hogy a vízgázreakció végbemegy Ru-, Pt- és Pd-tartalmú katalizátorokon.

A témában elért eredmények közül megemlítendő Grenoble és munkatársai munkája, amelyben az Al₂O₃-hordozós VIIIB, VIIIB és IB csoport fémek aktivitásának összehasonlításakor a leghatékonyabbnak a Ru-ot találták a reakcióban [58]. Ábrázolva a vizsgált katalizátorokon mért fajlagos sebesség (TOF) értékeket a fém-CO kötési-erősségének függvényében ún. vulkángörbét kaptak. Magyarázatuk szerint azokon a mintákon, amelyeken alacsony fém-CO kötési-erősséget mértek, a CO nem aktiválódik, nagy kötési-erősség esetén viszont ez a rendszer túl stabil, további reakcióban nem vesz részt. A folyamat szempontjából optimális érték: 84 kJ/mol. A reakció köztermékének a formaldehidet adták meg, amelynek koncentrációja szerintük a hordozó savasságától függ. Ha a Pt-katalizátor esetében az Al₂O₃-hordozó helyett SiO₂-ot használtak, a reakció sebessége közel 1 nagyságrenddel csökkent.

Kölbel-Engelhardt reakciónak nevezik a CO és H₂O katalitikus reakcióját, melyben szénhidrogének keletkeznek [59, 60]. A szerzők Fe-, Co- és Ru-katalizátorokon tanulmányozták ezt a folyamatot.

Több munkában vizsgálták a hordozó szerepét, különös tekintettel a Rh-tartalmú katalizátorokra [61-63]. Kiemelkedő aktivitást mutatott a TiO₂-hordozós Rh, melynek aktivitását a Pt jelenléte tovább növelte [63]. Ezeket a vizsgálatokat túlnyomórészt az motiválta, hogy az autó kipufogógázokat tisztító katalizátorok jelentős része tartalmaz Pt-t és Rh-ot.

Niwa és Lunsford [62] hordozós Rh-on javaslatot tettek a metánképződés mechanizmusára. Szerintük a reakcióban képződött felületi szén -a reakció köztterméke- hidrogéneződik metán képződése közben. A felületi szén a CO diszproporcionálódásával keletkezik, ez a folyamat függ a hordozótól. Rh/Al₂O₃-on a metán mellett kismennyiségű etán képződését írták le.

Gustafson és Lunsford [64] Ru-tartalmú katalizátoron több mint egy nagyságrenddel nagyobb fajlagos sebesség értékeket (TOF) mértek, mint az ugyanolyan hordozós Rh-on. Ru-on a CO molekuláris, Rh-on pedig disszociatív adszorpcióját feltételezték. Felhívták a figyelmet, hogy ellentétes vélemények vannak a szakirodalomban arra vonatkozóan, hogy a CO a Rh felületén hogyan adszorbeálódik. Yates és munkatársai [65] vizsgálatai alapján Rh (111) felületen a CO disszociációja nem játszódott le. Ennek ellentmondó eredményre jutott Somorjai [66,67], mivel Rh-egy kristály lépcsős- és hibahelyein, valamint polikristályos Rh-filmen a CO disszociációját mutatták ki.

A CO + H₂O reakció mechanizmusának megértéséhez tanulmányoznunk kell a reakciókomponensek adszorpcióját a katalizátor felületén. Bár számos tanulmány témája volt a CO adszorpciója Pt-fémeken, a CO-Ir kölcsönhatásra viszonylag kis figyelmet fordítottak. Lynds [68] Ir/Al₂O₃-on csak egy elnyelési sávot talált 2070 cm⁻¹-nél, míg Guerra és Schulman [69] Ir/SiO₂-on két elnyelést észlelt 2030 és 2080 cm⁻¹-nél, valamint kisebb intenzitásúakat 1993 és 1890-1910 cm⁻¹-nél. Howe [70], valamint Solymosi és Raskó [71] redukált Ir/Al₂O₃-on és Ir/SiO₂-on két CO sávot azonosítottak 2060-2080 és 2020 cm⁻¹-nél, amelyeket a kisebb és nagyobb Ir-klaszterekhez lineárisan kötött CO-hoz rendeltek. Mások [72] szerint a 2050 cm⁻¹-nél megjelenő sáv az

“alacsonyan koordinált” helyeken (élek, sarkok), a 2080 cm^{-1} -es elnyelés pedig a “magasan koordinált” helyeken adszorbeált CO-ot jelzi. Solymosi és munkatársai [73] alacsony hőmérsékleten redukált Ir/Al₂O₃-on 300 K-en adszorbeált CO domináns elnyelésének a 2090-2107 és 2010-2037 cm^{-1} -es sávokat találták, míg a magas hőmérsékleten redukált mintán a CO adszorpciója egyetlen széles sávot eredményezett 2060 cm^{-1} -nél. Az adszorpció idő növekedtével azonban növekvő intenzitással újra előálltak az eredeti elnyelési sávok. Ezt a jelenséget azzal magyarázták, hogy a Rh- és Ru-katalizátorokon tapasztaltakhoz hasonlóan az Ir-on a CO lineáris és iker formában adszorbeálódhat. Feltételezik, hogy az utóbbi forma parciálisan pozitív töltésű Ir-on képződik, melyet a CO diszpergáló és a felületi OH-csoportok oxidáló hatása hoz létre. Ezt a folyamatot az Ir_x-krisztallitok oxidatív szétszakításának, és izolált Ir-helyek keletkezésének tulajdonították. Amikor a mintát CO jelenlétében 673 K-re fűtötték, az Ir(I) redukív agglomerizációját észlelték [73]. Ugyanezt a viselkedést figyelték meg hordozós Rh [74] és Ru [75] esetében is. Solymosi és Berkó [76] a jelenség közvetlen bizonyítékait STM (Scanning Tunneling Microscopy: alagúteffektus-mikroszkópia) technikával keresve, TiO₂ (110) felületre felvitt Ir nanorészecskéken 300 K-es CO-adszorpció után a krisztallitok széttöredezését tapasztalták, melynek eredményeképpen végül diszpergált Ir-részecskéket figyeltek meg.

A reakció mechanizmusának felállításához kiindulási alapként szolgál az a kísérleti eredmény, mely szerint Grenoble [58] eredményeit alátámasztva több munkában is beszámolnak a vízgáz- és a fordított vízgázreakcióban (H₂ + CO₂) hordozós fémeken [37,77,78] és Al₂O₃-on [79], valamint MgO-hordozón [80] formiáció képződéséről.

Az utóbbi tíz évben előszeretettel vizsgálták a különböző fém-oxidok viselkedését a vízgázreakcióban. Különösen jó eredményeket értek el Rh-tartalmú CeO₂-on [77,81]. Shido és Iwasawa [77] kísérleti úton bizonyították Rh-mal adalékolt CeO₂-on, hogy az adszorbeált víz elősegíti a formiát-köztitermék CO₂-ra és H₂-re bomlását, mert megnöveli a továbbalakulás sebességi állandóját, és csökkenti az aktiválási energiát. Rh/CeO₂-katalizátoron a vízgázreakció vizsgálata során egy másik mechanizmus-elképzelés szerint a Rh promotálja a kemisorbeált víz disszociációját és

a hidrogén képződését 250-300 K-en, a víz pedig elősegíti a CO disszociációjában keletkezett atomos szén reakcióját a CeO_2 oxigénjével [81].

Munkám során különböző hordozós Ir-katalizátorok aktivitását hasonlítottam össze a $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ és a $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ reakcióban. A reakciók kinetikai vizsgálata során kapott kísérleti eredmények és az egyes komponensek adszorpciós tulajdonságainak, valamint felületi kölcsönhatásuk tanulmányozásával elért eredmények összevetése után felállítottunk egy lehetséges reakciómechanizmust.

1.3. A CH_4 oxidációja

A metán katalitikus oxidációja értékesebb anyagokká, -mint az etán, etilén, formaldehid, vagy metanol- a folyamatban rejlő előnyös gazdasági vonatkozások miatt az érdeklődés középpontjában áll. A SiO_2 -hordozós molibdén-oxidot találták az egyik legaktívabb és legszelektívebb katalizátornak a metán O_2 -nel [82-99] és N_2O -dal [2,100,101] végzett parciális oxidációjában. Amennyiben O_2 -t használtak oxidálószernek, a főtermék a formaldehid volt [84-99]. A HCHO szelektivitására 30-89 % közötti értékeket kaptak 5,0-0 % metánkonverziónál [84]. A $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ a $\text{CH}_4 + \text{N}_2\text{O}$ reakciót is katalizálta (vízgőz volt jelen a rendszerben), a folyamatban formaldehid és metanol keletkezett [2,100,101]. 3 %-os konverziónál, alacsonyabb hőmérsékleten (753-850 K-en) a CH_3OH és a HCHO szelektivitását 14- illetve 64 %-nak mérték [2]. Megállapították, hogy az O^- -ion felelős a metán aktiválásáért és a CH_3 -csoportok keletkezéséért, amely a $\text{Mo}^{6+}\text{-O}^{2-}$ -dal továbbreagálva metoxicsoportot ad. A metoxicsoprtok formaldehiddé és OH^- -ionokká bomolhatnak, vagy vízzel reagálva metanollá alakulhatnak.

A reakció tanulmányozása során a hordozós molibdén-tartalmú mintákon kívül más, szintén oxid-alapú katalizátorokat is kipróbáltak. Faraldos és munkatársai [102] SiO_2 -hordozós V_2O_5 és MoO_3 viselkedését hasonlították össze a metán szelektív oxidációs reakciójában. Eredményeik szerint bár a $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ -on ugyanolyan hőmérsékleten nagyobb metánkonverziót értek el (pl. 860 K-en $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ -on 6%-ot, $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ -on pedig 1% alatti konverzió értékeket kaptak), a mért formaldehid-szelektivitás a $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ -on volt a nagyobb ($\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ -on a formaldehid

szelektivitásának maximális értéke 1% alatti metánkonverziónál: > 80%, V_2O_5/SiO_2 -on pedig ugyanilyen konverziónál: < 60%).

Sun és munkatársai [94] a Sr/La_2O_3 -t és MoO_3/SiO_2 -ot tartalmazó kevert katalizátorágyas rendszerben 903 K-en jelentősen nagyobb formaldehid-kitermelést mértek, mint egyetlen katalizátor, vagy mechanikusan összekevert katalizátorok esetében. Véleményük szerint ennek oka a reakciómechanizmusban keresendő. Szerintük ugyanis Sr/La_2O_3 -katalizátoron a metán aktiválódik, amely során CH_3 -csoportok képződnek, a MoO_3/SiO_2 -nak pedig a formaldehid képződésében van meghatározó szerepe.

Erdőhelyi és munkatársai [103] káliummal adalékolt WO_3/SiO_2 - és K_2WO_4/SiO_2 -katalizátorok aktivitását hasonlították össze a metán parciális oxidációjában. A CO_x -típusú termékeken kívül a WO_3/SiO_2 -on formaldehid, a K-tartalmú mintákon pedig C_2 -szénhidrogének voltak a főtermékek. Amennyiben különböző hordozós minták viselkedését hasonlították össze, eredményeik szerint a termékeloszlást a hordozó minősége alapvetően befolyásolta. Al_2O_3 -hordozó alkalmazása esetén mérték a legnagyobb aktivitást, ebben az esetben azonban csak nyomnyi mennyiségű parciálisan oxidált termék képződött.

Más munkák arról számolnak be, hogy a hordozós molibdén-oxidok [104-107] aktív katalizátorai a metán magas hőmérsékletű (973 K) nem oxidatív körülmények között végzett átalakításának, melyben a főtermék benzol szelektivitása 60-80% volt (a széntartalmú gázállapotú termékekre vonatkoztatva). Egyes kutatási eredmények szerint a $K_2MoO_4/ZSM-5$ szintén aktív a metán átalakításában benzollá nem oxidatív körülmények között [105]. A benzolon kívül a folyamatban keletkezik még C_2H_4 , C_2H_6 és C_3H_6 . A katalizátorok részletes vizsgálata alapján arra a következtetésre jutottak, hogy a benzol és a C_2 -szénhidrogének képződését a MoO_3 -nak Mo_2C -dá átalakulása előzi meg [105,106]. Ez a komponens mérsékelt aktivitást mutat a CH_4 -ból CH_3 - és CH_2 -csoportok képződésében, de kisebb az aktivitása ezek további teljes bomlásában is. Ennek eredményeképpen a CH_3 és CH_2 kapcsolódásának lehetősége $-C_2H_6$ és C_2H_4 képződése közben- jelentősen megnőtt [106]. Véleményük szerint az etilén oligomerizációja és aromatizációja a hordozó savas centrumain történik. ZSM-5-hordozós alkálifém-molibdátokon a reakcióban a metán konverziója és a benzol

szelektivitása $\text{Cs} > \text{Rb} > \text{K} > \text{Na} > \text{Li}$ sorrendben csökkent. Az etilén képződése ugyanezekben a katalizátorokon ellentétes irányú tendenciát mutatott.

A hordozós MoO_3 -katalizátorok aktívnak bizonyultak az etán oxidatív dehidrogénezésében, melyben etilén és acetaldehid keletkezik [108]. Ebben az esetben a $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ káliummal adalékolása jelentősen megnövelte az etán konverzióját és az acetaldehid szelektivitását [109]. A legjobb katalitikus teljesítményt azonban akkor kaptak, amikor K_2MoO_4 -ot használtak katalizátornak [110]. Hasonló viselkedést észleltek alkálifémekkel adalékoló $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ - és KVO_3 -katalizátorok estében is [111-113].

Az alkálifém-molibdátok a CH_4 oxidatív kapcsolásában (OCM) is jó katalitikus aktivitást mutattak [114]. 950 K felett, $\text{CH}_4/\text{O}_2 \leq 2$ aránynál, hordozómentes K_2MoO_4 -katalizátoron alacsony térsebességet alkalmazva C_2H_6 és C_2H_4 keletkezett [114]. Alkálifémekkel (Li, Na, K) adalékoló MnMoO_4 -katalizátorokon [115] a metán oxidatív kapcsolásában az alkálifém hozzáadása megnövelte a C_2 -szénhidrogének szelektivitását, különösen a kálium esetében, ahol hasonló konverzió esetén az alkálifém nélküli mintán 2,4%-ot, 1 % K-tartalmú mintán 43% C_2 -szelektivitás értékeket mértek.

A fenti néhány példából azt a következtetést vonhatjuk le, hogy az alkálifém jelenléte az etán és a metán átalakulása során jelentős mértékben befolyásolja a katalizátorok viselkedését. Ezért néhány kutatócsoport az ilyen típusú adalékok hatását kezdte tanulmányozni a metán oxidációs reakciójában.

7% $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ -hoz 2 % Na-ot adva jelentősen megnőtt a metán konverziója és a formaldehid-metanol kitermelés a metán parciális oxidációs reakciójában 507 kPa nyomást alkalmazva [116]. Ezzel ellentétes kísérleti tapasztalatokról számolnak be Spencer és munkatársai [90], kísérleteik során ugyanis a Na-ot tartalmazó molibdén-tartalmú katalizátoron képződő alkálifém-molibdátok negatív hatást gyakoroltak a metán átalakulására formaldehiddé, mivel eredményeik szerint a Na mérgezi a metán direkt oxidációját formaldehiddé és szén-dioxiddá, promotálja azonban a formaldehid és a szén-monoxid továbboxidációját. A Na $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ -ra kifejtett mérgező hatására javasoltak egy kinetikai modellt.

Banares és munkatársai [99] a Na, K, és Cs adalékok hatását vizsgálták a $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ szerkezetére és katalitikus viselkedésére a metán szelektív oxidációjában. Eredményeik szerint az alkálifém hozzáadása csökkentette az izolált felületi molibdén-részecskék számát, valamint olyan új alkálifém-tartalmú komponensek képződtek, amelyek nem aktívak az oxidációs reakciókban. A jelenséget a molibdén-oxid és a hordozó közötti gyenge kölcsönhatással szemben az alkálifém és a molibdén-oxid közötti erős sav-bázis kölcsönhatással magyarázták. Ennek eredményeképpen az alkálifém hozzáadása csökkentette a katalitikus aktivitást. A mérgezés mértékére a $\text{Na} \gg \text{Cs} > \text{K}$ sorrendet kapták. Negatív hatását tapasztalták az alkálifémeknek a metanol szelektív oxidációjában is. Ebben az esetben a különböző mechanizmus miatt az alkálifém szerintük a katalizátor reaktív oxigénjének mennyiségét csökkentette.

Marchi és munkatársai [117] szintén arra az eredményre jutottak, hogy a SiO_2 -hordozót nátriummal preimpregnálva $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ -részecskék és magasabb szimmetriájú tetraéderes monomerek képződése miatt jelentősen csökkent a $\text{Mo}=\text{O}$ koncentrációja, ami véleményük szerint negatív hatással van a metán aktiválódására. A katalizátor ilyen módosítása a metánkonverzió és a formaldehid-képződés inhibíálását eredményezte, amit azzal magyaráztak, hogy az alkálifém hatására kialakult új felületi formákon a formaldehid bomlása könnyen végbemegy CO képződése mellett.

Kasztelan és Moffat [88] a Cs hatását vizsgálták SiO_2 -hordozós 12-molibdofoszforsav és Mo/SiO_2 -katalizátorok viselkedésére a metán N_2O -dal végzett oxidációjában. A katalizátorokra a Cs mérgező hatást gyakorolt. Ennek oka szerintük, hogy a mindkét mintán meglévő általuk feltételezett aktív komponens protonjait a Cs helyettesíti, megakadályozva azok részvételét a reakciómechanizmusban. Szerintük ugyanis ezek a hidrogének fogják be a Keggin-szerkezetből az oxigénatomokat, és az így kialakult oxigén hiányhelyeken játszódik le a N_2O bomlása. A Cs elektropozitív jellegével is hatást gyakorolhat a minta szerkezetére, az elektronsűrűség eloszlásának megváltoztatása által.

Trifiro [118] egy összefoglaló munkájában a különböző molibdátok előállításának kémiájáról számol be. Szerinte az ilyen típusú oxidok a redox, Lewis- vagy Brønsted-savas, illetve bázikus tulajdonságaik alapján vesznek részt egy katalitikus reakcióban. Fontos befolyásoló tényezők az előbbieket mellett a felületi

koordináció, a felület topológiája, a felületi oxigén mobilitása és a hibahelyek száma, melyek a molekuláris oxigént aktiválni tudják.

A Mo-tartalmú katalizátorok viselkedését nagymértékben befolyásolja a hordozó minősége. TiO_2 -, Al_2O_3 -, SiO_2 -, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ és szén-hordozós Mo-minták felületi jellemzőinek vizsgálata során megállapították [119], hogy a Mo a TiO_2 -on nagymértékben és homogénen, Al_2O_3 -on szintén nagymértékben és heterogénen, SiO_2 -tartalmú és szén-hordozós mintán kevésbé és heterogénen van diszpergálva. A katalizátor redukálhatósága az impregnálással előállított minták esetében $\text{C} > \text{TiO}_2 >> \text{SiO}_2 > \text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Al}_2\text{O}_3$ hordozó sorrendben csökkent. A jelenségre adott magyarázatuk szerint azok a minták redukálhatók nagyobb mértékben, amelyeken nagyobb a Mo diszperzitása és gyengébb a Mo-hordozó kölcsönhatás. A Mo diszperzitását pedig a felületi OH-csoportok mennyisége, a fém-OH kötéserősség, és az OH-csoportok felületi eloszlása határozza meg. Így, bár a SiO_2 -hordozós molibdátion nagyobb mennyiségű felületi OH-csoportot mértek, mint a Mo/ Al_2O_3 esetében, az erős Si-OH kötés miatt az első esetben a Mo felületi diszpergáltsága kisebb mértékű.

Parmaliana és munkatársai [120] kísérletei szerint a SiO_2 típusa és előélete egyértelműen befolyásolta a metán→formaldehid átalakulást. A lecsapással előállított minta sokkal aktívabbnak, és formaldehidre nézve szelektívebbnek bizonyult, mint a gélformájú, vagy az égetett SiO_2 . Egy másik munkájukban SiO_2 -hordozós MoO_3 - és V_2O_5 -katalizátorok aktivitását vizsgálva [121] a metán→formaldehid átalakulásban 823-923 K-en, molekuláris oxigén alkalmazásával egyértelmű összefüggést találtak a 15 perc reakcióidő után O_2 -impulzusokkal mért redukált felületi helyek sűrűsége és a minták reaktivitása között. Arra következtettek, hogy a katalitikus aktivitást alapvetően a gázfázisú oxigént aktiválni képes redukált helyek száma határozza meg.

Knözinger és munkatársai arról számolnak be, hogy különböző mennyiségű K hozzáadása hogyan befolyásolta az Al_2O_3 - [122] és SiO_2 -hordozós [123] MoO_3 -katalizátorok szerkezetét. A minták előállításához a hordozót ammónium-heptamolibdát oldattal impregnálták, majd a kalcinált mintához különböző mennyiségű K-ot adtak, vagy a hordozót K_2MoO_4 oldattal impregnálták. XPS és Raman spektroszkópiai mérések eredményei szerint a K^+ -tartalom növelésével az eredetileg 6-os koordinációban polimolibdát formában jelenlévő Mo koordinációja csökkent,

depolymerizáció játszódott le. Így $K/Mo=2$ aránynál már a legtöbb Mo 4-es koordinációban volt jelen a felületen. A minták -a kristályos K_2MoO_4 -tal összehasonlítva- torzult szimmetriájú K_2MoO_4 -ot tartalmaztak, amelyet a hordozóval kialakult kölcsönhatás eredményezett.

A reakció mechanizmusának és az esetleges aktív centrumok tanulmányozása során többféle javaslat született. 2% V_2O_5/SiO_2 -katalizátoron $^{13}CH_4$ -nal végzett tranziens kinetikai vizsgálatok eredményei [124] arra mutattak, hogy a metán szelektív oxidációs reakciójában az elsődleges termék a formaldehid, a CO és CO_2 pedig CH_xO -köztitermék képződésén keresztül, másodlagos reakciókban keletkezik. A hőmérséklet növelésével megjelennek a metán oxidatív kapcsolásából származó C_2 -szénhidrogének, és a teljes oxidáció termékei. Szerintük a HCHO, CO és C_2H_6 keletkezésében a V_2O_5 különböző oxidációs állapotú helyei vesznek részt.

Hasonló eredményre jutott Spencer és Pereira [84]. Kinetikai vizsgálataik alapján ugyanis feltételezik, hogy a CH_4 direkt oxidálódik szén-dioxiddá és formaldehiddé, a CO pedig a formaldehid továbboxidációja során képződik. A reakciósebesség az oxigénre nézve nulladrendet adott, amely arra enged következtetni, hogy az oxigén nem közvetlenül vesz részt a reakcióban.

A metán parciális oxidációs reakciójának kinetikai tanulmányozása során Khan és Somorjai [101] 753-863 K-en vizsgálták a metanol és formaldehid képződését a $CH_4 + N_2O$ reakcióban. Eredményeik szerint a metanol képződési sebessége a metánra és vízre nézve első, a dinitrogén-oxidra nézve pedig nulladrendű. A formaldehid képződési sebessége az összes reaktánsra nézve nulladrendűnek adódott. A mért aktiválási energiák alapján a formaldehid képződésének két útját különböztették meg. 813 K alatt a formaldehid ($E_a = 343$ kJ/mol) és a metanol ($E_a = 172$ kJ/mol) 2 párhuzamos reakcióban ugyanabból a köztitermékéből -feltehetően metoxicsoport-képződik, magasabb hőmérsékleten azonban a metanol továbboxidációja eredményezi dominánsan a HCHO-keletkezést ($E_a = 167$ kJ/mol).

Ellentétes vélemények vannak a szakirodalomban a formaldehid-képződés aktív centrumát illetően. Vannak kísérleti munkák, amelyek arra engednek következtetni, hogy a katalizátor aktív komponense a felületén lévő sziliko-molibdénsav. Kasztelan és munkatársai [89] pl. $H_4SiMo_{12}O_{40}/SiO_2$ és különböző pH-jú molibdát oldatból

előállított $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ -katalizátorok aktivitását hasonlították össze a $\text{CH}_4 + \text{N}_2\text{O}$ reakcióban 773 K-en. A molibdát oldat pH-jának csökkenésével a katalizátoron mért konverzió és termékeloszlás közelített a $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ -on kapott értékekhez. Emellett 2-7 pH-tartományban HSiMo képződését mutatták ki a $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ -mintán, amelyből a katalizátoron kisebb mennyiségben még 11-es pH-jú oldatból előállítva is jelen volt. Feltételezik az eredményekből, hogy a katalizátor aktivitása kötődhet a sziliko-molibdénsav jelenlétéhez.

Ezzel ellentétben Banares és munkatársai szerint [125] az 573 K felett végrehajtott reakcióban a sziliko-molibdénsav (SMA) jelenléte nem okoz változást a $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ katalitikus viselkedésében. Megállapításukat in situ Raman spektroszkópiai és TGA (Thermal Gravimetry Analysis: termikus gravimetriás analízis) méréseikre alapozták, melyek szerint az SMA/SiO_2 -mintán a termikus előkezelés során a víz deszorbeálódott, dehidratált, vagy részlegesen hidratált SMA képződött, amely 573 K felett izolált felületi MoO_3 -részecskékké alakult.

Munkánk során különböző hordozós K_2MoO_4 -, valamint SiO_2 -hordozós különböző alkálifém-molibdát katalizátorok aktivitását hasonlítottuk össze a $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ reakcióban. Figyelmet fordítottunk ezen kívül a katalizátor előállításának a katalizátor szerkezetére, és a reakció termékeloszlására gyakorolt hatására. A kísérleti eredmények alapján felállítottunk egy lehetséges reakciómechanizmust.

2. Kísérleti körülmények

2.1. A $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$, és a $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ reakció vizsgálata hordozós Ir-katalizátorokon

2.1.1. Felhasznált anyagok

A katalizátorok előállítása során a hordozót H_2IrCl_6 -só oldatával impregnáltuk, névleges fémtartalmuk 5% volt. A következő hordozókat használtuk: Al_2O_3 (Degussa P 110 C1, $100 \text{ m}^2/\text{g}$), TiO_2 (Degussa P 25, $150 \text{ m}^2/\text{g}$), SiO_2 (Cab-O-Sil, $200 \text{ m}^2/\text{g}$), és MgO (DAB 6, $170 \text{ m}^2/\text{g}$). A vizsgálatokhoz a katalizátormintából vékonyra préselt tablettákat készítettünk. A mérések előtt a katalizátorokat 30 percig oxidáltuk, majd 60 percig áramló hidrogénben redukáltuk a $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ reakció tanulmányozásakor 773 K-en, a $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ reakció esetében pedig 673 K-en in situ. Az oxidáció és redukció után a mintát 15 percig inert gázzal öblítettük, majd a reakció hőmérsékletére hűtöttük, vagy fűtöttük.

A felhasznált gázok kereskedelmi tisztaságúak voltak. A CO_2 -ot frakcionált desztillációval tovább tisztítottuk. A He-ot (99,995%) és az Ar-t (99,95%) oxy-trap segítségével oxigénmentesítettük.

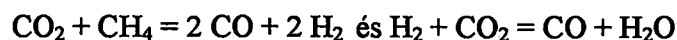
2.1.2. Mérési módszerek

A reakciót egy programozhatóan fűthető kályhában elhelyezett 15 mm belső átmérőjű kvarccsőből készült állóágvas áramlásos csőreaktorban valósítottuk meg, amelynek hossza 240 mm volt. A holtteret kvarctörmelékkel töltöttük ki. Általában 0,5 g katalizátormintát használtunk. A térsebesség 6000 h^{-1} volt az Ir/ TiO_2 kivételével, ahol kisebb térsebességnél (3000 h^{-1}) is végeztünk vizsgálatokat a $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ reakció tanulmányozása során. A megfelelő mennyiségű vizet a reaktorba úgy juttattuk, hogy a $\text{CH}_4 + \text{Ar}$, vagy $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{Ar}$, illetve $\text{Ar} + \text{CO}$ gázelegyet előfűtött vízen buborékolattuk át. Az utóbbi esetben a vízkoncentráció rendszerint 16%, a CO koncentrációja pedig 8% volt. A gázok a reaktorból 383 K-re fűtött üveg-, illetve acélcsőven keresztül jutottak a gázkromatográf hasonló hőmérsékleten tartott fém mintavevő csapjába. A reaktáns és termék gázokat Porapak QS kolonnán

gázkromatográfiásan (Chrompack 9001) választottuk el és analizáltuk, lángionizációs és hővezető-képességi detektorok segítségével.

Az impulzusreaktor egy 8 mm belső átmérőjű kvarccső volt, amelyet a mintaadagoló és a gázkromatográf (Hewlett-Packard 5710) kolonnája között helyeztünk el. Egy impulzus 16,4 μmol gázt tartalmazott. A mérésekhez 0,3 g mintát használtunk, a reaktor holtterét kvarctörmelékkel töltöttük ki.

Ha a $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ reakciója során kialakuló egyensúlyi rendszerben eltekintünk a szénkiválástól, a metanol, formaldehid, és a több szénatomot tartalmazó vegyületek képződéséhez vezető folyamatoktól, akkor két egymástól független folyamatot írhatunk fel. Ez alapján a CH_4 - és CO_2 -fogyást a következő reakcióknak megfelelően számítottuk:



A hordozós fémek diszperzitását 298 K-en H_2 -adszorpcióval és $\text{H}_2\text{-O}_2$ titrálással, impulzus technikával határoztuk meg [28].

Az infravörös spektroszkópiai vizsgálatok vákuumcellában, önfordó tablettákat felhasználva készültek, a minták előkezelése ugyanúgy történt, mint a katalitikus vizsgálatok esetében. A spektrumok felvételére egy Specord 75 IR (Zeiss Jena) kétsugaras spektrométer szolgált.

2.2. A $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ reakció vizsgálata hordozós alkálifém-molibdát katalizátorokon

2.2.1. Felhasznált anyagok

A katalizátorok előállítása során a hordozót ammónium-heptamolibdát $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \times 4 \text{H}_2\text{O}]$ illetve különböző alkálifém-molibdát, M_2MoO_4 ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ (Aldrich), Rb, Cs) bázikus oldatában ($\text{pH} = 11$) impregnáltuk, névleges MoO_3 -tartalmuk 2% volt [110].

Az alkálifém hatásának vizsgálatához előállított katalizátormintákhoz SiO_2 - (Cab-o-Sil) hordozót használtunk. Amennyiben az impregnálás során a pH csökkenését tapasztaltuk, NH_4OH -oldattal 11-es értékre állítottuk vissza. A Rb - és Cs -molibdátot Rb - illetve Cs -karbonátból és MoO_3 -ból (Aldrich) állítottuk elő [126]. A MoO_3 -ot

oldódásig kevertük a számított mennyiségű alkálifém-karbonátot tartalmazó forró oldatban. Az oldatot szűrtük és az alkálifém-molibdátot kikristályosítottuk.

A K_2MoO_4 esetében hordozónak a következő oxidokat használtuk: SiO_2 (Cab-o-Sil), Al_2O_3 (Degussa), TiO_2 (Degussa P25), MgO (DAB6) és HZSM-5 ($Si/Al = 55,0\%$). Az impregnálás alatt a pH csökkenését észleltük, amely a SiO_2 -hordozónál volt a legnagyobb mértékű. Kétféle módon előállított mintát készítettünk. Egyik esetben az impregnálás alatt a pH-t nem állítottuk vissza (K_2MoO_4/SiO_2), a másik esetben a pH értékét 11-re visszaállítottuk (K_2MoO_4/SiO_2 (II)).

A szuszpenziót 373 K-en szárítottuk és 863 K-en 5 órát égettük. A mérések előtt a katalizátorokat in situ 773 K-en O_2 -áramban oxidáltuk 1 óráig, majd He-ban öblítettük és áramló He-ban a reakció hőmérsékletére fűtöttük.

