

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

PhD értekezés tézisci

Fodor Krisztina

Témavezetők: Dr. Solymosi Frigyes (az MTA rendes tagja)

Dr. Erdőhelyi András (tanszékvezető egyetemi tanár)

Szegedi Tudományegyetem
Szilárdtest és Radiokémiai Tanszék
Szeged

1. Előzmények és célkitűzések

Magyarország nagy mennyiségű inert gáz (főként CO_2) tartalmú földgázvagyonnal rendelkezik, melynek jelentős része közvetlenül nem hasznosítható. A háztartásokban és a kommunális létesítményekben csak a kismennyiségű (10-30 %) inert gázt tartalmazó földgáz elégetése megoldható, a környezetvédelmi előírások azonban meggátolják az ilyen felhasználás nagyobb mértékű elterjedését. Ezért az ilyen típusú gázok felhasználása valójában még nem megoldott.

Az inert gáz tartalmú földgázkészletek hasznosítását célzó intenzív kutatások elindítását a hetvenes években bekövetkezett energiaválság is siettette. Ezen kívül növekedett a környezet védelme iránti érzékenység, nőtt a vegyipar intermedierek iránti kereslete és megteremtődtek a megfelelő gazdasági alapok.

A szintézisgáz előállítására a XX. század 20-as éveitől alkalmazzák a metán vízgőzös reformálását. Egy másik lehetőség a CO-H_2 gázelegy előállítására a $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ reakció, melynek nagy előnye, hogy a CO_2 -ot és a CH_4 -t egyidejűleg dolgozza fel, így a földgáz (megfelelő inert tartalommal) közvetlenül hasznosítható. A két említett eljárás kombinálásával a CO/H_2 arány adott határok között változtatható.

Kezdetben, Ni-tartalmú katalizátorokon tanulmányozták a $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ reakciót, ebben az esetben azonban a katalizátor gyors deaktiválódását tapasztalták, amelyért elsősorban a felületi szénképződést és a katalizátor szerkezetének változását tették felelőssé.

A hordozós Ni-katalizátorokon jelentkező problémák megoldása volt a célja a hordozós nemesfémek vizsgálatának a $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ reakcióban. A reakció megvalósításának lehetőségeit tanulmányozó munkába kapcsolódott be a Szilárdtest és Radiokémiai Tanszék is. Al_2O_3 -hordozós nemesfémek aktivitását hasonlították össze a $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$

reakcióban, valamint részletesen vizsgálták a reakciót hordozós Rh- és Pd-katalizátorokon.

A $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ reakció részfolyamatai közül a korábbiakban behatóan tanulmányozták a $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ és a $\text{CO} + \text{H}_2$ reakciókat, az így kapott eredmények figyelembevétele mellett célszerűnek látszott az ilyen típusú katalizátorokon kevésbé ismert $\text{CO-H}_2\text{O}$ reakció -mint részfolyamat- vizsgálata. A reakció iránt megújult érdeklődés egyik oka a gépkocsik által kibocsátott kipufogógázokra vonatkozó szigorodó környezetvédelmi előírások. Ezekben egyidejűleg jelen van ugyanis CO és 10-12% H_2O . Megfelelő katalizátor alkalmazásával lehetővé válhatna a CO átalakítása CO_2 -dá víz segítségével.

Munkám során hordozós Ir-katalizátorokon tanulmányoztam a $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ és a $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ reakciók kinetikáját és mechanizmusát. Külön figyelmet fordítottunk a reaktáns gázok (CO_2 , CH_4 , CO és H_2O) adszorpciójára, és felületi kölcsönhatására. Vizsgáltuk a hordozó hatását és meghatároztuk a reakcióban képződő felületi szén mennyiségét is.

A metán átalakításának egy másik lehetőségeként kínálkozik a metán direkt oxidációja a vegyipar számára értékesebb anyagok előállítása céljából. Korábbi munkák szerint a molibdén-oxid-tartalmú katalizátorok aktívak és szelektívek a metán és az etán parciális oxidációjában. Az etán átalakításának vizsgálata során arra az eredményre jutottak, hogy a $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ adalékolása káliummal jelentősen megnövelte az etán konverzióját és a keletkezett acetaldehid szelektivitását. A leghatékonyabb katalizátornak azonban a K_2MoO_4 -tartalmú minta bizonyult.

