

Részletes szakmai beszámoló

A munkatervnek megfelelően vizsgáltuk a hidrogén előállításának lehetőségeit etanolból különböző hordozós Pt, Cu, Co, Au és Au-Rh katalizátorokon. A Cu minták alkalmazásának előnye, hogy lényegesen olcsóbbak, mint a nemesfémek, és katalitikus aktivitásuk sem sokkal gyengébb.

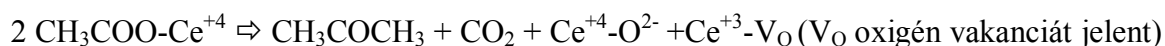
A katalizátorok felületét, valamint az etanol és a katalizátorok kölcsönhatását DRIFT és XP spektroszkópiával, hőmérséklet programozott deszorpcióval (TPD) és hőmérséklet programozott reakciókkal vizsgáltuk. A katalitikus reakciók után meghatároztuk a felületre rakódott szén mennyiségét és reakcióképességét.

Korábbi eredményeink szerint az Al_2O_3 hordozós nemesfém katalizátorokon az etanol + víz reakcióban a hidrogén szelektivitása időben jelentősen csökkent; a hidrogén helyett etilén keletkezett. A jelen program keretében különböző összetételű ZrO_2 - Al_2O_3 hordozós Pt katalizátoron vizsgáltuk a reakciót. Megállapítottuk, hogy a ZrO_2 tartalom növelésével a katalizátor állandó aktivitású szakaszában nő a hidrogén szelektivitása. XPS vizsgálatok szerint a ZrO_2 részlegesen redukálódik a katalizátor előkezelése során és a felületi Zr tartalom drasztikusan csökken. A reakció alatt 723 K-en a felületen infravörös spektroszkópiával CO és acetát csoportok mutathatók ki. Eredményeink szerint ez utóbbi formák főleg az Al_2O_3 -hoz kötődnek. Véleményünk szerint a ZrO_2 -nak a felületi acetát csoportokra gyakorolt destabilizációs hatása okozza a katalizátor szelektivitásának növekedését.

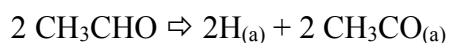
Vizsgáltuk a különböző CeO_2 , Al_2O_3 és ZnO hordozós, valamint ezen oxidok keverékeire felvitt Cu katalizátorok sajátosságait az etanol + víz reakciójában. Áramló etanol vízgőz elegyben fűtve a katalizátorokat 650-700 K-ig az összes mintán szinte csak az etanol dehidrogéneződése játszódott le, jelentős mennyiségű acetaldehidet termelve. A hőmérséklet további emelése Cu/ Al_2O_3 -on azonban már az Al_2O_3 savas centrumai által katalizált etanol dehidratálódásának kedvezett (650-1000 K), etilén keletkezett, ám a hidrogén, a metán, a szén-dioxid és a szén-monoxid megjelenéséből arra következtethetünk, hogy más reakciók is lejátszódnak. 1000 K felett már főként csak hidrogén és metán képződött. A Cu/ZnO/ Al_2O_3 mintán ugyancsak az Al_2O_3 hatása dominált.

A fenti eredményekkel ellentétben a CeO_2 tartalmú katalizátorokon, közepes hőmérsékleten a CeO_2 jelenléte az etilénképződést jelentősen visszaszorította, és inkább az etanol dehidrogéneződését segítette elő, az acetaldehid keletkezett, de emellett jelentős mennyiségű aceton képződését is detektáltuk. Ezért részletesen vizsgáltuk az etanol reformálását különböző módon előállított Cu/ CeO_2 katalizátorokon. Megállapítottuk, hogy

723 K-en közel 40%-os konverzió mellett az impregnálással előállított katalizátoron az acetón képződés szelektivitása 60% felett volt és jelentős mennyiségű hidrogén is képződött. A koprecipitációval készített mintán kisebb konverzió mellett az acetón képződés szelektivitása is kisebb volt. Magasabb hőmérsékleteken az acetón képződés sebessége csökken, széndioxid, etilén és hidrogén keletkezik. 900 K körül a hidrogénképződés szelektivitása megközelíti a 70%-ot. A reakció alatt 723 K-en felvett infravörös spektrumokban jelentős eltérést tapasztaltunk. Az előző esetben csak karbonát csoportokat, míg az utóbbi esetben acetil és acetát sávokat is detektáltunk. XPS vizsgálataink szerint az impregnált mintában a Ce^{4+} a reakció alatt kismértékben ugyan, de redukálódik, míg a koprecipitált katalizátor esetében nem. CeO_2 -on, ahol felületi acetát képződik, acetón keletkezhet két acetát csoport kapcsolódásán keresztül



Acetón keletkezhet az acetil csoportok diszproporcionálódásán keresztül is



Az első folyamat az impregnált, míg a második lehetőség inkább a koprecipitált minták esetében lehet a meghatározó. E két mechanizmussal magyarázhatjuk a különböző módon előállított katalizátoron az eltérő acetón szelektivitást.