A reaktáns gázokat, a metánt (99,995%) és oxigént (99,99%) a szokott módon használtuk. A He-ot (99,996%) oxy-trap segítségével továbbtisztítottuk.

2.2.2. Mérési módszerek

A reakciót ebben az esetben is egy programozhatóan fűthető kályhában elhelyezett 15 mm belső átmérőjű kvarccsőből készült állóágyas áramlásos csőreaktorban valósítottuk meg, 0,5 g katalizátormintát használtunk. A reaktor holtterét kvarctörmelékkel töltöttük ki. A reaktáns gázelegy rendszerint 90% metánt és 10% oxigént tartalmazott. A reakcióelegy áramlási sebessége 45-50 ml/p, a térssebesség pedig 5400-6000 h^{-1} volt.

A reaktáns és termék gázokat gázkromatográfián (Chrompack 9001) analizáltuk, hővezető-képességi és lángionizációs detektor segítségével. Porapak QS kolonnát használtunk a CH_4 , CO_2 , C_2H_6 , C_2H_4 , $HCHO$ és CH_3OH elemzéséhez. Az O_2 és a CO elválasztását Carboxen 1000 kolonnával (Supelco (1/8" x 15')) valósítottuk meg. A kalibrációs görbe felvételéhez a formaldehidet tartalmazó oldatot paraformaldehid feloldásával állítottuk elő, mennyiségét a Romijn féle jodometriás titrálással határoztuk meg [127].

A konverziót és a szelektivitást az alábbiak szerint definiáltuk:

$$Konverzió = \frac{\sum x_i n_i}{x_{CH_4} + \sum x_i n_i}$$

$$s_i = \frac{x_i n_i}{\sum x_i n_i}$$

ahol x_i és x_{CH_4} a termékek (i) és a CH_4 móltörtje, n_i a termékek molekuláiban a szénatomok számát, s_i pedig az adott termékre vonatkozó szelektivitást jelenti.

A katalizátorok BET felületét N_2 -adszorpcióval 77 K-en hagyományos térfogatossal mérjük.

Az XPS méréseket egy Kratos XSAM 800 készülékben 10^{-8} Torr nyomás alatt végeztük MgK_{α} sugárzást felhasználva (14 kV, 15 mA). A kötési energiákat a C (1s) kötési energiájára (285,1 eV) vonatkoztattuk. Az áthaladó energiát 40 eV-nak állapítottuk meg, 50 meV-os energialeptetést és 300 ms-os tartózkodási időt használtunk. 10 felvételt gyűjtöttünk össze minden spektrum esetében.

A Raman spektrumokat egy Bio-Rad FT-Raman spektrométerrel vettük fel. Az YVO_4 lézer az 1064 nm-es gerjesztő vonalra volt hangolva. A sugárzás intenzitása 540 és 1200 mW között változott. Folyékony nitrogénnel hűtött Ge-detektort használtunk. A hordozós minták esetében 4096, a többi esetben 128 felvétel eredményezte a megfelelő jel-zaj arányt.

3. Eredmények

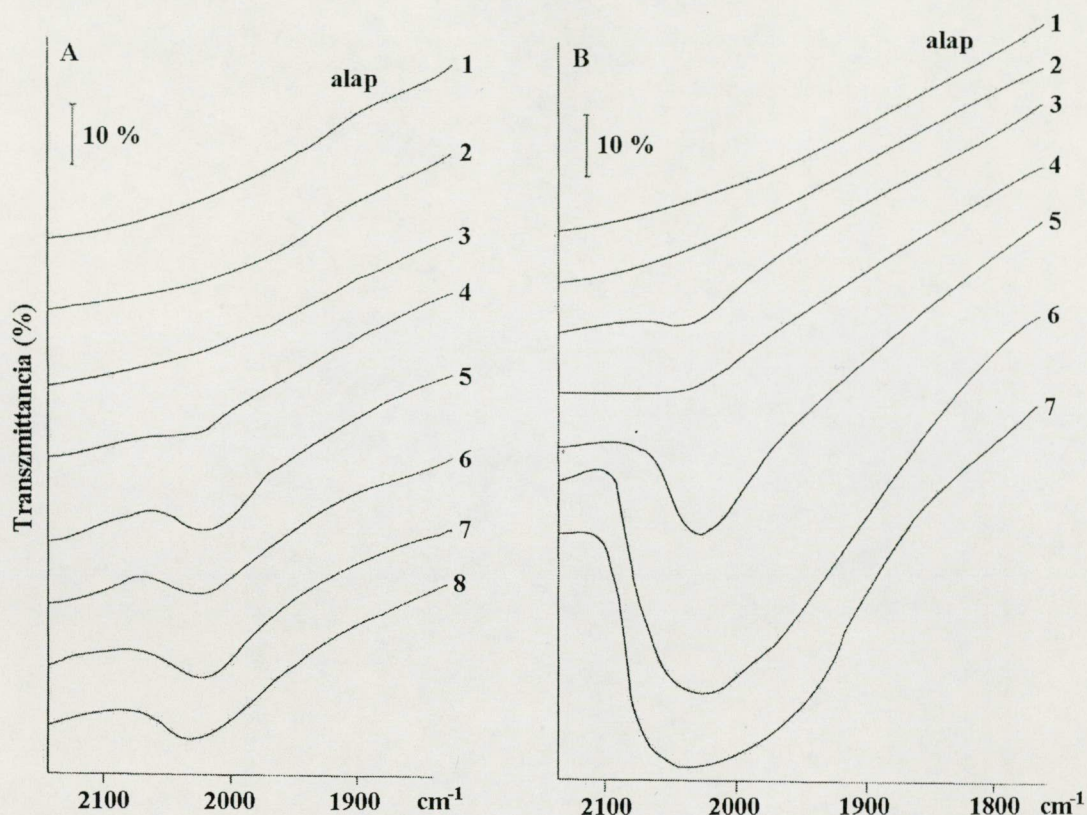
3.1. A $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ reakció vizsgálata hordozós Ir-katalizátorokon

3.1.1. A CO_2 disszociációjának vizsgálata infravörös spektroszkópiával

Ir/ Al_2O_3 -katalizátoron tanulmányoztuk a CO_2 adszorpcióját és disszociációját IR spektroszkópia segítségével. A CO_2 (50 Torr) Ir-on szobahőmérsékleten nem adszorbeálódik [29], és adszorbeált hidrogén hiányában disszociációt sem észleltünk az Ir felületén. Intenzív karbonát-sávokat mértünk azonban a CO_2 és az oxidhordozó kölcsönhatása eredményeképpen. Magas hőmérsékleten (473 K) lejátszódott a CO_2 disszociációja, amit az adszorbeált CO-ra utaló 2000-2100 cm^{-1} -es tartományban megjelent gyenge elnyelési sáv jelez. Az adszorpciós hőmérséklet növelésével a CO-sáv intenzitása nőtt, megjelenési helye pedig kismértékben változott.

3.1.2. $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ felületi kölcsönhatásának vizsgálata IR spektroszkópiával

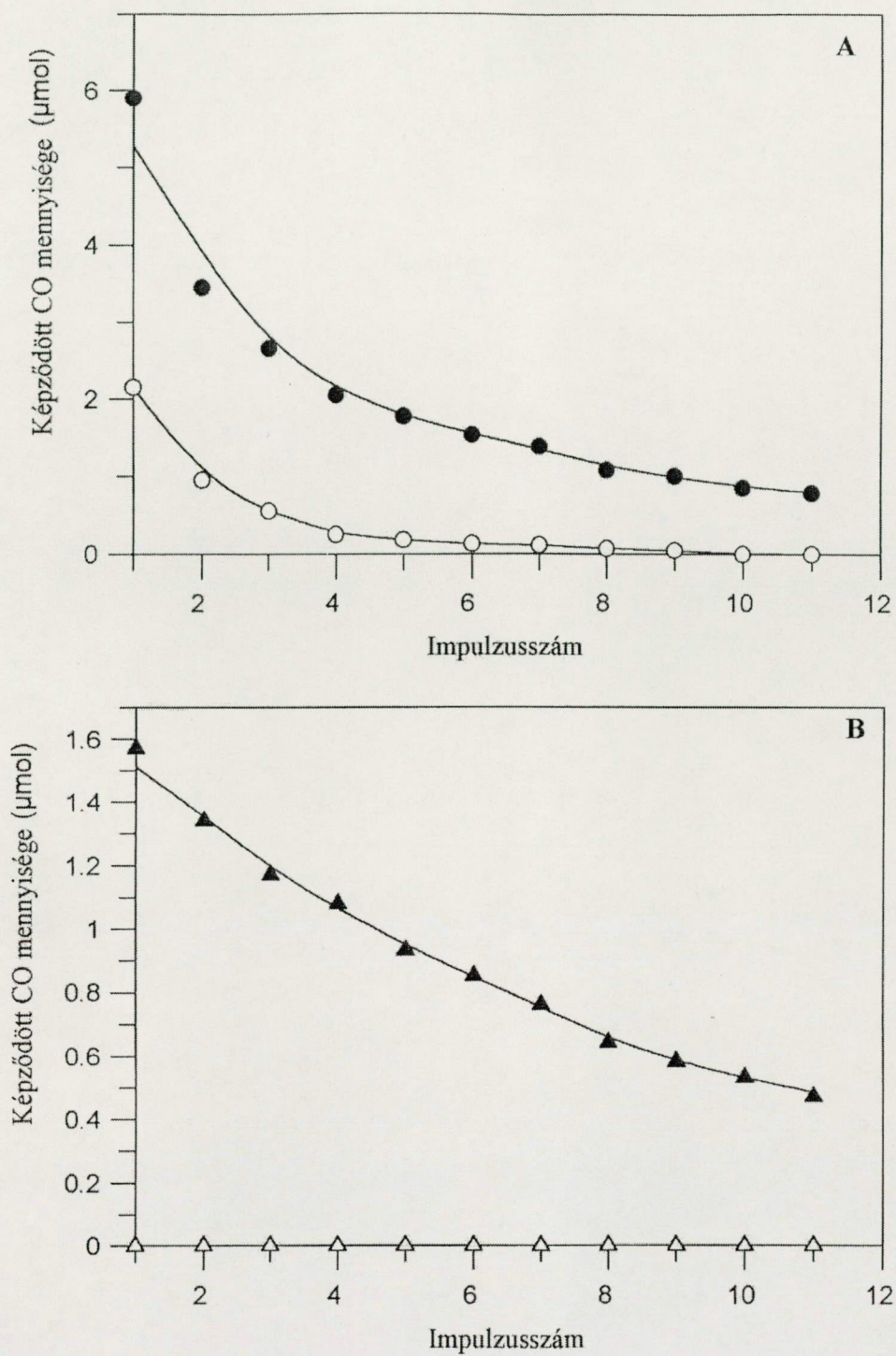
A következő kísérletekben azt vizsgáltuk, hogy a CH_4 (50 Torr) hozzáadása a CO_2 -hoz (50 Torr) hogyan befolyásolja a CO_2 disszociációját. Néhány Ir/ Al_2O_3 -on felvett IR spektrumot mutat be a 3B. ábra. Jól látható, hogy a CO abszorpciós sávja alacsonyabb hőmérsékleten jelenik meg és intenzitása nagyobb, mint a CH_4 nélküli mérésekben. Ha a hőmérsékletet növeltük, a sáv intenzitása jelentős mértékben nőtt. Ezen kívül az alacsony frekvenciájú tartományban 1570 és 1370 cm^{-1} -nél új sávokat azonosítottunk, melyeket az Al_2O_3 -on adszorbeálódott formiátcsoport aszimmetrikus és szimmetrikus O-C-O vegyértékrezgéséhez rendeltünk [37].



3. ábra. 5% Ir/Al₂O₃ IR spektruma különböző hőmérsékleten (1: katalizátor spektruma, 2: 298 K, 3: 423 K, 4: 473 K, 5: 523 K, 6: 573 K, 7: 623 K, 8: 723 K) CO₂ (A) és CO₂ + CH₄ (B) gázelegys adszorpcióját (50 Torr) követően. A spektrumok felvétele minden esetben 300 K-en történt [128].

3.1.3. A CO₂ disszociációjának vizsgálata impulzusmódszerrel

773K-en impulzusmódszerrel vizsgáltuk a CO₂ disszociációja során keletkezett CO mennyiségét, amely az impulzusszámmal csökkent (4. ábra). Legtöbb CO-ot az Ir/TiO₂-on mértünk, a CO₂ konverziója ebben az esetben az első impulzusban 13% volt. Ir/SiO₂-katalizátoron CO-képződést csak nyomokban észleltünk. Az így keletkezett CO adszorbeálódhat a felületen, vagy disszociálva szén eredményezhet. Ezért a CO₂-dos kezelés után O₂-impulzusokat adtunk a mintákra 773 K-en azért, hogy a felületen keletkezett szén mennyiségét meghatározzuk. Az Ir/TiO₂-on és Ir/Al₂O₃-on nyomnyi mennyiségű szén mértünk (0,02 és 0,04 μmol/g), a SiO₂- és MgO-hordozós minták esetében viszont nagyobb volt a felületi szén mennyisége (0,8 és 1 μmol/g).



4. ábra. A CO₂ disszociációja során képződött CO mennyisége 773 K-en az impulzusszám függvényében Ir/TiO₂ (A) és Ir/SiO₂ (B) katalizátorokon, tiszta minta (○ △) és 2 perces metánkezelést követően (● ▲).

Amennyiben a katalizátorok felületén a CO₂-impulzusok előtt 2 perces metánkezeléssel 773 K-en szenet hoztunk létre, jelentős mértékben megnőtt a CO₂ disszociációjában keletkezett CO mennyisége.

3.1.4. A CH₄ és a CO₂ reakciójának vizsgálata

700-773 K hőmérséklet-tartományban tanulmányoztuk a CH₄ + CO₂ reakciót. A kinetikai vizsgálatok során külön figyelmet fordítottunk arra, hogy a konverzió minden esetben 10 % alatt maradjon. A reaktáns gázelegyet sztöchiometrikus összetételben használva a katalizátorminták csak kismértékben deaktiválódtak (5. ábra). Az előkezelési szakaszban az Ir/SiO₂ és az Ir/MgO esetében a CO/H₂ arány nőtt. Az összes mintán a hőmérséklet növelésével a CO/H₂ arány kismértékű csökkenését észleltük. C₂-szénhidrogének csak nyomokban voltak mérhetőek (három-négy nagyságrenddel kevesebb a CO mennyiségéhez képest, 1. táblázat).

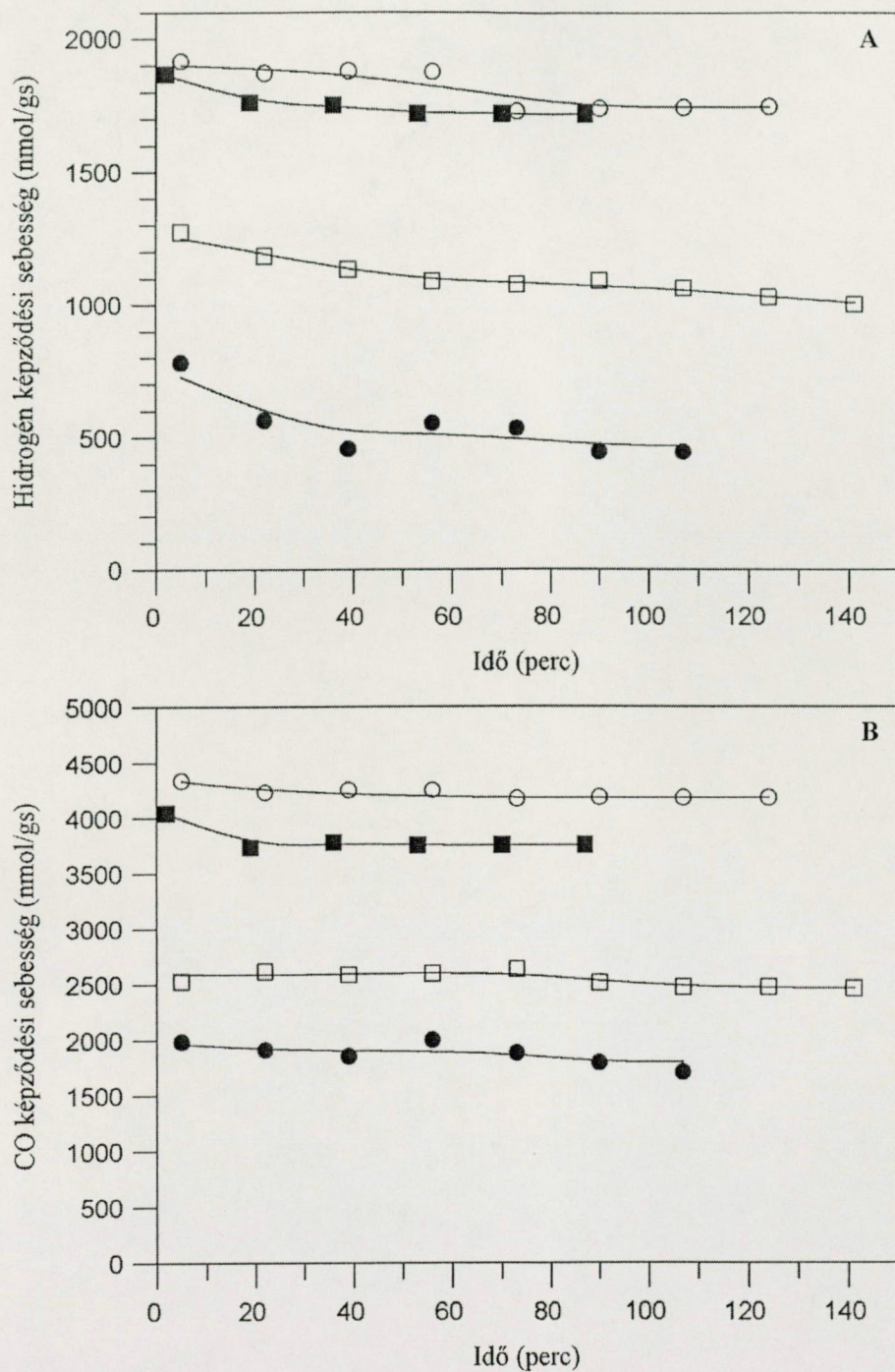
1. táblázat. A CH₄ + CO₂ (1:1) reakció néhány jellemző adata 773 K-en hordozós Ir-katalizátorokon.

Minta	Diszp. (%)	Konverzió (%)		Képződési sebesség					CO/H ₂	E(CO) ^b (kJ/mol)	E(H ₂) ^b (kJ/mol)	C/Ir, ^c
				nmól/gs x 10 ⁻³			x 10 ³ (s ⁻¹) ^a					
		CH ₄	CO ₂	CO	H ₂	C ₂ H ₆ x10 ⁴	CO	H ₂				
Ir/TiO ₂	22,7	7,78	8,8	4,18	1,75	1,66	70,8	29,6	2,38	73,8	100,5	0,066
Ir/Al ₂ O ₃	59,4	7,08	7,92	3,75	1,72	3,62	24,3	11,1	2,18	72,9	99,3	0,10
Ir/MgO	12	3,41	3,45	1,70	0,45	2,98	54,4	14,4	3,77	144,4	218,9	1,08
Ir/SiO ₂	35	4,33	4,94	2,45	1,00	1,45	26,9	10,98	2,45	174	250,6	1,95

^a TOF: A sebesség értékeket a felületi fématomok számára vonatkoztattuk.

^b Látszólagos aktiválási energia értékek, amelyeket a reakció hőmérsékletfüggéséből az Arrhenius-összefüggés segítségével határoztunk meg.

^c A reakció első órájában képződött, és a felületi Ir-atomokra vonatkoztatott szén mennyisége, amelyet 773 K-en O₂-impulzusokkal CO₂ formájában határoztunk meg.



5. ábra. Az Ir/TiO₂- (○), Ir/Al₂O₃- (■), Ir/MgO- (●) és Ir/SiO₂- (□) katalizátorok aktivitásának változása a CH₄ + CO₂ reakcióban 773 K-en, sztöchiometrikus reaktáns gázelegyet alkalmazva. A: H₂ képződési sebessége, B: CO képződési sebessége.

A hordozók hatékonyságának megállapítása érdekében meghatároztuk az un. fajlagos sebességeket (TOF: turnover frequency), a H_2 és a CO képződési sebességeket a felületi Ir-atomok számára vonatkoztattuk. A legnagyobb értékeket az Ir/TiO₂ esetében kaptuk, amelyet az Ir/MgO, Ir/Al₂O₃ és az Ir/SiO₂ követett (1. táblázat). Megjegyzem, hogy 823 K-ig a hordozók önmagukban teljesen inaktívak voltak a reakcióban.

A reaktánsok koncentrációjának a termékek képződési sebességére gyakorolt hatását sztöchiometriai összetételnél és CO₂-feleslegben vizsgáltuk Ir/Al₂O₃- és Ir/TiO₂-katalizátorokon. A CH₄ koncentrációjának növelésével a CO és a H₂ képződési sebessége nőtt, ugyanakkor a CO/H₂ arány csökkent. Amikor a reaktáns gázelegy CO₂-tartalmát növeltük, a CO-képződés nőtt, a keletkezett H₂ mennyisége viszont csökkent. A termékek képződési sebességét a reaktánsok koncentrációjának függvényében logaritmikus léptékben ábrázolva, a kapott egyenesek meredekségéből a kinetikai részrendeket határoztuk meg. A CH₄-ra vonatkozó kinetikai rendre az első esetben pl. a CO- és a H₂-képződésre 0,5 és 0,78 értékeket mértünk. A CO₂-ra vonatkozó rendek a CO-képződésre 0,69, a H₂-képződésre pedig -0,51 voltak (2. táblázat).

2. táblázat. A CH₄ és a CO₂ részrendje a CH₄ + CO₂ reakcióban 773 K-en Ir/TiO₂- és Ir/Al₂O₃-katalizátorokon

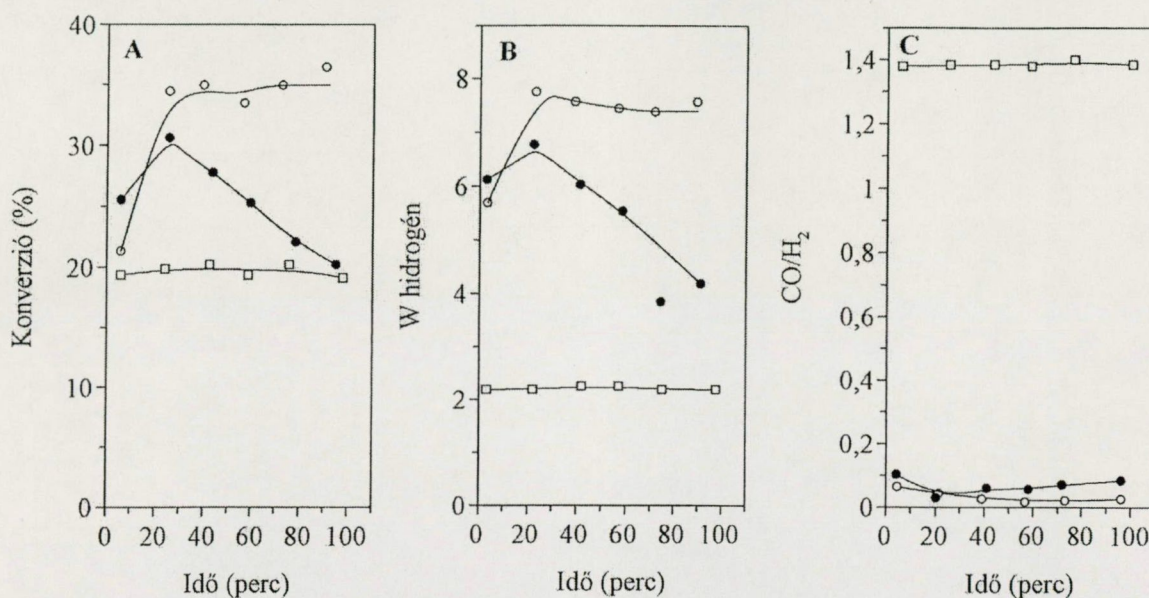
Katalizátor	CH ₄ részrendje		CO ₂ részrendje	
	CO	H ₂	CO	H ₂
Ir/TiO ₂	0,68	0,83	0,80	-0,62
Ir/Al ₂ O ₃	0,50	0,78	0,69	-0,51

A CH₄ + CO₂ reakció után 773 K-en a katalizátorokra O₂-impulzusokat adtunk, és a képződő CO₂ formájában határoztuk meg a lerakódott szén mennyiségét. Egy óra reakció után a legnagyobb értéket az Ir/SiO₂-on kaptuk; a C/Ir_s arány 1,95 volt. Ezzel szemben Ir/Al₂O₃-on és Ir/TiO₂-on csak nyomokban mértünk CO₂-ot; C/Ir_s ≤ 0,1 (1. táblázat). Amikor a reaktáns gázelegy CH₄-többletet tartalmazott (CH₄/CO₂ = 3) a katalizátoron lerakódott szén mennyisége ugyanolyan körülmények között kétszeresére

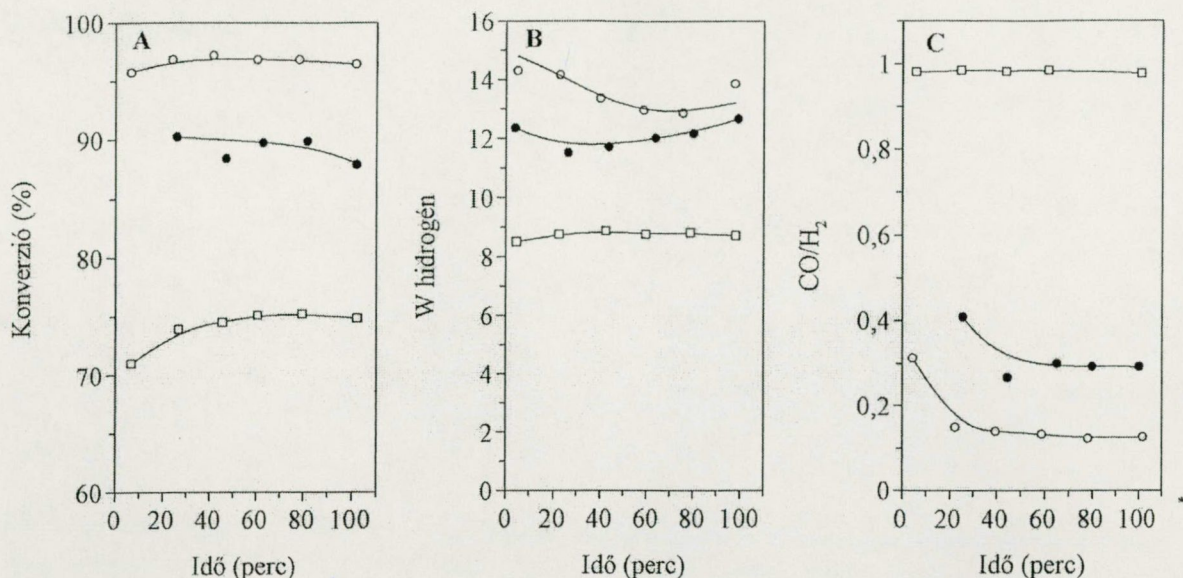
nőtt. 1123 K-en Ir/Al₂O₃-on vizsgálva a reakciót a képződött szén mennyisége 30 %-kal nagyobb volt, mint a 773 K-es reakció után.

Ir/Al₂O₃ katalizátoron összehasonlító vizsgálatokat végeztünk 773 K-en (6. ábra) és 1123 K-en (7. ábra) a CH₄ + CO₂, a CH₄ + H₂O és a CH₄ + CO₂ + H₂O reakciókra vonatkozóan.

A metán szén-dioxiddal történő száraz reformálásában (CH₄ + CO₂ reakció) nyert eredményekből megállapíthatjuk, hogy a hőmérséklet emelésével 773 K-ről 1123 K-re a CH₄ konverziója több, mint háromszorosára, a H₂ képződési sebessége kb. négyszeresére nőtt, míg a CO/H₂ arány 1,4-ről (773 K) 1 körüli értékre csökkent. A C₂-szénhidrogének CO-hoz viszonyított aránya gyakorlatilag megegyezett az alacsonyabb hőmérséklet-tartományban mérttel.



6. ábra. A CH₄-konverzió (A), H₂-képződési sebesség [μmol/gs] (B) és a CO/H₂ arány (C) változása a reakció során 5% Ir/Al₂O₃-katalizátoron 773 K-en. A reaktánsok koncentrációja 15% volt mind a CH₄ + CO₂ (□), a CH₄ + H₂O (○) és a CH₄ + CO₂ + H₂O (●) reakciókban.



7. ábra. A CH₄-konverzió (A), H₂-képződési sebesség [$\mu\text{mol/g s}$] (B) és a CO/H₂ arány (C) változása a reakció során 5% Ir/Al₂O₃-katalizátoron 1123 K-en. A reaktánsok koncentrációja 15% volt mind a CH₄ + CO₂ (□), a CH₄ + H₂O (○) és a CH₄ + CO₂ + H₂O (●) reakciókban.

3.1.5. A CH₄ és a H₂O reakciójának vizsgálata

Mivel a metán reformálásának iparilag elfogadott és megvalósított módja a metán + víz reakció, Ir/Al₂O₃-katalizátoron 773 és 1123 K-en tanulmányoztuk ezt a folyamatot is. 773 K-en a CH₄ + H₂O reakcióban a CH₄ konverziója 34 % volt, ami állandó maradt a mérés során (180 perc) (6. ábra). A reakció főtermékei H₂ és CO₂ voltak, CO kis mennyiségben keletkezett. A CO/H₂ arányra csak 0,03-at, a CO₂/CO arányra pedig 6 körüli értéket mértünk.

Amikor a reakciót 1123 K-en hajtottuk végre, a metánkonverzió elérte a 97 %-ot, a CO/H₂ arányra pedig 0,15 értéket mértünk (7. ábra). A CO₂/CO arány 0,8 volt.

Egyik esetben sem észleltünk jelentősebb mennyiségű szénlerakódást. 1 óra 773 és 1123 K-es reakció után a C/Ir_s arányt 0,01 illetve 0,03 értékeknek mértük.

3.1.6. Szimultán reformálás szén-dioxiddal és vízgőzzel

A $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ reakcióban Ir/ Al_2O_3 -katalizátoron 773 K-en ugyanazok a termékek keletkeztek, mint a vízgőzzel végzett reformálási reakcióban (6. ábra). Ebben az esetben a CO/ H_2 arány 0,08 volt. A CH_4 konverziója 120 perc alatt 30 %-ról 20 %-ra csökkent. 1123 K-en a CH_4 -konverzió 90 % volt, ami 120 perc alatt nem változott. A CO/ H_2 arány 0,3 - 0,4 között változott (7. ábra).

