

A metán és az etán átalakulása molibdéntartalmú
katalizátorokon

Ph. D. értekezés

Szőke Attila

Témavezető: Dr. Solymosi Frigyes
az MTA rendes tagja

József Attila Tudományegyetem
Szilárdtest- és Radiokémia Tanszék
Szeged

1997

Elkészült közleményeim:

1. F. Solymosi, A. Erdőhelyi and A. Szőke,
Dehydrogenation of methane on supported molybdenum oxides. Formation of benzene from methane
Catalysis Letters 32, (1995) 43-53.
2. A. Szőke and F. Solymosi,
Selective oxidation of methane to benzene over $K_2MoO_4/ZSM-5$ catalysts
Applied Catalysis A: General 142, (1996) 361-374.
3. F. Solymosi, A. Szőke and J. Cserényi,
Conversion of methane to benzene over Mo_2C and $Mo_2C/ZSM-5$ catalysts
Catalysis Letters 39, (1996) 157-161.
4. F. Solymosi, J. Cserényi, A. Szőke, T. Bánsági and A. Oszkó,
Aromatization of methane over supported and unsupported Mo-based catalysts
Journal of Catalysis 165, (1997) 150-161.
5. F. Solymosi and A. Szőke
Conversion of ethane into benzene on $Mo_2C/ZSM-5$ catalyst
Journal of Catalysis közlés alatt.
6. F. Solymosi, A. Szőke and L. Egri
Decomposition of methane and its reaction with CO_2 over $Rh/ZSM-5$ catalyst
Journal of Catalysis közlés alatt.

Előadások, posztterek:

Szőke Attila

A metán aromatiszációja Mo-tartalmú katalizátorokon
Katalízis Munkabizottsági Ülész, Szeged 1996.

F. Solymosi, A. Szőke

Selective oxidation of methane to benzene over molybdenum catalysts
211. American Chemical Society National Meeting
New Orleans, 1996.

F. Solymosi, A. Szőke, J. Cserényi

Conversion of methane to benzene over supported MoO_3 and Mo_2C
11. International Congress on Catalysis
Baltimore, 1996.

F. Solymosi, A. Szőke, J. Cserényi
Study of CO₂ reforming of CH₄ over Rh catalysts
First European Congress on Chemical Engineering
Firenze, 1997.

F. Solymosi, A. Szőke
Conversion of Ethane into Benzene on Mo₂C/ZSM-5
3rd European Congress on Catalysis
Krakow, 1997.

I. Tartalomjegyzék

I. Tartalomjegyzék.....	1
II. Bevezetés.....	3
III. Irodalmi áttekintés.....	5
III. 1. A metán átalakítása.....	5
III. 2. Az etán átalakítása.....	8
III. 3. Molibdéntartalmú vegyületek, mint katalizátorok.....	13
IV. A munka célkitűzése.....	17
V. Kísérleti rész.....	18
V. 1. Alkalmazott módszerek.....	18
V. 2. Felhasznált anyagok.....	19
V. 2. 1. A katalizátorok előállítása.....	19
VI. Eredmények.....	22
VI. 1. A metán reakciója molibdéntartalmú katalizátorokon.....	22
VI. 1. 1. A metán átalakulása hordozós MoO_3 -on.....	22
VI. 1. 2. A metán reakciója hordozós K_2MoO_4 katalizátoron.....	27
VI. 1. 3. A metán átalakulása $\text{MoO}_2/\text{ZSM-5}$ -ön.....	31
VI. 1. 4. A metán átalakulása $\text{Mo}/\text{ZSM-5}$ -ön.....	33
VI. 1. 5. A metán átalakulása Mo_2C katalizátoron.....	35
VI. 2. Etán átalakulása molibdéntartalmú katalizátorokon.....	44
VI. 2. 1. Az etán reakciója H-ZSM-5-ön.....	44
VI. 2. 2. Az etán reakciója hordozós és hordozó nélküli MoO_3 -on.....	45
VI. 2. 3. Etán reakciója hordozós K_2MoO_4 katalizátoron.....	48
VI. 2. 4. A használt katalizátor vizsgálata.....	49
VI. 2. 5. Az etán reakciója hordozós és hordozó nélküli Mo_2C -dal.....	49
VI. 2. 6. Az etilén átalakulása.....	52
VII. Értékelés.....	55
VII. 1. A metán átalakulása.....	55
VII. 1. 1. A metán átalakulása hordozós MoO_3 katalizátorokon.....	55
VII. 1. 2. A hordozós K_2MoO_4 katalizátorok.....	58



VII. 1. 3. A metán átalakulása $\text{MoO}_2/\text{ZSM-5}$ -ön	60
VII. 1. 4. A $\text{Mo}/\text{ZSM-5}$ aktivitása	62
VII. 1. 5. A Mo_2C és a $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZSM-5}$ viselkedése	62
VII. 2. Az etán átalakulása	67
VII. 2. 1. Az etán reakciója ZSM-5 -ön és MoO_3 -on	67
VII. 2. 2. Az etán reakciója $\text{MoO}_3/\text{ZSM-5}$ -ön	68
VII. 2. 3. Az etán reakciója $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{ZSM-5}$ -ön	69
VII. 2. 4. Az etán reakciója Mo_2C és $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZSM-5}$ katalizátorokon.....	70
VIII. Összefoglalás	73
IX. Summary	76
X. Irodalomjegyzék	80
XI. Köszönetnyilvánítás	84

II. Bevezetés

Visszatekintve a robbanómotorok feltalálása óta eltelt időszakra, megfigyelhetjük, hogy újra és újra felmerül a folyékony hajtóanyagok helyettesítésének illetve nem kőolajbázison történő előállításának kérdése. Ezeket az eljárásokat eddig csak olyan országokban használták amelyek különböző okoknál fogva el voltak zárva a kőolajtól. Ilyen volt például a második világháború folyamán Németország, az embargó alatt álló Dél-Afrikai Köztársaság, vagy Új-Zéland a második olajválság idején, mikor az iráni nyersolajszállítások nem jutottak el az országba. Minden esetben meg kellett oldani a kőolaj hiányával fellépő gondokat, helyettesíteni kellett a benzint valamilyen hajtóanyaggal. Németországban, mivel nagy mennyiségű szén állt rendelkezésre, a szén hidrogénezésével próbálkoztak, aminek eredménye a Bergius-féle szén-cseppfolyósítás lett. Később, Fischer és Tropsch munkásságával a szintézisgázból történő előállítások váltak meghatározóvá. A Dél-Afrikai Köztársaságban, a SASOL eljárás során kőszén-gázosanak el vízgőzzel, majd az így kapott hidrogén-CO elegyet alakítják tovább cseppfolyós szénhidrogénekké. Új-Zélandon a nagy mennyiségben található földgáz hasznosítják a GTG (Gas To Gasoline) eljárásban. Első lépésben a földgázt átalakítják metanollá, majd az így kapott metanolt ZSM-5 katalizátoron alakítják tovább közvetlenül folyékony szénhidrogénekké. Ellentétben a másik két eljárással, ahol főleg egyenes szénláncú szénhidrogének képződnek, itt elágazó és aromás termékek a meghatározók, ami miatt a keletkezett benzin viszonylag magas oktánszámú, könnyen alkalmazható benzinmotorokhoz. A másik két esetben a végtermék diesel-olaj előállítására előnyösebb.

Bár jelenleg a világon még nagy mennyiségű nyers kőolaj áll rendelkezésre, hiszen a tartalékokat a jelenlegi felhasználás mellett kb. 50 évre tartják elegendőnek, és az újonnan feltárt mezőkben több kőolaj található, mint amennyit hasonló idő alatt elfogyasztunk, egyre többször felmerül a kérdés, mi történik, ha a készletek kiapadnak. A végleges megoldást valószínűleg az elektromos energia hatékony tárolása fogja jelenteni, azonban addig is fel kell készülni arra, hogy a benzint a kőolajbázistól eltérő alapon is tudjunk előállítani. Kérdés, hogy milyen alapanyagból, és milyen módszerrel. Alapanyagként manapság legtöbbször a metán merül fel, hiszen meglehetősen nagy mennyiségben áll rendelkezésre, és olcsó. Bár a korábban említett GTG eljárással

megoldható a feladat, az így előállított hajtóanyag a feldolgozási költségek miatt igen drága. Nem csoda hát, hogy már régóta kísérleteznek a metán átalakításával közvetlenül magasabb szénatomszámú szénhidrogénekké.

III. Irodalmi áttekintés

III. 1. A metán átalakítása

A metán átalakítását magasabb szénatomszámú szénhidrogénekké megnehezíti, hogy termodinamikailag stabilabb náluk. A helyzet megváltozik, ha a reagensek között oxidáló anyag is jelen van mivel az így keletkező víz és CO_2 termodinamikailag kedvezően befolyásolja a reakciót. A metán átalakítását ezért a kezdeti szakaszban oxidáló anyag jelenlétében vizsgálták. Ezek közül is a legtöbbet tanulmányozott a metán oxidatív dimerizációja (OCM: Oxidative Coupling of Methane). A legelső közleményben Keller és Bhasin [1] Al_2O_3 hordozóra felvitt fém-oxid (Sn, Pb, Sb, Bi, Tl, Mn) katalizátorokon 773-1273 K közötti hőmérséklet-tartományban metán-oxigén gázelegyet, vagy ciklikusan metánt és oxigént adva a katalizátorra oxidációs termékek mellett (víz, CO, CO_2) etilén és etán keletkezését mutatták ki. Bár az általuk alkalmazott körülmények között a ciklikusan végrehajtott reakció volt kedvezőbb, később a vizsgálatok során inkább metán-oxigén elegyet alkalmaztak általában az alsó robbanási határ alatti összetételben. A reakcióról több összefoglaló munka is született [2-4]. Katalizátorként legjobban az alkálifém-oxidokkal adalékolt alkáliföldfém-, illetve ritkaföldfém-oxidok váltak be, meglehetősen magas hőmérsékleten (900-1200 K). A legrészletesebben a Li_2O - MgO illetve a Sm_2O_3 alapú katalizátorokat tanulmányozták, melyek esetében a reakció mechanizmusa többé-kevésbé tisztázott. Lunsford és munkatársai [5,6] kísérletileg igazolták, hogy a Li/MgO esetében a Li^+ beépül a MgO szerkezetébe a Mg^{2+} helyére, így a két ion töltésbeli különbséget egy O^- ion kompenzálja. Valószínűleg az így kialakuló $[\text{Li}^+\text{O}^-]$ felületi részecske felelős a CH_4 aktiválásáért, úgy hogy hidrogénatomot szakít le a molekulából, miközben felületi OH^- csoport és $\cdot\text{CH}_3$ gyök keletkezik. Ez utóbbiak eltávozva a katalizátorról gázfázisban kapcsolódnak össze etánná. Az etilén az etán dehidrogéneződésével keletkezik valószínűleg gázfázisban. Otsuka és munkatársai [7,8] ritkaföldfém-oxidokat vizsgáltak, és azt találták, hogy a Sm_2O_3 igen aktív katalizátora a metán oxidatív dimerizációjának. Ezeken a mintákon azonban ESR (Elektron Spin Resonance) mérésekkel csak O_2^- keletkezését tudták kimutatni O^- -t nem találtak. Mivel az O_2^- inaktív a metán oxidatív dimerizációjában,

feltételezhető, hogy a nagyon kis mennyiségben jelenlévő O^- , vagy még inkább a nem ESR aktív O_2^{2-} lehet a metán aktiválásának aktív centruma [9,10].

A metánból azonban nem csak C_2 szénhidrogének nyerhetők közvetlenül, megfelelő körülmények között oxigéntartalmú szerves vegyületekké is átalakítható (CH_3OH , CH_2O) [11-13]. Itt is főleg oxidkatalizátorokat használnak, pl. MoO_3 azonban az OCM reakciónál valamivel alacsonyabb hőmérsékleten, mert magas konverzió esetén a metanol illetve a formaldehid szelektivitása jelentősen csökken. A feltételezések szerint [14] a MoO_3/SiO_2 katalizátor esetében a metán az O^- centrumokon disszociál, miközben OH csoport és metil gyök keletkezik, ami a MoO_3 O^{2-} ionjával felületi metoxi csoportá alakul. Ennek termikus bomlásával alakul ki a formaldehid, míg vízzel reagálva metanol keletkezik. Oxidáló anyagként a N_2O jobban bevált, mind a közönséges O_2 , mivel ebben az esetben nagyobb mennyiségben jön létre a felületen O^- .

A metán benzollá is átalakítható oxidatív körülmények között. A reakciót először a volt Szovjetunió területén kezdték el vizsgálni. Shepelev és munkatársai N_2O illetve O_2 jelenlétében alakították át a metánt, s magasabb szénhidrogének, köztük benzol képződését figyelték meg már 673 K hőmérsékleten. Feltételezésük szerint az oxidáló szerek hatására a metánból első lépésben oxigéntartalmú köztitermékek keletkeznek, amik a zeolit savas centrumain alakulnak tovább magasabb szénatomszámú szénhidrogénekké. [15,16].

Anderson és Tsai [17] a metán és N_2O reakciója során ZSM-5 katalizátoron 20% aromás szelektivitást találtak.

Claridge és munkatársainak megfigyelése szerint [18] a metán és az oxigén reakciója során már 973 K-en üres kvarcreaktorban is történik átalakulás, főleg CO keletkezik, de kis mennyiségben etilént és etánt is kimutattak. 1123 K-en és magasabb hőmérsékleten már aromás szénhidrogének (főleg benzol) is megjelennek. 1273 K-en 15.4% metán konverzió mellett 29.2% benzol szelektivitást találtak. Egyes katalizátorok (Ni/Al_2O_3 , Pt/Al_2O_3) jelentősen csökkentették az aromás szénhidrogének képződését, feltételezhetően azért, mert elősegítették a szénhidrogének oxidációját, más mintákon ($K/BaCO_3$, $NaCl/MnO_2$), alacsonyabb hőmérsékleten több benzol keletkezett.

Han és munkatársai szerint a metán oxidációja során ZSM-5 katalizátoron [19,20] a C_{5+} szénhidrogének keletkezéséhez szükséges, hogy a reagáló gázban kis

koncentrációban propilén vagy propán legyen. Megfigyelték azt is [21], hogy lehetséges volt a C_{5+} szénhidrogének keletkezése, ha képződésük megindulása után a C_3 adalékot eltávolították a reagensek közül, vagy ha a ZSM-5 katalizátoron átmenetifém-oxidok is voltak (Cu, Ni, Zn) [22]. Feltételezésük szerint a magasabb szénatomszámú szénhidrogének kialakulása metanol köztiterméken keresztül játszódik le, hasonlóan az MTG reakcióhoz

Az előzőeknél lényegesen magasabb aktivitást és benzol szelektivitást értek el Abasov és munkatársai [23]. Al_2O_3 hordozóra felvitt Ni katalizátoron 10 % oxigéntartalmú metán átalakulása során nikkel tartalomtól függően 10-24% metán konverziót találtak 923 K-en magas, 50-60 %, benzol szelektivitás mellett.

Az oxidációs átalakítás mellett manapság fokozódó figyelem övezi a metán oxidáló ágens mentes átalakítását. A legelső ezzel kapcsolatos közlemény [24] arról számolt be, hogy Euro-Pt1 katalizátoron a tiszta metán alacsony (523 K) hőmérsékleten elbomlik, és a keletkező hidrogén mellett kis mennyiségű etán is képződik. A további kutatások során [25-31] kiderült, hogy a felületen a reakció folyamán kisebb-nagyobb mennyiségű szénlerakódás keletkezik, ami általában különböző reakcióképességű széntartalmú anyagok keveréke. Ezek közül a legreakcióképesebb hidrogénezésével magasabb szénatomszámú telített szénhidrogének és benzol keletkezik. Az utóbbi komponensek mennyiségét meg lehet növelni a Rh/ SiO_2 katalizátor esetében rézzel, ami feltehetően elősegíti a CH_x fragmentek összekapcsolódását [31].

A legújabb eredmények szerint az oxidatív körülményekhez hasonlóan a metán közvetlenül aromás szénhidrogénekké is átalakítható. Bragin és munkatársai [32] CVM (analóg a ZSM-5-tel) hordozóra felvitt Pt, Ga, Cr, Ga, Zn, Ru, Pd Mo, W tartalmú katalizátorokon vizsgálta a metán átalakulását 1023 K-en impulzus reaktorban. Katalizátortól függően 10-27% metán konverziót kaptak, a benzol szelektivitása pedig 20 és 80 % között változott. A legaktívabb katalizátoroknak a Cr, Zn és Ga oxidokkal módosított Pt/CVM bizonyult, de a Ru és a Pd tartalmú minták is hatásosnak bizonyultak. A mangán, a wolfram és a molibdén nem csak hatástalannak bizonyult a metán aromatiszációjában, de teljesen (Mn, W), vagy részlegesen (Mo) csökkentették a Pt-zeolit minták aromatiszálo képességét.

Ezeknek az eredményeknek látszólag ellentmond Wang és munkatársainak közleménye [33]. $\text{MoO}_3/\text{ZSM-5}$ és $\text{Zn}/\text{ZSM-5}$ katalizátoron vizsgálták a metán átalakulását. Első eredményeik szerint 973 K-en 100% szelektivitással keletkezik benzol. A legmagasabb aktivitást $\text{MoO}_3/\text{ZSM-5}$ katalizátoron kapták (7.2% konverzió), de aktívnek bizonyult a $\text{Zn}/\text{ZSM-5}$ és a tiszta H-ZSM-5 is. Amennyiben az impregnálás során Na-ZSM-5-ből indultak ki, nemcsak a benzolképződés szűnt meg, de a konverzió is 0%-ra csökkent. Hasonlóan inaktívnek bizonyult a hordozómentes MoO_3 is. A közleményükben csak a benzol szelektivitását adták meg, és csupán megemlítik, hogy tömegspektrométerrel etilént is azonosítottak. A konverzió számításánál csak a széntartalmú anyagokat vették figyelembe, valószínűleg azért, mert a gázkromatográfiás mérések során csak lángionizációs detektort alkalmaztak, s így más termékeket nem tudtak meghatározni. Feltehetően ez az oka annak is, hogy semmilyen, a MoO_3 redukciójára utaló oxigéntartalmú terméket nem mutattak ki. Feltételezték, hogy a metán átalakulása CH_3^+ csoportokon keresztül játszódik le. A karbéniumion a tiszta zeoliton a metán protonálódásával keletkezik, míg a Mo^{6+} és a Zn^{2+} ionok hidridionakceptorként lépnek fel. A további lépéseket nem részletezték, mindössze annyit jegyeztek meg, hogy a metán karbéniumionos mechanizmus szerint alakul át etánná, etilénné és benzollá a zeoliton nem oxidáló körülmények között.

III. 2. Az etán átalakítása

A metánhoz képest talán még szélesebb körben tanulmányozták az etán átalakulását. Ennek oka feltételezhetően az, hogy hasonlóan a metánhoz, hatalmas mennyiségben áll rendelkezésre a Földön földgáz formájában, melynek átlagosan 5%-át alkotja. Nem hagyható figyelmen kívül az sem, hogy a metán átalakulásnál már említett oxidatív dimerizáció során sok etán keletkezik, aminek a további feldolgozását drágább termékekké, magasabb szénatomszámú szénhidrogénekké, meg kellene oldani. Végül az sem hagyható figyelmen kívül, hogy az etán nagyobb reaktivitása révén a metánnál lényegesen könnyebben vihető reakciókba.

A propán és a bután esetében az átalakítási lehetőségeket korábban elkezdték vizsgálni, s a mai napig meglehetősen sok szabadalom született folyékony

szénhidrogénekké történő átalakításra. Itt említeném meg a British Petroleum Cyclar eljárását [34,35], ahol C_3 és C_4 paraffinok dehidro-ciklizációját végzik galliumtartalmú zeolit katalizátorokon. A Mobil Oil hasonló eljárásokat dolgozott ki MOGD illetve M2 [36,37] néven. A propán átalakításával kapcsolatos legkorábbi közlemény S. M Csicsery nevéhez fűződik, aki Al_2O_3 hordozóra felvitt platina illetve fém-oxid, főleg Cr_2O_3 katalizátorokon a 70-es évek elején, a propán, a bután és a pentán dehidrodimerizációját tanulmányozta [38-42]. A katalizátorokon sok aromás és elágazó láncú szénhidrogén keletkezett. A későbbi kutatások során a figyelem főleg a pentasil típusú zeolit, és ezen belül főleg a ZSM-5 alapú katalizátorokra terelődött ahol magasabb konverziót és aromás szelektivitást sikerült elérni, a platina mellett Zn és Ga adalékok alkalmazásával.

A propán után nem sokkal az etán átalakítását is részletesen kezdték tanulmányozni. A kutatások során alkalmazott katalizátorok és módszerek a propán és a bután átalakítása során alkalmazottakéhoz hasonlítható. Az első közlemény a O. V. Bragin és munkatársai nevéhez fűződik [43]. Csicseryhez hasonlóan Al_2O_3 hordozós nemesfém (Pt, Pd, Ir, Rh és Ru) katalizátorokon, 773-873 K közötti hőmérséklet-tartományban. A propánhoz hasonlóan a termékek között itt is előfordultak aromások, azonban a konverzió lényegesen alacsonyabb maradt, s így hozamuk sem haladta meg az 5-7%-ot. A későbbi kutatások során a kezdeti próbálkozásokban használt Al_2O_3 hordozót mindinkább a különböző zeolitokkal helyettesítették. Leginkább nagy modulusu pentasil típusúakat alkalmaztak, mint például a ZSM-5. Bragin és munkatársai is a nemesfémek hordozójául különböző mértékben H-formára hozott ZVM típusú zeolitot használtak [44]. Ez az anyag analóg a ZSM-5-tel. A tesztek során az etán és az etilén átalakulását is vizsgálták, különböző mértékben cserélt zeoliton, illetve Pt-val és Pd-mal impregnált mintákon. Mint az várható, a nemesfémeket nem tartalmazó katalizátorokon az aktivitás, és az aromások hozama jelentősen nőtt a katalizátor savas centrumainak növekedésével. Az elért maximális érték az etán esetében 10%, míg az etilénnél 75%-nak adódott. A nemesfémek hatására az etán-konverziója és az aromások hozama megnőtt, a legnagyobb érték 20%. A Na-forma impregnálásával kapott katalizátor viszont inaktív volt az aromások képzésében, ami a katalizátor bifunkciós jellegét mutatta. Érdekes módon az etilén átalakulására nem hatott kedvezően a

nemesfém tartalom, mert az aromások hozama 40%-ra csökkent. A szerzők feltételezése szerint ezt a fém hatására lejátszódó hidrogénező és hidrogenolitikus reakciók okozták.

A későbbi kísérletek során a nemesfémeket a zeoliton mindinkább a gallium és a cink váltotta fel, mint ahogy azt a propán esetében is megfigyelhettük. E két fém kedvező hatást fejtett ki a konverzióra és az aromások szelektivitására nem csak akkor, ha ioncserével építették be a zeolitba, de akkor is, ha impregnálással készítették a mintát. Megfigyelték, hogy a fém-oxid és a zeolit mechanikus keveréke is aktív katalizátort eredményezett. Magas aktivitást mértek még galloszilikátokon is, vagyis amikor a galliumatom a zeolit rácsában helyezkedett el, helyettesítve az alumíniumatomokat. A megnövekedett aktivitást kezdeti időszakban egyes szerzők az úgynevezett „back-spillover” effektussal magyarázták [45,46]. Feltételezésük szerint a gallium- és cink-oxidok ebben az esetben csak hidrogénakceptor szerepet töltenek be. Az etán a savas centrumokon dehidrogéneződik etilénné, ami deszorbeálódik, vagy a savas centrumokon oligomerizálódik illetve aromatizálódik. A fém-oxidok megkötik a keletkező hidrogént, és ezáltal elősegítik a kezdeti dehidrogéneződést, és így az etán konverzióját.

A későbbiekben ezeket a feltételezéseket felváltotta a katalizátor hatásának bifunkciós magyarázata. Két kutatócsoport munkáját és eredményeit emelném ki, mert ezek meglehetősen világos képet festenek a reakcióról, és jól összefoglalják a mechanizmust. Az első kutatócsoport Y. Ono és munkatársai. Tapasztalatuk alapján [47,48] az etán 873 K-en a tiszta H-ZSM-5 katalizátoron meglehetősen alacsony, mindössze 2% konverzióval alakul át, és reakciója során csak etilén keletkezik. Gallium adalék használatával a konverzió 12%-ra növekedett, az etilén mellett jelentős mennyiségű aromás vegyület és metán is keletkezett. Még magasabb aktivitást kaptak cink esetében. Ekkor 52% konverzió mellett 10% etilén és 32% aromás hozamot értek el. A kontaktidőt növelve a konverzió nőtt, az etilén szelektivitása egy maximumon áthaladva folyamatosan csökkent, az aromások szelektivitása pedig folyamatosan nőtt. Az eredmények alapján feltételezték, hogy a reakció első lépése az etán dehidrogéneződése a gallium illetve a cink részecskéken. A fémionok dehidrogénező aktivitását a katalizátor fémtartalmának változtatásával bizonyították. A reakciót alacsony kontaktidőnél végrehajtva, amikor a fő termék az etilén, a kationcsere mértékének növelésével jelentősen nőtt az etilén hozama, jelezve, hogy a

dehidrogéneződésnél a cinkionok játsszák a legfontosabb szerepet, míg a savas centrumokon az etilén oligomerizációja zajlik magasabb molekulatömegű szénhidrogénekké, amik később aromásokká dehidrogéneződhetnek. Megfigyelték, hogy az etán aromizációja ZnO és ZSM-5 mechanikus keverékén is megtörténik. Feltételezték, hogy ebben az esetben a katalizátor előkezelése során szilárd fázisú ioncsere játszódik le, s ez vezet a katalizátor aktivitásához. A reakció bonyolultságát mutatja az, hogy az etán dehidrogéneződése nem történik meg ZnO és Na-boroszilikát (savas tulajdonságot nem mutató anyag) keverékén, így a cink-oxid maga nem aktív a dehidrogéneződésben és létfontosságú, hogy a savas centrumokkal együtt legyen a katalizátoron. Érdekes megfigyelés az is, hogy a ZSM-5 alumíniumtartalmának növelésével is nő az etilén szelektivitása.

A másik kutatócsoport M. Bearns vezetésével működik. Bár kísérleti eredményeikben lényegében csak megerősítették Ono és munkatársainak tapasztalatait, hiszen a felsoroltakon kívül csak a hidrogénnek a reakcióra kifejtett hatását vizsgálták, fontosnak érzem megemlíteni munkájukat, mert eddig ők írták le legrészletesebben a reakció mechanizmusát [49,50]. Onoékhoz hasonlóan a katalizátor bifunkciós működése mellett állnak ki, de nem szakítanak teljesen a „back-spillover” mechanizmussal. Részletesen adják meg a katalizátoron lejátszódó folyamatokat, főleg kinetikai mérésekre alapozva. A feltételezésük, hogy a reakció első lépése, az etán dehidrogéneződése, melynek során etilén keletkezik, és az alakul tovább konszekutív reakciók sorozatában. Ezt igazolja, hogy a konverziót csökkentve, és az egyes termékek szelektivitását 0% konverzióra extrapolálva a 100% etilénszelektivitást tapasztalnak. Az etán adszorpciója és disszociációja egy több lépéses folyamat, melynek első lépése fizisorpció, majd az etán két lépéses disszociatív adszorpciója következik, végül a gallium részecskékről deszorbeálódnak a termékek. Az etilén parciális nyomása azonban maximumot ír le a konverzió függvényében, amiből következik, hogy köztes termék. A karbéniumionos elmélet szerint oligomerizációból, izomerizációból és krakkolódásból álló cikluson megy keresztül, amiben sokféle telítetlen izomer keletkezik. Ezek reakcióját Haag és munkatársainak C_{3+} szénhidrogénekre kapott eredményei alapján [51] rendkívül gyorsnak feltételezik. Valószínűleg a szénhidrogénláncok átrendeződése is lejátszódik [52]. Magát az etilén reakcióját a savas centrumokon Eley-Rideal mechanizmusúnak

gondolják, vagyis az etilén egy egyedülálló savas centrumon alakul át, hiszen igencsak valószínűtlennek tűnik, hogy két pozitívan töltött karbéniumion lépjen reakcióba a katalizátor felületén. Mivel az alkének reakciója a savas centrumokon lényegesen gyorsabb, mint az aromatiszáció, a telítetlen szénhidrogének keletkezését a termodinamika kontrollálja. Ez az oka annak is, hogy a reakció folyamán csak propilént azonosítottak, a magasabb szénatomszámú alkének még csak nyomokban sem keletkeztek. Ezek az eredmények Norval és munkatársai [53] számításaival is jó összhangot mutattak, és a mérések alapján is megközelítették az egyensúlyi eloszlást. Feltételezik azt is, hogy az aromatiszációban a legfontosabb szerep a propiléne. A folyamat szintén savas centrumokon játszódik le. A reakció sebességhatározó lépése számításaik szerint az alkén és az alkin dehidrogéneződése. Ennek oka az, hogy a keletkező hidrogén (atomok) összekapcsolódása és deszorpciója nagymértékű aktiválási energiát igényel a zeolit hordozón. A gallium adalék hatására a folyamat helye eltolódik a hordozóról a gallium klaszterekre, nagymértékben elősegítve a deszorpciót. A metán, ami tulajdonképpen a reakció egyik végtermékének is tekinthető, többféle úton is keletkezhet. Létrejöhet egyrészt az etán hidrogenolízisével, keletkezhet metil-aromások hidrodealkilezésével, illetve különböző krakkolódási reakciók folyamán. Mivel platinatartalmú katalizátorokon a hidrogén parciális nyomása és a kontaktidő nagy hatást gyakorol az alkil-aromások szelektivitására ezeken a katalizátorokon jelentős lehet az első két folyamat. A galliumot tartalmazó katalizátorok esetében azonban nem tapasztaltak hasonló effektusokat, a feltételezés az, hogy a metán az egyensúlyban lévő alkének krakkolódásából keletkezik.

