

## 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  $\text{CO}/\text{H}_2$  elegy előállításához ugyan a  $\text{CO}_2$  és a  $\text{CH}_4$  viszonylag olcsó nyersanyagforrás, köszönhetően a természetes előfordulásoknak, a reakció megvalósítása és az így előállítható  $\text{CO}$  és  $\text{H}_2$  további átalakítása azonban jóval drágább, mint a jelenlegi kőolaj-feldolgozás. Ennek oka a reakció nagy hőigénye, és a katalizátorok magas ára. Ám ha a prognózisok szerint a kőolaj ára emelkedni fog, gazdaságossá válik a  $\text{CO}_2$  és a  $\text{CH}_4$  katalitikus átalakítása, és erre a két anyagra ugyanúgy felépíthető a vegyipar, mint korábban a kőolaj-bázisra. A termékként keletkező  $\text{CO}$  és  $\text{H}_2$  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  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  és  $\text{H}_2\text{O}$  keletkezett. A képződött  $\text{CO}$  és  $\text{H}_2$  aránya minden esetben 1-nél nagyobb volt.  $\text{C}_2$ -szénhidrogéneket csak nyomokban tudtak kimutatni. A katalizátorok felületén csak kis mennyiségű szénlerakódást észleltek. A  $\text{CO}_2$  és a  $\text{CH}_4$  kölcsönhatása során megállapították, hogy a  $\text{CH}_4$  disszociációjából származó hidrogén elősegíti a  $\text{CO}_2$  disszociációját. Az irodalomban néha ellentmondó adatokat találunk a nemesfémek aktivitási sorrendjére vonatkozóan, ill. a hordozók tekintetében is, de az irodalmi adatok alapján a  $\text{Rh}/\text{TiO}_2$  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  $\text{H}_2\text{S}$  hatásának tanulmányozását a  $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$  reakcióra hordozós nemesfém-katalizátorokon. Nagy figyelmet fordítottunk a kutatás során a  $\text{H}_2\text{S}$  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 ( $\text{CO}_2$  adszorpció,  $\text{CO}$  diszproporcionálódás,  $\text{CH}_4$  bomlása,  $\text{H}_2\text{S}$  adszorpció) is.

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

## Kísérleti módszerek

Az 1 % fémtartalmú katalizátorokat a hordozók ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ) 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  $\text{H}_2\text{S}$  hatásának vizsgálatakor a reagenselegy 22 ppm, ill. 116 ppm  $\text{H}_2\text{S}$ -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  $\text{H}_2$ - és  $\text{CO}$ -adszorpcióval, ill.  $\text{H}_2$ - $\text{O}_2$ -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  $\text{TiO}_2$  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  $\text{H}_2\text{S}$  minden katalizátoron csökkenti a konverziót, de míg a  $\text{TiO}_2$ -hordozós nemesfémeken a  $\text{CO}/\text{H}_2$ -arány időben nő, addig  $\text{SiO}_2$ -ra felvitt fémkatalizátorokon nem változik, ami jelzi, hogy a  $\text{TiO}_2$  jelenlétében a másodlagos folyamatokra másképp hat a  $\text{H}_2\text{S}$ , mint  $\text{SiO}_2$ -hordozós minták esetében. A vizsgálatokat további hordozókra kiterjesztve megállapítottuk, hogy redukálható oxidhordozós ( $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) katalizátorok esetén tapasztalunk  $\text{CO}/\text{H}_2$  arány növekedést  $\text{H}_2\text{S}$  jelenlétében. Ebből arra következtettünk, hogy a hordozók redukálhatósága összefüggésben lehet a kapott jelenségekkel.
- 1.3.  $\text{H}_2\text{S}$  jelenlétében a reakció sebességének csökkenésének mértéke  $\text{TiO}_2$ -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  $\text{TiO}_2$  hordozós nemesfémeken kis mennyiségű szén rakódott le. Mivel nem tapasztaltunk aktivitás-csökkenést, ezeket a mintákat nem mérgezi a felületi szénkiválás.  $\text{H}_2\text{S}$  hatására minden esetben csökken a felületi szén mennyisége, sokkal jobban, mint a termékképződés csökkenéséből elvárható lenne. Ebből arra következtettünk, hogy a  $\text{H}_2\text{S}$ -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.  $\text{Rh}/\text{TiO}_2$ -ot  $\text{H}_2\text{S}$ -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  $\text{H}_2\text{S}$ -t. Ez azt jelzi, hogy a  $\text{H}_2\text{S}$  megkötődik a katalizátoron és csökkenti a szénkiválást.

