

OTKA nyilvántartási szám: F 049742

Heterogén katalitikus oxidációk vizsgálata a kombinatorikus katalízis eszközeivel – újszerű megközelítések az alapkutatásban

Zárójelentés

1. Bevezetés

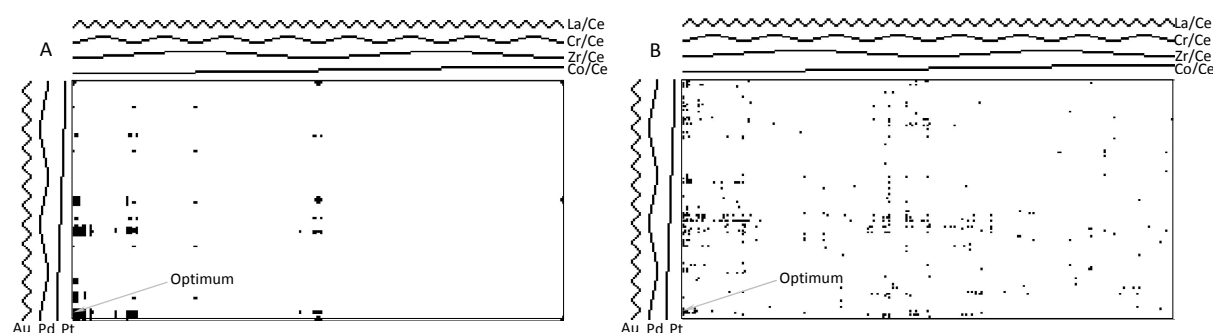
Munkám során a nagyáteresztő és kombinatorikus módszerek alkalmazási lehetőségeinek bemutatását és hazai népszerűsítését is célul tűztem ki. A nagyáteresztő berendezések több nagyságrenddel megsokszorozzák a kísérleti kutatás sebességét, segítségükkel gyorsan meg lehet találni az optimális működési körülményeket, az optimális összetételű katalizátorokat a nagykiterjedésű, többdimenziós kísérleti terekben és óriási előnyt jelentenek az optimális összetételű katalizátorok összehasonlító vizsgálata során referencia katalizátorokkal. Fontos hangsúlyozni, hogy a nagyáteresztő és kombinatorikus módszerek alkalmazása nem a „cél” jelentik, hanem csak „eszközt” az kutatási célok elérésében.

A projekt teljesítése során elért eredményeket – nem kronológia sorrend szerint, hanem tematikusan – a következő fejezetekben mutatom be.

2. A nagyáteresztő és kombinatorikus kísérletezés informatikai háttere

Az anyagtudományi kutatások gyakran többdimenziós kísérleti terekben zajlanak, amelyeknek ráadásul számos célfüggvénye is lehet (többváltozós célfüggvény). A számos kísérleti változó (dimenzió) optimális értékének megállapítását jól megtervezett kísérletek segíthetik elő.

Anyagtudományi optimalizálásokban alkalmazott módszerünk számos eleme közül figyelemre méltó az általunk kifejlesztett optimalizálási algoritmus, a Holografikus Kutatási Stratégia (Holographic Research Strategy, HRS) [1,2]. A hatékony optimalizáláson túl fel kell hívni a figyelmet a HRS „vizualizáló”, a többdimenziós kísérleti tereket kétdimenziós ábrán megjelenítő tulajdonságára (HRS mapping [3]). Fontos sajátága az ábrázolási technikának, hogy azok a pontok, amelyek a kétdimenziós transzformálás egymással szomszédosak, a valós, többdimenziós térben is szomszédok voltak. Más szóval a transzformáció megőrzi a szomszédosági viszonyokat. A HRS alkalmazásával a kísérleti terekben szemléltetni tudjuk az ok-okozati összefüggéseket, könnyedén megállapíthatjuk a stabil működési tartományokat, vizsgálhatjuk az optimum környezetét.



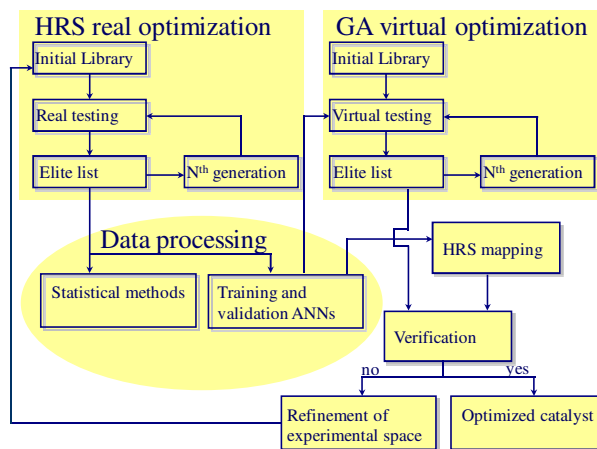
1. ábra: Kísérleti pontok elhelyezkedése a HRS térképeken a holografikus optimalizálást valamint a GA-t alkalmazva (A és B) [2]