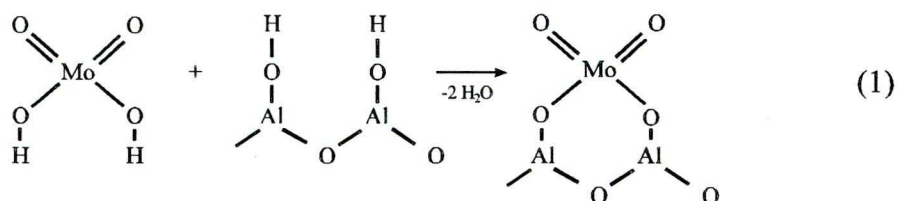
Az előző két dolgozattól lényeges eltérést mutat Wang és munkatársainak eredménye [54], akik az etán átalakításának vizsgálata során H-ZSM-5, MoO₃/ZSM-5 illetve WO₃/ZSM-5 katalizátorokon nem mutattak ki etilént. Az alkalmazott hőmérséklettartomány magasabb volt, mint az előzőekben (923K). A MoO₃/ZSM-5 katalizátoron 92.8%-os konverziót adtak meg, de az aromások mellett nagyon magas volt a metán szelektivitása. A WO₃ esetében a konverzió lényegesen alacsonyabb volt, mindössze 24.7% de az aromások szelektivitására sokkal magasabb érték adódott, 80.2%.

III. 3. Molibdéntartalmú vegyületek, mint katalizátorok

A molibdéntartalmú anyagok tulajdonságait, katalitikus sajátságait manapság egyre nagyobb figyelem övezi. Ennek oka, hogy egyre több ipari eljárásban jó katalizátoroknak bizonyulnak. Két fontos reakciócsoportban használják őket. Az egyik csoportot szelektív oxidációs folyamatok alkotják, melyekben az egyik reagáló komponens telítetlen vegyület, vagy aromás. A szelektív oxidációs folyamatok termékei oxovegyületek, illetve anhidridek. Ezeknél a reakcióknál a mechanizmus a Mars-van Krevelen mechanizmus. Feltétele, hogy a katalizátorban könnyen redukálható oxid legyen mely a reakció körülményei között redukálódva szelektíven oxidálja az egyik reagenst. Ha a reagáló gázelegy nem tartalmaz oxidáló ágenst, a reakció a mobilis rácsoxigén elfogyása után megszűnik. Ezért a reakciót mindig valamilyen oxidálószer (O_2 vagy N_2O) jelenlétében hajtják végre. Szelektív oxidációs kísérleteket a tanszékünkön is folytattak, régebben az etán oxidációját vizsgálták N_2O jelenlétében [55-57], manapság pedig a metán parciális oxidációját vizsgálják [58], mindkét esetben főleg alkáli-molibdát katalizátorokon.

A másik csoportban a reagáló gázelegy nem tartalmaz oxidálószeret. Iparilag a legfontosabb ilyen reakció a szénhidrogének feldolgozása során alkalmazott dehidroszulfurálás. Itt a legmegbízhatóbb katalizátornak az alumínium-oxid hordozóra felvitt MoO_3 bizonyult kobalt illetve nikkell adalék jelenlétében. A katalizátor tulajdonságait részletesen tanulmányozták. A legkorábbi szakaszban kiderült, hogy a reakció folyamán a katalizátor átalakul, MoS_2 keletkezik, s ezen történik a hidrogéneződés. Részletesen vizsgálták a MoO_3/Al_2O_3 katalizátor redukálhatóságát és behatóan tanulmányozták a szerkezetét [59,60]. Kiderült, hogy míg a tömbi MoO_3 hidrogénben könnyedén redukálható fémmé már 900 K alatt is a MoO_3/Al_2O_3 katalizátor csak sokkal nehezebben ad le oxigént, és ráadásul a megszokott körülmények között nem is alakul át fémmé. Azt is megfigyelték, hogy az Al_2O_3 katalizátor felületén a MoO_3 nem alkot klasztereket, hiszen sem XRD (X-Ray Diffraction), sem elektron-mikroszkópos felvételekkel nem találták ennek nyomát, és nagy diszperzitásban borítja be az Al_2O_3 felületét, amit n-butén adszorpcióval is megerősítettek. Az eredmények alapján egyértelműen látszik, hogy a

hordozó és a MoO_3 között erős kölcsönhatás alakul ki. Ennek lényege, hogy a hordozó OH csoportjai és a MoO_3 összekapcsolódik a következő egyenlet szerint [60]:



A kutatás folytatódott, s egyre újabb molibdén vegyületeket próbáltak ki. Az egyik ezek közül a $\text{Mo}(\text{CO})_6$. Az anyag jól oldódik apoláros oldószerekben ezért kezdetben szénhidrogénes oldatból történő impregnálással vitték a hordozóra. Főleg hexánt, pentánt illetve benzolt használtak. A katalizátoron kezdetben a propilén diszproporcionálódását vizsgálták [61,62]. Később Burwell és munkatársai tanulmányozták a katalizátorok fizikai kémiai tulajdonságát. Az impregnálással történő katalizátorkészítés mellett megpróbálkoztak a katalizátorra szublimáltatással is [63-65]. Ennek az alapja, hogy a $\text{Mo}(\text{CO})_6$ már szobahőmérsékleten viszonylag gyorsan szublimál. Ha a hordozó hőmérsékletét 333-373 K-en tartották és a karbonilt tartalmazó gázt keresztülvezették a hordozón, a katalizátoron adszorbeálódott a karbonil egy része. Mint kutatásaik során kiderítették, az így kapott katalizátoron főleg $\text{Mo}(\text{CO})_6$ maradt, ami viszonylag könnyen elbomlott a hordozó felületén, s meglehetősen érzékenynek bizonyult oxigénre. A hordozó savas hidroxil csoportjai is képesek voltak elbontani már viszonylag enyhe körülmények között is, de amennyiben a hordozót a szublimáltatás előtt teljesen dehidroxilezték 1100-1200 K-en, a felületi molibdén vegyületeket hidrogénnel fémmolibdéné tudták alakítani. Eddig egyedül ezt a módszert ismerjük teljesen oxigénmentes hordozós molibdén katalizátor előállítására.

A fémmolibdén, hasonlóan az átmeneti fémek között az első néhány mellékcsoportbeli fémhez katalitikusan elég kevésbé bizonyult aktívnek. Ennek oka, hogy nagy reakcióképességének köszönhetően a felületén adszorbeálódó molekuláknak a kötéseit nem csak gyengíti, de teljesen szét is ronsolja, s így aktivált kötések helyett a molekula darabjainak a molibdénnel alkotott kötése a meghatározók. Boudart és munkatársainak nevéhez fűződik a megfigyelés, hogy a bizonyos molibdénvegyületek, karbidok és nitridek a nemesfémekhez hasonló katalitikus aktivitást mutatnak [66-69].

Ezek az anyagok, meglehetősen hasonlóak a fémekhez, jó elektromos és hővezetők. A kezdeti előállítások során egyszerűen valamilyen molibdén-oxidból és szénből indultak ki meglehetősen magas 1500 K hőmérsékleten. Az így kapott katalizátorok felülete azonban alacsony volt, s a karbidként jelenlévő szén mellett nagy mennyiségben tartalmaztak a felületre rakódó tömbi szenet. Később kidolgoztak egy eljárást lényegesen magasabb aktivitású karbidok illetve nitridek létrehozására. Ennek során ammóniával illetve metán-hidrogén eleggyel hőmérséklet-programozott reakcióval hozták létre a katalizátorokat. Az így kapott anyagok magas fajlagos felülettel (100-200 m²/g) rendelkeztek, és katalitikusan is lényegesen magasabb aktivitást mutattak. A tiszta karbidok mellett, hordozós molibdént és molibdén-karbidokat is előállítottak. Az előállítás során az előzőleg már leírt, Burwell és munkatársai [63-65] által kapott eredmények alapján dolgoztak.

A molibdén és wolfram-karbidok mellett Ledoux és munkatársai tapasztalatai szerint [70-73] más anyagok is, például a molibdén oxikarbidok is hatásos katalizátorok lehetnek egyes reakciókban. Ilyen például a paraffinizomerizáció. Ennek jelentősége nagy lehet a benzin oktánszámának növelésében, amit korábban ólom-tetraetil illetve aromások adalékolásával oldottak meg, azonban időközben bebizonyosodott, hogy az ólom mérgező, az aromások pedig, főleg a benzol, erősen rákkeltő hatásúak. Kísérleteik alapjául az szolgált, hogy a Iglesia és munkatársai kimutatták [74], hogy a hidrogenolízisben hatásos nagy felületű, hőmérséklet programozott reakcióban létrehozott WC-ot alacsony hőmérsékleten gyengén oxidálva olyan katalizátort kapnak, ami igen hatásos izomerizációs reakciókban. Iglesia és munkatársai feltételezése szerint a katalizátor az iparban is használatos Pt/β-zeolitheoz hasonlóan bifunkciós katalizátorként működik. Ledoux és munkatársai ezzel szemben MoO₃-ból indultak ki és annak hatását közvetlenül heptán hidrogén elegyben vizsgálták. Megfigyeléseik szerint a katalizátor egy kezdeti indukciós periódus után fejti ki katalitikus hatását. A MoO₃ a kezdeti szakaszban redukálódik, és eközben egy új fázis, molibdén-oxikarbid alakul ki. Az így kapott katalizátor kis konverzióknál kevésbé volt hatásos az oktán és a heptán izomerizációjában, mint az iparban alkalmazott Pt/β-zeolit, magasabb konverzióknál azonban, mikor megnő a mellékreakciók mértéke, sokkal szelektívebbnek bizonyult. Ledoux és munkatársai feltételezése szerint a katalizátor nem bifunkciós katalizátorként

működik. A reakció szerintük egy fématomokból és négy szénatom alkotta gyűrűből álló részecskén keresztül zajlik le, s a felület a szokásos ipari katalizátoréval szemben homogén.

IV. A munka célkitűzése

Tanszékünkön már régóta tanulmányozták a metán és az etán átalakítási lehetőségeit. A metán átalakulását, és reakcióját CO_2 -dal hordozós nemesfém az etán parciális oxidációját pedig hordozós molibdén- és vanádiumtartalmú katalizátorokon vizsgálták. Wang és munkatársainak közleménye után én is ebbe a témába kapcsolódtam be, de én a metán és az etán reakcióját is molibdéntartalmú katalizátorokon vizsgáltam oxidáló ágens mentes reakcióban.

Munkám során a legnagyobb hangsúlyt a katalizátor működésének és a reakció mechanizmusának felderítésére fordítottam. Elsősorban, mivel sokáig homály fedte, az érdekelt, hogy mi a katalizátorokon metán átalakulásának aktív centruma, valamint az, hogy lehetséges-e a katalizátor hatásosságát növelni, más hordozók illetve más molibdéntartalmú anyagok használatával.

Az etán átalakulásával kapcsolatban két fontos kérdés merült fel bennem. Elsőként az, hogy mennyiben hasonlít, és mennyiben tér el az etán és a metán átalakulása az általam használt katalizátorokon, valamint, hogy mindkét esetben ugyan az-e katalizátor működése.

Másrészt érdekes volt összevetni a kapott eredményeket az eddigi kutatások során legaktívabbnak talált cinkkel és galliummal adalékolt ZSM-5 katalizátorokkal.

V. Kísérleti rész

V. 1. Alkalmazott módszerek

A katalitikus reakciókat állóágyas áramlásos reaktorban végeztük 1 atm. nyomáson. A reaktor egy 17 mm belső átmérőjű kvarccsőből állt, ami egy szűkebb, 4 mm átmérőjű csőhöz csatlakozott, hogy a termékek minél hamarabb elhagyják a reaktor forró terét. A katalizátor holtterefogatát kvarctörmelékkel csökkentettük. Ezeknél a méréseknél általában 0.5 g katalizátort alkalmaztunk, a reagáló gázok az áramlási sebessége általában 12 ml/min. A reakció során keletkező gázokat CHROMPACK 9001 illetve Hewlett-Packard 5890 Ser. II. típusú gázkromatográfval analizáltuk, Porapak QS vagy P kolonnán, a szénhidrogéneket lángionizációs, a többi anyagot hővezetőképességi detektorral. A két detektor sorba volt kötve, jelüket számítógép rögzítette. Az integrálást a Hewlett-Packard HP ChemStation nevű programjával végeztük. Az így kapott eredményekből saját fejlesztésű programmal számítottak ki a szelektivitás és konverzió értékeket. Vivőgázként argont használtam, így a CO és a CO₂ esetében csak kis érzékenységgel, de az összes termék mennyiségét meg tudtam határozni egy mérésben.

A metán konverziót (K) a keletkezett termékek hidrogéntartalma alapján határoztuk meg, úgy, hogy a termékekben lévő hidrogénatomok számát elosztottuk a termékekben és az el nem reagált metánban illetve etánban található hidrogénatomok számának összegével. Feltételezésünk szerint, amit később kísérletileg is igazoltunk, a reakció során a felületen maradó szénlerakódás csak jelentéktelen arányban tartalmaz hidrogént, így a számításoknál nem vettünk súlyos hibát.

Szelektivitást kétféle képen számítottunk. Az első esetben (szelektivitás:S) csak a széntartalmú gázhalmazállapotú termékeket vettük figyelembe. Ekkor a termékekben található szénatomok számával elosztottuk az adott termékben található szénatomok számával. A második esetben (teljes konverzióhoz viszonyított szelektivitás:S_K) a termékekben (a hidrogént és a vizet is beleértve) található hidrogénatomok mennyiségét elosztottuk az átalakult metán mennyiségének 4-szeresével (ez a hidrogéntartalommal azonos).



Egyes mérésekben impulzus reaktort alkalmaztunk. Ekkor a gázkromatográf mintavevő csapja és a kolonna közé iktattunk be egy 8 mm belső átmérőjű kvarcreaktort. Így a katalizátorra mért mennyiségű reagáló gázt adagolhattunk, és a keletkező termékeket analizálhattuk. Amennyiben vivőgázként hidrogént alkalmaztunk, a minta hőmérsékletének egyenletes emelésével, a mintán keletkezett szén reakcióképességét tudtuk vizsgálni (hőmérséklet programozott reakció: TPR). Az impulzusreaktorokban általában 0.3 g katalizátort használtunk.

V. 2. Felhasznált anyagok

Az alkalmazott gázok kereskedelmi tisztaságúak voltak. A hidrogén 99.999%, az argon és a metán 99.995%, az etán és az etilén 99.95%, az oxigén és a levegő ipari tisztaságúak voltak.

V. 2. 1. A katalizátorok előállítása

A ZSM-5 hordozót a MOL százhalombattai laboratóriumától kaptuk Na-formában (Si/Al=55), fajlagos felülete $310\text{ m}^2/\text{g}$. Az anyagot először 48 órán keresztül 863 K -en levegőn égetve tisztítottuk meg a templáttól, majd 5-szöri $1\text{ M NH}_4\text{NO}_3$ oldatos cserével NH_4 -formára hoztuk. Ezt követően ismét 863 K -en levegőn 5 h égetéssel bontottuk H-formává majd ezt használtuk a katalizátorok előállításához. A többi hordozó a kereskedelmi forgalomból származott, a SiO_2 (Cab-O-Sil, $200\text{ m}^2/\text{g}$), Al_2O_3 (Degussa P 110 Cl, $100\text{ m}^2/\text{g}$), MgO (DAB 6, $170\text{ m}^2/\text{g}$) és a TiO_2 (Degussa P 25, $150\text{ m}^2/\text{g}$) és változtatás nélkül használtuk az impregnáláshoz. A különböző hordozóra felvitt MoO_3 katalizátorokat $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ (Aldrich) oldattal történő impregnálással állítottuk elő, úgy, hogy a katalizátor nominálisan $2\%\text{MoO}_3$ -ot tartalmazzon. A hordozós K_2MoO_4 katalizátorokat K_2MoO_4 (Aldrich) vizes oldatával történő impregnálással állítottuk elő, úgy hogy nominálisan $2\%\text{K}_2\text{MoO}_4$ -ot tartalmazzanak. Itt a katalizátor K/Al aránya 0.55 volt. Impregnálás után a szuszpenziókat 373 K -en szárítottuk, majd 863 K -en kalcináltuk. Egyes esetekben a hordozó és MoO_3 (Aldrich) mechanikus keverékét is alkalmaztuk 2% illetve $33\%\text{ MoO}_3$ tartalommal.

MoO₂-ként egyrészt az Aldrich cég termékét használtuk, de előállítottunk mi is termogravimetriás mérések eredménye alapján MoO₃-ból 813K-en hidrogénnel történő redukcióval. A MoO₂/ZSM-5 katalizátort pedig 2%MoO₃/ZSM-5-ből készítettük hőmérséklet programozott redukcióval, úgy, hogy előzőleg ellenőriztük a redukció mértékét. A legmagasabb hőmérséklet ekkor 808 K volt.

Bár a MoO₃ hidrogénnel könnyen redukálható fémmé 973 K-en, hasonló kezelés hordozós MoO₃ esetében nem mutat MoO₂ alá történő redukciót. Ezért hordozós Mo fém előállításához Burwell és munkatársainak [63-65] Mo/Al₂O₃ előállításához használt módszerét alkalmaztuk. Először a hordozót dehidroxileztük 1173K-en száraz argonban, majd Mo(CO)₆-ot szublimáltattunk rá 423 K-en. Ezt a Mo(CO)₆ bontása követte Mo(CO)_x-é 423-573 K között, végül 973 K-en hidrogéneztek a mintát. Hogy megelőzzük a fém Mo oxidációját, az előállítást közvetlenül a katalitikus reaktorban végeztük.

Hexagonális Mo₂C-ot Lee és munkatársainak módszerével állítottuk elő [66]. 0.706g mintát (így kaptunk az előállítás végére 0.5g Mo₂C-ot) metán-hidrogén 1:4 arányú elegyében (300 ml/min) fűtöttünk 773 K-ről 1023 K-re 3 K/min sebességgel, majd 1023 K-en tartottuk 3h-t. Ezután a katalitikus tesztekhez használt mintát 2 órán keresztül hidrogéneztek 873 K-en, hogy megszabaduljunk az előállítás során keletkező szénlerakódástól. Mivel az így létrehozott Mo₂C rendkívül oxigénérzékeny, hirtelen levegőre kerülve azonnal meggyullad. Ezért az előállítás után a reaktorba csak nagyon lassan engedték be a levegőt, hogy megelőzzük a minta túlmelegedését és oxidációját. Az így kapott minta felülete 9.6 m²/g.

A köbös MoC_{1-x} előállításánál Boudart és munkatársainak módszere [67] szerint MoO₃ és NH₃ hőmérséklet programozott reakciójával keletkező MoN-ből indultunk ki, amit metánnal karbidizáltunk ismét hőmérséklet programozott reakcióval, majd 873 K-en hidrogéneztek a felesleges szén eltávolításának érdekében.

Hordozott Mo₂C-ot többféle módszerrel is készítettünk. Egyrészt 3x desztillált vízben szuszpendáltuk a H-ZSM-5-öt, majd állandó keverés közben lassan adtuk hozzá az Aldrich cég által forgalmazott illetve a mi általunk gyártott Mo₂C finom porát. A szuszpenziót bepároltuk majd homogenizáltuk és tovább szárítottuk 403 K-en. Második módszerünk során 2%MoO₃/ZSM-5 katalizátort karbidizáltunk metán és hidrogén gáz

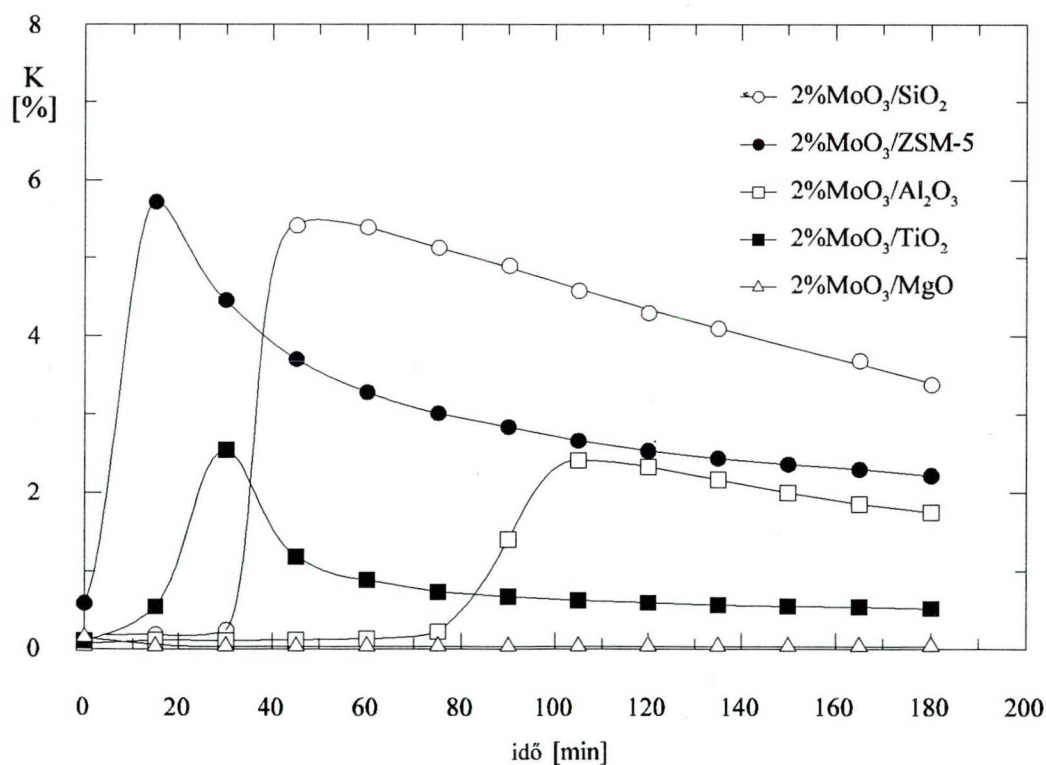
elegyében úgy, ahogy azt a hexagonális Mo_2C előállításánál leírtuk. $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZSM-5}$ katalizátort állítottunk még elő $\text{Mo}/\text{ZSM-5}$ katalizátor karbidizálásával is, hasonlóan, mint az előző módszernél.

VI. Eredmények

VI. 1. A metán reakciója molibdéntartalmú katalizátorokon

VI. 1. 1. A metán átalakulása hordozós MoO₃-on

Elsőként a megvizsgáltuk a metán átalakulását üres reaktorban és a ZSM-5-ön. Egyik esetben sem kaptunk mérhető aktivitást. Hordozó nélküli MoO₃-on a metán mindössze 0.2 % maximális konverzióval alakult át 973K-en. A reakció elején H₂O-t, CO₂-t és kis mennyiségű C₂H₆-ot azonosítottunk. A maximális képződési sebességük 20-25 perc után érték el, amikor a H₂O képződése hirtelen, a CO₂-é és az etáné lassabban esett. Ezzel egyidejűleg hidrogén képződést figyeltünk meg.



1. ábra. A metán konverziója hordozós MoO₃ mintákon 973K-en

Jelentős változást tapasztaltunk hordozós MoO_3 esetében. Amint az első ábrán látható, a metán sokkal nagyobb mértékben lép kölcsönhatásba a MoO_3 -al 973K-en. A reakció a MgO hordozó kivételével minden esetben egy időbeli késéssel indul, minek hossza jelentősen függ a hordozó minőségétől, és ahol a konverzió mindössze 0.1-0.5%. Egy rövid gyorsítási idő után a konverzió maximumot ér el, majd lassan csökken. A

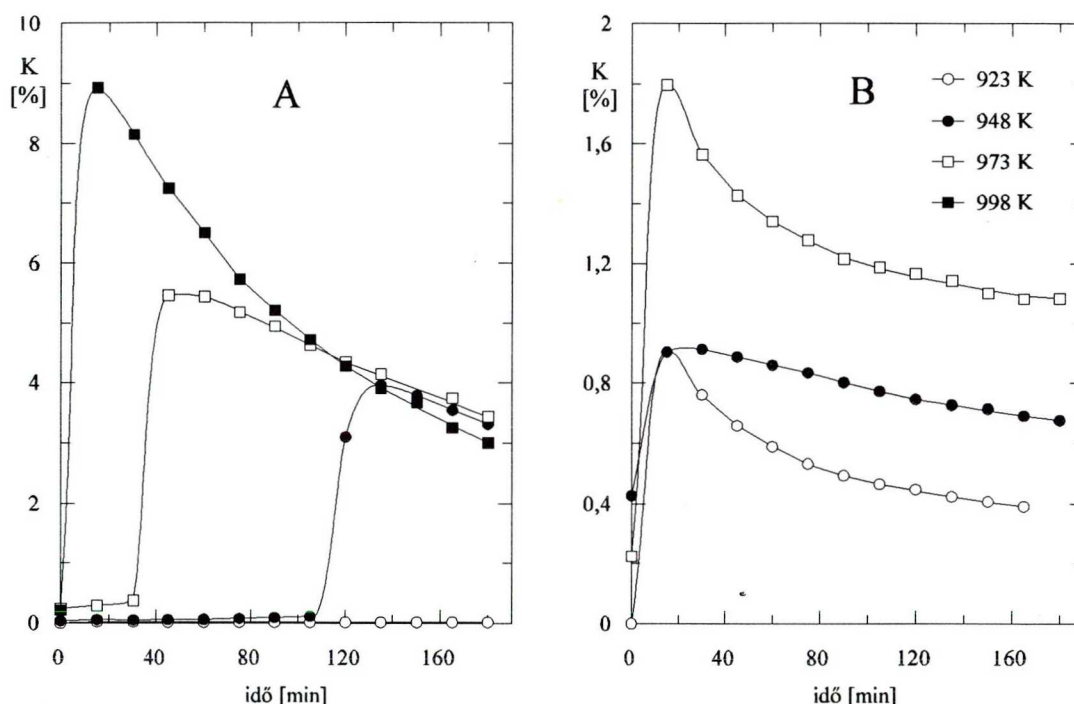
1. Táblázat

Hordozós MoO_3 katalizátorokon metán átalakulása során keletkező termékek képződési sebességei 973 K-en

	Reakció idő (min)	K (%)	Képződési sebesség (nmol/g·s)							
			H_2	C_6H_6	CO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6	C_3H_8	C_7H_8
$\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$	60	5.44	1789	2.844	35.5	0	2.1	4.5	0.22	0.47
$\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	60	0.13	39.8	0	35	2	1.00	0.12	0.03	0
	105	2.41	771.3	4.89	198	0	3.43	2.88	0.11	0.13
$\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$	60	0.886	284.5	0.441	62	0	3.81	0.50	0.094	0.018
	30	2.54	828	1.103	152	0	3.55	1.91	0.063	0.02
MoO_3/MgO	60	0.08	10.5	0	8	5	0	0.152	0.013	0
	1	0.44	44.03	0	49	23	0.217	1.586	0.012	0
$\text{MoO}_3/\text{ZSM-5}$	60	3.28	947.2	29.6	12.4	0	14.4	7.06	0.39	1.70
	15	5.71	1775	31.3	43.8	0	6.1	6.52	0.05	0.93

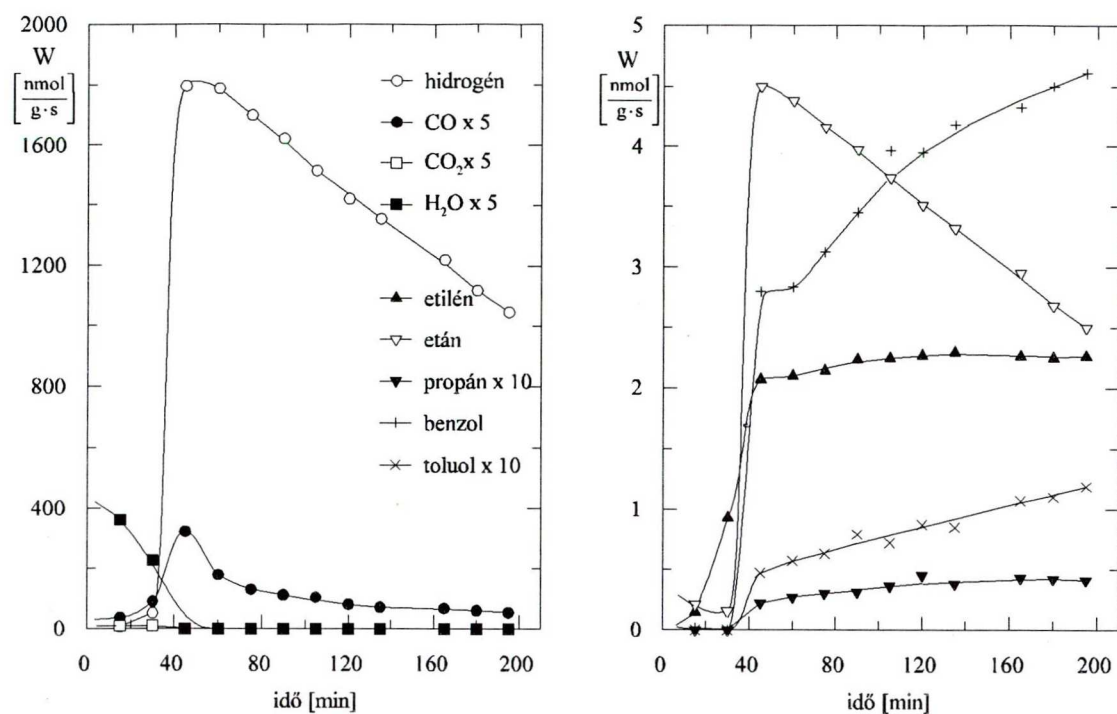
legmagasabb értéket (5.7%) a $\text{MoO}_3/\text{ZSM-5}$ -ön mértük, a legalacsonyabbat pedig MoO_3/MgO katalizátoron. Részletesebb vizsgálatokat $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ -on végeztünk. Tanulmányoztuk a reakció hőmérséklet függését. A konverzió 923 K-en csupán 0.1% volt (2. ábra) a reakció folyamán. Sokkal magasabb aktivitást kaptunk 25 K-nel magasabb hőmérsékleten, körülbelül 100 perces időbeli késéssel. A hőmérséklet emelésével a maximális konverzió nő, a reakció indukciós periódusa pedig jelentősen csökkent. A 3. ábra mutatja a termékek képződését 973 K-en a reakcióidő függvényében $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ esetében. Ezek közül a legfontosabbak a kezdeti fázisban a H_2 , CO, CO_2 és a H_2O , de kis mennyiségű etilén, etán és propán is keletkezett. Külön kísérletben a felületre rakódott széntartalmú anyagok mennyisége 1050 $\mu\text{mol/g}$. A H_2 és a CO képződése 30 perc elteltével nagymértékben megnő, ugyanakkor a CO_2 és a víz képződése megszűnik. Egy maximum után a CO képződése nagymértékben, a hidrogéné jelentősen csökken. A benzol és a toluol a 45. percben jelenik meg a termékek között, amikor a metán

konverziója hirtelen felszökik (3. ábra). Bár a katalizátor aktivitása ezek után csökken, a benzol és a toluol képződési sebessége és ennek eredményeképpen a szelektivitása is folyamatosan emelkedik a reakció során (4. ábra). A benzol szelektivitásának maximális értéke 54.2%, ha csak a széntartalmú, gázhalmazállapotú termékeket vesszük figyelembe. Ha a szelektivitásokat a teljes konverzióhoz viszonyítjuk, ez az érték mindössze 4.77%. A többi szénhidrogén mennyisége és szelektivitása gyakorlatilag állandó volt (C_2H_4 , C_3H_8), vagy csökkent (C_2H_6) a maximális konverzió elérése után.