Részletesen vizsgáltuk a $Cu/ZnO/CeO_2$ katalizátort, melyből két különböző összetételű minta készült, az egyikben a Zn/Ce tömegarány 2:1 a másikban 4:1 volt. TPR mérések segítségével megállapítottuk, hogy az alkalmazott előkezelés alatt nem csak a réz, hanem részben a hordozó is redukálódik. XPS vizsgálatok eredménye szerint a hordozó felületi cinktartalmának csökken az oxidációs állapota. A reagáló gázelegyenben fűtve a katalizátorokat mindkét esetben 800 K felett érjük el a maximális konverziót. 600-700 K-ig a fő termék az acetaldehid mindkét esetben, e felett 900 K-ig az acetón képződik a legnagyobb mértékben, majd a Zn/Ce 2:1 összetételű hordozós katalizátoron a fő termék hidrogén ($S=70\%$). A Zn/Ce 4:1 összetételű mintán 900 K felett (900-1050 K-ig) az acetaldehid a fő termék ($S\%=60\%$), de keletkezik hidrogén is ($S\%=40\%$), valamint kis mennyiségben széndioxid. 1000 K felett a hidrogénképződés veszi át a fő szerepet ($S\%=60\%$), de kapunk még széndioxidot és etilént.

Izoterm körülmények közt vizsgálva a két katalizátort, azt tapasztaltuk, hogy 723 K-en mindkét katalizátoron közel azonos konverzióval (~40%) alakul át az etanol, mely időben majdnem állandó, valószínűleg a hordozó cérium-oxid tartalmának köszönhetően. A

termékeloszlás is közel azonos a két katalizátoron, hidrogén (S%=50%) és a szén-dioxid (S%=40%) képződik, valamint kisebb mennyiségben kapunk még acetaldehidet (S%=35%) és acetont (S%=20%) is. 923 K-en meglepő módon nagymértékű konverziócsökkenést tapasztalunk az időben mindkét katalizátor esetében, valamint a termékösszetétel is jelentősen változott a reakció előre haladtával. A reakció kezdetekor magas szelektivitással képződik a hidrogén és a szén-dioxid, majd a hidrogén szelektivitása 40%, a szén-dioxidé pedig 20% alá csökken, míg az acetaldehid szelektivitása a közel 0-ról 70%-ra nő. XPS vizsgálatokkal kimutattuk, hogy ezen a hőmérsékleten a hordozóként alkalmazott cink valamilyen általunk még nem teljesen ismert folyamat következtében „eltűnik” a katalizátor felületéről, ami magyarázat lehet a hirtelen konverziócsökkenésre és termékösszetétel változására. Ezek a katalizátorok alkalmasak lehetnének hidrogén előállítására, mivel viszonylag alacsony hőmérsékleten jó 50% körüli szelektivitással termelnek hidrogént.

Vizsgáltuk az etanol különböző reakcióit Al_2O_3 hordozós Co katalizátorokon. Tanulmányoztuk az etanol bontását, reformálását, száraz reformálását, valamint a vízgőz és szén-dioxid eleggyel való reakcióját 823 K-en. Megállapítottuk, hogy a vizsgált reakciók során az etanol konverziója viszonylag magas, mindig 85% fölött volt. A legmagasabb konverziót az etanol reformálás során kaptuk, mely közel állandó és megközelítette a 100%-ot.

