

**A H_2S HATÁSÁNAK VIZSGÁLATA
A SZÉN-DIOXID ÉS A METÁN KATALITIKUS
ÁTALAKÍTÁSÁBAN**

Doktori (Ph.D.) értekezés tézisei

Szailer Tamás

**Szegedi Tudományegyetem
Szilárdtest és Radiokémiai Tanszék
Szeged
2004.**

Előzmények és célkitűzések

Az üvegházhatású gázok légköri koncentrációjának csökkentésére és a nagy inerttartalmú földgázok hasznosítására is megoldást jelenthet a $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ reakció ipari megvalósítása. A CO/H_2 elegy előállításához ugyan a CO_2 és a CH_4 viszonylag olcsó nyersanyagforrás, köszönhetően a természetes előfordulásoknak, a reakció megvalósítása és az így előállítható CO és H_2 további átalakítása azonban jóval drágább, mint a jelenlegi kőolaj-feldolgozás. Ennek oka a reakció nagy hőigénye, és a katalizátorok magas ára. Am ha a prognózisok szerint a kőolaj ára emelkedni fog, gazdaságossá válik a CO_2 és a CH_4 katalitikus átalakítása, és erre a két anyagra ugyanúgy felépíthető a vegyipar, mint korábban a kőolaj-bázisra. A termékként keletkező CO és H_2 átvehetné energiahordozóként is a kőolaj szerepét.

A $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ reakció aktív katalizátorai a hordozós átmenetifémek. A Ni-tartalmú katalizátorok esetében nagy problémát jelent a felületi szénkiválás, amely a katalizátorok dezaktiválódását eredményezi. A korábbiakban azt találták, hogy a $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ reakcióban hordozós nemesfém-katalizátorokon CO , H_2 és H_2O keletkezett. A képződött CO és H_2 aránya minden esetben 1-nél nagyobb volt. C_2 -szénhidrogéneket csak nyomokban tudtak kimutatni. A katalizátorok felületén csak kis mennyiségű szénlerakódást észleltek. A CO_2 és a CH_4 kölcsönhatása során megállapították, hogy a CH_4 disszociációjából származó hidrogén elősegíti a CO_2 disszociációját. Az irodalomban néha ellentmondó adatokat találunk a nemesfémek aktivitási sorrendjére vonatkozóan, ill. a hordozók tekintetében is, de az irodalmi adatok alapján a Rh/TiO_2 az egyik leghatásosabb katalizátora a $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ reakciónak.

A kénvegyületek hatását a fenti folyamatra kevésbé vizsgálták eddig, jóllehet a természetes földgázok többnyire tartalmaznak különböző mennyiségben kénvegyületeket. Ezért választottuk kutatási témának a H_2S hatásának tanulmányozását a $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ reakcióra hordozós nemesfém-katalizátorokon. Nagy figyelmet fordítottunk a kutatás során a H_2S hatásának vizsgálatára a másodlagos reakciókra ($\text{CO}_2 + \text{H}_2$, $\text{CO} + \text{H}_2$, $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$), valamint a reaktánsok és a katalizátorok közötti kölcsönhatásokra (CO_2 adszorpció, CO diszproporcionálódás, CH_4 bomlása, H_2S adszorpció) is.

A fő célunk az volt, hogy megvizsgáljuk, hogyan befolyásolja a H_2S a $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ reakciót, valamint magyarázatot kapjunk a megfigyelt jelenségekre.

Kísérleti módszerek

Az 1 % fémtartalmú katalizátorokat a hordozók (TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , CeO_2 , ZrO_2 , MgO) fém-kloridok (Rh, Ru, Pd, Pt) vizes oldatával való impregnálásával állítottuk elő. A tablettázott katalizátortöredékeket a reaktorban oxidáltuk, majd redukáltuk.

A reakciókat állóágas, folyamatos áramlásos rendszerű kvarcból készült reaktorban hajtottuk végre. A reaktor hőmérsékletét, az alkalmazott katalizátor tömegét és a reaktánsok áramlási sebességét úgy választottuk meg, hogy a reaktorunk differenciális reaktorként működjön. Az alkalmazott áramlási sebesség 40-300 ml/perc, a felhasznált katalizátor tömege 0,1-0,5 g volt. A termékeket gázkromatográffal analizáltuk. A reakciókat sztöchiometrikus összetétellel, 20 % Ar hígítógáz jelenlétében hajtottuk végre. A H_2S hatásának vizsgálatakor a reagenselegy 22 ppm, ill. 116 ppm H_2S -t tartalmazott.