Optimalizálásra alkalmazzuk a Genetikus Algoritmust (GA) is [2,3, 5-7]. A GA-t összehasonlítottuk a HRS-sel és bebizonyítottuk, hogy a HRS az optimumkeresés sebességét megnöveli, és nagyobb biztonsággal találja meg az optimumot, mint a GA. A HRS determinisztikus eljárás, míg a GA sztochasztikus módszer. A GA-t használva a katalizátor könyvtár nagy változatosságát állapíthattuk meg. Véleményünk szerint ez számos katalitikusan inaktív anyag tesztelését kívánja meg, ami az optimumkeresés lassúságát eredményezi. Ezzel szemben a HRS-sel sokkal célratörőbben haladhatunk az optimum felé, mert az csak a “szükséges és elégséges” mértékű kísérleti változatosságot engedi meg [2]. Az 1. ábra jól szemlélteti az optimumkeresés során vizsgált kísérleti pontok eloszlását a Holografikus

térképeken. Szembetűnő, hogy a HRS-t alkalmazva a kísérleti pontok rendezettebbek, periódikusan ismétlődnek, míg a GA szinte véletlenszerű eloszlást eredményez.

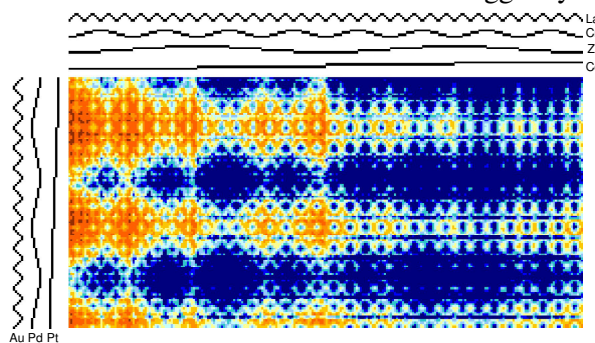
A katalizátor könyvtárak tervezésének folyamatát az 2. ábra tükrözi [3]. Látható, hogy a folyamat kezdő lépése valós optimalizálás a HRS-sel. Néhány generáció vizsgálata után a felhalmozódott kísérleti adathalmazt különböző statisztikai módszerekkel, információ kinyerő algoritmusokkal – elsősorban mesterséges neurális hálók (Artificial Neural Networks, ANNs) illesztésével dolgozzuk fel [1-8]. Az illesztés (tanítás) során kialakított mesterséges neurális hálózatok a bemenő kísérleti változók (dimenziók) és kimenő változók (többváltozós célfüggvény) között kvantitatív összefüggést állapítanak meg; a neuronhálók így kísérleti eredmények előrejelzésére alkalmasak.

A kísérleti eredmények pontos előrejelzése nagy kihívás. Lehetőség nyílik a katalitikusan nem túl ígéretes kísérleti beállítások kihagyására az optimumkeresés során. Sajnos a módszer magában hordozza annak a hibának a lehetőségét, hogy valamit helytelenül zárunk ki. Munkáinkban bizonyítottuk az ANNs használhatóságát a heterogén katalízisben. Megállapíthattuk, hogy az általunk alkalmazott hálózatok nagy biztonsággal jósolják meg az optimum közeli kísérleti beállításokat. Kimutattuk, hogy az alkalmazott neuronhálók toleránsak a kísérleti hibára is [1,4,6,7,8].



2. ábra: Katalizátor könyvtárak tervezésének folyamatábrája [3]

A 2. ábra sémája alapján a neurális hálókat kombináljuk a GA-val, hogy meghatározzuk a virtuális optimumot. Ezekben a virtuális kísérletekben a GA szolgáltatja a vizsgálandó kísérleti beállításokat, míg a neurális hálók megbecsülik a kísérleti beállításokhoz tartozó célfüggvény értékeket.



3. ábra: A teljes kísérleti tér ábrázolása ANNs segítségével Holografikus térképen metán teljes oxidációjában [1]

Felmerülhet a kérdés, hogy amennyiben a HRS gyorsabb optimumkeresést biztosít, mint a GA, miért mégis a GA-t alkalmazzuk a virtuális optimum meghatározására. Mint azt az 1. ábrán láthattuk a GA nagy diverzitású katalizátor könyvtárakat eredményez. A nagy változatosság az optimumkeresést „biztosabbá” teszi, mivel lecsökkenti egy lokális optimumhoz történő túl korai konvergencia kockázatát. Valójában, a GA-t alkalmazva az optimalizálás biztonságát növeljük meg az optimalizálás gyorsaságának rovására. Ez a tény nyilvánvalóan előnytelenné teszi a GA-t a valós optimumkeresés során, azonban

virtuális vizsgálatokban – amihez csupán számítógépre van szükség – a nagy biztosságnak elsődleges fontossága van gyorsasággal szemben. A HRS térképek elkészítéséhez a GA által megtalált virtuális optimum környezetében vesszük fel a bemenő változók rögzített szintjeit. Mivel a HRS térképek betekintést engednek a teljes kísérleti térre, elemzésük alapvető fontosságú; a különböző bemenő változók hatását a célfüggvényre vizuálisan elemezhetjük. A 3. ábrán bemutatott HRS térkép elemzésére néhány mondatban a következő fejezetben térek ki.

