

Az etanol katalitikus átalakítása hordozós Rh katalizátorokon

Tóth Mariann



**Kémiai Doktori Iskola
Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék
Szegedi Tudományegyetem Természettudományi és Informatikai Kar
Szeged
2016**

**Az etanol katalitikus átalakítása hordozós Rh
katalizátorokon**

Tóth Mariann

**Témavezető: Dr. Erdőhelyi András
professor emeritus**

**Szegedi Tudományegyetem Természettudományi és Informatikai Kar
Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék
Katalízis és Anyagszerkezeti Csoport
Szeged
2016**

Bevezetés, célkitűzések

A fosszilis energiaforrások kimerülése, illetve a fokozódó környezeti terhelés mértéke az alternatív energiahordozók felé fordítja mind a kutatók, mind az ipar figyelmét. Az alternatív energiahordozók között fontos helyet foglal el a biomassa. Az évről évre megújuló növényi nyersanyagok felhasználása során a környezeti terhelés kisebb, mint a fosszilis energiahordozók esetében. Az emberiség energiafelhasználásának jelentős része megoldható lenne üzemanyagcellák segítségével. Az üzemanyagcellák egyik fajtája hidrogént felhasználva kémiai energiából elektromos energiát állít elő, miközben víz keletkezik. Az ilyen módon felhasználható hidrogén előállítható a biomassa fermentációjából származó bioetanol katalitikus átalakításával is. Ezekben a folyamatokban a nemesfém tartalmú katalizátorok megfelelő hidrogénszelektivitást mutatnak. A hidrogént kémiai tulajdonságai miatt veszélyes nagy mennyiségben tárolni. Biztonságosabb, ha közvetlenül a felhasználás helyén állítjuk elő nagy tisztaságban.

Munkánk során a különböző oxidhordozós Rh katalizátorokon vizsgáltuk az etanol bontását, reformálását valamint parciális oxidációját. Meghatároztuk a katalizátorok aktivitását és a keletkezett termékek szelektivitását is. Azonosítottuk az etanol és a katalizátor kölcsönhatása során képződő felületi formákat, majd vizsgáltuk ezen formák hőstabilitását és reakcióképességét is. Méréseink alapján a hidrogénképződést befolyásoló tényezőket akartuk meghatározni. Foglalkoztunk még nanostrukturált titanát hordozós Au és Rh katalizátorokon az etanol bontásával, valamint a reformálás fő termékeinek a CO_2 -nak és a H_2 -nek a reakciójával. A katalizátorok aktivitásának és a keletkezett termékek szelektivitásának vizsgálata mellett tanulmányoztuk a reakciók során kialakuló felületi formákat is.

Kísérleti módszerek

Az alkalmazott katalizátorokat impregnációs módszerrel állítottuk elő. Az eljárás során a különböző hordozók (Al_2O_3 , két különböző CeO_2 , TiO_2 , ZrO_2 és SiO_2) vizes szuszpenziójához számított mennyiségű $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ vizes oldatát adtuk úgy, hogy a fémtartalom minden esetben 1 m/m% legyen. A titanát nanocső (TiONT) és nanoszál (TiONW) hordozókra a Rh mellett aranyat is impregnáltunk ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Ebben az esetben is az összes fémtartalom 1 m/m% volt, a két fém aránya pedig 1:1 mólarány volt. A katalizátorokat minden esetben közvetlenül a reakció előtt oxidáltuk majd redukáltuk.

A katalitikus reakciókat állóágyas, áramlásos kvarc csőreaktorban vizsgáltuk 0,5 g katalizátor felhasználásával. Az etanolt, illetve az etanol víz 1/3 és 1/9 mólarányú elegyet infúziós pumpa segítségével (0,3 ml/h) egy elpárologtatón keresztül vezettük a reaktorba

argon vivőgázzal, az összesített áramlási sebesség 80 ml/perc volt. Az etanol parciális oxidációjakor az etanol és az oxigén 2/1 molarányú keverékét használtuk. A CO₂ és a H₂ reakciója során 0,1 g katalizátorral dolgozunk. A CO₂ és a H₂ áramlási sebessége 50 ml/perc volt, amelyben a két gáz sztöchiometrikus aránya 1/4 volt. A termékeket minden esetben gázkromatográffal azonosítottuk.