A reakciókban keletkező felületi szén mennyiségét és reaktivitását hőmérséklet-programozott redukcióval (TPR) határoztuk meg.

A katalizátorok és a reaktánsok, valamint a termékek közötti kölcsönhatást impulzus-reaktorban és hőmérséklet-programozott deszorpcióval (TPD) vizsgáltuk.

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

A hordozós fémkatalizátorok diszperzitását szobahőmérsékleten H_2 - és CO -adszorpcióval, ill. H_2 - O_2 -titrálással határoztuk meg. Az analízis és a kiértékelés után a diszperzitás-adatok felhasználásával kiszámítottuk minden egyes termékre az egy felületi fématomra vonatkoztatott specifikus képződési sebességet (TOF).

Új tudományos eredmények

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

- 1.1. A $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ reakció vizsgálata során megállapítottuk, hogy a TiO_2 hordozós nemesfém-katalizátorok aktivitása $\text{Ru} > \text{Pt} > \text{Rh} > \text{Pd}$ sorrendben, a hordozók tekintetében a Rh-katalizátorok aktivitása a $\text{Rh}/\text{TiO}_2 > \text{Rh}/\text{SiO}_2 > \text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Rh}/\text{ZrO}_2 > \text{Rh}/\text{CeO}_2$ sorrendben csökken.
- 1.2. A $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ reakcióban a H_2S minden katalizátoron csökkenti a konverziót, de míg a TiO_2 -hordozós nemesfémeken a CO/H_2 -arány időben nő, addig SiO_2 -ra felvitt fémkatalizátorokon nem változik, ami jelzi, hogy a TiO_2 jelenlétében a másodlagos folyamatokra másképp hat a H_2S , mint SiO_2 -hordozós minták esetében. A vizsgálatokat további hordozókra kiterjesztve megállapítottuk, hogy redukálható oxidhordozós (CeO_2 , ZrO_2) katalizátorok esetén tapasztalunk CO/H_2 arány növekedést H_2S jelenlétében. Ebből arra következtettünk, hogy a hordozók redukálhatósága összefüggésben lehet a kapott jelenségekkel.
- 1.3. H_2S jelenlétében a reakció sebességének csökkenésének mértéke TiO_2 -hordozós nemesfém-katalizátorokon $\text{Ru}/\text{TiO}_2 > \text{Rh}/\text{TiO}_2 > \text{Pd}/\text{TiO}_2 > \text{Pt}/\text{TiO}_2$ sorrendben nőtt.
- 1.4. A $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ reakcióban TiO_2 hordozós nemesfémeken kis mennyiségű szén rakódott le. Mivel nem tapasztaltunk aktivitás-csökkenést, ezeket a mintákat nem mérgezi a felületi szénkiválás. H_2S hatására minden esetben csökken a felületi szén mennyisége, sokkal jobban, mint a termékképződés csökkenéséből elvárható lenne. Ebből arra következtettünk, hogy a H_2S -nek fontos szerepe van a felületi szén képződésében és/vagy elreagálásában.
- 1.5. Hordozós Rh katalizátorokon az alkalmazott hordozótól függetlenül a hőmérséklet-programozott redukció során azonos csúcsmaximumokat kaptunk. Ez arra enged következtetni, hogy a szén inkább a fémmel áll kapcsolatban.
- 1.6. Rh/TiO_2 -ot H_2S -nel különböző hőmérsékleten előkezelve nem tapasztaltunk aktivitás-csökkenést a $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ reakcióban, de a felületi szén mennyisége olyan mértékben csökkent, mintha a reagensekkel együtt adagoltuk volna a H_2S -t. Ez azt jelzi, hogy a H_2S megkötődik a katalizátoron és csökkenti a szénkiválást.

- 1.7. Rh/SiO₂-on a többi Rh-tartalmú katalizátorhoz képest magas a CO₂+CH₄ reakció alatt képződött szén mennyisége. H₂S hozzáadása kismértékben csökkenti a felületi szén képződését, de inaktívabb szén jött létre. Ezek a jelenségek csak részben magyarázhatják a TiO₂ és a SiO₂ között tapasztalt eltéréseket.

