

A METÁN KÉPZŐDÉSÉNEK VIZSGÁLATA  
A SZÉN-DIOXID HIDROGÉN REAKCIÓJÁBAN NÉHÁNY HORDOZOTT  
FÉMKATALIZÁTORON

D o k t o r i   é r t e k e z é s

I r t a t :

Erdőhelyi András

Készült

MTA Reakciókinetikai Kutató Csoportnál

Szeged, 1977.

## TARTALOMJEGYZÉK

	Oldal
I. BEVEZETÉS . . . . .	4
II. KISÉRLETI RÉSZ . . . . .	17
1. Mérési módszerek . . . . .	17
1.1. Áramlásos reaktor . . . . .	17
1.2. Impulzusreaktor . . . . .	18
1.3. Adszorpciós mérések . . . . .	19
2. A kísérletek során használt anyagok . . . . .	20
2.1. A katalizátorok előállítása . . . . .	20
2.2. A katalizátorok jellemzése . . . . .	21
2.3. A kísérletek során használt egyéb anyagok . . . . .	25
3. A használt számítási módszerek . . . . .	25
3.1. A diszperzitás meghatározása . . . . .	25
3.2. A "turnover number" kiszámítása . . . . .	26
III. MÉRÉSI EREDMÉNYEK . . . . .	28
1. A szén-dioxid hidrogén reakciójának vizsgálata 5 % Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> katalizátoron . . . . .	28
1.1. A reakció vizsgálata áramlásos reaktorban . . . . .	28



1.2. A reakció vizsgálata impulzusreaktorban	30
1./ Szén-dioxid hidrogén impulzusok tiszta felületű katalizátorra	30
2./ Szén- és hidrogénhiány	35
3./ A katalizátor és a szén-dioxid kölcsönhatásának vizsgálata	37
4./ Szén-dioxid hidrogén impulzusok különbözőképpen előkezelt katalizátorra	39
1.3. A szén-dioxid hidrogén adszorpciójának vizsgálata . . . . .	41
1./ Gázok adszorpciója tiszta felületű katalizátoron	41
2./ Szén-dioxid adszorpciója különbözőképpen előkezelt katalizátoron	43
3./ Hidrogén adszorpciója szén-dioxiddal preszorbeált felületen	46
1.4. Az eredmények értékelése . . . . .	46
2. A szén-dioxid hidrogén reakciójának vizsgálata 5 % Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> katalizátoron . . . . .	52
2.1. A reakció vizsgálata áramlásos reaktorban	52
2.2. A reakció vizsgálata impulzusreaktorban	55
1./ Szén-dioxid-hidrogén gázelegyet tartalmazó impulzusok tiszta felületű katalizátorra	55
2./ A katalizátor és a szén-dioxid kölcsönhatásának vizsgálata	58
3./ Szén-dioxid-hidrogén gázelegyet tartalmazó impulzusok különbözőképpen előkezelt katalizátorra	61
2.3. A szén-dioxid hidrogén adszorpciójának vizsgálata . . . . .	63
1./ Gázok adszorpciója tiszta felületű katalizátoron	63
2./ Szén-dioxid adszorpciója különbözőképpen előkezelt katalizátoron	65
2.4. Eredmények értékelése . . . . .	66

3.	A szén-dioxid hidrogén reakciójának vizsgálata	
	5 % Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> katalizátoron . . . . .	70
	3.1. A reakció vizsgálata áramlásos reaktorban	70
	3.2. A reakció vizsgálata impulzusreaktorban	72
	1./ Szén-dioxid-hidrogén gázelegyet tartalmazó impulzusok tiszta felületű katalizátorra	73
	2./ Szénhiány, hidrogénhiány	77
	3./ Szén-dioxid hidrogén impulzusok különbözőképpen kezelt katalizátorra	79
	3.3. Az eredmények értékelése . . . . .	80
4.	A szén-dioxid hidrogén reakciójának vizsgálata	
	5 % Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> katalizátoron áramlásos reaktorban	83
5.	A szén-dioxid hidrogén reakciójának vizsgálata	
	5 % Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> katalizátoron áramlásos reaktorban	86
IV.	AZ EREDMÉNYEK ÖSSZEFOGLALÓ ÉRTÉKELÉSE . . . . .	89
V.	ÖSSZEFOGLALÁS . . . . .	100
VI.	Irodalomjegyzék . . . . .	103



## B E V E Z E T É S

A szénhidrogének katalitikus szintézise szén-monoxid és hidrogén, illetve szén-dioxid és hidrogén elegyből sokat és elég régóta vizsgált reakció. Sabatier már 1902-ben állított elő metánt szén-monoxid hidrogén reakciójával Ni katalizátoron [1]. A későbbiekben az 1920-1930-as években vált igazán intenzívvé a reakciók kutatása, amikor a fő cél különböző összetételű szénhidrogénelegyek előállítása volt.

Az utóbbi időben ismét növekvő érdeklődéssel fordulnak a reakciók felé, mert a modern analitikai eszközök segítségével lehetőség nyílik a reakció mechanizmusának részletes felderítésére. Az elméleti érdekességen túl a reakció gyakorlati jelentősége napjainkban ismét egyre jobban növekszik.

Ismertetes, hogy világszerte a kőolaj és földgáz, mint energiahordozó és mint vegyipari alapanyag iránt az igény gyorsabban nő, mint ezek kitermelése.

A Department of the Interior közlése szerint [2] az Egyesült Államok energiaszükséglete 1985-re az 1972 évihez kb. kétszeresére és 2000-re közelítőleg háromszorosára növekszik, és az összes energiaszükséglet kb. 33 %-át fedezik földgázból /1972-es adat/. Az ilyen mértékű



fejlődés az egész világon várható és ismerve a meglévő készleteket, valószínű, hogy a jelenlegi kőolaj és földgáz "hiány" még csak fokozódik. E válság csökkentésének egyik módja a gazdaságosan már nem kitermelhető illetve a felhasználó helytől távol lévő szénkészletek elgázosítása, metánná alakítása. Ilyen formában már könnyebben szállítható és felhasználható, mint a szén. Az elgázosításnak a legismertebb és legegyszerűbb módja a jól ismert vizgáz reakció, mely során az izzó szénre vizgázt fuvatsak, szén-monoxid, szén-dioxid és hidrogén elegye keletkezik, melyet katalitikusan alakítanak át metánná. E módszer szerint már napjainkban is állítanak elő metánt, azonban jelenleg főleg a katalizátorok magas ára megdrágítja a szintetikus metánt.

Várható, hogy a szén elgázosításából származó metán jelentősége a földgáz árak rohamos emelkedésével növekedni fog, mert az utóbbiak ára egyre jobban megközelíti a szintetikus metán előállításának költségeit. A Federal Power Commission közlése szerint [3] az Egyesült Államokban a tervek szerint 1985-ben már közel 100 millió tonna szénből állítanak majd elő kb.  $3,5 \cdot 10^{10}$  m<sup>3</sup> metánt.

Egy másik sokkal kevésbé közismert, de a gyakorlati élet számára nagyon fontos területen is jelentős szerepet kap a metáná ciós reakció, ez a vizgáz reakcióból nyert hidrogén tisztítása. Számos ipari folyamatban használnak reakciópartnereként hidrogént, amikor annak esetleges szén-



dioxid, de főleg szén-monoxid tartalma gátolná a reakciót, vagy a katalizátort mérgezné. A szén - oxidok metánná alakításával ez a hatás kiküszöbölhető.

A szén-monoxid, illetve szén-dioxid és hidrogén között homogén fázisban a metánképződés irányába a következő reakciók játszódhatnak le:



Ezenkívül a következő reakció lépéseket is feltételezhetjük:



A reakciók (1-5) termodinamikai adatait az 1. táblázat tartalmazza [4].

A táblázatból látszik, hogy valamennyi reakció erősen exoterm. A felírt folyamatoknál a szabadenergia megváltozása és az egyensúlyi állandó értéke a hőmérséklet növekedésével csökken. Az adatokból kitűnik, hogy 600°C felett az 1 és a 3 reakcióban a metánképződés már termodinamikailag nem kedvezményezett.

1. táblázat

A szén-monoxid hidrogén, illetve a szén-dioxid hidrogén reakciók termodinamikai adatai:

	R e a k c i ó k				
	1	2	3	4	5
Reakció hő, kcal					
$\Delta H_{225^{\circ}\text{C}}$	-51,29	-60,81	-41,78	-9,52	-41,49
$\Delta H_{625^{\circ}\text{C}}$	-53,65	-62,20	-45,10	-8,55	-40,99
Szabad energia, kcal					
$\Delta F^{\circ}_{225^{\circ}\text{C}}$	-23,06	-27,95	-18,16	-4,89	-20,11
$\Delta F^{\circ}_{625^{\circ}\text{C}}$	+0,594	+ 1,08	+ 1,92	-1,50	- 3,10
Egyensúlyi állandó					
$\log K_{225^{\circ}\text{C}}$	10,08	12,22	7,94	2,14	8,79
$\log K_{625^{\circ}\text{C}}$	-0,144	0,261	-0,466	0,364	0,755

A különböző szén-dioxid-hidrogén gázelegy egyensúlyi termék összetételét a hőmérséklet függvényében az 1. ábrán mutatjuk be (1. ábra). [5]

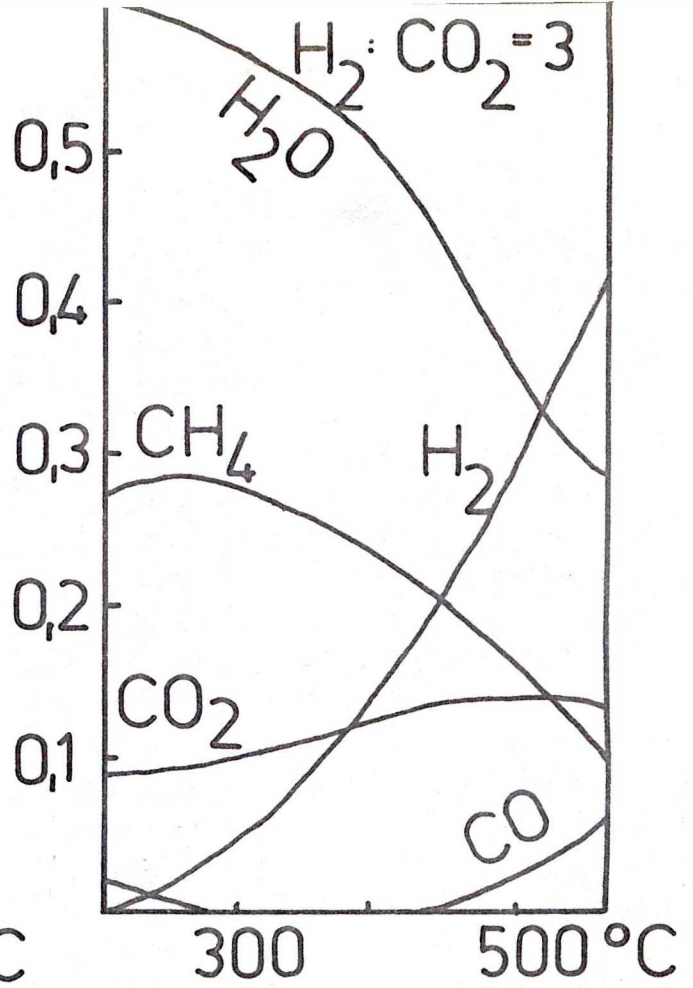
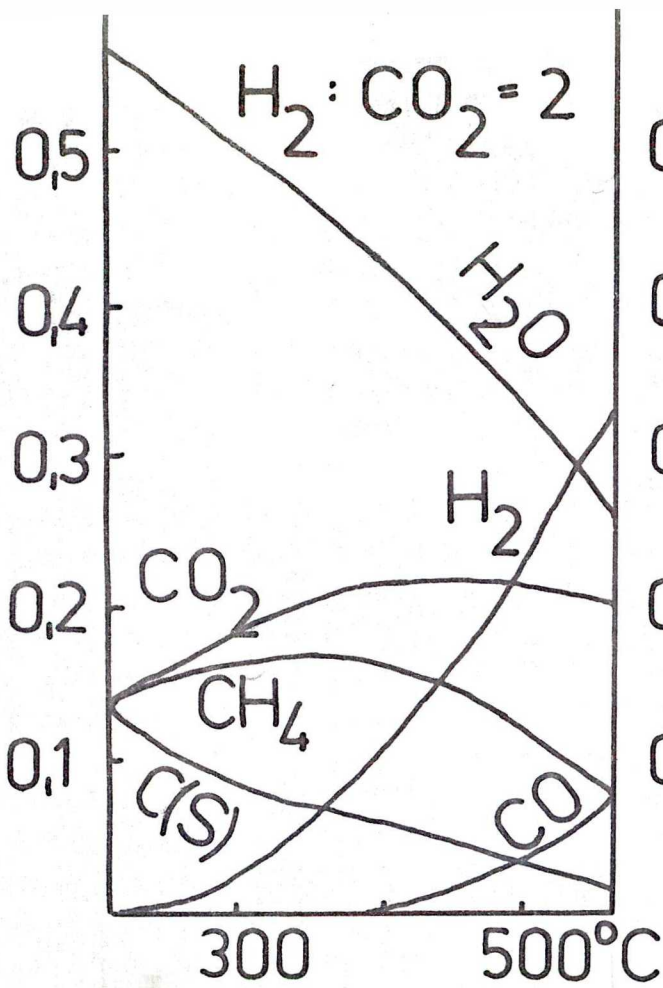
1. ábra

Egyensúlyi termék összetétel a hőmérséklet függvényében különböző hidrogén-szén-dioxid molarány-nál.

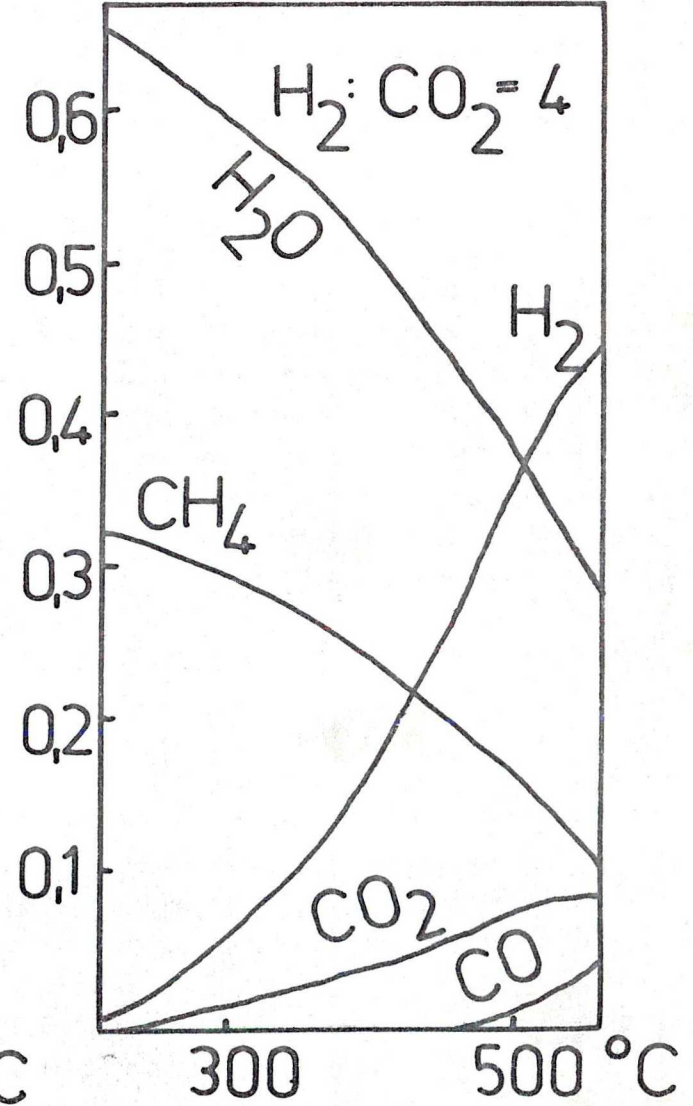
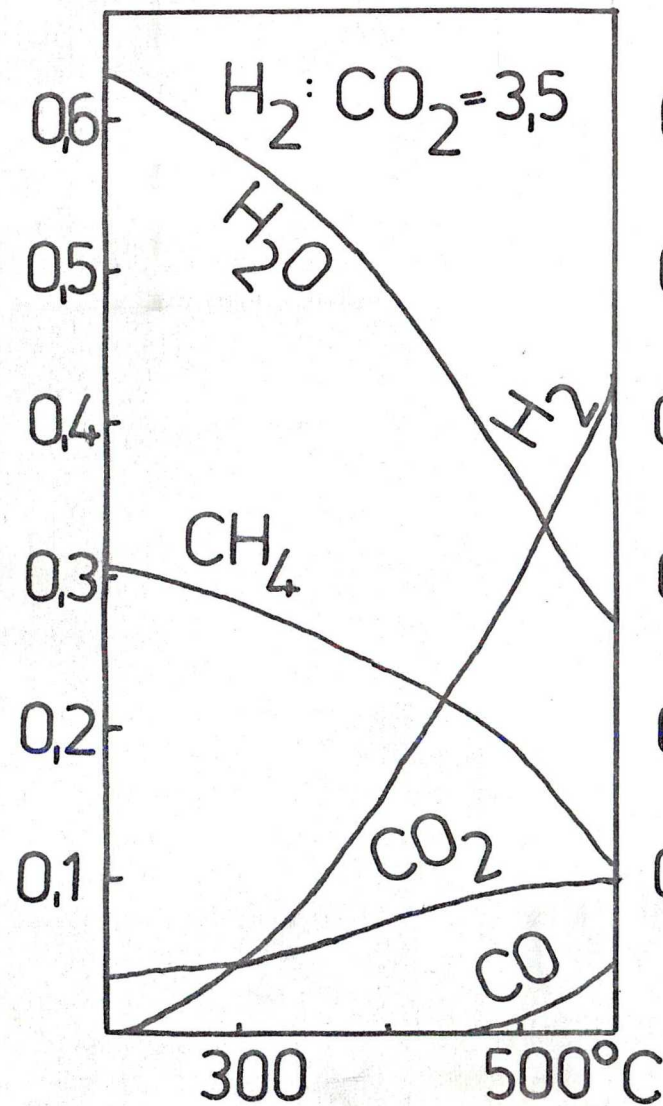
Érdekes megfigyelni, hogy a sztöchiometrikusnál kisebb hidrogén-szén-dioxid arányú elegynél szénképződés is megfigyelhető.



egyensúlyi móltört



egyensúlyi móltört



1. ábra

A 20-as évektől kezdődően nagyon sok munka jelent meg, mely a szén-monoxid hidrogén katalitikus reakciójával foglalkozott. Ezen munkák túlnyomó többsége azonban ipari szempontok figyelembevételével készült, azaz nagy konverzióknál, nagy nyomásokon. A mai eredményekkel való összehasonlításukat gátolja, hogy a használt hordozott fém-katalizátoroknál a fém diszperzitásának foka nem ismeretes, illetve a kor technikájával nem tudták meghatározni. A fém diszperzitása előtt a katalizátorok felületén lévő fématomoknak a katalizátor teljes fém mennyiségére vonatkoztatott százalékos arányát értjük. Az azonos minőségű, illetve mennyiségű fémet tartalmazó, de különbözőképpen előállított katalizátorok felületén éppen az előállítástól függően különböző mennyiségű fém található, és mivel a reakció feltételezhetően a felületi fématomokon játszódik le, a reakció sebességét egyértelműen csak a felületi fématomokra vonatkoztatva lehet megadni.