A reakció során a katalizátor felületén felhalmozódó széntartalmú lerakódás mennyiségének és reaktivitásának meghatározására hőmérséklet programozott redukciót (TPR) használtunk. A termékeket ebben az esetben is gázkromatográffal azonosítottuk.

Az etanol adszorpciója után, valamint reakció közben a katalizátor felületén kialakult felületi formákat diffúz reflexiós infravörös Fourier-transzformációs spektroszkópiával (DRIFT) azonosítottuk. Ezekhez a mérésekhez a katalitikus reakciók során használt kinetikai paramétereket alkalmaztuk.

Az etanol és az oxidhordozós Rh katalizátorok kölcsönhatását hőmérséklet programozott deszorpció (TPD) és hőmérséklet programozott oxidáció (TPO) mérésekkel is vizsgáltuk. A felületről távozó termékeket tömegspektrométerrel azonosítottuk.

Új tudományos eredmények

T1. Az etanol bontásának és reformálásának vizsgálata különböző oxidhordozós Rh katalizátorokon

T1.1

723 K-en az etanol bontása során a Rh/Al₂O₃ katalizátor kivételével az oxidhordozós Rh katalizátorok esetében az etanol konverziójának jelentős csökkenését tapasztaltuk a reakcióidő előrehaladtával. Méréseink során két fő terméket (etilén és acetaldehid) azonosítottunk. Az etilén az etanol dehidratációjából, míg az acetaldehid az etanol oxidatív dehidrogéneződéséből származott.

T1.2

Az etanol reformálása során a reakcióidővel a Rh/Al₂O₃ katalizátor kivételével az oxidhordozós Rh katalizátorok esetében etanol konverziója nagymértékben csökkent. A vizsgált katalizátorok esetében a H₂, valamint a CO szelektivitásának csökkenése mellett az etilén/acetaldehid szelektivitásának növekedését figyeltük meg. A reakcióelegyben a víz

mennyiségének 1/3 mól arányról 1/9 mól arányra történő növelése az etanol konverziójának és a H₂ szelektivitásának kisebb mértékű csökkenését eredményezte.

T1.3

Rh/Al₂O₃ és Rh/CeO₂ katalizátorok esetében az etanol bontásának és reformálásának 723 K-en történt reakciója után hőmérséklet programozott redukcióval (TPR) meghatároztuk a katalizátor felületén felhalmozódott széntartalmú anyagok mennyiségét és reaktivitását. Megállapítottuk, hogy sem a hordozó anyagi minősége, sem a reakcióelegy összetétele nem befolyásolta a kialakult széntartalmú anyag reaktivitását. Azonban a reakcióelegy víztartalmának növelésével a felületi széntartalmú lerakódás mennyisége jelentősen csökkent. Ezt a felületi széntartalmú anyagok kialakulásáért felelős formák és a víz reakciójával értelmeztük.

T2 Különböző oxidhordozós Rh katalizátorok és az etanol kölcsönhatásának vizsgálata IR spektroszkópiával és hőmérséklet programozott deszorpcióval (TPD)

T2.1

Az etanol szobahőmérsékletű adszorpcióját követően a különböző oxidhordozós Rh katalizátorokon molekulárisan kötött etanolt, monodentát- és bidentát- etoxi csoportokat mutattunk ki infravörös spektroszkópiával. Azonosítottuk az etanolnak az oxidhordozó felületi OH csoportjaihoz hidrogén kötéssel kötődő formáját is, amely forma stabilitása a hőmérséklet emelkedésével csökkent. Megállapítottuk, hogy a Rh/SiO₂ katalizátor kivételével a többi oxidhordozós Rh tartalmú katalizátoron megjelent és még 773 K felett is kimutatható volt az acetát csoport.