2. A CO₂+CH₄ reakció másodlagos folyamatainak vizsgálata

- 2.1. A CO₂+H₂ reakcióban a Rh/TiO₂ sokkal aktívabbnak bizonyult, mint a Rh/SiO₂, a felületi fématomra vonatkoztatott reakciósebesség 15-ször nagyobb volt. Ez összhangban van az irodalmi eredményekkel. A katalizátorok kezdeti viselkedése is jelentősen eltér. A Rh/TiO₂-on a redukciós hőmérséklettől függően jelentős kezdeti CH₄-képződést találunk, mely 40 másodperc alatt megszűnik, ill. megszüntethető kis mennyiségű CO₂ vagy H₂O adagolásával. Ezt a hatást a TiO₂ hordozó felületi oxigén-üreshelyeinek visszaoxidálhatóságával értelmeztük. Az a tény, hogy a CO₂+H₂ reakció első percében jelentős metánképződést detektáltunk, arra enged következtetni, hogy a TiO₂ hordozós nemesfém katalizátor redukciója során a fémklaszterek környezetében létrejövő TiO₂-hibahelyek is valamilyen formában részt vesznek a reakcióban. A redukciós hőmérséklet növelésével egyre több felületi hibahelyet tudunk létrehozni, így ez a hatás is növekszik. Ezek a hibahelyek a képződő víz miatt gyorsan lemérgeződnek. A TiO₂-hoz hasonlóan redukálható Rh/CeO₂-on is megfigyeltük a kezdeti nagy aktivitást, míg SiO₂ hordozó esetében ezt nem észleltük.

- 2.2. A CO₂+H₂ reakcióban Rh/TiO₂-on 22 ppm H₂S gyorsítja a metánképződést. Ez igaz TiO₂-hordozós Pd-ra és Ru-ra is. A H₂S csak akkor fejti ki ezt a pozitív hatását, ha frissen redukált katalizátorral lép kölcsönhatásba, különben mérgezi a reakciót. Rh/CeO₂ katalizátoron is, H₂S jelenlétében nagyobb metánképződést találtunk. A többi hordozón csak a H₂S mérgező hatását tapasztaltuk. A mérési eredményekből kiindulva valószínű, hogy a fém-TiO₂, ill. fém-CeO₂ határfelületen a redukció során kialakult hibahelyekre beépül a S, és ez a CO₂+H₂ reakció aktív centrumává válik. A mérések tanulságai szerint ezek a centrumok a reakcióban keletkező víz hatására sem mérgeződnek le.

XPS mérések szerint a beépülő kén oxidálja a fémeket, ez eredményezheti a CO₂+H₂ reakció sebességének növekedését. Ez a hatás a CO+H₂ reakció sebességét is megnövelné, de ezt nem tapasztaltuk. Ezért fel kell tételeznünk egy

olyan mechanizmust, miszerint a CO_2 hidrogénezésének a fém és a redukálható oxidhordozó határfelületén az oxigén-üreshelyek ill. az ide beépülő kén (3.4-es tézispont) aktív centrumai lehetnek.

- 2.3. A $\text{CO}+\text{H}_2$ és a $\text{CH}_4+\text{H}_2\text{O}$ reakciókban a H_2S minden katalizátoron csökkenti a termékképződés sebességét.

3. A CO_2+CH_4 reakció elemi lépéseinek vizsgálata

- 3.1. A magas hőmérsékleten redukált (673 K) Rh/TiO_2 -on adszorbeált CO_2 deszorpciója során CO keletkezik, ami jelzi, hogy ezen a mintán jelen vannak olyan centrumok, melyek képesek elősegíteni a CO_2 disszociációját.
- 3.2. A H_2S Rh/TiO_2 -on növeli, Rh/SiO_2 -on csökkenti a CO diszproporcionálódását, miközben Rh/TiO_2 esetében nem befolyásolja a képződő felületi szén reakcióképességét, ezzel szemben Rh/SiO_2 -on H_2S hatására megnő az inaktív szén mennyisége.
- 3.3. CH_4 impulzusokat adva Rh/TiO_2 katalizátorra, az irodalmi adatokkal összhangban, 500 K felett jelentős mennyiségű H_2 , kevés C_2H_6 és CO keletkezik és a katalizátor felületén szén rakódik le. H_2S jelenlétében eltérő viselkedést tapasztalunk a hőmérséklettől függően: a H_2S 548 K-en növeli, 773 K-en csökkenti a H_2 -képződést és ezzel éppen ellentétes a felületi szén mennyiségének változása. Az etán képződését gyakorlatilag nem befolyásolja, míg a CO képződését csökkenti a H_2S szennyezés. A CO keletkezése jelzi, hogy a TiO_2 képes oxidálni a felületi CH_x -csoportokat. Ugyanebben a folyamatban Rh/SiO_2 -on a H_2S nem befolyásolta a H_2 -képződést egyik hőmérsékleten sem.
- 3.4. Az adszorbeált H_2S hőmérséklet-programozott deszorpciója során kizárólag SO_2 -t kaptunk termékként a TiO_2 -hordozós nemesfémeken és Rh/CeO_2 -on. Ennek oka az lehet, hogy a H_2S beépül a redukálható oxidhordozókba, amit Rh/TiO_2 esetében XPS-mérésekkel bizonyítottak.