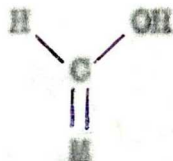
Számos alumínium-oxid hordozóra felvitt fémkatalizátort vizsgált meg Vannice a szén-monoxid hidrogén reakciójában [6]. A reakció során nagy szelektivitással metán képződött, csakély mennyiségű etán, propán mellett.  $Ru > Fe > Ni > Co > Rh > Pt > Pt > Ir$  sorban esőképpen a metánképződés sebessége, egy felületi fématomra számolva. Ugyanezenek a katalizátorokon megvizsgálták Fischer és társai [7], a metán képződését szén-monoxid-hidrogén gázelegyből, de az általuk kapott aktivitási sor eltér az előbb említettől,



Ru > Ir > Rh > Ni > Co > Pt > Fe > Pd, ami az Ir nagymértékű és a Fe kis diszperziójával magyarázható. Megállapították, hogy a hordozott fémkatalizátor felülete a szén-monoxid hidrogén reakció során borítva van erősen kötődött szén-monoxid-dal, és a hidrogén a még szabad fém-helyekre kötődik [8,9]. Ezt bizonyítja az is, hogy lineáris összefüggést találtak a szén-monoxid adszorpció hője és a metánképződés sebessége között [10].

Vlaszenko [11] és Van Hervijnen [12] kimutatta, hogy a reakció termékei, a metán és a víz, nem befolyásolják a szén-monoxid hidrogén reakció sebességét.

Számos munka irányult arra, hogy meghatározzák a felületi komplex szerkezetét. Több szerző a következő felületi komplex képződését tételezi fel [13,14,15]

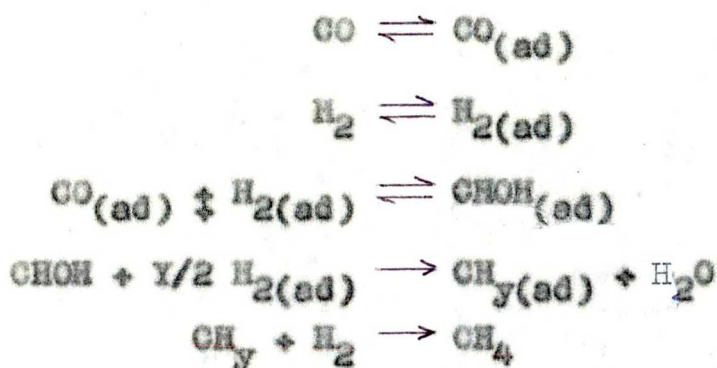


Az első közvetlen bizonyítékot ezen adszorpció komplex létezésére Kölbél és munkatársai kapták hordozott vas katalizátoron kalorimetrikus [16], kinetikai [17] és deszorpció [18] méréseikből. Kimutatták [18], hogy a szén-monoxid és a hidrogén együttes adszorpciója során több anyag kötődik meg, mint amikor a gázokat külön-külön adszorbeáltatták. A deszorpció alatt csak CO és H<sub>2</sub> távozott el a felületről, de bármilyen összetételű gázkeletet adszorbeáltak, a deszorpció során minden esetben a CO és a H<sub>2</sub> 1:2 arányban deszorbeálódott.

Infravörös spektroszkópia segítségével Blyholder és munkatársai hozozott Ni katalizátor felületén C-OH kötést tudtak kimutatni [19], míg hozozott vas katalizátoron az  $\text{H}_2$  M-C-OH komplex létezését próbálták bizonyítani [20]. McKee eredményei [21] szerint a szén-monoxid hidrogén reakcióban víz csak a metánnal egyidejűleg képződik, ami egy, a fentiekhez hasonló képződés létezését tételezi fel.

A szén-monoxid hidrogén reakció mechanizmusára számos szerző különböző reakciósémát írt le [10, 12, 15, 22, 23]. A sebességneghatározó lépésnek Van Hervejnen és munkatársai [12] az adszorbeált hidrogén és a felületi CO komplex reakcióját tételezik fel, Vlaszenkó és társai pedig a felületi komplex képződését [11].

Vannico [10] a következő mechanizmust javasolja a szén-monoxid hidrogén reakciójában



Egyes szerzők véleménye szerint a szén-monoxid hidrogén reakciója metán irányába felületi karbidképződésen keresztül játszódik le. Kimutatták, hogy Ni felületén a szén-monoxid egyrészt disszociál [24] másrészt diszproporcionálódik [25]





Wise és munkatársai impulzus-technikával vizsgálták a CO és a hordozott Ni katalizátor kölcsönhatását 280°C-on [26]. Megállapították, hogy CO impulzusokat edve a katalizátorra, az a fenti egyenlet szerint diszproporcionálódik. A felületen maradt szénből hidrogén impulzusok hatására metán képződik. Magasabb hőmérsékleten, 450°C-on elvégezve a fenti kísérleteket, hidrogén impulzus hatására nem keletkezett metán. Megállapították, hogy az alacsony hőmérsékleten levő szén karbid kötésekkel kapcsolódik a felületi fématomokhoz, míg magasabb hőmérsékleten (450°C) grafit van a katalizátoron.

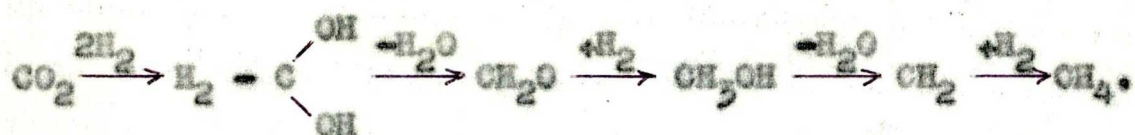
A szén-dioxid hidrogénezését és a reakciómechanizmusát az eddigiek során lényegesen kevesebbet tanulmányozták, mint a szén-monoxid hidrogénezését. A hordozóra felvitt fémkatalizátorok a CO hidrogénezésében tapasztaltakhoz hasonlóan a CO<sub>2</sub> hidrogénezésében is aktívnak bizonyultak.

A  $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  reakció mechanizmusára több alapvetően különböző elképzelés alakult ki. Behr feltételezi, [27] hogy a szén-dioxid hidrogénezése szén-monoxidon keresztül játszódik le. A hordozott Ru [28] katalizátoron végzett vizsgálatai megerősítik ezt az elképzelést. Russel és munkatársai [29] szintén e mechanizmus alapján magyarázzák a hordozott Fe katalizátoron kapott eredményeiket. A szén-dioxid hidrogén reakcióban azonban jóval nagyobb szelektivitással képződik metán [30] [31] és a reakció alacsonyabb hőmérsékleten megy végbe, azonos sebességgel, mint a CO

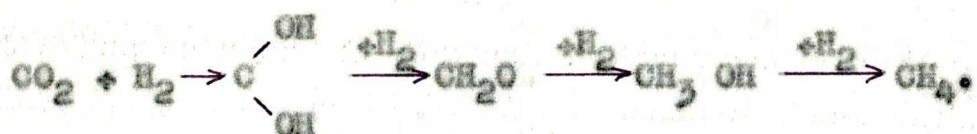


hidrogénezése. Ezek az eredmények Bahr elképzelésével nem értelmezhetők. Ni. és Co katalizátorok jelenlétében [30,31] a CO<sub>2</sub> hidrogén reakcióban csak metán képződött, magasabb szénhidrogént nem tudtak kimutatni. Amikor az előbbi katalizátorokhoz alkáli fémet (K) adtak, jelentős mennyiségű cseppfolyós szénhidrogén is keletkezett [30]. Vas-kobalt és réz-kobalt katalizátorokon ugyancsak képződött magasabb szénatomszámú szénhidrogén a szén-dioxid hidrogén reakcióban [32].

A szén-dioxid hidrogénezésére más mechanizmust javasol Medafor<sup>d</sup> [33]. Feltételezése szerint a felületen CO<sub>x</sub>-H<sub>y</sub> összetételű átmeneti komplex képződik:



Est a mechanizmust Fichler a következőkben módosította [34]:



Mindhárom mechanizmus lényeges és alapvető feltételezése, hogy a reakció kezdeti szakaszában jelentős szerepet játszik a CO<sub>2</sub> adszorpciója. Est az elképzelést több szerző eredménye is megerősíti [27, 31, 35, 36].

A vizsgálatok során kimutatták [35], hogy a reagensek különböző parciális nyomásánál, ha az össznyomás 0,1-1 atm



között változott, 180-300°C hőmérséklet tartományban Ni/kieselgubur katalizátoron a reakciósebesség (W) Langmuir típusú egyenlet szerint változik az órasznyomás (P) függvényében:

$$W = \frac{a \cdot P}{1 + bP}$$

ahol a és b állandók.

Más szerzők [36] áramló rendszerben vizsgálták a reakció kinetikáját 260-400°C között Ni/SiO<sub>2</sub> katalizátoron, sztöchiometrikus, vagy szén-dioxid felesleget tartalmazó gázeleggyel. Arra a következtetésre jutottak, hogy a folyamat sebességhatározó lépése egy adszorbeált szén-dioxid molekula és két vagy négy disszociált hidrogén molekula közötti kölcsönhatás a felületen. Az előbbieknél említett munkától eltérően, ahol is szén-dioxid feleslegben végezték a méréseket, Sols [37] nagyon kis szén-dioxid koncentráció mellett vizsgálta a reakciót 160-180°C között Ni/CrO<sub>3</sub> katalizátoron. Az általa megállapított empirikus sebességi egyenlet

$$W = k \cdot C_{CO_2}^{0,5}$$

alapján a szén-dioxid elsődleges adszorpciójára következtetett. A fent említett munkák alapján alakult ki az elképzelés, hogy a szén-dioxid hidrogénezése teljes mértékben az adszorbeált fázisban zajlik le.

Számos kutató kimutatta, hogy a szén-dioxid erősen kötődik a hordozott fémkatalizátorok felületéhez [38-40],



de a szén-dioxid viselkedését hidrogén jelenlétében a legutóbbi időkhöz csak kevesen vizsgálták.

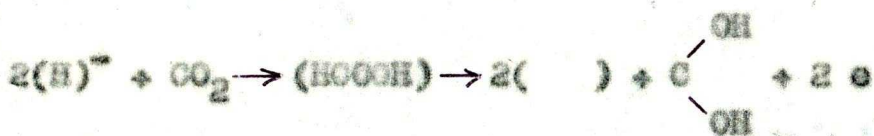
A viszonylag kevés kísérleti adatból adódik, hogy hasonló kísérleti eredményeket másképpen értelmezzék a kutatók. A korábban említett [6, 35] szerzőkhöz hasonló eredményeket kapott Than és Taylor [41], azonban ők a szén-dioxid hidrogén reakció mechanizmusát a szén-dioxidnak a kontakt felületén való adszorpciója nélkül írják le. Feltételezik, hogy a felületen már megkötött hidrogénatomon, mint aktív centrumon kötődik meg a gáztérből támadó szén-dioxid.

Vlaszenkó és Juzefovics részletesen vizsgálták a metánképződést szén-dioxid hidrogén gázelegyből Ni katalizátoron különböző módszerek segítségével [15, 42-45]. Méréseik során azt találták, hogy hordozott Ni katalizátoron [42] sem a  $\text{CO}_2$ , sem a termékek adszorpciója nem jelentős, és nem fejtenek ki inhibitor hatást a metán képződésére. A reakció kinetikáját folyamatos cirkulációs reaktorban vizsgálták Ni katalizátoron [44] és egyidejűleg lehetőség volt a katalizátor sulyváltozásának mérésére is [45]. A sebességi egyenletet egy a  $\text{CO}_2$ -ra elsőrendű, a hidrogénre nulladrendű egyenlettel írták le. Sulyváltozást a reakció körülményei között sem tapasztaltak. Kimutatták, hogy a  $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2$  elegyben a kilépési munka változása azonos a tiszta hidrogénatmoszférában létrejött változással [43]. Nézetük szerint ez arra mutat, hogy a szén-dioxid adszorpciója és a képződött komplex befolyása a felület elektromos sajátságaira elenyésző a hidrogén hatása mellett. Méréseikkel bizonyítják [15],



hogy a felületen atomosan adszorbeálódott hidrogén reagál a gáztérből jövő szén-dioxid molekulával. Feltételezik, hogy a szén-dioxid hidrogén reakcióban a kezdeti felületi komplex a formaldehid enol formája és ennek továbbalakulása analóg a szén-monoxid hidrogénezése során lejátszódó lépésekkel. Véleményük szerint azonban a két folyamat között az az alapvető különbség, hogy a szén-dioxid redukciója során ezek a lépések nem a katalizátor felületén, mint a szén-monoxid redukciója során, hanem a gáztérben játszódnak le.

Az általuk leírt mechanizmus a következő [15]:



( ) a katalizátor felületén üres, aktív helyet jelent.

A mechanizmus azonban nem ad magyarázatot arra, hogy egyes katalizátorokon a reakcióban szén-monoxid képződik. Az átmeneti komplex és a hidrogén gázfázisú reakciójára bizonyítékot csak a legutóbbi időkben találtak [46].  $H_2$ ,  $D_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  hőmérséklet programozott deszorpcióját vizsgálták  $Ni/Al_2O_3$  katalizátor felületéről. Detektorként tömegspektrométert használtak.

A szén-dioxid hidrogén együttes adszorpciója után a deszorpció termékei között  $H_2$ ,  $C(OH)_2$ -t,  $H$ ,  $C(OH)_2$ -t,  $C(OH)_2$ -t,  $H$ ,  $CO$ -t,  $CH_4$ -t és  $HCOH$ -t sikerült kimutatniuk. Ez az eredmény egyértelműen a Vlaszenkó és munkatársai által feltételezett gázfázisú reakciólépéseket bizonyítja.

A szén-dioxid hidrogén és a szén-monoxid hidrogén reakciója természetesen nemcsak metánt, hanem magasabb szénhidrogén homológokat, alkoholokat, aldehideket is eredményezhet. Hordozott fémkatalizátorokon atmoszféra nyomáson főleg metán, nagyobb nyomásokon (20-100 atm) magasabb szénhidrogének, míg oxid katalizátorokon főleg metanol képződik.

Célunk a metánképződés vizsgálata volt szén-dioxid-hidrogén gázelegyből, ezért hordozott fémkatalizátorokon vizsgáltuk a reakciót. Feladatunk volt, néhány katalizátoron végzett vizsgálat alapján a reakció feltételelezhető mechanizmusának megállapítása, mely a későbbiekben módot nyújthat a metánképződésben aktív és szelektív, de viszonylag olcsó katalizátor kialakítására.



## II. KISÉRLETI RÉSZ

### 1. Mérési módszerek

#### 1.1. Áramlásos reaktor

A kinetikai méréseket áramlásos reaktorban végeztük. 1 gr katalizátort használtunk tablettatöredék formájában. A reaktorból 110°C-ra fűtött üvegcsővön keresztül jutottak a termékek a hasonló hőmérsékleten tartott 3 ml-es fém mintavevő csapba. A reaktorba be- és kilépő gázelegyet Chrom-4 típusu gázkromatográfval 3 m hosszú Porapak Q-S-el töltött kolonnán analizáltuk. A szén-dioxid, szén-monoxid, metán meghatározását hővezetőképességi detektorral végeztük, hidrogén vivőgázban. A metán, etilén, propilén, metanol, formaldehid kimutatása és meghatározása külön kísérletben, lángionizációs detektor segítségével történt, nagy tisztaságú nitrogén vivőgázban. A kromatogramokat caucs-magasság alapján kalibrációs görbe segítségével értékeltük.

A reakció részletes tanulmányozása előtt minden esetben először a katalizátor aktivitásállandóságát vizsgáltuk, a későbbiek során előforduló legmagasabb hőmérsékleten. Minden egyéb mérést a már állandó aktivitásig használt katalizátoron végeztünk. A katalizátor aktivitását rendszeresen ellenőriztük. A mérések során a CO<sub>2</sub> konverziója általában

5 %, vagy annál kisebb volt. A térszebességet  $3000 \text{ óra}^{-1}$ -  
 $6000 \text{ óra}^{-1}$  között változtattuk. A fent említett kísérleti  
paraméterek megválasztásával elértük, hogy a reaktorunk  
differenciális reaktorként működjék. Így a keletkezett ter-  
mékek mennyiségével közvetlenül, mint kezdeti sebességgel  
számolhatunk [47].

### 1.2. Impulzusreaktor

A reaktor felépítését és a gázkromatográfhoz való csat-  
lakoztatást a 2. ábrán mutatjuk be.