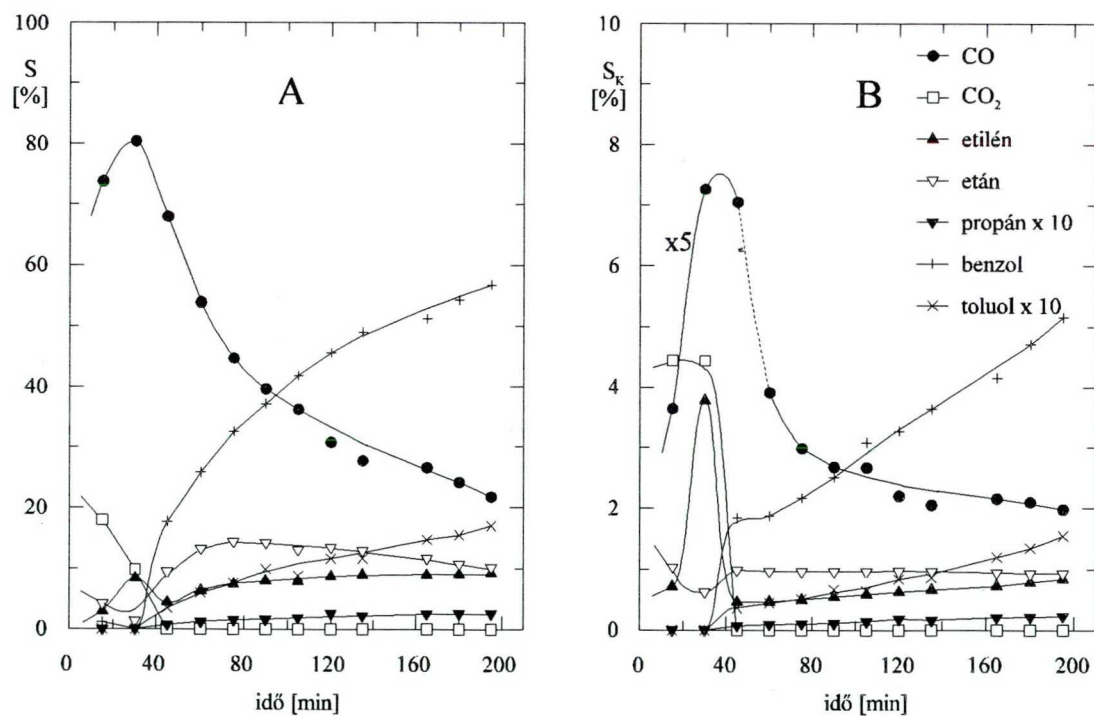


2. ábra (A) A hőmérséklet és (B) a 973K-en 15 perces előzetes redukció hatása a metán átalakulás konverziójára különböző hőmérsékleteken.

A termékek képződését szintén befolyásolja a reakció hőmérséklete. 923K-en mikor a metán konverzió 0.1% alatt maradt, főleg a MoO_3 redukciós termékei fordultak elő (H_2O , CO_2 , CO). Benzolképződést először 948K-en észleltünk, ahol a szelektivitása maximum 20.5% volt csak a gázhalmazállapotú széntartalmú anyagokat figyelembe véve, és 4.4% a teljes konverzióhoz viszonyítva. Magasabb hőmérsékleten (998K-en) az előző értékek 52.4 illetve 13.1% voltak.



3. ábra. Metán átalakulása során keletkező termékek képződési sebessége 973 K-en $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ katalizátoron.



4. ábra. Metán átalakulása során keletkező termékek szelektivitása 973 K-en 2% $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ katalizátoron. (A) Csak a széntartalmú gázalmazállapotú anyagok figyelembe vételével, (B) a teljes konverzióra számítva.

Ami az előkezelés hatását illeti, azt találtuk, hogy az indukciós periódus 973 K-en redukált $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ katalizátoron jelentősen csökkent 923-973K-en. Ezt a 2.b ábrán láthatjuk. Az előzetes redukció hatására a metán bomlása és a különböző szénhidrogének képződése, beleértve a benzolt is, már 923K-en bekövetkezett, ahol előzetes redukció nélkül csak 0.1%-os konverziót találtuk még több órás reakció után is, aromás szénhidrogéneknek pedig nyoma sem volt. A maximális konverzió 1.8% volt 973K-en a benzol szelektivitása 59% illetve 13.% volt 180 perc reakcióidő után. Ezek az eredmények azt mutatják, hogy a MoO_3 részleges redukciója szükséges a metán jelentősebb konverziójához, és a benzolképződéshez.

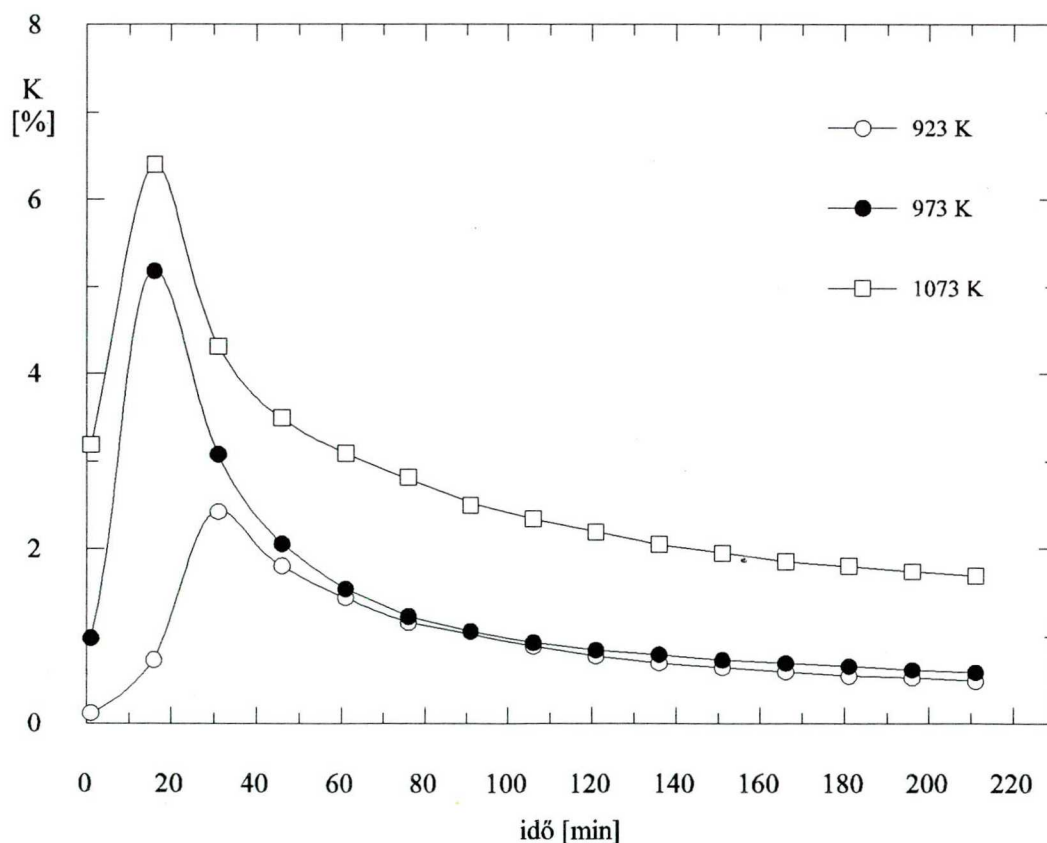
A CO , CO_2 és a H_2O mennyiségéből, ami az indukciós periódus alatt keletkezett, kiszámoltuk a redukció mértékét. Azt kaptuk, hogy a molibdén átlagos vegyértéke a kezdeti inaktív szakasz végén 4.0 körül mozgott, és csak kevéssé változott a hőmérséklettel 948 és 973K között. Megjegyezzük hogy a magas hőmérsékletű kezelés eredményeképpen a $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ az oxigéntartalmának körülbelül 1%-át elveszíti. Korábban említettük, hogy reakció folyamán meglehetősen nagy mennyiségű szén rakódik le a katalizátoron. Felmerült a kérdés, hogy a magasabb szénatomszámú szénhidrogének és az aromások képződése nem ennek a szénnek a hidrogéneződésével történik-e. Ezért vizsgáltuk a metánátalakulás során kialakuló szén reakcióképességét. Először a $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ katalizátort 973 K-en 40 percig tartó metán kezelés után N_2 -ben öblítettük, majd a hidrogénnel reagáltattuk a képződött szenet. Így metán, etán és benzol keletkezett. A benzol mennyisége csak 2%-a volt annak, ami a metánbomlásban keletkezett. Mikor a katalizátort előzőleg hosszabb ideig kezeltük 973 K-en metánnal (180 perc), a benzol mennyisége 1%-a volt annak, amit a metánáramban mértünk.

A felületi szén reakcióképességét hidrogénnel alacsonyabb hőmérsékleten is megvizsgáltuk. Ebben az esetben hidrogén impulzusokat (egy impulzus 36.1 μmol) adtunk az előzőleg 973K-en metánnal kezelt mintára. A felületi szén hidrogéneződését metánná már 373 K-en megfigyeltük. 673 K-en nyomokban találtunk C_2 , C_3 és C_6 szénhidrogéneket. A számítások azt mutatták, hogy csak extrém kis töredéke, 0.05-0.5%-a reagált el a katalizátoron maradt szénnek 373-673K között. Ezek az eredmények azt mutatják, hogy a magas hőmérsékletű metánbomlás során a katalizátorra lerakódó

anyagok csak nagyon kevésbé reakcióképesek, és hidrogénezésük nem, vagy csak kevésbé járul hozzá a magasabb szénatomszámú szénhidrogének keletkezéséhez.

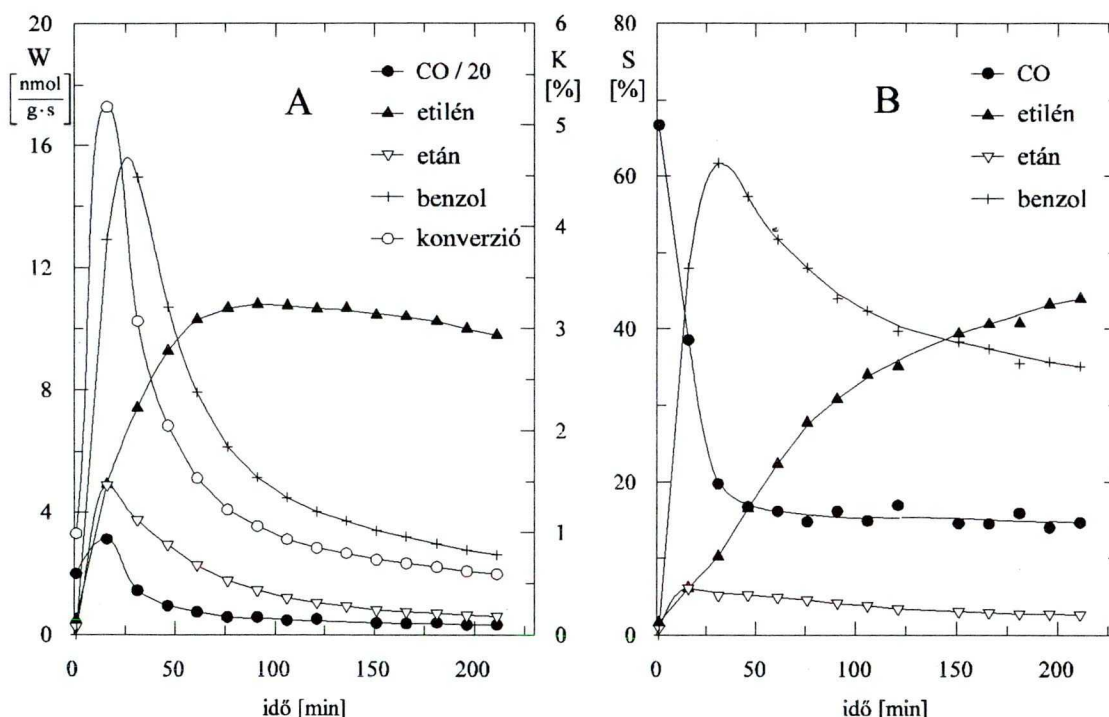
VI. 1. 2. A metán reakciója hordozós K_2MoO_4 katalizátoron

Az iparban, és a kutatásban egyaránt sok helyen használnak alkálifémvegyületeket promotorként. Bár hatásuk reakciónként változik, sok oxidációs folyamatban igen kedvezően befolyásolták a katalizátorok tulajdonságait. A tanszéken folyó korábbi munkák során, az etán parciális oxidációjában azt találták [55-57], hogy a kálium adalék növeli a molibdéntartalmú katalizátorok aktivitását, s még kedvezőbb volt a hatás, ha alkáli-molibdátokat alkalmaztak katalizátorként. Ezért próbáltuk ki mi is a metán átalakításában a korábban talán leginkább bevált katalizátort, a K_2MoO_4 -ot.



5. ábra A metán konverziója 2% K_2MoO_4 /ZSM-5 katalizátoron különböző hőmérsékleteken.

A metán reakcióját 923 K-en és a felett figyeltük meg (5. ábra). A reakció elején itt is, mint a $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ esetében a katalizátor redukciója a domináns, amit a keletkező CO , CO_2 és H_2O jelez. Ezt egy gyorsuló szakasz követi, ahol nő a metán átalakulásának mértéke, elér egy maximumot, majd folyamatosan csökken. 1073K-en a legmagasabb konverzió 6.5% volt, ami 3 óra alatt 1.8%-ig csökkent. A maximális konverzió után a CO_2 és a víz képződése megszűnt, s csak CO és szénhidrogének keletkeztek, melyek képződési sebességét és szelektivitását a 6. ábrán tüntettem fel.



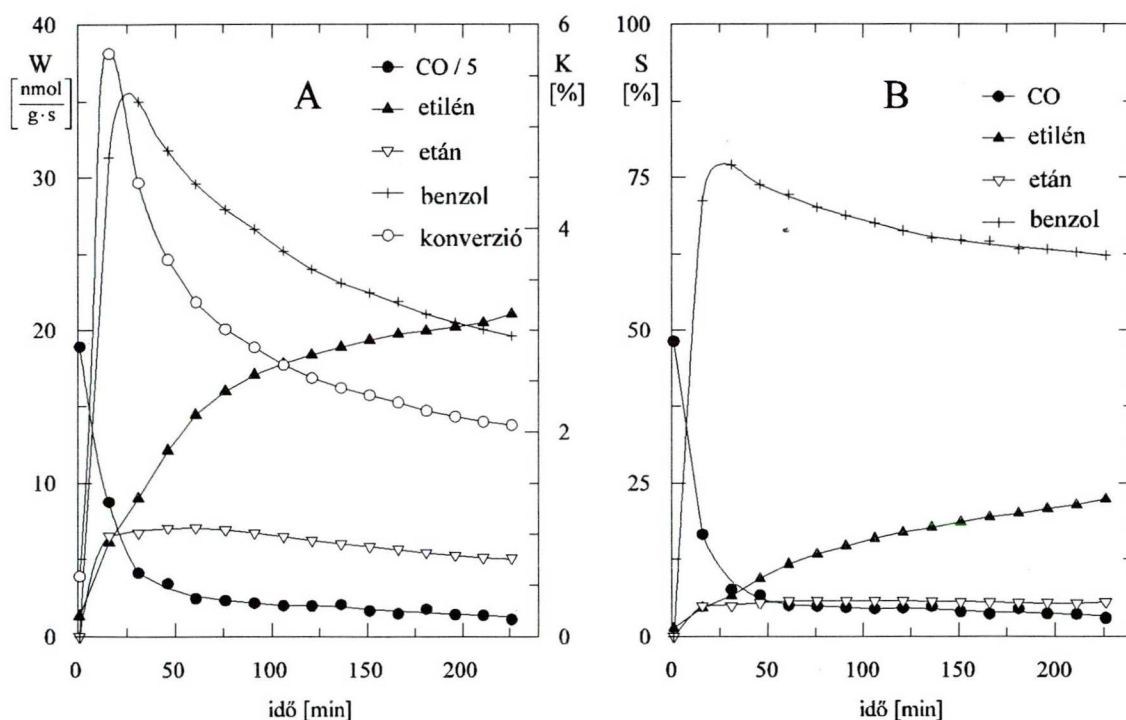
6. ábra. A metán konverziója, a keletkező termékek képződési sebessége (A) és szelektivitása (B) $2\%\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{ZSM-5}$ katalizátoron 973 K-en.

A legfontosabb szénhidrogének a C_2H_6 , C_2H_4 , és a C_6H_6 voltak. de kis mennyiségben propán és toluol is előfordult. A maximális konverzió elérése után az összes termék képződése lecsökkent, kivéve a etilénét, amely a reakció időtartama alatt mindvégig folyamatosan nőtt. Ezzel összefüggésben az etilén szelektivitása csak a széntartalmú anyagokat figyelembe véve, folyamatosan emelkedett 3 óra alatt kb. 0-ról 40%-ra, a hőmérséklettől függően. Az etán szelektivitása végig alacsony volt (5-8%), függetlenül a hőmérséklettől. A benzol szelektivitása volt a legmagasabb 60-65% a

maximális konverzió környékén, azután folyamatosan csökkent (6b ábra). A katalizátort a reakció után oxidációval jól lehetett regenerálni.

Összehasonlításképpen bemutatjuk az eredményt, amit 2%MoO₃/ZSM-5 katalizátoron kaptunk (7.ábra). A legmagasabb konverzió 5.7% volt, ami 2%-ra csökkent 4 óra alatt. A benzol szelektivitása magasabb (75-65%), az etáné közel azonos 5%-os állandó érték végig a reakció alatt, az etiléné és a CO-é pedig jelentősen alacsonyabb, mint amit a K₂MoO₄/ZSM-5 katalizátor esetében mértünk.

Miután a K₂MoO₄/ZSM-5 katalizátort 3 órán keresztül metánoztuk a termékek képződésének hőmérsékletfüggését is meghatároztuk. Csökkentve, majd emelve a



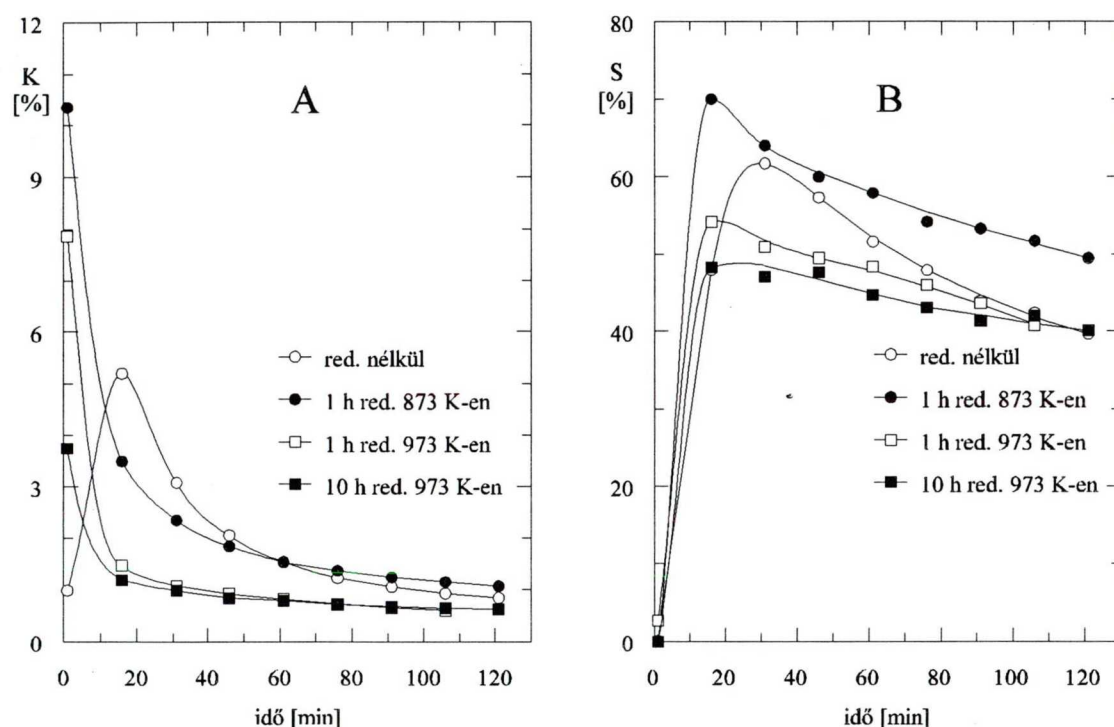
7. ábra. A metán konverziója, a keletkező termékek képződési sebessége (A) és szelektivitása (B) 2%MoO₃/ZSM-5 katalizátoron 973 K-en.

hőmérsékletet, a benzol szelektivitása csökkent, a CO-é nőtt, míg a többi termék esetében jelentős különbséget nem tapasztaltunk, az értékek gyakorlatilag állandóak maradtak.

Növelve a metán áramlási sebességét a konverzió és a benzol szelektivitása csökkent, az etilén szelektivitása és az etilén-etán arány nőtt. A kalcinálás hatását illetően nem tapasztaltunk jelentős változást a katalitikus viselkedésben, 673-973 K-es kalcinálás

után. Mikor a mintát 1073 K-en kezeltük elő, a kezdeti konverzió közel felére csökkent, de a különböző szénhidrogének szelektivitása nem változott.

Részletesen vizsgáltuk a katalizátor előzetes redukciójának hatását. A katalizátort különböző hőmérsékleten 1 ill. 10 órát redukáltuk. Mint a 8. ábra mutatja, a metán konverziója maximális értékkel kezdődik az előzetesen redukált mintákon. A legmagasabb aktivitást és benzol szelektivitást a 873K-en redukált mintán kaptuk. Növelve a redukció hőmérsékletét, vagy idejét, a kezdeti konverzióban és a benzol szelektivitásában csökkenés történt.

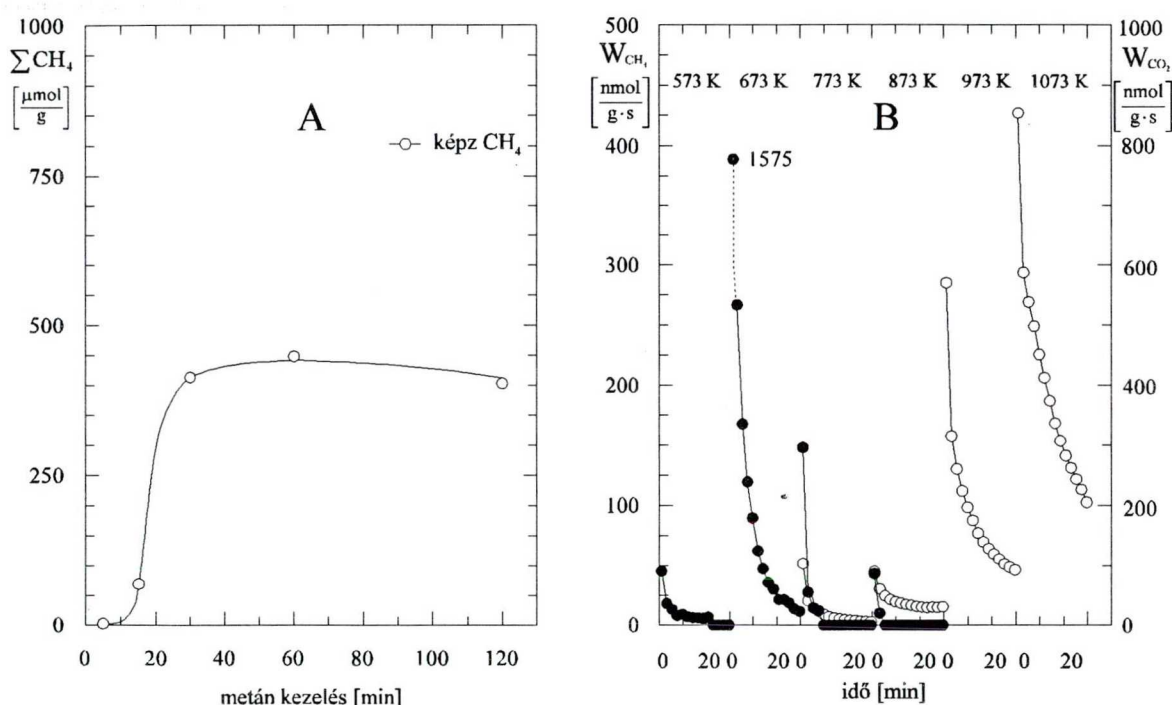


8. ábra. A $K_2MoO_4/ZSM-5$ előzetes redukciójának hatása a metán konverziójára (A) és a képződő benzol szelektivitására (B) 973 K-en.

Mikor a K_2MoO_4 katalizátort SiO_2 hordozóra impregnáltuk, a metán konverzió csak 0.4-0.1% volt, s a fő szénhidrogén termék az etán volt.

A metán és a MoO_3/SiO_2 katalizátor reakciója után jelentős mennyiségű szénlerakódást találtunk a katalizátoron. Ezt a $K_2MoO_4/ZSM-5$ esetében is megfigyeltük. A reakciót megszakítottuk, hogy meghatározzuk a szénképződés időfüggését. Ekkor addig argonnal öblítettük a katalizátort, míg szénhidrogén deszorpciót észleltük, majd hidrogénnel kezeltük a mintát 973K-en (9a ábra). A fő termék a metán volt, nyomnyi

menyiségű etán kíséretében. A metánképződés még 120 perc után sem szűnt meg. Amint az ábrán látszik, a szén fokozatosan épül be 40-60 percre, 120 perces reakció után mennyisége $403 \mu\text{mol/g}$. A 8b. ábra mutatja, hogy a szénlerakódás 773K -en kezd el reagálni a hidrogénnel és e felett a hőmérséklet felett még intenzívebb lesz. A használt katalizátor oxidációja során ettől eltérő képet kaptunk. Ebben az esetben CO_2 fejlődést tapasztaltunk már 573K -en is, és az oxidáció 873K -en vált teljessé. A szén teljes mennyisége amit redukcióval és oxidációval meghatároztunk, 590 illetve $450 \mu\text{mol/g}$ volt.



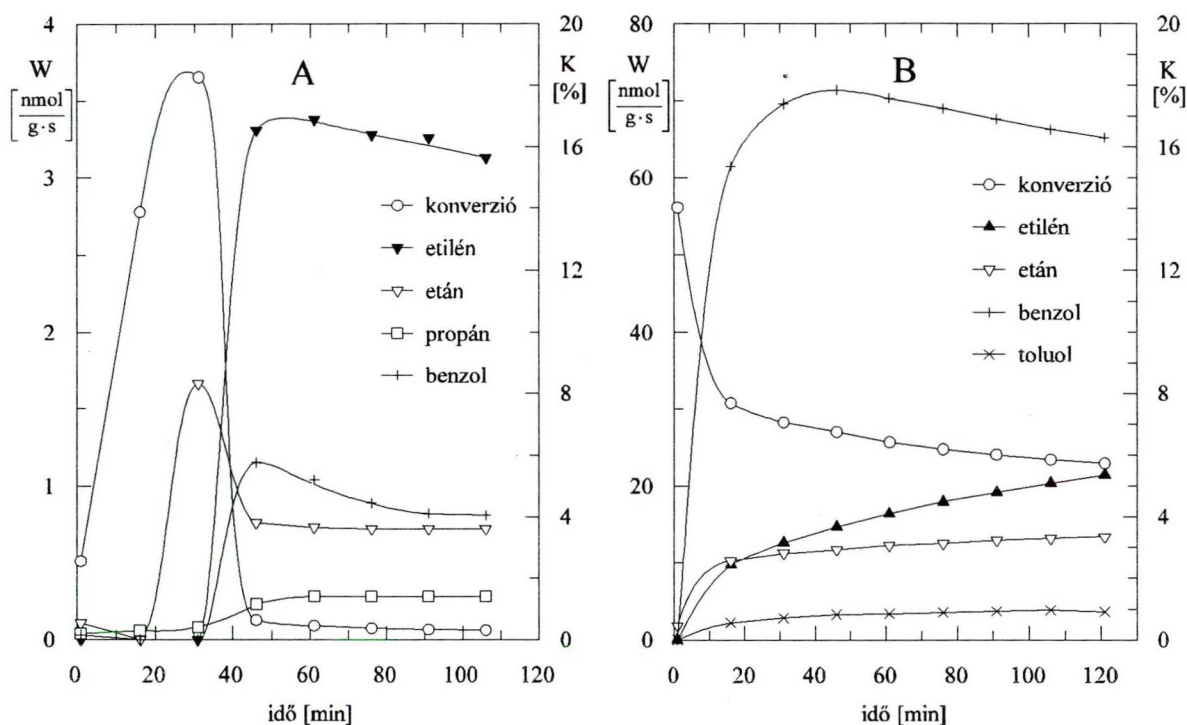
9. ábra. (A) A felületen lerakódó szén mennyisége különböző idejű 973 K -en történő metánkezelés után $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{ZSM-5}$ katalizátoron. A szén mennyiségét 973K -en 120 perces hidrogénezés során keletkező metán mennyiségéből számítottuk. (B) A felületi szén reakciója H_2 -nel (○) és O_2 -nel (●) $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{ZSM-5}$ katalizátoron. A szenet 973 K -en 60 perces metán kezeléssel hoztuk létre.