- 1.7. Rh/SiO<sub>2</sub>-on a többi Rh-tartalmú katalizátorhoz képest magas a CO<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub> reakció alatt képződött szén mennyisége. H<sub>2</sub>S hozzáadása kismértékben csökkenti a felületi szén képződését, de inaktívabb szén jött létre. Ezek a jelenségek csak részben magyarázhatják a TiO<sub>2</sub> és a SiO<sub>2</sub> között tapasztalt eltéréseket.

## 2. A CO<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub> reakció másodlagos folyamatainak vizsgálata

- 2.1. A CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> reakcióban a Rh/TiO<sub>2</sub> sokkal aktívabbnak bizonyult, mint a Rh/SiO<sub>2</sub>, a felületi fématomra vonatkoztatott reakciósebesség 15-ször nagyobb volt. Ez összhangban van az irodalmi eredményekkel. A katalizátorok kezdeti viselkedése is jelentősen eltér. A Rh/TiO<sub>2</sub>-on a redukciós hőmérséklettől függően jelentős kezdeti CH<sub>4</sub>-képződést találunk, mely 40 másodperc alatt megszűnik, ill. megszüntethető kis mennyiségű CO<sub>2</sub> vagy H<sub>2</sub>O adagolásával. Ezt a hatást a TiO<sub>2</sub> hordozó felületi oxigén-üreshelyeinek visszaoxidálhatóságával értelmeztük. Az a tény, hogy a CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> reakció első percében jelentős metánképződést detektáltunk, arra enged következtetni, hogy a TiO<sub>2</sub> hordozós nemesfém katalizátor redukciója során a fémklaszterek környezetében létrejövő TiO<sub>2</sub>-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 TiO<sub>2</sub>-hoz hasonlóan redukálható Rh/CeO<sub>2</sub>-on is megfigyeltük a kezdeti nagy aktivitást, míg SiO<sub>2</sub> hordozó esetében ezt nem észleltük.

- 2.2. A CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> reakcióban Rh/TiO<sub>2</sub>-on 22 ppm H<sub>2</sub>S gyorsítja a metánképződést. Ez igaz TiO<sub>2</sub>-hordozós Pd-ra és Ru-ra is. A H<sub>2</sub>S csak akkor fejti ki ezt a pozitív hatását, ha frissen redukált katalizátorral lép kölcsönhatásba, különben mérgezi a reakciót. Rh/CeO<sub>2</sub> katalizátoron is, H<sub>2</sub>S jelenlétében nagyobb metánképződést találtunk. A többi hordozón csak a H<sub>2</sub>S mérgező hatását tapasztaltuk. A mérési eredményekből kiindulva valószínű, hogy a fém-TiO<sub>2</sub>, ill. fém-CeO<sub>2</sub> határfelületen a redukció során kialakult hibahelyekre beépül a S, és ez a CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> reakció sebességének növekedését. Ez a hatás a CO+H<sub>2</sub> reakció sebességét is megnövelné, de ezt nem tapasztaltuk. Ezért fel kell tételeznünk egy

olyan mechanizmust, miszerint a  $\text{CO}_2$  hidrogénezésének a fém és a redukálható oxidhordozó határfelületén az oxigén-üreshelyek ill. az ide beépülő kén (3.4-es tézispon) aktív centrumai lehetnek.