Az optimalizálás záró lépéseként a virtuális optimumot valós kísérletekkel kell ellenőrizni, és szükség esetén további optimalizálást végrehajtani a kísérleti tér „finomítása” után (2. ábra). Az aktuális optimum körül a változók új szintjeit adhatjuk meg, csökkenthetjük a szintek közötti távolságokat.

3. Katalizátor könyvtárak tervezése

3.1. Metán teljes oxidációja [1]

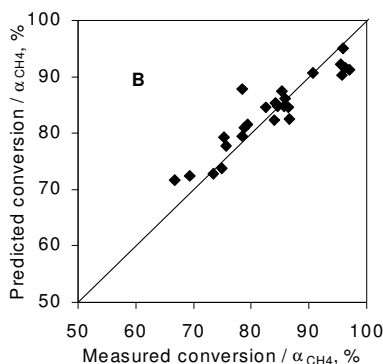
A metán teljes oxidációjára terveztünk hordozós katalizátorokat 9 lehetséges komponensből, amelyek kiválasztásában irodalmi utalások segítettek. Hat komponens a katalizátor vegyes-oxid hordozójának alkotója (Ce, Co, Zr, Cr, La, Cu), míg 3 komponens az aktív fázist alkotta (Pt, Pd, Au). Az optimalizálás elején kiderült, hogy a Cu határozottan csökkentette a metán konverziót, amit a további tervezésből már ki is hagytam.

1. táblázat: A katalizátor könyvtár tervezése eredményei generációnként [1]

Gene- rációk	N	Összetétel									α %
		Molarány						w/w % a hordozóra			
		Ce	Co	Zr	Cr	La	Cu	Pt	Pd	Au	
1	33	0.29	0.29	0.29	0.06	0.06	0.00	3.0	3.0	0.1	44.0
2	53	0.29	0.29	0.29	0.06	0.06	0.00	3.0	3.0	0.1	44.0
3	96	0.42	0.42	0.00	0.08	0.08	0.00	3.0	3.0	0.1	79.3
4	119	0.59	0.29	0.00	0.06	0.06	0.00	3.0	3.0	0.1	89.7
5	167	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.3	2.3	0.1	99.0

α - metán konverzió 350 °C-on; N – A kísérletek összesített száma

Az első generációban a legjobb összetételhez 44 % os konverzió tartozott (1. táblázat). Látható, hogy mintegy 167 katalizátor vizsgálata után közel közel 100 %-os konverziót mérhettünk 350 °C-on az 5. generációban. A optimális hordozó CeO₂, s az optimális katalizátor nagymennyiségben tartalmaz Pt-t és Pd-t. Úgy tűnik, hogy az Au viszont csak, mint promoter szerepelhet ebben a többkomponensű rendszerben.



4. ábra: Az ANNs becslési jóságának ellenőrzése [1]

Összesen mintegy 167 katalizátort vizsgáltunk. Ez már megfelelő mennyiségű katalitikus adat mesterséges neurális hálózatok kialakítására. A tanító és a kiértékelő készletet az első 143 adat alkotta, míg az ellenőrzéshez a következő 24 adatot használtam. Fontos hangsúlyozni, hogy az ellenőrző készlet

adatait nem használtuk fel az ANNs paramétereinek meghatározása során. Az ellenőrző készleten mért és becsült konverzió értékek közötti korrelációt mutatja be a 4. ábra. Látható, hogy az ANNs-el jó közelítéssel meg lehet becsülni a mérési eredményeket.

A mesterséges neurális hálózatokat a holografikus módszerrel kombinálva ábrázolhatjuk a teljes kísérleti teret (3. ábra). A 3. ábrán bemutatott kísérleti tér 32000 konverzió adatot jelenít meg. Minél melegebb színnel ábrázoltuk a pontot annál nagyobb a hozzá tartozó konverzió érték. Periodikus változásokat figyelhetünk meg, amelyek az egyes komponensek koncentrációhullámaihoz rendelhetők. Például az Y tengely menti „forró” sávok a Pd maximumával esnek egybe. A Pd pozitív hatással van a konverzióra. Ugyanakkor a Co negatív hatást mutat, mert a világosabb pontok az ábra bal oldalán koncentrálódnak a Co-mentes katalizátoroknál.