4. A H₂S hatásának értelmezése a CO₂+CH₄ reakcióban

4.1. A CO₂+CH₄ reakcióban a H₂S hatásának különbözőségét a TiO₂, ill. SiO₂ hordozók, azaz a redukálható és nemredukálható oxidhordozók esetében azzal értelmezhetjük, hogy H₂S hatására a TiO₂-hordozós nemesfémeken a CO₂+H₂ reakció sebessége megnő. Ez a CO₂+CH₄ reakció során azt eredményezi, hogy a reakcióban keletkező H₂ a H₂S jelenlétében gyorsabban reagál el a CO₂-dal, mint a SiO₂ hordozós katalizátorok esetében. Ezáltal a H₂ nemcsak keletkezik, hanem jelentősen fogy is, valamint a CO₂+H₂ reakcióban 773 K-en CO is képződik, ami azt eredményezi, hogy a nemesfém/TiO₂ katalizátorokon a CO₂+CH₄ reakcióban H₂S szennyezés jelenlétében a CO/H₂ arány megnő.

4.2. További magyarázat kulcsa lehet a képződő felületi szén, melyről az irodalomban sok szó esik. Véleményünk szerint a H₂S kétféleképpen csökkentheti a felületi szénlerakódást. Az egyik út, mely az irodalomban jól ismert, az lehet, hogy a kén lemérgezi azokat a nagyon aktív centrumokat, ahol a CH₄ szétesése gyors lenne. A mi elképzelésünk szerint ehhez hozzájárulhat, hogy a fém körül a redukálható oxidhordozóba beépült kén egyfajta fizikai gátat alkothat.

Az eredmények gyakorlati alkalmazása

Kutatásaink eredményeit későbbiekben felhasználhatják a CO₂+CH₄ reakció ipari megvalósításának tervezésekor, mivel az alapanyagban mindig jelen van több-kevesebb kénvegyület. Eredményeink alapján a Ru-alapú katalizátor tűnik a legalkalmasabbnak, mivel aktív és stabilis katalizátora a CO₂+CH₄ reakciónak, rajta kismértékű a felületi szénlerakódás, valamint a legjobb kéntűrő katalizátornak bizonyult.

Publikációs jegyzék

A doktori értekezés alapját képező közlemények

1. Novák É., Fodor K., **Szailer T.**, Oszkó A., Erdőhelyi A.:
CO₂ hydrogenation on Rh/TiO₂ previously reduced at different temperatures,
Top. Catal. **20** 107 (2002). IF: 2,79
2. Erdőhelyi A., **Szailer T.**, Novák É.:
Effect of H₂S on the reaction of CH₄ with CO₂ over titania supported noble metal catalysts,
ACS Symp. Ser. Div. Petr. Chem. **852** 116 (2003). IF: 0,62
3. Erdőhelyi A., **Szailer T.**, Novák É.:
Effect of H₂S on the reaction of CH₄ with CO₂ over titania supported noble metal catalysts,
Division of Fuel Chemistry, Am. Chem. Soc., **47** 286 (2002). IF: 0,657
4. Erdőhelyi A., Fodor K., **Szailer T.**:
Effect of H₂S on the reaction of CH₄ with CO₂ over supported Rh catalysts,
Appl. Catal. B: Environmental (közlés alatt). IF: 2,597
5. **Szailer T.**, Erdőhelyi A., Novák É.:
Hydrogenation of CO₂ on different supported Rh catalysts in the presence of H₂S
(közlésre előkészítve).