Az alkálifémek hatására vonatkozóan, a metán oxidációjában az irodalomban ellentmondó adatok vannak. Egyes eredmények szerint $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ -hoz Na-ot adva jelentősen megnőtt a metán konverziója és a formaldehid-, valamint a metanol-kitermelés. Ezzel ellentétes kísérleti

tapasztalatokról is beszámolnak, amelyek szerint a Na-ot tartalmazó molibdén-tartalmú katalizátoron képződő alkálifém-molibdát mérgezi a metán átalakulását. A többi alkálifém hatását eddig nem, vagy csak alig tanulmányozták.

Ebben az esetben célunk az volt, hogy a kinetikai vizsgálatok eredményeinek ismeretében egy lehetséges reakciómechanizmust állítsunk fel a $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ reakcióban, tanulmányozzuk a hordozó, az alkálifém és az előállítás körülményeinek hatását a katalizátorok aktivitására.

2. Kísérleti módszerek

1. Katalizátorok előállítása.

A hordozós Ir-katalizátorok előállítása során a hordozót (Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , és MgO) H_2IrCl_6 só oldatával impregnáltuk, névleges fémtartalmuk 5% volt.

A hordozós alkálifém-molibdát katalizátorok előállítása során a hordozót (Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , MgO és HZSM-5) ammónium-heptamolibdát $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \times 4 \text{H}_2\text{O}]$, illetve különböző alkálifém-molibdát $-\text{M}_2\text{MoO}_4$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$)- bázikus oldatával ($\text{pH} = 11$) impregnáltuk, névleges MoO_3 tartalmuk 2% volt. Gondot fordítottunk arra, hogy az előállítás során az oldat pH -ja ne változzon. A $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$ esetében készítettünk olyan mintát is, amelynél a pH csökkenését nem kompenzáltuk. A szuszpenziót 373 K-en szárítottuk és 863 K-en 5 órát égettük.

A mérések előtt a katalizátorokat a reaktorban in situ kezeltük elő.

2. Mérési módszerek.

A reakciókat egy programozhatóan fűthető kályhában elhelyezett 15 mm belső átmérőjű kvarccsőből készült állóágyas áramlásos csőreaktorban valósítottuk meg, melynek hossza 240 mm volt. A holtteret kvarcörmelékkel töltöttük ki. A vizsgálatokban 0,5 g katalizátormintát használtunk, a reaktáns gázok áramlási sebessége rendszerint 40-50 ml/p volt. A reaktáns és termék gázokat Porapak QS, illetve Carboxen 1000 kolonnán gázkromatográfiásan választottuk el, lángionizációs és hővezető-képességi detektorokkal analizáltuk.

A $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ reakció esetében rendszerint sztöchiometrikus összetételű gázelegyet alkalmaztunk, a $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ reakció tanulmányozásakor 16 % H_2O és 8 % CO , a $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ reakció vizsgálata során pedig 90 % CH_4 és 10 % O_2 volt a kiindulási gázelegy összetétele.

Az impulzusreaktor egy 8 mm belső átmérőjű kvarccső volt, amelyet a mintaadagoló és a gázkromatográf kolonnája között helyeztünk el.

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

A katalizátorok BET felületét N_2 -adszorpcióval 77 K-en hagyományos térfogatos eljárással mértük.

A katalizátorok jellemzéséhez használtunk továbbá Raman és XP spektroszkópiai méréseket.

A reaktánsok adszorpciójának, illetve felületi kölcsönhatásának tanulmányozásához, és a reakció köztitermékeinek kimutatásához néhány esetben infravörös (IR) spektroszkópiai méréseket végeztünk.