A hidrogén szelektivitás szintén az etanol + víz reakcióban a legnagyobb (85%). Ezt követi a vízgőz + szén-dioxid eleggyel való reakcióban mért érték (70%). Az etanol bontás és a száraz reformálás során az előzőeknél lényegesen kisebb szelektivitás értékeket kaptunk (40-50%). A reakciók után hőmérséklet programozott reakcióval meghatároztuk a felületen maradt szén mennyiségét. Eredményeink szerint az etanol reformálás során rakódik le a legnagyobb mennyiségű szén (11 mmol/g), ezt követi az etanol bontás (9 mmol/g), a száraz reformálás (6,5 mmol/g) és a vízgőz és szén-dioxid eleggyel való reakció (1,5 mmol/g). Ez azt jelenti, hogy a vízgőz és szén-dioxid eleggyel való reakció a kedvezőbb, mert viszonylag magas a hidrogénképződés szelektivitása, de kismértékű a szénlerakódás, tehát a katalizátor aktivitása várhatóan ez esetben lesz a legstabilabb. 723 és 923 K-en is tanulmányoztuk az etanol említett reakcióit. 723 K-en a gőzreformálás és az etanol + H_2O + CO_2 reakció esetében a konverzió időben csökken, majd 60 perc eltelte után állandósul. Az etanol bontás és a szárazreformálás esetében a konverzió végig állandó és magasabb, mint a másik két esetben. 923 K-en mind a négy reakció konverziója 90% felett van. A hidrogénszelektivitás 723 K-en lényegesen alacsonyabb, mint 823 K-en, minden reakció esetében az etilén a fő termék. 923 K-en jelentősen lecsökkent az etilén szelektivitása, de nőtt a hidrogéné. A reakciók után

meghatároztuk a felületen maradt szén mennyiségét. A reakció után a felületen maradt szén mennyisége a reakció hőmérsékletének növekedésével nőtt. Szén-dioxidot keverve az elpárologtatott etanolba vagy az etanol + vízgőz elegybe jelentősen csökkent a felületen akkumulálódott szén mennyisége.

Tanulmányoztuk, a reakcióparaméterek hatását az etanol gőzreformálására. Változtattuk a kontaktidőt, az etanol koncentrációját az etanol víz arányát. Végeztünk méréseket a különböző hőmérsékleten redukált Co/Al₂O₃ katalizátorral, mert XPS eredményeink szerint 673 K-en a Co nem redukálódott teljesen. A magasabb hőmérsékleten redukált katalizátorokon a konverzió magasabb és aktivitásuk kevésbé csökken az időben, mint az alacsonyabb hőmérsékleten redukált mintáké. A termékeloszlás és a tendenciák azonosak a különböző redukációs hőmérsékletű minták esetén, de a szelektivitás értékek között különbségek figyelhetők meg. A H₂, CO és a CO₂ szelektivitása a 1073 K és 1173 K-en redukált katalizátorokon nagyobb, az etilén és az acetaldehid szelektivitása viszont kisebb. Tanulmányoztuk az etanol gőzreformálását különböző oxidhordozókra felvitt kobalt katalizátorokon. Összehasonlítva a kapott eredményeket az etanol konverziója Co/Al₂O₃ (95%) > Co/CeO₂ (70%) > Co/ZnO (60%) > Co/SiO₂ (30%) > Co/TiO₂ (5%) sorrendben csökkent. CeO₂ hordozós mintán jelentős mennyiségű (70%) acetone és kisebb mennyiségű szén-dioxid (12%) keletkezett, míg a TiO₂-on és a SiO₂-on fő terméként acetaldehid (80%) képződött. Eredményeink szerint az alábbi sorrendben csökken a reakció alatt a katalizátor felületén lerakódott szén mennyisége: Co/SiO₂ (460 μmol/g) > Co/ZnO (382 μmol/g) > Co/CeO₂ (73 μmol/g) > Co/Al₂O₃ (55 μmol/g) > Co/TiO₂ (44 μmol/g). A Co/SiO₂ katalizátoron mért jelentős mennyiségű felületi szén DRIFT méréseink szerint C=C kötések tartalmazó formákat tartalmaz. A reakció alatt a SiO₂ hordozós minták kivételével acetát csoportokat is ki tudtunk mutatni. A reakció hőmérsékletén ezek a formák már nem stabilak, ez azt jelenti, hogy képződési sebességük gyorsabb, mint bomlásuk, deszorpciójuk, vagy tovább reakciójuk sebessége. Vizsgáltuk a katalizátor égetési hőmérsékletének hatását is, 2% Co/Al₂O₃ katalizátorok esetében. Az égetési hőmérséklet emelésével nőtt az etanol konverziója. A 973 K-en égetett mintán közel 100%, az 773 K-en kalcinált mintán 65%, a 573 K-en égetett mintán pedig 55% körül volt a konverzió. A fő termék mindhárom esetben az etilén, melynek szelektivitása szintén nőtt a kalcinálás hőmérsékletével, de minden esetben 50% felett volt.