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

### 3. A $\text{CO}_2+\text{CH}_4$ reakció elemi lépéseinek vizsgálata

- 3.1. A magas hőmérsékleten redukált (673 K)  $\text{Rh}/\text{TiO}_2$ -on adszorbeált  $\text{CO}_2$  deszorpciója során  $\text{CO}$  keletkezik, ami jelzi, hogy ezen a mintán jelen vannak olyan centrumok, melyek képesek elősegíteni a  $\text{CO}_2$  disszociációját.
- 3.2. A  $\text{H}_2\text{S}$   $\text{Rh}/\text{TiO}_2$ -on növeli,  $\text{Rh}/\text{SiO}_2$ -on csökkenti a  $\text{CO}$  diszproporcionálódását, miközben  $\text{Rh}/\text{TiO}_2$  esetében nem befolyásolja a képződő felületi szén reakcióképességét, ezzel szemben  $\text{Rh}/\text{SiO}_2$ -on  $\text{H}_2\text{S}$  hatására megnő az inaktív szén mennyisége.
- 3.3.  $\text{CH}_4$  impulzusokat adva  $\text{Rh}/\text{TiO}_2$  katalizátorra, az irodalmi adatokkal összhangban, 500 K felett jelentős mennyiségű  $\text{H}_2$ , kevés  $\text{C}_2\text{H}_6$  és  $\text{CO}$  keletkezik és a katalizátor felületén szén rakódik le.  $\text{H}_2\text{S}$  jelenlétében eltérő viselkedést tapasztalunk a hőmérséklettől függően: a  $\text{H}_2\text{S}$  548 K-en növeli, 773 K-en csökkenti a  $\text{H}_2$ -képződést és ezzel éppen ellentétes a felületi szén mennyiségének változása. Az etán képződését gyakorlatilag nem befolyásolja, míg a  $\text{CO}$  képződését csökkenti a  $\text{H}_2\text{S}$  szennyezés. A  $\text{CO}$  keletkezése jelzi, hogy a  $\text{TiO}_2$  képes oxidálni a felületi  $\text{CH}_x$ -csoportokat. Ugyanebben a folyamatban  $\text{Rh}/\text{SiO}_2$ -on a  $\text{H}_2\text{S}$  nem befolyásolta a  $\text{H}_2$ -képződést egyik hőmérsékleten sem.
- 3.4. Az adszorbeált  $\text{H}_2\text{S}$  hőmérséklet-programozott deszorpciója során kizárólag  $\text{SO}_2$ -t kaptunk termékként a  $\text{TiO}_2$ -hordozós nemesfémeken és  $\text{Rh}/\text{CeO}_2$ -on. Ennek oka az lehet, hogy a  $\text{H}_2\text{S}$  beépül a redukálható oxidhordozókba, amit  $\text{Rh}/\text{TiO}_2$  esetében XPS-mérésekkel bizonyítottak.

#### 4. A H<sub>2</sub>S hatásának értelmezése a CO<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub> reakcióban

4.1. A CO<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub> reakcióban a H<sub>2</sub>S hatásának különbözőségét a TiO<sub>2</sub>, ill. SiO<sub>2</sub> hordozók, azaz a redukálható és nemredukálható oxidhordozók esetében azzal értelmezhetjük, hogy H<sub>2</sub>S hatására a TiO<sub>2</sub>-hordozós nemesfémeken a CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> reakció sebessége megnő. Ez a CO<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub> reakció során azt eredményezi, hogy a reakcióban keletkező H<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>S jelenlétében gyorsabban reagál el a CO<sub>2</sub>-dal, mint a SiO<sub>2</sub> hordozós katalizátorok esetében. Ezáltal a H<sub>2</sub> nemcsak keletkezik, hanem jelentősen fogy is, valamint a CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> reakcióban 773 K-en CO is képződik, ami azt eredményezi, hogy a nemesfém/TiO<sub>2</sub> katalizátorokon a CO<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub> reakcióban H<sub>2</sub>S szennyezés jelenlétében a CO/H<sub>2</sub> arány megnő.

4.2. További magyarázat kulcsa lehet a képződő felületi szén, melyről az irodalomban sok szó esik. Véleményünk szerint a H<sub>2</sub>S 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 CH<sub>4</sub> 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 CO<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub> 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 CO<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub> 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.:  
CO<sub>2</sub> hydrogenation on Rh/TiO<sub>2</sub> previously reduced at different temperatures,  
*Top. Catal.* **20** 107 (2002). IF: 2,79
2. Erdőhelyi A., **Szailer T.**, Novák É.:  
Effect of H<sub>2</sub>S on the reaction of CH<sub>4</sub> with CO<sub>2</sub> 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 H<sub>2</sub>S on the reaction of CH<sub>4</sub> with CO<sub>2</sub> 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 H<sub>2</sub>S on the reaction of CH<sub>4</sub> with CO<sub>2</sub> over supported Rh catalysts,  
*Appl. Catal. B: Environmental* (közlés alatt). IF: 2,597
5. **Szailer T.**, Erdőhelyi A., Novák É.:  
Hydrogenation of CO<sub>2</sub> on different supported Rh catalysts in the presence of H<sub>2</sub>S  
(közlésre előkészítve).

Összesített impakt-faktor: 6,664

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