#### 2. ábra

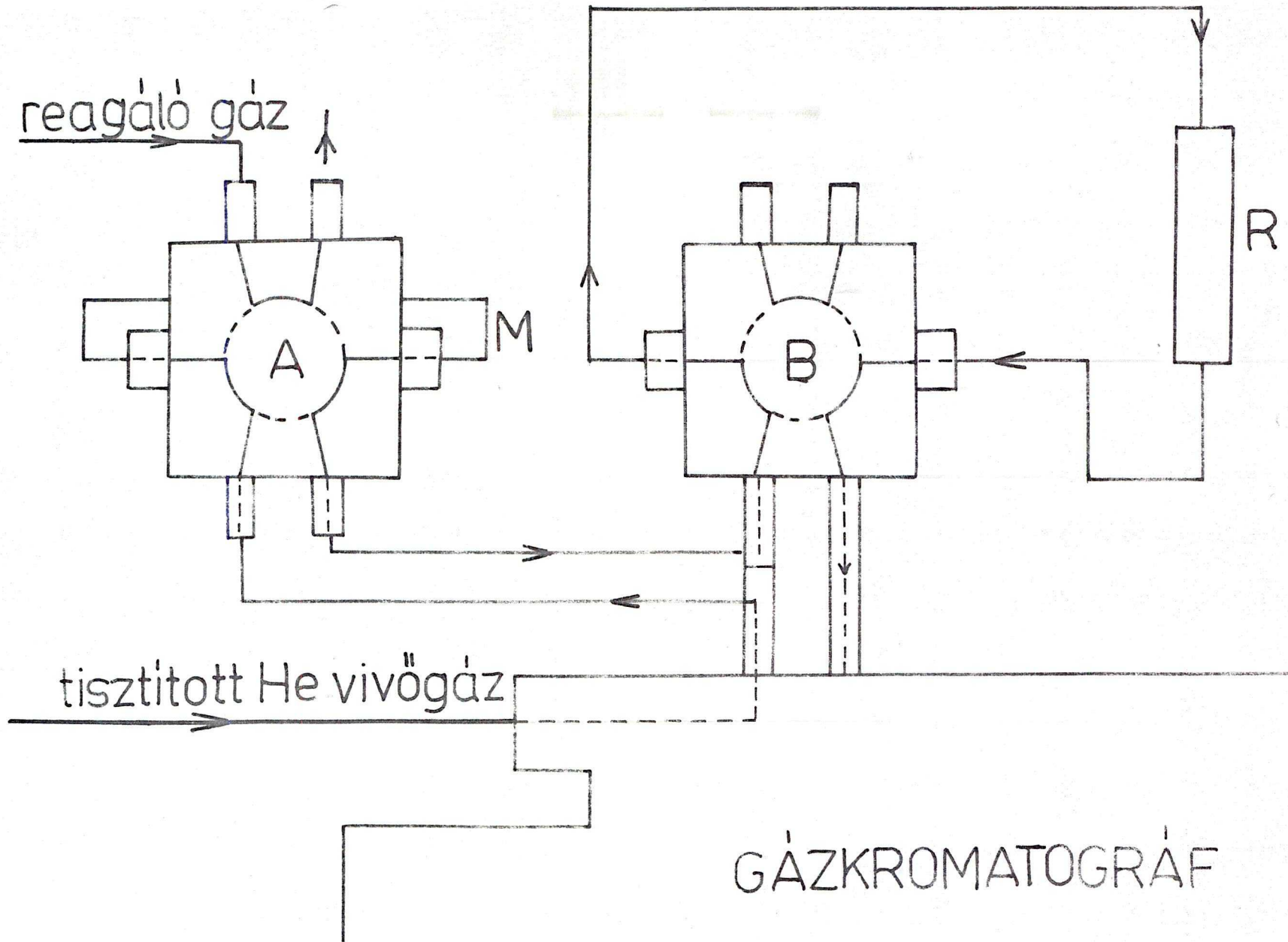
##### Az impulzusreaktor felépítése.

Az impulzusreaktor, mint az ábráról is látszik, szer-  
vesen összekapcsolódik a gázkromatográf vivőgáz rendszerével.  
A mérések során az A csap és a gázkromatográf vivőgázának  
segítségével ismert mennyiségű és összetételű gázt lehet a  
reaktorba, azaz a katalizátorra juttatni, és innen a minta  
közvetlenül a gázkromatográf kolonnájába kerül. A B csap se-  
gítségével tudjuk a katalizátor előkezelését megvalósítani  
és a reaktor kikerülésével a gázkromatográfba mintát jut-  
tatni.

Esetünkben az A és B csap Carlo Erba típusu gázmintave-  
vő csap volt. Egy impulzus térfogata általában  $1/8 \text{ ml}$  azaz  
 $5,2 \mu\text{mól}$ , de egyes esetekben  $3 \text{ ml}$  azaz  $125 \mu\text{mól}$  volt. A re-  
aktor  $5 \text{ mm}$  átmérőjű és  $70 \text{ mm}$  hosszú üvegcső, amely teflon  
tömítőgyűrű és egy közdarab segítségével csatlakozott az  
acél vezetékhez.



2. ábra



GÁZKROMATOGRÁF

A reaktorba 0,3 gr katalizátort használtunk tablettatöredék formájában. A reaktort 3 mm-es üveggolyókkal töltöttük ki, ily módon próbáltuk a holt térfogatot csökkenteni. A rendszerben vívgázként oxigénmentesítő oszloppal tisztított héliumot használtunk, melynek sebessége 40 ml/perc volt. A területeket Chrom-4 típusú gáskromatográffal, hővezetőképességi detektorral analizáltuk.

A hidrogén meghatározását egy, az előzőekben leírtakhoz hasonló impulzusreaktorban, nitrogén vívgáz segítségével HF-5750 típusú gáskromatográffal, hővezetőképességi detektorral végeztük, és ez esetben, ezzel párhuzamosan lehetőség volt a metán meghatározására lángionizációs detektorral.

A katalizátort minden egyes mérés előtt a következőképpen kezeltük elő:

400°C-on félóráig oxigén, majd félóráig hidrogénáramban tartottuk. Ezután 400°C-on félóráig a gáskromatográf hélium, illetve nitrogén vívgázával öblítettük, majd vívgáz áramban hűtöttük a mintát a reakció hőmérsékletére. Az így előkészített mintát tiszta katalizátornak nevezzük.

### 1.3. Adszorpció mérések

Az adszorpció méréseket hagyományos vákuumkészülékhez kapcsolt Sartorius vákuummikromérlegben végeztük. 0,18 gr katalizátort használtunk. A hordozott fémkatalizátoron a fém diszperzitását is adszorpció mérésekkel határoztuk meg. Az adszorbeálódott gásterfogatot egy hagyományos BAF készülék



segítségével  $25^{\circ}\text{C}$ -on mértük. Adsorbensként 1-4 gr katalizátort használtunk a fém diszperzitásától függően.

Mindkét adszorpciós vizsgálatnál a katalizátorokat minden esetben a következőképpen kezeltük elő:

$400^{\circ}\text{C}$ -on 30 percig szivattuk, majd  $400^{\circ}\text{C}$ -on 50 torr  $\text{O}_2$ -nel 30 percig oxidáltuk. Ezután 15 percig szivattuk, majd  $400^{\circ}\text{C}$ -on 30 percig hidrogénnel redukáltuk a katalizátort. Végül  $400^{\circ}\text{C}$ -on 30-40 percig szivattuk, majd szivattás közben hűtöttük a katalizátort az adszorpció hőmérsékletére. A későbbiekben, ha az adszorpciós méréseknél tiszta felületről beszélünk, az előbb említett módon előkezelt katalizátort értjük alatta. A hidrogénnel, szén-dioxiddal, illetve oxigénnel preadszorbeált felületet úgy alakítottuk ki, hogy hidrogént, szén-dioxidot, illetve oxigént adszorbeáltattunk 30 percig, majd 1 percig szivattuk, így eltávolítottuk a felületen fizikailag kötődött és a gástérben lévő gázokat.

## 2. A kísérletek során használt anyagok

### 2.1. A katalizátorok előállítása

5 % Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$

Számított mennyiségű hidrogén-[hexakloro-pletinát (IV)] vizes oldatával számított mennyiségű  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ot /Degussa P 110 Cl/ impregnáltunk. A víz eltávolítása végett  $120^{\circ}\text{C}$ -on 12 óráig szárítottuk, majd az így nyert katalizátor-port tablettáztuk, és végül  $400^{\circ}\text{C}$ -on 50 ml/perc  $\text{H}_2$  áramban redukáltuk 1 óráig.

5 % Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

RuCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O enyhén savas oldatával számított mennyiségű Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ot /Degussa RV 3288/ impregnáltunk. A por alakú katalizátor előállítására végeztünk 120°C-on 24 óráig szárítottuk, majd tablettáztuk. A tablettatöredéket a reaktorban 400°C-on 1 óráig 50 ml/perc H<sub>2</sub> áramban redukáltuk.

5 % Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

A Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> oldattal impregnált számított mennyiségű Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ot /Degussa RV 831/ egy éjszakán át 120°C-on szárítottuk, majd 300°C-on 5 órán át izzítottuk. A por alakú katalizátort ezután tablettáztuk, és a reaktorban 400°C-on 1 óráig 50 ml/perc H<sub>2</sub> áramban redukáltuk.

5 % Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Számított mennyiségű Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ot /Degussa RV 831/ impregnáltunk Co(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> oldattal. 120°C-on 12 órán át szárítottuk, majd 300°C-on 5 óráig égettük. A katalizátort ezután tablettáztuk, és a tablettatöredéket 400°C-on 50 ml/perc H<sub>2</sub> áramban redukáltuk.

5 % Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Számított mennyiségű Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ot /Degussa RV 831/ Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> oldatával impregnáltunk, majd 120°C-on 12 órát szárítottuk. Ezután a katalizátor-porot 300°C-on 5 órát izzítottuk. Tablettázás után a tablettatöredéket a reaktorban 400°C-on 50 ml/perc H<sub>2</sub> áramban redukáltuk.



## 2.2. A katalizátorok jellemzése

Különböző szerzők eredményeinek és különböző katalizátorok aktivitásának összehasonlítása végett szükséges ismerünk a katalizátor felületén lévő fém mennyiségét, azaz a hordozott fém diszperzitásának fokát,

A diszperzitás fokát hidrogén, oxigén adszorpció és hidrogénes titrálás alapján határoztuk meg.

Az adszorpciók formák összetételével, azaz a felületen megkötődő hidrogén, oxigén és a felületi fématomok viszonyával már sokat foglalkoztak, hiszen ennek pontos ismerete előfeltétel a diszperzitásfok meghatározásához.

A legtöbbet a hordozott Pt diszperzitásfokának meghatározását vizsgálták [48], de az általunk használt összes katalizátorról találtunk ilyen irányú utalást. A hordozott Ni [49,50], Co [50] katalizátoroknál csak azt a megállapítást tessük, hogy szobahőmérsékleten a hidrogén atomosan adszorbeálódik és a hidrogénatom-fématom aránya 1.

A hordozott Pt, Ru katalizátoroknál a hordozott fém és az adszorbeálódó gázok (hidrogén, oxigén), reakcióinak egyenleteit is megadják [48].



Hasonló egyenleteket írunk le Ru katalizátor esetében is [51,52].

A hordozott Fe katalizátorok diszperzításhoz való meg-  
határozására a hidrogén, oxigén, szén-monoxid adszorpciója  
egyszerűen alkalmas [53]. Eredményeinket táblázatban foglal-  
tuk össze ( 2. táblázat).

2. táblázat

Új katalizátor

	Adszorbeált gáz $\mu\text{mol}$		
	$\text{H}_2$ adsz.	$\text{O}_2$ adsz.	D %
5 % Co/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	2,02	1,46	0,51
5 % Ru/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	10,70	10,96	4,06
5 % Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	46,56	36,61	17,35
5 % Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	14,27	14,63	5,73
5 % Fe/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	6,27	-	2,69

Használt katalizátor

	Adszorbeált gáz $\mu\text{mol}$		
	$\text{H}_2$ adsz.	$\text{O}_2$ adsz.	D %
5 % Co/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	0,33	0,34	0,14
5 % Ru/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	8,26	9,7	3,63
5 % Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	20,29	20,21	16,16
5 % Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	4,76	-	1,99
5 % Fe/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	3,23	-	0,75

Az adszorbeált anyagmennyiség 1 gr katalizátorra vonat-  
koztatva.



A diszperzításfokon túl a hordozott fémkatalizátorokra jellemző adat a fémfelület nagysága ( $F$ ) és az átlagos részecskeméret ( $l$ ). A fémfelület kiszámításához a diszperzításfokon kívül ismerni kell egy fémetem átlagos helyigényét. Ennek ismeretében kiszámíthatjuk az 1 gr katalizátoron a fém felületét ( $F$ ), illetve 1 gr fémet tartalmazó katalizátoron a fémfelület nagyságát ( $s$ ). Ez utóbbi az átlagos részecskeméret ( $l$ ) kiszámításához szükséges [53].

$$l = \frac{F}{s \cdot \rho}$$

$\rho$  a fém sűrűsége  $\text{gr}/\text{cm}^3$ -ben,  $s$  az 1 gr fémet tartalmazó katalizátor fémfelülete  $\text{m}^2$ -ben. A különböző katalizátorok esetében kapott értékeket táblázatosan közöljük (3. táblázat).

3. táblázat

	D %	A fémetem helyigénye $\text{cm}^2/\text{gr}$	Fémfelület $\text{m}^2/\text{gr}$ katal.	Fémfelület $\text{m}^2/\text{gr}$ fém	Részecskeméret $\mu$
5 % Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	5,73	6,5	1,09	37,9	148
5 % Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	17,35	8,4	2,24	44,79	52,0
5 % Ru/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	4,06	8,17	1,0	19,53	209,8
5 % Co/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	0,91	6,5	0,09	3,12	1841
5 % Fe/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	2,69				

### 2.3. A kísérletek során használt egyéb anyagok

A szén-dioxidot széneavhóból desztillálás útján nyertük. Egyes mérésekhez  $\text{CaCO}_3$ -ból állítottuk elő a  $\text{CO}_2$ -t HCl segítségével Kipp-féle készülékben. A keletkező gázt savmentesítettük, szárítottuk, majd cseppfolyós levegővel kifüggyasztottuk.

A hidrogén a kereskedelmi forgalomban szokásos tisztasága volt, amelyet cseppfolyós levegővel hűtött 5A molekulaszűrővel tisztítottunk.

A gáskromatográf vivőgázaként alkalmazott hidrogént, nitrogént, illetve héliumot a kereskedelem által szállított formában használtuk fel. A héliumot oxigénmentesítő oszlop-pal tisztítottuk.

## 3. A használt számítási módszerek

### 3.1. Diszperzitásfok meghatározása

A katalizátorokon a hordozott fém diszperzitásának fokát a hidrogén és oxigén adszorpciója segítségével az adszorbeálódott gáztérfogat alapján határoztuk meg.

A felületen megkötődött gázok térfogatát hagyományos BET készülékkel mértük  $25^\circ\text{C}$ -on. Az adszorbeált gáz mennyiségét a következő képlet alapján számoltuk ki:

$$K_n = K_{n-1} + \frac{1}{R \cdot 760} \left( \frac{P'_n V'_n - P_n V_n}{T_B} + \frac{(P_{n-1} - P_n) \cdot \circ}{T_A} \right)$$

ahol  $K_n$  az  $n$ -1 lépésben adszorbeálódott gáz,  $K_{n-1}$  az  $n-1$



lépésig adszorbeálódott gáz (mol),  $R$  (1 atm/<sup>o</sup> mól) egyte-  
nes gázállandó,  $p^*_0$  az előtérfogóban lévő gáz nyomása,  
 $p_0$  az egyensúlyi nyomás (Torr),  $V^*_0$ ,  $V_0$  a higanyoszlop-  
gal módosított előtérfogó térfogata,  $V$  az adszorbenst tar-  
talmezó edény térfogata (ml),  $T_B$  az előtérfogó,  $T_A$  az ad-  
szorpció hőmérséklete (<sup>o</sup>K).

A különböző nyomásokon adszorbeálódott gázmennyisé-  
geket az egyensúlyi nyomás függvényében ábrázoljuk és a  
kapott egyenes tengelymetszete adja meg a monomolekuláris  
borítottságot [52].

### 3.2. A "turnover number" kiszámítása

A hordozott fémkatalizátorokon kapott sebességi érté-  
keket egységnyi felületi fématomra kell vonatkoztatni, csak  
ilyen módon lehet a különböző eredményeket egyértelműen  
összehasonlítani. Az egységnyi fématomra vonatkoztatott se-  
bességet nevezzük "turnover number"-nek ( $N$ ).

$$N = \frac{\text{képződött molekulák száma}}{\text{felületi fématomok száma} \times 100}$$

Az általunk használt áramlási rendszerben az  $N$  értékét a  
következő képlettel számoltuk ki:

$$N = \frac{b/c}{\frac{F \cdot D}{100} \cdot \frac{60}{V}}$$

Amely egyenletben a  $v$  (ml/perc) a reagáló gázkeverék áramlási  
sebessége a katalizátoron át,  $b$  ( $\mu$ mol) a képződött metán  
mennyisége,  $c$  (ml) a gázkromatográf mintavevő csapjának

térfogata,  $g$  (umól) a bemért katalizátorban a fém mennyisége,  $D$  (%) a katalizátor diszperzitása.

A katalizátoron 1 sec alatt  $v/60$  ml gáz áramlik át, 1 ml mintában  $b/c$  anyagmennyiség van. Ez az említett  $b/c$  anyagmennyiséget tartalmazó 1 ml  $60/v$  másodpercig tartózkodik a katalizátoron.



### III. MÉRÉSI EREDMÉNYEK

#### 1. A szén-dioxid hidrogén reakciójának vizsgálata

##### 5 % Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátoron

##### 1.1. A reakció vizsgálata áramlásos reaktorban

A szén-dioxid hidrogén reakciójában 5% Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátoron szén-monoxidot, metánt, etilént, metanolt tudtunk kimutatni. A katalizátor aktivitása gyakorlatilag nem változott az idő előrehaladtával 300°C-on. A metánképződés sebessége, a turnover number 275°C-on 194·10<sup>-3</sup> molekula/felületi fématom·sec volt.