A fenti mintákat impregnálással állítottuk elő, és a hőkezelés alatt a hordozó és a kobalt prekursor vegyülete között szilárdfázisú reakciók játszódtak le, például az Al₂O₃ hordozós katalizátoron CoAl₂O₄ és Co₃O₄ spinelek képződtek, melyek nehezen

redukálhatóak. Ezért $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ alacsony hőmérsékletű bontásával is készítettünk mintákat. A prekuzort fluid ágyas reaktorban gőzfázisú adszorpcióval vittük fel a hordozóra. A dekarbonilizést FTIR spektroszkópiával és tömegspektrométerrel összekapcsolt mikromérleggel követtük. Titanát nanodrót hordozó esetén a bontás során a CO_2 volt a fő termék, ami azt mutatja, hogy a felületen az oxigén vakanciák száma jelentősen megnő a hordozón. A bomlás 550-600 K-ig teljesen lejátszódik és Co^{2+} képződik. Megjegyzendő. Hogy a félvezető titanát tiltott sáv szélessége 3,14 eV-ról a Co koncentráció növelésével (2%-ig) 2,41 eV-ra csökken. Ez a hatás nem észlelhető, ha kereskedelmi TiO_2 -t használunk hordozónak. Nagyobb Co koncentráció esetén az oxigén üres helyekhez kapcsolódó diszpergált Co nanorészecskék jönnek létre. Az átlagos részecske méret 2-6 nm között van, mely a katalitikus aktivitás szempontjából várhatóan a leghatékonyabb.

A korábbi eredményeink szerint a hordozós nemesfémek az etanol reformálásának kiváló katalizátorai. Vizsgáltuk a különböző nano szerkezetű TiO_2 -ra, titanátra felvitt Rh, Au és Au-Rh katalitikus hatásának vizsgálatát. Részletesen tanulmányoztuk a TiO_2 -ra és a titanát nanocsőre és nanorúdra felvitt Rh, Au és a két fémes katalizátorok szerkezetét. XPS-szel megállapítottuk, hogy a nanorúdon két különböző méretű, vagy különböző kémiai környezetben lévő Au részecske keletkezik. A TiO_2 nanocsőre felvitt Rh esetében a redukció után a fémhez rendelhető elektronok kötésienergiájánál nagyobb energiájú elektronokat is detektáltunk, ami a nanoméretű Rh szemcsék kialakulására utal. XPS és LEIS (kis energiájú ionszórásos spektroszkópia) mérések alapján arra a következtetésre jutottunk, hogy a két fémes katalizátor esetében az Au teljesen beborítja a Rh részecskéket, mag – héj szerkezet keletkezik. Ennek ellenére a mintákon adszorbeálódik a hidrogén és a szén-monoxid, míg a hordozós Au katalizátorokon nem. XPS, LEIS és infravörös spektroszkópiás mérések alapján arra következtettünk, hogy a CO adszorpció elősegíti a Rh kristallitok diszpergálódását és megbontja az eredeti Au-Rh mag-héj szerkezetet. Ugyanezt a hatást tapasztaltuk akkor is, ha az adszorbátum bomlása (etanol), vagy disszociációja (szén-dioxid) során keletkezik a CO. Vizsgáltuk a szén-dioxid + hidrogén reakcióját is az említett katalizátorokon. Azt találtuk, hogy CO_2 konverziója Rh > Au-Rh > Au sorrendben csökken, de a felületi fématomra vonatkoztatott reakciósebesség az Au-Rh/ TiO_2 katalizátor esetében volt a legnagyobb. A titanát nanocsőre felvitt minták esetében egy a reakció alatt keletkező különleges CO formát azonosítottunk; a CO oxigén atomja a hordozó oxigén hiányos helyekhez is kapcsolódik. A reakció közben felvett XPS spektrumok szerint a Rh atomok a hordozós Rh és Au-Rh tartalmú katalizátorokban részlegesen agglomerizálódnak.