3.2. CO preferenciális oxidációja (PROX) [6,7]

A PROX reakcióban a CO eltávolítása a cél nagymennyiségű hidrogén jelenlétében. A katalitikus oxidációban mind a szénmonoxid mind a hidrogén reagál, tehát a katalizátorfejlesztésben az első reakció (CO oxidáció) sebességét növelni a másodikét (H_2 oxidáció) csökkenteni kell. A fejlesztések során kezdetben MgO hordozós, később az Al_2O_3 hordozós aranykatalizátorok módosítását céloztam meg. Egyéb módosítót nem tartalmazó, egyfémű aranykatalizátorokat összehasonlítva meg lehetett állapítani, hogy a MgO hordozós katalizátor nagyobb aktivitású és szelektív, viszont katalitikus sajátságainak időbeli stabilitásában elmarad az Al_2O_3 hordozós katalizátorhoz képest.

A PROX esettanulmányok kapcsán a többváltozós célfüggvények optimalizálásának problémakörét is tanulmányozhattuk. Merre haladjon az optimumkeresés, ha az optimalizálandó tulajdonságok száma több mint egy? Jelen esetben is kétváltozós célfüggvényünk van: (i) a CO konverzió valamint (ii) az oxigén szelektivitása a CO oxidációjában. Az egyedi célfüggvényeket az optimalizálás különböző szakaszaiban eltérő súllyal kell figyelembe venni, hogy a lehető leghatékonyabb optimalizálást valósítsuk meg. Az első generációkban a CO konverzió növelésére fektettük a hangsúlyt, míg később a szelektivitás is egyre nagyobb fontosságot kapott [7].

A többkomponensű MgO hordozós aranykatalizátorok tervezése során az Pb, a Sm és a V bizonyult a legjobb módosítónak. A katalizátorfejlesztés eredményeként közel 94 %-ban sikerült a CO-t eltávolítani, miközben az oxigén szelektivitása a CO oxidációjára 55 % felett maradt, azaz jelentősen sikerült visszaszorítani a hidrogénfogyást [6]. Az optimális kompozíciókban az előkezelés körülményeitől függően a módosítók egymáshoz viszonyított aránya lényeges eltérő volt. Az egyszerű redukív előkezelés során a katalizátorokat 350 °C-on 1 órát aktiváltuk hidrogén áramban, míg a kombinált redukív előkezelésben a 350 °C-os redukciót követően egy 500 °C-os He kezelést is alkalmaztunk. A kombinált redukív előkezelés során kaptuk a „leggazdaságosabb” katalizátort, amelynek aranytartalma kevesebb, mint 2.5 % volt és a módosítók össz mennyisége is jelentősen kisebb lett az egyszerű redukciós előkezelésben kapott optimális összetételhez képest.

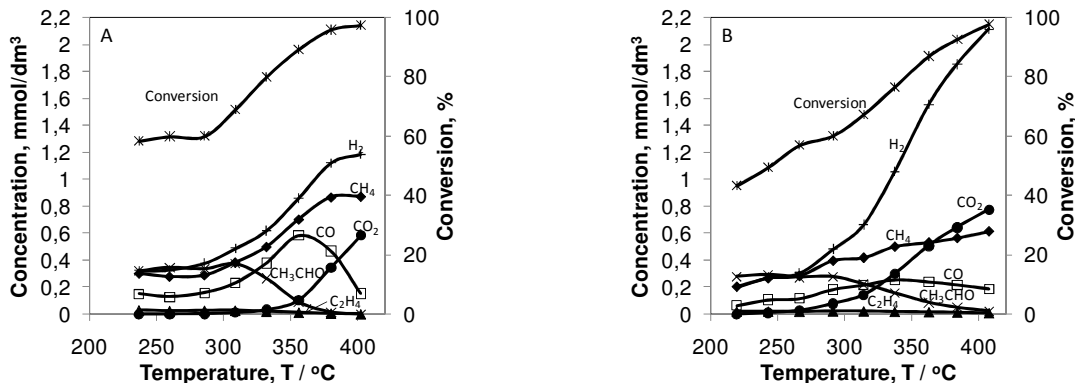
Gyakorlati szempontból még vonzóbb eredményeket értünk el az Al_2O_3 hordozós aranykatalizátorok tervezése során [7]. 5 generációban 173 katalizátor előállítását és vizsgálatát követően, a CO-t teljes mértékben (100 %-os CO konverzió) eltávolító kompozíciókat kaptunk, amelyeken az oxigén szelektivitása a CO oxidációjában meghaladta a 75 %-ot. Az Pb, Sm, Cu és Ag tartalmú katalizátorok katalitikus tulajdonságai bizonyultak a legkedvezőbbeknek. Szemben a MgO hordozós katalizátorokkal a V jelentősen rontotta a CO konverziót. Meg kell jegyezni, hogy a kombinatorikus módszerek nélkül aligha akadtunk volna rá a fent említett komponensekre, amelyek PROX alkalmazását először mi publikáltuk. A racionális kísérlettervezés informatikai eszköztára és a nagyábrázoló kísérleti berendezések nagyobb bátorságot adnak új komponensek tesztelésére és megnövelik az esélyét annak, hogy újszerű, katalitikusan aktív anyagokra lelünk.