3. Új tudományos eredmények

1. CH₄ + CO₂ reakció hordozós Ir-katalizátorokon

1.1. A CH₄ és a CO₂ adszorpciója és felületi kölcsönhatása

1.1.1. Ir/Al₂O₃-katalizátoron IR spektroszkópia segítségével tanulmányoztuk a CO₂ adszorpcióját és disszociációját. Megállapítottuk, hogy 473 K feletti hőmérsékleteken lejátszódik a CO₂ disszociációja, amelyet az adszorbeált CO-ra utaló IR elnyelési sáv jelzett. Az adszorpció hőmérséklet növelésével a CO sáv intenzitása -azaz a CO₂ disszociációjának mértéke- nőtt.

1.1.2. 773 K-en impulzusmódszerrel meghatároztuk a CO₂ disszociációja során képződött gázfázisú CO mennyiségét. Legtöbb CO az Ir/TiO₂-on keletkezett. Amennyiben a katalizátorok felületén a CO₂-impulzusok előtt metánkezeléssel 773 K-en szén hoztunk létre, jelentős mértékben megnőtt a keletkezett CO mennyisége, amelyet a felületi szén CO₂-dal lejátszódó reakciójának tulajdonítottunk.

1.1.3. IR spektroszkópiai mérésekkel megállapítottuk, hogy a CH₄ elősegíti a CO₂ disszociációját. Eredményeink szerint ugyanis a CO abszorpció sávja alacsonyabb hőmérsékleten jelenik meg és intenzitása nagyobb, mint a CH₄ nélküli mérésekben. A témában végzett korábbi vizsgálatok eredményeivel összhangban, a folyamat a metán disszociációjában keletkező hidrogén promotáló hatásával magyarázható. Kimutattuk továbbá, hogy a reaktánsok felületi kölcsönhatásában a hordozón -a SiO₂ kivételével- adszorbeálódott formiátcsoport is keletkezik.

1.2. A $CH_4 + CO_2$ reakció vizsgálata

1.2.1. A CH_4 és CO_2 reakciója 700 K felett H_2 és CO képződése közben (a CO/H_2 arány 1,0-3,7) gyorsan lejártszódott. C_2 -szénhidrogének csak nyomokban voltak mérhetőek. Sztöchiometrikus összetételű reaktáns gázelegyet használva a katalizátorminták nem, vagy csak alig deaktiválódtak.

1.2.2. A reakció során csak kismennyiségű felületi szén képződött. Legnagyobb mértékű szénképződést az Ir/SiO_2 - és az Ir/MgO -mintákon mértünk, amelyet a $C + CO_2$ reakció sebességében a minták között meglévő különbséggel értelmeztünk.

1.2.3. A CO/H_2 arány függött a hőmérséklettől, a reaktánsok koncentrációjától és a hordozó természetétől. A kísérleti eredményt a másodlagos reakciók egymáshoz viszonyított arányának változásával magyaráztuk.

1.2.4. A tanulmányozott négy katalizátor között a felületi fématomra vonatkoztatott reakciósebességek alapján a következő aktivitási sorrendet állapítottuk meg: $Ir/Al_2O_3 \leq Ir/SiO_2 < Ir/MgO < Ir/TiO_2$. A TiO_2 -hordozós minta aktivitása körülbelül háromszor volt nagyobb, mint a reakcióban legkevésbé hatékonyak bizonyult SiO_2 - és Al_2O_3 -hordozós katalizátoré.

1.2.5. Ir/Al_2O_3 esetében összehasonlítottuk a $CH_4 + CO_2$, a $CH_4 + CO_2 + H_2O$, és a $CH_4 + H_2O$ reakciók sebességét 773 és 1123 K-en. Megállapítottuk, hogy a metán konverziója az egyes reakciókban azonos körülmények között a fenti sorrendben nő. Vízgőz jelenlétében 773 K-en H_2 és CO_2 volt a főtermék, CO csak nyomokban keletkezett, amely a $CO + H_2O$ reakció lejártszódásával magyarázható.

1.3. A $CH_4 + CO_2$ reakció mechanizmusa

Vizsgálati eredményeink, és az irodalomban közölt korábbi tanulmányok alapján az általunk feltételezett reakciómechanizmus szerint a CH_4 bomlásából származó hidrogén és/vagy CH_x -fragmentek elősegítik a CO_2 disszociációját, a CO_2 disszociációjából származó oxigén viszont a CH_4 bomlásának sebességét növeli.