##### a./ A reakció hőmérsékletfüggése

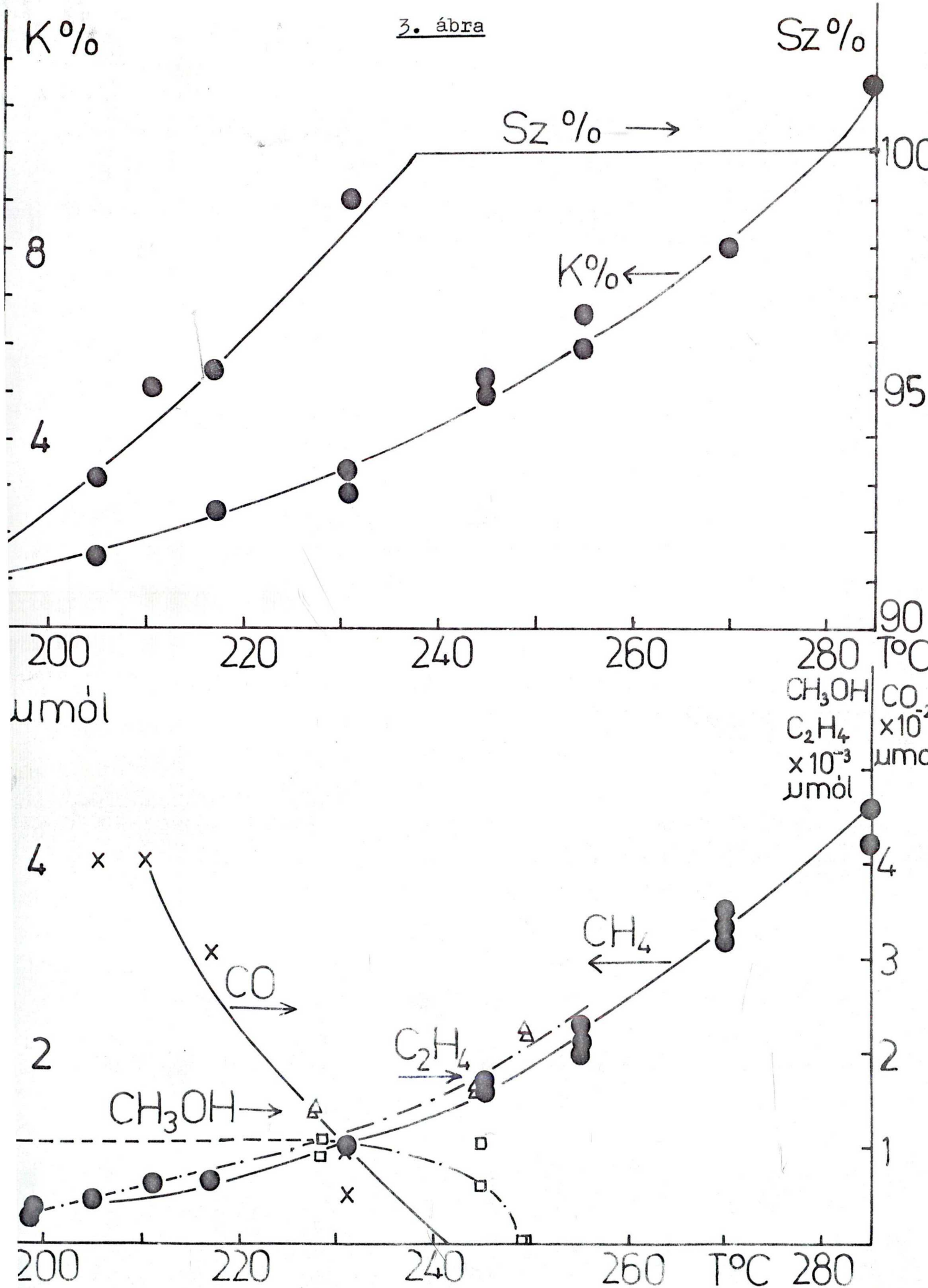
A reakció hőmérsékletfüggését sztöchiometrikus összetételű gázeleggyel 195-295°C intervallumban vizsgáltuk.

(3. ábra)

#### 3. ábra

Sztöchiometrikus összetételű szén-dioxid-hidrogén gázelegy reakciójának hőmérsékletfüggése 5 % Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátoron.

A vizsgált hőmérséklettartományban a szén-dioxid konverziója 1-10 % között változott. A hőmérséklet növekedésével a keletkezett metán és etilén mennyisége növekszik, a szén-monoxid és metanol mennyisége csökken. 250°C felett





sem szén-monoxidot, sem metánt nem tudunk kimutatni. A metánra vonatkoztatott szelektivitás folyamatosan nő a hőmérséklet növekedésével, 240-250°C között eléri a közel 100 %-ot.

A metánképződés aktiválási energiáját az Arrhenius diagram segítségével határoztuk meg, az egységnyi felületi fématomra vonatkoztatott reakciósebességet, a turnover number-t (N) ábrásoltuk a reciprok hőmérséklet függvényében (4. ábra).

#### 4. ábra

A metánképződés sebessége egy felületi fématomra vonatkoztatva (turnover number) a hőmérséklet függvényében különböző katalizátorokon.

A metánképződés aktiválási energiája 16,8 kcal/mol-nek adódott.

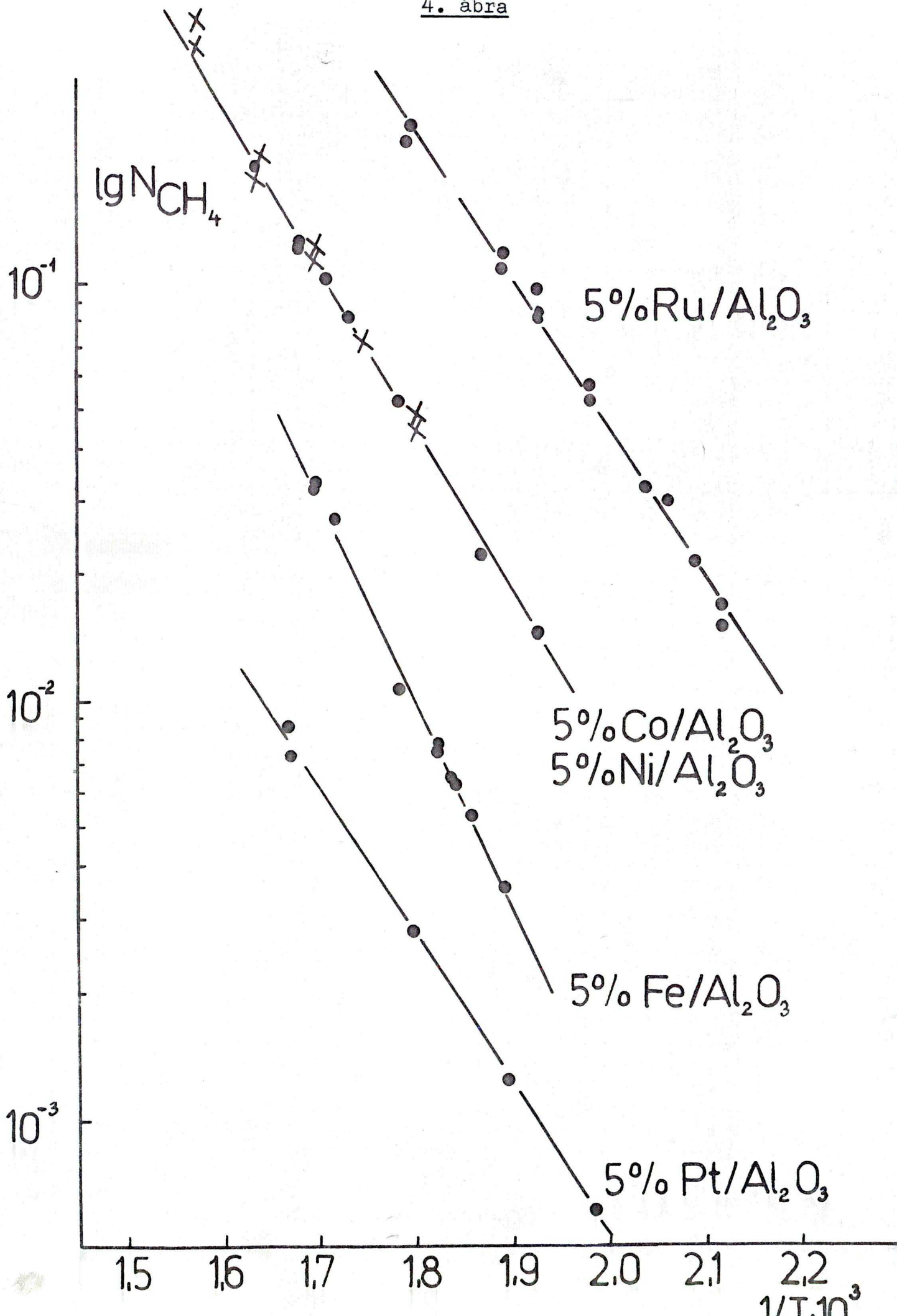
b./ Különböző összetételű szén-dioxid-hidrogén gáz-elegy reakciójának vizsgálata.

A méréseket 230°C-on különböző arányú hidrogén-szén-dioxid eleggyel végeztük. A különböző CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> arányt úgy állítottuk elő, hogy a katalizátorra jutó gázelegy-mennyiséget állandó értéken tartottuk. (5. ábra)

#### 5. ábra

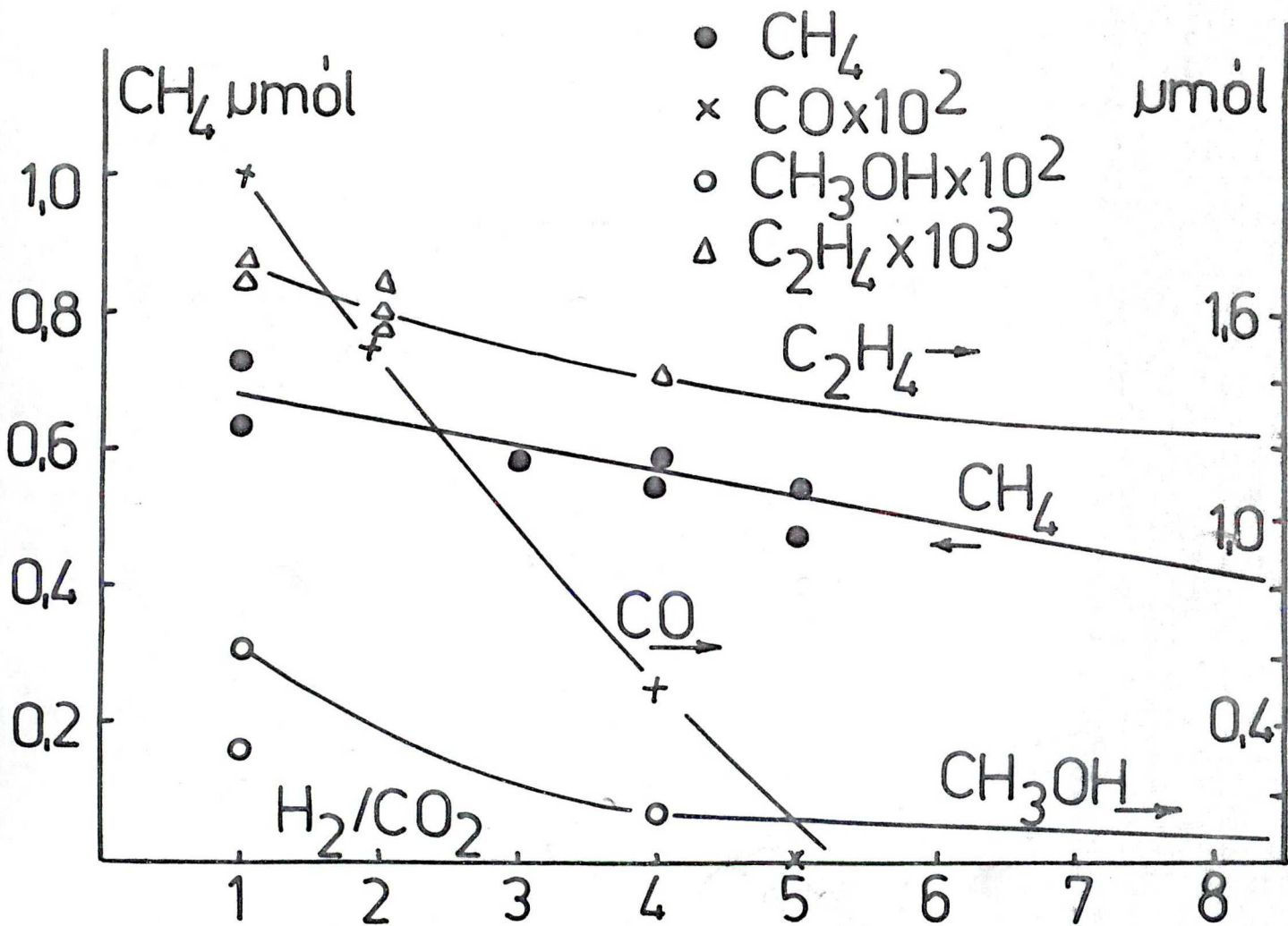
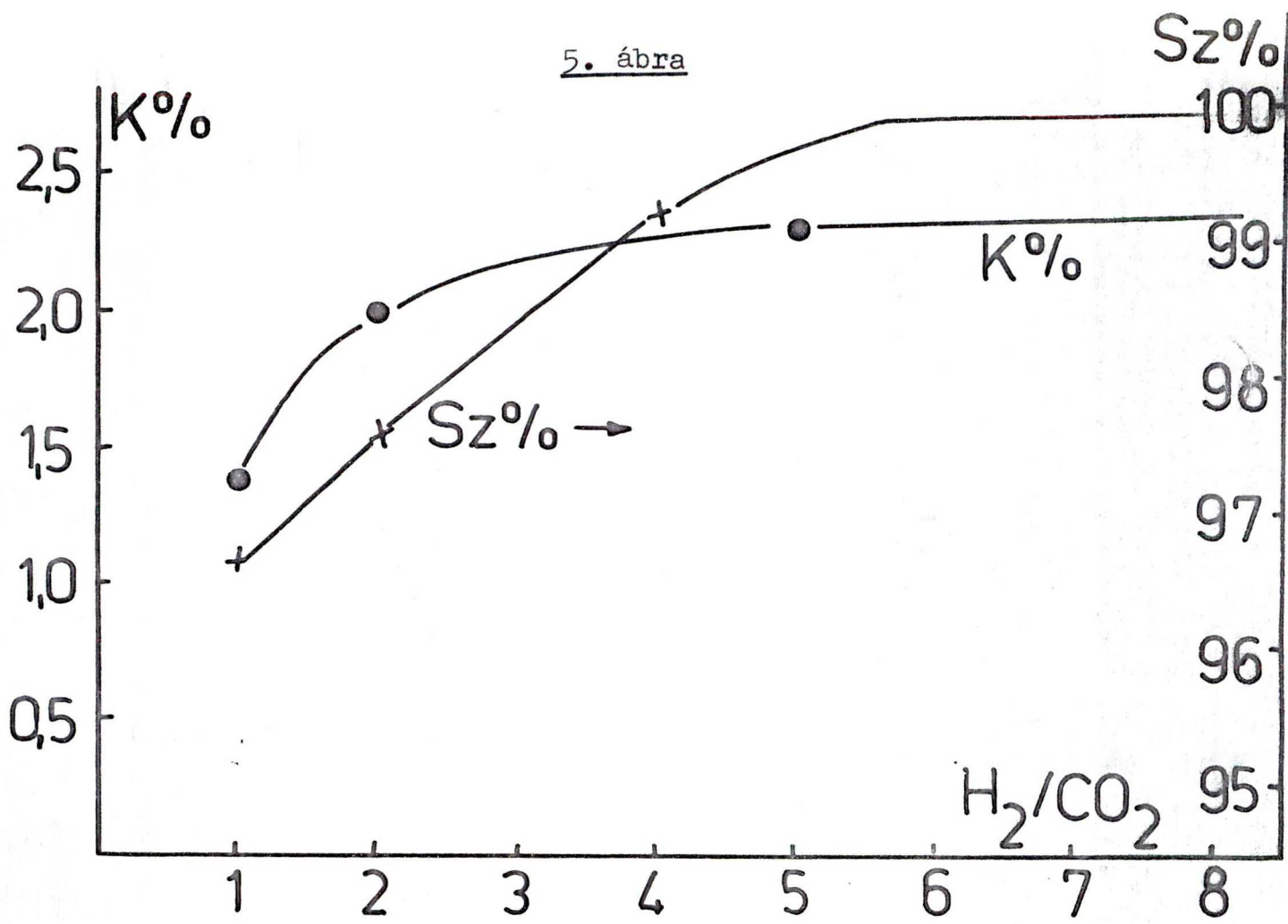
Különböző arányú hidrogén-szén-dioxid elegyek reakciója 5 % Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátoron 230°C-on.

4. ábra





5. ábra



A hidrogén koncentráció növekedésével a szén-dioxid konverziója és a metánképződés szelektivitása növekszik. A szelektivitás az 1:5 arányú  $\text{CO}_2\text{-H}_2$  elegyénél közel 100 %-ot ér el. A keletkezett termékek mennyisége a  $\text{CO}_2$  koncentráció csökkenésével, azaz a  $\text{H}_2$  koncentráció növekedésével csökken.

Egy másik kísérletcsoportban az egyik reagáló partner koncentrációja állandó volt, és a másik koncentrációjának változtatásával állítottuk elő a különböző összetételű szén-dioxid-hidrogén gázelegyet. Ez esetben, hogy az áramlási sebesség ne változzon, a reagáló gázokat tisztított héliummal hígítottuk. E mérések segítségével határoztuk meg a szén-dioxid és a hidrogén részarádját a metán keletkezésében. A  $\text{CO}_2$  részarádja 0,47, a hidrogén részarádja 1,0-sak adódott.

## 1.2. A szén-dioxid hidrogén reakciójának vizsgálata impulzusreaktorban 5 % Ru/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátoron

### 1./ Szén-dioxid hidrogén impulzusok tiszta felületű katalizátorra.

#### a./ Hőmérséklet hatása.

Stöchiometrikus elegyet ( $\text{CO}_2\text{-H}_2$  arány 1:4) tartalmazó 1/8 ml térfogatú impulzusokat adtunk tiszta katalizátorra különböző hőmérsékleten. A méréseket  $270^\circ\text{C}$ ,  $300^\circ\text{C}$  és  $340^\circ\text{C}$ -on végeztük.

Termékként metánt kaptunk, CO képződését csak nyomokban észleltük. A metán képződése az impulusszám függvé-



nyében telítési, illetve egy kis maximummal bíró görbét ír le (6. ábra).

#### 6. ábra

Az egyes impulzusokban képződött metán mennyisége (A), a szén-dioxid konverziója (B) és a metánképződés szelektivitása (C) különböző hőmérsékleten 5 % Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátoron.