3.2. A CO + H₂O reakció vizsgálata hordozós Ir-katalizátorokon

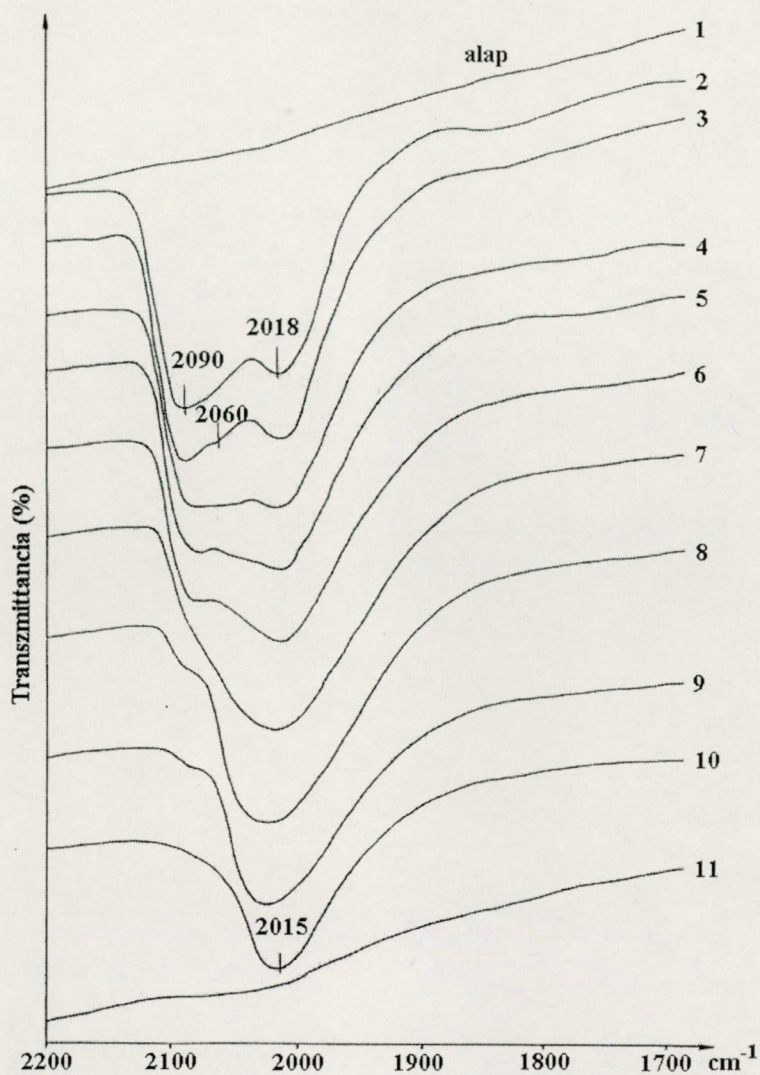
3.2.1. A CO adszorpciójának vizsgálata infravörös spektroszkópiával

A CO adszorpciója (10 Torr) redukált 5% Ir/Al₂O₃-on 298 K-en 3 sávot eredményezett: 2090 (HF), 2060 (MF), 2018 (LF) cm⁻¹-nél, és egy kis csúcsot 1840 cm⁻¹ körül (8. ábra). Szobahőmérsékletű szívatas nem okozott megfigyelhető változást, csak az 1840 cm⁻¹-nél megjelenő csúcs tűnt el a spektrumról. A minta hőmérsékletét ezután fokozatosan 773 K-re emeltük és rögzítettük az egyes hőmérsékleten bekövetkező spektrális változásokat (8. ábra). A hőmérséklet emelésével a 2090 és 2018 cm⁻¹-es csúcsok intenzitása 473 K felett csökkent, a 2060 cm⁻¹-es csúcs alacsonyabb hullámszámok felé tolódott el. 573 K felett 2015 cm⁻¹-nél észleltünk elnyelést. A sáv 723 K felett tűnt el teljesen a spektrumról.

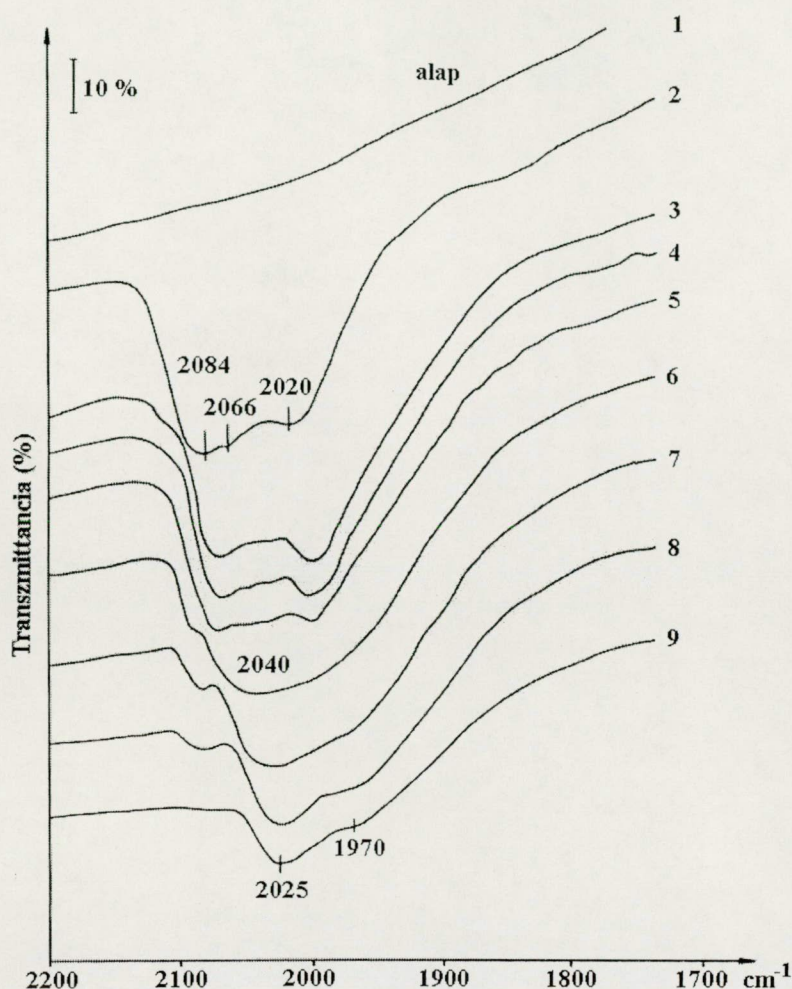
A CO adszorpciója Ir/TiO₂-, Ir/MgO- és Ir/SiO₂-on egy intenzív sávot adott 2060-2075 cm⁻¹ között. A szobahőmérsékletű szívatas csak elhanyagolható csökkenést okozott a CO abszorpciós sávjában. Jelentősebb intenzitáscsökkenés állt elő 523 K felett és a sáv helyzete alacsonyabb hullámszámok felé tolódott el. 673 K-en szívatas után pl. Ir/TiO₂-on 2025 cm⁻¹-nél észleltünk CO elnyelési sávot, amely csak 723-773 K felett tűnt el teljesen a spektrumról.

3.2.2. A CO és a H₂O kölcsönhatásának vizsgálata infravörös spektroszkópiával

Miután Ir/Al₂O₃-on szobahőmérsékleten CO-ot (10 Torr) adszorbeáltattunk, és szívatas után a katalizátorra vizet engedtünk (2 Torr szobahőmérsékleten), a 9. ábrán bemutatott spektrumokat rögzítettük. Látható, hogy az adszorbeált CO spektrumának szerkezete (vízgőz jelenlétében) ugyanaz maradt, csak a sávok helyzete tolódott el kissé. A hőmérséklet növelésével 473 K fölött egy széles sávot 2040 cm⁻¹ körül és egy vállat észleltünk 2092 cm⁻¹-nél. További fűtés hatására a 2040 cm⁻¹-es sáv intenzitása csökkent, megjelenési helye pedig még kisebb hullámszámok felé tolódott el. A spektrumon 623 K-en 2025 cm⁻¹-nél jelent meg elnyelés. Összehasonlítva a különböző hőmérsékleten adszorbeált CO vákuumban felvett spektrumát a víz jelenlétében felvettal megállapíthatjuk, hogy ugyanazon a hőmérsékleten az MF sáv intenzitása csökkent nagyobb mértékben.



8. ábra. 5% Ir/Al₂O₃ szobahőmérsékleten és különböző hőmérsékletű szívatást követően felvett IR spektruma 10 Torr CO 300 K-es 15 perces adszorpciója (2), valamint 298 K (3), 373 K (4), 423 K (5), 473 K (6), 533 K (7), 573 K (8), 623 K (9), 673 K (10) és 723 K-en (11) 15 perces szívatás esetén [129] (1: a katalizátor spektruma).

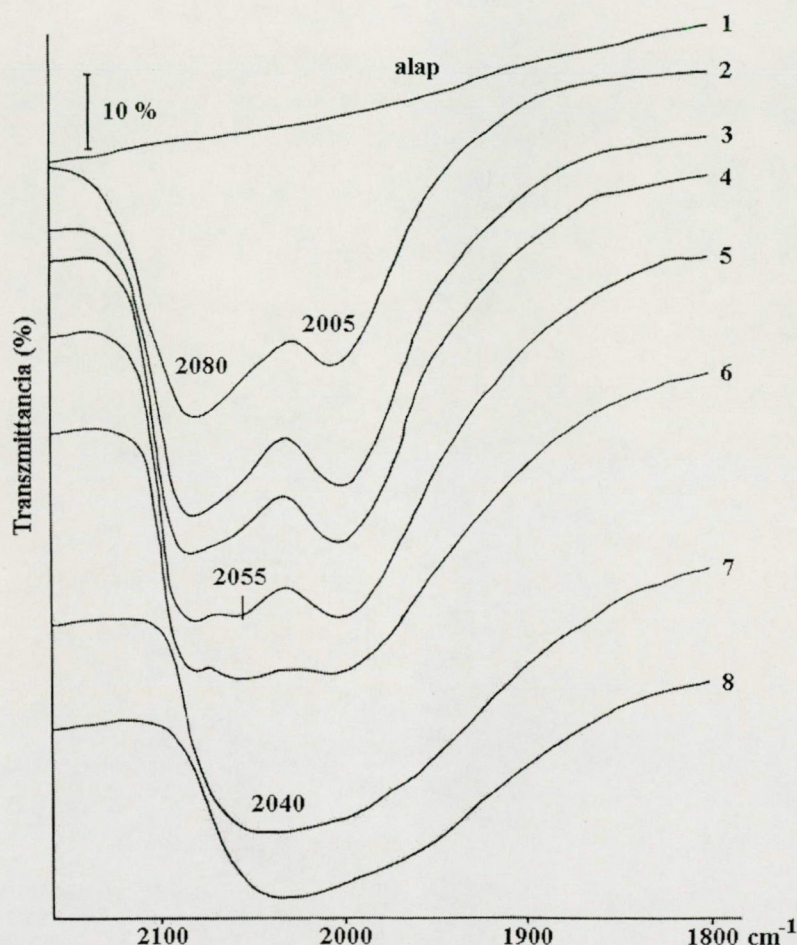


9. ábra. 5% Ir/Al₂O₃-on szobahőmérsékleten felvett IR spektrumok 10 Torr CO 300 K-es 15 perces preadszorpciója (2) és az azt követő 2 Torr különböző hőmérsékletű vízgőzadszorpció után. [129]. 5% Ir/Al₂O₃ alap (1), vízgőzadszorpció 300 K (3), 373 K (4), 423 K (5), 473 K (6), 523 K (7), 573 K (8), és 623 K-en (9).

A TiO₂-, MgO- és SiO₂-hordozós mintákon a CO adszorpciója után csak egy sáv volt mérhető (2060-2075 cm⁻¹). Víz jelenlétében a sáv intenzitásának csökkenése csak magas hőmérsékleten volt számottevő.

Mikor CO + H₂O keveréket adtunk az Ir/Al₂O₃-katalizátorra különböző hőmérsékleten, és a spektrumot szobahőmérsékleten vettük fel, a 9. ábrán bemutatott spektrumokhoz képest csak kis változást észleltünk a CO elnyelési sáv vizsgálata során. Eltérő viselkedést tapasztaltunk azonban, különösen magas hőmérsékleteken abban az esetben, amikor a CO (10 Torr) + H₂O (2 Torr) elegy ráadása után az

Ir/Al₂O₃-ot különböző hőmérsékletre fűtöttük és az IR spektrumot az adszorpció hőmérsékletén vettük fel (10. ábra). A CO és a H₂O szobahőmérsékletű adszorpciója után 2080 cm⁻¹ és 2005 cm⁻¹-nél jelentek meg elnyelési sávok. A hőmérséklet növelésével 2055 cm⁻¹-nél jelent meg elnyelés a spektrumon (423 K), melynek intenzitása nőtt. 473 K-en új sávokat mértünk 1590 cm⁻¹ és 1380 cm⁻¹-nél, amelyet az adszorbeált formiátion aszimmetrikus és szimmetrikus O-C-O vegyértékrezgéséhez rendeltünk [37]. 573 K-en a három abszorpciós sáv helyett egy nagyon széles sávot észleltünk 2040 cm⁻¹ körül.



10. ábra. 5% Ir/Al₂O₃ IR spektruma 10 Torr CO és 2 Torr H₂O elegy szobahőmérsékletű 15 perces adszorpciója és különböző hőmérsékletre felfűtés után (298 K (2), 373 K (3), 423 K (4), 473 K (5), 523 K (6), 573 K (7), és 623 K-en (8)). A spektrumokat az adszorpció hőmérsékletén vettük fel [129] (1: a katalizátor spektruma).

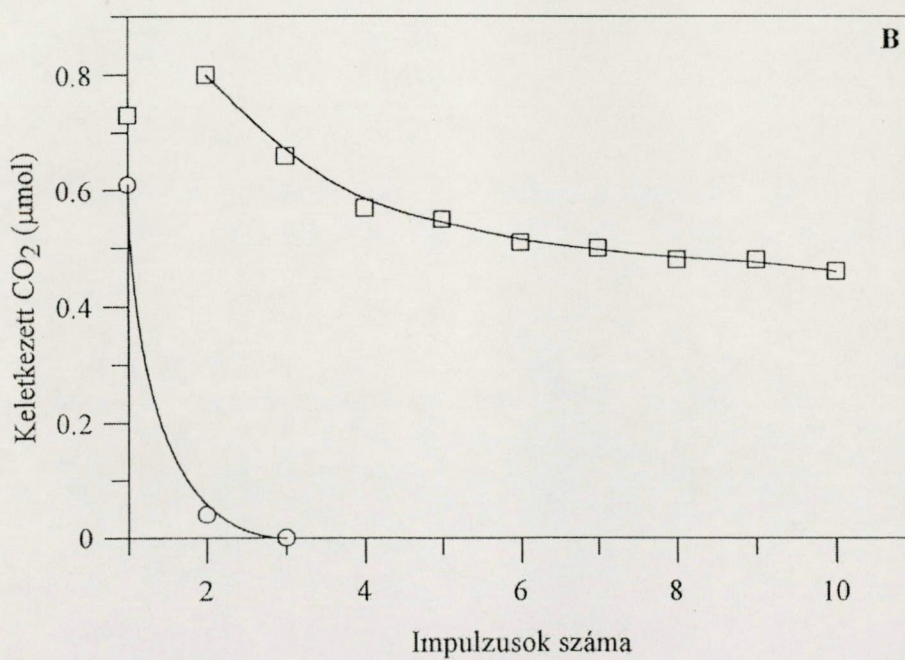
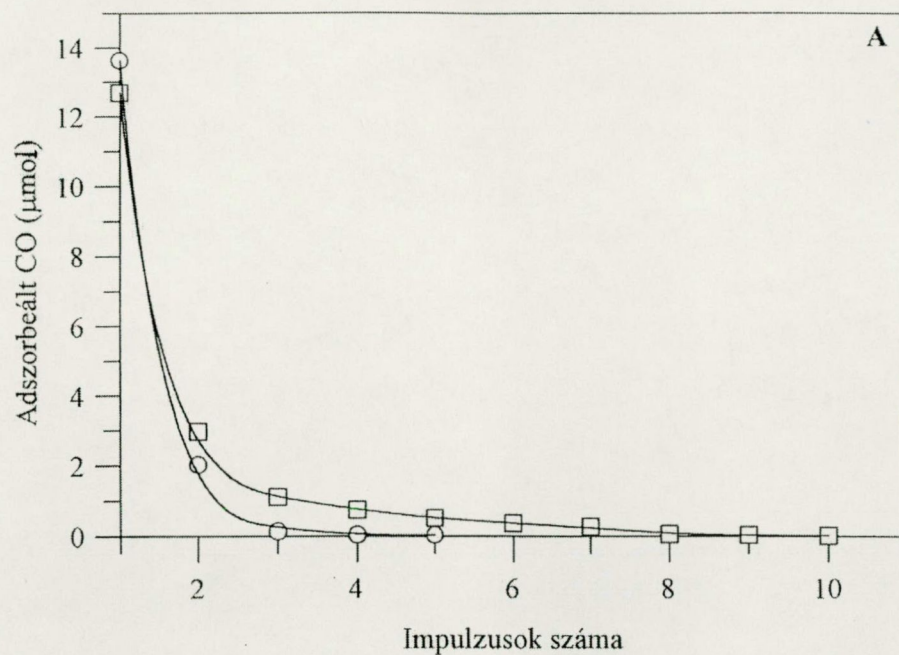
3.2.3. A CO adszorpciójának vizsgálata impulzusmódszerrel

A CO adszorpcióját impulzus technikával is vizsgáltuk (11. ábra). Egy impulzus 16,4 μmol CO-ot tartalmazott, amely a felületi Ir-atomok mennyiségével összemérhető. 298 K-en jelentős mennyiségű CO adszorbeálódott az összes Ir-mintán. A 3. táblázat tartalmazza a 298 K-en különböző Ir-minták által adszorbeált CO mennyiségeit. A hőmérséklet emelésével ez az érték csökkent, pl. 623 K-en az Ir/SiO₂-katalizátoron a CO/Ir_s arányt 0,57-nek mértük. 530 K fölött kis mennyiségű CO₂-képződést is kimutattunk a CO adszorpciója után (Ir/SiO₂ esetében pl. a CO impulzusnak kevesebb, mint 1%-a volt a mért CO₂ mennyisége).

623 K-en tanulmányoztuk a hordozó hatását a CO₂-képződésre. Eredményeink szerint ebben a folyamatban a hordozók hatékonysága az Ir-tartalmú mintákon TiO₂ > Al₂O₃ > SiO₂ > MgO sorrendben csökkent. Ir/TiO₂-on 10 CO-impulzus alatt 623 K-en 5,7 μmol CO₂, az Ir/SiO₂-on pedig csak 0,66 μmol CO₂ keletkezett (11. ábra). Nagy figyelmet fordítottunk eközben a vízmentes mérési körülményekre, hogy kiküszöböljük a CO + H₂O reakciót. A CO₂ tehát a CO disszociációja vagy diszproporcionálódása során keletkezhet, ekkor viszont megfelelő mennyiségű szénnek kell maradnia a felületen. Ahogy a Rh-nál [130], ebben az esetben sem volt lehetséges a folyamatban keletkezett felületi szén mennyiségének direkt meghatározása, mert a CO teljes deszorpciója az Ir-ról csak 800 K felett megy végbe, ilyen magas hőmérsékleten pedig a szén elveszti aktivitását.

3.2.4. A CO + H₂O reakció vizsgálata

A CO + H₂O reakció termékei 623 K-en szén-dioxid, hidrogén és metán voltak. Ir/TiO₂-on C₂- és C₃-szénhidrogének képződését is észleltük. A CO₂/H₂ arány minden esetben 1 körüli volt, mivel -amint az a termékeloszlásból is látszik- a szénhidrogének képződéséhez vezető reakciók az általunk használt kísérleti körülmények között a vízgázreakcióhoz képest jóval kisebb szerepet játszanak. Ir/TiO₂-on 623 K-en a kezdeti konverzió jóval meghaladta a 40%-ot, ezért ebben az esetben a többi paraméter állandó értéken tartása mellett a legmagasabb hőmérséklet 573 K volt. Ilyen körülmények között a legnagyobb konverzió értéknek 21 %-ot mértünk.



11. ábra. A CO adszorpciójának vizsgálata az impulzusszám függvényében Ir/SiO₂-(○) és Ir/TiO₂-(□) katalizátorokon 623 K-en. A: adszorbeált CO mennyisége az egyes impulzusokban, B: a CO-adszorpció során képződött CO₂ mennyisége.

3. táblázat. A CO + H₂O reakció néhány jellemző adata különböző hordozós Ir-katalizátoron, 623 K-en, a reaktáns gázelegy CO- és H₂O-tartalma 8 illetve 16% volt.

Minta	Diszp (%)	CO/Ir ^a	CO konv. (%)	Képződési sebesség						Aktiválási energia (kJ/mol)	
				(nmol/gs)			x 10 ³ (s ⁻¹) ^b				
				CO ₂	H ₂	CH ₄	CO ₂	H ₂	CH ₄ x 10 ³	CO ₂	H ₂
Ir/TiO ₂	22,7	0,77	36,2	1718 ^c	1658 ^c	32,9 ^c	29,1 ^c	28,1 ^c	560 ^c	44,8	42,5
Ir/Al ₂ O ₃	59,4	0,68	9,6	397	416	0,44	2,57	2,69	2,9	77,1	75,7
Ir/MgO	12	1,07	2,3	94,9	91,8	0,01	3,04	2,94	0,32	126,5	114,9
Ir/SiO ₂	35	0,86	2,5	99,6	95,8	0,02	1,09	1,05	0,22	118,6	86,3

diszp. = diszperzitás, konv. = konverzió

^a A 298 K-en adszorbeált CO mennyisége a felületi Ir-atomok számára vonatkoztatva

^b TOF: a sebesség értékeket a felületi fématomok számára vonatkoztattuk

^c extrapolált értékek

Fontos megjegyezni, hogy a MgO kivételével ilyen kísérleti körülmények között a hordozón nem játszódott le reakció. MgO-on 623 K-en 0,4%-os konverziót mértünk.

A reakció kezdetén a termékképződésben csökkenést észleltünk (12., 13. ábra). Ir/TiO₂-on pl. a H₂ és a CO₂ képződési sebessége 60-80 perc alatt 30%-kal csökkent, de ezután állandó maradt. A CO-konverzió Ir/TiO₂ > Ir/Al₂O₃ > Ir/SiO₂ > Ir/MgO sorrendben csökkent (3. táblázat). A reakció kinetikai paramétereit a katalizátorok állandó aktivitásának elérése után határoztuk meg.

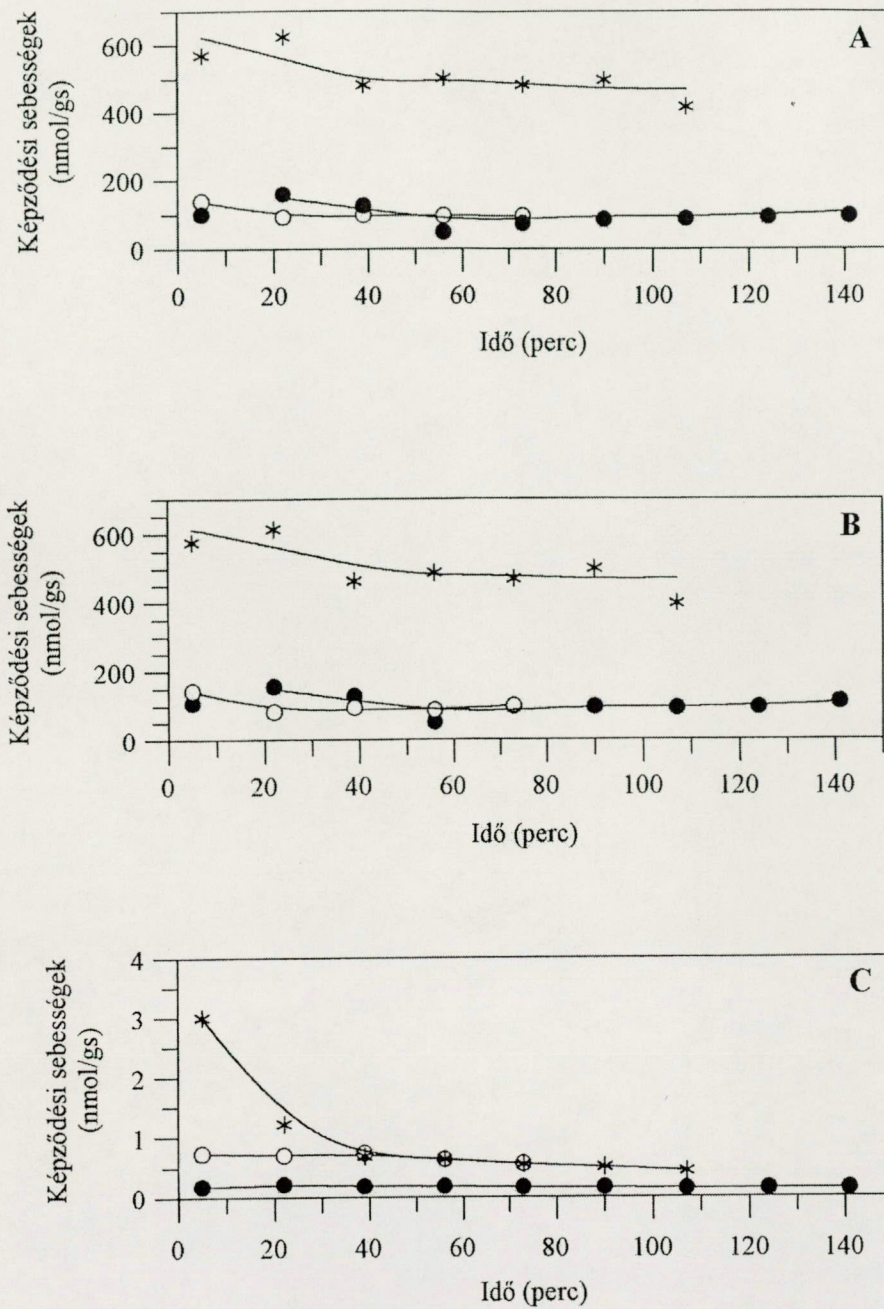
A felületi fématomok számára vonatkoztatva kiszámoltuk a fajlagos képződési sebességeket, hogy a hordozók hatékonyságát össze tudjuk hasonlítani. A legnagyobb aktivitást az Ir/TiO₂ mutatott, amelyet az Ir/MgO, Ir/Al₂O₃ és Ir/SiO₂ követett. Az Ir/TiO₂ aktivitása több mint egy nagyságrenddel nagyobb volt az Ir/SiO₂-mintán mérthez képest (3. táblázat).

Ir/TiO₂-on a CO + H₂O reakciót alacsonyabb hőmérséklet-tartományban (523-573 K) és ugyanolyan kontaktidőnél, valamint ugyanolyan hőmérséklet-tartományban de kisebb kontaktidőnél (0,5 g helyett a katalizátor mennyisége 0,1 g volt) tanulmányoztuk. Minden egyéb esetben a CO + H₂O reakció hőmérsékletfüggését 573-623 K között vizsgáltuk. A termékek képződési sebességeinek hőmérsékletfüggéséből az Arrhenius-összefüggés felhasználásával a látszólagos aktiválási energiákat határoztuk meg. Gyakorlatilag azonos értékeket kaptunk a CO₂- és H₂-képződésre. A legkisebb aktiválási energia értéket az Ir/TiO₂-on, a legnagyobbat pedig az Ir/MgO-on mértük (3. táblázat). A CH₄ képződési sebességének növekedése a hőmérséklet függvényében sokkal kifejezettebb volt, mint a H₂-é vagy a CO₂-é. A CH₄-képződésre vonatkozó aktiválási energiára Ir/TiO₂- és Ir/Al₂O₃-on 146 kJ/mol és 221 kJ/mol értékeket kaptunk.

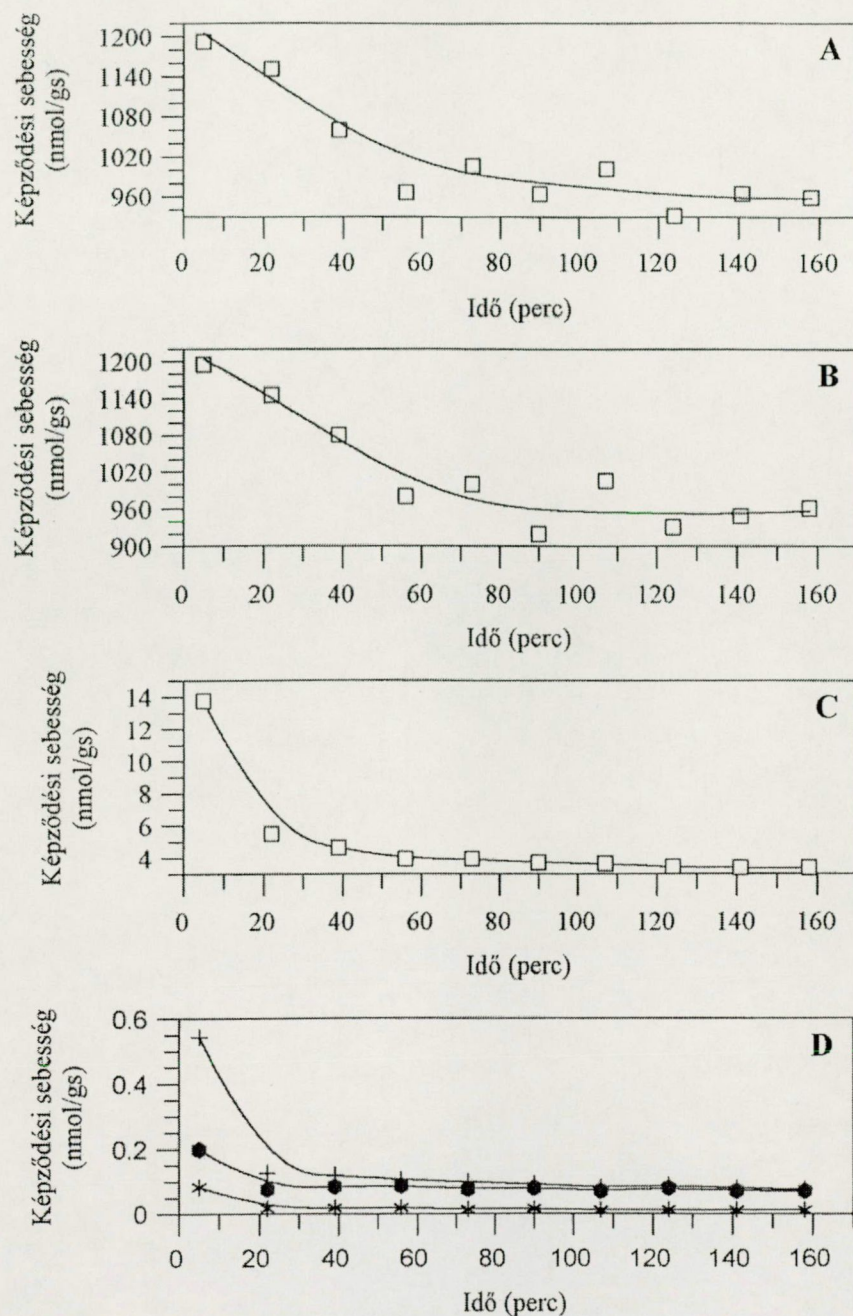
Ir/SiO₂- és Ir/TiO₂-katalizátorokon vizsgáltuk a reaktánsok koncentrációjának hatását a termékek képződési sebességére. Növelve a CO koncentrációját a CO₂- és a H₂-képződés csak keveset változott. Figyelemreméltó, hogy Ir/TiO₂-on a C₂- és C₃-szénhidrogének képződése növekedett, de a CH₄-képződés csökkent, a CO-koncentráció növelésével. Ebben az esetben a vízkoncentráció növelése a CO₂ és a H₂ képződését növelte, a szénhidrogénekét azonban csökkentette. A szén-monoxidra és vízre vonatkozó részrendeket a 4. táblázat foglalja össze.

4. táblázat. A CO és H₂O részrendje a CO + H₂O reakcióban Ir/TiO₂- (573 K) és Ir/SiO₂-katalizátoron (623 K).

Minta	CO részrendje						H ₂ O részrendje					
	H ₂	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃	H ₂	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃
Ir/TiO ₂	0,10	0,10	-0,33	1,33	0,10	1,62	0,23	0,20	-0,66	-1,75	-1,27	-0,87
Ir/SiO ₂	0,00	0,05	-	-	-	-	0,26	0,12	-	-	-	-



12. ábra. A termékek képződési sebességének változása a $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ reakcióban Al_2O_3 - (*), SiO_2 - (○), és MgO - (●) hordozós Ir-katalizátorokon 623 K-en. A: H_2 , B: CO_2 , C: CH_4 képződési sebessége.