T2.2

A szobahőmérsékletű etanol adszorpcióját követő hőmérséklet programozott deszorpció (TPD) mérések során megállapítottuk, hogy az oxidhordozós Rh katalizátorokról 600 K feletti hőmérsékleten nagyobb mennyiségű CO₂ deszorbeálódott, amely nem a felületen adszorbeálódott CO és karbonátok bomlásából származik. IR mérések eredményeit is figyelembe véve megállapítottuk, hogy a magas hőmérsékleten deszorbeálódott szén-dioxid a felületi acetátok bomlásából származik. Feltételeztük, hogy a felületi acetát csoportok felelősek a katalitikus méréseknél megfigyelt hidrogén képződés csökkenésért, azáltal hogy a hordozón található acetát csoportok megakadályozzák az OH csoportok eljutását a Rh

részecskékhez. A reakcióelegyben a víz mennyiségének növelése során tapasztalt kisebb mértékű konverzió és a H₂ szelektivitás csökkenését azzal értelmeztük, hogy a víz elősegítette az acetátok bomlását, ezáltal azok mérgező hatása csökkent.

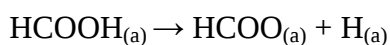
T3 Az etanol parciális oxidációjának vizsgálata különböző oxidhordozós Rh katalizátorokon

T3.1

Az etanol parciális oxidációja során 493 K-en a reakció 200. percében az etanol konverziója a Rh/CeO₂(75 m²/g)>Rh/TiO₂>Rh/CeO₂(5 m²/g)>Rh/Al₂O₃>Rh/SiO₂ sorrendben csökkent. Fő termékként acetaldehidet és CO₂-ot azonosítottunk.

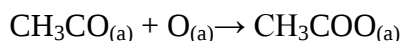
T3.2

A különböző oxidhordozós Rh katalizátorokon az etanol parciális oxidációja során IR mérésekkel két köztterméket (formiát és acil csoportokat) azonosítottuk, amelyek nagy valószínűséggel részt vesznek a reakcióban. Mindkét forma alacsony hőmérsékleten instabil, gyorsan átalakul. A formiát csoport kialakulása a hangyasav disszociációjával képzelhető el:



A hangyasav jelenléte az acetaldehid és az oxigén reakciójával magyarázható.

Az acil csoport, amely az etanol részleges oxidációjának a terméke, perkurzora lehet az acetát képződésnek:



T3.3

Az etanol parciális oxidációja során végzett fotoelektron spektroszkópia (XPS) és IR mérések eredményei alapján megállapítottuk, hogy a Rh a SiO₂ hordozós katalizátorok kivételével a reakció alatt részlegesen oxidált állapotban van.

T4 Etanol bontásának vizsgálata titanát hordozós Au és Rh tartalmú katalizátorokon

Méréseink során megállapítottuk, hogy a nanostrukturált (titanát nanocső és nanoszál) hordozós katalizátorok esetében és az összehasonlításként felhasznált Degussa P25 gyártmányú TiO₂ hordozós mintáknál is 603 K-en, az etanol bontása során acetaldehid keletkezett a legnagyobb szelektivitással. A hordozótól függetlenül a katalizátorok

konverziója $Rh > Au + Rh > Au$ sorrendben csökkent. Infravörös spektroszkópiával és kisenergiájú ionszórásos spektroszkópiával (LEIS) igazoltuk, hogy az arany a ródium felületét beborítja, egy úgynevezett mag-héj (Rh-core–Au-shell structure) szerkezetet kialakítva, azonban az etanol bontása során keletkezett CO ezt a struktúrát megbontja. Ez eredményezi, hogy az Au-t és Rh-ot is tartalmazó katalizátorok katalitikusan aktívabbak a csak tisztán Au-t tartalmazó katalizátoroknál.

T5 A CO₂ hidrogénezésének vizsgálata nanostrukturált titanát hordozós Au és Rh tartalmú katalizátorokon

T5.1

Az etanol katalitikus átalakítása során képződött CO₂ és H₂ a továbbiakban egymással is reakcióba léphetnek. A CO₂ hidrogénezése során megállapítottuk, hogy 493 K-en a titanát hordozós katalizátorokon mért konverzió a hordozótól függetlenül a $Rh > Au + Rh > Au$ sorrendben csökkent. A tisztán aranyat tartalmazó katalizátorok szinte inaktívak voltak. Minden esetben a reakció termékeként CH₄-t kaptunk, de kis mennyiségű CO is kimutattunk.