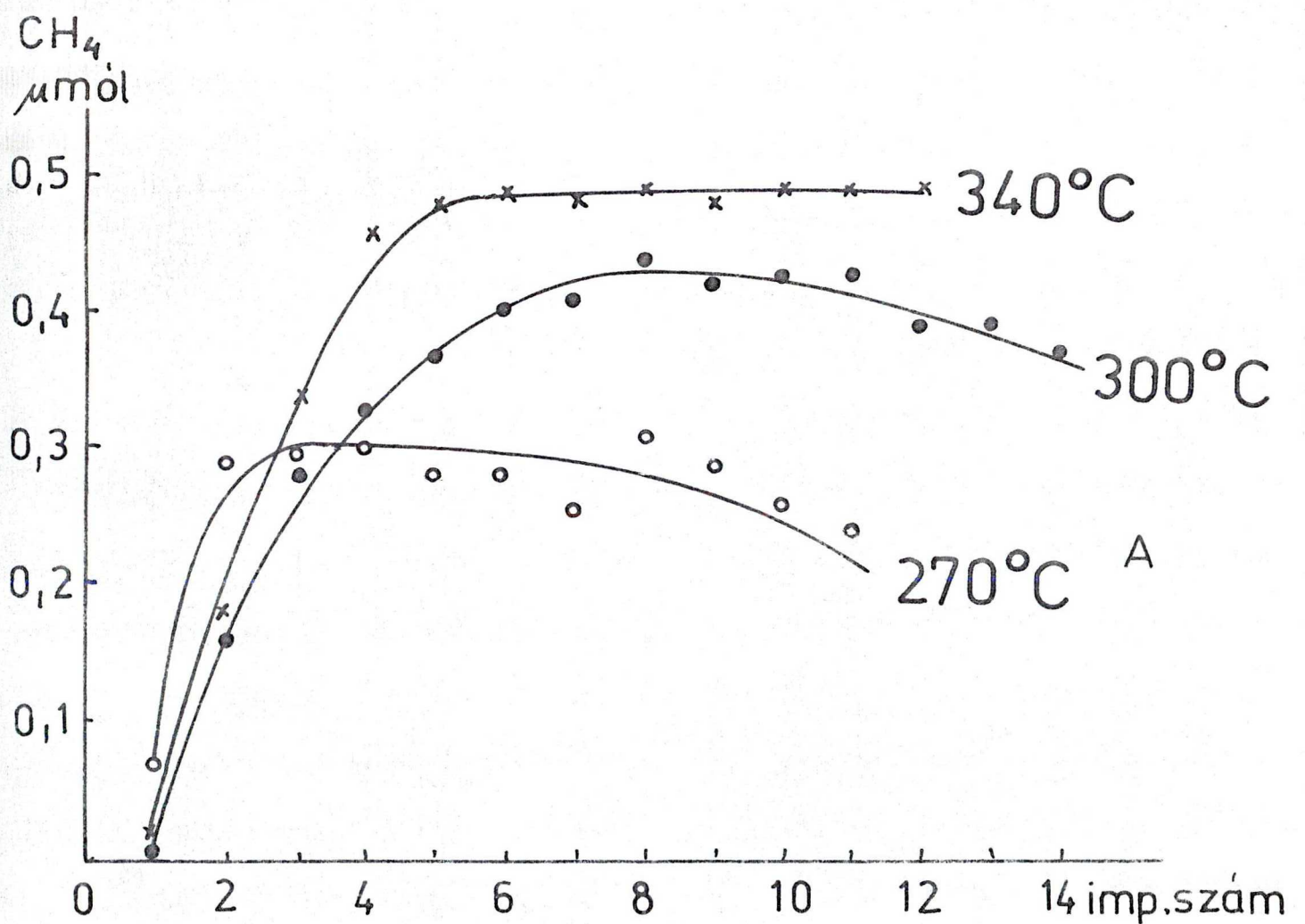
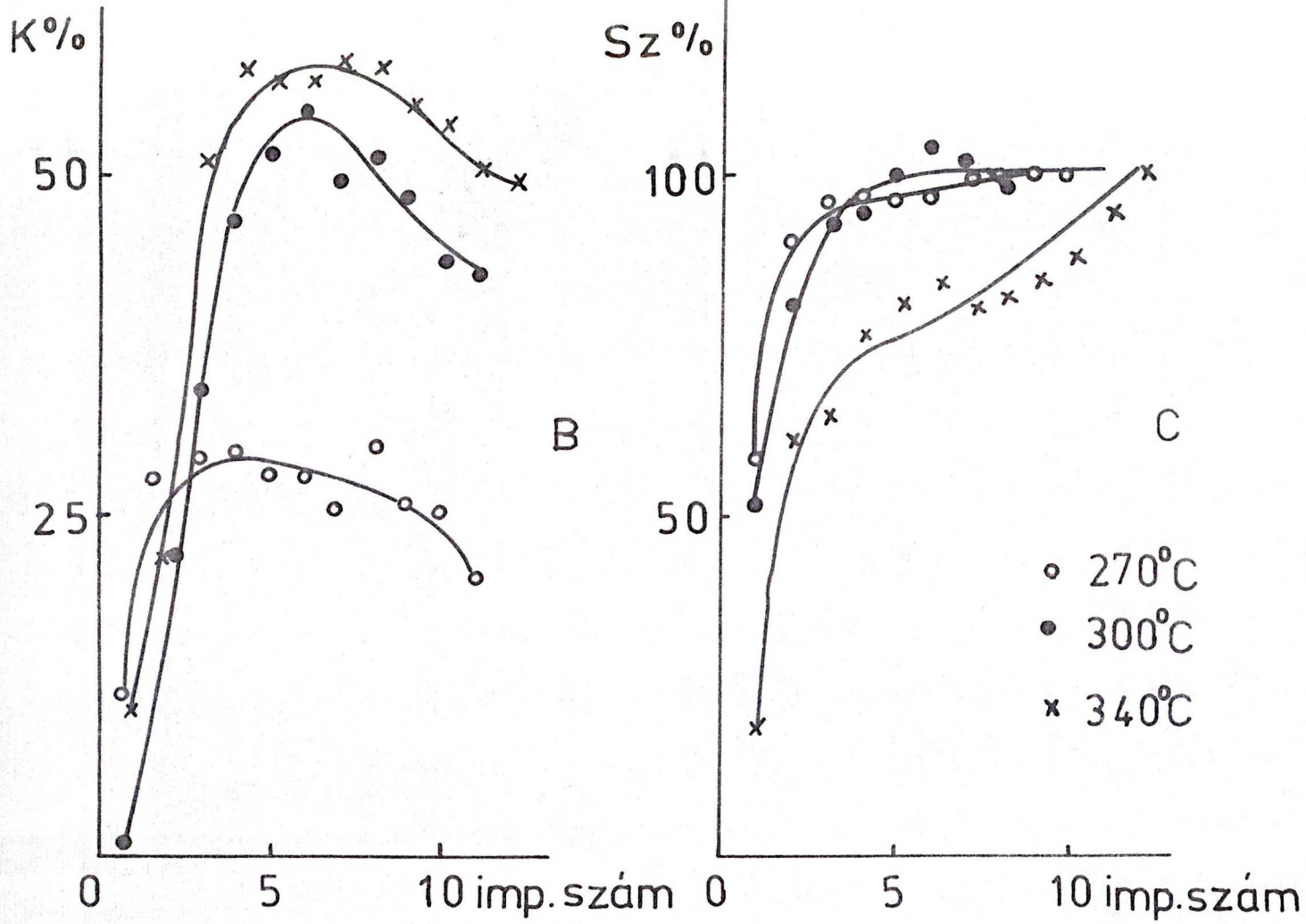
Az ábráról leolvasható, hogy a keletkezett metán mennyisége a hőmérséklet növekedésével nő.

A konverzió az impulzusszám függvényében maximum görbe szeriát változik. A maximális konverzió értéke a hőmérséklet növekedésével nő (6. ábra). A metánképződés szelektivitása azonos impulzusszámnál a hőmérséklet növekedésével csökken, bár mindegyik hőmérsékleten az impulzusszám növekedésével eléri a 100 %-ot, 270°C-on már az 5. impulzusnál, míg 340°C-on csak a 12. impulzusnál.

Minden egyes impulzus eredményéből elkészítettük az anyagmérleget, és szénhiányt tapasztaltunk. Az egyes impulzusokban jelentkező szénhiányt összegeztük és az így kapott értéket ábráztuk az impulzusszám függvényében (7. ábra).

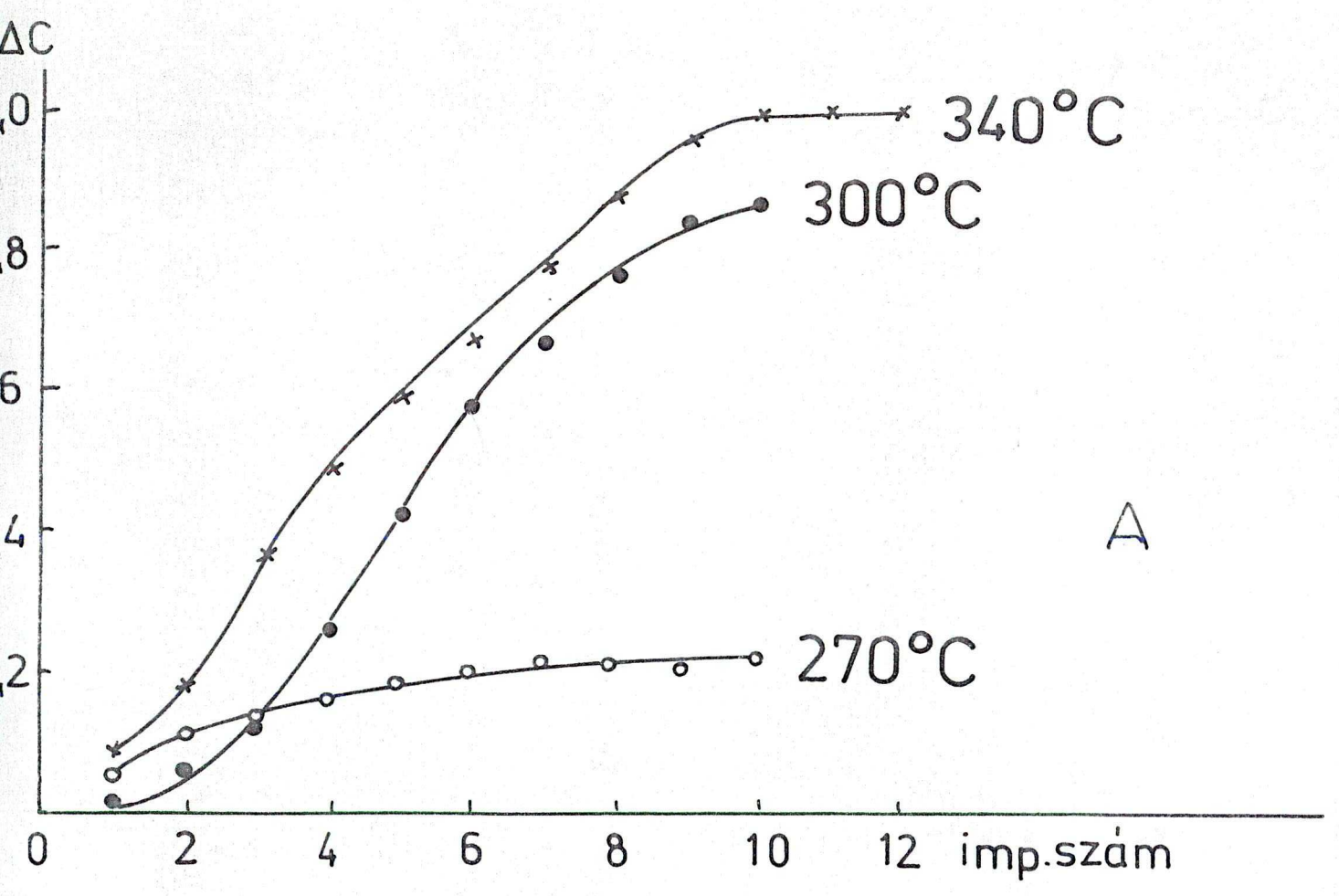
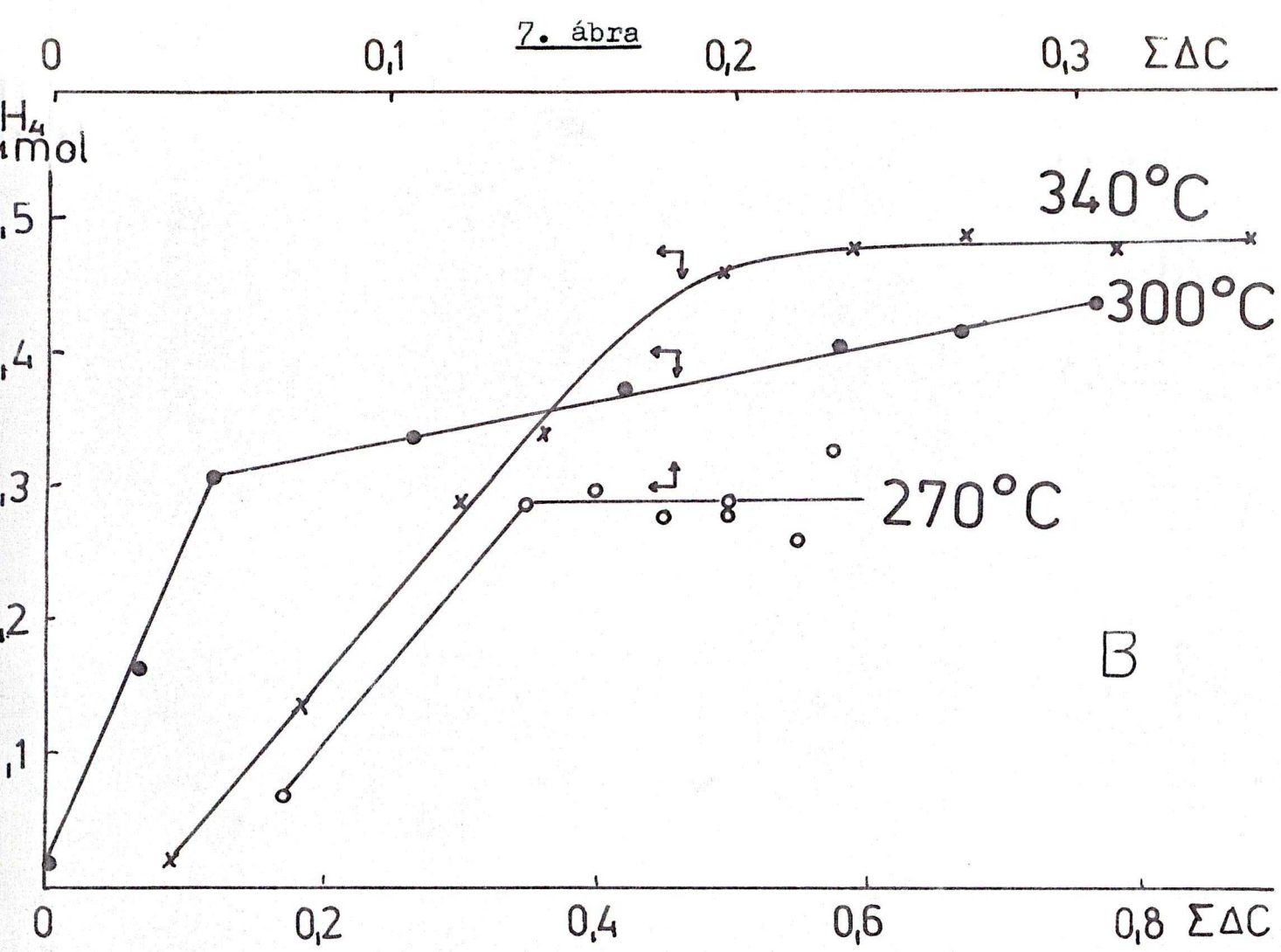
#### 7. ábra

Az összegezett szénhiány az impulzusszám függvényében (A). A keletkezett metán mennyisége az összegezett szénhiány függvényében (B).



6. ábra





A szénhiány az impulzusszám függvényében telítési görbét ír le az általunk vizsgált impulzusszámig. Alacsony hőmérsékleten ( $270^{\circ}\text{C}$ -on) a szénhiány jelentősen kisebb volt, mint magasabb hőmérsékleten.

Az összegezett szénhiány függvényében, az egyes impulzusokban keletkezett metán mennyisége két egyenes szakaszból álló görbét ír le, (7. ábra). A szénhiány kis értékeinél a görbe meredek, nagyobb értékeknél elleposodik,  $340^{\circ}\text{C}$ -on a görbe a szakasza gyakorlatilag egyenes.

Végeztünk méréseket nitrogén vívőgázban, amikor a hővezetőképességi detektorral mértük a hidrogént és lángionizációs detektorral a keletkezett metánt. Ezek alapján a reakcióegyelet segítségével felállítottuk a hidrogénre is az anyagmérleget. A mérések során, a szén-dioxidhoz hasonlóan, jelentős hidrogénhiányt tapasztaltunk.