13. ábra. A termékek képződési sebességének változása a $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ reakcióban Ir/TiO₂-katalizátoron 573 K-en. A: H₂, B: CO₂, C: CH₄, D: C₂H₆ (+), C₂H₄ (●), C₃-szénhidrogének (*) képződési sebessége.

3.3. A $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ reakció vizsgálata hordozós alkálifém-molibdát katalizátorokon

3.3.1. A katalizátorok jellemzése

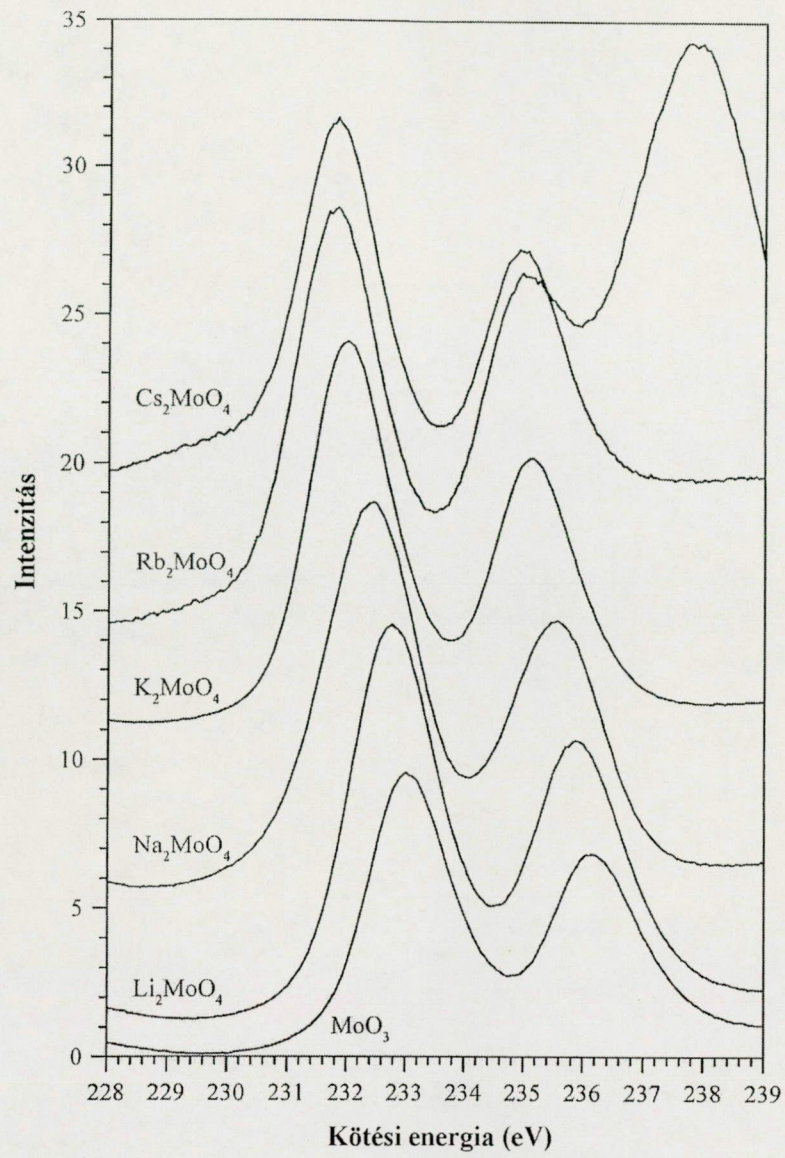
3.3.1.1. XPS spektrumok

A minták fotoelektron spektrumai a Mo jellemző 3d pálya kötési energiáit mutatták. A különböző alkálifém-molibdátok XPS spektrumait értékelve a legnagyobb Mo 3d_{5/2} pálya kötési energiát a MoO₃ esetében mértünk, ez az érték a Li₂MoO₄-tól a Rb₂MoO₄- illetve a Cs₂MoO₄-ig alacsonyabb energiák felé tolódott el (14. ábra, 5. táblázat). A Rb₂MoO₄ esetében 238,5 eV-nál megjelenő sáv a Rb 3p_{3/2} pályájához rendelhető.

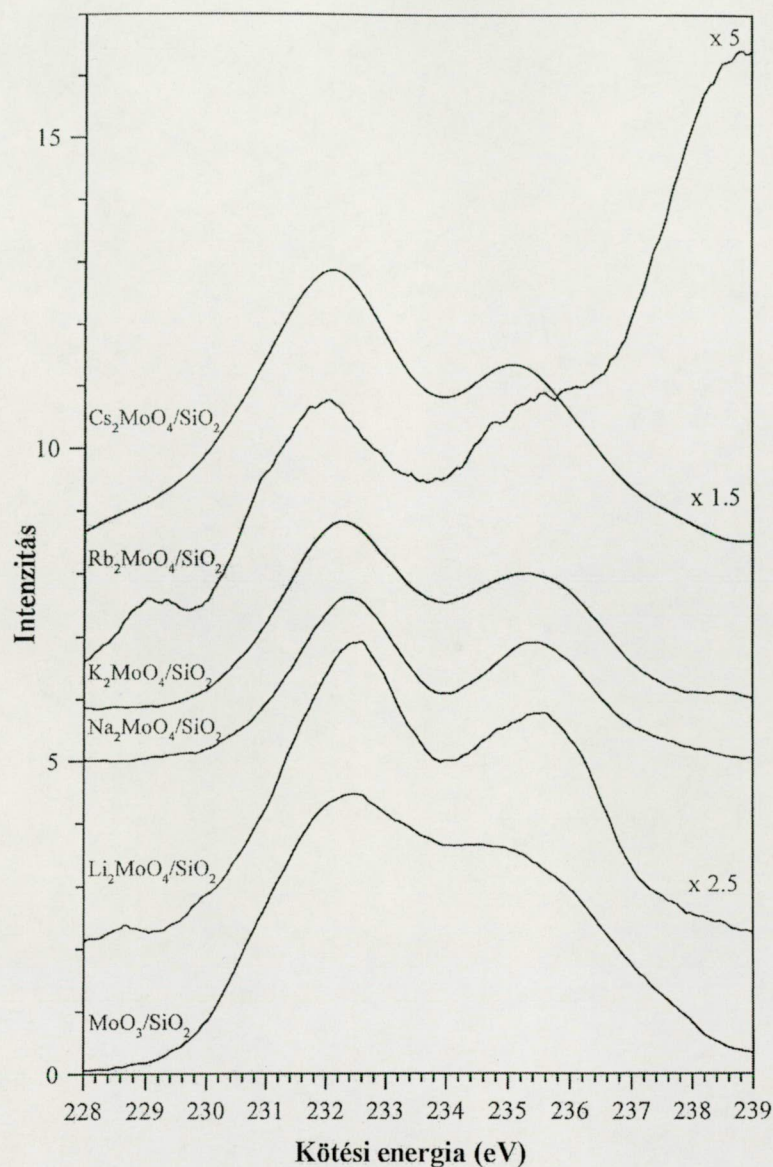
5. táblázat. Hordozós és hordozómentes alkálifém-molibdátok néhány jellemző XPS adata [131].

Minta	Hordozó nélküli minták kötési energiái (eV)			SiO ₂ -hordozós minták kötési energiái (eV)			
	Mo ⁶⁺		O ²⁻	Mo ⁶⁺		O ²⁻	Mo 3d/ Si 2p
	3d _{5/2}	3d _{3/2}	1s	3d _{5/2}	3d _{3/2}	1s	
MoO ₃	233,0	236,1	530,8	232,4	234,8	533,1	0,0078
Li ₂ MoO ₄	232,7	235,9	530,6	232,4	235,5	532,9	0,0035
Na ₂ MoO ₄	232,4	235,6	530,3	232,4	235,6	532,8	0,0036
K ₂ MoO ₄ (II)	232,0	235,1	530	232,4	235,2	532,8	0,0054
Rb ₂ MoO ₄	231,8	235,0	530	232,0	235,2	532,9	0,0026
Cs ₂ MoO ₄	231,8	234,9	530	232,0	235,1	532,9	0,0091

A Mo 3d_{5/2} pálya kötési energiája közel azonos volt a SiO₂-hordozós alkálifém-molibdát katalizátorokban (232,4-232,0 eV, 15. ábra). A Rb₂MoO₄/SiO₂ esetében 229 eV-nál egy kisebb csúcsot észleltünk, amely a Rb 3p_{3/2} pályájának Al K_{α3,4} sugárzás által előidézett szatellit csúcsa (15. ábra).



14. ábra. MoO_3 és különböző alkálifém-molibdátok XP spektruma [131].



15. ábra. SiO₂-hordozós MoO₃ és különböző alkálifém-molibdátok XP spektruma [131].

Összehasonlítva a különböző hordozós K₂MoO₄-katalizátorok XPS spektrumait, a következő megállapításokat tehetjük. A SiO₂-hordozós K₂MoO₄ esetében a Mo 3d_{5/2} pálya kötési energiája valamivel nagyobb volt (232,3-232,4 eV), mint a hordozómentes mintában, de a félértékszélességek megegyeztek. Hasonló értékeket kaptunk a TiO₂- és ZSM-5-hordozós K₂MoO₄ esetében is (6. táblázat).

Érdekes, hogy a K 2p pálya kötési energiájában jelentős eltérést tapasztaltunk: a K_2MoO_4 -ra 292,5 eV, a hordozós mintákra pedig 293,4-292,8 eV értékeket mértünk.

6. táblázat. Hordozós MoO_3 - és K_2MoO_4 -katalizátorok néhány jellemző XPS adata [132].

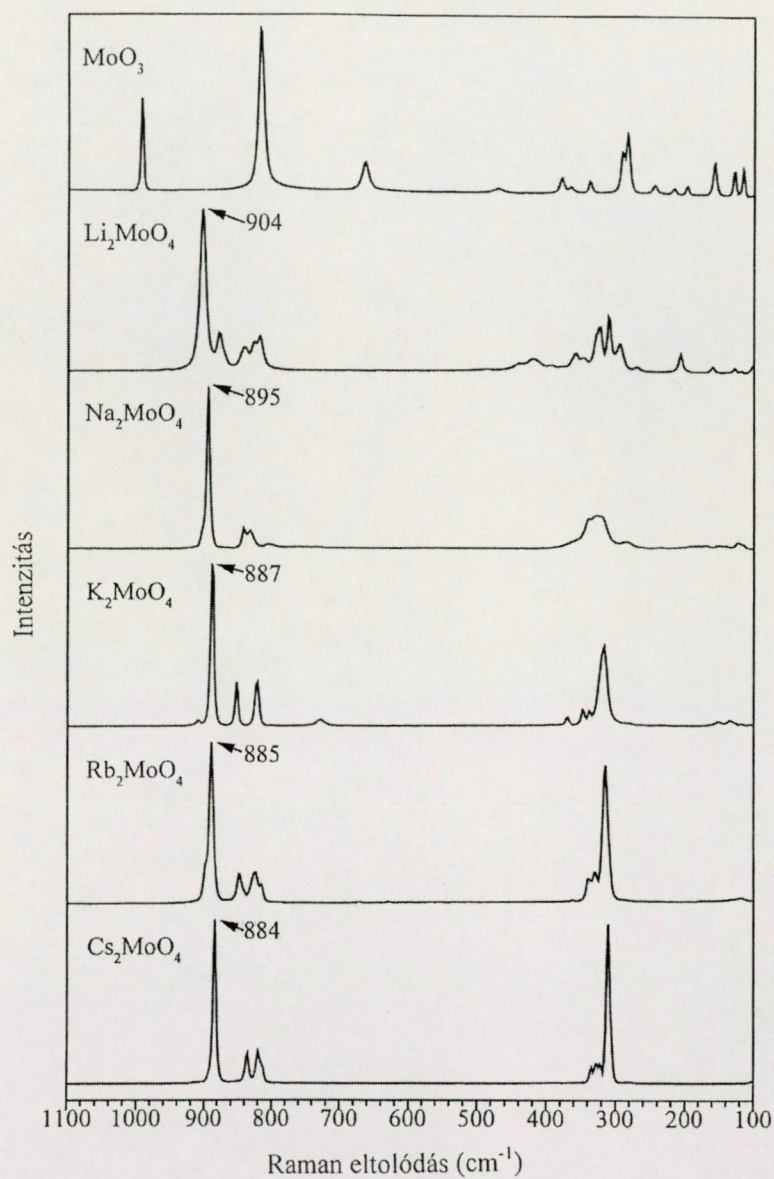
Minta	Kötési energia (eV)			Terület arány ^a
	Mo 3d _{5/2}	Mo 3d _{3/2}	K 2p _{3/2}	
MoO_3	233,0	236,2		
K_2MoO_4	232,0	235,2	292,5	
$\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$	232,1	235,3		2,01
$\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$	232,3	235,3	293,0	0,76
$\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$ (II)	232,4	235,4	293,4	1
$\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$	232,8	235,8	293,3	5,34
$\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{TiO}_2$	232,3	235,5	292,8	9,9
$\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{ZSM-5}$	232,4	235,4	293,2	6,0
$\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{MgO}$	232,6	235,7	293,1	1,69

^a Mo 3d sávok területének arányai a $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$ (II) Mo 3d sávjának területét egységnyinek véve.

Az XPS technika detektálási mélysége 2-4 nm-nél kisebb, ezért az XPS-sel meghatározott atomarányok (5. és 6. táblázat) a felületről, illetve a minta felületének néhány felső rétegeről adnak információt. Ezért a csúcsterületek aránya az egyes csúcsok érzékenységi faktorát figyelembe véve jellemzi a felületen lévő atomarányokat. A SiO_2 -hordozós mintákon meghatároztuk a Mo/Si arányt. Az így számított eredmények szerint a $\text{Cs}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$ -on a legnagyobb a felületi Mo-atomok mennyisége és $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2 > \text{K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2(\text{II}) > \text{Na}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2 \geq \text{Li}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2 > \text{Rb}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$ sorrendben csökken (5. táblázat). $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ -on a felületi Mo-atomok száma háromszorosa a $\text{Rb}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$ -on mért értékhez képest. A különböző hordozóra felvitt K_2MoO_4 esetében a $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2(\text{II})$ -on mért Mo 3d csúcs területét egységnyinek véve határoztuk meg a különböző mintákban a felületi Mo-atomok egymáshoz viszonyított arányát (6. táblázat).

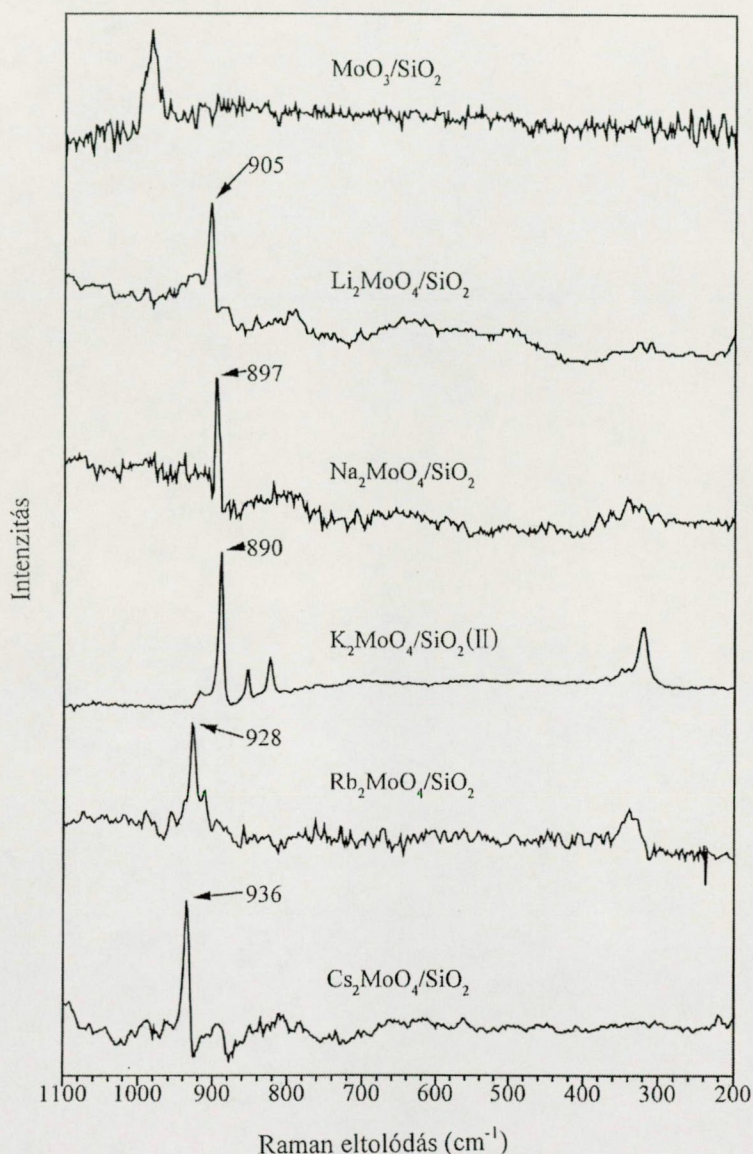
3.3.1.2. Raman spektrumok

Összehasonlítva a különböző kristályos alkálifém-molibdátok Raman spektrumát (16. ábra) a Mo-O kötéshez rendelhető Raman frekvenciák folytonos csökkenését tapasztaltuk a Li_2MoO_4 -tól (904 cm^{-1}) a Cs_2MoO_4 -ig (884 cm^{-1}).



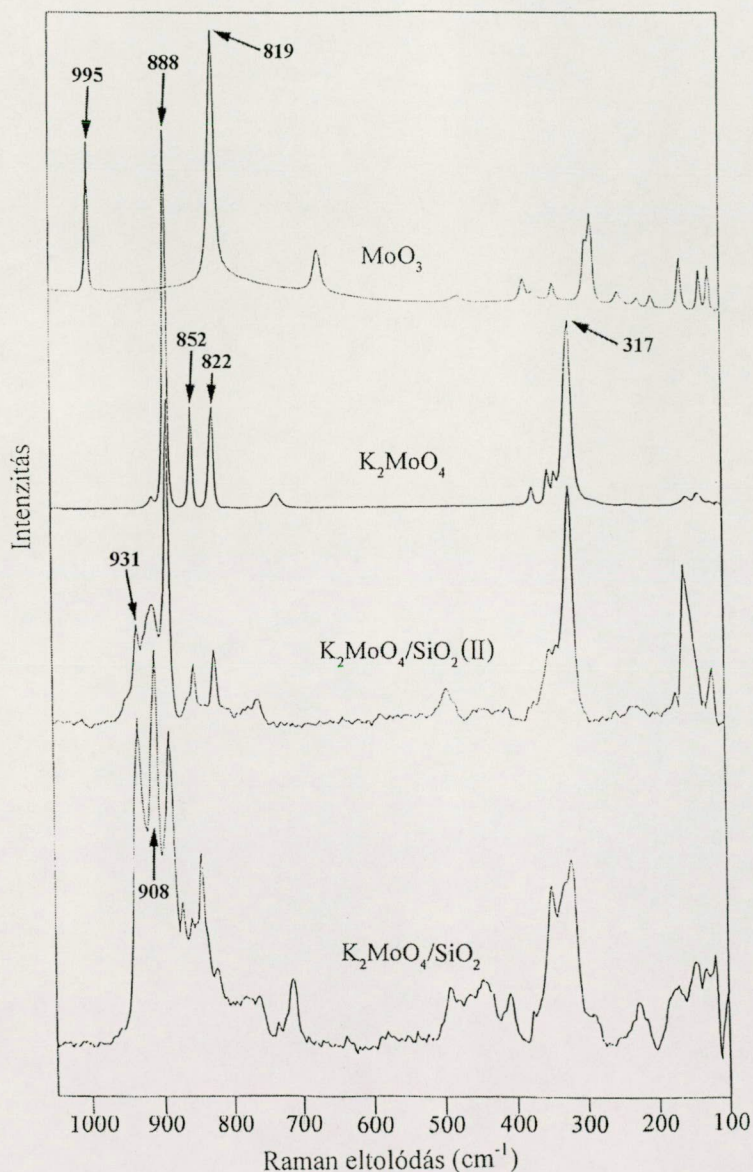
16. ábra. MoO_3 és különböző alkálifém-molibdátok Lézer Raman spektruma [131].

Amikor a Li_2MoO_4 -ot és a Na_2MoO_4 -ot SiO_2 -hordozóra vittük fel, a felvett Raman spektrum megegyezett a hordozó nélküli mintákéval (17. ábra). Rb- és Cs-molibdátok esetében a hordozós minták Raman spektrumán új eltolódások jelentek meg $928\text{-}936\text{ cm}^{-1}$ -nél, illetve az első minta esetében $908\text{-}912\text{ cm}^{-1}$ -nél (17. ábra).



17. ábra. SiO_2 -hordozós MoO_3 és különböző alkálifém-molibdátok Lézer Raman spektruma [131].

A 18. ábra mutatja be a hordozós és hordozó nélküli K_2MoO_4 -minták Raman spektrumait. Az összehasonlítás céljából a MoO_3 Raman spektrumát is feltüntettem. A SiO_2 -hordozós K_2MoO_4 -on új gyenge sávok jelentek meg 931 és 908 cm^{-1} -nél, amelyeket a hordozómentes K_2MoO_4 spektrumán nem észleltünk (18. ábra). A $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2(\text{II})$ -mintán (amelynél a pH értékét 11-re visszaállítottuk az impregnálás után) ezeknek a sávoknak az intenzitása sokkal kisebb volt.



18. ábra. MoO_3 , K_2MoO_4 , $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2(\text{II})$ és $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$ katalizátorok Lézer Raman spektrumai [132].

A 931 és 908 cm^{-1} -es csúcsok megjelenése egy új forma képződésével magyarázható a SiO_2 felületén, amely valószínűleg $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, mivel a dimolibdátoknak 930, 908, 873 és 860 cm^{-1} -nél vannak jellemző Raman frekvenciái [133]. A többi hordozós K_2MoO_4 -katalizátor Raman spektrumai nem értékelhetők a minta nagy fluoreszcenciája (Al_2O_3 , ZSM-5), vagy a nagyon gyenge mért jelek miatt (TiO_2 , MgO).

3.3.1.3. BET felület

A SiO_2 -hordozós alkálifém-molibdát katalizátorokon mért BET felület értékeket az alábbi táblázatban foglaltam össze.

7. táblázat. SiO_2 -hordozós alkálifém-molibdát katalizátorok BET felülete

Minta	BET felület (m^2/g)
$\text{Li}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$	111
$\text{Na}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$	69
$\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$	76
$\text{Rb}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$	120
$\text{Cs}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$	110

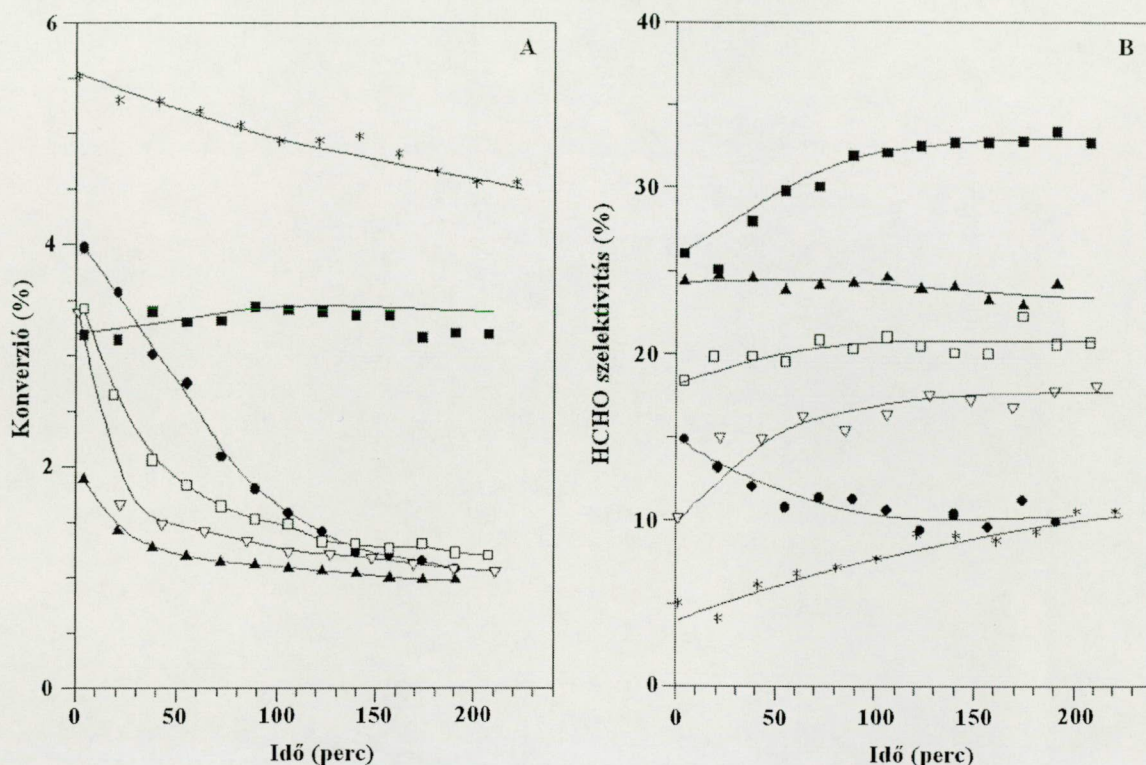
Az eredmények a korábbi megfigyelésekkel összhangban vannak [110, 123].

3.3.2. A $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ reakció vizsgálata SiO_2 -hordozós alkálifém-molibdátokon

A reakciót SiO_2 -hordozós különböző alkálifém-molibdát katalizátorokon vizsgáltuk 923 K-en, 90% CH_4 -10% O_2 összetételű reaktáns gázelegyet alkalmaztunk. A katalizátorok viselkedését a $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ -mintán kapott eredményekkel hasonlítottuk össze. A reakció fő termékei minden esetben formaldehid, etán, szén-monoxid, szén-dioxid és víz voltak. Metanolt és etilént csak nyomokban tudtunk mérni.

A metán kezdeti konverziója a $\text{Rb}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2 > \text{Cs}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2 > \text{K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2(\text{II}) = \text{Na}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2 > \text{MoO}_3/\text{SiO}_2 > \text{Li}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$ sorrendben csökkent (19. ábra). A reakció első órájában 923 K-en a konverzió és a termékek

képződési sebességének jelentős csökkenését tapasztaltuk a $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ kivételével, ahol a konverzió nem változott a reakció során. A $\text{Cs}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$ -on pl. a 4%-os kezdeti metánkonverzió 180 perc reakció után 1,08%-ra csökkent.



19. ábra. A metán konverziója (A) és a formaldehid szelektivitása (B) a metán oxidációjában SiO_2 -hordozós MoO_3 - (■), Li_2MoO_4 - (▲), Na_2MoO_4 - (▽), K_2MoO_4 (II)- (□), Rb_2MoO_4 - (*), és Cs_2MoO_4 - (●) katalizátorokon 923 K-en.

A reakció néhány jellemző adatát a 8. táblázat tartalmazza. A katalizátor állandó aktivitásának elérése után a metán konverziójára a különböző alkálifém-molibdát tartalmú mintákon 1,0-4,6 % közötti értékeket mértünk, amely $\text{Rb}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2 > \text{MoO}_3/\text{SiO}_2 > \text{K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2(\text{II}) > \text{Cs}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2 = \text{Na}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2 = \text{Li}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$ sorrendben csökkent. Az oxigén konverziója a metánátalakulás mértékével megegyezően változott, az állandó aktivitású szakaszban 923 K-en a

legnagyobb értéket a $\text{Rb}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$ esetében mértünk (65,6%), legkisebb értéket pedig a $\text{Li}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$ -katalizátoron (12,6%).

8. táblázat. A $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ (9:1) reakció néhány jellemző adata 923 K-en SiO_2 -hordozós alkálifém-molibdát katalizátorokon.

Minta	CH_4 konv. (%)	Képződési sebesség (nmol/gs)				Termékek szelektivitása (%)			
		CH_2O	CO	CO_2	C_2	CH_2O	CO	CO_2	C_2
$\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$	3,2	423,6	405,4	397,8	27,2	33,4	31,4	30,7	4,3
$\text{Li}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$	1,0	92,8	198,7	67,8	11,8	24,3	51,8	17,7	6,3
$\text{Na}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$	1,1	87,7	226,5	161,7	6,9	17,9	46,2	33,0	2,8
$\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2(\text{II})$	1,2	86	216	96	8,8	20,7	51,6	23,3	4,3
$\text{Rb}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$	4,6	213,2	667	963	83,3	10,6	33,2	47,9	8,3
$\text{Cs}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$	1,1	41,6	284,3	161,2	18,2	9,9	42,8	38,5	8,7

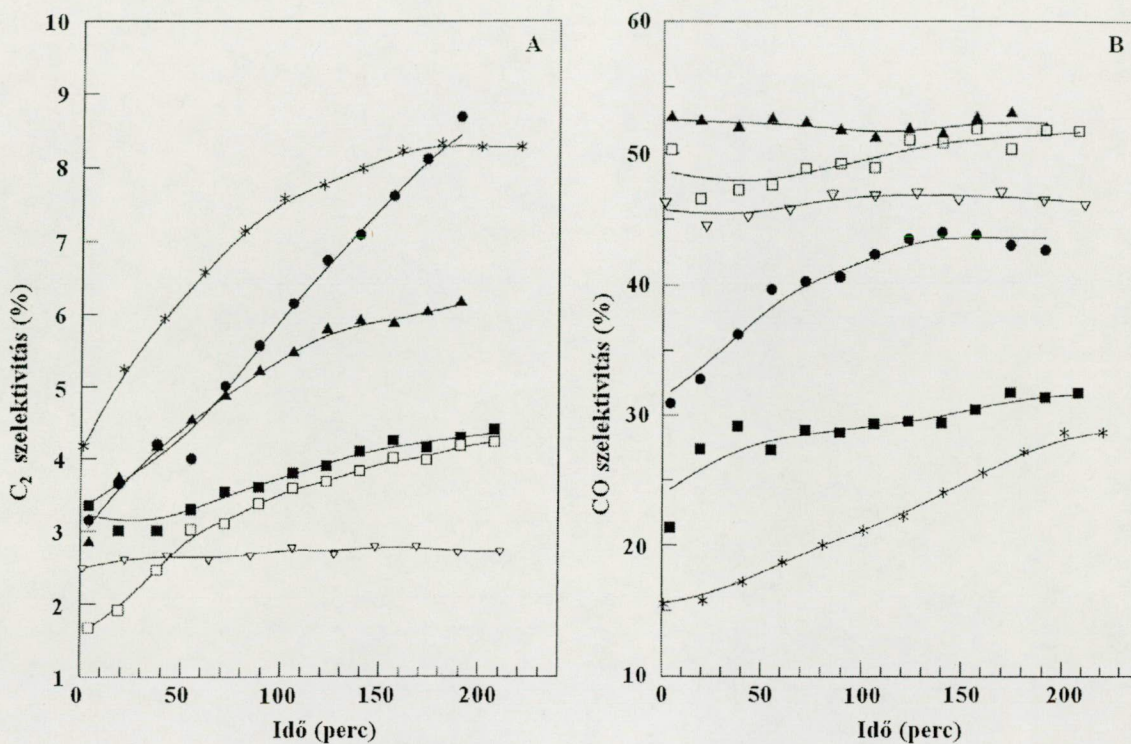
923 K-en a legnagyobb formaldehid-szelektivitást a $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ (33,4%) és a $\text{Li}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$ (24,3%) katalizátorokon, legkisebb értéket pedig a $\text{Cs}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$ -mintán (9,9%) mértünk, bár ebben az esetben volt a legkisebb a metán konverziója is. Ezek az eredmények azt sugallják, hogy az alkálifém-molibdát-tartalmú katalizátorok esetében nincs direkt összefüggés a formaldehid szelektivitása és a metán konverziója között.