T5.2

A CO₂ és H₂ reakció közben készített IR felvételeken adszorbeált CO-ra és formiát csoportra jellemző sávokat azonosítottunk. A CO spektrumában eltérést figyeltünk meg a gázfázisú CO₂ adszorpció után készítetthez képest. A CO₂ adszorpcióját követően minden vizsgált mintán megjelent a Rh-hoz lineárisan kapcsolódó CO-ra jellemző sáv. Azonban a CO₂ és H₂ reakció közben készített IR felvételeken megjelent a H-Rh-CO (Rh-karbonil-hidrid) felületi formára jellemző elnyelés a különböző titanát hordozós Rh tartalmú katalizátorokon. Valamint azonosítottuk a hajlított (tilted) formához rendelhető sávot is. Ennek kialakulását úgy képzelhetjük el, hogy az oxidhordozó oxigén hiányos helyeikeihez kapcsolódik a CO oxigénje, a CO C-atomja pedig közvetlenül a Rh-hoz.

Tudományos közlemények

Az értekezés témájában megjelent tudományos dolgozatok

1. **Tóth Mariann**, Varga Erika, Oszkó Albert, Baán Kornélia, Kiss János, Erdőhelyi András
Partial oxidation of ethanol on supported Rh catalysts: Effect of the oxide support
JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS A-CHEMICAL 411: pp. 377-387. (2016)
Impakt faktor: 3,615 (2014/2015 évekre)
Független hivatkozások száma:0
2. Kiss J, Óvári L, Oszkó A, Pótári G, **Tóth M**, Baán K, Erdőhelyi A
Structure and reactivity of Au-Rh bimetallic clusters on titanate nanowires, nanotubes and TiO(110)
CATALYSIS TODAY 181:(1) pp. 163-170. (2012)
Impakt faktor:2,98
Független hivatkozások száma:8
3. **Tóth M**, Kiss J, Oszkó A, Pótári G, László B, Erdőhelyi A
Hydrogenation of Carbon Dioxide on Rh, Au and Au-Rh Bimetallic Clusters Supported on Titanate Nanotubes, Nanowires and TiO₂
TOPICS IN CATALYSIS 55:(11-13) pp. 747-756. (2012)
Impakt faktor:2,608
Független hivatkozások száma:13
4. Dömök M, **Tóth M**, Raskó J, Erdőhelyi A
Adsorption and reactions of ethanol and ethanol-water mixture on alumina-supported Pt catalysts
APPLIED CATALYSIS B-ENVIRONMENTAL 69:(3-4) pp. 262-272. (2007)
Impakt faktor:4,651
Független hivatkozások száma:59
5. Erdőhelyi A, Raskó J, Kecskés T, **Tóth M**, Dömök M, Baán K
Hydrogen formation in ethanol reforming on supported noble metal catalysts
CATALYSIS TODAY 116:(3) pp. 367-376. (2006)
Impakt faktor:2,148
Független hivatkozások száma:137
6. **Tóth M**, Dömök M, Raskó J, Hancz A, Erdőhelyi A
Reforming of ethanol on different supported Rh catalysts
In: Pierucci S (szerk.)
Proceedings H2age: When, Where, Why International Conference. Konferencia helye, ideje: Pisa, Olaszország, 2004.05.16-2004.05.19. Milano: Associazione Italiana di Ingegneria Chimica, 2004. pp. 229-234. (CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS; vol. 4.) (ISBN:[88-900775-3-0](#))
Független hivatkozások száma:0
Összesített impakt faktor: 16,002

Az értekezés tárgykörébe nem tartozó közlemények

1. Erdőhelyi A, Hancz A, **Tóth M**, Novák É
Oxidation of methanol on different silica supported lithium molybdates
CATALYSIS TODAY 91-92: PP. 117-120. (2004)
Impakt faktor: 3,108
Független hivatkozások száma:0