VI. 1. 3. A metán átalakulása $\text{MoO}_2/\text{ZSM-5}$ -ön

Hordozó nélküli MoO_2 katalizátoron hasonló eredményt kaptunk, mint a hordozó nélküli MoO_3 reakciójában. A legfontosabb termékek itt is a H_2 , CO_2 , H_2O voltak. A

különbség a két minta között, hogy a hidrogén képződését itt már a kezdeti időszakban megfigyeltük, és a termékek képződési sebessége maximális értékkel indult.

Ha a MoO_2 -ot ZSM-5-tel szuszpenzióban 1:2 tömegarányban összekevertük, az így készített mintán a reakció elején magas konverziót kaptunk (15-20%), ami 40 perc alatt 0.5%-ra csökkent. Az aktív szakaszban csak H_2O , CO_2 és CO keletkezett, az etilén, etán, propán és a benzol csak 40 perc elteltével jelent meg. A benzol szelektivitása ebben a szakaszban 35%-ot ért el (10. A ábra.).



10. ábra. Metán átalakulás konverziója és a keletkező termékek képződési sebessége MoO_2 /ZSM-5 katalizátoron. A minták (A) MoO_2 és ZSM-5 összekeverésével szuszpenzióban 1:2 tömegarányban, (B) 2% MoO_3 /ZSM-5 parciális redukciójával készültek.

Magas aktivitást kaptunk impregnálással készült 2% MoO_3 /ZSM-5 redukciójával előállított MoO_2 /ZSM-5-ön (10. ábra). A konverzió kezdetben 14% volt, de még 2 óra elteltével is megközelítette a 6%-ot, a benzol szelektivitása pedig elérte a 85%-ot.

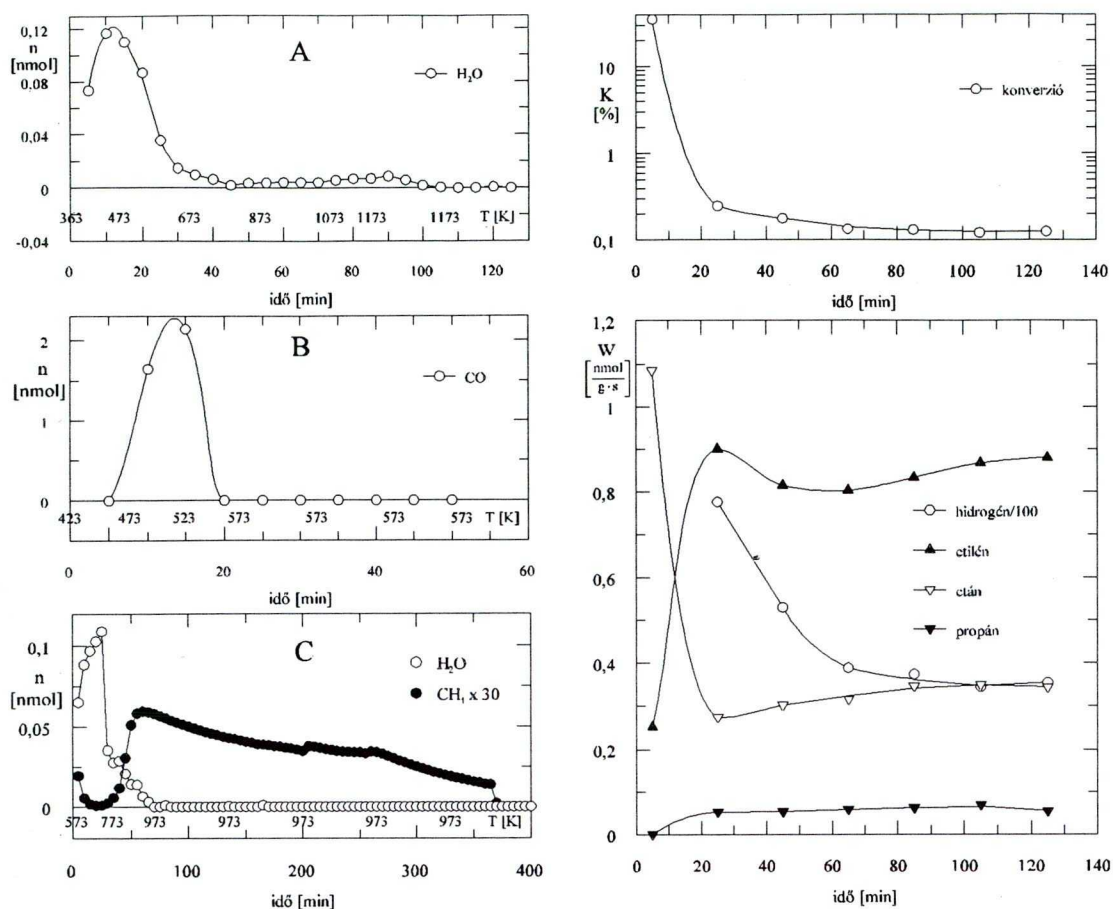
Végeztünk kísérleteket szuszpenzióban, MoO_3 és H-ZSM-5 összekeverésével létrehozott 2% MoO_3 /ZSM-5 katalizátor redukciója során kapott MoO_2 katalizátoron is. Az első esetben a mintát argonban 30 percre felfűtöttük 973 K-re, és csak ezután végeztük el a katalizátor redukcióját, a második esetben viszont mindenféle előkezelés

nélkül végeztük el a redukciót. Mindkét mintán igen magas kezdeti aktivitást kaptunk, azonban ha a katalizátort előzetesen nem fűtöttük fel 973 K-re a katalizátor aktivitása sokkal nagyobb mértékben csökkent, már a 15. perctől kezdve 1% alatti volt a konverzió. Ha előzetesen előmelegítettük a mintát, a konverzió ismét jelentősen csökkent, de még 75 perc után is 5% felett maradt, hasonlóan mint mikor impregnált $\text{MoO}_3/\text{ZSM-5}$ -ből indultunk ki. Hasonlóan drasztikus a különbség a termékek képződésében. Az előzetesen felfűtött mintán lényegesen több szénhidrogén keletkezik. Különösen nagy eltérés figyelhető meg a fő termék, a benzol esetében, aminek szelektivitása 80-85% volt a felfűtött, és 35-42% az előzetesen nem kezelt minta esetében. Etilént, etánt és a toluol követte, de kis mennyiségű propánt is találtunk.

VI. 1. 4. A metán átalakulása $\text{Mo}/\text{ZSM-5}$ -ön

A hordozó nélküli molibdénfém kezdetben nagy aktivitást mutatott a metán átalakításában. A konverzió az 1. percben 40% volt, de 15 perc elteltével 0.5% alá csökkent. Legnagyobb mennyiségben hidrogén keletkezett, de nagyon kevés etánt is kimutattunk.

Mivel fém Mo-t nem lehet előállítani hordozós MoO_3 katalizátorból [63], a $\text{Mo}/\text{ZSM-5}$ -öt $\text{Mo}(\text{CO})_6$ dekarbonilezésével készítettük. Ez egy meglehetősen bonyolult eljárás, ezért feltüntettük az adatokat, amiket az előállítás során kaptunk (11. ábra). Ez azt mutatja, hogy a ZSM-5 dehidroxilezése 473-573K között gyors, de csak 873K felett lesz teljes. A $\text{Mo}(\text{CO})_6$ dekarbonileződése 523K-en éri el maximumát, a CO képződése 573 K-en megszűnik. A $\text{Mo}(\text{CO})_x$ ezután következő bomlását H_2 -vel követtük fémme. Először víz, majd metán keletkezését figyeltük meg. A hidrogénezés hőmérsékletét folyamatosan növeltük 973K-ig majd ott tartottuk, amíg a metánképződés meg nem szűnt. A hidrogént argonnal öblítettük 15-30 percen keresztül. Az így kapott $\text{Mo}/\text{ZSM-5}$ katalizátor igen magas kezdeti aktivitást mutatott a metán bomlásban (11. ábra). A konverzió, amit a H_2 képződéséből határoztunk meg, 3 perc után 35% volt. Nyomnyi mennyiségű etánt és etilént is találtunk, de csak az elbomló metán 0.0575%-a alakult át



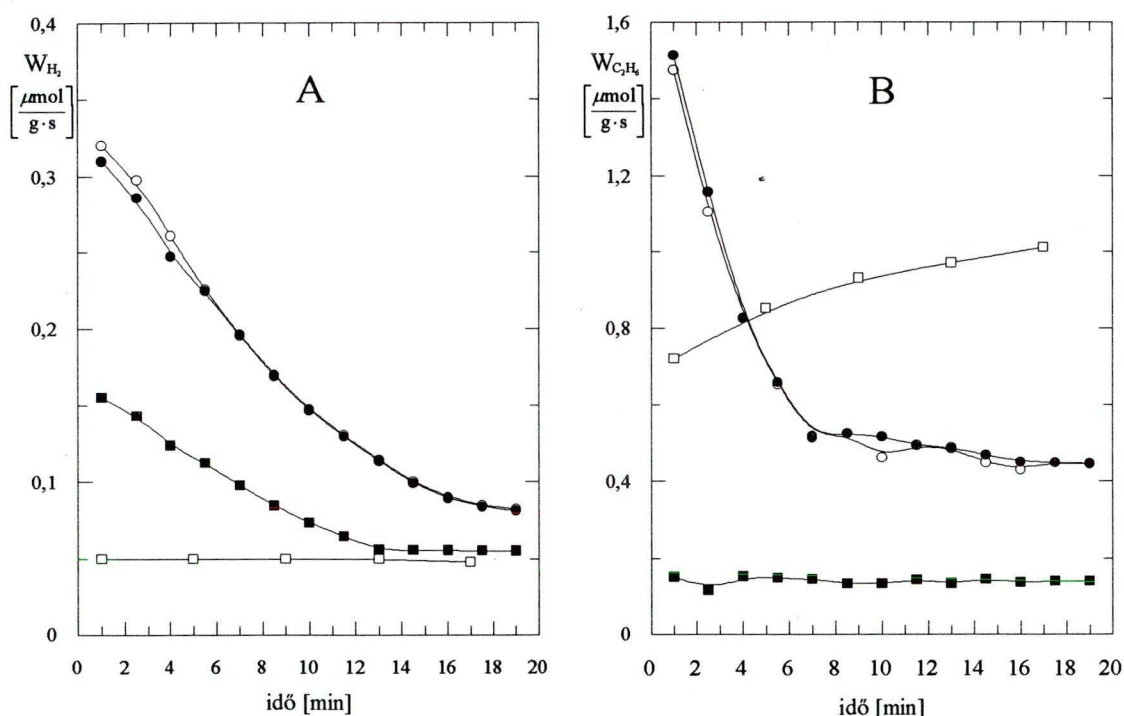
11. ábra. Bal oldal: A ZSM-5 dehidroxilezése (A), a ZSM-5-ön létrehozott Mo(CO)_6 bomlása Ar-ban (B), és hidrogénben (C). Jobb oldal: A metán átalakulás konverziója és a keletkező termékek szelektivitása $\text{Mo}^0/\text{ZSM-5}$ katalizátoron 973 K-en.

ezekké a termékekké. A következő mintavételi időre a konverzió 0.25%-ra esett vissza, amivel párhuzamosan az etán képződése is 1/5-ére csökkent. Az etilén képződése ugyanakkor 4-szeresére nőtt. Kis mennyiségű propánt is detektáltunk, de benzolt csak nyomokban találtunk.

Mikor ezt a mintát visszaoxidáltuk 973K-en 11.5%-os kezdeti aktivitást és 7%-os állandó aktivitású konverziót mértünk. A termékek eloszlása közel azonos volt, mint a 2% $\text{MoO}_3/\text{ZSM-5}$ esetében, bár a benzol szelektivitás valamivel magasabb 85-86%, és a toluolé is 6% körüli. Másik fontos jellemvonás, hogy ez az állapot több órán át megmarad.

VI. 1. 5. A metán átalakulása Mo₂C katalizátoron

Első vizsgálatainkat a kereskedelmi forgalomban is kapható Mo₂C katalizátoron végeztük (Aldrich). Mint azt a 12. ábra mutatja, a metán átalakul Mo₂C-on 973K-en. A reakció maximális kezdeti sebességgel indul, bár a konverzió meglehetősen alacsony (0.16%). A fő termék a hidrogén, de nagyon kis mennyiségben etán is kimutatható. A termékek eloszlásában nem találtunk különbséget több óra elteltével sem. A kísérletet 873K és 1073K közötti hőmérséklettartományban végrehajtva a viselkedés nem változott

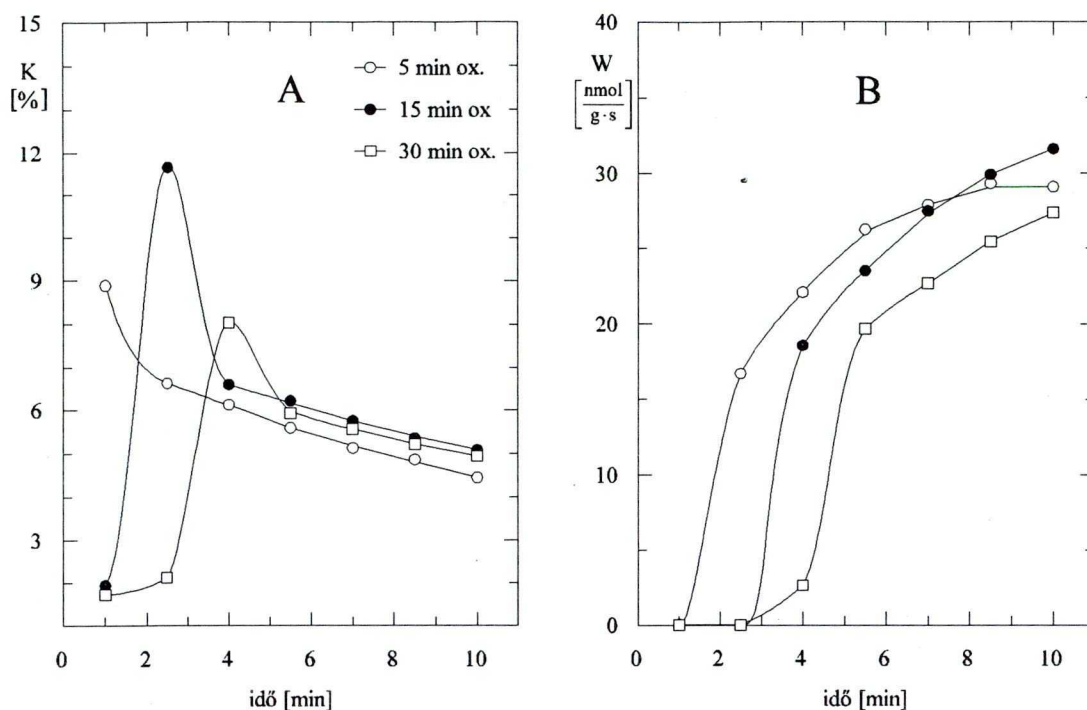


12. ábra Metán átalakulása során keletkező termékek képződési sebessége Mo₂C (Aldrich) katalizátoron 973 K-en. (A) hidrogén (B) etán. (■) Mo₂C kezelés nélkül, (●,○) Mo₂C H₂-nel kezelve 873K-en, (□) 1.4% Mo₂C/ZSM-5 hidrogénnel kezelve 873K-en.

Az egyik lehetséges magyarázata a rendkívül kis aktivitásnak az lehet, hogy az előállítás során felesleges szénlerakódás alakulhatott ki a katalizátor felületén ami mérgezte a mintát. Mikor a Mo₂C-ot a katalitikus vizsgálatok előtt hidrogénnel kezeltük, metán keletkezett, ami a szén reagálását jelezte. Ezt a felületi szenet 873 K-en hidrogénezéssel távolítottuk el.

Ezen a katalizátoron a metán átalakulása során magasabb kezdeti aktivitást kaptunk, azonban a viselkedés gyakorlatilag megegyezett (12. ábra). A katalizátor vizsgálata 2 óra metánkezelés után azt mutatta, hogy a katalizátoron felesleges felületi szén alakult ki. Ez a felületi szén nagyon kis aktivitást mutatott. Ismert, hogy Pt-fémeken létrehozott nagy reaktivitású felületi szének C_4 - C_6 szénhidrogéneket is eredményeztek. A mostani esetben ezzel szemben csak metánt kaptunk. TPR eredmények [75] azt mutatják, hogy a szénlerakódás hidrogéneződése csak 800 K felett indul meg. Kipróbáltuk, milyen hatást tudunk elérni, ha a Mo_2C -ot ZSM-5 katalizátorral összekeverjük. Jól ismert, hogy a ZSM-5 nagyon aktív és szelektív katalizátor az etilén oligomerizációjában és aromatizációjában. A 13. ábrán láthatjuk, hogy a Mo_2C /ZSM-5 még mindig igen kis aktivitást mutatott a metán átalakításában. Amennyiben megemeltük a Mo_2C mennyiségét 30%-ra, a kezdeti konverzió megnőtt, de még így is 0.5% alatt maradt. A magasabb szénatomszámú szénhidrogének teljes hiánya azt mutatja, hogy a metán a Mo_2C felületén közvetlenül szénné bomlik le, s csak kis mennyiségben keletkezik etán a CH_3 csoportok összekapcsolódásával. Az etán keletkezés azt is mutatja, hogy a metán disszociációjának elsődleges terméke a CH_3 csoport.

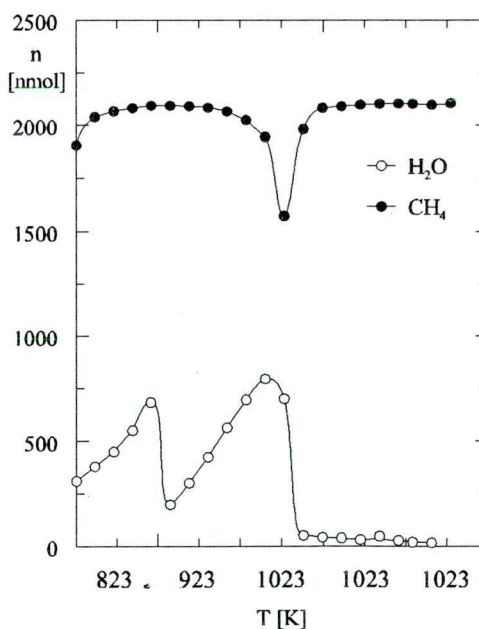
A következő kísérletekben a ZSM-5-tel összekevert Mo_2C oxidációjának hatását tanulmányoztuk. Termogravimetriás mérések során [75] azt találtuk, hogy a Mo_2C 773 K-en kezd oxidálódni MoO_3 -dá mérhető sebességgel. Ezekre az eredményekre alapozva in situ oxidáltuk különböző mértékben a Mo_2C -ot, majd vizsgáltuk a katalitikus aktivitását. Meg kell jegyezni, hogy ez a minta oxidáció nélkül nagyon kis aktivitást mutatott a metán átalakításában. Mivel az összes terméket analizálni akartuk kis időintervallumokban, a metánáramot argonra cseréltük a katalizátorról távozó gázok analízisének idejére. A kezdeti termékek CO , CO_2 és H_2O voltak, amik nagyon alacsony értékre csökkentek 10 perc elteltével. Ezzel egy időben különböző szénhidrogének, s közöttük a benzol képződése vált meghatározóvá. A 13. ábrán a metán konverzióját és a benzol képződési sebességét tüntettük fel különböző mértékben oxidált 1.4% Mo_2C /ZSM-5 katalizátoron. A 15%-ban oxidált mintán a konverzió maximális értékkel indul. Növelve az oxidáció mértékét, az aktívabb katalizátor kialakulása



13. ábra. 1.4%Mo₂C/ZSM-5 773 K-en történő oxidáció mértékének hatása a metán konverziójának (A) és a benzol képződési sebességének (B) kezdeti szakaszára 973 K-en. (A Mo₂C/ZSM-5 Mo₂C (Aldrich) és ZSM-5 összekeverésével készült.) A katalizátor oxidációjának mértéke (○) 15%, (●) 30%, (□) 50%. A kísérletek során a termékek analízisének idejére a metángázt Ar-ra cseréltük.

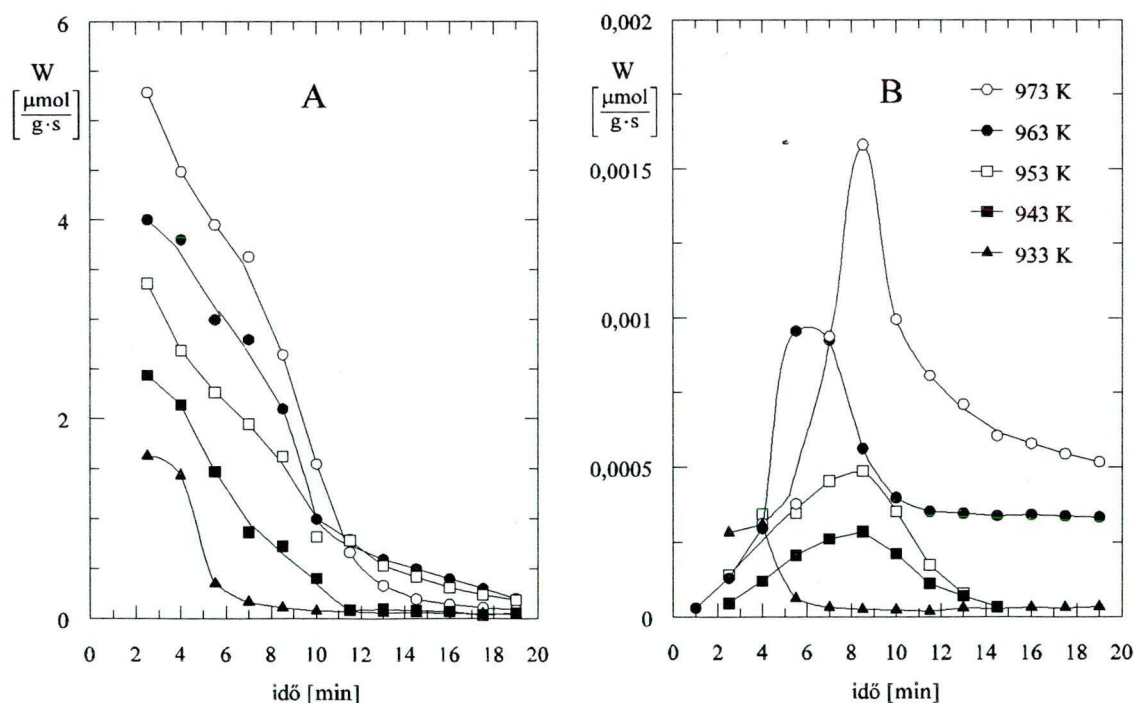
hosszabb CH₄ kontaktidőt vett igénybe. Hasonló tulajdonságokat vehetünk észre a benzol képződése során is. A kezdeti hidrogén képződés magas volt a 15%-ban oxidált mintán, s sokkal kisebb mértékű volt a reakció az 50%-ban oxidált mintán

Előállítottunk Mo₂C katalizátort Lee és munkatársai receptje alapján [66]. A minta előállítása során vizsgáltuk a víz keletkezését és a metán fogyását (14. ábra). Látható hogy a MoO₃ redukciója, amit a keletkező víz jelez, két lépésben megy végbe, a két redukciós csúcs területének



14. ábra Mo₂C előállítása során a víz és a metán mennyiségének változása

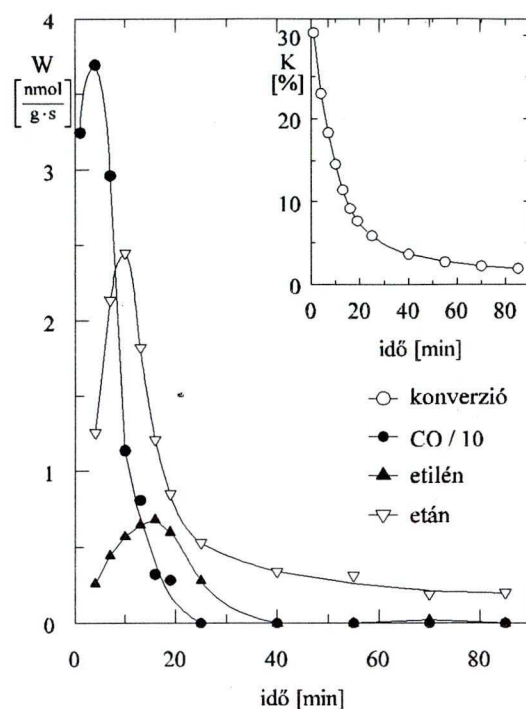
aránya közelítőleg 1:2, vagyis először MoO_2 keletkezik, ami magasabb hőmérsékleten tovább redukálódik. Az is megfigyelhető, hogy a karbid kialakulása, amit a metán fogyása jelez, nem a Mo^{4+} megjelenésével indul meg, hanem később, akkor, amikor a Mo átlagos oxidációs állapota közelítőleg 2 lesz. A redukció befejeződésével a metán reakciója is megszűnik. Az így kapott Mo_2C lényegesen magasabb aktivitást mutatott a metán átalakításában. Kezdetben 3-4%-os konverziót kaptunk, ez folyamatosan csökkent, végül nagyon alacsony értéket ért el (0.1-0.3%). Az egyetlen gázhalmazállapotú termék a hidrogén volt, a többi termék, amit hordozott Pt fémek esetében kimutattak itt nem jelentkezett. Az előállítás során a felületen kialakuló szén eltávolítása jelentős aktivitásnövekedést hozott a reakció kezdetén, de ez is jelentősen csökkent az időben. Kis mennyiségű etánt szintén találtunk, érdekes módon a képződése az időben maximumot mutatott. A hőmérséklet változtatása ugyan ezt a képet mutatta. A $\text{C}_2\text{H}_6/\text{H}_2$ arány a maximális etán képződésnél 2.0×10^{-3} 943K-en. A 15. ábra a hidrogén és az etán képződését mutatja különböző hőmérsékleteken.



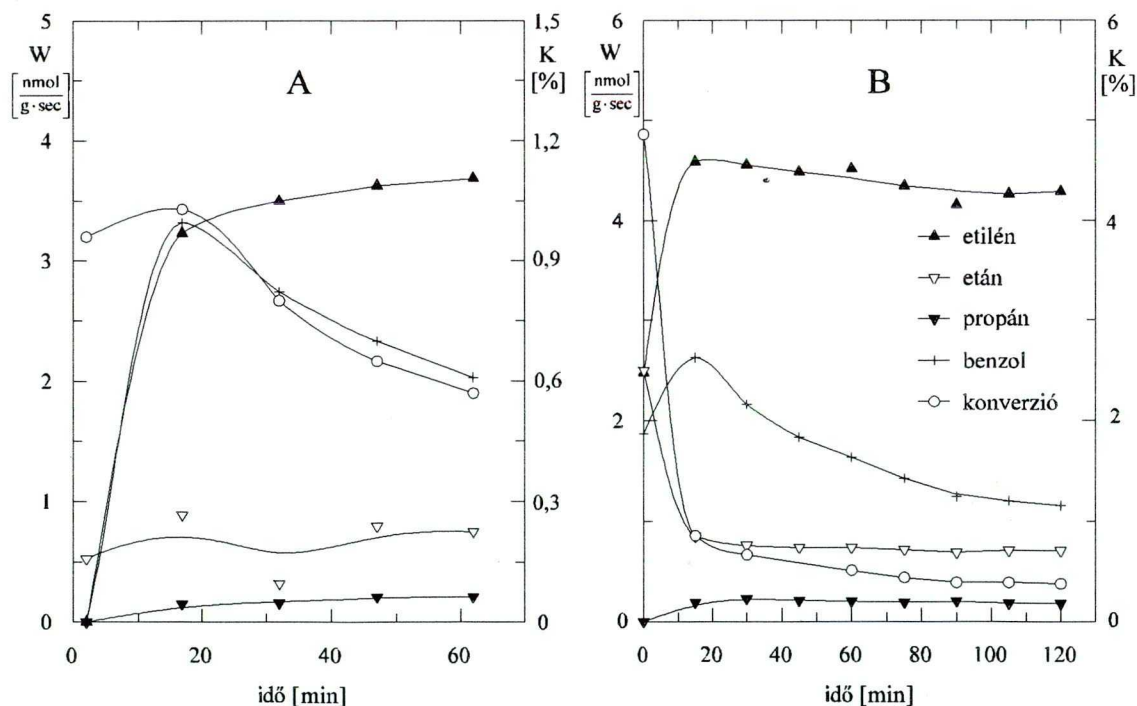
15. ábra. Metán átalakulása Mo_2C -on (Lee szerint [66]) különböző hőmérsékleteken. 0.5g mintát használtunk. (A) hidrogén, (B) etán képződési sebessége.