A CH_4 és CO_2 közötti magas hőmérsékletű reakcióban a CH_4 teljes bomlása is lejátszódik, tehát a $C + CO_2$ reakcióval is számolhatunk. A felületi szén reakciói sokkal fontosabb szerepet játszhatnak víz jelenlétében, illetve a CH_4 vízgőzös reformálásában. Az utóbbi két esetben a képződött CO hordozós Ir-katalizátoron gyorsan reagál a vízzel, aminek eredményeképpen H_2 lesz a főtermék.

2. $CO + H_2O$ reakció hordozós Ir-katalizátorokon

2.1. A CO adszorpciója, a CO és a H_2O felületi kölcsönhatása

2.1.1. Ir/ Al_2O_3 -katalizátoron IR spektroszkópiai vizsgálatokkal megállapítottuk, hogy a magas hőmérsékletű (473 K felett) CO-adszorpció elősegíti az Ir-részecskék agglomerizációját. Vizsgálataink szerint ezt a folyamatot a víz gátolta.

2.1.2. Kimutattuk, hogy a reakció alatt a katalizátorok felületén formiátion és (valószínűleg) fém-karbonil-hidrid képződik.

2.1.3. A CO igen erősen kötődik a hordozós Ir felületén. Impulzusmérésekkel megállapítottuk, hogy a négy vizsgált minta között nincs jelentős különbség a CO adszorpciója szempontjából, azonban 530 K felett az Ir/ TiO_2 -on mérhető mennyiségű CO_2 keletkezett, jelezve, hogy a CO diszproporcionálódása ilyen körülmények között végbemegy.

2.2. A $CO + H_2O$ reakció vizsgálata

2.2.1. A CO és a H_2O reakciója 523 K felett lejátszódott, H_2 és CO_2 (arányuk 1 körüli), valamint kismennyiségű szénhidrogén keletkezett. A szénhidrogén-képződésben (Kölbel-Engelhardt reakció) a TiO_2 -hordozós minta volt a legaktívabb, ebben az esetben a metán mellett mérhető mennyiségben etán és propán is keletkezett.

2.2.2. A reakcióban jelentős hordozóhatást tapasztaltunk. A felületi fématomok számára vonatkoztatott képződési sebességek alapján a katalizátorok aktivitása $Ir/TiO_2 > Ir/MgO > Ir/Al_2O_3 > Ir/SiO_2$ sorrendben csökkent. Azonos hőmérsékleten az Ir/TiO_2 -minta aktivitása több mint 1 nagyságrenddel nagyobb volt, mint a legkevésbé aktív Ir/SiO_2 -katalizátoré.

2.3. A $CO + H_2O$ reakció mechanizmusa

Elképzelésünk szerint a reakció felületi formiátion képződésén és bomlásán keresztül játszódik le. A fémhez kötött CO a fém-hordozó határfelületen elhelyezkedő OH -csoporttal reagál. A fémen képződött formiátcsoport a hordozóra vándorol, vagy elbomlik CO_2 , és H_2 képződése közben. A reakció hőmérséklet-tartományában a keletkezett CO_2 azonnal deszorbeálódik. Úgy gondoljuk, hogy a hordozónak sokkal nagyobb szerepe van a víz aktiválásában, a vízgázreakció azonban főként a fémen és fém-hordozó határfelületen játszódik le.

A metán az adszorbeált CO , illetve az un. fém-karbonil-hidrid disszociációjában keletkező szén hidrogénezése során képződhet.