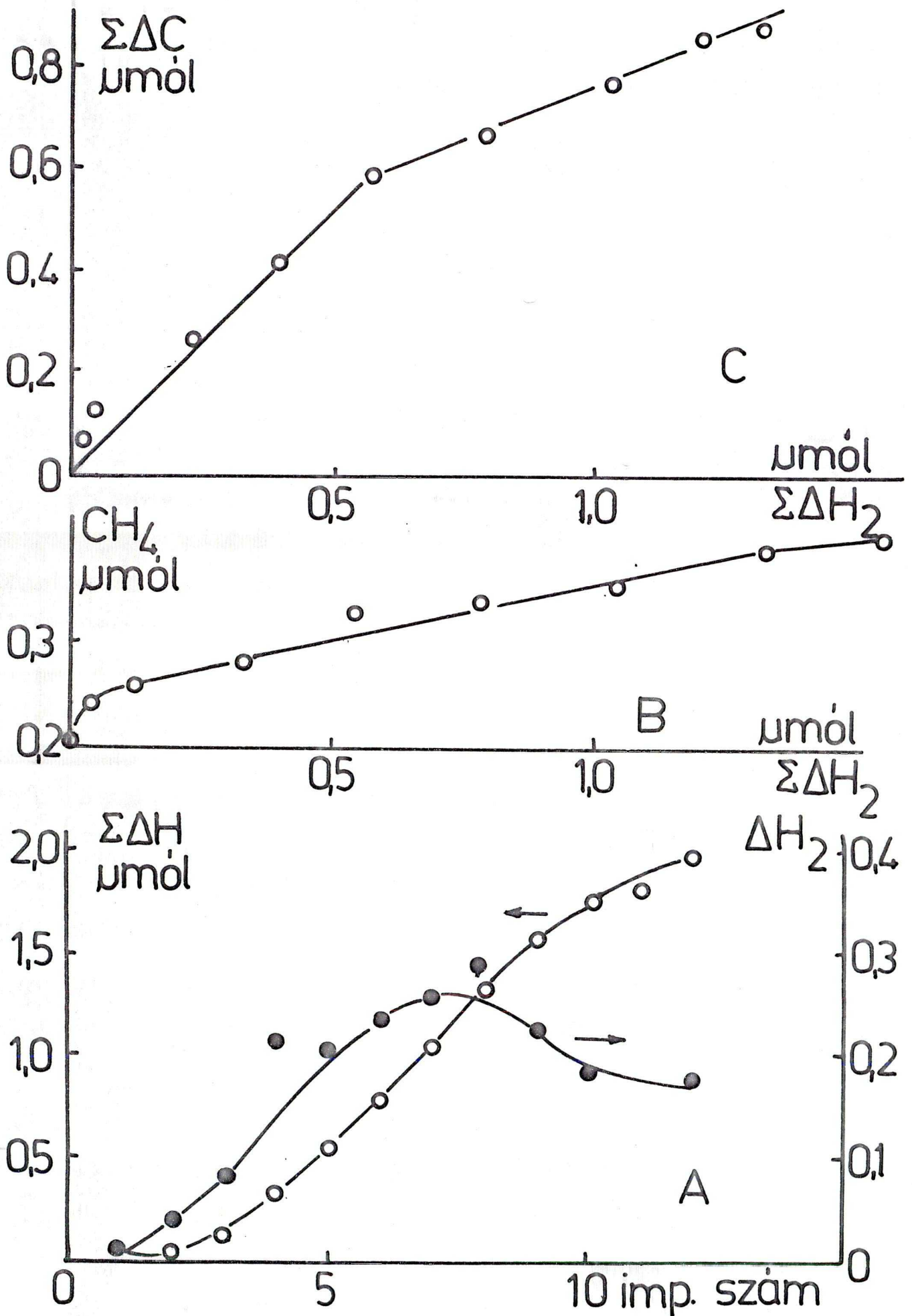
A hidrogénhiányt az impulzusok függvényében ábrázolva maximum görbét kaptunk. Az egyes impulzusokban keletkezett hidrogénhiányt összegeztük és ezt az impulzusok függvényében ábrázolva, telítési görbét kaptunk (8. ábra).

#### 8. ábra

A hidrogénhiány és az összegezett hidrogénhiány az impulzusszám függvényében (A). A keletkezett metán mennyisége a hidrogénhiány függvényében (B). Az összegezett hidrogénhiány az összegezett szénhiány függvényében (C),  $300^{\circ}\text{C}$ -on.



8. ábra



A keletkezett metán mennyisége közel lineárisan változik az összesített hidrogénhiány függvényében (8. ábra).

A szénhiányt a hidrogénhiány függvényében ábrázolva két különböző meredekségű egyenest kaptunk. (A szénhiányt is az anyagmérleg alapján számítottuk ki külön kísérletből) (8. ábra). Az első szakasz iránýtangense közel 1, a töréspont után a meredekség 0,5 körüli érték.

b./ A hidrogénkoncentráció változtatása.

300°C-on különböző összetételű  $H_2$ - $CO_2$ - $He$ , gáskeveréket adtunk impulzusokként a katalizátorra. A  $CO_2$  koncentráció minden esetben 10 % volt. A méréseket 90 %; 40 %; 20 %; 10 % hidrogénkoncentrációkál végeztük. A 10 % illetve 20 % hidrogént tartalmazó gázelegyből csak nyomnyi mennyiségű szén-monoxid és metán keletkezett. Ezekben az elegyekben valószínűleg túl kicsi a reagáló partnerek koncentrációja.

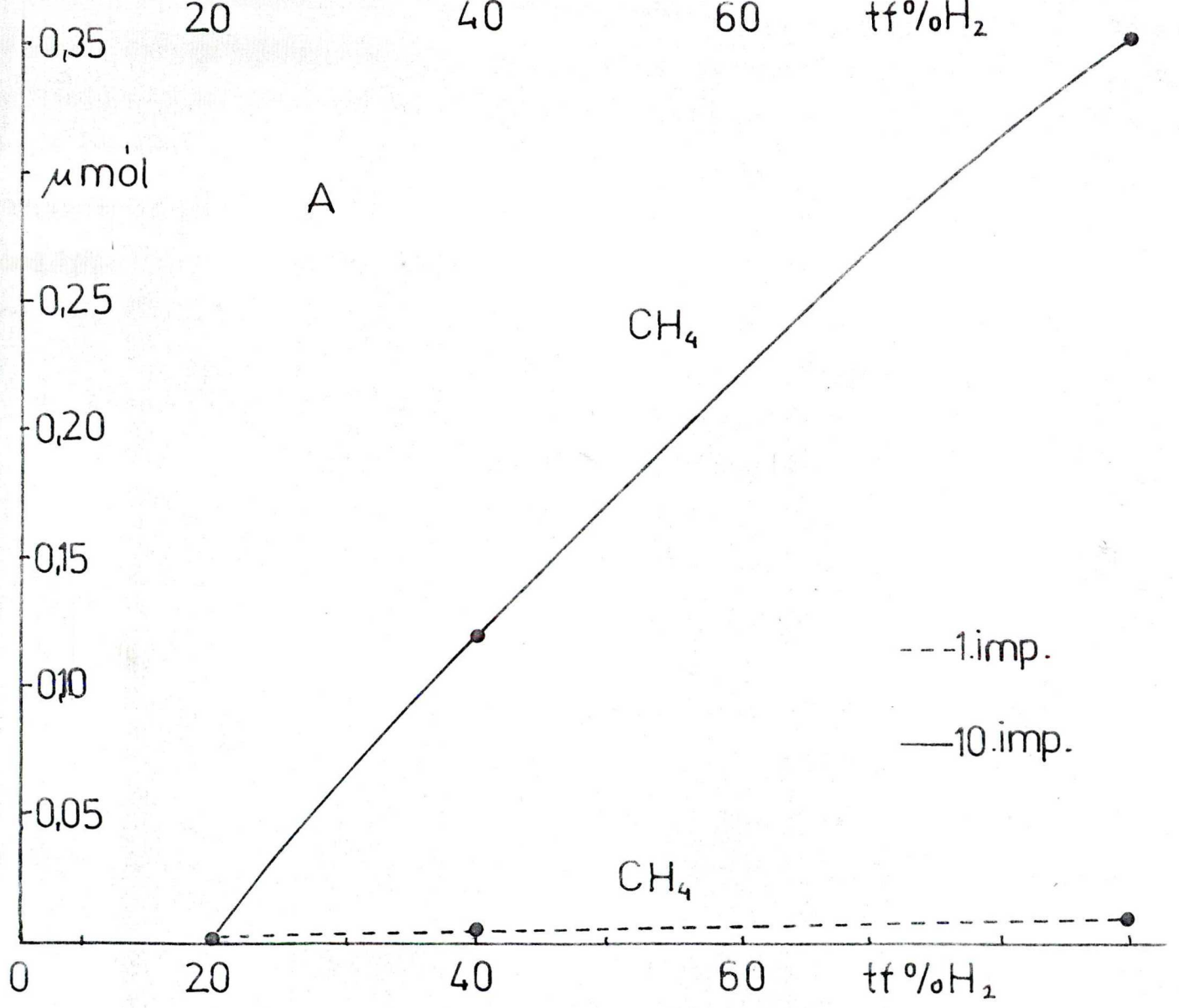
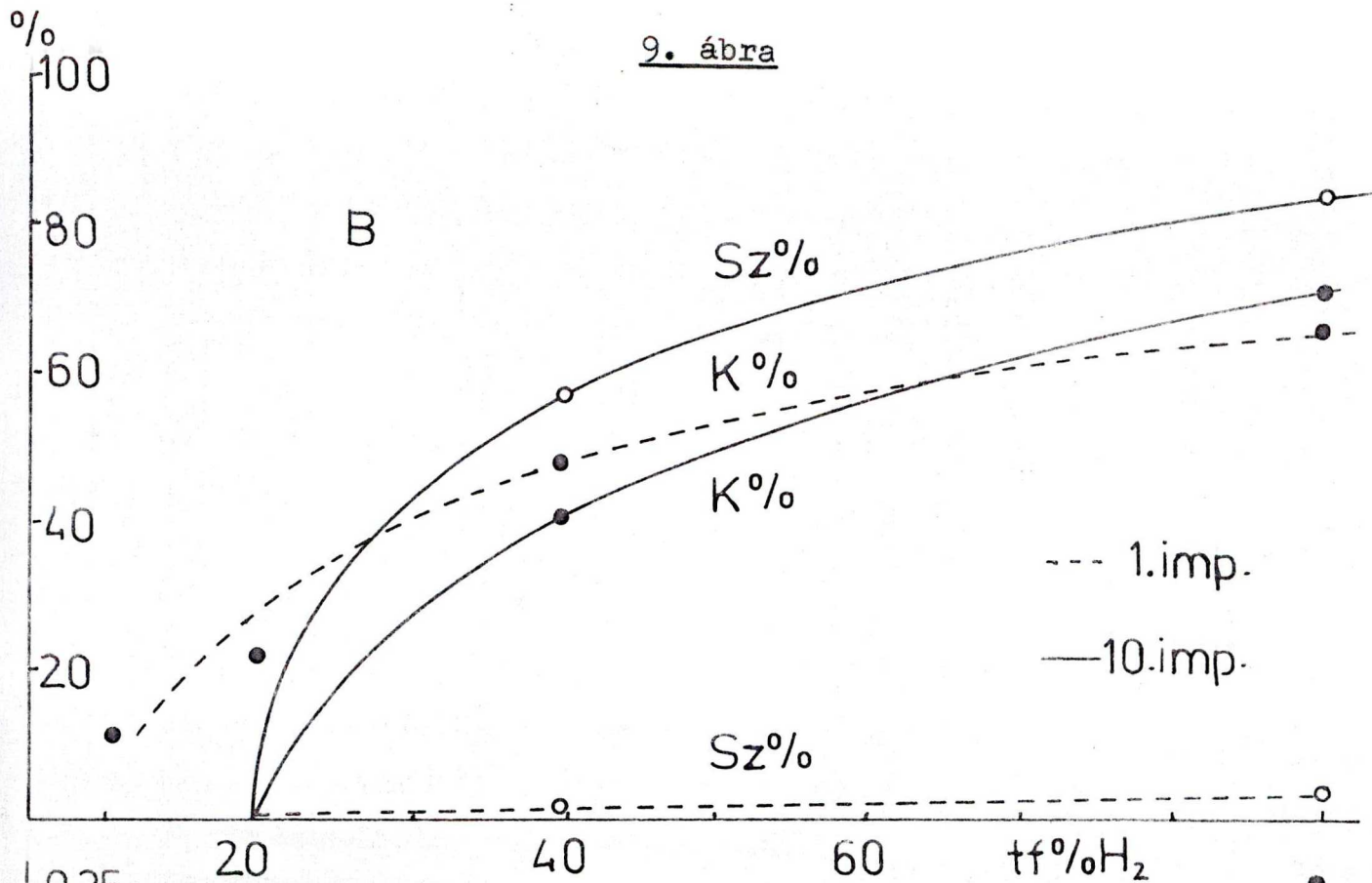
Az egyes impulzusokban a hidrogénkoncentráció növekedésével minden esetben nő a keletkezett metán mennyisége, szelektivitása és nő a szén-dioxid konverziója (9. ábra).

### 9. ábra

A metán képződése (A) és szelektivitása illetve a  $CO_2$  konverziója (B) az 1/8 ml-es impulzusok  $H_2$  koncentrációjának függvényében az első és a tizedik impulzusnál 5 %  $Ru/Al_2O_3$  katalizátoron 300°C-on.



9. ábra



CO képződés csak az első impulzusokban figyelhető meg, akkor is csak nyomnyi mennyiségben.

c./ A hidrogén-szén-dioxid arány változtatása.

300°C-on hidrogén-szén-dioxid különböző arányu elegyét adtuk impulzusokként a katalizátorra. A méréseket 1:1, 1:4, 1:9 arányu  $H_2$ - $CO_2$  eleggyel végeztük (10. ábra).

#### 10. ábra

A  $CH_4$  és CO képződése (A), a  $CH_4$  szelektivitása, illetve a  $CO_2$  konverziója (B), a  $H_2$ - $CO_2$  arány változásának függvényében, a 10. impulzusban, 300°C-on.

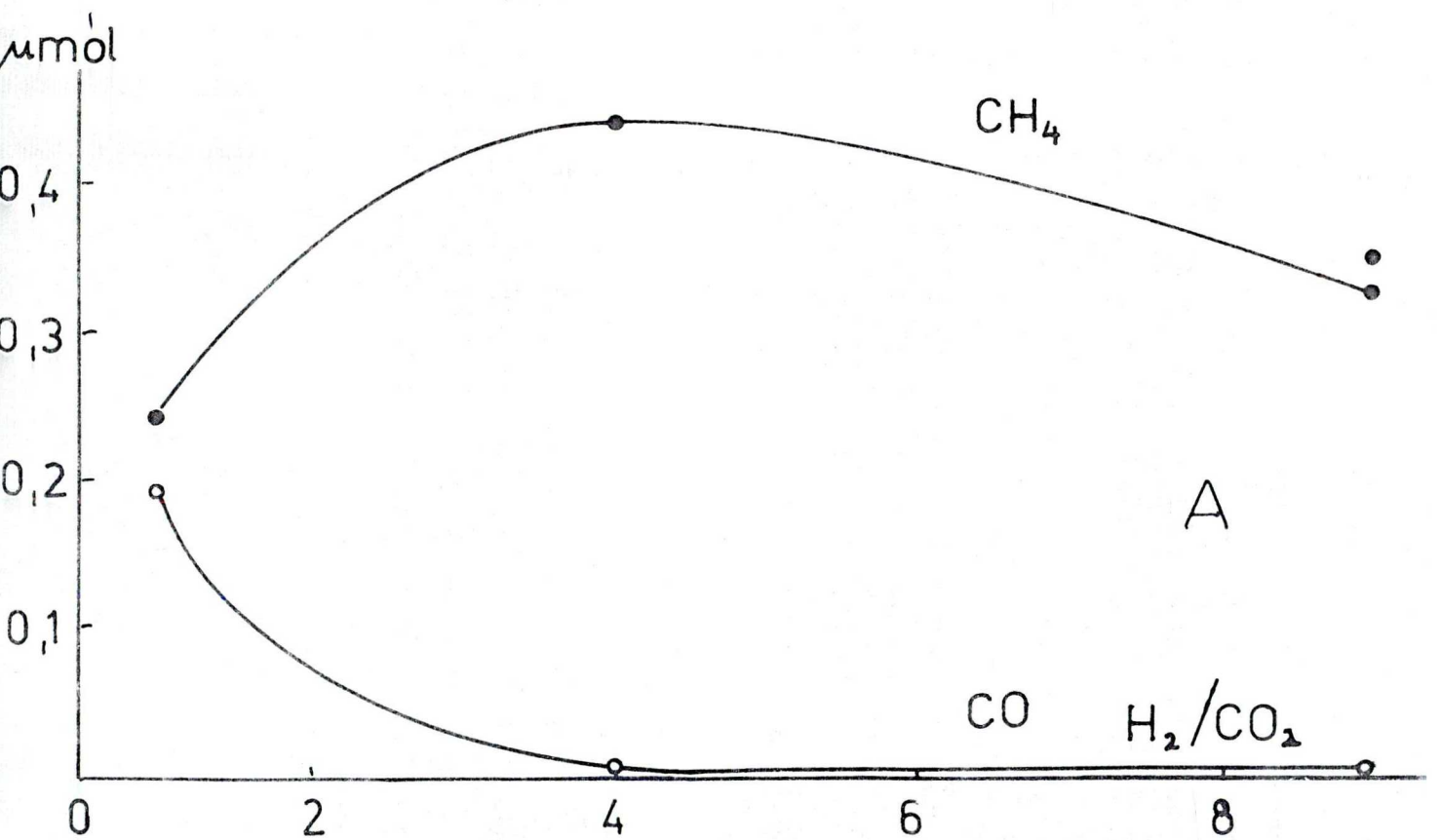
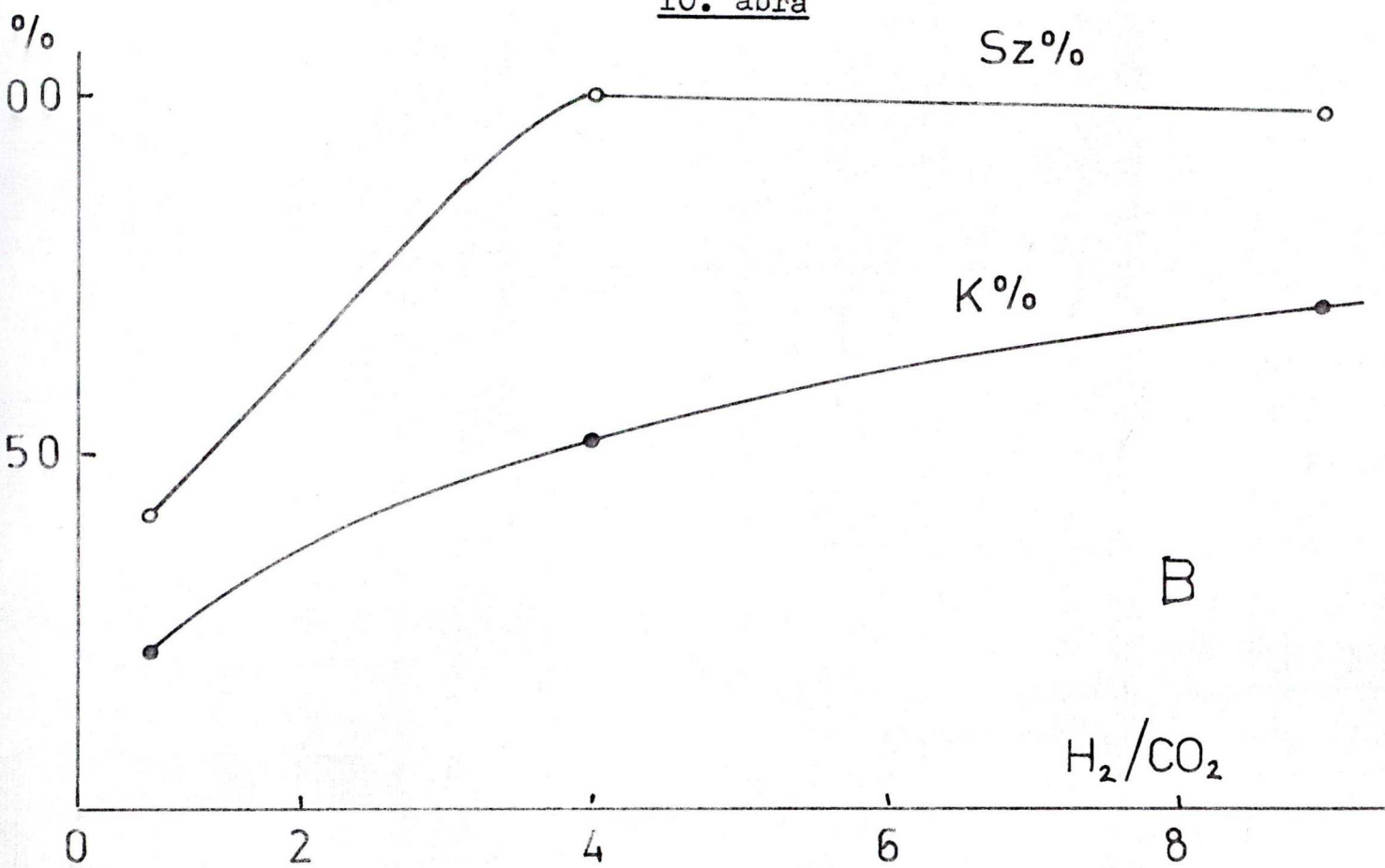
A hidrogén mennyiségének növekedésével a képződött metán mennyisége maximum görbe szerint változik, míg szén-dioxid konverziója közel lineárisan növekszik. Jelentősebb mennyiségű CO képződést csak az egy-egy arányu hidrogén-szén-dioxid elegy esetében észleltünk, ahol a képződött metánnal közel megegyező mennyiségű CO képződött.