Néhány kísérletet végeztünk MoC_{1-x} katalizátoron is. Itt nagyon magas kezdeti aktivitást kaptunk ($K=30\%$), ami fokozatosan 2-2.5%-ra csökkent. A fő termék a hidrogén volt, bár CO is keletkezett a kezdeti időszakban, de a képződése 20-25 perc elteltével gyakorlatilag megszűnt. Kis mennyiségű etánt és etilént is találtunk, a $\text{C}_2\text{H}_x/\text{H}_2$ arány 2.8×10^{-4} - 6.5×10^{-4} között változott (16. ábra).

A Lee alapján készített Mo_2C -ot is megpróbáltuk összekeverni a ZSM-5-tel. A metán konverziója az első pontban (2 min) 1% volt. Ebben a pillanatban csak kis



16. ábra. A metán konverziója és a keletkező termékek képződési sebessége $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$ katalizátoron 973 K-en

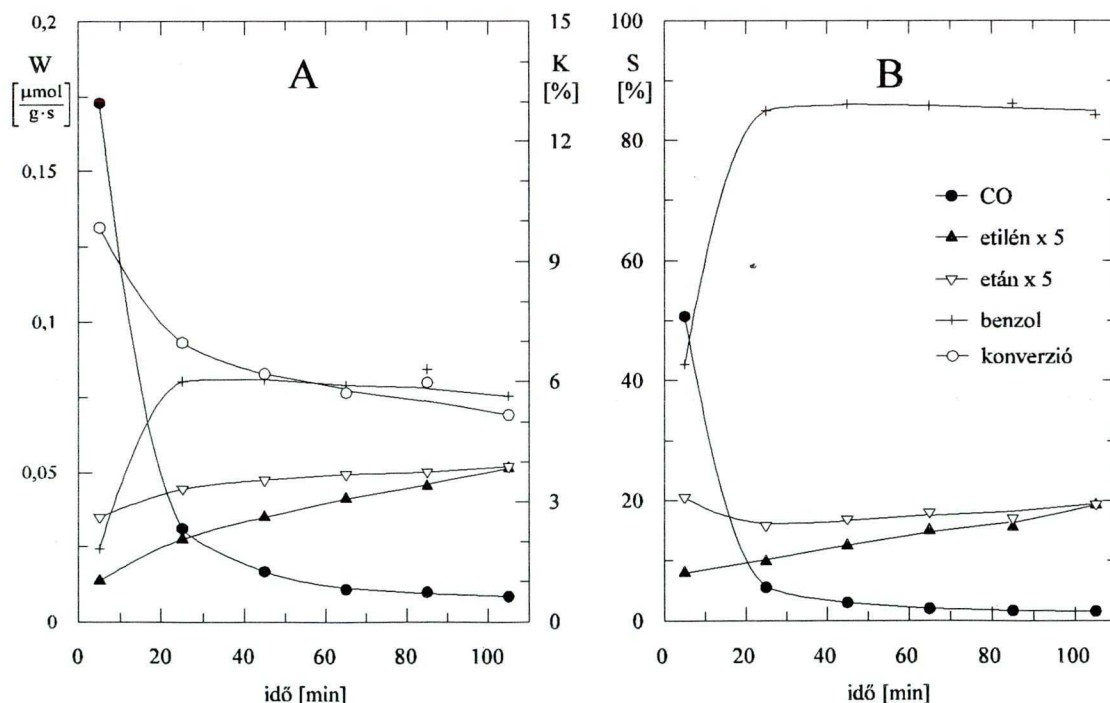


17. ábra A metán konverziója és a keletkező termékek képződési sebessége $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZSM-5}$ katalizátoron. A Mo_2C tartalom 1.5 % volt a minta a két anyag szuszpenzióban történő összekeverésével készült. (A) előkezelés nélkül, (B) előzetesen hidrogénezve 873K-en 2h-t.

menyiségű etánt detektáltunk. Majd a konverzió 0.6%-ra esett vissza 60 perc után, s a hidrogén mellett az összes szénhidrogén előfordult, amit a legaktívabb $\text{MoO}_3/\text{ZSM-5}$ katalizátoron találtunk (17. ábra). A benzol szelektivitása 53-55% volt. Mikor ezt a mintát előzőleg hidrogéneztek 873 K-en 2h hosszat, a katalitikus vizsgálat előtt, hogy a felesleges széneltávolítsuk, a metán konverzió a 2. percben kb. 5% volt, etán, etilén és benzol képződése szintén előfordult, már a reakció legelején. Majd a metán konverziója gyorsan 1% alá esett a következő analízisre. Az etilén képződési sebessége ezután tovább növekedett, az etáné csökkent. A benzol képződési sebessége lassan csökkent egy átmeneti maximum után, ezzel egyidejűleg szelektivitása 47%-ról 40%-ra esett (17. ábra).

Mikor jelentősen megnöveltük a Mo_2C mennyiségét, ($\text{Mo}_2\text{C}:\text{ZSM-5}$ tömegarány 1:2) hasonló képet kaptunk. A kezdeti konverzió az előzőleg redukált mintán 18% volt, de gyorsan 1%-ra esett. A termékeloszlás és a képződési sebességek gyakorlatilag megegyeztek az előző esetben mérttel.

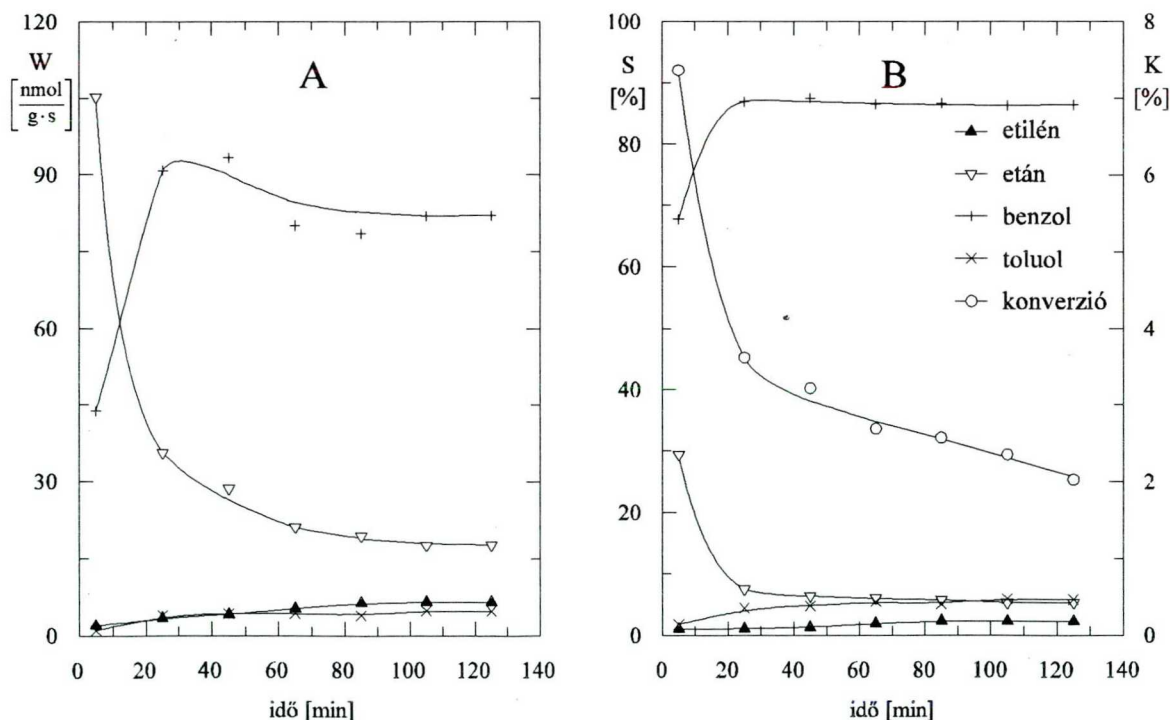
Teljesen eltérő képet kaptunk, mikor a Mo_2C -ot 2% $\text{MoO}_3/\text{ZSM-5}$ katalizátorból



18. ábra A metán konverziója, a keletkező termékek képződési sebessége (A) és szelektivitása (B) $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZSM-5}$ -ön 973K-en. A katalizátor 2% $\text{MoO}_3/\text{ZSM-5}$ -ből készült.

állítottuk elő. Az indukciós periódus, amit a hordozott MoO_3 esetében megfigyeltünk, hiányzott, és a reakció maximális sebességgel kezdődött. A metán kezdeti konverziója 10% volt, majd lassan 5-6%-ra esett. A reakció legelején kis mennyiségű CO szintén keletkezett, de szelektivitása hamarosan 5% alá esett. A többi termék H_2 , C_2H_6 , C_2H_4 , és C_6H_6 volt. A képződési sebességük folyamatosan nőtt az időben. A benzol szelektivitása gyakorlatilag állandó 85% maradt 15 perc után. Az etán szelektivitása 7-10% volt, az etilén pedig mindvégig 2% alatt maradt. A 18. ábrán a különböző termékek képződési sebessége és szelektivitása látható.

Ha a Mo_2C -ot $\text{Mo}(\text{CO})_6$ dekarbonilezésével állítottuk elő, szintén aktív és szelektív katalizátort kaptunk (19. ábra). A kezdeti konverzió 7.5% volt, ami 2%-ra esett 120 perc után. A hidrogén mellett etán, etilén, propán, benzol és toluol keletkezett. H_2O -t és CO_2 -t nem találtunk még a reakció kezdeti szakaszában sem. (Ha a katalizátort nem in situ készítettük és levegő hatásának tettük ki, akkor ezek a termékek is előfordultak.) A benzol szelektivitás igen magas volt, 85% feletti, és közel állandó a teljes vizsgálat alatt. Az újraoxidált katalizátor hasonlóan viselkedett, mint a $\text{MoO}_3/\text{ZSM-5}$ katalizátor, amit impregnálással állítottunk elő.



19. ábra. Metánból keletkező termékek képződési sebessége (A), szelektivitása és a metán konverziója (B) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ bontásával és karbidizálásával készített $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZSM-5}$ -ön 973K-en.

A 2. táblázatban összehasonlítottuk különböző katalizátorokon az egyes termékek teljes konverzióra vonatkoztatott szelektivitását. Látható, hogy a ZSM-5 alapú katalizátorokon általában lényegesen kevesebb szénlerakódás keletkezik, mint pl. a $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ katalizátoron (4. ábra), ahol az átalakuló metán közel 90%-a alakult át felületi szénré. Ennek megfelelően sokkal nagyobb mennyiségben keletkeznek gázalmazott szénhidrogének. A $\text{Mo}(\text{CO})_6$ dekarbonilezésével kapott $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZSM-5}$ katalizátoron alakul át legnagyobb, részben a metán benzollá, de ha a konverziókat is figyelembe vesszük, a $\text{MoO}_3/\text{ZSM-5}$ karbidizálásával kapott $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZSM-5}$ tűnik a leghatásosabbnak a benzolképződésben.

2. Táblázat

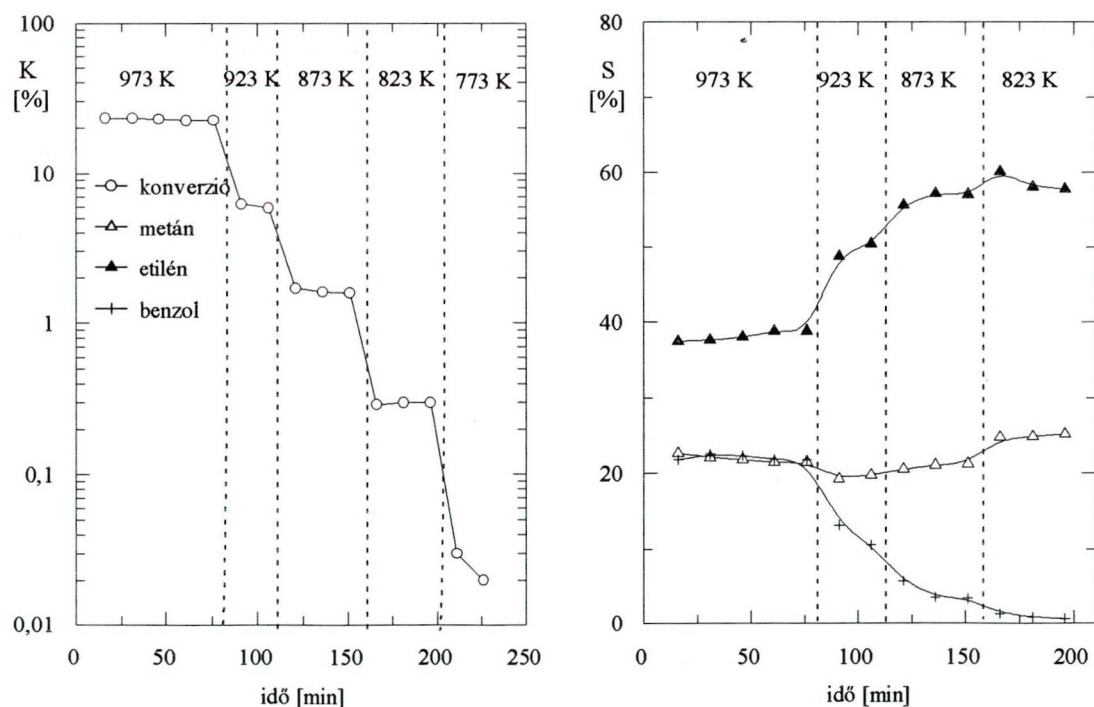
A metán átalakulásának jellemző adatai Mo alapú katalizátorokon 973K-en

	Konverzió		Teljes konverzióhoz viszonyított szelektivitás [%]									
	[%]		Etilén		Etán		Benzol		Toluol		C	
Katalizátor	2.min	60.min	2.min	60.min	2.min	60.min	2.min	60.min	2.min	60.min	2.min	60.min
MoO ₃ /ZSM-5	1.6	4.15	0	5.52	0.59	2.92	0	36.8	0	2.76	0	50.5
MoO ₂ /ZSM-5	14.0	6.42	0	3.49	0.15	2.29	0	39.5	0	2.23	39.5	52.4
Mo/ZSM-5	35.5	0.12	0.01	7.83	0.05	3.07	0	0	0	0	99.9	89.2
Mo ₂ C/ZSM-5 MoO ₃ /ZSM-5-ből	9.72	5.71	0.37	1.74	0.97	2.09	10.1	50.0	0.2	3.15	88.39	42.86
Mo ₂ C/ZSM-5 Mo(CO) ₆ -ból	7.23	2.62	0.19	1.26	10.15	5.06	12.69	57.32	0.33	3.18	76.9	40.8

VI. 2. Etán átalakulása molibdéntartalmú katalizátorokon

VI. 2. 1. Az etán reakciója H-ZSM-5-ön

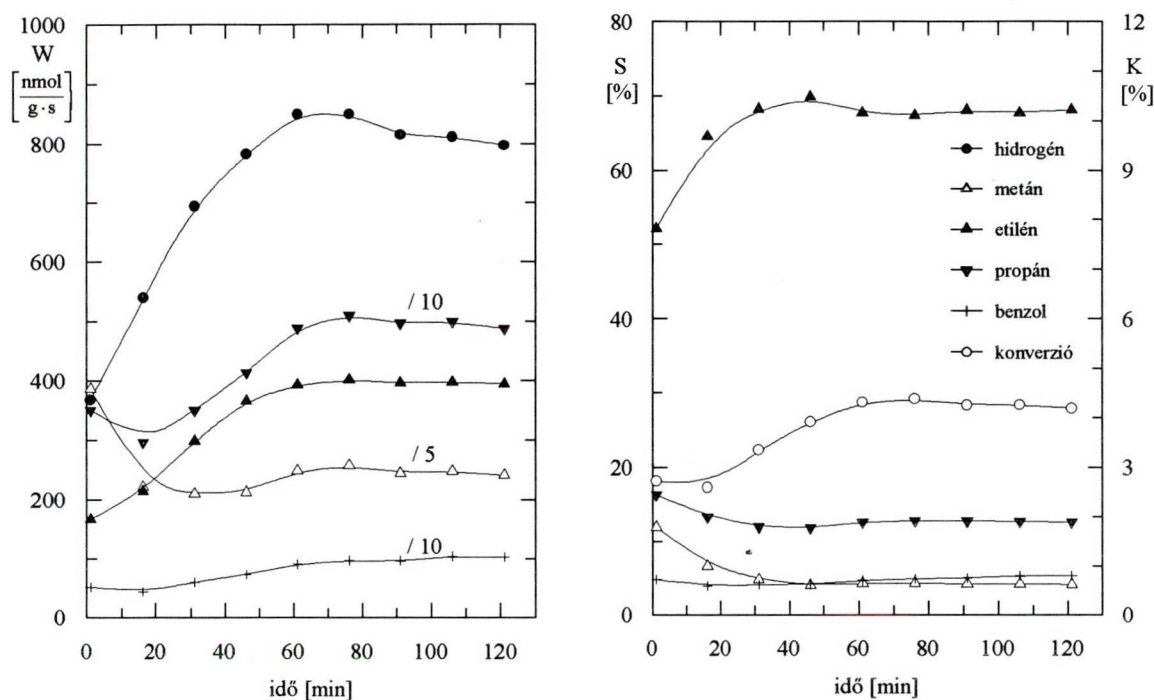
Először a ZSM-5 hordozó katalitikus aktivitását vizsgáltuk (20. ábra). Viszonylag magas konverziót kaptunk (22-25%) 973 K-en. Az etán dehidrogénezése, hidrogenolízise és aromatizációja játszódott le. Gyakorlatilag nem volt késés a konverzióban és a különböző termékek képződésében. A legmagasabb szelektivitást az etilénre kaptuk (38-40%), amit a metán és a benzol követett, melyek szelektivitása 21 és 23% között mozgott. Csökkentve a hőmérsékletet, az etán konverziója jelentősen csökkent, s 773 K-en gyakorlatilag megszűnt. Ezzel egy időben az etilén szelektivitása jelentősen nőtt, a benzol pedig nagymértékben csökkent. A metán keletkezésének szelektivitása lényegesen nem változott.



20. ábra. Az etán konverziója, és a keletkező termékek szelektivitása ZSM-5-ön különböző hőmérsékleten.

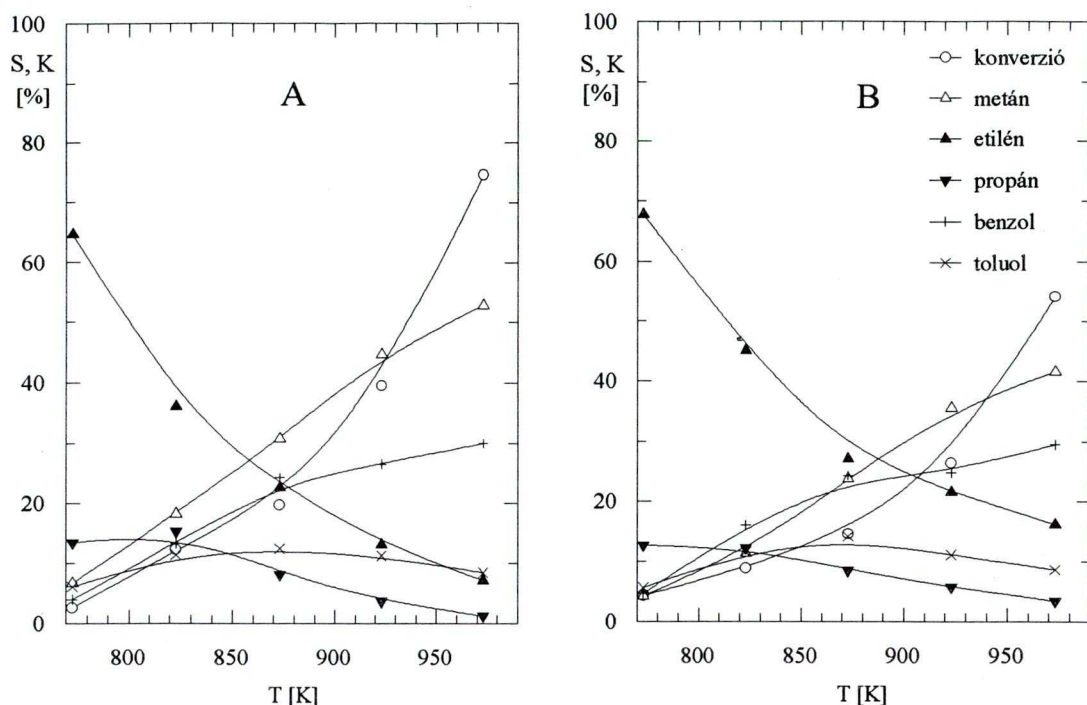
VI. 2. 2. Az etán reakciója hordozós és hordozó nélküli MoO_3 -on

A munkánk első részében az etán átalakulását hasonló körülmények között vizsgáltuk MoO_3 -on, mint a metán átalakítását. Az etán reakcióját 800 K felett észleltük. A kezdeti termékek a víz, CO és CH_4 voltak. Nagyon kis mennyiségben propán, bután és acetaldehid szintén keletkezett. 950 K felett H_2 , CO és CH_4 képződése a meghatározó.



21. ábra. Az etán konverziója, és a termékek képződésének sebessége és szelektivitása 2% MoO_3 /ZSM-5 katalizátoron 773K-en.

Hasonló kísérleteket végeztünk 2% MoO_3 /ZSM-5 katalizátoron is. A ZSM-5 jelenléte drasztikus változást hozott a termékek képződésében (21. ábra). Áramlásos rendszerben jól mérhető reakciót kaptunk már 773K-en is, (2.5-4% etán konverzió). A reakció kezdetén a MoO_3 redukcióját észleltük, melynek során CO_2 , CO és H_2O keletkezett. Az utóbbi két komponenst egészen 100-120 percig tudtuk azonosítani. A reakció fő termékei a hidrogén, etilén, propán és a metán voltak, de benzol, bután és toluol is keletkezett kisebb mennyiségben. A legmagasabb szelektivitást etilénre kaptuk, (67-68%). A benzol képződés szelektivitása viszonylag alacsony volt, mindössze 4-5%.



22. ábra A hőmérséklet hatása az etán átalakulás konverziójára és különböző termékek szelektivitására 2%MoO₃/ZSM-5 katalizátoron. Reakcióidő (A) 15 min, (B) 60 min.

A hőmérséklet emelésével a konverzió nőtt, 973K-en 95%-os kezdeti értéket ért el, ami 50%-ra csökkent az állandó aktivitású állapotban. A metán képződés a többi terméktől eltérően az időben jelentősen csökkent. A hőmérséklet növelésével a metán és a benzol szelektivitása nőtt, ugyanakkor a propáné és a butáné csökkent. A 21. ábrán a termékek szelektivitását és a konverziót ábrázoltuk közvetlenül a reakció kezdetén és az állandó aktivitású állapot elérése után.

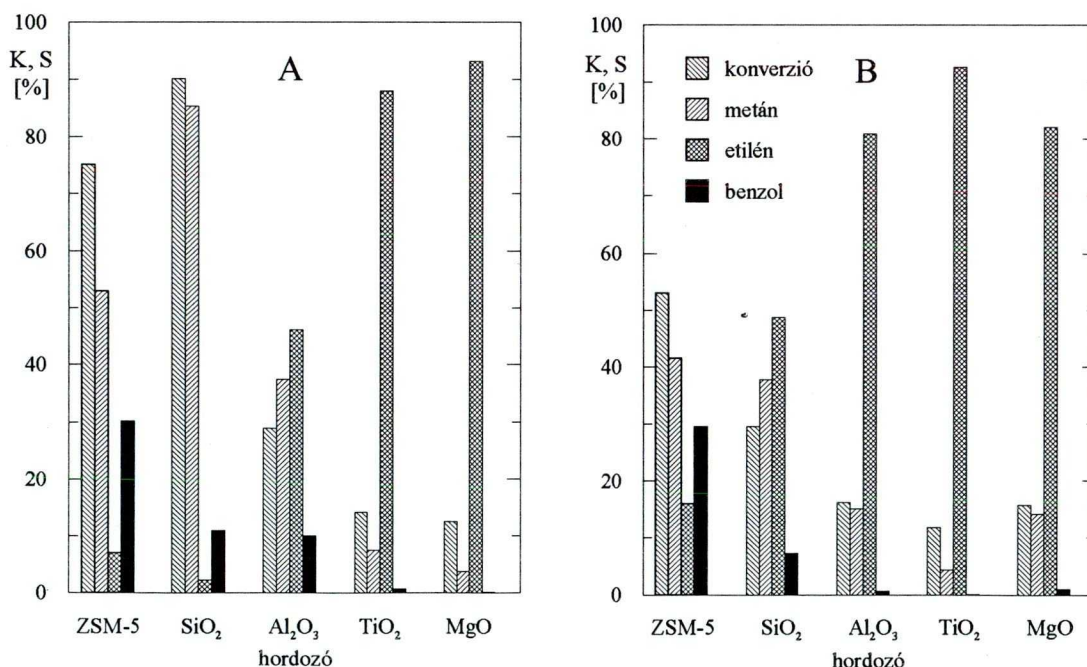
A különböző hordozóra felvitt MoO₃ hatását 973K-en vizsgáltuk (23. ábra). Mivel ebben a hőmérséklettartományban az etán a MoO₃ mentes hordozókon, sőt az üres reaktorban is átalakul, megvizsgáltuk a tiszta hordozók hatását is. A kapott eredményeket a 3. táblázatban foglaltuk össze. Látható, hogy a ZSM-5-höz (20. ábra) viszonyítva ezek kevésbé aktívak, főleg a benzol képződésében. A leghatásosabbnak az Al₂O₃ bizonyult, amit TiO₂ követett. A SiO₂ és a MgO aktivitása pedig lényegében megegyezett az üres reaktoréval.

3. táblázat

Az etán átalakulása különböző hordozókon és üres reaktorban 973K-en a reakció 15. percében.

	Konverzió [%]	Szelektivitás [%]						
		CH ₄	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	C ₆ H ₆	C ₇ H ₈
Al ₂ O ₃	18.3	5.5	86.4	2.1	2.5	0.1	2.6	0.8
SiO ₂	11.5	2.3	94.9	0.9	1.8	0.1	0.01	0
TiO ₂	17.8	6.9	90.3	1.0	1.5	0.06	0.2	0.03
MgO	11.4	3.6	93.3	0.5	1.4	0.03	0.01	0
üres reaktor	11.2	1.9	95.2	0.9	1.9	0.08	0	0

Az etán konverziója más hordozóra felvitt MoO₃ esetében lényegesen alacsonyabb volt, mint a ZSM-5-ön. Leginkább a MoO₃/SiO₂ katalizátor emlékeztetett a MoO₃/ZSM-5-re. Az Al₂O₃, TiO₂ és MgO hordozós MoO₃ katalizátorokon az etilén szelektivitására kaptuk a legmagasabb értéket. A benzol szelektivitására 5%-ot mértünk MoO₃/Al₂O₃-on, a MoO₃/TiO₂ és a MoO₃/MgO esetében pedig csak nyomokban azonosítottunk.

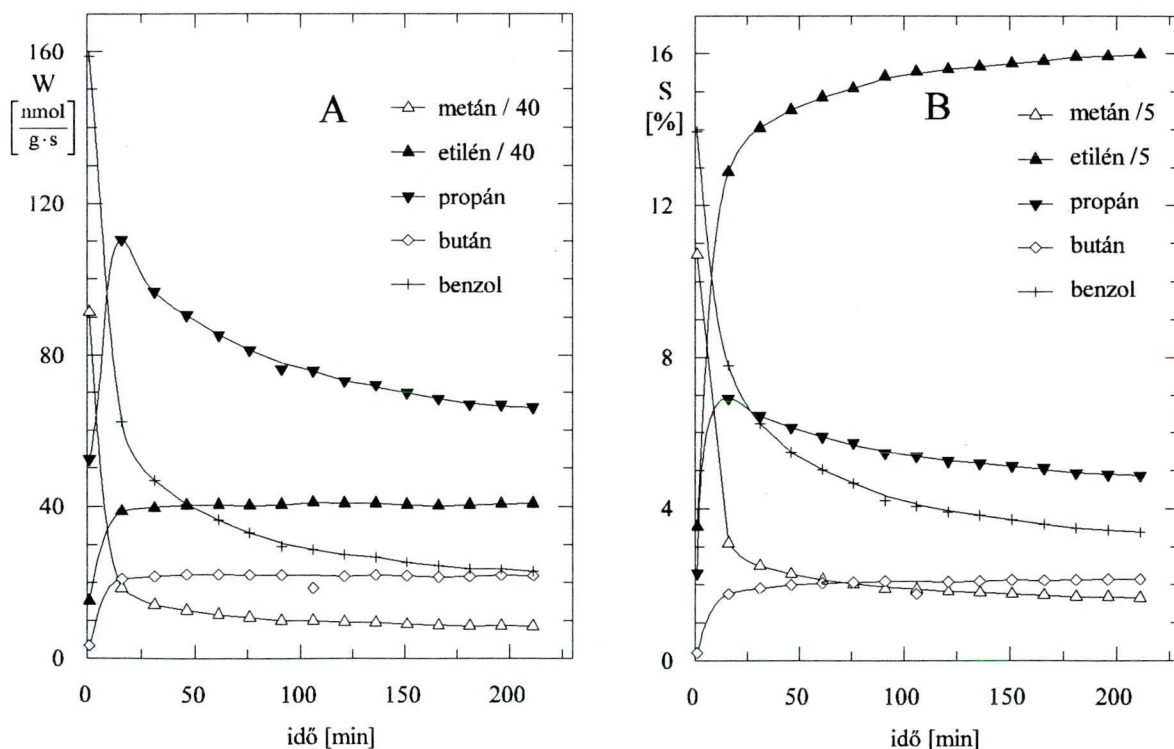


23. ábra. Az etán átalakulása különböző hordozóra felvitt MoO₃-on 973 K-en. Reakcióidő (A) 15. min, (B) 60. min.