3. CH₄ + O₂ reakció hordozós alkálifém-molibdát katalizátorokon

3.1. A CH₄ + O₂ reakció vizsgálata

3.1.1. Megállapítottuk, hogy a hordozós alkálifém-molibdátok aktívak a metán oxidációjában, melyben HCHO, CO, CO₂, és C₂-szénhidrogének, valamint nyomokban metanol keletkezett. A reakció termékösszetétele a K₂MoO₄/SiO₂ esetében nagymértékben függött a minta szerkezetétől. Raman spektroszkópia segítségével kimutattuk, hogy a SiO₂ felületén jelentős mennyiségű K₂Mo₂O₇ keletkezik, amennyiben a hordozó impregnálása során a szuszpenzió pH-csökkenését nem kompenzáljuk. A metán oxidációjában képződött formaldehid szelektivitása ezen a mintán közel kétszerese volt a túlnyomórészt csak K₂MoO₄-ot tartalmazó katalizátoron mérthez képest.

3.1.2. A katalizátor aktivitása és szelektivitása függött a hordozó természetétől. A metán kezdeti konverziója K₂MoO₄/MgO > K₂MoO₄/SiO₂ > K₂MoO₄/Al₂O₃ > K₂MoO₄/ZSM-5 > K₂MoO₄/TiO₂ sorrendben csökkent. A formaldehid-képződés szempontjából a nagyobb mennyiségű Mo₂O₇²⁻-ot tartalmazó K₂MoO₄/SiO₂ bizonyult a legszelektivebb katalizátornak. A MgO-hordozós mintán formaldehid nem képződött, a teljes oxidáció volt a meghatározó folyamat.

3.1.3. A SiO₂-hordozós alkálifém-molibdátok összehasonlító vizsgálata alapján megállapítottuk, hogy a metán oxidációjában a kezdeti metánkonverzió -a Rb kivételével- a kation méretének növekedésével (Li < Na < K < Cs) nőtt. Az XPS mérésekkel meghatározott Mo/Si arányra vonatkoztatva az állandó aktivitású szakaszban mért értékeket, a Na és Li adalék csökkentette a MoO₃-tartalmú katalizátor aktivitását. A Rb₂MoO₄/SiO₂-mintán mértünk a legnagyobb formaldehid képződési

sebességet. A katalizátor kiemelkedő aktivitása feltételezésünk szerint a többitől eltérő szerkezettel (torzult MoO_4 tetraéderek) magyarázható.

3.1.4. $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{ZSM-5}$ katalizátoron 973 K-en tanulmányoztuk az O_2 -koncentráció hatását a metán átalakítására. Míg oxigén hiányában a metán nagy szelektivitással benzollá alakult, az oxigén koncentrációjának növelése a reakciónak ezt az útját csökkentette, és 1% oxigén-tartalmú metán-oxigén reaktáns gázelegy alkalmazása esetén teljesen megszüntette. Ilyen mennyiségű O_2 jelenlétében egy másik reakcióút, a formaldehid képződése vált dominánssá.

3.2. A $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ reakció mechanizmusa

Feltételezésünk szerint hordozós alkálifém-molibdátokon a metán oxidációjának mechanizmusa leírható egy szelektív ciklussal, amelyben formaldehid keletkezik, valamint olyan nem szelektív reakciókkal, amelyek szén-dioxidot eredményeznek. Általánosan elfogadott, hogy a metán aktiválása magába foglal egy hidrogénatom absztrakcióját felületi O^- által, így jönnek létre a felületi metilcsoportok (a reakciót a felületi Mo^{VI} helyeken létrejött O^- segíti elő), melyek gyorsan reagálnak a felületi OH-csoportokkal metoxicsoportot eredményezve. Ez a komplex ezután formaldehiddé bomolhat, vagy vízzel reagálva metanol képződik.

A fenti reakciókon kívül feltételezhetjük a metilcsoportok dimerizációját, amelynek során etán képződik (amelyet termékeink között detektáltunk is), és/vagy a CH_3 -részecskék bomlását hidrogénné és széné. A reakció után azonban nem, vagy csak kismennyiségű felületi szénet találtunk, tehát a CH_3 átalakulásának ez az útja oxigén jelenlétében elhanyagolható. A teljes oxidáció termékei, a CO_2 és a H_2O , a CH_3 és/vagy a HCHO közvetlen oxidációjának eredményei is lehetnek.

Kinetikai méréseink alapján valószínűsítjük, hogy a reakcióban a CO a formaldehid másodlagos reakciójában keletkezik.