Az egy-egy arányu elegyet kivéve a metánképződés szelektivitása közel 100 % volt.

Az 1/8 ml-es impulzusok esetén a diszperzitás alapján számolt felületi fématomok száma az általunk használt katalizátor mennyiségénél (6,5  $\mu$ mól) összemérhető az 1 impulzusban beadott anyagmennyiséggel (5,2  $\mu$ mól). A 3 ml-es impulzusok esetén viszont 1 impulzus gáz tartalma nagyságrendekkel nagyobb (125  $\mu$ mól), mint a felületi fématomok mennyisége. Ennek ellenére azonban 1:9 arányu elegyet kivéve



10. ábra



3 ml-es impulzusokat adva a katalizátorra nagyobb a  $\text{CO}_2$  konverziója, mint 1/8 ml-es impulzusok esetén.

## 2./ A szén- és hidrogénhiány

A korábbiakban láttuk, hogy az egyes impulzusokban az anyagmérleg szerint jelentős szén-, és hidrogénhiány van.

Felmerült a kérdés, hogy a hiányzó szén és hidrogén teljes egészében a felületen maradt-e, avagy ez csak a katalizátor kromatográfiás hatása és a hiányzó anyag valamilyen formában a két impulzus között deszorbeálódik a felületről.

Amennyiben a metánképződés impulzusszám diagramm telítési szakaszán egy impulzust nem a szokásos időtartan, 10 perc, után adtuk be, hanem csak 20 perc múlva, akkor kb. 25 %-al kevesebb metán keletkezett. Azonban ha hamarabb adtuk a következő impulzust, akkor nem sokkal, de több metán képződését figyelhettük meg, mint a szokásos időben beadott impulzusok esetén.

10 impulzus  $\text{H}_2$ - $\text{CO}_2$  gázelegy beadása után tiszta hidrogén impulzusokat adva a katalizátorra, az első három impulzusban metán képződését észleltük.

Az előzőekben említett kísérletek arra mutatnak, hogy a felületen adszorbeálódott gázok nem reagálnak el az impulzus időtartama alatt, hanem valamilyen formában a felületen maradnak és következő impulzus beadáskor jelentősen befolyásolják a képződött metán mennyiségét. Ezen adszorbeált anyagok pontosabb megismerése céljából végeztük el a következő kísérletet.



A második, illetve egy másik esetben a tizedik impulzus beadása után deszorbeáltattuk a felületen lévő gázokat, melyeket a gázkromatográffal analizáltunk. A deszorpciót úgy hajtottuk végre, hogy a rendszer B cseppjának két szabad bevezető csőkját (2. ábra) tiszta He-mel átöblítettük és lezártuk. Ezután a B cseppet átfordítottuk, tehát a gázkromatográf vivőgázáram nem ment keresztül a katalizátorra. Az átfordítás után a katalizátor hőmérsékletét  $400^{\circ}\text{C}$ -re emeltük és 2 perc múlva, a B cseppet visszafordítottuk. Ekkor a vivőgáz a deszorbeálódott termékeket a gázkromatográfba öblítette.

A 10. impulzus beadása után végrehajtott deszorpció során szén-monoxidot és vizet kaptunk, de emellett még  $\text{CO}_2$ -t is tudtunk kimutatni. Majd ezután oxigén impulzusokat adtunk a katalizátorra  $400^{\circ}\text{C}$ -on, ekkor  $10^{-3}$   $\mu\text{mol}$  nagyságrendű szén-dioxidot detektáltunk. Ez arra mutat, hogy a szén feltehetőleg elemi formában is megtalálható a felületen.

A deszorpció során kapott termékeket mennyiségileg pontosan nem értékelhetjük, mert jóval elagyultabb csúcsokat kaptunk, mint más esetben.

A 10. impulzus előtt az anyagmérlegből számolt szénhiány  $0,2$   $\mu\text{mol}$  volt ( $270^{\circ}\text{C}$ -on szöchiometrikus összetételű  $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2$  elegyet adtunk impulzusonként tiszta felületű katalizátorra). A deszorpció során  $0,09$   $\mu\text{mol}$   $\text{CO}$ -t,  $0,03$   $\mu\text{mol}$   $\text{CO}_2$ -t detektáltunk, az oxigénimpulzus hatására  $0,005$   $\mu\text{mol}$   $\text{CO}_2$  keletkezett.

A második impulzus után végrehajtott deszorpció során közel egy nagyságrenddel kevesebb CO-t detektáltunk, a CO<sub>2</sub> mennyisége viszont megegyezik a 10. impulzus után kapott értékkel.

Amennyiben a 400°C-os deszorpció után ismét a reakció hőmérsékletére hűtjük a katalizátort és CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> elegyet tartalmazó impulzusokat adunk rá, hasonló lefutású görbét kapunk, mint a kezdeti szakaszon. Ebben az esetben azonban az első impulzusban keletkezett metán mennyisége közel kétszerese a tiszta felületen kapott értékek (11. ábra).

#### 11. ábra

Az egyes impulzusban képződött metán mennyisége (A), szelektivitása, és a CO<sub>2</sub> konverziója (B) tiszta felületű 5 % Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátoron 300°C-on. A 10. impulzus után 400°C -os deszorbeáltattuk a felületen lévő gázokat.

#### 3./ A katalizátor és a CO<sub>2</sub> kölcsönhatásának vizsgálata

a./ CO<sub>2</sub> impulzusok tiszta felületű katalizátorra.

A méréseket 250, 300, 350°C-on végeztük, 1/8 ml (5,2 μmól) térfogatú CO<sub>2</sub> impulzusokat adtunk a szokásos előkészítés után a katalizátorra (12. ábra).

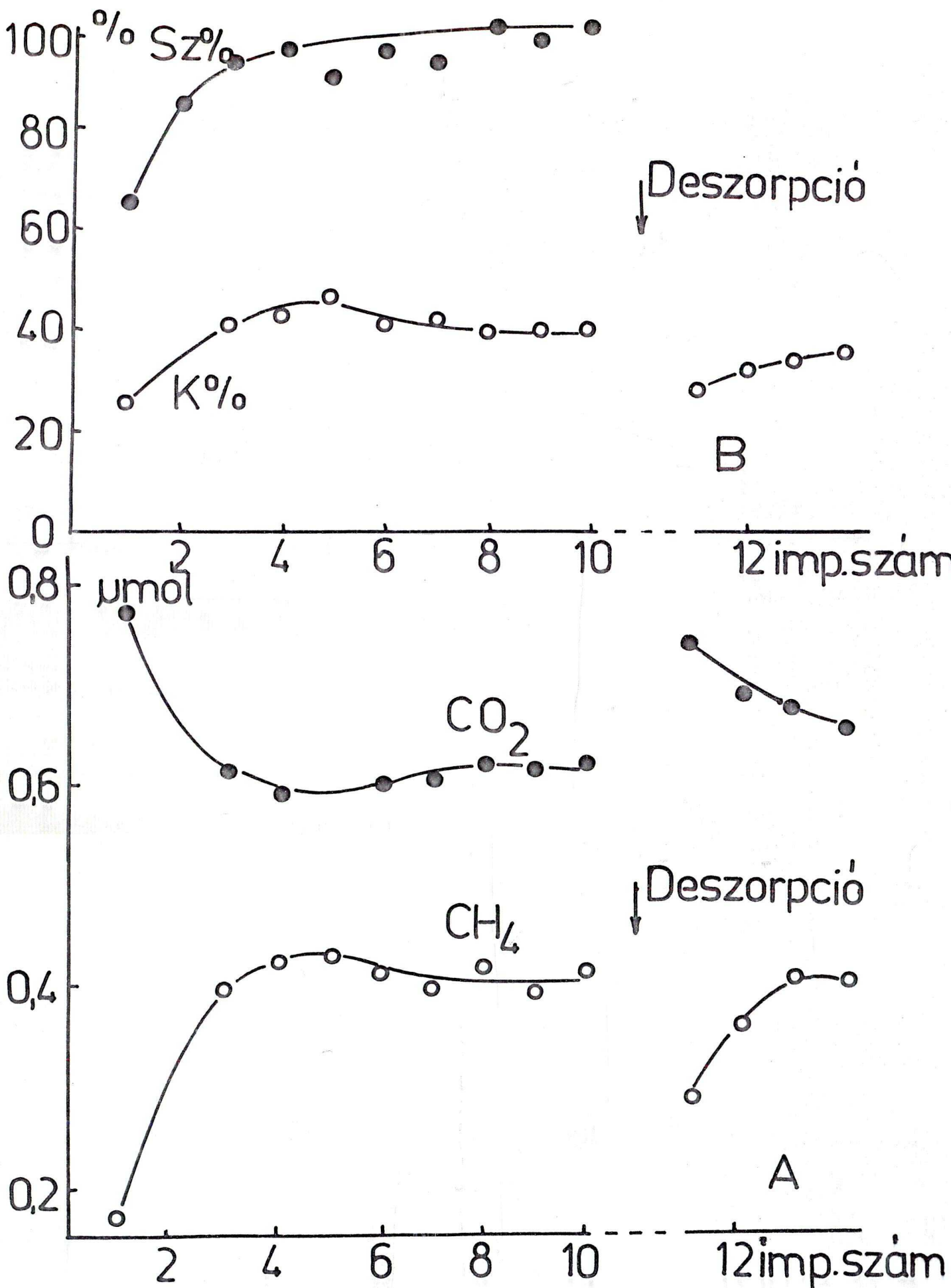
#### 12. ábra

CO<sub>2</sub> impulzusok különböző hőmérsékleteken

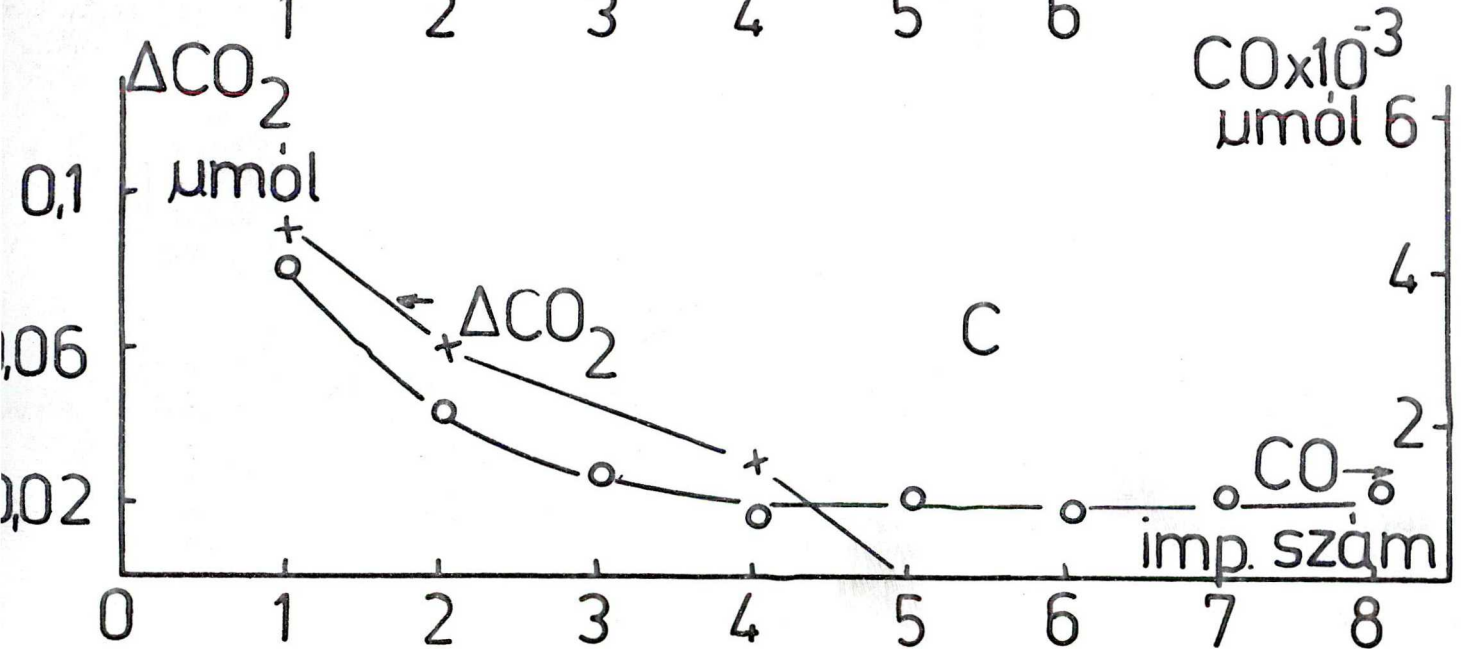
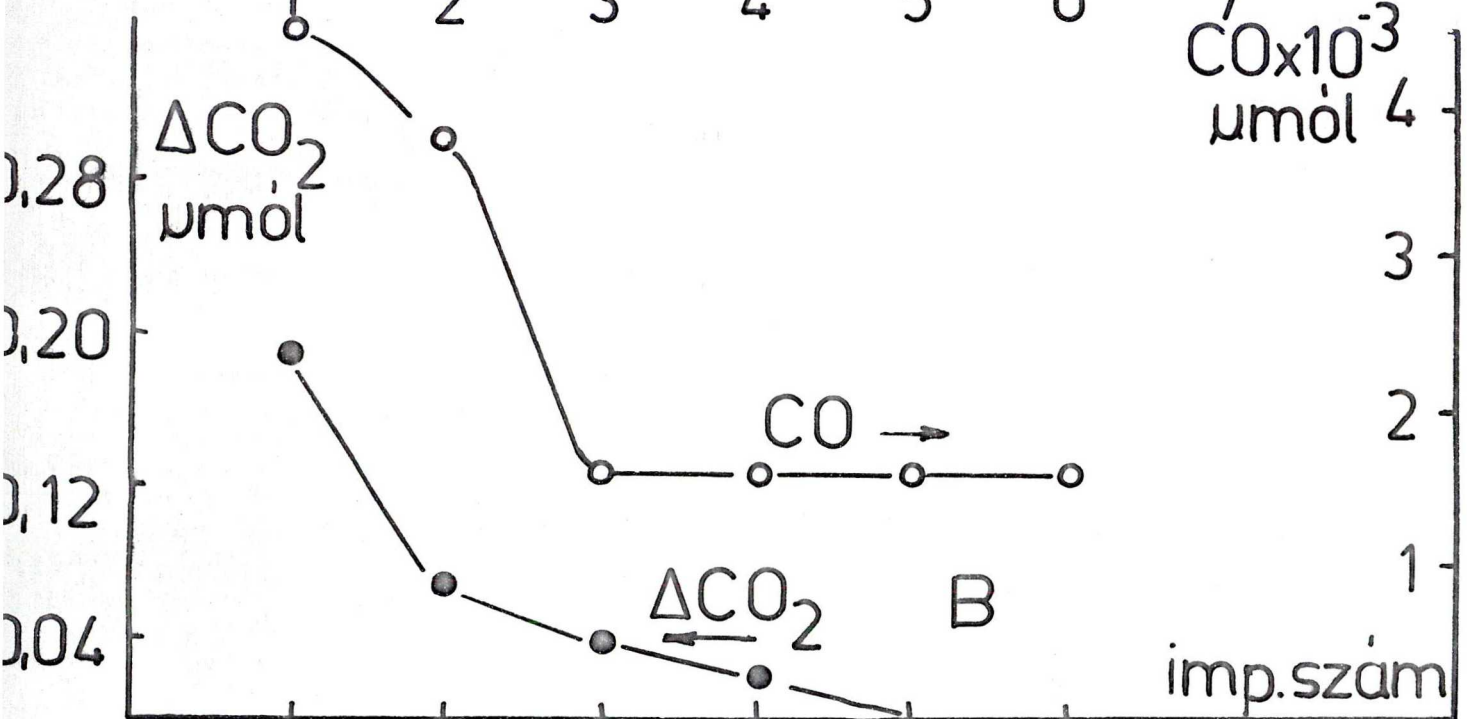
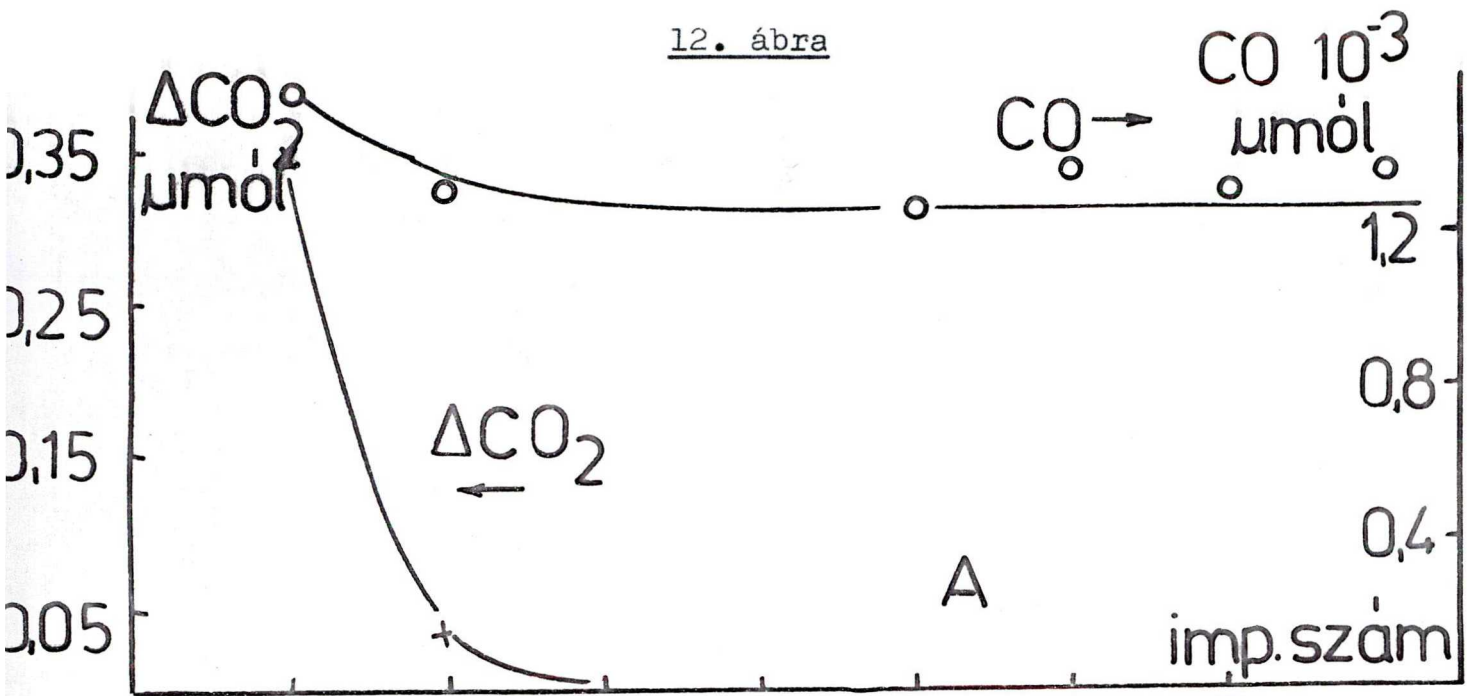
5 % Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátorra 350°C (A),