Vizsgáltuk az etanol bontását is a fenti mintákon. 603 K-en főleg acetaldehid képződik a fémtartalmú katalizátorokon, a legaktívabb a TiO₂ nanorúdra felvitt Rh volt. A tiszta hordozókon jelentős az etilén képződése is. A titanát morfológiáját HRTEM-mel vizsgáltuk. Megállapítottuk, hogy titanát szerkezete függött az előállítás időtartamától. Rövid idejű konverzió alatt nanocső, míg hosszabb reakció idő alatt drót, rúd keletkezett. XRD és Raman spektroszkópiai vizsgálatok azt mutatták, hogy nanocső 600 K, míg a nanodrót 850 K felett kezd átkristályosodni. Az adszorbeált víz és az OH csoportok a nanocsőről 773 K felett, míg a nanodrótról 600 K felett deszorbeálódnak. Ez jelentősen befolyásolja a felület, a katalizátorhordozó sav bázis karakterét. Amennyiben a nano szerkezetű anyagokra Rh-t is felvittünk a titanátok átkristályosodása anatózzá lényegesen alacsonyabb hőmérsékleteken játszódik le.

Az eredeti munkatervben nem szerepelt, de vizsgáltuk a hidrogén képződését a biogáz összetevőinek, a szén-dioxidnak és a metánnak a reakciójában Al₂O₃ hordozós Rh és Co katalizátorokon. Korábban a kiemelkedően aktívnak találtuk a Rh/Al₂O₃ katalizátort a metán száraz reformálásában. A katalizátor aktivitásának növelése érdekében TiO₂-dal és V₂O₅-dal adalékolta a Rh/Al₂O₃-t. Megállapítottuk, hogy a ezeken a mintákon nagyobb a konverzió és a hidrogénképződés felületi fématomra vonatkoztatott sebessége, mint a tiszta Rh/Al₂O₃-on. A CO₂ konverziója minden esetben meghaladta a CH₄ átalakulásának mértékét. Ez a keletkezett termék, a H₂ és a CO₂ közötti másodlagos reakciókra utal. A reakció közben felvett IR spektrumok szerint a felületen adszorbeált CO és formiát csoportok vannak. Az eredményeink alapján feltételezhetjük, hogy a CO a felületen Rh-karbonil-hidrid formájában kötődik meg. TPR és XPS mérésekkel kimutattuk, hogy a redukció alatt nem csak a Rh, hanem a TiO₂ és különösen a V₂O₅ is redukálódik. A katalizátorok kiemelkedő aktivitását az adalékok felületén képződő oxigén vakanciák hatásának tulajdonítottuk, mely elősegíti a CO₂ disszociációját.

Vizsgáltuk a CH₄ + CO₂ reakcióját különböző hőmérsékleten égetett tiszta és Rh-mal adalékolta Co/Al₂O₃ katalizátorokon. Megállapítottuk, hogy a Rh elősegíti a Co redukcióját, a TPR görbék alacsonyabb hőmérsékletekre tolódnak el. 773 K-en a 0,1% Rh tartalmú katalizátor aktivitása is messze felülmúlta a 10% Co/Al₂O₃ mintán mért értékeket, de nincs jelentős hatása a katalizátorok aktivitására az égetési hőmérsékletének. Ezzel szemben lényegesen befolyásolta a felületre rakódott szén mennyiségét. Azt találtuk továbbá, hogy a Co/Al₂O₃ esetében jelentősen nőtt, míg a Rh + Co/Al₂O₃ katalizátoron csökkent a reakció után mért szén mennyisége amennyiben a mintát 773 K helyett 973 K-en égettük. Vizsgáltuk a metán valamint a CO₂ és a katalizátorok magas hőmérsékletű kölcsönhatását. Azt találtuk,

hogy adszorpciója alatt (773 K) a hidrogénképződés mértéke a Co/Al₂O₃ esetében nő, míg a Rh + Co/Al₂O₃ katalizátoron csökken amennyiben magasabb hőmérsékleten égettük ki a katalizátor. Ennek tulajdonítottuk a reakció után mért szénlerakódás mértékében talált eltéréseket. Eredményeink szerint a CO₂ disszociációja a Rh tartalmú mintákon lejátszódik, de metán jelenlétében lényegesen alacsonyabb hőmérsékleten is végbe megy. XRD mérések szerint a Rh tartalmú katalizátorokon is CoAl₂O₃ és Co₃O₄ spinelek keletkeznek, de az XPS eredmények azt mutatták, hogy ezeken a mintákon nagyobb volt az oktaédes pozícióban lévő Co³⁺ aránya. Érdekes továbbá, hogy a reakció alatt a Co/Al₂O₃ esetében a fém Co mennyisége csökken, míg a Rh tartalmú minta esetében nő. A katalizátorok eltérő aktivitását a különböző felületi szerkezettel értelmeztük.