A reakcióban jelentős mennyiségű etán keletkezett, a szelektivitás 2,8-8,7 % közötti érték volt a különböző minták esetében (8. táblázat).

Legnagyobb CO-szelektivitást a $\text{Li}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$ - (51,8 %), és a $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2(\text{II})$ -katalizátorokon (51,6 %) mértünk, ezekben az esetekben a CO volt a főtermék (20. ábra).

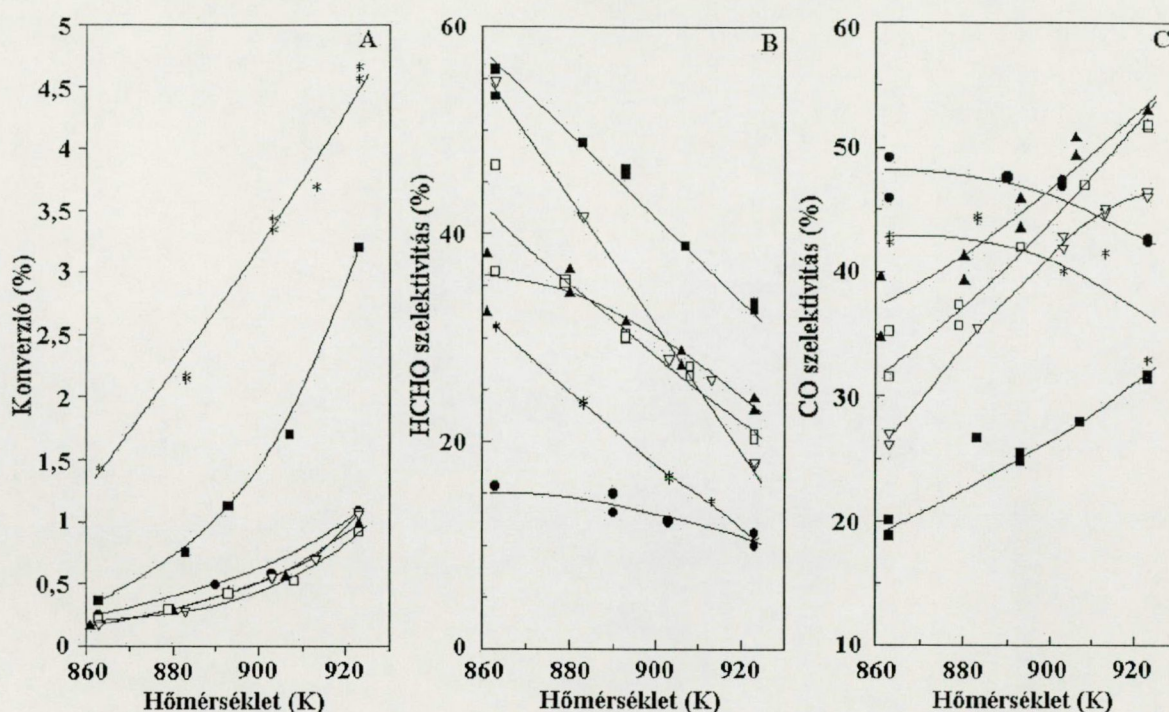
A reakció hőmérsékletfüggését 863-923 K tartományban vizsgáltuk (21. ábra). A metánkonverzió 4,6% és 0,1 % között változott. A formaldehid szelektivitása az összes minta esetében nőtt a hőmérséklet csökkenésével. 863 K-en ez az érték pl. 55% körül volt $\text{Na}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$ és $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ esetében, bár a metán konverziója csak 0,3

illetve 0,4%-ot ért el. A C_2 -szénhidrogének szelektivitása ezzel ellentétben minden esetben a hőmérséklet növelésével nőtt. A CO és CO_2 szelektivitása nőtt vagy nem változott a hőmérséklet növelésével a Rb_2MoO_4/SiO_2 és a Cs_2MoO_4/SiO_2 kivételével, ahol a CO szelektivitása kismértékben csökkent.



20. ábra. A C_2 -szénhidrogének (A) és a CO szelektivitása (B) a metán oxidációjában SiO_2 -hordozós MoO_3 - (■), Li_2MoO_4 - (▲), Na_2MoO_4 - (▼), K_2MoO_4 (□), Rb_2MoO_4 - (*), és Cs_2MoO_4 - (●) katalizátorokon 923 K-en.

Meg kell említeni, hogy a tiszta SiO_2 -hordozó hatásának vizsgálatakor az előzőekben alkalmazott kísérleti körülmények között 923 K-en a metán konverziója 0,25 % alatt volt.

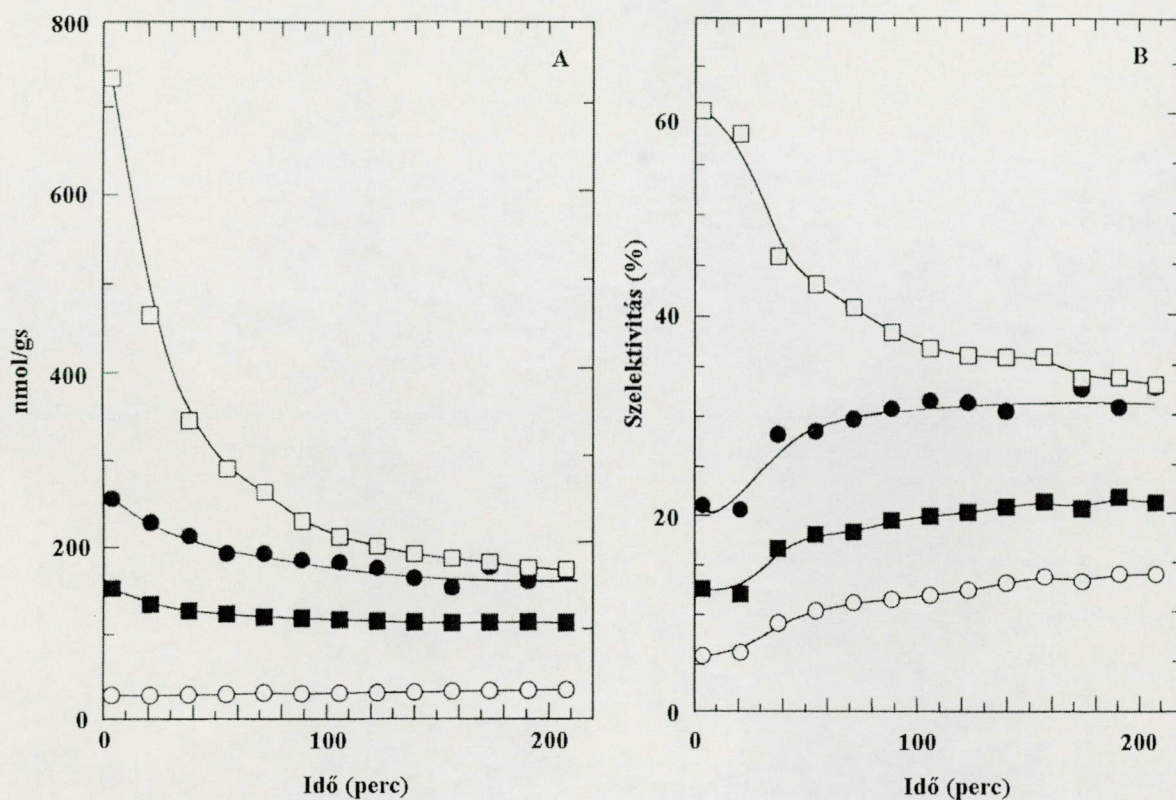


21. ábra. A hőmérséklet hatása a CH_4 -konverzióra (A), a HCHO (B) és CO (C) szelektivitására a $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ reakcióban SiO_2 -hordozós MoO_3 - (■), Li_2MoO_4 - (▲), Na_2MoO_4 - (▽), K_2MoO_4 (II)- (□), Rb_2MoO_4 - (*), és Cs_2MoO_4 - (●) katalizátorokon 923 K-en ($\text{CH}_4/\text{O}_2 = 9$).

3.3.3. A $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ reakció vizsgálata különböző hordozós K_2MoO_4 -katalizátorokon

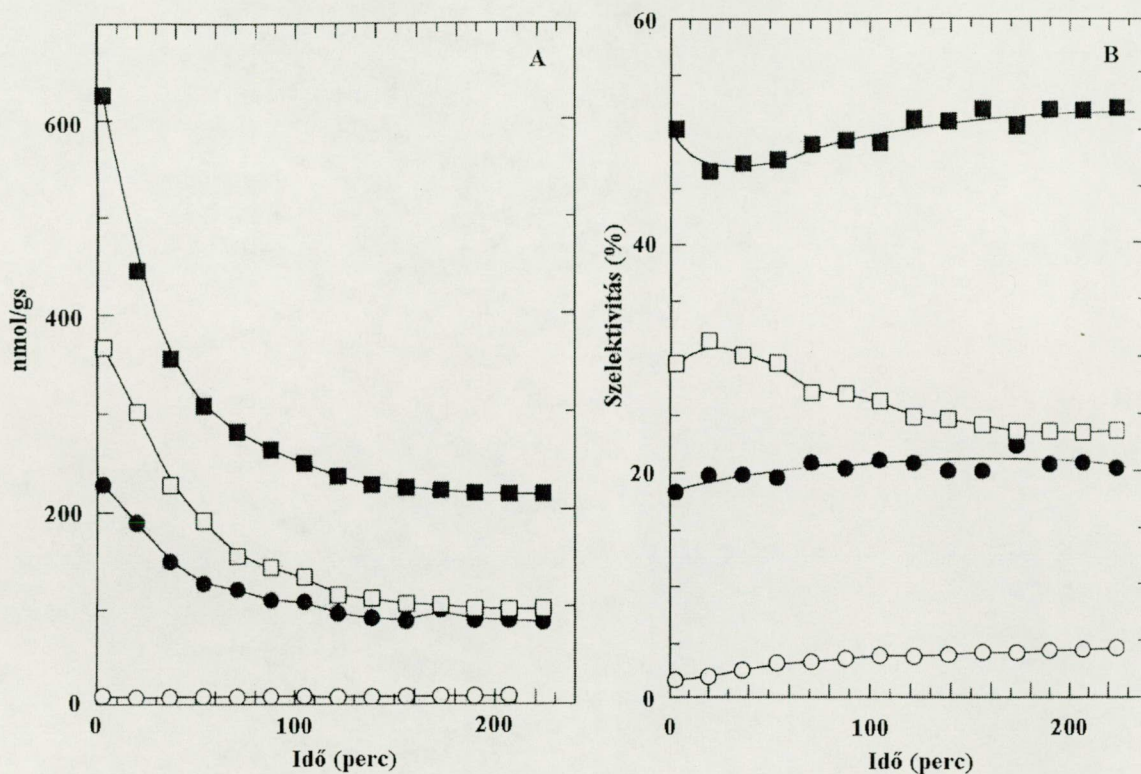
A reakciót ebben az esetben is 923 K-en vizsgáltuk, a reaktáns gázelegy 90% metánt és 10% oxigént tartalmazott. A 22. és 23. ábra a kétféle előállítású $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$ -mintán kapott termékek képződési sebességét és szelektivitását mutatja be. 923 K-en a termékek képződési sebességében mindkét esetben jelentős csökkenés következett be az előkezelési szakaszban. $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$ -on (impregnálás után a pH csökkenését nem kompenzáltuk) pl. a kezdeti metánkonverzió 3,5 %-ról 1,3%-ra csökkent. A katalizátor aktivitása 773 K-es, és 823 K-es újraoxidáció után sem érte el az eredeti értéket, még vízgőz jelenlétében sem. A $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$ (II)-mintán a teljes oxidáció főterméke CO volt; a HCHO szelektivitására pedig 20 %-ot mértünk. $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$ -on a $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ reakcióban CO_2 volt a főtermék. Ebben az esetben a

HCHO képződési sebessége kétszerese volt az előző mintán mérthez képest. A HCHO szelektivitása is nagyobb volt, 30 % körüli értéket mértünk.



22. ábra. A HCHO (●), CO (■), CO₂ (□), és C₂H₆ (○) képződési sebessége (A) és szelektivitása (B) a CH₄ oxidációjában K₂MoO₄/SiO₂-katalizátoron 923 K-en.

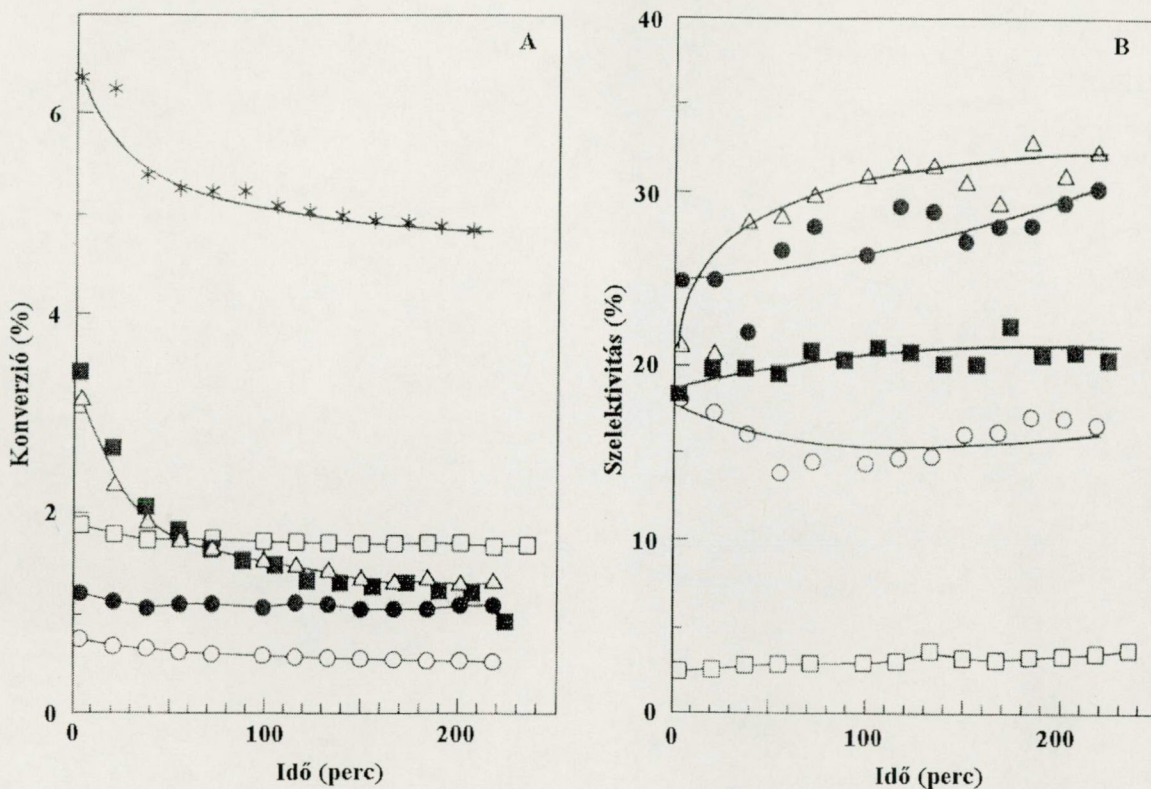
A katalizátor aktivitásának csökkenését tapasztaltuk a többi hordozós K₂MoO₄-katalizátor esetében is (24. ábra). A HCHO szelektivitása a SiO₂- és a ZSM-5-hordozós mintákon volt a legnagyobb, az Al₂O₃-hordozós katalizátoron formaldehid csak nyomokban keletkezett. K₂MoO₄/MgO-on nem észleltünk formaldehidképződést, ebben az esetben a metán teljes oxidációja volt a meghatározó folyamat. A 9. táblázat a reakció néhány jellemző adatát mutatja.



23. ábra. A HCHO (●), CO (■), CO₂ (□), és C₂H₆ (○) képződési sebessége (A) és szelektivitása (B) a CH₄ oxidációjában K₂MoO₄/SiO₂(II)-katalizátoron 923 K-en.

9. táblázat. A CH₄ + O₂ (CH₄/O₂= 9) reakció néhány jellemző adata 923 K-en hordozós K₂MoO₄-katalizátorokon.

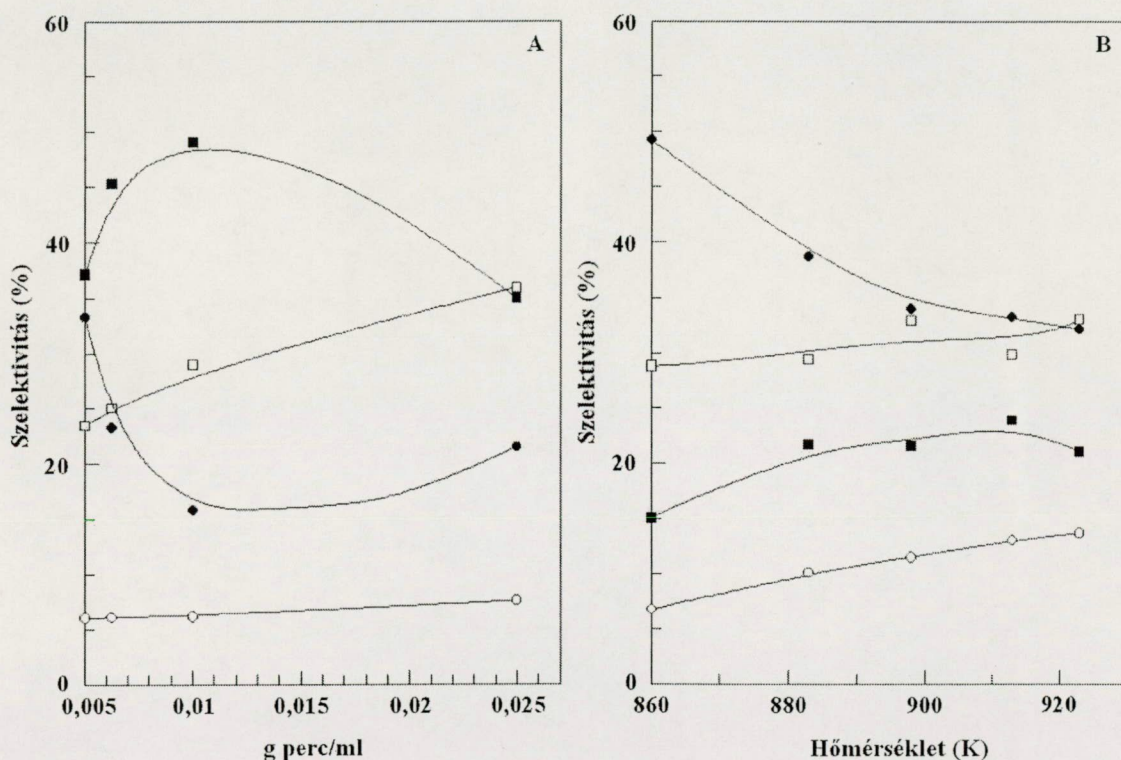
Minta	CH ₄ konv. (%)	Képződési sebesség (nmol/gs)				Termékképződés szelektivitása (%)			
		CH ₂ O	CO	CO ₂	C ₂	CH ₂ O	CO	CO ₂	C ₂
K ₂ MoO ₄ /SiO ₂ (II)	1,2	86	216	96	8,8	20,7	51,6	23,3	4,3
K ₂ MoO ₄ /SiO ₂	1,3	163,5	107	168	35,0	32,1	21,0	32,9	13,7
K ₂ MoO ₄ /Al ₂ O ₃	1,67	26	434	208	16,4	3,7	61,3	29,8	4,6
K ₂ MoO ₄ /TiO ₂	0,53	36,8	41	123	7,8	16,9	18,8	56,6	7,3
K ₂ MoO ₄ /ZSM-5	1,07	135	188	113	5,7	30,1	42,0	25,2	1,2
K ₂ MoO ₄ /MgO	4,84	-	430	1926	11,0	-	18,0	81,0	0,93



24. ábra. A CH₄ konverziója (A) és a HCHO szelektivitása (B) a CH₄ oxidációjában 923 K-en, SiO₂(II)- (■), SiO₂- (Δ), Al₂O₃- (□), ZSM-5- (●), TiO₂- (○), és MgO- (*) hordozós K₂MoO₄-katalizátorokon.

K₂MoO₄/SiO₂-mintán tanulmányoztuk a kísérleti körülmények hatását a termékeloszlásra, a paraméterek változtatása előtt a katalizátort minden esetben 923 K-en állandó aktivitás eléréséig kezeltük a reaktáns gázeleggyel. A kontaktidő növelésével a metán konverziója és a termékek képződési sebességei lineárisan nőttek. A CO₂ szelektivitása szintén lineárisan nőtt a kontaktidő növelésével, a CO és a HCHO szelektivitását ábrázoló görbéken azonban maximum illetve minimum jelent meg (25. ábra).

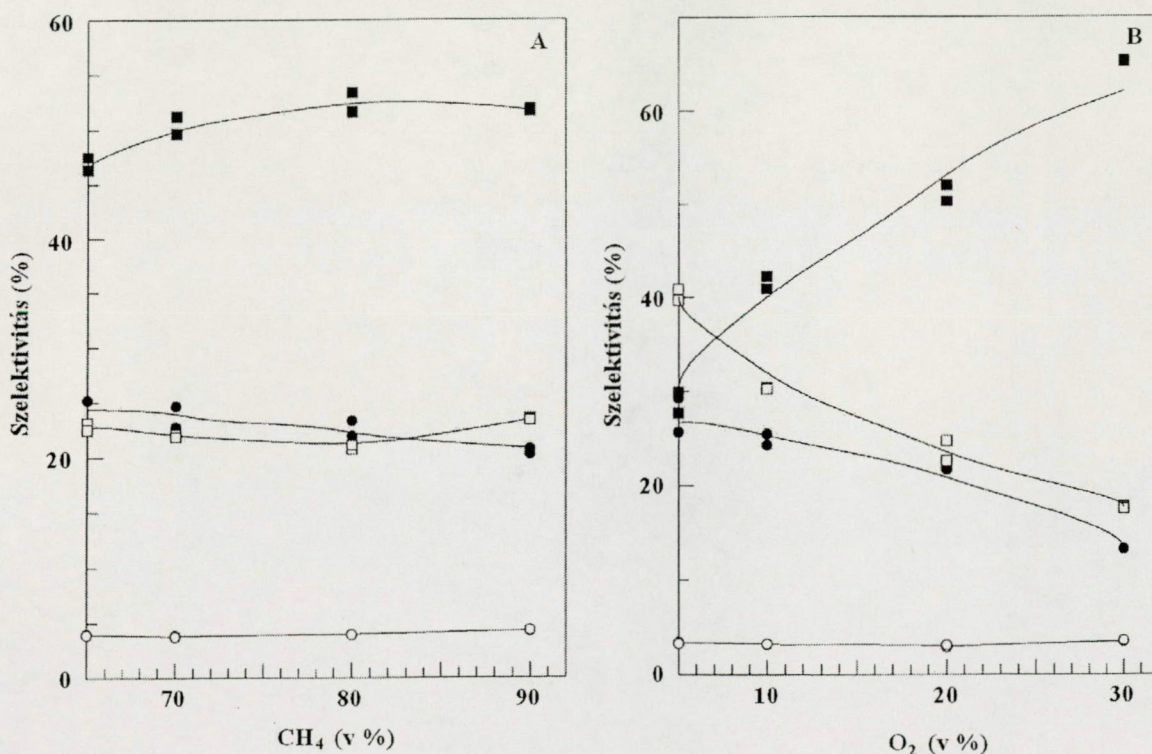
860-923 K tartományban tanulmányoztuk a hőmérséklet hatását a reakcióra. A hőmérséklet csökkentésével az állandó aktivitású szakaszban mért formaldehid-szelektivitás nőtt, a C_2 -szénhidrogéneké pedig kismértékben csökkent. 860 K-en pl. ezek az értékek 50 és 6 % voltak (25. ábra). A HCHO, CO és CO_2 képződési sebességeinek hőmérsékletfüggése a mérési bizonytalanság határain belül jó illeszkedésű Arrhenius-egyenest adott. A fenti komponensekre vonatkozó látszólagos aktiválási energiákra sorban 110, 187 és 166 kJ/mol értékeket mértünk. Majdnem ugyanezeket az aktiválási energiákat kaptuk a másik fajta előállítású $K_2MoO_4/SiO_2(II)$ -katalizátoron is.



25. ábra. A HCHO (●), CO (■), CO_2 (□), és C_2H_6 (○) szelektivitása a kontaktidő (A) és a hőmérséklet (B) függvényében a $CH_4 + O_2$ reakcióban 923 K-en K_2MoO_4/SiO_2 -on ($CH_4/O_2 = 9$).

Az O_2 koncentrációjának növelésével (5-30 %) nőtt a metán konverziója és a termékek képződési sebessége. A HCHO- és a CO_2 -képződés szelektivitása csökkent, a CO-é viszont jelentősen nőtt. A CH_4 -tartalom növelése a reaktáns gázelegyen (65-90 %) szintén megnövelte a termékek képződési sebességét. A szelektivitások azonban alig változtak (26. ábra).

Az O_2 -re vonatkozó kinetikai részrendekre 20% oxidálószer-koncentrációig 0,5 körüli értékeket mértünk (HCHO: 0,6, CO_2 : 0,45) a CO kivételével, ebben az esetben ugyanis nagyobb értéket kaptunk (1,2). 20 % O_2 -koncentráció felett a termékek képződési sebessége hirtelen megnőtt. 65-85 % CH_4 -tartalomnál a metánra vonatkozó rend 0,5-nek adódott a HCHO és az C_2H_6 esetében, CO-ra 1,77, CO_2 -képződésre pedig 0,82 értékeket mértünk. Nagyobb metántartalomnál (90 %) a termékek képződési sebessége ebben az esetben is drasztikusan megnőtt.



26. ábra. A HCHO (●), CO (■), CO_2 (□), és C_2H_6 (○) szelektivitása a metán koncentrációjának (A), és az oxigén koncentrációjának (B) függvényében a $CH_4 + O_2$ reakcióban 923 K-en $K_2MoO_4/SiO_2(II)$ -on (He hígítógázt használtunk).

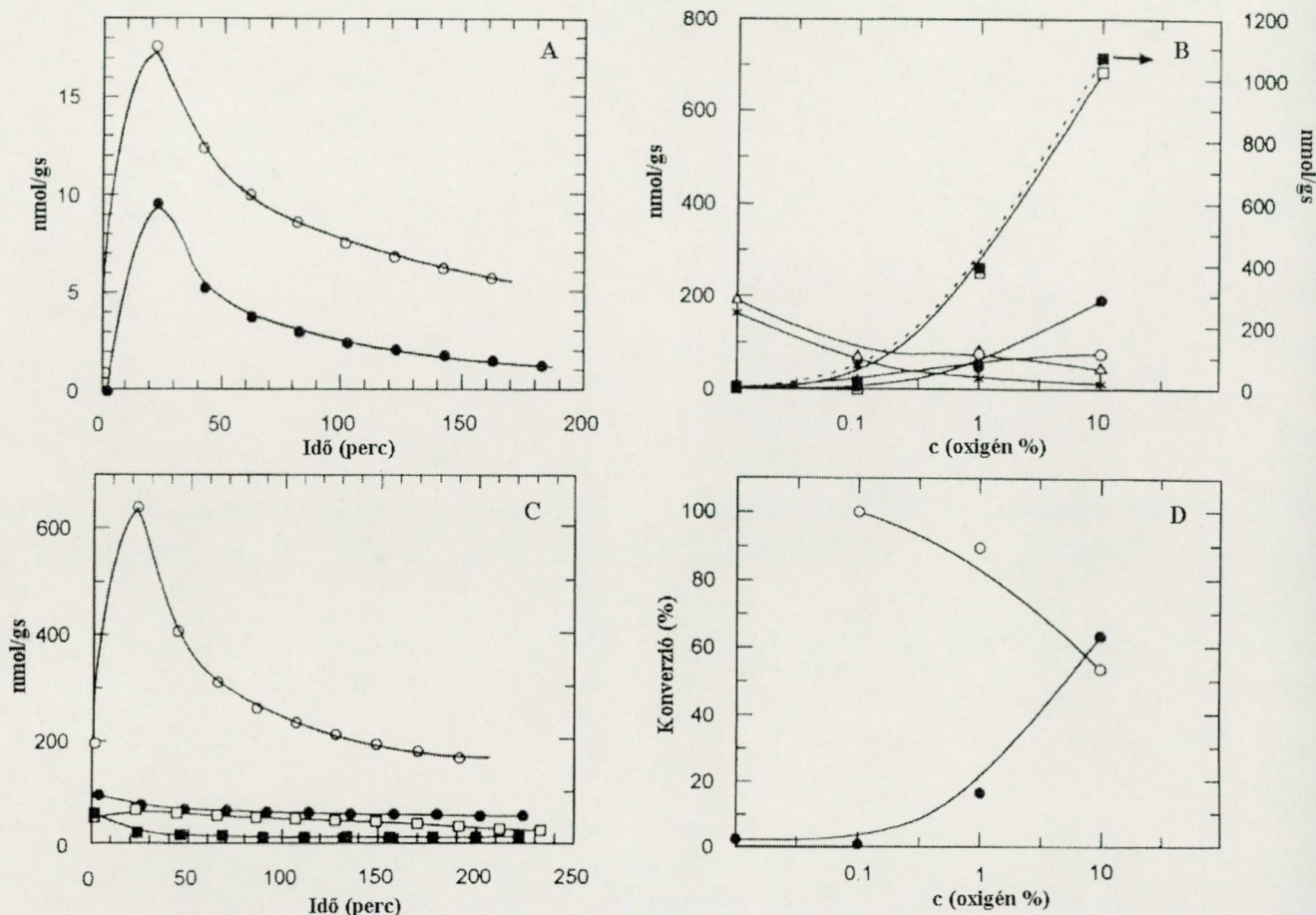
3.3.4. A metán átalakítása különböző oxigén-koncentrációnál

A metán reakciójának további vizsgálata során különböző oxigén-tartalmú reaktáns gázelegyet használtunk. A méréseket $K_2MoO_4/ZSM-5$ -mintán végeztük. Egyes korábbi vizsgálatok szerint a metán reakciója ezen a katalizátoron nem-oxidatív körülmények között teljesen más termékeket adott: etilén, etán és benzol keletkezett [105].

A kísérleteket 973 K-en végeztük. A térsebesség megegyezett a korábbi mérésekben alkalmazottal. A 27. ábra mutatja be az előbbieken ismertetett vizsgálati körülmények alkalmazásával kapott eredményeket.

Oxigén hiányában a korábban tapasztalt viselkedést észleltük [105]. Kezdetben H_2O , CO és CO_2 keletkezett, jelezve hogy a metán a katalizátorral reagált, majd ezek megszűnése után a benzol, etilén és etán képződése vált meghatározóvá (27. ábra). A benzolképződés szelektivitása 38-48 % volt. (Megjegyzem, hogy a korábbi vizsgálatokban alacsonyabb térsebességnél 60-65 %-ot mértek [105]). A benzolképződéssel párhuzamosan H_2 keletkezett, mennyisége éles maximum után az idővel fokozatosan csökkent. A CH_4 konverziója 0,8 és 0,3 % között változott.

Amikor a metánhoz 0,1 % oxigént adtunk, a CH_4 konverziója kismértékben csökkent. A főtermékek CO (szelektivitása: 30-50 %), etilén (szelektivitása: 21-35 %), benzol (szelektivitása: 43-15 %) és etán (szelektivitása: 3,6-1,5 %) voltak. Az O_2 -tartalom további növelése (1%) a metán konverziójának -az előző esetben végzett méréshez képest- nyolcszorosára növekedését eredményezte. A teljes oxidáció termékein kívül megjelent még a formaldehid (szelektivitása: 6-8 %), benzolképződést azonban nem észleltünk a továbbiakban. Etilén (szelektivitása: 2,0-2,5 %) és etán (szelektivitása: 1,5-2,0 %) ebben az esetben is keletkezett. 10% O_2 -tartalomnál a korábban vázolt viselkedést észleltük. A formaldehidre vonatkozó szelektivitás valamivel kisebb volt, mint amit 923 K-en kaptunk.