Az értekezés témájában tartott előadások

1. MTA KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYA, Budapest, 2013,
Ferencz Zsuzsa, **Tóth Mariann**, Kiss János, Oszkó Albert, Pótári Gábor, László Balázs,
Erdőhelyi András
A szén-dioxid katalitikus átalakítása értékesebb vegyületekké
2. XXXVI. KÉMIAI ELŐADÓI NAPOK, Szeged, 2013,
Tóth Mariann, Erdőhelyi András, Baán Kornélia
Az etanol katalitikus átalakítása
3. TIMISOARA's ACADEMIC DAYS XIIth EDITION, Temesvár, 2013,
Mariann Tóth, András Erdőhelyi, Kornélia Baán
Catalytic conversion of ethanol
4. MTA KATALÍZIS MUNKABIZOTTSÁG ÜLÉSE, Budapest, 2007,
Tóth Mariann
PhD bemutató: Etanol reformálása hordozós Rh-katalizátorokon
5. FIRST BUDAPEST INTERNATIONAL HYDROGEN ENERGY FORUM, 9-10
October 2006, Europe Congress Centre, Budapest,
Márta Dömök, **Mariann Tóth**, Tamara Kecskés, Krisztina Fodor, János Raskó, András
Erdőhelyi
Hydrogen Formation in the Ethanol + Water Reaction on supported Noble Metal Catalysts
6. AMERICAN CHEMICAL SOCIETY 232nd NATIONAL MEETING &
EXPOSITION ADVANCES IN HYDROGEN PRODUCTION San Francisco,
2006,
Krisztina Fodor, János Raskó, Márta Dömök, **Mariann Tóth**, Tamara Kecskés, András
Erdőhelyi
The reactivity of Surface Species Formed in the Ethanol+Water Reaction on Supported Pt
Catalyst
7. XXVIII. KÉMIAI ELŐADÓI NAPOK, Szeged, 2005,
Tóth Mariann, Erdőhelyi András, Jaksáné Kecskés Tamara, Raskó János
Etanol reformálása hordozós Rh-katalizátorokon
8. SCIENCE AND ART IN EUROPE" CATALYSIS: NANOTECHNOLOGY WITH
A PAST, 22-24 May 2005, Harnack-Hause, Berlin, Germany,
András Erdőhelyi, János Raskó, **Mariann Tóth**, Márta Dömök
Hydrogen Formation in the Reforming of Ethanol on Different Supported Noble Metal
Catalysts
9. 2nd EUROPEAN HYDROGEN ENERGY CONFERENCE 2005, Zaragoza,
András Erdőhelyi, János Raskó, **Mariann Tóth**, Márta Dömök,
Hydrogen Formation in the Reforming of Ethanol on Different Supported Noble Metal
Catalysts

Az értekezés témájában bemutatott poszterek

1. 15th INTERNATIONAL CONGRESS ON CATALYSIS, München 2012,
M. Tóth, J. Kiss, G. Pótári, A. Oszkó, B. László, A. Erdőhelyi
Structure and activity of Au-Rh bimetallic clusters supported on titanate nanowire and nanotube
2. EUROPA CAT. VIII. Turku 2007,
Mariann Tóth, Tamara Kecskés, Albert Oszkó, András Erdőhelyi
Hydrogen formation in the reforming of ethanol on supported Rh catalysts
3. 5 th WORLD CONGRESS ON OXIDACION CAT., Sapporo, 2005,
M. Tóth, J. Raskó, K. Baán, T. Kecskés, A. Erdőhelyi
Oxidation of ethanol on Supported Rh Catalysts
4. 13th INTERNATIONAL CONGRESS ON CATALYSIS, Paris, 2004,
J. Raskó, **M. Tóth**, A. Hancz, A. Erdőhelyi
Hydrogen formation in the ethanol conversion on supported Rh catalyst
5. 7th PANNONIAN INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON CATALYSIS, Srm, 2004,
M. Tóth, M. Dömök, J. Raskó, A. Hancz, A. Erdőhelyi
Reforming of Ethanol on Rh/Al₂O₃ Catalysts
6. H₂-AGE, Pisa, 2004,
M. Tóth, M. Dömök, J. Raskó, A. Hancz, A. Erdőhelyi
Reforming of ethanol on different supported Rh catalysts