3.3. Etanol vízgőzös reformálása

A Műszaki és Természettudományi Kollégium Kémiai 1 Zsűri Elnöke hozzájárult, hogy módosított munkatervet valósíthatunk meg. Ennek alapján nem a propilén szelektív epoxidációját vizsgáltam, hanem etanol reformálásra fejlesztettem katalizátorokat. Jelenleg ezek az eredmények még közlemény formájában nem jelentek meg. Folyó év április 26-29. között megrendezésre kerülő

EuroCombiCat 2009 konferencián előadás keretében kerülnek először nyilvánosságra, ezután tervezem publikáció írását is.

A katalizátor könyvtár tervezését megelőzően nagyátersztő kísérletezés segítségével választottam ki a megfelelő hordozót, az aktív komponenseket illetve a lehetséges módosítókat. Hőmérséklet programozott reakcióban ígéretes eredményeket kaptam $MgAl_2O_4$ (5A. ábra), CeO_2 (5B. ábra), ZnO , ZrO_2 és La_2O_3 hordozó alkalmazása mellett. Az etilén képződés gyakorlatilag elhanyagolható volt ezeken a hordozókon. A $MgAl_2O_4$ alkalmazása során tapasztaltuk a legcsekélyebb kokszképződést, ezért a Mg-spinelt jelöltük ki hordozónak a katalizátor könyvtár tervezéséhez. A többi vizsgált oxid (Zn, Zr, Ce és La) a $MgAl_2O_4$ módosítójaként szolgál. Szintén a lehetséges módosítók közé került a Cu is, a víz-gáz reakcióban közismert nagy aktivitása miatt. A Pt, Pd és az Au a potenciális aktív komponensek, továbbá kísérleti terünket bővítettük a Ni és a Co – mint aktív nem nemesfémek – alkalmazásával is.



5. ábra: Etanol reformálása 1%Pd/ $MgAl_2O_4$ és 1%Pd/ CeO_2 katalizátoron (A és B)

A generációnként kapott legjobb kompozíciók összetételét és az azokon mért eredményeket a 2. táblázat mutatja. Célfüggvényünk jelen esetben nagyon összetett: tartalmazza a hidrogén és CO_2 koncentrációját (amit maximalizálni kell) valamint a metán koncentrációját (amit minimalizálni kell). A hidrogén termelés jelentősen növekedett a négy generáció során. Az eredmények arra utalnak, hogy az első két generáció katalizátorain a hidrogén elsősorban az etanol dehidrogéneződése által keletkezett, míg a harmadik és a negyedik generáció katalizátorain az acetaldehid reformálása és a vízgáz reakció is szerepet kap. A hidrogén hozam további növelése érdekében a CO metanizációját kell visszaszorítani, ami további módosítók alkalmazásával érhető el.

2. táblázat: Etanol reformálás katalizátorainak HRS optimalizálása

Gen.	Összetétel										Konv. %	Termékek koncentrációja $mmol/dm^3$					
	w/w % a $MgAl_2O_4$ hordozóra											CH ₄	CO	C ₂ H ₄	CH ₃ CHO	CO ₂	H ₂
	Pt	Pd	Au	Ni	Co	Cu	Zn	La	Ce	Zr							
1 st	3	1	0.2	10	0	0	0	1	1	1	99	0.88	0.17	0.00	0.02	0.42	0.91
2 nd	0	0	3	0	0	10	5	0	0	0	96	0.00	0.11	0.00	0.69	0.07	1.21
3 rd	3	1	1	10	0	0	0	0	5	1	96	0.79	0.29	0.01	0.05	0.50	1.27
4 th	3	0	0	10	10	0	0	0	2	0	99	0.89	0.07	0.01	0.02	0.71	1.40

T=350 °C; Katalizátor bemérés= 30 mg; F=30 ml/min; Betáplálás: $C_{EtOH}^0=0.86 mmol/dm^3$; $C_{H_2O}^0=7.32 mmol/dm^3$; He áramban; Időtartam: 4 óra.

Vizsgáltuk a komponensek felviteli sorrendjének hatását a hordozóra. Azt tapasztaltuk, hogy a nemesfémek és a módosítók együttes impregnálása lényegesen megnövelte a katalizátorok hidrogéntermelő aktivitását azokhoz a katalizátorokhoz képest, amelyek úgy készültek, hogy először a módosítókat, majd a nemesfémeket vittük fel. A 4. generáció legjobb katalizátorát a komponensek együttes lecsapásával előállítva a 350 °C-os reakcióban a H₂ koncentrációja elérte a 2 $mmol/dm^3$ -t. Fontos megjegyezni, hogy az etanol kiindulási koncentrációja 0.86 mol/dm^3 .

Amikor az alkalmazott reakcióhőmérsékletet 450 °C-ra emeltük, a kisebb Pt tartalmú katalizátorok hidrogéntermelő képessége vált kiemelkedővé. Már 1 % Pt tartalmú többkomponensű katalizátoron is 2.7 mmol/dm³ hidrogén hozamot értünk el, amely a 4 órás vizsgálati időtartam alatt stabil maradt.