A $K_2MoO_4/ZSM-5$ katalizátoron végzett kísérletek alapján, - amelyekben az O_2 -koncentráció hatását tanulmányoztuk a metán átalakulására-, azt mondhatjuk, hogy kismennyiségű oxigén elég ahhoz, hogy megakadályozza a Mo^{6+} redukcióját és egy új komponens, a Mo_2C képződését, amely korábbi feltételezések szerint a metán benzollá alakulásában meghatározó szerepet játszik.

4. Az eredmények gyakorlati hasznosítása

Az értekezésben bemutatott eredmények az alapkutatáshoz tartoznak, közvetlen ipari alkalmazásuk még nem lehetséges. A MOL Rt. megbízásából a korábbi és az itt bemutatott eredményekre alapozva részletes vizsgálatokat végeztünk egy, a $CH_4 + CO_2$ reakcióban megfelelően aktív és szelektív katalizátor kifejlesztésében.

5. Közlemények

5.1. Az értekezés tárgykörében készített közlemények jegyzéke

1. A. Erdőhelyi, K. Fodor, G. Suru
Reaction of carbon monoxide with water on supported Ir catalysts
Applied Catalysis 139 (1996) 131.
2. A. Erdőhelyi, K. Fodor, and F. Solymosi
Reaction of CH₄ with CO₂ and H₂O over supported Ir catalysts
Studies in Surface Science and Catalysis 107 (1997) 525.
3. A. Erdőhelyi, K. Fodor, and F. Solymosi
Partial oxidation of methane on supported potassium molybdate
Journal of Catalysis 166 (1997) 244.
4. A. Erdőhelyi, K. Fodor, R. Németh, A. Hancz, and A. Oszkó
Partial oxidation of methane on silica-supported different alkali metal molybdates
Journal of Catalysis 199 (2001) 328.

5.2. Az értekezés tárgyköréhez nem kapcsolódó egyéb közlemények

5. É. Novák, K. Fodor, T. Szailer, A. Oszkó, and A. Erdőhelyi
Hydrogenation of CO₂ on Rh/TiO₂ reduced at different temperature
Topics in Catalysis közlésre benyújtva.
6. A. Erdőhelyi, K. Fodor, and T. Szailer
Effect of H₂S on the reaction of methane with carbon dioxide over supported Rh catalysts
Catalysis Letters közlésre benyújtva.

5.3. Előadások, poszterek

1. **K. Fodor, F. Solymosi, A. Erdőhelyi**
Reaction of CH_4 with CO_2 and H_2O over supported Ir catalysts
Europacat II
Maastricht, Hollandia 1995
2. **A. Erdőhelyi, K. Fodor, and F. Solymosi**
Reaction of CH_4 with CO_2 and H_2O over supported Ir catalysts
4th International Natural Gas Conversion Symposium
Kruger Park, Dél-Afrika 1995
3. **K. Fodor, A. Erdőhelyi**
Methane synthesis in $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ reaction on supported Ir catalysts
8th International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis
Balatonfüred 1995
4. **A. Erdőhelyi, R. Németh, K. Fodor, F. Solymosi**
Partial oxidation of methane on supported alkali molybdate catalysts
4th Pannonian International Symposium on Catalysis
Smolenice Castle, Szlovákia 1998
5. **A. Erdőhelyi, R. Németh, K. Fodor, and F. Solymosi**
Partial oxidation of methane on supported alkali molybdate catalysts
4th Paul Sabatier Conference on Catalysis
Strasbourg, Franciaország 1999.
6. **Fodor Krisztina**
A metán katalitikus átalakításának néhány lehetősége
Katalízis Munkabizottsági Ülés, Szeged 1999.
7. **A. Erdőhelyi, K. Fodor, T. Szailer, É. Novák**
Effect of H_2S on the reaction of CH_4 with CO_2 over supported Rh catalysts

5th Pannonian International Symposium on Catalysis

Kazimierz Dolni nad Wisla, Lengyelország 2000

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

Effect of H₂S on the reaction of CH₄ with CO₂ over supported Rh catalysts

Europacat V.

Limerick, Írország 2001.