27. ábra. A benzol (A) és a hidrogén (C) képződési sebessége a $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ reakcióban különböző O_2 -koncentráció alkalmazása során. A termékképződés sebessége (B) és az oxigén ($\circ$), valamint a metán ($\bullet$) konverziója (D) az oxigén koncentrációjának függvényében, 973 K-en, a reaktáns gázelegy metántartalma 90% volt, He hígítógázt alkalmaztunk. A, C: 0% O_2 ($\circ$), 0,1% O_2 ($\bullet$), 2% O_2 ($\square$), 10% O_2 ($\blacksquare$), B: H_2 (*), HCHO ($\bullet$), CO ($\blacksquare$), CO_2 ($\square$), $\text{C}_2\text{H}_4 \times 10$ (Δ), $\text{C}_2\text{H}_6 \times 10$ ($\circ$).

3.3.5. A használt katalizátor vizsgálata

Annak érdekében, hogy a katalizátor felületének változásáról képet kapjunk, a reakciót különböző időpontban megszakítottuk, és megvizsgáltuk a mintát. 1 óra reakció után $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$ - és $\text{Rb}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$ -mintákon csak nyomnyi mennyiségben

találtunk szenet ($<0,1 \mu\text{mol/g}$ katalizátor), melyet CO_2 formájában határoztunk meg úgy, hogy a katalizátorra 923 K -en O_2 -impulzusokat adtunk. Az O_2 -fogyást azonban jóval nagyobbnak mértük ($<1,0 \mu\text{mol/g}$ katalizátor) mint amit a CO_2 -képződés megkíván, jelezve, hogy a katalizátor felülete kismértékben redukálódott. A mérés idejét 3 órára növelve, a szén mennyisége és az oxigénfogyás gyakorlatilag ugyanannyi maradt. Megjegyzem, hogy a katalizátor színe a katalitikus reakció alatt fehér maradt (a redukált minta mélykék).

A minták XPS elemzése csak kis változást mutatott. A $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$ esetében a Mo $3d_{5/2}$ pálya kötési energiája $0,2 \text{ eV}$ -tal alacsonyabb volt ($232,2 \text{ eV}$), mint a nem használt mintáé. A spektrum felbontása azt mutatja, hogy a metán oxidációjában használt minta 13% Mo^{5+} -t tartalmaz [132].

Az oxigénfogyásból számított Mo^{5+} -tartalom a $\text{Rb}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$ -on 10% volt. Ebben az esetben az XPS mérésekből meghatározott Mo/Si arány alacsonyabb volt ($0,00073$), mint a még nem használt katalizátor esetében (5. táblázat).

A használt és a nem használt minta Raman spektruma gyakorlatilag megegyezett, csak a sávok intenzitása csökkent.

4. A mérési eredmények értékelése

4.1. CH₄ + CO₂ reakció hordozós Ir-katalizátorokon

4.1.1. A hordozó hatása a CH₄ + CO₂ reakcióra

Solymosi és munkatársai az Al₂O₃-hordozós Pt-fémek összehasonlító vizsgálata során 823 K-en a CH₄ + CO₂ reakcióban legkevésbé aktívnek az Ir-tartalmú katalizátort találták [28]. Lényegesen hatékonyabbnak bizonyult azonban -a Pt, és Pd-hoz képest- az alumíniummal stabilizált MgO-hordozós Ir-katalizátor [30]. Sokkal magasabb hőmérsékleten (1050 K) mások az Ir/Al₂O₃-ot találták a reakció legjobb katalizátorának [134].

Az általunk használt négy katalizátor között az 1. táblázatban bemutatott TOF értékek alapján a következő aktivitási sorrendet állíthatjuk fel: Ir/Al₂O₃ ≤ Ir/SiO₂ < Ir/MgO < Ir/TiO₂. A TiO₂-hordozós minta aktivitása körülbelül háromszor volt nagyobb a reakcióban legkevésbé hatékonynak bizonyult SiO₂- és Al₂O₃-hordozós mintákhoz képest. Hasonló eredményre jutottak a CH₄ + CO₂ reakció vizsgálata során hordozós Pd-katalizátorokon [35]. Solymosi és munkatársai azonban Rh-tartalmú mintákon végzett kísérletek során nem észleltek jelentős különbséget a négy hordozó viselkedése között [34]. Mások a reakció tanulmányozása során Ir-tartalmú katalizátorokon megerősítették az általunk megállapított hordozóhatást [135]. Ők a metán oxidációs reakciójában is ugyanezt az aktivitási sorrendet írták le.

Az Ir/TiO₂ kiemelkedő aktivitásának egyik oka lehet az elektronos kölcsönhatás a fém és a hordozó között, melynek során részleges elektronátmenet jön létre az n-vezető TiO₂-ról a fémre [136]. Egy másik magyarázat lehet, hogy a TiO₂ is részlegesen redukálódik az Ir redukciója során, ami módosíthatja katalitikus viselkedését (SMSI effektus). Bradford és Vannice [48] szerint a SiO₂- és TiO₂-hordozós katalizátorok aktivitása között megfigyelt nagy különbség oka, hogy a TiO₂ részt vesz a reakcióban, mivel a fém-TiO_x határfelületen új aktív centrumok alakulnak ki.

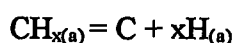
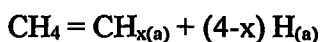
4.1.2. CH₄ és CO₂ kölcsönhatása, a reakció mechanizmusa

A CO₂ disszociációjának mértékét vizsgálva az általunk használt katalizátorokon a következő sorrendet állapítottuk meg: Ir/SiO₂ < Ir/MgO < Ir/Al₂O₃ < Ir/TiO₂, amely megegyezett a Solymosi és munkatársai által hordozós Rh-katalizátorokon kapott sorrenddel [34].

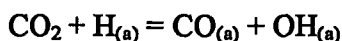
Lercher és munkatársai [32] mechanizmus elképzelése szerint a CH₄ + CO₂ reakcióban a metán hidrogén, a szén-dioxid pedig adszorbeált oxigén képződése közben disszociál a fémen, majd ezek további reakciójában keletkezik a CO. A reakció tanulmányozása során az általunk kapott eredmények alapján feltételezett reakciómechanizmus összhangban van ezzel az elképzeléssel.

A katalitikus reakció hőmérsékleténél jóval alacsonyabb hőmérsékleten felvett IR spektrumokból (3. ábra) jól látszik, hogy a CH₄ hozzáadása promotálja a CO₂ disszociációját. Ezt a CO sávok alacsonyabb hőmérsékleten való megjelenése jelzi. Hasonló hatást észleltek hordozós Pd- [35] és Rh-katalizátorokon [34] is.

Ezt a promotáló hatást nagy valószínűséggel a CH₄ bomlása során keletkező hidrogén okozza. Korábbi eredmények szerint a CH₄ már alacsony hőmérsékleten (473-523 K-en) a nagy diszperzitású irídiummal kölcsönhatásba lép, hidrogén és szén, valamint kis mennyiségű etán képződik [137]. Számolnunk kell tehát rendszerünkben az alábbi reakciókkal:



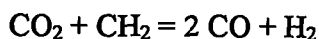
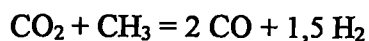
Eszerint a CO₂ disszociációjának elősegítése a CH₄ bomlásában keletkező hidrogén hatásának tulajdonítható. Közismert, hogy a hidrogén nagymértékben megkönnyíti a CO₂ disszociációját [37].



Az így keletkezett CO IR elnyelési sávja alacsonyabb hullámszámnál jelent meg, mint abban az esetben, ha tiszta CO-ot adszorbeáltattak a katalizátorok felületén. A jelenséget az un. fém-karbonil-hidrid képződésének tulajdoníthatjuk.

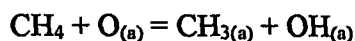
A CO₂ viszont jelentősen módosítja a CH₄ bomlását, mivel a reakcióban a szénképződés nagyon korlátozott volt még 773 K-en is. Ebből arra következtetünk, hogy a metán dehidrogénezésének elsődleges termékei, a CH₃- és CH₂-csoportok -

mielőtt teljesen elbomlanának szénné- reagálnak a CO₂-dal, CO és H₂ képződése közben:



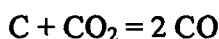
Raskó és Solymosi [138] FTIR mérésekkel bizonyította a fenti két reakció lejátszódását Rh/SiO₂-on. Eredményeik szerint a katalizátoron azometán magas hőmérsékletű pirolízisével létrehozott CH₃-csoportok 373 K-en reagálnak CO₂-dal. Elképzelésük szerint ez a reakció fontos szerepet játszik a metán szén-dioxidos reformálása során, és ez a folyamat felelős azért, hogy ezeken a katalizátorokon jelentős mennyiségű szénlerakódás nem alakul ki.

Ugyanezt a képet kapjuk, ha feltételezzük, hogy a CO₂ disszociációja gyors, és a CH_x fragmentek az így képződött adszorbeált oxigénnel reagálnak.



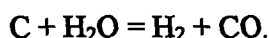
Ezt a feltételezést a szénhidrogén-fragmentek (CH₃ és CH₂) -amelyeket a megfelelő jodid-vegyület disszociációjával állítottak elő- O-atomokkal és CO₂-dal szembeni reakcióképességére vonatkozó UHV körülmények között kapott korábbi eredmények is megerősítik [139], ahol már 200-250 K hőmérsékleten észleltek reakciót.

Hasonló elemi lépéseket feltételezünk a CO₂ és CH₄ közötti magas hőmérsékletű reakcióban. Ebben az esetben a CH₄ teljes bomlása sokkal gyorsabb, tehát a C és CO₂ reakciójával is számolhatunk:



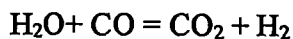
Bár hordozós irídium-katalizátorokon magas hőmérsékleten a felületen képződött szén reaktivitása viszonylag kicsi [137], nem zárhatjuk ki a C + CO₂ reakciójának lehetőségét, mielőtt annak öregedése és kevésbé aktív formává átalakulása bekövetkezne.

A felületi szén reakciói sokkal fontosabb szerepet játszhatnak víz jelenlétében és a CH₄ vízgőzös reformálásában, amikor a



folyamat biztosan lejátszódik.

Az utóbbi két esetben a képződött CO hordozós Ir-katalizátorokon gyorsan reagál a vízzel,



és ennek eredményeképpen a H_2 lesz a meghatározó termék a távozó gázokban.

Az Ir/TiO₂-on és az Ir/Al₂O₃-on csak nagyon kevés szénlerakódást észleltünk a reakció alatt, az Ir/MgO-on és Ir/SiO₂-on azonban jóval többet. Az eredmények alapján arra a következtetésre juthatunk, hogy az Al₂O₃- és TiO₂-hordozós minták esetében a C + CO₂ reakció és a CH_x + CO₂ reakció jóval gyorsabb, mint a metán bomlása. Ezt Solymosi és Cserényi eredményei is alátámasztják, mivel ők a metán bomlásában az Ir/SiO₂-ot találták a legaktívabbnak [137]. Megerősítik ezt a feltételezést a mi mérési eredményeink is, mely szerint a C + CO₂ reakció sebessége Ir/SiO₂-on lényegesen kisebb, mint Ir/TiO₂-on (4. ábra). Pt/TiO₂-on a reakcióban megfigyelt kismértékű szénképződést Bradford és Vannice [47] másképp magyarázza. Szerintük ugyanis a katalizátor redukciója során képződő TiO_x részlegesen beborítja a fém felületét, megakadályozva ezzel a szén képződéséhez szükséges több fématomot tartalmazó felületi helyek kialakulását.

A CO/H₂ arány méréseink során változott a különböző hordozós mintákon, a hőmérséklettel és a reaktánsok koncentrációjával. Mindez a másodlagos reakciók egymáshoz viszonyított arányának változását mutatja.

4.2. CO + H₂O reakció hordozós Ir-katalizátorokon

4.2.1. A CO adszorpciója, a CO és a H₂O kölcsönhatása

Bár számos tanulmány témája volt a CO adszorpciója hordozós Pt-fémeken, a CO-Ir kölcsönhatására viszonylag kis figyelmet fordítottak. Guerra és Schulman [69] Ir/SiO₂-on két nagy csúcsot észlelt 2030 és 2080 cm⁻¹-nél, valamint kisebbeket 1993 és 1890-1920 cm⁻¹-nél. Howe [70] és Solymosi és Raskó [71] a redukált Ir/Al₂O₃-on és Ir/SiO₂-on két CO sávot azonosítottak 2060-2080 és 2020 cm⁻¹-nél, amelyeket a kisebb és nagyobb Ir-klaszterekhez lineárisan kötött CO-hoz rendeltek. Solymosi és munkatársai [73] alacsony hőmérsékleten redukált Ir/Al₂O₃-on 300 K-en adszorbeált CO domináns spektrális elnyelésének a 2090-2107 és 2010-2037 cm⁻¹-s sávokat

mérték. Magas hőmérsékleten redukált mintán a 300 K-es CO-adszorpció egy széles sávot eredményezett 2060 cm^{-1} -nél, az adszorpció idő növekedtével azonban 2090-2107 és 2010-2037 cm^{-1} -nél észleltek sávokat, melyek intenzitása nőtt. Ezt a folyamatot az Ir_x -krisztallitok oxidatív szétszakításának és izolált Ir helyek keletkezésének tulajdonították, amely szerintük a hordozó OH-csoportjainak részvételével jön létre. Amikor a mintát CO jelenlétében 673 K-re fűtötték, az Ir(I) redukatív agglomerizációját észlelték [73]. Ugyanezt a viselkedést figyelték meg hordozós Rh [74] és Ru [75] esetében is.

Ir/Al₂O₃-on szobahőmérsékletű CO-adszorpció után 2090, 2060, 2018 cm^{-1} -nél észleltünk elnyelési sávokat. Figyelembe véve a fenti azonosításokat, megállapíthatjuk, hogy Ir/Al₂O₃-on Ir-dikarbonil és lineáris Ir-CO formákat találtunk. A 2090 és 2018 cm^{-1} -es sávok dikarbonil részecskéként azonosítása azon a korábbi megfigyelésen alapszik, hogy az Ir(CO)₂(acac) hexános oldatában két nagy IR elnyelési sávot mértek 2073 és 1998 cm^{-1} -nél [78]. A többi Ir-mintán csak egy széles sávot kaptunk 2070 cm^{-1} -nél, tehát ezekben az esetekben csak a lineárisan kötött CO alakult ki. Ezek az eredmények jó egyezést mutatnak a katalizátorok diszperzitás adataival (1. és 3. táblázat). Az Ir-dikarbonil, amely nagy diszperzitású fémeket igényel [73], egyedül az Ir/Al₂O₃-on képződött, melynek diszperzitására 59 %-ot mértünk, a többi esetben pedig -amikor a felületi fématomok aránya 35%-nál kevesebb volt-, csak az Ir-CO képződése volt megfigyelhető.

A 8. ábrán látható, hogy Ir/Al₂O₃-on 473 K felett az Ir-dikarbonil részecskék elnyelési sávjának intenzitása csökkent, ugyanakkor egy új forma keletkezett, melynek elnyelése 2015 cm^{-1} -nél van. A többi Ir-mintán magasabb hőmérsékleten (623 K) a 2070 cm^{-1} -es sáv helyett a 2020 cm^{-1} -es sáv volt észlelhető. A korábbi kísérleti eredményeket figyelembe véve [71], a 2020 cm^{-1} -es sáv a nagy Ir-krisztallitokon kötött CO-hoz rendelhető. Ezek az eredmények tisztán mutatják az Ir-krisztallitok CO által okozott átalakulását.

Vízgőz jelenlétében hasonló spektrális változásokat észleltünk (9. ábra), de ezekben az esetekben a lineárisan kötött CO nagyobb mértékű intenzitáscsökkenését tapasztaltuk, és 623 K felett a spektrumon két csúcst észleltünk 2025 és 1970 cm^{-1} körül. Úgy gondoljuk, hogy ennek a két sávnak a megjelenését ilyen alacsony

hullámszámoknál elsődlegesen a nagy és kis Ir-krisztallitokon kötött Ir-karbonil-hidrid forma képződése okozta. Véleményünk szerint kis szerepet játszik a borítottság hatása a lineárisan kötött CO sáv helyzetében. Ezek a spektrumok megmutatták, hogy vízgőz jelenlétében a kis Ir-klaszterek stabilak a felületen. Ez azt jelenti, hogy a víz gátolja a Ir CO hatására bekövetkező agglomerizációját. Hasonló viselkedést észleltek hordozós Rh-katalizátorokon is [74].

Amikor szobahőmérsékleten $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ elegyet adtunk az Ir/Al₂O₃-katalizátorra és a mintát különböző hőmérsékletre fűtöttük (10. ábra, az IR spektrumot az adszorpció hőmérsékletén vettük fel), az adszorbeált CO-ra jellemző elnyelések tartományában hasonló spektrális változásokat észleltünk, csak a sávok intenzitásai 573 K felett nagyobbak voltak. Ezekben az esetekben 473 K felett 1590 és 1380 cm⁻¹-nél szintén sávok jelentek meg, amelyeket a formiátion O-C-O vegyértékrezgéséhez rendeltünk. A formiátion képződését a vízgáz- és a fordított vízgázreakcióban ($\text{H}_2 + \text{CO}_2$) korábban nem csak hordozós fémeken [37,77] hanem Al₂O₃-on [79] és MgO-on [80] is megfigyelték. Bebizonyították hogy a formiátion nem a fémen, hanem inkább a hordozón helyezkedik el [37].

A CO-impulzus mérések azt mutatják, hogy a különböző hordozós Ir-katalizátorok között a CO adszorpciója szempontjából jelentős eltérés nincs, viszont a keletkezett CO₂ mennyiségének figyelembevételével a CO-diszproporcionálódásnál ugyanaz az aktivitási sorrend állítható fel, mint a $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ reakcióban. Nem zárható ki, hogy a magas hőmérsékletű CO-adszorpció során kimutatott CO₂ a felületi OH-csoportok és a CO reakciójában (is) keletkezett. Ezt a folyamatot azonban H₂-képződésnek kellene kísérnie, amit minden próbálkozásunk ellenére sem tudtunk kimutatni.

4.2.2. A hordozó hatása a CO + H₂O reakcióra

A vízgázreakció fő termékei a CO₂ és H₂ voltak. Ir/Al₂O₃-on metán, Ir/TiO₂-on metán, etán, etilén és C₃-szénhidrogének is keletkeztek.

Az Ir/Al₂O₃-on meghatározott CO₂-képződés fajlagos sebesség értékére ($2,57 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) hasonló eredményt mértünk, mint a Grenoble és munkatársai által publikált [58] 2% Ir/Al₂O₃-on mért CO-fogyás ($3,2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$). A CO₂ és H₂ képződésére

vonatkozó aktiválási energiák (3. táblázat) is jó egyezést mutatnak a Grenoble és munkatársai által kapott adatokkal (2% Ir/Al₂O₃-mintán 86,1 kJ/mol) [58].

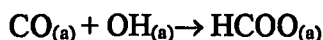
A CO + H₂O reakció sebességét Ir-tartalmú katalizátorokon nagymértékben befolyásolta a hordozó természete. Ez összhangban van a hordozós Rh-on [62] és Pt-n [58] kapott eredményekkel. A felületi fématomok számára vonatkoztatott képződési sebességek alapján a katalizátorok aktivitása Ir/TiO₂ > Ir/MgO > Ir/Al₂O₃ > Ir/SiO₂ sorrendben csökkent. Az utolsó 3 esetben az aktivitások közötti különbség nagyon kicsi. Azonos hőmérsékleten az Ir/TiO₂-minta aktivitása több mint 1 nagyságrenddel nagyobb volt, mint a legkevésbé aktív Ir/SiO₂ katalizátoré. Hasonló sorrendet kaptunk a CH₄ + CO₂ reakció vizsgálata során hordozós Ir-katalizátorokon. A TiO₂-hordozós minta kiemelkedő aktivitásának magyarázata feltételezésünk szerint ebben az esetben is a CH₄ + CO₂ reakció tárgyalásánál már részletezett hordozó és az Ir közötti elektronos kölcsönhatás, és/vagy a minta előkezelése során kialakult fém-hordozó határfelület módosító hatása (redukált TiO_x).

4.2.3. A CO + H₂O reakció mechanizmusa

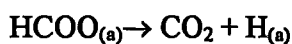
Az IR spektroszkópiai mérések azt mutatják, hogy az adszorbeált CO vízgőz jelenlétében még a reakció hőmérsékletén is stabil (10. ábra). Formiáció képződését is kimutattuk, de ezek a részecskék inkább a hordozóhoz kötődnek, mint a fémhez.

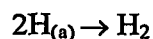
Rh-katalizátorokon [37, 80] már részletesen tanulmányozták a formiáció képződését a fordított vízgázreakcióban. Feltételezték, hogy a fémen aktiválódott H₂ a CO₂-dal reagál, de a keletkezett formiátcsoport egy része a fémen elbomlik. A megmaradt formiátionok a Rh-ról a hordozóra vándorolnak. Egy másik mechanizmust is ismertettek, mely szerint a hidrogén megy át a hordozóra és reagál a hordozón kötött bikarbonáttal [37].

A CO + H₂O reakcióban a formiátcsoport a következő folyamatban keletkezhet:



A fémhez kötött CO a fém-hordozó határfelületen elhelyezkedő OH-csoporttal reagál. A fémen képződött formiátcsoport a hordozóra vándorol, vagy bomlik CO₂, és H₂ képződése közben.





200 K felett a CO_2 sem Ir-egykristályon [141], sem Ir-polikristályos mintán [142] nem adszorbeálódik, tehát a reakció hőmérséklet-tartományában a képződött CO_2 azonnal deszorbeálódik. A hangyasav bomlásának legvalószínűbb útja a fémkatalizátorokon a dehidrogénezési reakció, oxidokon pedig dehidratálás [143].

Niwa és Lunsford [62] feltételezték, hogy a vízgázreakció első lépése hordozós Rh-katalizátorokon a CO disszociációja, és a felületi szén fontos szerepet játszik a folyamatban. Hordozós Ir-on a CO disszociációja viszonylag lassú folyamat a reakció sebességéhez képest, tehát ebben az esetben nem ez lehet a meghatározó lépés.

Shido és Iwasawa oxidokon [144,145] és hordozós Rh-katalizátorokon [77] a $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ reakcióban formiátképződést írtak le. Feltételezték és kimutatták, hogy a víz promotálja az oxidon lévő formiátcsoport bomlását CO_2 -dá. Nem utasíthatjuk el ezt az utat, de feltételezésünk szerint nem számottevő ennek a reakciónak a hozzájárulása a fémen lejátszódó reakcióval összehasonlítva. A fémen végbemenő folyamat domináns szerepe az alábbiakkal magyarázható:

(1) Bár a hordozók nem teljesen inaktívak, a reakciósebesség több nagyságrenddel kisebb a hordozós fémen mérthez képest.

(2) A formiátion SiO_2 -on nem stabil [80], de Ir/ SiO_2 katalizátoron a reakció sebessége jelentős volt (3. táblázat).

(3) A vízre vonatkozó reakciórendek majdnem azonosak Ir/ TiO_2 -on és Ir/ SiO_2 -on (4. táblázat), holott formiátcsoport a TiO_2 -hordozós katalizátoron keletkezik, SiO_2 -hordozóson azonban nem.

Felmerül a kérdés, hogy az OH-csoportok képződése a víz disszociációja során a fémen vagy a hordozón történik. Úgy gondoljuk, hogy a hordozónak sokkal nagyobb szerepe van a víz aktiválásában, a vízgázreakció azonban főként a fémen és fém-hordozó határfelületén játszódik le. Grenoble és munkatársai [58] az utóbbi lehetőséget kizárták, mivel különböző diszperzitású Rh/ Al_2O_3 -on összehasonlítva a TOF értékeket, a fém diszperzitásának széles tartományában ezek az értékek nem változtak. Az általunk végzett IR spektroszkópiai vizsgálatok azt mutatják, hogy a víz távollétében felvett spektrumokkal (8. ábra) összehasonlítva, víz jelenlétében a lineárisan kötött CO csúcsintenzitása csökkent, a dikarbonil-részecskék csúcsintenzitása pedig nem

változott (10. ábra). Az $\text{Ir}(\text{CO})_2$ a nagyobb diszperzitású fémen képződik [70], eredményeink szerint azonban ezek a részecskék nem aktívak a vízgázreakcióban. Ez azt jelenti, hogy a kis fémrészecskékhez nagyobb fém-hordozó határfelület tartozik, de ezek a centrumok részlegesen telítettek a reakció szempontjából inaktív CO-dal. Másrészt korábbi vizsgálatok kimutatták, hogy magas hőmérsékleten CO jelenlétében a Rh felülete agglomerizált formában van, diszperzitása csökken [74]. Mi tehát nem zárjuk ki a fém-hordozó határfelületen lejátszódó reakció lehetőségét.

A $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ reakcióban $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -on és Ir/TiO_2 -on metán, C_2 - és C_3 -szénhidrogének is keletkeztek. A szénhidrogének képződéséhez többféle reakcióút is vezethet, a CO vagy a CO_2 reagálhat a reakcióban keletkező hidrogénnel. Feltételezésünk szerint a CO és a H_2O kölcsönhatásában ún. iridium-karbonil-hidrid képződik ($\text{Ir}\langle \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{H} \end{smallmatrix} \rangle$), amelyben a CO könnyen disszociál, és az így keletkező felületi szén metán képződése közben hidrogéneződik. Ezt a jelenséget a CO [146] és a CO_2 [147] hidrogenezése kapcsán hordozós Rh-katalizátoron már korábban leírták. Megerősíti a feltételezést a CO-ra mért negatív részrend is. A CO ugyanis azzal, hogy elfoglalja az adszorpciós helyeket, gátolja a hidrogén aktiválódását.

4.3. A $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ reakció hordozós alkálifém-molibdátokon

4.3.1. A katalizátorok tulajdonságai

Mivel a hordozós MoO_3 gyakran használt katalizátor, szerkezetének jellemzésére részletes fizikai-kémiai vizsgálatokat végeztek [87-89, 95, 99]. Kevesebb információ áll azonban rendelkezésünkre a hordozós és hordozómentes alkálifém-molibdátokról [110]. Az alkálifém-molibdátok MoO_4 tetraédereket tartalmaznak [148], a Li_2MoO_4 -nak fenacit [149], a Na_2MoO_4 -nak spinel [150], a K_2MoO_4 - és Rb_2MoO_4 -nak monoklin [148, 151], a Cs_2MoO_4 -nak pedig ortorombos [151] szerkezete van.

Verbruggen és munkatársai SiO_2 [123] és Al_2O_3 [122] ammónium-heptamolibdátos impregnálásával előállított kalcinált molibdén-katalizátorokon vizsgálták a K hatását a katalizátor szerkezetére. Eredményeik szerint a K-tartalmat növelve a polimolibdát részecskék gyorsan depolimerizálódtak. 2-es K/Mo arány

esetén a minták főként K_2MoO_4 -ot tartalmaztak, amelyek másként torzultak voltak, mint a kristályos K_2MoO_4 -ban.

Martin és munkatársai [152] különböző alkálifémekkel adalékolt TiO_2 -hordozós MoO_3 szerkezetét tanulmányozták. A lítiummal adalékolt mintákban csak Li_2MoO_4 keletkezett, a káliummal adalékolt katalizátorban azonban oktaéderesen és tetraéderesen koordinált Mo-t is kimutattak. Feltételezték, hogy $K_2Mo_2O_7$ keletkezett, mert a mintában az anion egyenlő számban volt jelen tetraéderes (MoO_4) és oktaéderes (MoO_6) formában.

A 16. ábrán látható, hogy a hordozómentes alkálifém-molibdátokról felvett Raman spektrumokon a Mo-O kötés ν_s frekvenciája a Li_2MoO_4 -tól (904 cm^{-1}) a Cs_2MoO_4 -ig (884 cm^{-1}) kisebb hullámszámok felé tolódik el. A jelenség magyarázatához Hardcastle és Wachs [153] munkájából indultunk ki, ők ugyanis a különböző Mo-vegyületekben összefüggést fedeztek fel a Mo-O kötéshez tartozó Raman frekvencia és a Mo-O kötéstávolság között: $\nu = 32895 e^{-2,073R}$, ahol ν a Raman frekvencia cm^{-1} -ben, és R a kötéstávolság Å-ben kifejezve. Az általunk mért Raman frekvenciákkal a fenti számításokat elvégezve az irodalmi adatokkal egyező Mo-O kötéstávolságokat kaptunk. Ezek alapján az észlelt Raman-eltolódás az egyes alkálifém-molibdátokban a Mo-O kötéstávolságok különbségével magyarázható.

A MoO_3/SiO_2 -, Li_2MoO_4/SiO_2 - és a Na_2MoO_4/SiO_2 -minták Raman spektruma közelítőleg megegyezik a hordozómentes mintákéval (16. és 17. ábra). Eszerint ezek a molibdátok változatlan szerkezetben kötődnek a hordozóhoz. A többi esetben a szárított és égetett mintán új Raman sávok jelentek meg. Ezek a megfigyelések összhangban vannak a Martin és munkatársai által fent ismertetett eredményekkel [152].

A SiO_2 -hordozós Rb_2MoO_4 Raman spektrumán új csúcs jelent meg 928 cm^{-1} -nél, miközben a 885 cm^{-1} -es sáv intenzitása jelentősen csökkent. Ez a megfigyelés egy új komponens, dimolibdát képződését jelentheti. Az oktaéderes pozícióban lévő terminális Mo=O jellemző Raman csúcsa 291 cm^{-1} -nél van $(NH_4)_2Mo_2O_7$ -ban [153], ebben a tartományban azonban új csúcsot nem találtunk. Ezért feltételezzük, hogy a Raman csúcs ilyen eltolódása torzult MoO_4 tetraéder képződésének felel meg SiO_2 -

hordozón. A hullámszám-eltolódás a $\text{Rb}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$ esetében megfelel a Mo-O kötéstávolság 0,02 Å-el való megváltozásának [153].

A $\text{Cs}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$ katalizátoron dimolibdáthoz rendelhető 936, 912 és 218 cm^{-1} -es Raman csúcsokat észleltünk [99].

A $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$ minta esetében vizsgáltuk az előállítási körülmények hatását a katalizátor szerkezetére és viselkedésére a $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ reakcióban. Miközben a hordozót K_2MoO_4 bázikus oldatában ($\text{pH}=11$) impregnáltuk, a pH értékének jelentős csökkenését tapasztaltuk. A szárított és kiegészített minta Raman spektrumán új Raman eltolódások jelentek meg 931 és 908 cm^{-1} -nél, amelyek gyengültek abban az esetben, amikor az impregnálás során a szuszpenzió pH-ját 11-es értéken tartottuk ($\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2(\text{II})$ minta). Ezek a $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ -hoz rendelhető Raman sávok a hordozómentes K_2MoO_4 spektrumáról hiányoztak. Mindez arra utal, hogy az impregnálás művelete alatt a MoO_4^{2-} -ionok polimerizálódnak és $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$ -ionok képződnek. Mivel a $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2(\text{II})$ minta esetében felvett Raman spektrumon 931 és 908 cm^{-1} -nél csak gyenge csúcsokat észleltünk, megállapíthatjuk, hogy a K_2MoO_4 dimerizációját a SiO_2 felületén lévő savas centrumok promotálják. A mono- és dimolibdátok aránya tehát valószínűleg függ a felületi savas centrumok számától.

Megjegyzem, hogy a $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{TiO}_2$ -ről felvett spektrumokról a 931 és 908 cm^{-1} -es sávok gyakorlatilag hiányoztak, ebben az esetben ugyanis az előállítás során a $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{TiO}_2$ szuszpenzióknak csak kismértékű pH-csökkenését észleltük.