4. Részletes katalitikus vizsgálatok és jellemzések

A kapott többkomponensű katalizátorok katalitikusan legkedvezőbb tulajdonságú tagjainak részletes vizsgálata és összehasonlítása kevesebb komponenst tartalmazó katalizátorokkal a kísérleti terv szerves része volt. Fontos hangsúlyozni, hogy a katalitikus vizsgálatokhoz a nagy-áteresztőképességű hardver (többcsatornás reaktor és többcsatornás preparáló egység) eszközeinket alkalmaztuk. Bizonyítottuk, hogy a nagy-áteresztőképességű berendezések nemcsak optimalizálási célra alkalmazhatók, hanem különböző katalizátorok összehasonlító vizsgálataira is, tehát ezek a módszerek az alap kutatás eszközei is lehetnek. Kinetikai vizsgálatokat, hőmérséklet programozott reakciókat és stabilitási vizsgálatokat végeztünk [1,6,9,11]; párhuzamosan 16 katalizátor részletes vizsgálatára nyílt lehetőség. A 16-csatornás átáramlásos reaktor egyértelmű előnye a hagyományos 1 csatornás berendezésekkel szemben, hogy a referencia katalizátor és vakpróba számára is ki lehet jelölni csatornákat, amelyek segítik a jelfeldolgozást és megnövelik az adatok pontosságát a hagyományos kísérletezéshez képest.

4.1. Metán oxidáció [9]

Részletes katalitikus, spektroszkópiai és fizikai-kémiai vizsgálatokat végeztem, hogy összehasonlítsam az optimális katalizátort az alkalmazott kompozíciós kísérleti tér közeli és távoli tagjaival is. Célszerű volt arra törekedni, hogy a vizsgált katalizátorok összetételbeli változatossága a katalitikus viselkedés változatosságával párosuljon, s így egyértelmű következtetéseket lehessen levonni az összetétel- szerkezet-aktivitás összefüggések vonatkozásában.

A metán hőmérséklet programozott oxidációja során azt tapasztaltuk, hogy a csak Pd-t tartalmazó katalizátoron a konverziófelütás kisebb meredekségű, mint a többfémű rendszerek esetén. Ez kisebb aktiválási energiára utal. Irodalmi adatok alapján a kis aktiválási energia ionos Pd specieszekhez rendelhető, míg a fémes Pd-on az aktiválási energia nagyobb, annak ellenére, hogy nagyobb az aktivitása is. Ezek alapján arra következtethetünk, hogy az ionos és fémes Pd felületi aránya más és más a módosított és módosítatlan katalizátorokon. A többfémű katalizátorok Pd komponensének, legalábbis részben, fémes állapotban kell lennie.

A minták XPS elemzése igazolta a katalitikus mérések során felmerült feltételezést, miszerint a többfémű katalizátorok tartalmaznak fémes Pd-t is a reakció körülményei között. A CO adszorpciójának FTIR spektroszkópiás vizsgálata valamint a hidrogén hőmérséklet programozott deszorpciója a Pt és az Au Pd-mal történő ötvöződésére szolgáltatott közvetett bizonyítékokat. A CO kemisorpciók adatok megmutatták, hogy a többfémű rendszerek fajlagos fémfelülete megnőtt az egyfémű Pd katalizátorhoz képest, a Pt és az Au stabilizálta a kis szemcseméreteket.

Összefoglalva el lehet mondani, hogy a háromfémű Pt-Au-Pd/CeO₂ katalizátorok az egyfémű Pd/CeO₂ katalizátorral szembeni előnyös katalitikus viselkedése annak tulajdonítható, hogy – a Pt és az Au hatásra – (i) az ionos Pd(II) képződése visszaszorul, (ii) optimális Pd⁰/PdO arány alakul ki, (iii) megnő a metán adszorpció erőssége a Pd⁰/PdO határfelületen illetve (iv) megnő a Pd szemcsék diszperzitása.

4.2. PROX reakció [6,11]

A MgO hordozós katalizátorok optimalizálását követően a hangsúly a különböző komponensek szerepének tisztázására helyeződött át mindkét kísérleti térben (reduktív és kombinált reduktív). Megállapítottam, hogy a módosítók promóciós hatása eltérő volt a két térben. A PROX-ot hőmérséklet programozott körülmények között vizsgálva láthattuk, hogy az egyszerű reduktív előkezelés után a különböző módosítók elsősorban a hidrogénfogyás mértékét csökkentették, ami szelektivitásnövekedést eredményezett [6]. A kombinált reduktív előkezelés következtében mindkét reakció (CO és H₂ oxidáció) jelentősen felgyorsult. Szembeötlő volt továbbá, hogy a CO oxidáció sebességének maximuma az

alacsonyabb hőmérséklettartományok felé tolódott. Ennek köszönhetően már 80 °C-on jelentős mértékben sikerült a CO-ot eltávolítani [6].