VI. 2. 3. Etán reakciója hordozós K_2MoO_4 katalizátoron

Az etán könnyen reakcióba lépett a K_2MoO_4 /ZSM-5 katalizátorral (24. ábra), amit a magas kezdeti konverzió jelez (32%), majd 20 perc után 15%-ra esett vissza, s közel állandó maradt a reakció végéig. A reakció kezdetén jelentős mennyiségű metán keletkezett, a hidrogén és az etilén mellett. CO-ot, CO_2 -ot és H_2O -et szintén kimutattunk. A H_2/C_2H_4 arány az állandó aktivitású szakaszban 1.2-1.3 volt, mutatva, hogy a fő reakció az etán dehidrogéneződése. Kevés benzol, propán és bután is előfordult. A benzolképződés kezdeti szelektivitása 14%-volt ami fokozatosan 3-4%-ra esett vissza. A különböző termékek szelektivitása 923-973K között gyakorlatilag állandó maradt.



24. ábra Etán átalakulása során keletkező termékek képződési sebessége (A) és szelektivitása (B) 2% K_2MoO_4 /ZSM-5 katalizátoron 973K-en.

Amikor SiO_2 hordozót használtunk, az etán konverziója alacsonyabb volt, de állandó maradt 3 órán keresztül. A fő termék az etilén és a hidrogén, majdnem 1:1

arányban. Ezek mellett CH_4 (S=2.5-3%) bután (S=2.0%) és propánt azonosítottunk, aromásokat csak nyomokban találtunk.

VI. 2. 4. A használt katalizátor vizsgálata

A reakció során a katalizátorokon jelentős szénlerakódás keletkezett. Ennek mennyisége a reakció idejével nőtt (3. táblázat). Ezzel egy időben a szén reakcióképessége is változott. A TPR eredmények azt mutatták, hogy a szén hidrogéneződése 700 K-en indul meg. 10 perc 773 K-en történő etánkezelés után a két csúcst különítettünk el, 830 és 930 K-en. Növelve az reakció idejét, az alacsony hőmérsékletű csúcs eltűnt, s csak egy széles magas hőmérsékletű csúcs maradt $T_p=930$ K. Amennyiben a 973 K-en adtuk a katalizátorra az etánt, a lerakódott szén mennyisége nagymértékben megnőtt, és csak magasabb hőmérsékleten reagált a felületi szénnel: $T_p=1000$ K és $T_p=1070$ K. Itt kell megjegyezni, hogy a tiszta Mo_2C TPR csúcshőmérséklete 1000 K.

4. Táblázat.

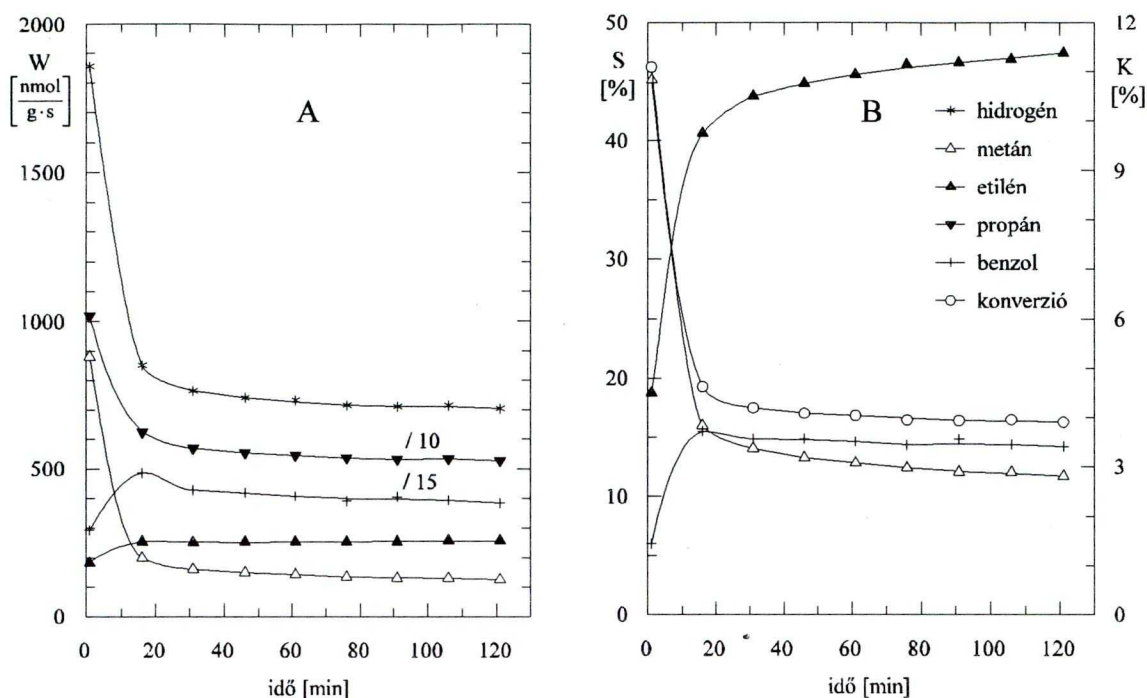
2% MoO_3 /ZSM-5 katalizátoron különböző hosszúságú és hőmérsékletű etán kezelés hatására keletkező szén mennyisége

Reakcióidő [min]	A reakció hőmérséklete [K]	A felületi C mennyisége [$\mu\text{mol/g}$]	T_p [K]
10	773	77.0	830, 930
60	773	294.7	930
300	773	541.6	950
10	973	489.9	1000, 1070

VI. 2. 5. Az etán reakciója hordozós és hordozó nélküli Mo_2C -dal

A következő kísérletekben az etán reakcióját hordozatlan Mo_2C katalizátoron vizsgáltuk 973 K-en. A hordozatlan Mo_2C -on a kezdeti konverzió meglehetősen magas volt (96%). Ekkor csak metán és hidrogén keletkezett. 15 perc múlva a konverzió

11.0%-ra csökkent, s ilyen alacsony maradt végig a reakció folyamán. A termékeloszlás ebben a szakaszban gyakorlatilag megegyezett az üres reaktoréval.

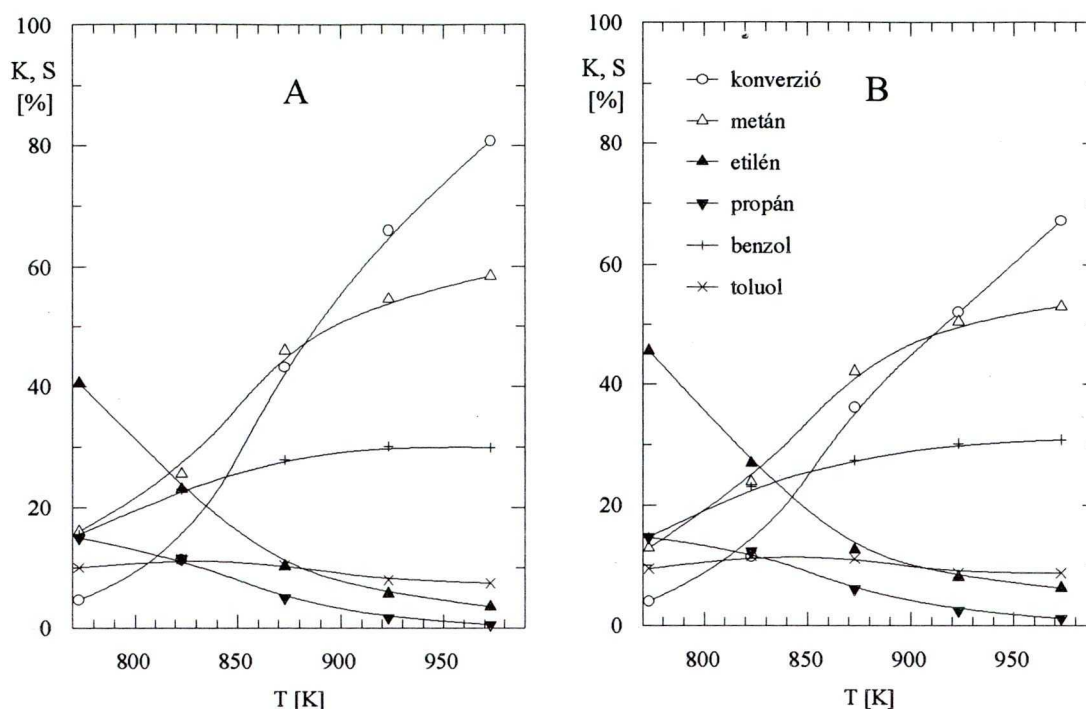


25. ábra. Etán konverziója, a termékek képződésének sebessége és (A) szelektivitása (B) 773 K-en $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZSM-5}$ katalizátoron. A minta 2% $\text{MoO}_3/\text{ZSM-5}$ karbidizálásával készült.

$\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZSM-5}$ katalizátoron (25. ábra). a $\text{MoO}_3/\text{ZSM-5}$ katalizátorhoz hasonlóan az etán reakcióját már 773 K-en is megfigyeltük. A kezdeti konverzió 11% volt, de ez gyorsan 4%-ra csökkent. Ebben az esetben sem CO_2 -ot, sem vizet nem tudtunk kimutatni, s CO -t is csak a reakció legelején találtunk nagyon kis mennyiségben. A legfontosabb termékek a hidrogén, metán, etilén, propán és benzol voltak. Butánt, pentánt és toluolt szintén azonosítottunk. Eltekintve az 1. percben mért adattól a termékek képződési sebessége gyakorlatilag állandó maradt. A legfontosabb szénhidrogének szelektivitása $S_{\text{CH}_4}=12\text{-}16\%$, $S_{\text{C}_2\text{H}_4}=40\text{-}48\%$, $S_{\text{C}_6\text{H}_6}=14\text{-}16\%$. Mikor az értékeket a teljes konverzióra számítottuk, a következő értékeket kaptuk: $S_{\text{CH}_4}=10\text{-}13.5$, $S_{\text{C}_2\text{H}_4}=35\text{-}42\%$ $S_{\text{C}_6\text{H}_6}=12\text{-}13\%$.

Növelve a hőmérsékletet, az etán konverziója 973 K-en állandó 70% körüli értéket ért el, a metán szelektivitása nagy mértékben megnőtt, miközben az etiléné

jelentősen csökkent. Kisebb mértékű növekedést tapasztaltunk a benzol szelektivitásában, a legmagasabb érték 30% volt (26. ábra).

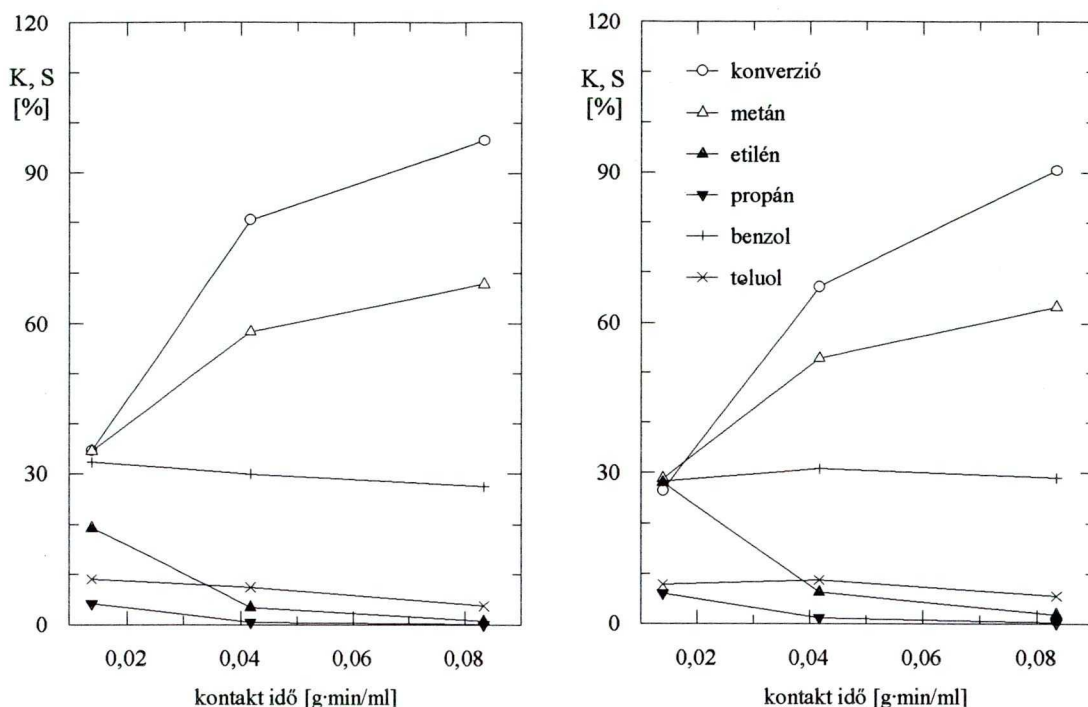


26. ábra. A hőmérséklet hatása az etán átalakulás konverziójára, és a keletkező termékek szelektivitására $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZSM-5}$ katalizátoron. (A) 15. perc, (B) 60. perc.

5. Táblázat. Néhány jellemző adat az etán átalakulására különböző katalizátorokon 873 K-en illetve 973 K-en.

Katalizátor	Hőmérséklet [K]	Konverzió [%]	Teljes konverzióhoz viszonyított szelektivitás [%]				
			CH_4	C_2H_4	C_3H_8	C_6H_6	C_7H_8
H-ZSM-5	873	1.6	19.9	53.6	11.7	3.2	2.3
$\text{MoO}_3/\text{ZSM-5}$	873	14.5	21.7	24.8	7.8	22.2	12.9
$\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZSM5}$	873	36.1	38.6	11.5	5.5	25.2	10.2
H-ZSM-5	973	22.4	20.1	36.3	5.4	20.5	10.1
$\text{MoO}_3/\text{ZSM-5}$	973	54.1	37.5	14.5	3.1	26.6	7.8
$\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZSM-5}$	973	67.2	48.5	5.7	1.1	28.3	8.2

A kontaktidő növelésével a konverzió és a metán szelektivitása növekedett, míg az etiléné csökkent (27. ábra). Nem volt változás a benzol szelektivitásában. Néhány fontosabb adatot az 4. táblázatban adtunk meg.



27. ábra. A kontaktidő változtatásának hatása az etán átalakulására és különböző termékek szelektivitására Mo₂C/ZSM-5 katalizátoron 973K-en, a reakció 15. (A) illetve 60. (B) percében.

VI. 2. 6. Az etilén átalakulása

Már a vizsgálatok kezdetén felmerült a gondolat, hogy az etilénnek, mint köztterméknek fontos szerepe lehet a reakcióban. Ezért végeztünk néhány kísérletet az etilén átalakulásával kapcsolatban. Már régóta ismert, hogy könnyen átalakítható a ZSM-5 katalizátor savas centrumain aromásokká és magasabb szénhidrogénekké, magas konverzióval és szelektivitással 973K-en. A mi esetünkben mért adatok szerint a konverzió 92%, a benzol szelektivitása 30% de jelentős mennyiségben keletkezett metán etán, toluol, C₃, C₄ és C₅ szénhidrogének.

Mivel az etilén parciális nyomása jelentősen befolyásolhatja konverzióját, és a termékek eloszlását, végeztünk kísérleteket a metán átalakulásának során keletkező termék eloszlást jobban megközelítő összetételnél. Ezért készítettünk 4% etilént tartalmazó metán-etilén gázkeveréket, s ennek átalakulását vizsgáltuk a hordozókon

973K-en. A vizsgálat során kapott termékek képződési sebességét a 6. táblázatban foglaltam össze.

6. táblázat. 4% etilént tartalmazó metán átalakulása során keletkező termékek képződési sebessége 973 K-en a vizsgálatok során alkalmazott hordozókon.

	Képződési sebesség [nmol/g·s]						
	H ₂	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	C ₆ H ₆	C ₇ H ₈
ZSM-5	249	23.8	35.8	3.0	0.05	58.42	12.85
SiO ₂	16.9	3.1	10.9	2.6	0.13	0.31	0.0
Al ₂ O ₃	611	41.1	6.16	2.6	0.02	12.2	1.84
TiO ₂	800	67.2	4.45	1.17	0.01	1.31	0.03
MgO	83	3.2	8.47	0.95	0.01	0.14	0
üres reaktor	14.8	2.2	9.65	2.52	0.06	0.16	0

Az eredményekből kiderül, hogy a gázelegy a ZSM-5 hordozón könnyedén átalakul, s közben nagy mennyiségű benzol is képződik. Az Al₂O₃-on és TiO₂-on sokkal nagyobb mennyiségben keletkezett hidrogén, a benzol képződése viszont jelentősen alacsonyabb volt, mint a ZSM-5 esetében. Az is megfigyelhető, hogy a tiszta SiO₂-on alig megy végbe reakció, a keletkezett termékek mennyisége alig haladja meg az üres reaktorban kapott értékeket. Hasonló a helyzet a MgO-on is.

Hasonló kísérleteket végeztünk az etán átalakulásához kapcsolódva H-ZSM-5 katalizátoron etilén-argon (4% etilén tartalom) eleggyel 773K-en. Ebben az esetben az etilén konverziója 65% volt, a legfontosabb termék pedig a propán (S=51.1%). jelentős mennyiségben keletkezett még bután (S=17.7%), toluol (S=15.8%) és benzol (S=6.2%). A metán és a pentán szelektivitása mindössze 2-3% között volt.

A K₂MoO₄ a ZSM-5-ön eltünteti a hordozó savas centrumainak egy jó részét, és így csökkenti az etilén konverzióját és a benzol szelektivitást. 973 K-en a kezdeti konverzió 32% volt, de később 22%-ra csökkent. A legfontosabb szénhidrogének az etán (27-40%), propán (18-22%) és a bután (7-16%). A benzol szelektivitása 10-13% volt.

Magas kezdeti konverziót (28%) találtunk az etilén reakciója során hordozatlan Mo₂C katalizátoron 873 K-en, ami aztán gyorsan állandó 3% körüli értékre csökkent. A

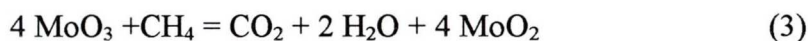
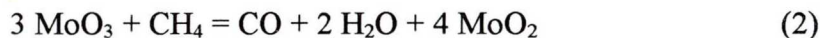
fő termékek a metán, etán, propán és bután jelentősebb mennyiségben. Benzolt és toluolt csak kis mennyiségben ($S=1-2\%$) azonosítottunk.

VII. Értékelés

VII. 1. A metán átalakulása

VII. 1. 1. A metán átalakulása hordozós MoO₃ katalizátorokon

Az eredményekből kiderül, hogy a metán átalakítása hordozós MoO₃ katalizátorokon igen magas hőmérsékletet követel. Szinte minden esetben megfigyelhető, hogy a katalizátorok működése két jól elkülönülő szakaszra bomlik. A reakció első időszakában a konverzió viszonylag alacsony és főleg CO, CO₂, H₂O és H₂ keletkezik. Kísérleteink és XPS mérések [75,76] szerint ez a szakasz akkor ér véget, mikor a molibdén átlagos oxidációs foka eléri a 4-et, így a reakciókat a következő egyenletekkel lehet leírni:



Feltételezésünk szerint a metánt ebben a szakaszban a MoO₃ oxigénje aktiválja, miközben metil és felületi hidroxil csoportok keletkeznek:



amelyekből a magas hőmérséklet következtében víz lép ki:



Lejátszódhat a metán és a víz reakciója is:



ami magyarázhatja a CO képződést.

K₂MoO₄/ZSM-5 (9. ábra) és MoO₃/SiO₂ katalizátorokon kapott eredményeink szerint a kezdeti redukciós szakaszban a katalizátoron nem, vagy csak nagyon kis mennyiségű szénlerakódás keletkezik, így nem kell számolni a metilcsoportok további bomlásával. A valóságban a hidrogén mellett telített és telítetlen szénhidrogének is képződnek, ami a CH_x részecskék reakcióját mutatják. A reakció termékeloszlása alapján, ami leginkább a metán oxidatív dimerizációja során tapasztalthoz hasonlít, feltételezzük, hogy itt is hasonló folyamatok játszódnak le. Valószínű, hogy ebben a

szakaszban az etán és az etilén keletkezése az OCM reakciókhoz hasonlóan a gázfázisban történik, ahogy azt már korábban kimutatták



Azt, hogy az indukciós periódusban a molibdén redukciója történik több eredmény is alátámasztja. Ilyen például, hogy a előzetesen redukálva a katalizátort, szinte minden esetben jelentősen rövidült az indukciós periódus. Hasonló hatást értünk el a hőmérséklet növelésével (2. ábra). Ekkor a katalizátor redukciója gyorsul, így az indukciós periódus megrövidül. Szélsőséges esetben olyan hosszú lehet, hogy még 5 óra elteltével sem kapunk benzolt a katalizátoron, mint ahogy azt 923 K-en $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ katalizátoron tapasztaltuk. Ha előzetesen redukáltuk a mintát már 15 perc után megindult a benzolképződés, így egyértelmű hogy a katalizátor inaktivitásának csak a redukció lassúsága az oka.

A MoO_3/MgO esetében az eddigiektől lényegesen eltérő képet kaptunk. 973 K-en a vizsgált 5 órás időtartamban csak C_2 szénhidrogéneket mutattunk ki nyomnyi mennyiségben a molibdén redukcióját jelző termékek (H_2O , CO , CO_2) mellett. A helyzet nem változott akkor sem, ha a hőmérsékletet 1073 K-re emeltük, vagy ha a katalizátort előzőleg 1073K-en hidrogénnel redukáltuk. Semmilyen körülmények között nem tudtunk kimutatni aromás szénhidrogéneket még nyomokban sem.

A megfelelő redukáltság elérése után a katalizátor működésében gyökeres változás következik be. A konverzió jelentősen megnő, és ezzel egyidejűleg teljesen megváltozik a termékek összetétele. Egyrészt új termékek jelennek meg, melyek addig még nyomokban sem fordultak elő, mint például a benzol és a toluol, ugyanakkor más termékek (víz, CO_2) képződése megszűnik (3. ábra). Nyilvánvaló, hogy a katalizátoron kialakul egy új komponens, ami teljesen megváltoztatja sajátságait, mivel lényegesen aktívabb a metán bontásában. Ezeken az új aktív centrumokon a metán sokkal könnyebben bomlik, mint előzőleg a molibdén-oxidon, így a nagyobb aktiválódás következtében a katalizátor redukciója sokkal gyorsabban játszódik le. A gyorsabb redukció miatt a katalizátoron található aktív centrumok száma nagyobb mértékben nő,

ami ismét elősegíti az aktív centrumok kialakulását. Tehát tulajdonképpen egy autokatalitikus reakcióval állunk szemben. Így magyarázhatjuk a CO és a hidrogénképződésében tapasztalt hatalmas képződési sebesség növekedést. A CO képződés természetesen gyorsan lecsökken, hiszen a katalizátoron csak véges mennyiségű oxigén áll rendelkezésre, a hidrogénképződés csökkenése pedig valószínűleg a katalizátor mérgeződése miatt következik be, hiszen ebben a szakaszban a katalizátoron, ahogy azt minden esetben kimutattuk, már jelentős mennyiségű szén lerakódásával kell számolni. A felületi szén kialakulását a következő reakciósorozattal írhatjuk le:



Az új aktív centrumok már könnyen katalizálják a víz és a CO₂ reakcióját metánnal, ezáltal ha keletkezik is valamelyik, azonnal továbbreagál CO-dá és hidrogénné, így természetes, hogy az indukciós periódus után egyiket sem tudjuk kimutatni.

A szénhidrogének keletkezésének mechanizmusa is megváltozik ebben a szakaszban. A (11-15) egyenletek a felületi szénlerakódás képződését írják le, de tulajdonképpen ezekkel lehet magyarázni a szénhidrogének keletkezését. Hiszen ha egy metánmolekula disszociatíván megkötődik a katalizátoron újonnan kialakult aktív centrumom, többféle lehetőség előtt áll. Egyrészt disszociálhat tovább, de hidrogénnel rekombinálódhat metánná, végül egy másik metilcsoporttal összekapcsolódva etánná alakulhat, és deszorbeálódhat a katalizátorról. A metilén csoportok esetében további átalakulások során metil csoport alakulhat ki hidrogénnel, etilén két metilén-csoport rekombinációjával, és metin csoport további hidrogénleadással. Acetilént sem mi, sem az irodalomban mások nem tudtak kimutatni, így valószínű, hogy vagy nem is képződik, vagy gyakorlatilag a teljes mennyiség továbbalakul. Tehát a reakcióegyenletet nem úgy kell tekinteni, hogy ha egy metán molekula disszociatíván adszorbeálódott, akkor az már szénné alakul, hanem valószínűleg a katalizátoron található többi szénhidrogén fragment

mennyiségének függvényében alakul át szénné vagy szénhidrogénekké. Ezt támasztja alá az a megfigyelés is, hogy $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ és $\text{MoO}_3/\text{ZSM-5}$ katalizátoron a reagáló metánhoz hidrogént adva kisebb koncentrációnál a benzol és az etilén mennyisége csökken, a koncentrációt megemelve viszont már az etán mennyisége is jelentősen esik, tehát a CH_x csoportok az egyre nagyobb mennyiségben jelenlévő hidrogénnel kezdenek el reagálni, s jelentősen visszaszorul a metán disszociációja [75].

Már egész korai publikációk leírják [32], hogy ebben a hőmérséklettartományban az etilén könnyen átalakul az Al_2O_3 és a ZSM-5 hordozó savas centrumain miközben nagy szelektivitással keletkezik benzol. Feltételezésünk szerint a mi esetünkben is hasonlóan írható le a benzolképződés: a keletkező etilén oligomerizálódik és aromatiszálódik a hordozó savas centrumain, közben aromások, főleg benzol képződik. Megfigyelhető az is, hogy minden hordozóra felvitt MoO_3 esetében kaptunk aromákat, kivéve a MgO hordozón, ahol pedig savas OH sem beszélhetünk.

VII. 1. 2. A hordozós K_2MoO_4 katalizátorok

A K_2MoO_4 katalizátort eredetileg a K^+ ionok jelentős promotáló hatása miatt próbáltuk ki. Ha összehasonlítjuk a katalizátor hatását a közönséges MoO_3 -éval megfigyelhetjük, hogy a konverzió és benzol szelektivitása lényegesen alacsonyabb, s jelentősen nő az etilén szelektivitása. Első lépésben arra gondolhatnánk, hogy ebben az esetben a katalizátor sokkal kevesebb molibdént tartalmazott, hiszen itt a katalizátoron csak 2% K_2MoO_4 volt, amely molibdéntartalma 1.21% $\text{MoO}_3/\text{ZSM-5}$ katalizátor molibdéntartalmával ekvivalens, vagyis mindössze 60.5%-a az aktív hatóanyag. A dolog azonban ennél bonyolultabb. Végeztünk kísérleteket olyan katalizátorokon is, ahol a molibdéntartalom megegyezett [75]. Ebben az esetben azonban még a korábbiaknál is rosszabb katalizátort kaptunk. Vagyis a katalizátor aktív hatóanyagának növelése inhibíciót eredményezett. Kérdés, hogy mivel magyarázhatók a megfigyelések. Nyilván a molibdénnel együtt megemelkedett K^+ szinttel. Az anyag, amely egyes reakciókban igen kedvező hatást eredményezett, nálunk nem vált be.

Feltételezésem szerint az alkáliionok hatása többféle ponton is rontja a katalizátor hatásosságát. Már a legkorábbi eredményeinkből kiderült, hogy a katalizátoron a

megfelelő aktivitás eléréséhez a molibdén jelentős redukciójára van szükség. Az alkáliionok elsődleges hatásának tulajdonítom, hogy gátolják a molibdén redukcióját. Erre utal az a megfigyelés is, hogy a K_2MoO_4 mennyiségét megemelve az indukciós periódus hossza nőtt [75]. A redukción kívül más hatások is jelentősek lehetnek. Ahogy azt már a korábbiakban feltételeztük, a reakcióban a hordozó savas centrumai fontos szerepet játszanak. A K_2MoO_4 esetében a hordozó protonjai és az alkáliionok között már az impregnálás során csere játszódhat le, vagyis az alkáliionok a ZSM-5 kationpozícióiba vándorolnak. Bár az alkáliionok a protonokat vizes oldatban viszonylag nehezen cserélik [77], így az impregnálás során csak jelentéktelen mennyiségű savas centrumot veszít el a hordozó, a későbbi égetések, és a katalizátor 973K-en történő oxidációja során már régóta ismert jelenség: szilárd fázisú ioncsere történhet [78]. A folyamat alkáliionok esetében aniontól függően már viszonylag alacsony hőmérsékleten, 800 K-en is lejátszódhat, és ennek során gyakorlatilag a K^+ ionok teljes mennyisége kationpozíciókba vándorolhat. A folyamat során felszabaduló protonok eközben vízként távoznak el a katalizátorról. Így tulajdonképpen a K_2MoO_4 mennyiségétől függően többé-kevésbé H-formára hozott K-ZSM-5 hordozót használtunk a mérésekben. Mint már az irodalomból tudjuk, a Na-ZSM-5 hordozót impregnálva a metán átalakításban teljesen inaktív katalizátort kaptak Wang és munkatársai [33]. Érdekes azt is megfigyelni, hogy annak ellenére, hogy az alkálifémionokkal csak a katalizátor savas centrumainak számát csökkentettük, a katalizátoron az etilén szelektivitásának növekedése és a benzol szelektivitásának csökkenése mellett a konverzió is jelentősen csökkent. Vagyis nem csak a savas centrumokhoz rendelt oligomerizációs, ciklizációs és aromatizációs reakciókban történt változás, de a primer átalakulásban is. A jelenség magyarázata valószínűleg ismét többoldalú. Egyrészt maradhatott a katalizátoron kis mennyiségű alkáli-molibdát, ami nem redukálódott megfelelően, így nem volt képes a metán átalakítására. Másrészt a K^+ ionok méretüknél fogva jelentősen szűkítik a ZSM-5 amúgy sem túl tágas csatornáinak méretét. Így a hordozó felületének, és aktív centrumainak jó része hozzáférhetlenné válik a reagáló gáz számára.