Az alkálifém-molibdátok XP spektrumán (14. ábra) a Mo $3d_{5/2}$ pálya kötési energiájának eltolódása látszik $233,0\text{ eV}$ -től (MoO_3) $231,8\text{ eV}$ -ig (Cs_2MoO_4). A kötési energiákban észlelt csökkenés a Mo-O kötéserősségének, illetve a Mo-O kötéshossznak a változását jelenti a kation hatása miatt, amit a Raman spektroszkópiai eredmények is alátámasztanak.

Amikor az alkálifém-molibdátokat SiO_2 -hordozóra vittük, közelítőleg ugyanazt az XP spektrumot kaptuk minden esetben (15. ábra). A Mo $3d_{5/2}$ pályák kötési energiája a MoO_3 és a Li_2MoO_4 esetében alacsonyabb értékek felé tolódott el, a K_2MoO_4 , Rb_2MoO_4 és Cs_2MoO_4 esetében pedig nagyobb értékeket mértünk. Ez az eredmény egyértelműen azt mutatja, hogy a SiO_2 -hordozós mintákon a kation Mo-O kötésre kifejtett hatása erősen korlátozott.

Az XPS technikával mért Mo 3d pályák területarányai alapján számított eredmények szerint a $\text{Cs}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$ -on a legnagyobb a felületi Mo-atomok mennyisége és $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2 > \text{K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2(\text{II}) > \text{Na}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2 \geq \text{Li}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2 > \text{Rb}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$ sorrendben csökken (5. táblázat). $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ -on a felületi Mo-atomok száma háromszorosa a $\text{Rb}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$ -on mért értékhez képest. A 6. táblázat tartalmazza a különböző hordozós K_2MoO_4 -mintákon mért Mo 3d sávok területarányait a SiO_2 -hordozós minták területére vonatkoztatva. Az adatok azt mutatják, hogy a $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{TiO}_2$ -on több mint kilencszer több a felületi Mo-atomok száma, mint a $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$ -on.

4.3.2. A hordozós alkálifém-molibdát katalizátorok vizsgálata a $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ reakcióban

4.3.2.1. Az alkálifém hatása a SiO_2 -hordozós alkálifém-molibdátok katalitikus viselkedésére

Ha összehasonlítjuk a különböző alkálifém-molibdátok katalitikus aktivitását a metán oxidációs reakciójában, megállapíthatjuk, hogy a kezdeti metánkonverzió a kation méretének növekedésével Li, Na, K, Cs sorrendben nőtt, és a Rb kivételt jelentett ebből a szempontból. Ez a tendencia megegyezik az alkálifém-molibdátok redukálhatóságának mértékével [110], és rámutat arra, hogy a redukált helyek fontos szerepet játszanak a $\text{Mo}^{6+}\text{-O}^-$ képződésében és a metán aktiválásában. Itt kell megemlíteni Solymosi és munkatársai [110] korábbi munkáját, melyben a SiO_2 -hordozós alkálifém-molibdátok hőmérséklet-programozott redukciója során a redukció kezdeti hőmérséklete a Cs-tól a Li-tartalmú mintáig nőtt. A Mo átlagos vegyértékére 1100 K-en H_2 -nel végrehajtott redukció után a K-, Rb- és Cs-molibdátban 3, a Li- és Na- molibdátban pedig 4 értékeket határoztak meg.

Az előbbieken ismertetett kísérleti eredményeink összhangban vannak Parmaliana és munkatársai [120] felismerésével, mely szerint a metán $\rightarrow$ formaldehid átalakulásban egyértelmű összefüggés van a redukált felületi helyek sűrűsége és a minták reaktivitása között.

A kezdeti konverziók alapján felállított tendenciától kissé különbözik az állandó aktivitású szakaszokban mért metánkonverziók összehasonlítása során kapott eredmény: $\text{Rb}_2\text{MoO}_4 > \text{K}_2\text{MoO}_4(\text{II}) > \text{Cs}_2\text{MoO}_4 = \text{Na}_2\text{MoO}_4 > \text{Li}_2\text{MoO}_4$ (8. táblázat),

bár a $\text{Rb}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$ kivételével a minták közötti legnagyobb konverzió különbség 20%.

Amikor a metánfogyás mértékét az XPS mérésekkel meghatározott Mo/Si arányra vonatkoztattuk, nem találtunk az alkálifém kation méretének függvényében szisztematikus változást. A $\text{Na}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$ - és $\text{Li}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$ -mintákon az így számított fajlagos sebesség értékek közelítőleg a $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ -on mért sebesség fele. Ez az eredmény összhangban van a korábbi kutatásokkal, amelyek szerint a Li és Na adalék csökkentette a MoO_3 aktivitását [90,117]. A $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$ és a $\text{Cs}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$ esetében a katalizátor aktivitását a dimolibdát mennyisége nem befolyásolta. Mások a Na-, K- vagy Cs-mal adalékolt $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ -on a metán oxidációs reakciójában az adalékok mérgező hatásának összehasonlításakor a $\text{Na} \gg \text{Cs} > \text{K}$ sorrendet tapasztalták [99]. Az adalék mérgező hatása szerintük abban nyilvánul meg, hogy az alkálifémek csökkentik a reakcióban aktív izolált felületi Mo-részecskék számát. Kasztelan és Moffat szerint [88] a Cs reakcióra gyakorolt mérgező hatását az aktív komponenssel lejátszódó reakcióján kívül elektropozitív jellege is okozhatja.

A $\text{Rb}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$ hatékonysága több mint négyszerese volt a többi mintához képest, a $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ -ot is beleszámítva. A felületi Mo/Si arányra vonatkoztatott formaldehid képződési sebesség is a $\text{Rb}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$ -mintán volt a legnagyobb. A kiugró aktivitás a katalizátor szerkezetével magyarázható, mivel ennek a mintának a struktúrája eltér a többi SiO_2 -hordozós alkálifém-molibdát mintáétól. Kimutattuk ugyanis, hogy a $\text{Rb}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$ -katalizátor torzult (MoO_4) tetraédereket tartalmaz. A többi alkálifém-molibdát tartalmú katalizátorban a Mo az eredeti tetraéderes, vagy dimolibdát esetén tetraéderes és oktaéderes koordinációban van. A minták között meglévő nagy szerkezeti különbség okozhatja tehát a katalizátorok eltérő viselkedését.

4.3.2.2. A hordozó hatása a K_2MoO_4 katalitikus viselkedésére

A hordozós K_2MoO_4 az etán N_2O -dos oxidatív dehidrogénezésében hatékony és szelektív katalizátornak bizonyult [109, 110]. A K_2MoO_4 előnye az alkálifémmel dotált vagy nem dotált MoO_3 -dal szemben, a nagyobb és stabilabb aktivitás, valamint az acetaldehidre vonatkozó nagyobb szelektivitás volt [109].

A hordozós K_2MoO_4 a mi vizsgálatainkban a metán oxidációjában is aktív katalizátornak bizonyult. Katalitikus viselkedése érzékenyen függött összetételétől és a hordozó természetétől. Összehasonlítva az ugyanolyan módon előállított különböző hordozóra felvitt K_2MoO_4 aktivitását megállapíthatjuk, hogy a legnagyobb kezdeti metánkonverziót a MgO -, ezt követően a SiO_2 -, Al_2O_3 -, ZSM-5- és TiO_2 -hordozós katalizátoron mértünk. Ha a metánfogyás mértékét az XPS mérések alapján számolt felületi Mo-atomok számára vonatkoztatjuk, a legnagyobb értéket a K_2MoO_4/MgO -ra kapunk, ezt követi a K_2MoO_4/SiO_2 , K_2MoO_4/Al_2O_3 , $K_2MoO_4/ZSM-5$ és a K_2MoO_4/TiO_2 , tehát a sorrend ugyanaz marad.

Ami a formaldehid képződését illeti, a SiO_2 -hordozó bizonyult a leghatékonyabbnak. A legnagyobb formaldehid-szelektivitást (923 K-en, 1,3% metánkonverziónál az állandó aktivitású szakaszra: 32,1 %) a nagyobb mennyiségű $Mo_2O_7^{2-}$ -részecskéket tartalmazó K_2MoO_4/SiO_2 -on értünk el. Alacsonyabb hőmérsékleten, ahol a metán konverziója is alacsonyabb volt, a formaldehidre vonatkozó szelektivitás elérte az 50%-ot (25. ábra). Hasonló eredményt kaptunk az ugyanígy előállított $K_2MoO_4/ZSM-5$ katalizátoron is. TiO_2 -hordozó használata a HCHO szelektivitásának csökkenéséhez vezetett. K_2MoO_4/Al_2O_3 -on az állandó aktivitású szakaszban mért HCHO-szelektivitás csak 3,7% volt, K_2MoO_4/MgO -on pedig nem tudtunk kimutatni formaldehidet a reakció termékei között. Ezekben az esetekben a metán teljes oxidációja volt a meghatározó folyamat.

Ha ezeket az eredményeket összehasonlítjuk az ugyanolyan körülmények között SiO_2 -hordozós MoO_3 -on mértekkel azt mondhatjuk, hogy a HCHO szelektivitása gyakorlatilag ugyanaz, de a metán konverziója valamivel nagyobb az utóbbi esetekben. A K_2MoO_4/SiO_2 -on kapott termékképződési aktiválási energiák gyakorlatilag megegyeztek a Spencer és Pereira [84] által MoO_3/SiO_2 -on találtakkal, a HCHO-képződésre vonatkozó értéket kivéve, amely jelen esetben alacsonyabb.

Összehasonlítva a K_2MoO_4/SiO_2 -on kapott eredményeinket a MoO_3/SiO_2 -on [84] és a K-promotált MoO_3/SiO_2 -on [99] mértekkel megállapíthatjuk, hogy a reakció ugyanabban a hőmérséklet-tartományban játszódik le majdnem ugyanazzal a szelektivitással. C_2 -szénhidrogének képződését azonban az utóbbi két esetben nem írtak le.

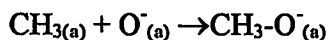
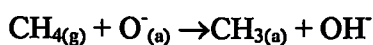
4.3.3. A metán oxidációjának lehetséges mechanizmusa

Korábbi munkákban [109,110] feltételezték, hogy SiO_2 -hordozós alkálifém-molibdátokon az etán oxidációjának mechanizmusa leírható egy szelektív ciklussal, amelyben etilén és acetaldehid keletkezik, valamint olyan nem szelektív reakciókkal, amelyek szén-dioxidot eredményeznek. Feltételezhetjük, hogy a metán átalakulásának is van egy szelektív és egy nem szelektív útja.

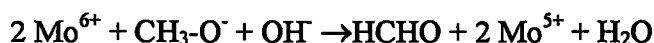
Általánosan elfogadott, hogy a metán aktiválása magába foglalja egy hidrogén-atom absztrakcióját felületi O által, így jönnek létre a felületi metilcsoportok. Spektroszkópiai bizonyítékok alapján Liu és munkatársai [2] feltételezték, hogy a reakciót a felületen lévő Mo^{VI} helyeken létrejött O^- segíti elő. Ezek az ionok felelősek a metánból a hidrogén elvonásáért, ezáltal metilcsoportok képződnek, melyek gyorsan reagálnak a felülettel metoxicsoportot adva. Ez a komplex ezután formaldehiddé bomolhat, vagy vízzel reagálva metanol képződik.

Smith és Ozkan [95] javaslata szerint, míg a kristályok oldallapjain elhelyezkedő terminális oxigén ($\text{Mo}=\text{O}$) a formaldehid képződését segíti elő, addig a híd oxigén ($\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$) a metán teljes oxidációját gyorsítja. Suzuki és munkatársai [97] szerint a formaldehid képződésének aktív centrumai a SiO_2 -on levő nagy diszperzitású molibdén-oxid klaszterek. Kasztelan és Moffat [87,88] által végzett kísérletek eredményei alapján feltételezik, hogy a $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ -katalizátorokon szilikomolibdénsav ($\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$) képződik, és ez az aktív hely a metán oxidációja számára [89].

Ami az oxidációs folyamatban résztvevő oxigén-formákat illeti, kimutatták, hogy a K_2MoO_4 -ból származó O^{2-} -ionok a kísérleti körülmények között könnyen reagálnak metánnal, amint azt a gázhalmazállapotú metán és a K_2MoO_4 kölcsönhatásában képződő CO_2 és H_2O jelzi [105]. Megerősítik ezt az oxigénmentes körülmények között általunk mért eredmények is, ebben az esetben azonban formaldehidet nem észleltünk a reakció termékei között. Ezek szerint nem a rács O^{2-} , hanem nagyobb valószínűséggel az adszorbeált oxigénion felelős a metán oxidációjának szelektív útjáért, valamint a metán aktiválásáért és a metoxi-részecskék keletkezéséért. Az előzőek figyelembe vételével az alábbi lépéseket javasoljuk a metán szelektív oxidációjában:

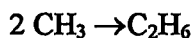


A metoxicsoportok továbbreagálnak az OH⁻-ionokkal formaldehid képződése közben,

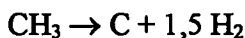


vagy metanol keletkezik. A formaldehid képződésére vonatkozó fenti mechanizmus Sun és munkatársai eredményein alapszik [94]. Ők kétrétegű katalizátorágyat használtak: Sr/La₂O₃-ot, (ami a CH₃-csoportokat állítja elő) és ezt követően MoO₃/SiO₂-ot (amely a formaldehid képződéséért felelős). Azt tapasztalták ugyanis, hogy a katalizátorok ilyen elrendezésével a formaldehid-hozam jelentősen nagyobb, mint a csak SiO₂-hordozós MoO₃-ot tartalmazó egyágyas katalizátor alkalmazása esetén.

A fenti reakciókon kívül feltételezhetjük a metilcsoportok dimerizációját, melynek során etán képződik (amelyet termékeink között detektáltunk is),



és/vagy a CH₃-részecskék bomlását hidrogénné és széné:



Felületi szén azonban nem, vagy csak kismennyiségben találtunk a katalitikus reakció után, tehát a CH₃ átalakulásának ez az útja oxigén jelenlétében elhanyagolható. A teljes oxidáció termékei, a CO₂ és a H₂O, -a nem szelektív folyamaton kívül- a CH₃ és/vagy a HCHO közvetlen oxidációjának eredményei is lehetnek.

Az a tény, hogy a formaldehid-képződés jóval kisebb volt TiO₂- és Al₂O₃-, valamint teljesen hiányzott MgO-hordozós K₂MoO₄ katalizátorokon, nagy valószínűséggel kapcsolatba hozható a savas centrumok számának csökkenésével és a katalizátor bázikus centrumai számának növekedésével. Hasonló eredményre jutottak hordozós WO₃ katalizátorok tanulmányozása során [103]. Ebben az esetben is a SiO₂-hordozós mintán mérték a legnagyobb HCHO-szelektivitást. A kísérleti eredményt azzal magyarázták, hogy a SiO₂-hordozó szerepe nem a metoxicsoport képződésében nyilvánul meg, hanem az OH-csoportjainak segítségével részt vesz a formaldehid képződésében.

A 25. ábrán bemutatott mérési eredmények azt sugallják, hogy a képződött formaldehid egy része elbomolhat és/vagy oxidálódhat először CO-dá. Ennek megfelelően a kontaktidő növelésével a formaldehid szelektivitása csökkent a szén-monoxid szelektivitása pedig nőtt. Ezt a folyamatot tranziens kinetikai vizsgálatokkal igazolták [124]. A molibdén-oxid szerkezete nagy valószínűséggel fontos szerepet játszik a reakcióút meghatározásában, mivel a nagyobb mennyiségű $K_2Mo_2O_7$ -ot tartalmazó K_2MoO_4/SiO_2 -katalizátoron nagyobb volt a HCHO, és kisebb a CO szelektivitása.

A reakció alatt az összes alkálifém-molibdát tartalmú katalizátor jelentős mértékben deaktiválódott, amely nem csak a metánkonverzió változásában, de a termékképződés sebességének csökkenésében is megnyilvánult. Ez a csökkenés nem magyarázható a szénlerakódással, mivel 3 órás reakció után is csak elhanyagolható mennyiségű szén tudunk kimutatni a katalizátorokon. Megfigyeltük a minták részleges redukcióját, de az aktivitáscsökkenés ezzel sem magyarázható, mert a katalizátorok aktivitása újraoxidálásuk után sem állt vissza a kezdeti értékre. XP spektroszkópiával a Mo/Si arány csökkenését észleltük a katalitikus reakció után. Ezért feltételezzük, hogy az alkálifém-molibdátok aktivitáscsökkenését a felületi Mo-atomok számának csökkenése okozza.

4.3.4. A metán átalakulása $K_2MoO_4/ZSM-5$ katalizátoron különböző oxigén-koncentrációnál

Vizsgálataink e részét azok a korábbi eredmények iniciálták, mely szerint MoO_3/SiO_2 -on [104] és $K_2MoO_4/ZSM-5$ katalizátoron [105] gáz halmazállapotú oxigén hiányában a metán benzollá alakul. A metán átalakulásának ezt az útját szemmel láthatóan csökkentette 0,1 % O_2 a reaktáns gázelegyen, 1 % O_2 jelenléte pedig teljesen megakadályozta. Eszerint ilyen kismennyiségű oxigén már elég ahhoz, hogy megakadályozza a Mo^{6+} redukcióját és egy új komponens, a Mo_2C képződését, amely feltételezések szerint a metán benzollá alakulásában jelentős szerepet játszik [106]. Ugyanakkor az oxigén koncentrációjának csökkentése a kevesebb O^{2-} -ionnak köszönhetően a teljes oxidáció mértékét is csökkentette. Az adszorbeált oxigén hiánya

miatt (0,1 % O_2 -tartalomnál) $HCHO$ nem, vagy kis mennyiségben (1 % O_2 -tartalomnál) képződött.

5. Összefoglalás

A szintézisgáz előállítására a XX. század 20-as éveitől alkalmazzák a metán vízgőzös reformálását. Egy másik lehetőség a CO-H₂ gázelegy előállítására a CH₄ + CO₂ reakció, melynek nagy előnye, hogy az eljárás a CO₂-ot és a CH₄-t egyidejűleg dolgozza fel, így a nagy inert gáz (CO₂) tartalmú földgáz közvetlenül hasznosítható. A két említett eljárás kombinálásával a CO/H₂ arány adott határok között változtatható.

A reakció megvalósításának lehetőségeit vizsgáló munkába kapcsolódott be a Szilárdtest és Radiokémiai Tanszék is, nemesfém-tartalmú katalizátorokon tanulmányozva a folyamatot. A korábbiakban hordozós Rh- és Pd-katalizátorokon részletesen vizsgálták a CH₄ + CO₂ reakciót. Munkám során a folyamatot hordozós Ir-mintákon tanulmányoztam. A CH₄ + CO₂ reakció részfolyamatai közül már részletesen vizsgálták a CO₂ + H₂ és a CO + H₂ reakciókat, az így kapott eredmények figyelembevétele mellett célszerűnek látszott a kevésbé ismert CO + H₂O reakció -mint részfolyamat- vizsgálata a hordozós Ir-katalizátorokon.

Külön figyelmet fordítottunk a reaktáns gázok (CO₂, CH₄, CO, és H₂O) adszorpciójára, és felületi kölcsönhatására. Vizsgáltuk a hordozó hatását és meghatároztuk a reakcióban képződő felületi szén mennyiségét is.

A metán átalakításának egy másik lehetőségeként kínálkozik a metán direkt oxidációja a vegyipar számára értékesebb anyagok előállítása céljából. Korábbi munkák szerint a molibdén-oxid-tartalmú katalizátorok aktívak és szelektívek a metán és az etán parciális oxidációjában.

Az alkálifém adalékok hatására vonatkozóan az irodalomban ellentmondó adatok vannak. Egyes eredmények szerint megnövelik a metán konverzióját és a formaldehid-metanol kitermelést, mások viszont negatív hatásukról számolnak be.

Ebben az esetben célunk az volt, hogy tisztázzuk az alkálifémek hatását, a kinetikai vizsgálatok eredményeinek ismeretében egy lehetséges reakciómechanizmust állítsunk fel a CH₄ + O₂ reakcióban, valamint tanulmányozzuk hogy a hordozó, és az előállítás körülményei hogyan befolyásolják a katalizátorok aktivitását.

A katalizátorok előállítása során a hordozót (Al₂O₃, TiO₂, SiO₂, MgO, és HZSM-5) H₂IrCl₆, ammónium-heptamolibdát [(NH₄)₆Mo₇O₂₄ × 4 H₂O] illetve

különböző alkálifém-molibdát $-M_2MoO_4$ ($M = Li, Na, K, Rb, Cs$)- só 11-es pH-jú oldatával impregnáltuk. A hordozós alkálifém-molibdát minták előállításakor az impregnálás alatt a pH csökkenését észleltük, amely a SiO_2 -nál volt a legnagyobb mértékű, ebben az esetben a pH értékét folyamatosan 11-re állítottuk vissza. A K_2MoO_4/SiO_2 esetében készítettünk egy olyan mintát is, melynél a pH csökkenését nem kompenzáltuk. A mérések előtt a katalizátorokat in situ kezeltük elő.

A reakciókat egy programozhatóan fűthető kályhában elhelyezett kvarccsőből készült állóágyas áramlásos csőreaktorban valósítottuk meg. 0,5 g katalizátormintát használtunk, a reaktáns gázok áramlási sebessége rendszerint 40-50 ml/p volt. A gázokat Porapak QS, illetve Carboxen 1000 kolonnán gázkromatográfiásan választottuk el, lángionizációs és hővezető-képességi detektorokkal analizáltuk.

A $CH_4 + CO_2$ reakció esetében általában sztöchiometrikus arányban alkalmaztuk a reaktáns gázokat, a $CO + H_2O$ reakció tanulmányozásakor 16 % H_2O és 8 % CO , a $CH_4 + O_2$ reakcióban pedig 90% CH_4 és 10% O_2 volt a kiindulási gázelegy összetétele.

A hordozós Ir-katalizátorok diszperzítését 298 K-en H_2 adszorpcióval és H_2-O_2 titrálással, impulzus technikával határoztuk meg.

A katalizátorok jellemzéséhez használtunk továbbá Raman és XP spektroszkópiai méréseket. A reaktánsok adszorpciójának, illetve felületi kölcsönhatásának tanulmányozásához, és a reakció köztitermékeinek kimutatásához néhány esetben infravörös spektroszkópiai méréseket végeztünk.

A $CH_4 + CO_2$ reakció vizsgálata során hordozós Ir-katalizátorokon infravörös spektroszkópia segítségével megállapítottuk, hogy Ir/ Al_2O_3 -on 473 K feletti hőmérsékleten lejátszódik a CO_2 disszociációja, amelyet a CO-ra utaló elnyelési sáv jelzett. Impulzusmódszerrel végzett vizsgálataink eredménye szerint 773K-en a CO_2 disszociációja során legtöbb CO az Ir/ TiO_2 -on keletkezett. A katalizátorok felületén a CO_2 -impulzusok előtt 773 K-en létrehozott szén jelentős mértékben megnövelte a keletkezett CO mennyiségét. IR spektroszkópiai mérésekkel bebizonyítottuk, hogy a CH_4 elősegíti a CO_2 disszociációját. Eredményeink szerint ugyanis a CO abszorpció sávja alacsonyabb hőmérsékleten jelenik meg és intenzitása nagyobb, mint a CH_4

nélküli mérésekben. Kimutattuk továbbá, hogy a reaktánsok felületi kölcsönhatásában a hordozón -a SiO_2 kivételével- adszorbeálódott formiátcsoport is keletkezik.

A CH_4 és CO_2 reakciója 700 K felett H_2 és CO képződése közben (1,0-3,7 arányban) gyorsan lejátsszódott. C_2 -szénhidrogének csak nyomokban voltak mérhetők. Sztöchiometrikus összetételű reaktáns gázelegyet használva a katalizátorminták csak kismértékben deaktiválódtak. A reakció során csak kismennyiségű felületi szén képződött. Legnagyobb mértékű szénképződést az Ir/ SiO_2 - és az Ir/MgO-mintákon mértünk, amelyet a $\text{C} + \text{CO}_2$ reakció sebességében a minták között meglévő különbséggel értelmeztünk. A CO/ H_2 arány függött a hőmérséklettől, a reaktánsok koncentrációjától és a hordozó természetétől. Ezt az eredményt a másodlagos reakciók egymáshoz viszonyított arányának változásával magyaráztuk. A különböző hordozókra felvitt Ir-katalizátorok esetében a felületi fématomra vonatkoztatott reakciósebességek alapján a következő aktivitási sorrendet állapítottuk meg: $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3 \leq \text{Ir}/\text{SiO}_2 < \text{Ir}/\text{MgO} < \text{Ir}/\text{TiO}_2$.

Ir/ Al_2O_3 -on összehasonlítottuk a $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$, a $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, és a $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ reakciók sebességét 773 és 1123 K-en. Megállapítottuk, hogy a metán konverziója az egyes reakciókban azonos körülmények között a fenti sorrendben nő. Vízgőz jelenlétében 773 K-en H_2 és CO_2 volt a főtermék, CO csak nyomokban keletkezett, amely a $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ reakció lejátsszódásával magyarázható.

Az általunk feltételezett reakciómechanizmus szerint a CH_4 bomlásából származó hidrogén és/vagy CH_x -fragmentek elősegítik a CO_2 disszociációját, a CO_2 disszociációjából származó oxigén viszont a CH_4 bomlásának sebességét növeli. A CH_4 és CO_2 közötti magas hőmérsékletű reakcióban a CH_4 teljes bomlása is lejátsszódik, tehát a $\text{C} + \text{CO}_2$ reakcióval is számolhatunk. A felületi szén reakciói sokkal fontosabb szerepet játszhatnak víz jelenlétében, illetve a CH_4 vízgőzös reformálásában. Az utóbbi két esetben a képződött CO hordozós Ir-katalizátoron gyorsan reagál a vízzel, aminek eredményeképpen H_2 lesz a főtermék.

A $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ reakció vizsgálata során hordozós Ir-katalizátorokon a következő eredményeket kaptuk: Ir/ Al_2O_3 -on infravörös spektroszkópai vizsgálatokkal megállapítottuk, hogy a magas hőmérsékletű (473 K felett) CO-adszorpció elősegíti az

Ir-részecskék agglomerizációját. Vizsgálataink szerint ezt a folyamatot a víz gátolta. Kimutattuk, hogy a reakció alatt a katalizátorok felületén formiátion és (valószínűleg) fém-karbonil-hidrid képződik. Impulzusmérésekkel megállapítottuk, hogy a különböző hordozóra felvitt Ir katalizátor között nincs jelentős különbség a CO adszorpciója szempontjából, azonban 530 K felett az Ir/TiO₂-on mérhető mennyiségű CO₂ keletkezett, jelezve, hogy a CO diszproporcionálódása ilyen körülmények között végbemegy.

A CO és a H₂O reakciója 523 K felett lejátszódott, H₂ és CO₂ (arányuk 1 körüli), valamint kismennyiségű szénhidrogén keletkezett. A szénhidrogénképződésben (Kölbel-Engelhardt reakció) a TiO₂-hordozós minta volt a legaktívabb, ebben az esetben a metán mellett mérhető mennyiségben etán és propán is keletkezett. A reakcióban jelentős hordozóhatást tapasztaltunk. A felületi fématomok számára vonatkoztatott képződési sebességek alapján a katalizátorok aktivitása Ir/TiO₂ > Ir/MgO > Ir/Al₂O₃ > Ir/SiO₂ sorrendben csökkent.

Elképzelésünk szerint a reakció felületi formiátion képződésén és bomlásán keresztül játszódik le. A fémhez kötött CO a fém-hordozó határfelületen elhelyezkedő OH-csoporttal reagál. A fémen képződött formiátcsoport a hordozóra vándorol, vagy bomlik CO₂, és H₂ képződése közben. A reakció hőmérséklet-tartományában a képződött CO₂ azonnal deszorbeálódik. A metán az adszorbeált CO, illetve az ún. fém-karbonil-hidrid disszociációjában keletkező szén hidrogénezése során képződhet.

A CH₄ + O₂ reakció vizsgálata során hordozós alkálifém-molibdát katalizátorokon megállapítottuk, hogy aktívan katalizálják a metán oxidációját, melyben HCHO, CO, CO₂, és C₂-szénhidrogének, valamint nyomokban metanol keletkezett. A reakció termékösszetétele a K₂MoO₄/SiO₂ esetében nagymértékben függött a minta szerkezetétől, amelyet a minta előállítása befolyásolt. Raman spektroszkópia segítségével kimutattuk, hogy a SiO₂ felületén jelentős mennyiségű K₂Mo₂O₇ keletkezik, amennyiben a hordozó impregnálása során a szuszpenzió pH-csökkenését nem kompenzáljuk. A metán oxidációs reakciójában képződött formaldehid szelektivitása ezen a mintán közel kétszerese volt a túlnyomórészt csak K₂MoO₄-ot tartalmazó katalizátoron mérthez képest. A katalizátor aktivitása és

szelektivitása függött a hordozó természetétől. A metán kezdeti konverziója $K_2MoO_4/MgO > K_2MoO_4/SiO_2 > K_2MoO_4/Al_2O_3 > K_2MoO_4/ZSM-5 > K_2MoO_4/TiO_2$ sorrendben csökkent. A formaldehid-képződés szempontjából a nagyobb mennyiségű $Mo_2O_7^{2-}$ -ot tartalmazó K_2MoO_4/SiO_2 bizonyult a legszelektívebb katalizátornak. A MgO-hordozós mintán formaldehid nem képződött, a teljes oxidáció volt a meghatározó folyamat. A SiO_2 -hordozós alkálifém-molibdátok összehasonlító vizsgálata alapján megállapítottuk, hogy a metán oxidációjában a kezdeti metánkonverzió -a Rb kivételével- a kation méretének növekedésével ($Li < Na < K < Cs$) nőtt. A Rb_2MoO_4/SiO_2 -mintán mértünk a legnagyobb formaldehid képződési sebességet. A katalizátor kiemelkedő aktivitása feltételezésünk szerint a többitől eltérő szerkezettel (torzult MoO_4 tetraéderek) magyarázható.

$K_2MoO_4/ZSM-5$ katalizátoron 973 K-en tanulmányoztuk az O_2 -koncentráció hatását a metán átalakítására. Míg oxigén hiányában a metán nagy szelektivitással benzollá alakult, az oxigén koncentrációjának növelése a reakciónak ezt az útját csökkentette és 1% oxigén-tartalmú metán-oxigén reaktáns gázelegy alkalmazása esetén teljesen megszüntette. Ilyen mennyiségű oxigén jelenlétében egy másik reakcióút, a formaldehid képződése vált dominánssá.

Feltételezésünk szerint a metán aktiválása egy hidrogénatom absztrakciójával történik felületi O^- által, így jönnek létre a felületi metilcsoportok, melyek reagálnak a felületi OH-csoportokkal metoxicsoportot eredményezve, amely ezután formaldehiddé bomolhat, vagy vízzel reagálva metanol képződik. Az etán a CH_3 -csoportok dimerizációja során képződik. A reakció után csak kismennyiségű felületi szén-találtunk, tehát a CH_3 szénné bomlása oxigén jelenlétében elhanyagolható. A teljes oxidáció termékei, a CO_2 és a H_2O , a CH_3 és/vagy a $HCHO$ közvetlen oxidációjának eredményei is lehetnek. Kinetikai méréseink alapján valószínűsítjük, hogy a reakcióban a CO a formaldehid másodlagos reakciójában keletkezik.

6. Summary

Reformation of methane with water steam has been used for the production of synthesis gas since the twenties of 20th century. Another possibility for producing CO-H₂ synthesis gas is the reaction of methane with carbon dioxide. The advantage of this process is the simultaneous conversion of CH₄ and CO₂, therefore natural gas with appropriate inert gas content (CO₂) can be used directly. Via the combination of these two reactions the CO/H₂ ratio can be varied between certain limits.