Összesített impakt-faktor: 6,664

1. Erdőhelyi A., Fodor K., **Szailer T.**, Novák É.:
Effect of H₂S on the reaction of CH₄ with CO₂ over supported Rh catalysts
5th Pannonian International Symposium on Catalysis, Kazimierz Dolny, Poland, 2000.
2. Szailer T.:
A H₂S hatása a CH₄ és a CO₂ átalakításában hordozós Rh katalizátorokon
XXIII. Kémiai Előadói Napok, Szeged, 2000.
3. Erdőhelyi A., Fodor K., **Szailer T.**, Novák É.:
Effect of H₂S on the reaction of CH₄ with CO₂ over supported Rh catalysts
5th European Congress on Catalysis, Limerick, Ireland, 2001.
4. Erdőhelyi A., Fodor K., **Szailer T.**, Novák É.:
Effect of H₂S on the reaction of CH₄ with CO₂ over titania supported noble metal catalysts
223rd ACS National Meeting, Orlando, Florida, 2002.
5. Erdőhelyi A., **Szailer T.**:
Effect of H₂S on CO₂ hydrogenation on supported Rh catalysts
6th Pannonian Symposium on Catalysis, Obergurgl, Austria, 2002.
6. Erdőhelyi A., **Szailer T.**:
Effect of H₂S on CO₂ hydrogenation on supported Rh catalysts
2nd EFCATS School on Catalysis, Tihany, Hungary, 2002.
7. Erdőhelyi A., **Szailer T.**:
Effect of H₂S on CO₂ hydrogenation on supported Rh catalysts
The 2002 Younger European Chemists' Conference, Heidelberg, Germany, 2002.
8. Szailer T., Erdőhelyi A.:
A H₂S hatása a CH₄+CO₂ reakcióban keletkező felületi széntartalmú formákra
TiO₂ hordozós nemesfém katalizátorokon
XXV. Kémiai Előadói Napok, Szeged, 2002.
9. Erdőhelyi A., **Szailer T.**, Novák É.:
Effect of H₂S on CO₂ hydrogenation on supported Rh catalysts
18th North American Catalysis Society Meeting, Cancun, Mexico, 2003.
10. Szailer T.:
A H₂S hatása a CH₄+CO₂ reakcióra (PhD értekezés anyagának bemutatása)
Katalízis Munkabizottsági ülés, MTA KKKI, Budapest, 2004.

Társszerzői lemondó nyilatkozat

Alulírott társszerzők nyilatkozunk arról, hogy Szailer Tamás Ph.D. tézispontjainak alapját képező

Novák É., Fodor K., **Szailer T.**, Oszkó A., Erdőhelyi A.: CO₂ hydrogenation on Rh/TiO₂ previously reduced at different temperatures, *Top. Catal.* **20**, 107 (2002)

című közlemény eredményeit a pályázó sajátjaként ismerjük el, minősítési célra nem használtuk fel, és ezt a jövőben sem kívánjuk megtenni.



Dr. Novák Hajdú Éva



Dr. Fodor Krisztina



Dr. Oszkó Albert



Dr. Erdőhelyi András

Társszerzői lemondó nyilatkozat

Alulírott társszerzők nyilatkozunk arról, hogy Szailer Tamás Ph.D. tézispontjainak alapját képező

Erdőhelyi A., **Szailer T.**, Novák É.: Effect of H₂S on the reaction of CH₄ with CO₂ over titania supported noble metal catalysts, *ACS Symp. Ser. Div. Petr. Chem.* **852**, 116 (2003).

című közlemény eredményeit a pályázó sajátjaként ismerjük el, minősítési célra nem használtuk fel, és ezt a jövőben sem kívánjuk megtenni.



Dr. Novákné Hajdú Éva



Dr. Erdőhelyi András

Szeged, 2004. január 29.

Társszerzői lemondó nyilatkozat

Alulírott társszerzők nyilatkozunk arról, hogy Szailer Tamás Ph.D. tézispontjainak alapját képező

Erdőhelyi A., **Szailer T.**, Novák É.: Effect of H₂S on the reaction of CH₄ with CO₂ over titania supported noble metal catalysts, *Division of Fuel Chemistry, Am. Chem. Soc.* **47**, 286, (2002).

című közlemény eredményeit a pályázó sajátjaként ismerjük el, minősítési célra nem használtuk fel, és ezt a jövőben sem kívánjuk megtenni.



Dr. Novákné Hajdú Éva



Dr. Erdőhelyi András

Szeged, 2004. január 29.

Társszerzői lemondó nyilatkozat

Alulírott társszerzők nyilatkozunk arról, hogy Szailer Tamás Ph.D. tézispontjainak alapját képező

Fodor K., Erdőhelyi A., **Szailer T.**: Effect of H₂S on the reaction of methane with carbon dioxide over supported Rh catalysts, *Applied Catalysis B Environmental* (közlésre benyújtva)

című közlemény eredményeit a pályázó sajátjaként ismerjük el, minősítési célra nem használtuk fel, és ezt a jövőben sem kívánjuk megtenni.



Dr. Fodor Krisztina



Dr. Erdőhelyi András

Szeged, 2004. január 29.