Végül a katalizátor működésével kapcsolatban maradt egy nagyon fontos nyitott kérdés, mégpedig az, hogy milyen aktív centrum keletkezik az etilén a MoO_3 tartalmú katalizátorokon a metán reakciója során. A legfontosabb követelményeknek, amit

ezeknek ki kell elégítenie, hogy aktiválni tudják a metánt CH_2 illetve CH_3 csoportokat létrehozva, és kis aktivitást mutassanak a teljesen szénre és hidrogénre történő bomlás felé. Ezenkívül elő kell segíteniük a felület CH_x részecskék összekapcsolódását etilénné, a feltételezett primer terméké.

VII. 1. 3. A metán átalakulása $\text{MoO}_2/\text{ZSM-5}$ -ön

Hasonlóan a MoO_3 -hoz a tiszta, hordozómentes MoO_2 -on a metán átalakulása során a legfontosabb termékek a metán oxidációjával keletkező anyagok (CO_2 , víz) mellett a hidrogén. A keletkező szénhidrogének mennyisége elenyésző. A reakció lépéseit ebben az esetben is legkönnyebben a 3-5 reakcióegyenletekkel írhatjuk le. A MoO_2 viselkedése kissé eltért, ha mechanikusan zeolittal kevertük össze 1:2 arányban. A kezdeti reakció itt is főleg redukciós lépésekből állt, azonban 30 perc elteltével magasabb szénatomszámú szénhidrogéneket, köztük benzolt tudtunk kimutatni. A konverzió és a szénhidrogének képződési sebessége azonban ekkor már nagyon alacsony volt.

Sokkal aktívabb katalizátort kaptunk, ha a $\text{MoO}_2/\text{ZSM-5}$ -öt $\text{MoO}_3/\text{ZSM-5}$ redukációjával állítottuk elő. Ekkor a konverzió, a benzolképződés sebessége és szelektivitása még magasabb volt, mint a $\text{MoO}_3/\text{ZSM-5}$ esetében. A két minta tulajdonságai között szembevetendő az eltérés, lényegesen nagyobb, mint azt a $\text{MoO}_3/\text{ZSM-5}$ -nél szerzett tapasztalatok alapján vártuk volna. Ezért hoztunk létre $\text{MoO}_2/\text{ZSM-5}$ -öt kétféle módszerrel. Már korábban feltételeztem, hogy ebben a reakcióban csak akkor kapunk aktív katalizátort, ha a MoO_3 részecskék a reakció előtt a hordozó savas centrumaival lépnek kapcsolatba. Igaz, hogy a MoO_3 olvadáspontja 1068 K de irodalmi adatok, és saját tapasztalatunk is azt mutatja, hogy a reakció hőmérsékletén a tiszta, hordozómentes MoO_3 szublimál. Hordozós minták esetében azonban nem találtunk erre utaló nyomot. Feltételezhető, hogy ezen a magas hőmérsékleten a MoO_3 a hordozó OH csoportjaihoz vándorol, és azokkal egyesül, ahogy azt már az irodalomban korábban leírták Al_2O_3 -on és Y-zeolitokon [59,60,79]. Később a folyamatot infravörös spektroszkópiával ZSM-5-ön is kimutatták. Xu és munkatársainak vizsgálata alapján a katalizátoron ezek a változások 773 K és 973 K között mennek végbe [80]. Ehhez természetesen szükséges a MoO_3 rendkívüli mozgékonyága. A MoO_3 diszpergálódását

a hordozó felületén SiO_2 (Cab-O-Sil) esetében is kimutatták [14] 873 K-en 24h hevítés után. A folyamat során a MoO_3 stabilizálódik a katalizátor felületén, s nem távozik el a reaktorból ebben a hőmérséklettartományban. Másrészt rendkívül nagy diszperzitásba kerül, amint azt Xu és munkatársai is feltételezték. A feltételezéseket alátámasztja az a megfigyelés is, hogy a MoO_3 és a ZSM-5 mechanikus keveréke, is hasonló aktivitást mutat, mint az impregnálással létrehozott minta, annak ellenére, hogy ebben az esetben a kiindulási anyagon a MoO_3 diszperzitása nyilván lényegesen kisebb. A MoO_2 eltérően a MoO_3 -tól már sokkal kevésbé hajlamos a felületi vándorlásra. Nem épül be savas centrumokhoz, és ezáltal nem is hoz létre aktív katalizátort. A $\text{MoO}_2/\text{ZSM-5}$ 1:2 esetében a csekély aktivitást valószínűleg a minta MoO_3 tartalma okozta, amely kialakulhatott az előállítás során a légköri oxigén hatására. A feltételezésekkel jó összhangot mutat a kétféleképpen előállított $\text{MoO}_2/\text{ZSM-5}$. Ha a mintát előzőleg argonban felfűtöttük 973 K-re (ez a folyamat nyilván nem okozhat kémiai változást a katalizátorban), a MoO_3 már diszpergálódott a hordozó felületén, ezután redukálva a katalizátort a molibdén-oxid a savas centrumoknál maradt, és rendkívül magas aktivitású katalizátort kaptunk. Ha viszont először redukáltuk a mintát megszüntetve a MoO_3 mozgékonyágát a katalizátor meglehetősen gyatra volt.

Ezeknek az eredményeknek a fényében az alkáliionoknak még egy dezaktiváló hatásuk lehet. Jelenlétük esetén a hordozó savas centrumaiért megindul egy verseny, Amit ebben az esetben nyilvánvalóan a K^+ ionok nyernek. Vagyis kisebb affinitásuk révén csak azokhoz a savas centrumokhoz kötődik MoO_3 , amelyekre már nem jutott K^+ ion. Így jelentősen csökkenhet a katalizátor diszperzitása és az igazán aktív centrumok száma.

A két eltérő módon létrehozott $\text{MoO}_2/\text{ZSM-5}$ esetében mindkét mintán közel azonos kezdeti konverziót kaptunk, s a kezdeti szakaszban a katalizátoron leginkább csak CO és hidrogén keletkezik, vagyis a minta redukciója a domináns. Csak a 15 perctől jelennek meg jelentős mennyiségben magasabb szénatomszámú szénhidrogéneket és aromásokat. Ezek alapján elmondhatjuk, hogy a benzol és más magasabb szénatomszámú szénhidrogének képződésénél nem a MoO_2 a szükséges aktív centrum. Kísérleteinket tehát tovább folytattuk még alacsonyabb oxidációs állapotú molibdénnel.

VII. 1. 4. A Mo/ZSM-5 aktivitása

A Mo fém esetében a legfontosabb folyamat a Pt-fémekhez hasonlóan a metán bomlása szénre és hidrogénre. Csak nagyon kis része alakult át az elbomló metánnak etánná és etilénné. A kezdeti erőteljes kölcsönhatás gyors dezaktiválódásba torkollott, amit a metán konverzió 35%-ról 0.25%-ra történő zuhanása mutatott 24 perc elteltével. Feltételezhető, hogy a szénlerakódás és a polimer szén képződése nagy mennyiségben mérgezhetheti a katalizátort.

A fenti eredmények jelzik, hogy a fém Mo képes aktiválni a metánt, és katalizálni a bomlást, azonban nem képes ez a komponens nagy szelektivitással etilént és etánt termelni az átalakuló metánból.

VII. 1. 5. A Mo₂C és a Mo₂C/ZSM-5 viselkedése

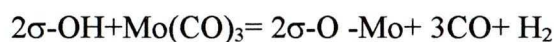
XPS mérések a MoO_x-et és K₂MoO₄-ot tartalmazó mintákon kimutatták, hogy a katalizátor nem csak redukálódott a metánban de a felületi szén egy része Mo₂C-dá alakult [81,82]. Ugyan ez volt a helyzet, amikor a kiindulási katalizátor Mo⁰/ZSM-5 volt. A Mo_{3d} és a C_{1s} kötési energiák jó összhangban álltak azzal amit a gyári és az általunk szintetizált Mo₂C-on kaptunk. Ez természetesen nem meglepő, hiszen a Mo₂C szintetizálásának körülményei és a metán átalakulásának körülményei meglehetősen hasonlóak. Hasonló eredményeket kaptak Lunsford és munkatársai a használt katalizátor vizsgálata során [83]

Az előzetes munkánkban kiderült, hogy a Mo₂C nagyon kis aktivitást mutat, a metán átalakításában. Ez a Mo₂C azonban egy kereskedelmi termék volt, igen kis felülettel (1.1g/m²). Az általunk készített Mo₂C-on magasabb metán konverziót kaptunk (15. ábra). Bár a domináns folyamat még mindig a C és a H₂ létrehozása volt, egy kis mennyiségű etán keletkezése mellett, a kezdeti aktivitás nagymértékben megnőtt, ha a felesleges szenet hidrogénnel 873K-en előzetesen eltávolítottuk. Még mindig nyitott kérdés, hogy ez a szén valóban felesleges szén a Mo₂C-on vagy pedig a magas hőmérsékletű kezelés távolítja el a felületi Mo₂C széntartalmának egy részét, és ezáltal a metánbomlásban rendkívül aktív centrumokat hoz létre. Valójában a MoC_{1-x} sokkal

aktívabb katalizátor, mint a Mo_2C , ami alátámasztja ezt a spekulációt. Habár ennek az aktivitása is hamar lecsökken, és a CH_x fragmentek összekapcsolódása itt is kismértékű (16. ábra).

A helyzet különbözött, mikor a Mo_2C -ot ZSM-5 hordozón hoztuk létre (18. ábra). Ebben az esetben a hidrogén mellett az összes szénhidrogén (etilén, etán, propán, benzol és toluol) megjelent a termékek között, amit a nagyon aktív $\text{MoO}_3/\text{ZSM-5}$ ön is megfigyeltünk. Mivel ezeket a mintákat hordozott v. hordozatlan MoO_3 -ból állítottuk elő, feltételezhető, hogy a nagy aktivitás az elreagálatlan MoO_3 és/vagy Mo_2C kapcsolatnak köszönhető. Ezt a gondolatot támasztja alá az is, hogy kis aktivitású Mo_2C és a ZSM-5 katalizátorok összekeverésével, és részleges oxidációjával aktív katalizátort kaptunk (13. ábra). Mivel ebben az esetben nem tudtunk kimutatni sem víz, sem CO_2 keletkezését kizárhatjuk a MoO_3 szerepét a $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZSM-5}$ esetében.

Ezt a gondolatmenetet támasztja alá a dekarbonilezéssel, és az in situ karbidizálással kapott $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZSM-5}$ is. Ez a katalizátor szintén nagyon aktív, és szelektív volt a metán aromatiszációjában (19. ábra). Ebben az esetben nem számolhatunk a Mo-oxidok jelenlétével, bár, ha a reakcióképes OH csoportokat nem távolítottuk el teljesen "sigma" Mo részecskék átmenetileg képződhetnek a reakcióban, ahogy azt Al_2O_3 hordozón feltételezték [63,64].



A megfigyelés, hogy a kísérletek során nem találtunk H_2O -t, CO -t és CO_2 -ot a reakciótermékek között, azt mutatja, hogy a Mo-O részecskék nem voltak jelen.

A dekarbonilezéssel és karbidizálással létrehozott $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZSM-5}$ esetében azonban a figyelmes szemlélő ellentmondásokat vehet észre. Az első talán az, hogy vajon lehetséges-e az, hogy a $\text{Mo}/\text{ZSM-5}$ katalizátoron nem találunk semmit, csak hidrogént és nyomokban szénhidrogéneket, míg a majdnem ugyan ilyen körülmények között létrehozott $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZSM-5}$ katalizátoron hatalmas mennyiségben keletkezett benzol. Nehéz elfogadtatni az eltérést, hiszen a két minta között csak annyi a különbség, hogy a karbid esetében a $\text{Mo}/\text{ZSM-5}$ katalizátort egy utólagos metán-hidrogén kezelésnek tettük ki, ami csak a hidrogénben különbözött a reagenstől, a metántól. Az eredményt úgy magyarázhatjuk, hogy a $\text{Mo}/\text{ZSM-5}$ esetében a rendkívül aktív Mo fémen túl gyors a szénképződés, ezáltal lemérgeződik a teljes felület, és megszűnik a metán konverzió,

ahogy az más fémek esetében tapasztaltuk. Tény, hogy nagy mennyiségű hidrogén hozzákeverésével a felületi szénlerakódás jelentősen csökken, amit TPR mérésekkel is igazoltunk [75].

Ennél az ellentmondásnál gyanúsabb azonban az, hogy a katalizátort előzetesen dehidratáltuk 1173K-en. Ha dehidratáltuk, akkor a ZSM-5 elvileg elveszítette a savas centrumainak jó részét, kedvező esetben a teljes egészét. Irodalmi adatok alapján [84] mintegy 20%-a marad meg a felületi OH csoportoknak. Kérdés az, hogy egy ilyen nagymértékben dehidratált katalizátoron, amelyen alig található savas centrumok, hol keletkezik a benzol, amit ebben az esetben 85% feletti szelektivitással kaptunk (19. ábra). Nem zárható ki, hogy ebben az esetben mérési hiba történt. Lehetséges, hogy valamelyik gáz, az argon, vagy esetleg a hidrogén víz szennyezése magas volt. Mivel azonban a reakció alatt oxigéntartalmú vegyületek képződését nem tudtuk kimutatni, feltételezhetjük, hogy változás csak a hordozó OH csoportjait érintette, a Mo oxidációs állapotát nem.

Ennek megfelelően levonhatjuk a következtetést, hogy hordozókon nagy diszperzitásban létrejövő Mo_2C az aktív centrum a C-H kötés szakításában de nem olyan aktív a CH_3 és a CH_2 csoportok további bontásában. Ennek következtében a részecskéknek elég idejük van a rekombinációra, s így etán illetve etilén alakulhat ki a katalizátor felszínén, vagy a gázfázisban. Amint az előző példa mutatja ez a nagy diszperzitású Mo_2C könnyen és szelektíven képez etilént metánból a reakció körülményei között. A további reakciók: az etilén oligomerizációja és aromatizációja pedig a hordozó savas centrumain játszódik le.

Hasonló következtetésekre jutottak Lunsford és munkatársai is [83], akik a metán átalakulása során használt katalizátort vizsgálva XPS analízissel tanszékünk eredményeihez hasonlóan Mo_2C -ot mutattak ki. A minták röntgendiffrakciós felvételén azonban nem találták a tömbi Mo_2C -ra utaló jelet, vagyis feltételezték, hogy nagy diszperzitásba kerül el a ZSM-5-ön. Vizet, vagy CO_2 -ot adva a reagáló metánhoz megfigyelték, hogy a konverzió nagyon nagy mértékben lecsökken, az aromások képződése pedig megszűnik, a mintákon pedig Mo^{4+} -et és Mo^{6+} -ot mutattak ki, így ezek nem lehetnek a metán primer átalakulásának centrumai.

Összefoglalva az eddigi eredményeket azt mondhatjuk, hogy a metán átalakulása a következő képen írható le. Első lépésben a MoO_3 redukálódik. A folyamatos redukció során először MoO_2 keletkezik, ami tovább redukálódik Mo fémmé. A folyamat a hordozómentes MoO_3 karbidizálásánál figyelhető meg legjobban (15. ábra). Itt a MoO_2 -dá történő redukció jól elkülönül a későbbi redukciótól. A metán fogyása és ezzel együtt a karbid képződése csak akkor indul meg mikor az anyag további redukciója során a molibdén átlagos oxidációs állapota +2 körül lesz, vagyis amikor megjelenik a Mo fém, ami rendkívüli aktivitásának köszönhetően a metán szenével reagál, Mo_2C -dá alakul, amit a metán fogyása is jelez. Hasonló folyamatok játszódnak le valószínűleg a hordozós katalizátor esetében is. Feltételezhetően a Mo részecskék ebben az esetben elszigeteltek egymástól, így a katalizátoron a molibdén oxidációs állapota nem ennyire egységes. Valószínűleg kis mennyiségű fém már akkor is megjelenhet, mikor az átlagos oxidációs állapot még 4 körül van. Erre utaló jelet találtak a tanszékünkön is XPS mérések során [76], de kimutattak Al_2O_3 hordozóra felvitt MoO_3 esetében is [85]. A kialakuló fématomok rendkívüli hevésséggel bontják a metán, mialatt Mo_2C -dá alakulnak s mellékesen hidrogént termelnek. A katalizátor redukcióját elősegíti az így kialakuló Mo_2C így a redukció sokkal gyorsabbá válik, egészen addig, míg a Mo-hez kapcsolódó oxigénatomok teljesen el nem reagálnak, s a hordozón teljes egészében Mo_2C nem lesz. Ezt mutatják a tanszékünkön talált [82], és Lunsford által közölt XPS eredmények [83] is. Megfigyelhető az is, hogy a használt $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{ZSM-5}$ katalizátoron a Mo_2C -ra jellemzős sáv gyengébb, jelentős mennyiségben van magasabb oxidációs állapotú molibdén, vagyis a benne is látszik a redukciót gátló hatásuk.

Korábban feltételezték azt [86], hogy az aktív részecskéknek közvetlenül a hordozó savas centrumainak közelében kell elhelyezkednie. Azt azonban még mindig nem tudni pontosan, hogy mi ennek az oka. Lehetséges, hogy ebben az esetben a dehidrogénező és savas (oligomerizáló-aromatizáló) funkció közel esik egymáshoz, és ezáltal a primer termékként deszorbeálódó etilén nagyobb valószínűséggel alakul tovább. De elképzelhető az is, hogy a Mo_2C -nak és a savas funkciónak együtt kell jelen lenniük a katalizátoron, már a metán aktiváláshoz és az etilén keletkezéséhez is.

Sok jel utal arra, hogy az irodalomban elfogadott, és az eddig általam is ismertetett reakciómechanizmus mellett lehetséges a benzolképződésnek egy másik útja



is. Eredményeink azt mutatják, hogy ha etilént tartalmazó metánt adunk a katalizátorra olyan összetételben, amely megfelel a katalizátoron a metán 8%-os konverziónál létrejövő primer átalakulás összetételének (6. táblázat), megfigyelhető, hogy a ZSM-5 és az Al_2O_3 esetében nagy mennyiségű benzol keletkezik. Ha azonban SiO_2 -ra adjuk ugyan ezt a gázelegyet, alig kapunk aromás terméket, a benzol mennyisége gyakorlatilag megegyezik az üres reaktorban kapott értékekkel. Ezek szerint a primer termékként keletkező etilént, ha az már a gázfázisban van nem tudja a SiO_2 savas centruma átalakítani benzollá. Elképzelhető, hogy a SiO_2 hordozó esetében a MoO_3 az irodalomban jól ismert heteropolisavat hoz létre a katalizátoron [87]. Ezek az anyagok erős Brönsted savak, ezáltal képesek lehetnek átalakítani az etilént. A legmagasabb hőmérséklet azonban ahol ezek még stabilak 873K, így az általam vizsgált hőmérséklettartományban feltételezhetően elbomlanak. Nem kizárt azonban, hogy a Keggin struktúra megszűnésével a katalizátoron marad még töredéke a molibdoszilikosavaknak amelyek savas tulajdonságot mutatnak.

Érdekes megfigyelni azt is, hogy azokon a katalizátorokon, ahol sok felületi szén keletkezik (SiO_2 , Al_2O_3) kevesebb, ahol kevés a felületi szén (ZSM-5) sok szénhidrogén keletkezik. Egy másik észrevétel az hogy a $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ esetében a benzolképződés sebessége időben növekszik, vagyis miközben hatalmas mennyiségű szén rakódik le a katalizátorra mérgezve az aktív centrumokat, az aromatizáció sebessége jelentősen nő. Hogy lehetséges ez, mikor a szénlerakódás következtében egyre kevesebb a szabadon hozzáférhető savas centrum?

A reakció hőmérsékletén termodinamikailag a metán szénné és hidrogénné történő lebomlása lenne a kedvezményezett. A (11-15) reakciósorozatban a leírtuk a szénné történő bomlás egyenleteit. Itt nyilván az etilén illetve az etán képződését a felületi CH_3 illetve CH_2 csoportok koncentrációja, illetve ezek reaktivitása határozza meg. Kérdés azonban az, hogy lehetséges-e a felületi CH csoportok összekapcsolódása közvetlenül benzollá. A Mo_2C szerkezete hexagonális, hasonló a benzolhoz. Lehetségesnek tartom, hogy a felületi szén kialakulása közben a katalizátoron miközben a CH_x csoportok a felületi szénné alakulnak egy kedvező pillanatban benzol molekula léphet ki. Ennek valószínűsége nyilván nő akkor, ha a katalizátoron a szén kialakulásának sebessége kicsi, mint a ZSM-5 esetében és lecsökken akkor, ha a nagy, mint az Al_2O_3 és

a SiO_2 esetében. A $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ katalizátor esetében magyarázhatjuk úgy is a növekvő benzol képződést, hogy a katalizátoron lerakódó hatalmas mennyiségben keletkezett szén lassítja a további szénlerakódás képződését. Így a CH csoportok dehidrogéneződése lassabban játszódik le, felületi koncentrációjuk megnő, nagyobb lesz a benzolmolekulák keletkezésének valószínűsége. Lunsford és munkatársai is kimutatták, hogy a savas centrumokat nem tartalmazó szilikagélen létrehozott Mo_2C -on is keletkezhet benzol, bár a legfontosabb folyamat ezeken a mintákon a felületi szén képződése.

Feltételezhető, hogy a ZSM-5 katalizátoron a kiemelkedő benzolképződést a hordozó szerkezete is elősegíti. Tudjuk, hogy ennek a zeolitnak a csatornái viszonylag szűkek. A legnagyobb átmérőjük 0.56 nm ami nagyon közel van a benzol kinetikus átmérőjéhez. Ezáltal, a nagyobb méretű szénhidrogének (poliaromás szerkezetek) képződése helyhiány miatt nem játszódik le a csatornában. Valószínűleg ezzel indokolhatjuk a hordozón lejátszódó lassú szeneződési folyamatokat, hiszen ezek során is poliaromás szerkezetek alakulnak ki.

VII. 2. Az etán átalakulása

VII. 2. 1. Az etán reakciója ZSM-5-ön és MoO_3 -on

Az etán aromatiszációját ZSM-5 katalizátoron korábban többen is tanulmányozták [47-49]. Különböző adalékok (Zn, Pt, Ga) hatására az aktivitás és az aromások szelektivitása jelentősen növelhető volt. Magasabb hőmérsékleten, 873 K felett magán az adalékolatlan ZSM-5 katalizátoron is átalakul az etán, de a ZSM-5 előállításnak és összetételének csakúgy, mint a kísérleti körülményeknek, jelentős hatása van a termékek eloszlására, és a konverzióra.

Az általunk használt ZSM-5 mintákon a reakció 873K felett volt megfigyelhető. Az etán dehidrogéneződése volt a jellemző folyamat. A benzol képződése nagyon kis mértékű volt, szelektivitása csak 3-5%. 973K-en ez az érték 22%-ra nőtt. Ezek az eredmények összhangban vannak Schultz és Baerns eredményeivel [49], és meglehetősen különböznek a Wang és munkatársai [54] által közölt adatoktól akik 51.8% aromás és 48.2% metán szelektivitást adtak meg, s nem említették etilén képződését. Ezeket az

eredményeket, bár többféle ZSM-5 mintát is vizsgáltunk egyiken sem sikerült reprodukálnunk.

Mint láthattuk 973K-en már az üres reaktorban is jól mérhető sebességgel alakult át az etán (3. táblázat), főleg etilén és hidrogén keletkezése közben. A ZSM-5-ön a konverzió még ennek is kétszeresére emelkedett (20. ábra), és nagy szelektivitással keletkeztek aromás szénhidrogének és metán is. A megemelkedett konverzió feltételezhetően annak köszönhető, hogy a H-ZSM-5 savas centrumai protonálják az etánt, majd hidrogénkilépéssel karbéniumion keletkezik, ami tovább alakul magasabb szénhidrogénekké és metánná. A keletkező etilén pedig a savas centrumokon könnyen oligomerizálódik és aromatizálódik.

Az etán átalakulását hordozatlan MoO₃-on 850K felett észleltük, amikor is H₂, H₂O, CO₂, C₂H₄, CO és CH₄ keletkezését észleltük. Az etán konverziója 973K-en 10% volt.

VII. 2. 2. Az etán reakciója MoO₃/ZSM-5-ön

A helyzet nagyon megváltozott, mikor a MoO₃ a ZSM-5 hordozón volt, és kalcináltuk 973K-en. Ennek a kezelésnek eredményeként a MoO₃ nagy diszperzításban helyezkedett el a hordozó felületén, s valószínűleg a már korábban említett erős kölcsönhatás jött létre a MoO₃ és a ZSM-5 között. Az etán konverziója alaposan megnőtt mind a tiszta ZSM-5-höz, mind a MoO₃-hoz képest, és jelentős eltérés mutatkozik a termékek képződésében is. A benzol szelektivitása és hozama is jelentősen emelkedett. Meg kell jegyezni, hogy a MoO₃ és a ZSM-5 mechanikai keveréke is jelentős ugrást mutatott az etán konverzióját és a benzol képződését tekintve. Míg alacsonyabb hőmérsékleten (873K alatt) az etán dehidrogéneződése a fő folyamat:



addig 873K felett a CH₄ és a C₆H₆ keletkezése kerül előtérbe:



vagy



A második reakció mellett az etilén bomlása is szóba jön:



ami ismét csak felületi szén keletkezését adja.

A konverzióban és a termékek képződésében bekövetkező változás egyaránt jelzi, hogy a reakció folyamán, hasonlóan a metán átalakulásánál tapasztaltakhoz a MoO_3 állapotában változás következik be. Ez állhat a MoO_3 redukciójából, szénlerakódásból, és a MoO_3 Mo_2C -dá történő átalakulásából.

Egy részleges redukciót tisztán jelez a kezdeti víz és CO képződés. Szénlerakódást szintén megfigyeltünk ami a reakcióidő növelésével növekedett. A MoO_3 redukcióját tanszékünkön XPS mérésekkel is megerősítették [88].

973 K-en az etán hatására keletkező felületi szénlerakódás hidrogénezésével két TPR csúcsot kaptunk, melyek közül az alacsonyabb hőmérsékletű helye jó egyezést mutat a tiszta Mo_2C TPR csúcsával, hiszen mindkét esetben 1000 K-en kaptunk maximumot, és a tanszéken készült XPS mérések is Mo_2C létrejöttéről tanúskodnak [88]. A 773K-en történő etánkezelés hatására azonban a szénlerakódás reakcióképessége nagyobb volt, mint a tiszta Mo_2C -é, hiszen még 5 óra reakció után is csak 950 K-en kaptunk maximumot, és az erről a mintáról készült XPS eredmények [88] is azt sugallják, hogy nem Mo_2C jött létre. Nem zárható ki, hogy ebben az esetben az Ledoux és munkatársai által már feltételezett molibdén-oxikarbidok alakultak ki a katalizátoron [70-73].

VII. 2. 3. Az etán reakciója $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{ZSM-5}$ -ön

A metán átalakulásához hasonlóan az etánéban sem kaptunk kedvező hatást, ha a katalizátor készítésénél K_2MoO_4 -ból indultunk ki (24. ábra). Bár a konverzió 973K-en a reakció elején 32% volt, gyorsan 15%-ra esett, ami alacsonyabb nem csak a $\text{MoO}_3/\text{ZSM-5}$ -ön mértnél, de a tiszta H-ZSM-5-ön tapasztaltnál is. Feltételezhető, hogy a metán átalakulásához hasonlóan itt is a K^+ ionok és a zeolit protonjai között kialakult cserével magyarázhatjuk a jelenséget. A folyamat hatására a hordozó savas centrumainak száma csökken, és a K^+ ionok részben elzárják a ZSM-5 csatornáit, megakadályozva ezzel,

hogy az etán molekulák az aktív centrumokhoz jussanak. Így jelentősen csökken a konverzió és az aromások szelektivitása.

VII. 2. 4. Az etán reakciója Mo_2C és $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZSM-5}$ katalizátorokon

A hordozó nélküli Mo_2C katalizálta az etán átalakulását. Kezdetben magas konverzió mellett nagy mennyiségben keletkezett metán, azonban a katalizátor gyorsan lemergeződött, s ezután már csak az üres reaktor aktivitását mutatta.

Hatalmas javulást tapasztaltunk a katalitikus viselkedésben, ha a Mo_2C -ot ZSM-5 felületén hoztuk létre. Eltekintve a reakció legelejétől a termékek képződési sebességében és szelektivitásában nem tapasztaltunk változást 773K-en (25. ábra). Minőségileg hasonló termékeket találtunk, mint a $\text{MoO}_3/\text{ZSM-5}$ katalizátoron, de jelentős eltérés volt, hogy a MoO_3 redukciójának termékei (CO_2 , H_2O) itt hiányoztak. Ennek a katalizátornak az előnye igazán csak 873K felett mutatkozott meg, amikor is az állandó aktivitású állapotban talált etán konverzió 65%-nak adódott 30% benzolszelektivitás mellett. Ezek az eredmények azt mutatják, hogy a $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZSM-5}$ jobb katalizátor az etán átalakításában, mint a $\text{MoO}_3/\text{ZSM-5}$, és a megemelkedett benzol képződés is valószínűleg a Mo_2C képződésének köszönhető.

Fontos megjegyezni, hogy a Mo komponensek szerepe a főleg az etán aktiválása, és dehidrogénezése etilénné. A további reakciók, nevezetesen az etilén oligomerizációja és aromatiszációja a zeolit savas centrumain játszódik le. Az irodalommal összhangban mi is azt találtuk, hogy ez utóbbi reakció nagyon gyors a ZSM-5-ön, amit a reakciók során felhasználtunk. Az etilén konverziója 90% felett volt, és a benzol szelektivitása már 773K-en is 30%.

Ezeknek az eredményeknek a fényében érdekes megjegyezni, hogy nagy mennyiségű etilén kerül el az aromatiszációt. Ezek alapján azt mondhatjuk, hogy a Mo_2C és az etán reakciója során keletkező szén lerakódás blokkolja a katalizátor savas centrumait.