A kombinált redukciós kísérleti térben a kinetikai vizsgálatok a V és a Sm között fellépő szinergetikus hatásra utaltak. Az Au/MgO katalizátort csak V-mal vagy csak Sm-mal módosítva nem sikerült lényeges aktivitás növekedést elérni, ugyanakkor a komponensek együttes jelenléte már mindkét reakció sebességének ugrásszerű növekedését eredményezte. Az V és a Sm szinergetikus hatása több tényezőre vezethető vissza: (i) a SmVO₄ keletkezése és jelenléte a felületen, valamint (ii) a SmVO₄ további szinergetikus hatása a MgO hordozóval a kombinált redukzív előkezelés hatására. A kombinált redukzív előkezeléssel optimalizált, Sm-ot és V-ot is tartalmazó MgO hordozós katalizátorokban számottevően csökkent az optimális kompozíció aranytartalma az egyszerű redukzív előkezeléshez képest, miközben CO eltávolítás hatásfoka megmaradt [11].

Harmadik komponensként további Pb hozzáadása már nem okozott aktivitásnövekedést a CO oxidációban; ugyanakkor a szelektivitás megnőtt [6]. Az XP spektrumokat a Pb 4f energiatartományban felvéve azt tapasztaltuk, hogy a redukzív előkezelés eredményeként az Pb jelentős része redukálódik. Ez csak úgy lehetséges, ha az Pb atomi közelségben van az Au-hoz, mivel az Pb közvetlen hidrogénes redukciója kevésbé valószínű az alkalmazott alacsony hőmérsékleten. Nagyon valószínű, hogy az arany ötvöződik az Pb-mal. Az így kialakult aktív helyeken a hidrogén adszorpciója jelentősen visszaszorul, ami szelektivitásnövekedést eredményez a PROX reakcióban [11].

A MgO hordozó hatására már a fentiekben is utaltam. Kölcsönhatása a SmVO₄-tal okoz jelentős aktivitásnövekedést. Ugyanakkor azt tapasztaltuk, hogy az arany szemcsék felülete részben magnézium oxidallal borított [11]. Ennek ellenére a többkomponensű katalizátorok katalitikus tulajdonságai jók. Feltehetően szinergetikus az Au és a MgO között is fellép, ami kompenzálja az aktív fázis borítottságát.

Publikációk

- [1] A. Tompos, J.L. Margitfalvi, E. Tfirst, L. Végvári, M. A. Jaloull, H. A. Khalfalla, M. M. Elgarni: Development of catalyst libraries for total oxidation of methane. A case study for combined application of holographic research strategy and artificial neural networks in catalyst library design. *Applied Catalysis A-General*, 2005, **285**, 65
- [2] A. Tompos, J.L. Margitfalvi, E. Tfirst, L. Végvári: Evaluation of catalyst library optimization algorithms. Comparison of the Holographic Research Strategy and the Genetic Algorithm in virtual experiments. *Applied Catalysis A-General*, 2006, **303**, 72
- [3] J.L. Margitfalvi, A. Tompos, S. Göbölös, E. Tálás, M. Hegedűs: Catalyst Library design for fine chemical application. In "Catalysis of Organic Reactions", S. Schmidt (Ed.), *Chem. Ind., Vol. 115*, Taylor&Francis, New York, 2006, pp. 303-314.
- [4] A. Tompos, J.L. Margitfalvi, L. Végvári, E. Tfirst: Assessment of predictive ability of Artificial Neural Network using the Holographic Mapping. *Comb. Chem. High T. Scr.*, 2007, **10**, 121
- [5] A. Tompos, J.L. Margitfalvi, L. Végvári, A. Hagemeyer, A.F. Volpe, C.J. Brooks: Visualization of large experimental space using Holographic Mapping and Artificial Neural Networks. Benchmark analysis of multicomponent catalysts for water gas shift reaction. *Catal. Today* (submitted for publication)
- [6] A. Tompos, M. Hegedűs, J.L. Margitfalvi, E.Gy. Szabó, L. Végvári: Multicomponent Au/MgO catalysts designed for selective oxidation of carbon monoxide. Application of a combinatorial approach. *Applied Catalysis A-General*, 2008, **334**, 348
- [7] A. Tompos, J.L. Margitfalvi, E.Gy. Szabó, L. Végvári: Combinatorial design of Al₂O₃ supported Au catalysts for preferential CO oxidation. *Catal. Today* (submitted for publication)
- [8] A. Tompos, J.L. Margitfalvi, E. Tfirst, K. Héberger: Predictive performance of "highly complex" artificial neural networks. *Applied Catalysis A-General*, 2007, **324**, 90
- [9] A. Tompos, J.L. Margitfalvi, M. Hegedűs, Á. Szegedi, J.L.G. Fierro, S. Rojas: Characterization of trimetallic Pt-Pd-Au/CeO₂ catalysts combinatorially designed for methane total oxidation. *Comb. Chem. High T. Scr.*, 2007, **10**, 71