The Department of Solid State and Radiochemistry at the University of Szeged has joined the work examining the possibilities of the realization of the CH₄ + CO₂ reaction on noble metal catalysts. Supported Rh and Pd catalysts were studied in detail previously. In my work I investigated the reaction on supported Ir catalysts.

In the CH₄ + CO₂ equilibrium system the CO₂ + H₂ and CO + H₂ reactions have been already studied extensively. In addition it seemed expedient to study -as part of this system-, the CO + H₂O reaction that is less investigated on these catalysts.

Special attention was paid to the adsorption and surface interactions of the reactant gases (CO₂, CH₄, CO and H₂O). The effect of the support was also studied and the amount of surface carbon produced in the reaction was determined.

Another possibility for the conversion of methane is its direct oxidation to more valuable compounds. Previous works presented that molybdenum-oxide-containing catalysts were active and selective in the partial oxidation of methane and ethane.

The catalytic performance of alkali metal molybdates in the partial oxidation of methane has not yet been much explored. In certain studies it was found that the addition of alkali metal to MoO₃/SiO₂ greatly enhanced the conversion of methane and the formaldehyde and methanol yield. In contrast to these observations it has been shown in the literature that alkali metals have a negative effect.

The goal of our work was to learn more of the effect of alkali metals, to propose a possible mechanism for the CH₄ + O₂ reaction based on the results of kinetic studies, and to investigate the effect of the support and the catalyst preparation on the catalytic activity.

The catalysts were prepared by impregnating the support (Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , MgO , HZSM-5) with the solution of H_2IrCl_6 , ammonium molybdate $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \times 4\text{H}_2\text{O}]$ salt or different alkali metal molybdates, M_2MoO_4 ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$). Attention was paid to the pH value of the solution; it was kept constant during the preparation. In the case of $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$ a sample was prepared with a pH value that was not restored. Before the catalytic measurements the samples were pre-treated in situ.

The reactions were carried out in a fixed-bed continuous-flow reactor made of quartz. An external oven heated the reactor. Generally 0.5 g of sample was used. The flow rate of the reactants was usually 40-50 ml/min. The gases were analysed in gas chromatograph by thermal conductivity and flame ionisation detectors. The separation of the products was accomplished with a Porapak QS and a Carboxen 1000 column.

In the case of $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ reaction the reactant gas mixture contained 50% CH_4 and 50% CO_2 . In the case of $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ reaction 16% H_2O and 8% CO was used, and in the case of $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ reaction the reacting gas mixture usually consisted of 90% CH_4 and 10% O_2 .

The dispersion of the supported Ir catalysts was determined by H_2 adsorption and by $\text{H}_2\text{-O}_2$ titration at 298 K using the pulse technique. Raman and XPS measurements were used for the characterization of the catalysts. For the investigation of the adsorption and surface interaction of the reactants and in the identification of intermediates infrared spectroscopy was used in some cases.

The study of the **$\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ reaction** on supported Ir catalysts provided the following results: We pointed out by means of IR spectroscopy that the dissociation of CO_2 on $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$ occurred at temperatures above 473 K indicated by the appearance of absorption bands corresponding to CO. We determined the amount of gas phase CO produced in the dissociation of CO_2 at 773 K by pulse technique. The highest amount of CO was formed on Ir/TiO_2 . When the catalysts were treated with methane before the CO_2 pulses at 773 K to produce surface carbon, the amount of CO formed increased. From the IR spectra of the catalysts it was concluded that the addition of CH_4 promotes the dissociation of CO_2 . This is indicated by the formation of CO bands at lower

temperatures and with higher intensities than in the absence of CH₄. Formation of formate adsorbed on the supports -with the exception of SiO₂- was found in the surface interaction of the reactants.

The reaction of CH₄ and CO₂ occurred readily above 700 K to produce H₂ and CO (with ratio between 1.0-3.7). C₂ hydrocarbons were detected only in traces. Using a stoichiometric composition of reacting gas mixture, only a slight deactivation of the catalyst samples occurred. During the reaction only a small amount of surface carbon was produced. The highest carbon formation was observed on Ir/SiO₂ and Ir/MgO, which was attributed to the difference in the rate of the C + CO₂ reaction. The CO/H₂ ratio was found to be dependent on temperature, concentration of reactants, and the nature of the support. This observation can be explained with the variation of the relative ratio of the secondary reactions. Regarding the four catalysts examined, the following sequence was found in the catalytic activity related to the surface number of Ir atoms: Ir/Al₂O₃ ≤ Ir/SiO₂ < Ir/MgO < Ir/TiO₂.

In the case of Ir/Al₂O₃ the rates of the CH₄ + CO₂, CH₄ + CO₂ + H₂O and CH₄ + H₂O reactions were compared at 773 and 1123 K. It was found that the conversion of methane under identical conditions increased in the above order. In the presence of water steam at 773 K the main products were H₂ and CO₂, and only traces of CO were formed which was attributed to the reaction of CO + H₂O.

Based on our results and literature data a reaction mechanism was proposed. According to this, hydrogen and/or CH_x fragments formed in the decomposition of CH₄ promote the dissociation of CO₂. Oxygen, originating from the dissociation of CO₂, increases the rate of decomposition of CH₄. In the high temperature reaction of CO₂ and CH₄ the complete decomposition of methane occurs, so we can also count with the reaction of C with CO₂. The reactions of surface carbon may play a more important role in the presence of H₂O and in the steam reforming of CH₄. In the latter two cases the CO formed reacted rapidly with H₂O on supported Ir catalysts, as a result hydrogen became the dominant product.

The investigation of the **CO + H₂O reaction** on supported Ir catalysts gave the following results: IR spectroscopic study of Ir/Al₂O₃ indicated that above 473 K CO

induces the agglomeration of Ir, but H₂O hindered this process. In the interaction and reaction of CO and H₂O formate and (probably) Ir-carbonyl-hydride formation was observed on the surface of the catalysts. Using pulse technique it was concluded that there is no significant difference between the four studied samples in terms of CO adsorption. Formation of detectable amount of CO₂ on Ir/TiO₂ above 530 K indicated that disproportionation of CO occurred under such conditions.

The reaction of CO and H₂O occurred readily above 523 K to produce H₂ and CO₂ (with ratio about 1) and small amounts of hydrocarbons. In the hydrocarbon formation (Kölbel-Engelhardt reaction) Ir/TiO₂ had the highest activity, in this case detectable amounts of ethane and propane were also formed besides methane. The rate of the CO + H₂O reaction on Ir catalysts was very sensitive to the nature of the support. On the basis of specific activity Ir/TiO₂ is the most effective catalyst, followed by Ir/MgO, Ir/Al₂O₃ and Ir/SiO₂.

It was supposed that the reaction takes place via the formation and decomposition of surface formate. CO is bonded to the metal and reacts with the OH groups located on the metal-support interface. The formate formed on the metal spills over to the support, or it decomposes to CO₂ and H₂. In the temperature range of the reaction the CO₂ formed desorbs immediately. The possible route for the formation of methane is the hydrogenation of carbon formed in the dissociation of adsorbed CO or metal-carbonyl-hydride.

The study of the **CH₄ + O₂ reaction** on supported alkali metal molybdates led to the following results: Supported alkali metal molybdates were found to be active catalysts in the methane oxidation, the main products were HCHO, CO, CO₂ and C₂ hydrocarbons. Trace amounts of methanol were also produced. In the case of K₂MoO₄/SiO₂ the product composition strongly depended on the structure of the catalyst. By means of Raman spectroscopy it was shown that on the surface of SiO₂ significant amount of K₂Mo₂O₇ was formed when the decrease of the pH value of the suspension was not compensated during the impregnation of the support. The formaldehyde selectivity in the oxidation of methane was about twice as that of the catalyst containing mainly K₂MoO₄. The activity and selectivity of the catalysts were

very sensitive to the nature of the support. The initial methane conversion decreased in the $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{MgO} > \text{K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2 > \text{K}_2\text{MoO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{K}_2\text{MoO}_4/\text{ZSM-5} > \text{K}_2\text{MoO}_4/\text{TiO}_2$ sequence. The highest formaldehyde selectivity was measured for $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$ containing larger amount of $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$ species. On $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{MgO}$ formaldehyde was not detected among the reaction products, in this case the total oxidation of methane was the dominant process. From the comparison of the catalytic performance of alkali metal molybdates, we stated that the initial methane conversion increased with the size of the cations with the exception of Rb, i.e., in the sequence of Li, Na, K, Cs. The highest formaldehyde formation rate was measured on the $\text{Rb}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$ sample. We think that the outstanding activity of this catalyst is due to its different crystal structure (distorted MoO_4 tetrahedra).

The effect of O_2 concentration on the reaction was studied on $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{ZSM-5}$ catalyst at 973 K. In the absence of gaseous oxygen methane is transformed into benzene with high selectivity. This route of methane conversion was markedly diminished by raising the oxygen concentration, and was completely poisoned in the presence of 1 % O_2 . At that O_2 concentration another route, formation of formaldehyde became dominant.

We assumed that methane activation involves the removal of a hydrogen atom by surface $\text{O}^\cdot$ to give adsorbed methyl groups, which react readily with surface OH groups to produce methoxy species. These can decompose to formaldehyde, or can react with water to give methanol. In addition to the above reactions, we may assume the dimerization of methyl groups to give ethane, and/or the decomposition of CH_3 species to hydrogen and carbon. However, we found no or only extremely small amount of surface carbon after the catalytic run, so this route of CH_3 reaction in the presence of oxygen is negligible. The products of total oxidation, CO_2 and H_2O could be the result of the direct oxidation of CH_3 and/or HCHO . Based on kinetic measurements it is suggested that CO can form in the secondary reaction of formaldehyde.

7. Közlemények

7.1. Az értekezés tárgykörében készített közlemények jegyzéke

1. A. Erdőhelyi, K. Fodor, G. Suru

Reaction of carbon monoxide with water on supported Ir catalysts
Applied Catalysis 139 (1996) 131.

2. A. Erdőhelyi, K. Fodor, and F. Solymosi

Reaction of CH₄ with CO₂ and H₂O over supported Ir catalysts
Studies in Surface Science and Catalysis 107 (1997) 525.

3. A. Erdőhelyi, K. Fodor, and F. Solymosi

Partial oxidation of methane on supported potassium molybdate
Journal of Catalysis 166 (1997) 244.

4. A. Erdőhelyi, K. Fodor, R. Németh, A. Hancz, and A. Oszkó

Partial oxidation of methane on silica-supported different alkali metal molybdates
Journal of Catalysis 199 (2001) 328.

7.2. Az értekezés tárgyköréhez nem kapcsolódó egyéb közlemények

5. É. Novák, K. Fodor, T. Szailer, A. Oszkó, and A. Erdőhelyi

Hydrogenation of CO₂ on Rh/TiO₂ reduced at different temperature
Topics in Catalysis közlésre benyújtva.

6. A. Erdőhelyi, K. Fodor, and T. Szailer

Effect of H₂S on the reaction of methane with carbon dioxide over supported Rh catalysts
Catalysis Letters közlésre benyújtva.

7.3. Előadások, poszterek

1. K. Fodor, F. Solymosi, A. Erdőhelyi

Reaction of CH₄ with CO₂ and H₂O over supported Ir catalysts

Europacat II

Maastricht, Hollandia 1995.

2. A. Erdőhelyi, K. Fodor, and F. Solymosi

Reaction of CH_4 with CO_2 and H_2O over supported Ir catalysts

4th International Natural Gas Conversion Symposium

Kruger Park, Dél-Afrika 1995.

3. K. Fodor, A. Erdőhelyi

Methane synthesis in $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ reaction on supported Ir catalysts

8th International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis

Balatonfüred 1995.

4. A. Erdőhelyi, R. Németh, K. Fodor, F. Solymosi

Partial oxidation of methane on supported alkali molybdate catalysts

4th Pannonian International Symposium on Catalysis

Smolenice Castle, Szlovákia 1998.

5. A. Erdőhelyi, R. Németh, K. Fodor, and F. Solymosi

Partial oxidation of methane on supported alkali molybdate catalysts

4th Paul Sabatier Conference on Catalysis

Strasbourg, Franciaország 1999.

6. Fodor Krisztina

A metán katalitikus átalakításának néhány lehetősége

Katalízis Munkabizottsági Ülés, Szeged 1999.

7. A. Erdőhelyi, K. Fodor, T. Szailer, É. Novák

Effect of H_2S on the reaction of CH_4 with CO_2 over supported Rh catalysts

5th Pannonian International Symposium on Catalysis

Kazimierz Dolny nad Wisłą, Lengyelország 2000.

8. A. Erdőhelyi, K. Fodor, T. Szailer, É. Novák

Effect of H_2S on the reaction of CH_4 with CO_2 over supported Rh catalysts

Europacat V.

Limerick, Írország 2001.

8. Irodalomjegyzék

1. K. Fujimoto, *Natural Gas Conversion II*, (1994) 73.
2. H. F. Liu, R. S. Liu, K. Y. Liew, R. E. Johnson, and J. H. Lunsford, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 4117.
3. J. Lang, *Z. Phys. Chem.*, 2 (1888) 161.
4. J. Varga, V. Hesp, *Acta Chimica*, III/2 (1953) 209.
5. A. M. Gadalla, M. E. Sommer, *Chem. Eng. Sci.*, 44 (1989) 2825.
6. Y. G. Chen, J. Ren, *Catal. Lett.*, 29 (1994) 39.
7. Z. Zhang, X. E. Verykios, *Catal. Today*, 20 (1994) 589.
8. O. Yamazaki, T. Nozaki, K. Omata, K. Fujimota, *Chem. Lett.*, (1992) 1953.
9. T. Horiuchi, K. Sakuma, T. Fukui, Y. Kubo, T. Osaki, T. Mori, *Appl. Catal.*, 144 (1996) 111.
10. M. A. Goula, A. A. Leminidou, J. Efstathiou, *J. Catal.*, 161 (1996) 626.
11. M. C. J. Bradford, M. A. Vannice, *Appl. Catal.*, A 142 (1996) 73.
12. M. C. J. Bradford, M. A. Vannice, *Appl. Catal.*, A 142 (1996) 97.
13. H.-Y. Wang, C.-T. Au, *Catal. Lett.*, 38 (1996) 77.
14. E. Ruckenstein, Y. H. Hu, *Appl. Catal.*, A 133 (1995) 149.
15. Y. H. Hu, E. Ruckenstein, *Catal. Lett.*, 36 (1996) 145.
16. Y.-G. Chen, O. Yamazaki, K. Tomishige, K. Fujimoto, *Catal. Lett.*, 39 (1996) 91.
17. K. Tomishige, O. Yamazaki, Y. Chen, K. Yokoyama, X. Li, K. Fujimoto, *Catal. Today*, 45 (1998) 35.
18. V. R. Choudhary, A. M. Rajput, B. Prabhakar, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 33 (1994) 2104.
19. Z. Zhang, X. E. Verykios, *Appl. Catal.*, A 138 (1996) 109.
20. Z. Zhang, X. E. Verykios, *Catal Lett.*, 38 (1996) 175.
21. Z. Zhang, X. E. Verykios, S. M. MacDonald, S. Affrossmann, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 744.
22. J. Z. Luo, L. Z. Gao, C. F. Ng, and C. T. Au, *Catal. Lett.*, 62 (1999) 153.
23. S. Wang, G. Q. M. Lu, *Appl. Catal., B: Environmental* 16 (1998) 269.

24. C. Crisafulli, S. Scire, R. Maggiore, S. Minico, and S. Galvagno, *Catal. Lett.*, 59 (1999) 21.
25. Y. Sakai, H. Saito, T. Sodesawa, F. Nozaki, *React. Kin. Catal. Lett.*, 24 (1984) 253.
26. M. Masai, H. Kado, A. Miyake, S. Nishiyama, S. Tsuruya, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 36 (1988) 67.
27. J. T. Richardson, S. A. Paripatyadar, *Appl. Catal.*, 61 (1990) 293.
28. F. Solymosi, Gy. Kutsán, A. Erdőhelyi, *Catal. Lett.*, 11 (1991) 149.
29. F. Solymosi, *J. Mol. Catal.*, 65 (1991) 337.
30. J. R. Rostrup-Nielsen, J.-H. Bak Hansen, *J. Catal.*, 144 (1993) 38.
31. D. Qiu, J. Lapszewicz, *Catal. Today*, 21 (1994) 551.
32. J. A. Lercher, J. H. Bitter, W. Hally, W. Niessen, K. Seshan, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 101 (1996) 463.
33. J.-M. Wei, B.-Q. Xu, J.-L. Li, Z.-X. Cheng, Q.-M. Zhu, *Appl. Catal.*, A 196 (2000) 167.
34. A. Erdőhelyi, J. Cserényi, F. Solymosi, *J. Catal.*, 141 (1993) 287.
35. A. Erdőhelyi, J. Cserényi, E. Papp, F. Solymosi, *Appl. Catal.*, A 108 (1994) 205.
36. F. Solymosi, A. Erdőhelyi, M. Kocsis, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 77 (1981) 1003.
37. F. Solymosi, A. Erdőhelyi, M. Kocsis, *J. Catal.*, 65 (1980) 428.
38. F. Solymosi, A. Erdőhelyi, J. Cserényi, A. Felvégi, *J. Catal.*, 147 (1994) 273.
39. Z. L. Zhang, V. A. Tsipouriari, A. M. Efstathiou, X. E. Verykios, *J. Catal.*, 158 (1996) 51.
40. V. A. Tsipouriari, A. M. Efstathiou, X. E. Verykios, *J. Catal.*, 161 (1996) 31.
41. M. F. Mark, W. F. Maier, *J. Catal.*, 164 (1996) 122.
42. M. C. J. Bradford, M. A. Vannice, *Catal. Lett.* 48 (1997) 31.
43. A. N. J. Van Keulen, K. Seshan, J. H. B. J. Hoebink, J. R. H. Ross, *J. Catal.*, 166 (1997) 306.
44. M. Sigl, M. C. J. Bradford, H. Knözinger, and M. A. Vannice, *Top. Cat.*, 8 (1999) 211.
45. P. Ferreira-Aparicio, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos, *Appl. Catal.*, A. 170 (1998) 177.

46. M. C. J. Bradford, and M. A. Vannice, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 41 (1999) 1.
47. M. C. J. Bradford, and M. A. Vannice, *J. Catal.*, 173 (1998) 157.
48. M. C. J. Bradford, and M. A. Vannice, *Catal. Today*, 50 (1999) 87.
49. T. Arakawa, M. Oka, US Patent 3, 849, 087 (1974).
50. L. Basini, M. Marchionna, S. Rossini, D. P. Sanfilippo, German Patent DE, 41 02 185 (1991).
51. K. Seshan, P. D. L. Mercera, E. Xue, J. R. H. Ross, German Patent P, 43 13 673.7 (1993), US Patent Appl. PCT/DE94/00513 (1994).
52. J. McCrary, G. E. McCrary, T. A. Chubb, J. J. Nemecek, D. E. Simmons, *Sol. Energy*, 29 (1982) 141.
53. S. Teuner, *Hydrocarbon Processing*, 66 (1987) 52.
54. N. R. Udengaard, J.-H. B. Hansen, D. C. Hanson, *Oil Gas J.*, 90 (1992) 62.
55. D. S. Newsom, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 21 (1980) 275.
56. T. Bunluesin, R. J. Gorte, G. W. Graham, *Appl. Catal., B: Environmental* 15 (1998) 107.
57. K. C. Taylor, R. M. Sinkevitch, and R. L. Klimisch, *J. Catal.*, 35 (1974) 34.
58. D. C. Grenoble, M. M. Estadt and D. F. Ollis, *J. Catal.*, 67 (1981) 90.
59. H. Kölbel, and H. Hammer, *Z. Electrochem.*, 64 (1960) 224.
60. H. Kölbel, and K. Bhattacharyya, *Liebigs Ann. Chem.*, 618 (1958) 67.
61. M. Niwa, and T. Iizuka, and J. H. Lunsford, *J. Chem.Soc.Chem.Comm.*, (1979) 684.
62. M. Niwa, and J.H. Lunsford, *J. Catal.*, 75 (1982) 302.
63. F. Solymosi, I. Tombácz, and A. Erdőhelyi, *Appl. Catal.*, 14 (1985) 65.
64. B. L. Gustafson, and J. H. Lunsford, *J. Catal.*, 74 (1982) 393.
65. J. T. Yates, E. D. Williams, and W. H. Weinberg, *Surf. Sci.*, 91 (1981) 562.
66. B. A. Sexton, and G. A. Somorjai, *J. Catal.*, 46 (1977) 167.
67. D. G. Castner, L. H. Dubois, B. A. Sexton, and G. A. Somorjai, *Surf. Sci.*, 103 (1981) 134.
68. L. Lynds, *Spectrochim. Acta*, 20 (1964) 1369.
69. C. R. Guerra and J. H. Schulman, *Surf. Sci.*, 7 (1967) 229.
70. R. F. Howe, *J. Catal.*, 50 (1977) 196.

71. F. Solymosi, and J. Raskó, *J. Catal.*, 62 (1980) 253.
72. F. J. C. M. Toolenaar, A. G. T. M. Bastein, and V. Ponc, *J. Catal.*, 82 (1983) 35.
73. F. Solymosi, E. Novák, and Á. Molnár, *J. Phys. Chem.*, 94 (1990) 7251.
74. F. Solymosi, and M. Pásztor, *J. Phys. Chem.*, 89 (1985) 4789.
75. F. Solymosi, and J. Raskó, *J. Catal.*, 115 (1989) 105.
76. A Berkó, F. Solymosi, *Surf. Sci.*, 411 (1998) 900.
77. T. Shido, and Y. Iwasawa, *J. Catal.*, 141 (1993) 71.
78. L. Basini, and A. Aragno, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 90 (1994) 787.
79. Y. Amenomiya, and G. Pleizer, *J. Catal.*, 76 (1982) 345.
80. F. Solymosi, A. Erdőhelyi, and T. Bánsági, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 77 (1981) 2645.
81. Lj. Kundakovic, D. R. Mullins, S. H. Overbury, *Surf. Sci.*, 457 (2000) 51.
82. N. R. Foster, *Appl. Catal.*, 19 (1985) 1.
83. R. Pitchai, and K. Klier, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 28 (1986) 13.
84. N. D. Spencer, and C. J. Pereira, *A.I.ChE.J.*, 33 (1987) 1808.
85. N. D. Spencer, *J. Catal.*, 109 (1988) 187.
86. K. Otsuka, and M. Hatano, *J. Catal.*, 108 (1987) 252.
87. S. Kasztelan, and J. B. Moffat, *J. Catal.*, 106 (1987) 512.
88. S. Kasztelan, and J. B. Moffat, *J. Catal.*, 112 (1988) 54.
89. S. Kasztelan, E. Payen, and J. B. Moffat, *J. Catal.*, 112 (1988) 320.
90. N. D. Spencer, C. J. Pereira, and R. K. Grasselli, *J. Catal.*, 126 (1990) 546.
91. M. A. Banares, I. Rodriguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, and J. L. G. Fierro, *Catal. Lett.*, 17 (1993) 205.
92. T. Weng, and E. E. Wolf, *Appl. Catal.*, 96 (1993) 383.
93. Y. Barboux, A. R. Elamrani, E. Payen, L. Gengembre, J. P. Bonnelle, and B. Grzybowska, *Appl. Catal.*, 44 (1988) 117.
94. Q. Sun, J. I. Di Cosimo, R. G. Herman, K. Klier, and M. Bhasin, *Catal. Lett.*, 15 (1992) 371.
95. M. R. Smith, and U. S. Ozkan, *J. Catal.*, 141 (1993) 124.
96. S. Irusta, E. A. Lombardo, and E. E. Miro, *Catal. Lett.*, 29 (1994) 339.
97. K. Suzuki, T. Hayakawa, M. Shimizu, and K. Takehira, *Catal. Lett.*, 30 (1995) 159.

98. F. Arena, F. Frusteri, A. Parmaliana, and N. Giordano, *Appl. Catal., A* 125 (1995) 39.
99. M. A. Banares, N. D. Spencer, M. D. Jones, and I. E. Wachs, *J. Catal.*, 146 (1994) 204.
100. R. S. Liu, J. Iwamoto, and J. H. Lunsford, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 78 (1982).
101. M. M. Khan, and G. A. Somorjai, *J. Catal.*, 91 (1985) 263.
102. M. Faraldos, M. A. Banares, J. A. Anderson, H. Hu, I. E. Wachs, and J. L. G. Fierro, *J. Catal.*, 160 (1996) 214.
103. A. Erdőhelyi, R. Németh, A. Hancz, A. Oszkó, *Appl. Catal., A* 211 (2001) 109.
104. F. Solymosi, A. Erdőhelyi, and A. Szőke, *Catal. Lett.*, 32 (1995) 43.
105. A. Szőke, and F. Solymosi, *Appl. Catal., A* 142 (1996) 361.
106. F. Solymosi, J. Cserényi, A. Szőke, T. Bánsági, and A. Oszkó, *J. Catal.*, 165 (1997) 150.
107. D. Ma, Y. Shu, M. Cheng, Y. Xu, and X. Bao, *J. Catal.*, 194 (2000) 105.
108. L. Mendelovici, and J. H. Lunsford, *J. Catal.*, 94 (1985) 37.
109. A. Erdőhelyi, F. Máté, and F. Solymosi, *Catal. Lett.*, 8 (1991) 229.
110. A. Erdőhelyi, F. Máté, and F. Solymosi, *J. Catal.*, 135 (1992) 563.
111. A. Erdőhelyi, and F. Solymosi, *J. Catal.*, 123 (1990) 31.
112. A. Erdőhelyi, and F. Solymosi, *Appl. Catal.*, 39 (1988) 11.
113. A. Erdőhelyi, and F. Solymosi, *J. Catal.*, 129 (1991) 497.
114. J. Kiwi, K. R. Thampi, and M. Grätzel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1990) 1690.
115. S. A. Driscoll, D. K. Gardner, and U. S. Ozkan, *J. Catal.*, 147 (1994) 379.
116. A. W. Sexton, E. MacGiolla Coda, and B. K. Hodnett, *Catal. Today*, 46 (1998) 127.
117. A. J. Marchi, E. J. Ledesma, F. G. Requeja, M. Renteria, S. Irusta, E. A. Lombardo, and E. E. Miro, *Catal. Lett.*, 48 (1997) 47.
118. F. Trifiro, *Catal. Today*, 41 (1998) 21.
119. C. V. Cáceres, J. L. G. Fierro, J. Lázaro, A. López Agudo, and J. Soria, *J. Catal.*, 122 (1990) 113.

120. A. Parmaliana, F. Frusteri, A. Mezzapica, D. Miceli, M. S. Scurrrell, and N. Giordano, *J. Catal.*, 143 (1993) 262.
121. A. Parmaliana, V. Sokolovskii, M. S. Scurrrell, D. Miceli, F. Arena, and F. Frusteri, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 81 (1994) 491.
122. N. F. D. Verbruggen, G. Mestl, L. M. J. von Hippel, B. Lengeler, and H. Knözinger, *Langmuir*, 10 (1994) 3063.
123. N. F. D. Verbruggen, L. M. J. von Hippel, G. Mestl, B. Lengeler, and H. Knözinger, *Langmuir*, 10 (1994) 3073.
124. M. M. Koranne, J. G. Goodwin Jr., and G. Marcelin, *J. Phys. Chem.*, 97 (1993) 673.
125. M. A. Banares, H. Hu, and I. E. Wachs, *J. Catal.*, 155 (1995) 249.
126. J. M. Retgers, *Z. Phys. Chem.*, 8 (1891) 6.
127. G. Romijn, *Z. Anal. Chem.*, 39 (1900) 60.
128. A. Erdöhelyi, K. Fodor, and F. Solymosi, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 107 (1997) 525.
129. A. Erdöhelyi, K. Fodor, G. Suru, *Appl. Catal., A*, 139 (1996) 131.
130. A. Erdöhelyi, and F. Solymosi, *J. Catal.*, 84 (1983) 446.
131. A. Erdöhelyi, K. Fodor, R. Németh, A. Hancz, and A. Oszkó, *J. Catal.*, 199 (2001) 328.
132. A. Erdöhelyi, K. Fodor, and F. Solymosi, *J. Catal.*, 166 (1997) 244.
133. H. J. von Becher, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 474 (1981) 63.
134. A. T. Ashcroft, A. K. Cheetham, M. L. H. Green, P. D. F. Vernon, *Nature*, 352 (1991) 225.
135. K. Nakagawa, K. Anzai, N. Matsui, N. Ikenaga, T. Suzuki, Y. Teng, T. Kobayashi, and M. Haruta, *Catal. Lett.*, 51 (1998) 163.
136. F. Solymosi, *Catal. Rew.*, 1 (1967) 233.
137. F. Solymosi, and J. Cserényi, *Catal. Today*, 21 (1994) 561.
138. J. Raskó, and F. Solymosi, *Catal. Lett.*, 46 (1997) 153.
139. F. Solymosi, and G. Klivényi, *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 8950.
140. J. Z. Luo, Z. L. Yu, C. F. Ng, and C. T. Au, *J. Catal.*, 194 (2000) 198.

141. V. P. Ivanov, G. K. Boreskov, V. I. Savchenko, W. F. Egelhoff, and W. H. Weinberg, *J. Catal.*, 48 (1997) 269.
142. T. Matsushima, *J. Phys. Chem.*, 88 (1984) 202.
143. F. Solymosi, and A. Erdőhelyi, *J. Catal.*, 91 (1985) 327.
144. T. Shido, and Y. Iwasawa, *J. Catal.*, 129 (1991) 343.
145. T. Shido, and Y. Iwasawa, *J. Catal.*, 136 (1992) 493.
146. F. Solymosi, I. Tombácz, and M. Kocsis, *J. Catal.*, 75 (1982) 78.
147. F. Solymosi, A. Erdőhelyi, and T. Bánsági, *J. Catal.*, 68 (1981) 371.
148. B. M. Gatehouse, and P. Leverett, *J. Chem. Soc., A* (1969) 849.
149. W. H. Zachariasen, *Norsk. Geol. Tidsskr.*, B (1926) 965.
150. I. Lindqvist, *Acta Chem. Scand.*, (1950) 1066.
151. F. X. N. M. Kools, A. S. Koster, and G. D. Rieck, *Acta Crystallogr.*, B 26 (1970) 1974.
152. C. Martin, I. Martin, V. Rives, and P. Malet, *J. Catal.*, 161 (1996) 87.
153. F. D. Hardcastle, and I. E. Wachs, *J. Raman Spectrosc.*, 21 (1990) 683.

7. Köszönetnyilvánítás

Elsősorban köszönettel tartozom témavezetőimnek Dr. Solymosi Frigyes akadémikusnak és Dr. Erdőhelyi András tanszékvezető egyetemi tanárnak, hogy a Szilárdtest és Radiokémiai Tanszéken lehetővé tették számomra a kísérleti munkák elvégzését és tanácsaikkal segítségemre voltak a disszertációm elkészítése során.

Köszönöm a velem együtt dolgozó munkatársaknak, -név szerint: Gabriela Suru, Novákné Hajdú Éva, Sziroviczáné Felvégi Anna, Ábrahámné Baán Kornélia, Németh Róbert, Oszkó Albert, Hancz András, Szajler Tamás- hogy munkájukkal hozzájárultak a disszertációban szereplő témák tanulmányozásához, és a kísérleti munkák elvégzésében segítségemre voltak. Az ő munkájuk nélkülözhetetlen volt a reakciók és a katalizátorok teljeskörű vizsgálatához.

Végül köszönöm a Szilárdtest és Radiokémiai Tanszék, valamint a Magyar Tudományos Akadémia Reakciókinetikai Kutatócsoportja minden tagjának, hogy hasznos szakmai tanácsaikkal, javaslataikkal és segítségükkel hozzájárultak, hogy az adott témákat minél több oldalról körüljárhassam.