Mivel a metán aromatiszációja ugyan azon a $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZSM-5}$ katalizátoron vizsgáltuk, összehasonlíthatjuk a két reakció eredményeit. A legszembetűnőbb különbség, hogy az etán esetében lényegesen magasabb a konverzió, mint a metánban.

Ennek eredményeképpen az összes termék képződési sebessége lényegesen magasabb. A szelektivitásokat közel azonos konverziónál összehasonlítva (4-5%), amit a metán esetében 973K-en, az etánéban pedig 773K-en mértünk), azt találjuk, hogy a benzol szelektivitása lényegesen magasabb a metán reakciója során (85 %), mint az etán esetében (15%). Ezt a nagyobb mennyiségű felületi szénnek tudhatunk be amely blokkolja a zeolit savas centrumait.

Összehasonlítva a $\text{MoO}_3/\text{ZSM-5}$ és a $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZSM-5}$ minták hatását 773 K-en, megfigyelhető, hogy annak ellenére, hogy az etán konverziója gyakorlatilag megegyezik az utóbbin az állandó aktivitású állapotban az etilén szelektivitása alacsonyabb, a metáné és a benzolé pedig lényegesen magasabb, mint a $\text{MoO}_3/\text{ZSM-5}$ -ön (21. és 25. ábrák). Érdekes az is, hogy $\text{MoO}_3/\text{ZSM-5}$ katalizátoron a toluol szelektivitása 60 perc után magasabb, mint a benzolé, (22. ábra) a $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZSM-5}$ mintán viszont éppen fordított a helyzet (26. ábra). A ZSM-5 hordozón a 4% etiléntartalmú gázelegy reakciója során (ez az összetétel megfelel a reakció során keletkező etilén, mint primer termék mennyiségének) sokkal több toluol keletkezik, mint benzol, és csak jelentéktelen mennyiségben képződik metán, ami a $\text{MoO}_3/\text{ZSM-5}$ minta tulajdonságával van összhangban. A $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZSM-5}$ -ön kapott jelentős eltérés azt sugallja, hogy a katalizátoron a Mo_2C képes metánt létrehozni az etánból (ez a feltételezés hordozó nélküli Mo_2C -on talált eredményekkel is összhangban van), és feltételezhetően szerkezetének köszönhetően elősegíti a benzol képződését.

Végül összehasonlítanám az általunk használt katalizátorok közül a legaktívabb $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZSM-5}$ -öt az eddigi gyakorlatban legáltalánosabban használt $\text{Zn}/\text{ZSM-5}$ -tel és $\text{Ga}/\text{ZSM-5}$ -tel. A minták aktivitása nem csak a kísérleti körülményektől (hőmérséklet, térsebesség, stb.) függött jelentősen, de nagy hatással volt a ZSM-5 modulusa is. Baerns és munkatársai [49] a mi általunk használthoz nagyon közelálló kísérleti körülmények között 873 K-en 2.9% galliumtartalmú ZSM-5-ön ($\text{Si}/\text{Al}=50$) 7.6% konverzió mellett 14.6% benzol és 9.8% toluol szelektivitást adtak meg. Ono és munkatársai [47], bár a miénktől eltérő körülmények között (mindössze 20kPa etán parciális nyomás és kisebb kontaktidő) kb. 12% etán konverzióról és 50% aromás szelektivitásról számolnak be. Yakerson és munkatársai [89] 2% galliumtartalmú katalizátorokon 42-43% etán konverziót és 30% aromás hozamot adtak meg. Vizsgálataik során a kontaktidő azonban

12-szerese volt a miáltnak alkalmazottnak, és a zeolit modulusa is lényegesen alacsonyabb volt ($\text{Si/Al}=30$). A saját eredményeink szerint a konverzió az állandó aktivitású állapotban 35%, a benzol szelektivitása 27%, a toluolé pedig 11%. Ezek az értékek magasabbak az első két kutatócsoport által közölt adatoknál, és valamelyest alacsonyabbak Yakerson és munkatársai által megadott értékeknél. Ebben az esetben a kísérleti körülmények azonban annyira eltérnek, hogy bőven ellensúlyozzák az aktivitásban fellelhető különbséget.

A cinktartalmú ZSM-5 katalizátorok általában a galliumtartalmúaknál magasabb aktivitást mutatnak. Az Ono és munkatársai [47] által megadott adatok szerint a konverzió és az aromások szelektivitása 50% feletti, ez magasabb, mint amit mi a $\text{Mo}_2\text{C/ZSM-5}$ esetében kaptunk. A Yakerson és munkatársai által [89] közölt eredmények szerint a 2% cinket tartalmazó ZVM (ZSM-5-tel analóg) mintán a metán konverziója 82%, az aromások hozama pedig 17%. Ezek az adatok, főleg a konverzió, magasabbak az általunk kapott értékeknél, azonban a kontaktidő csökkentése és a zeolit modulusának növelése feltételezhetően közelítené az eredményeket.

VIII. Összefoglalás

Míg hordozós nemesfém katalizátorokon a metán már egészen alacsony hőmérsékleten átalakul (523 K), a molibdéntartalmú katalizátorok esetében a reakcióhoz lényegesen magasabb hőmérséklet szükséges (900 K). Ellentétben azonban a nemesfém-tartalmú katalizátorokkal, ahol leginkább csak hidrogén és felületi szén keletkezik nyomnyi mennyiségű etán, esetleg etilén kíséretében, a molibdén esetében a legfontosabb termékek szénhidrogének, ezeken belül is a benzol.

A hordozó nélküli molibdéntartalmú minták nem mutattak nagy katalitikus aktivitást. Az oxidokon (MoO_3 , MoO_2) csak víz, CO_2 és hidrogén keletkezett, a fémmolibdénen, és a molibdén-karbidokon pedig csak hidrogén és felületi szén. Szénhidrogéneket minden esetben csak nyomokban azonosítottunk.

A hordozós molibdén-oxidok esetében, ha azok nagy diszperzitásban helyezkedtek el a katalizátor felületén magas aktivitást kaptunk. A reakció kezdetén minden esetben a katalizátor redukcióját figyeltük meg, ahol CO , CO_2 , H_2 és H_2O voltak a legfontosabb termékek, de később a szénhidrogének, főleg a benzol képződése vált meghatározóvá. A hordozós MoO_2 aktívabb katalizátor volt, mint a MoO_3 .

A hordozón nagy diszperzitásban létrehozott Mo_2C még aktívabb katalizátornak bizonyult. Ebben az esetben kezdeti indukciós periódus nélkül, magas konverziót és benzolképződést tapasztaltunk, a Mo fém viszont magas kezdeti aktivitás után teljesen elveszítette katalitikus hatását.

Megfigyeltük, hogy a katalizátoron a metán térsebességét növelve az etilén szelektivitása nőtt, a benzol és az etán szelektivitása csökkent.

Ezek alapján feltételeztük, hogy a katalizátoron a metán átalakulás aktív centruma a Mo_2C . Molibdén-oxidok esetében ezért a minta a reakció kezdeti szakaszában a metán hatására redukálódik. A redukció során eljut egy olyan szakaszba, mikor megjelenik a fémmolibdén, ami elreagálva a metán szénével Mo_2C -dá alakul.

Feltételezésünk szerint a Mo_2C képes arra, hogy a metánból nagy szelektivitással alakítson ki etilént, ami ezek után a hordozó savas csoportjain alakul tovább magasabb szénhidrogénekké, főleg benzollá.

Az etilén átalakulásának vizsgálata során szerzett tapasztalatok alapján azonban feltételezhető, hogy a benzol képződésének létezik egy másik útja is. Miközben a katalizátorokon minden esetben nagy mennyiségű szénlerakódás keletkezik, elképzelhető, hogy a poliaromás szerkezetbe lépés helyett egy-egy hatos gyűrű leszakadva benzollá alakul, és deszorbeálódik a katalizátorról.

Lényegesen lehetett gyengíteni a katalizátor tulajdonságait, ha a minták készítése során MoO_3 helyett K_2MoO_4 -ból indultunk ki. Ebben az esetben feltételezhető. Hogy a katalizátor impregnálása és a magas hőmérsékletű előkezelés következtében az alkáliionok kation pozícióba vándoroltak, és ezzel lényegesen csökkentették a hordozó savas jellegét. Feltételezhető az is, hogy a K^+ ionok méretüknél fogva elzárták a ZSM-5 amúgy is szűk csatornáit, és az is, hogy gátolták katalizátor aktív centrumának, a Mo_2C -nak kialakulását.

Az etán a nagyobb reakciókészségének köszönhetően a metánnál lényegesen nagyobb mértékben alakult át. Bár a hordozó nélküli minták itt sem mutattak túl nagy aktivitást hordozó molibdéntartalmú katalizátorokon a metán átalakulásának vizsgálatához hasonló körülmények között majdnem teljes egészében átalakult. A termékek eloszlása azonban eltért a metán esetében tapasztalttól. Kisebb szelektivitással keletkezik benzol, és a termékek között megjelenik a bután és a pentán is.

Feltételezésünk szerint a katalizátor működésében itt is két eltérő jellegű centrum vesz részt. Egyik a molibdénatomot tartalmazó centrum, a második pedig a hordozó savas centruma. Magas hőmérsékleten az etán hatására a MoO_3 itt is Mo_2C -dá alakul, ami az etán primer átalakulásának elsődleges centruma lesz. Alacsony hőmérsékleten (773 K) bár lejátszódik a MoO_3 redukciója, a kialakuló centrum feltételezésem szerint nem Mo_2C , hanem valószínűleg kevésbé redukálódott molibdén, talán molibdén-oxikarbid.

Mivel alacsony hőmérsékleten $\text{MoO}_3/\text{ZSM-5}$ és $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZSM-5}$ katalizátoron azonos konverzió ellenére a termékek eloszlásában szembetűnő az eltérés, feltételezhető, hogy a Mo_2C hexagonális szerkezetének köszönhetően a termékek képződését módosítja, s elősegíti a benzol képződését.

A molibdéntartalmú katalizátorok hatásosságát összehasonlítva az etán aromatiszációjában eddig legaktívabbnak talált Zn és Ga tartalmú ZSM-5

katalizátorokéval megfigyelhetjük, hogy a $\text{MoO}_3/\text{ZSM-5}$ és főleg a $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZSM-5}$ hatásosabb, mint a $\text{Ga}/\text{ZSM-5}$ és elég jól megközelíti a $\text{Zn}/\text{ZSM-5}$ minták aktivitását.

IX. Summary

Recently many attempts have been made to activate methane under non-oxidative conditions and convert it into higher hydrocarbons and aromatic compounds. In the case of Pt metal catalysts the dehydrogenation of methane occurred readily yielding a small amount of ethane in addition to the main products, H_2 and surface carbon. The subsequent hydrogenation of the surface carbon yielded several higher hydrocarbons and even benzene.

Similar studies on $MoO_3/ZSM-5$ catalyst produced more attractive results: it appeared that methane can be directly transformed into aromatic products with 100% benzene selectivity at 7.2% conversion.

In my dissertation I studied the conversion of methane and ethane on molybdenum containing catalysts under non-oxidative conditions

The catalytic reactions were carried out at 1 atm. of CH_4 pressure, in a fixed bed continuous flow quartz reactor. Generally 0.5 g loosely compressed catalyst sample was used. The reaction products were analyzed gas chromatographically using Hewlett-Packard 5890 ser. II and Chrompack CP 9001 instruments with Porapak QS or P column.

Unsupported MoO_3 , MoO_2 and Mo_2C were Aldrich products, or prepared in our laboratory, Mo_2C by temperature-programmed reaction of MoO_3 and CH_4-H_2 gas mixture, MoO_2 and Mo by the reduction of MoO_3 in H_2 . H-ZSM-5 was obtained by five times repeated ion exchange of Na-ZSM-5 (Si/Al=55), the other supports (Al_2O_3 , MgO, TiO_2 , SiO_2) were commercial products. Supported MoO_3 catalysts were made by impregnating the supports with the aqueous solution of $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$. $MoO_2/ZSM-5$ catalysts were made by slurry method or by reducing the supported MoO_3 . Mo/ZSM-5 was prepared by evaporation of $Mo(CO)_6$ onto the dehydroxylated ZSM-5, and decoposed in Ar and hydrogen flow. $Mo_2C/ZSM-5$ was produced in three ways. The first was the slurry method, mixing Mo_2C and ZSM-5, the second was the carburisation of supported MoO_3 and the third was the carburisation of the previously produced Mo/ZSM-5 by the method of Lee et al.

The MoO_3 and the MoO_2 interacted with the methane at 973K to give H_2O and CO_2 with trace amounts of ethylene and ethane.

The reaction of methane on unsupported metallic Mo, Mo_2C and MoC_{1-x} produced hydrogen, coke and a small amount of ethane. These catalysts were soon poisoned due to carbon deposition.

The reaction of methane on supported MoO_3 was observed above 923 K. The initial products were H_2O , CO, CO_2 and H_2 . After a time lag the conversion of the methane increased, ethylene, ethane and benzene became the main products, though propane and toluene also were found in small amounts. Among the supported MoO_3 samples the most active catalyst was the $\text{MoO}_3/\text{ZSM-5}$ with 5.7% methane conversion and 77% benzene selectivity, but high catalytic activity was found on $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ and $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ samples, too.

Increasing the temperature of the reaction or pre-reducing the catalyst the induction period could be shortened.

The reaction of methane on $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{ZSM-5}$ was observed at and above 923 K. After an initial reduction of the catalyst, the formation of benzene, ethylene and ethane was observed. The $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{ZSM-5}$ exhibited good catalytic activity in the oligomerization and aromatization of methane, though it did not reach the performance of $\text{MoO}_3/\text{ZSM-5}$. During the impregnation and the high temperature pretreatment of the catalyst, ion exchange can take place between the K^+ ions and the protons of the ZSM-5. Due to this process the number of the acidic sites of the support decreases, and the large K^+ ions can close the channels of the zeolite preventing the diffusion of the methane to the active sites. The deposition of carbon was observed during the reaction, and the formation of Mo_2C was indicated by XPS.

In the case of $\text{MoO}_2/\text{ZSM-5}$ the reaction of methane started at maximum level. The initial products were CO and hydrogen, large amount of hydrocarbons only after 15 min was detected. The catalytic activity and the selectivity of benzene was higher than on $\text{MoO}_3/\text{ZSM-5}$.

The initial conversion of methane on $\text{Mo}^0/\text{ZSM-5}$ was very high, but after some minutes it fell dramatically. Besides hydrogen ethylene and ethane were found, benzene formed only in trace amounts.

The commercial Mo_2C alone and the Mo_2C mixed with ZSM-5 were rather inactive catalysts in the high temperature decomposition of methane. The result was not much better when we used the Mo_2C prepared by the method of Lee.

Partial oxidation of the inactive $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZSM-5}$ led to a more active catalyst, the extent of the oxidation influenced the initial conversion of the methane and the rate of benzene formation.

Deposition of Mo_2C in finely dispersed state on ZSM-5 exhibited a high catalytic activity towards methane decomposition, the selectivity to benzene approached 85% at the methane conversion of 6-7%. In this case the formation of hydrocarbons even at the beginning of the reaction was observed.

In the reaction of methane large amount of coke was formed on the catalyst surface. When we have this carbon reacted with hydrogen besides the formation of methane, ethane and benzene were found but only in trace amounts. These results suggest that the carbonaceous species produced in the decomposition of methane are very unreactive, and their hydrogenation contributes little, if at all, to the formation of higher hydrocarbons.

It is assumed that the transformation of methane into benzene takes place at two different sites on the catalyst. The first activation occurs on the Mo_2C which is formed after the reduction of the catalyst, probably when the molybdenum metal appears. It reacts with the carbon atom of the methane and Mo_2C is formed on the catalyst. We suppose that this is the active catalytic site for methane activation and for the formation of ethylene from CH_x fragments. The ethylene as an intermediate transforms over the acidic sites of the support. Besides this scheme I suppose that the formation of benzene partly can take place on the Mo_2C when during the formation of the poliaromatic carbon deposit, some benzene molecule can desorb from the catalyst.

The aromatization of ethane on ZSM-5 occurred above 873K. Deposition of MoO_3 on ZSM-5 improved the catalytic performance of ZSM-5: the conversion of ethane and the selectivity of benzene formation increased. In the high temperature interaction of C_2H_6 with $\text{MoO}_3/\text{ZSM-5}$ we observed the reduction of MoO_3 , the deposition of carbon and the formation of Mo_2C .

Among the supported MoO_3 catalysts the $\text{MoO}_3/\text{ZSM-5}$ exhibited the highest activity in the aromatization of ethane. High initial conversion was also found on $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ but the selectivity of benzene and the conversion of ethane were lower in the steady state on this sample. The other three catalysts ($\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$, MoO_3/MgO) exhibited much weaker performance.

$\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{ZSM-5}$ did not show high catalytic activity in the aromatization of ethane. The conversion and the selectivity of benzene were lower than on $\text{MoO}_3/\text{ZSM-5}$ and even on H-ZSM-5. These results are probably due to ion exchange between the K^+ ions and the protons of the ZSM-5 similarly to the case of the reaction of methane.

Preparation of Mo_2C on ZSM-5 in high dispersion produced a catalyst which showed the highest activity and selectivity in the aromatization of ethane. Comparing this sample with the catalysts most commonly used in the aromatization of ethane we can establish that as regards the conversion and selectivity of aromatic hydrocarbons $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZSM-5}$ is better than $\text{Ga}/\text{ZSM-5}$ and shows similar performance to $\text{Zn}/\text{ZSM-5}$.

It appears that Mo_2C is responsible for the production of ethylene and methane from ethane. Afterwards the ethylene is oligomerized and aromatized over the acidic sites of the support.

X. Irodalomjegyzék

- [1] G. E. Keller, M.M. Bhasin, J. Catal. 73, (1982) 9.
- [2] J. S. Lee, S. T. Oyama, Catal. Rev.-Sci. Eng. 30, (1988) 249.
- [3] Y. Amenomiya, V. I. Birss, M. Goleczkowski, J. Gahuska, A. R. Sanger, Catal. Rev.-Sci. Eng. 32, (1990) 163.
- [4] Z. Zhang, X. E. Verykos, M. Baerns, Catal. Rev.-Sci. Eng 36, (1994) 507.
- [5] D. J. Driscoll, J. H. Lunsford, J. Phys. Chem. 87, (1983) 301.
- [6] D. J. Driscoll, M. Wilson, J-X. Wang, J. H. Lunsford, J. Am. Chem. Soc. 107, (1985) 58.
- [7] K. Otsuka, S. Yokoyama, A. Morikawa, Chem. Lett., (1985) 319.
- [8] K. Otsuka, K. Jinno, A. Morikawa, Chem. Lett. (1985) 499.
- [9] M. Iwamoto, J. H. Lunsford, J. Phys. Chem. 90, (1986) 3890.
- [10] K. Otsuka, A. A. Said, K. Jinno, T. Komatsu, Chem. Lett. (1987) 77.
- [11] H. F. Liu, R.-S. Liu, K. Y. Liew, R. E. Johnson, J. H. Lunsford, J. Am. Chem. Soc. 106, (1984) 4117.
- [12] M. M. Khan, G. A. Somorjai, J. Catal. 91, (1985) 263.
- [13] R. Pitchai, K. Klier, Catal. Rev.-Sci. Eng. 28, (1986) 13.
- [14] J. H. Lunsford, Stud. Surf. Sci. Catal. 36 (1988) 359.
- [15] S. A. Shepelev, K. G. Ione, React. Kinet. Catal. Lett. 23, (1983) 319.
- [16] S. A. Shepelev, K. G. Ione, React. Kinet. Catal. Lett. 23, (1983) 323.
- [17] J. R. Anderson, P. Tsai, Appl. Catal. 19, (1985) 141.
- [18] J. B. Claridge, M. L. H. Green, S. C. Tsang, A. P. E. York, Appl. Catal. 89, (1992) 103.
- [19] D. E. Walsh, S. Han, R. E. Palermo, J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1991) 1259
- [20] S. Han, D. J. Martenak, R. E. Palermo, J. A. Pearson, D. E. Walsh, J. Catal. 136, (1992) 578.
- [21] S. Han, R. E. Palermo, J. A. Pearson, D. E. Walsh, Catal. Lett. 16, (1992) 263.
- [22] S. Han, D. J. Maternak, R. E. Palermo, J. A. Pearson, D. E. Walsh, J. Catal. 148, (1994) 134.
- [23] S. I. Abasov, F. A. Babaeva, B. A. Dadashev, Kinet. Catal. 32, (1991) 202.

- [24] M. Belgued, P. Pareja, P. Amariglio, A. Amariglio, *Nature* 352, (1991) 789.
- [25] R. A. van Santen, A. de Koster, T. Koerts, *Catal. Lett.* 7, (1990) 1.
- [26] T. Koerts, M. J. A. G. Deelen, R. A. van Santen, *J. Catal.* 138, (1992) 101.
- [27] M. Belgued, P. Pareja, A. Amariglio, J. Sain-Just, *Catal. Today* 13, (1992) 437
- [28] F. Solymosi, A. Erdőhelyi J. Cserényi, *Catal Lett.* 16, (1992) 399.
- [29] A. Erdőhelyi, J. Cserényi, F. Solymosi, *J. Catal.* 141, (1993) 287.
- [30] F. Solymosi, A. Erdőhelyi, J. Cserényi, A. Felvégi, *J. Catal.* 147, (1997) 272.
- [31] F. Solymosi, J. Cserényi, *Catal. Today* 21, (1994) 561.
- [32] T. V. Vasina, A. V. Preobrazenskij, S. A. Isaev, O. V. Chetina, O. V. Masloboishchikova, O. V. Bragin, *Kinet. Catal.* 32, (1994) 93.
- [33] L. Wang, L. Tao, M. Xie, G. Xu, *Catal. Lett.* 21, (1993) 35.
- [34] P. C. Doolan, P. Pujado, *Hydrocarbon Process.* 68, (1989) 72.
- [35] T. Imai, *Catalysis Science and Technology*, S. Yoshida, N. Takazawa, T. Ono (Szerkesztők), Kodansha, Tokyo; and VCH, Weinheim, 1, (1991) 399.
- [36] W. E. Garwood, W. Lee, U. S. Pat. 4 227 9992 (oct. 14, 1980)
- [37] N. Y. Cheng, Y. Y. Tsoung, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 25, (1986) 151.
- [38] S. M. Csicsery, *J. Catal.* 17, (1970) 205.
- [39] S. M. Csicsery, *J. Catal.* 17, (1970) 216.
- [40] S. M. Csicsery, *J. Catal.* 17, (1970) 315.
- [41] S. M. Csicsery, *J. Catal.* 17, (1970) 323
- [42] S. M. Csicsery, *J. Catal.* 18, (1970) 30.
- [43] O. V. Bragin, A. V. Preobrazenskij, A. L. Liberman, *Izvestia Acad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, (1974) 2751.
- [44] O. V. Bragin, E. S. Shpiro, A. V. Preobrazenskij, S. A. Isaev, T. V. Vasina, B. B. Dyusenbina, G. V. Antoshin, Kh. M. Minachev, *Appl. Catal.* 78, (1986) 219.
- [45] R. Le Van Mao, J. Yao, B. Sjiariel, *Catal. Lett.* 6, (1990) 23.
- [46] R. Le Van Mao, L. Dufresne, J. Yao, *Appl. Catal.* 65, (1990) 143.
- [47] Y. Ono, H. Nakatani, H. Kitagawa, E. Suzuki, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 44, (1988) 279.
- [48] Y. Ono, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 34, (1992) 179.
- [49] P. Schulz, M. Baerns, *Appl. Catal.* 78, (1991) 15.

- [50] O. P. Keipert, D. Wolf, P. Schulz, M. Baerns, *Appl. Catal. A* 131, (1995) 347.
- [51] W. O. Haag, R. M. Lago, P. G. Rodewald, *J. Mol. Catal.* 17, (1982) 161.
- [52] E. Iglesia, J. E. Baumgartner, G. L. Price, *J. Catal.* 134, (1992) 549.
- [53] G. W. Norwal, M. J. Philips, R. W. Missen, W. R. Smith, *Appl. Catal.* 54, (1989) 37.
- [54] L. Wang, Y. Xu, M. Xie, S. Liu, L. Tao, G. Xu, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 94 (1995) 495.
- [55] A. Erdőhelyi, F. Máté, F. Solymosi, *J. Catal.* 135, (1992) 563.
- [56] A. Erdőhelyi, F. Máté, F. Solymosi, *Catal. Lett.* 8, (1991) 229.
- [57] A. Erdőhelyi, J. Cserényi, F. Solymosi, *Catalytic Selective Oxidation*, ACS Symp. Ser. Div. Petr. Chem., S. T. Oyama, J. W. Hightower (Szerkesztők), 37, (1992) 368.
- [58] A. Erdőhelyi, K. Fodor, F. Solymosi, *J. Catal.* 166, (1997) 244.
- [59] K. S. Sheshadri, L. Petrakis, *J. Catal.* 30, (1973) 195.
- [60] F. E. Massoth, *J. Catal.* 30, (1973) 204.
- [61] E. S. Davie, D. A. Whan, C. Kemball, *J. Catal.* 24, (1972) 272.
- [62] J. Smith, R. F. Howe, D. A. Whan, *J. Catal.* 34, (1974) 191.
- [63] R. L. Burwell, A. Brenner, *J. Mol. Catal.* 1, (1975) 77.
- [64] A. Brenner, R. L. Burwell, *J. Catal.* 52, (1978) 353.
- [65] R. G. Bowman, R. L. Burwell, *J. Catal.* 63, (1980) 463.
- [66] J. S. Lee, S. T. Oyama, M. Boudart, *J. Catal.* 106, (1987) 125.
- [67] J. S. Lee, L. Volpe, F. H. Ribeiro, M. Boudart, *J. Catal.* 112, (1988) 44.
- [68] J. S. Lee, S. Locatelli, S. T. Oyama, M. Boudart, *J. Catal.* 125 (1990) 157.
- [69] S. T. Oyama, *Catal. Today* 15, (1992) 179.
- [70] M. J. Ledoux, C. Pham-Huu, J. Guille, H. Dunlop, *J. Catal.* 134, (1992) 383.
- [71] M. J. Ledoux, C. Pham-Huu, P. Delporte, E. A. Blekkan, A. P. E. York, *Sci. Tech. Catal.*, (1994) 81.
- [72] M. J. Ledoux, P. D. Gallo, C. Pham-Huu, A. P. E. York, *Catal. Today* 27, (1996) 145.
- [73] M. J. Ledoux, P. Delporte, C. Pham-Huu, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 368, (1995) 57.



- [74] E. Iglesia, J. E. Baumgartner, F. H. Ribeiro, M. Boudart, *J. Catal* 115, (1989) 580.
- [75] F. Solymosi, A. Szőke, T. Bánsági, A. Felvégi, L. Egri, Nem közölt eredmények.
- [76] F. Solymosi, A. Erdőhelyi, A. Szőke, *Catal. Lett.* 32, (1995) 43.
- [77] P. Chu, F. G. Dwyer, *Intrazeolite Chemistry*, ACS Symp. Ser. Am. Chem. Soc. Washington D. C., G. D. Stucky, F. G. Dwyer (Szerkesztők) 218, (1983) 59.
- [78] H. G. Karge, H. K. Beyer, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 69, (1991) 43.
- [79] V. Fornes, M. I. Vazquez, A. Corma, *Zeolites* 6, (1986) 125.
- [80] Y. Xu, Y. Shu, S. Liu, J. Huang, X. Guo, *Catal. Lett.* 35, (1995) 233.
- [81] A. Szőke, F. Solymosi, *Appl. Catal. A* 142, (1996) 361.
- [82] F. Solymosi, J. Cserényi, A. Szőke T. Bánsági, A. Oszkó, *J. Catal.* 165, (1997) 150.
- [83] D. Wang, J. H. Lunsford, M. P. Rosinek, *Topics in Catalysis* 3, (1996) 289
- [84] G. W. Skeels, W. H. Flank, *Intrazeolite Chemistry*, ACS Symp. Ser. Am. Chem. Soc. Washington D. C., G. D. Stucky, F. G. Dwyer (Szerkesztők) 218, (1983) 369.
- [85] E. C. DeCanio, D. A. Storm, *J. Catal* 130, (1991) 653.
- [86] Y. Xu, S. Liu, L. Wang, M. Xie and X. Guo, *Catal. Lett.* 30, (1995) 135.
- [87] I. V. Kozvhevnikov, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 37, (1995) 311.
- [88] F. Solymosi, A. Szőke, *J. Catal* közlésre benyújtva.
- [89] V. I. Yakerson, T. V. Vasina, L. I. Lafer, V. P. Sytnyk, G. L. Dykh, A. V. Mokhov, O. V. Bragin, K. M. Minachev, *Catal Lett.* 3, (1989) 339.

XI. Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretném megköszönni témavezetőmnek, Dr. Solymosi Frigyes akadémikusnak, az MTA Reakciókinetikai Kutató Csoport vezetőjének, hogy az általa vezetett intézetben lehetővé tette számomra a munkát, szakmai tanácsaival és munkájával segített, hogy ez a disszertáció mielőbb elkészüljön.

Köszönöm Dr. Erdőhelyi Andrásnak, a kémia tudomány doktorának, a Szilárdtest- és Radiokémia tanszék vezetőjének hasznos szakmai tanácsait, mellyel kutatómunkámat és disszertációm megírását segítette.

Köszönöm Cserényi Józsefnek, Oszkó Albertnek, Felvégi Annának és Egri Lászlónak tanácsaikat, s hogy munkájukkal hozzájárultak disszertációm alapjául szolgáló közleményekhez.

Szeretném megköszönni a JATE Szilárdtest- és Radiokémia Tanszék, valamint az MTA Reakciókinetikai Kutatócsoport valamennyi dolgozójának segítségüket.

Végül, de nem utolsó sorban szeretném megköszönni feleségemnek, hogy munkámban határtalan türelemmel támogatott, és Ph.D. ösztöndíjam alatt eltartott.