- [10] E.Gy. Szabó, A. Tompos, M. Hegedűs, J.L. Margitfalvi: The role of the cooling atmosphere on the catalytic properties of Au/Al₂O₃ and Au/MgO catalysts. *Appl. Catal. A-Gen.*, 2007, **320**, 114
- [11] A. Tompos, J.L. Margitfalvi, E.Gy. Szabó, Z. Pászti, I. Sajó, Gy. Radnóczi: Role of modifiers in multicomponent MgO supported Au catalysts designed for preferential CO oxidation. *Journal of Catalysis (submitted for publication)*

Előadások

- [1] J.L. Margitfalvi, A. Tompos and L. Végvári: Catalyst Library Design for Methane Oxidation. 19th North American Meeting – Philadelphia, Pennsylvania, USA – May 2005 (<http://www.19nam.org/>)
- [2] A Tompos, J.L. Margitfalvi and L. Végvári: Development of catalyst libraries for total oxidation of methane. *EuropaCat-VII – Sofia, Bulgaria – August 2005* (<http://www.europacat.org/>)
- [3] A. Tompos, J.L. Margitfalvi, E. Tfirst: Different catalyst library design strategies. Comparison of holographic research strategy and genetic algorithm. *EuropaCat-VII – Sofia, Bulgaria – August 2005* (<http://www.europacat.org/>)
- [4] J.L. Margitfalvi, A. Tompos and L. Végvári: Catalyst Library Design for Methane Oxidation. 5th World Congress on Oxidation Catalysis – Sapporo, Japan – September 2005 (<http://www.e-convention.org/5wcoc/>)
- [5] J.L. Margitfalvi, A. Tompos, S. Göbölös, E. Tálás and M. Hegedűs: Catalyst library design for fine chemistry applications. 21st ORCS Conference on the Catalysis of Organic Reactions – Orlando, USA – April 2006
- [6] J.L. Margitfalvi, A. Tompos, L. Végvári: Combinatorial heterogeneous catalysis. Visualization of experimental results in a multi-dimensional experimental space. 5th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology – Tokyo, Japan – July 2006 (<http://www.shokubai.org/TOCAT5/top.html>)
- [7] S.I. Woo, K.S. Oh, D.K. Kim, W.F. Maier, A. Tompos, J.L. Margitfalvi: Combinatorial research to heterogeneous catalysis: case study for primary, secondary screening and theoretical optimization upon HRS and ANNs. 5th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology – Tokyo, Japan – July 2006 (<http://www.shokubai.org/TOCAT5/top.html>)
- [8] J.L. Margitfalvi, A. Tompos: Combinatorial approach to design highly active and selective supported gold catalysts for PROX application. 4th International Workshop on Combinatorial Materials Science and Technology – San Juan, Puerto Rico – December 2006 (<http://www.nrel.gov/combiworkshop/>)
- [9] J.L. Margitfalvi, A. Tompos, M. Hegedűs: Combinatorial Approach to Design Highly Active and Selective Supported Gold Catalysts for PROX Application. *European Conference on Combinatorial Catalysis Research and High-throughput Technologies – Bari, Italy – April 2007* (<http://www.eurocombiat.org/>)
- [10] A. Tompos, J. Margitfalvi, L. Végvári, E. Tfirst: Combinatorial approach to design highly active and selective supported gold catalysts for PROX application. 20th North American Catalysis Society Meeting – Houston, USA – June 2007 (<http://www.20nam.org/>)
- [11] A. Tompos, J. Margitfalvi, M. Hegedűs, Á. Szegedi, J.L.G. Fierro, S. Rojas: Characterization of trimetallic Pt-Pd-Au/CeO₂ catalysts combinatorially designed for methane total oxidation. *EUROPACAT VIII – Turku, Finland – Aug 2007* (<http://www.europacat.org>)
- [12] A. Tompos, J.L. Margitfalvi, L. Végvári: High-Throughput and Combinatorial Methods Used for Hydrogen Technologies. Design of Catalysts for Production and Purification of Hydrogen. 2nd Hydrogen and Energy Symposium – Braunwald, Switzerland – Jan 2008
- [13] A. Tompos, J.L. Margitfalvi, L. Végvári: Visualization of multi-dimensional experimental spaces. Different case studies in combinatorial catalysis research. 235th ACS National Meeting & Exposition – New Orleans, LA, USA – April 2008 (<http://chemistry.org/meetings/neworleans2008>)
- [14] A. Tompos, J. Margitfalvi, M. Hegedűs, Á. Szegedi: Kinetic and spectroscopic characterization of supported multi-component gold catalysts combinatorially designed for PROX reaction. 14th International Congress on Catalysis – Seoul, South-Korea – July 2008 (<http://www.icc2008korea.com>)