300°C (B), 250°C-on (C).





12. ábra





A 12. ábrán az impulzusokba beadott  $\text{CO}_2$  mennyiségéből hiányzó  $\text{CO}_2$ -t ( $\Delta\text{CO}_2$ ) ábrázoltuk az impulzusszám függvényében, különböző hőmérsékleteken.

A hőmérséklet emelkedésével növekvő mennyiségű  $\text{CO}_2$  hiányt észleltünk, ez legelőször az első impulzusnál látszik.  $350^\circ\text{C}$ -on az első impulzusból több  $\text{CO}_2$  hiányzott, mint  $250^\circ\text{C}$ -on összesen. Mindegyik esetben  $\text{CO}$  képződést is figyelhattunk,  $10^{-3}$   $\mu\text{mól}$  nagyságrendben, ez a katalizátorra adott szén-dioxid 0,1 %-a.

A felületen megkötődött gázokat a korábban már leírt módon  $400^\circ\text{C}$ -on deszorbeáltattuk. A deszorpció során szén-monoxidot és szén-dioxidot tudtunk kimutatni.  $300^\circ\text{C}$ -on  $\text{CO}_2$  impulzusokat adva a katalizátorra 0,34  $\mu\text{mól}$   $\text{CO}_2$  hiányt észleltünk, majd a deszorpció során 0,26  $\mu\text{mól}$   $\text{CO}$ , hasonló mennyiségű oxigén, 0,06  $\mu\text{mól}$   $\text{CO}_2$  távozott el a katalizátor felületéről. A deszorpció után  $400^\circ\text{C}$ -on oxigén impulzusokat adva a katalizátorra 0,01  $\mu\text{mól}$   $\text{CO}_2$  keletkezett.

Szén-dioxid impulzusok után hidrogén impulzusokat adva a katalizátorra, az adszorpció hőmérsékletén,  $\text{CO}_2$  képződést csak az első impulzusban ( $2 \cdot 10^{-2}$   $\mu\text{mól}$ )  $\text{CO}$  képződést az első négy impulzusban (összesen  $4,2 \cdot 10^{-2}$   $\mu\text{mól}$ ) figyelhattunk meg, metánképződést nem észleltünk.

#### b./ $\text{CO}_2$ preadszorpció hatása a szén-dioxid hidrogén reakcióra.

A méréseket  $300^\circ\text{C}$ -on végeztük, 2  $\text{CO}_2$  impulzus után sztöchiometrikus összetételű és  $\text{CO}_2$  felesleget tartalmazó

( $\text{CO}_2\text{-H}_2$  arány 1:4, illetve 1:1) gázelegyet adtunk a katalizátorra (13. ábra).

### 13. ábra

A metánképződés az impulzusok függvényében tiszta és  $\text{CO}_2$ -dal kezelt 5 %

$\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$  katalizátor esetén  $300^\circ\text{C}$ -on.

Az impulzusokban a  $\text{CO}_2\text{-H}_2$  aránya 1:1 (A),  
1:4 (B).

A tiszta és a  $\text{CO}_2$ -dal kezelt felületen a telítési szakaszban azonos mennyiségű metán képződik. Jelentős különbség azonban, hogy a tiszta felület esetén sokkal több impulzus kell a telítési érték eléréséhez, mint a  $\text{CO}_2$ -dal kezelt felület esetén.

#### 4./ Szén-dioxid hidrogén impulzusok különbözőképpen előkezelt katalizátorra.

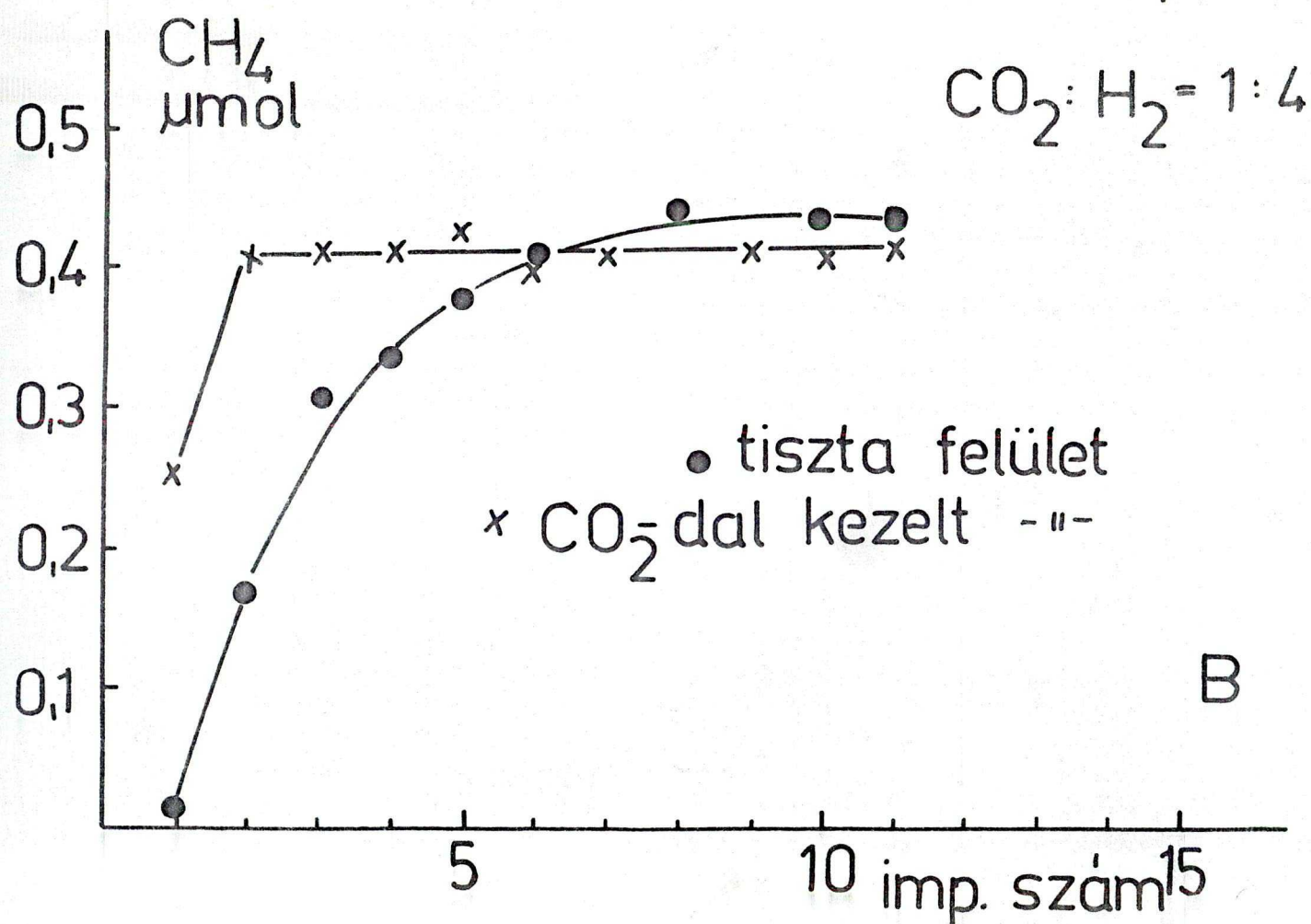
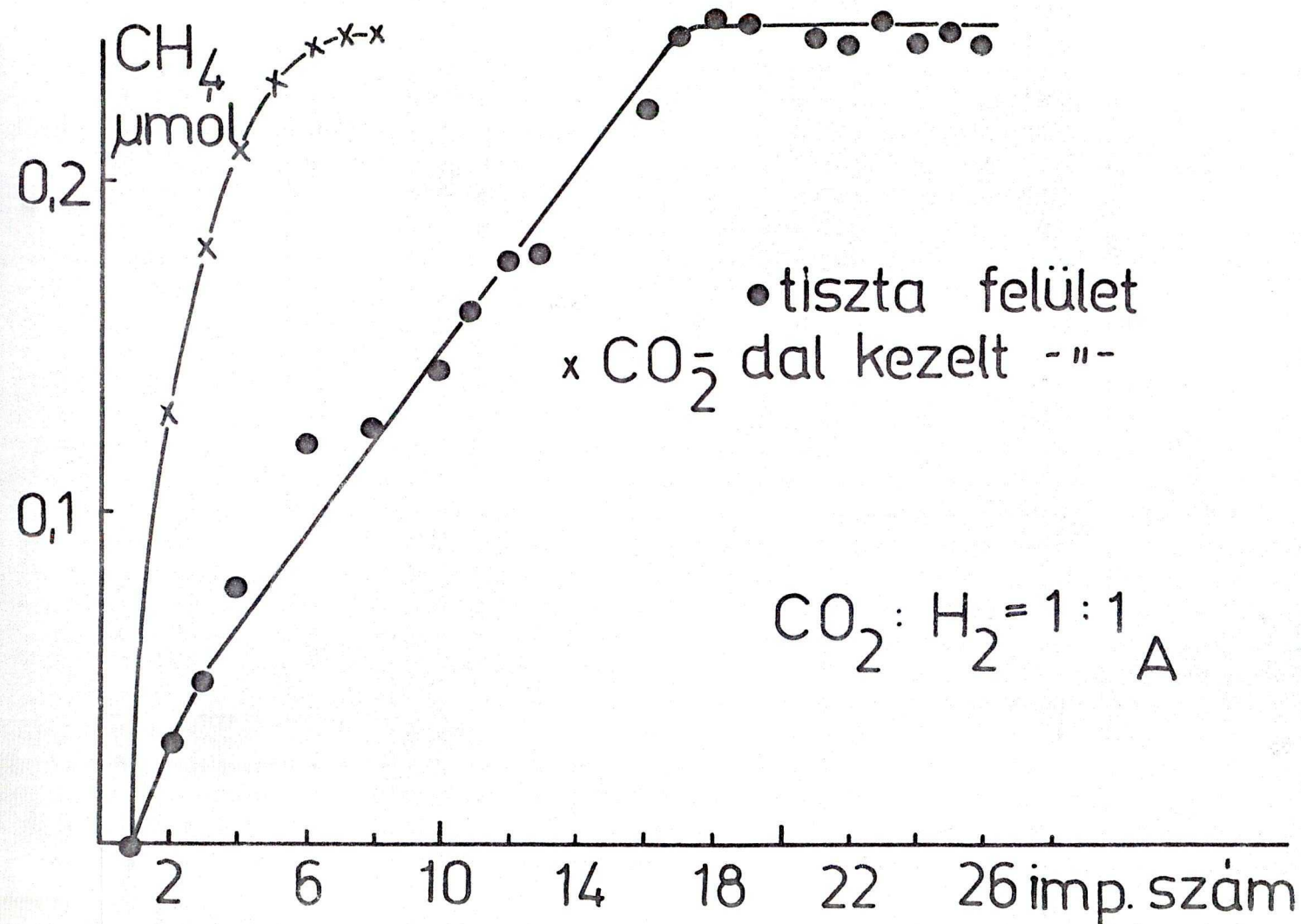
A méréseket sztöchiometrikus összetételű gázelegyet alkalmazva előzetesen  $300^\circ\text{C}$ -on szén-monoxid, oxigén és hidrogénrel kezelt felületen végeztük.

$\text{CO}$  impulzusokat adva a katalizátorra  $\text{CO}_2$  képződését figyelhettük meg, és az anyagmennyiség alapján  $0,48 \mu\text{mol}$  szénhidrogént észleltünk. Oxigén impulzusokat adva a katalizátorra,  $1,22 \mu\text{mol}$   $\text{O}_2$  maradt a felületen. A hidrogén impulzusokat az alkalmazott vizsgálati módszerrel  $\text{He}$  vívógásban nem tudtuk követni.

Az előbbi módokon előkezelt és a tiszta katalizátoron



13. ábra



végzett vizsgálatainkat a 14. ábrás hasonlítjuk össze.

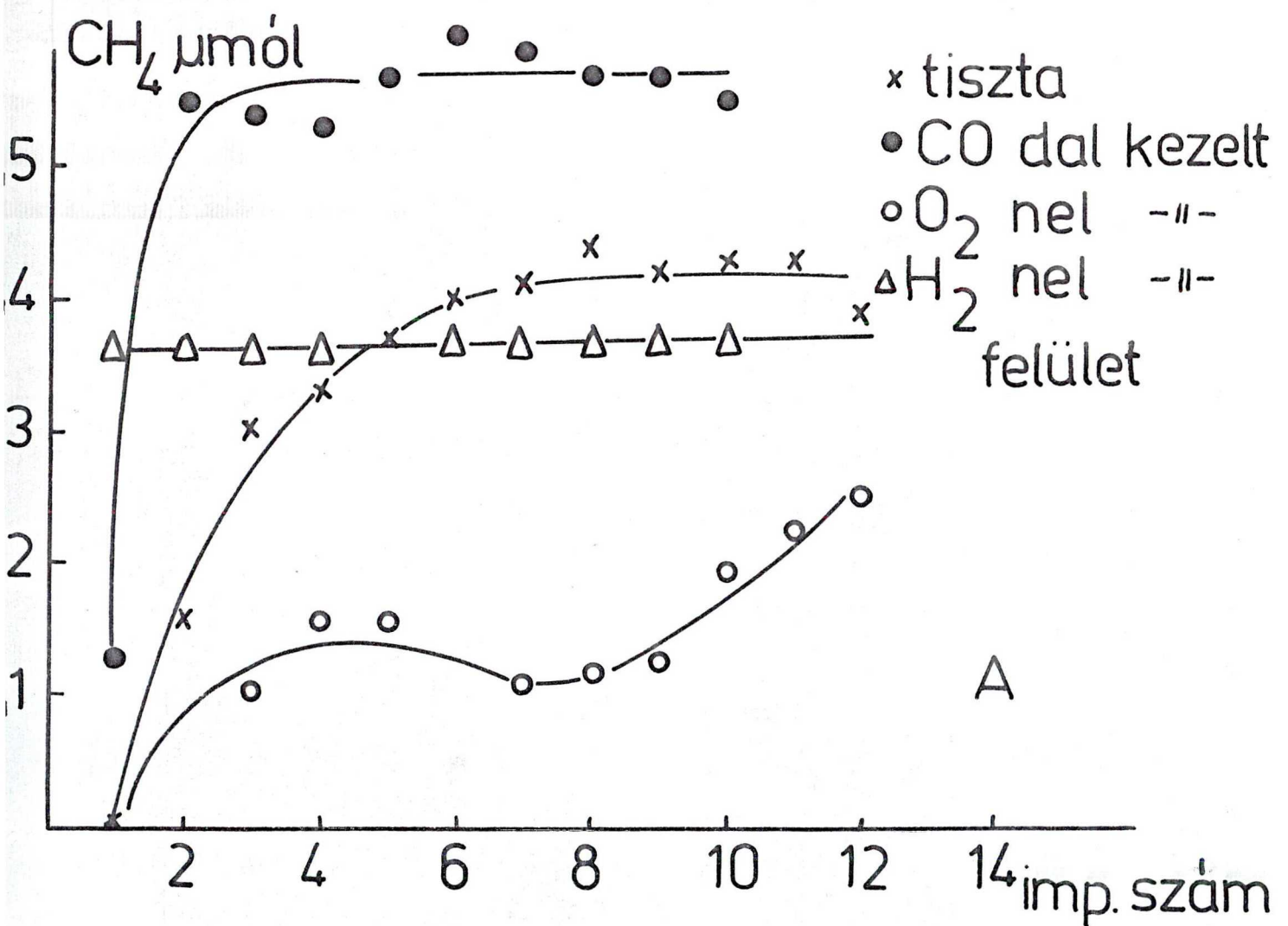
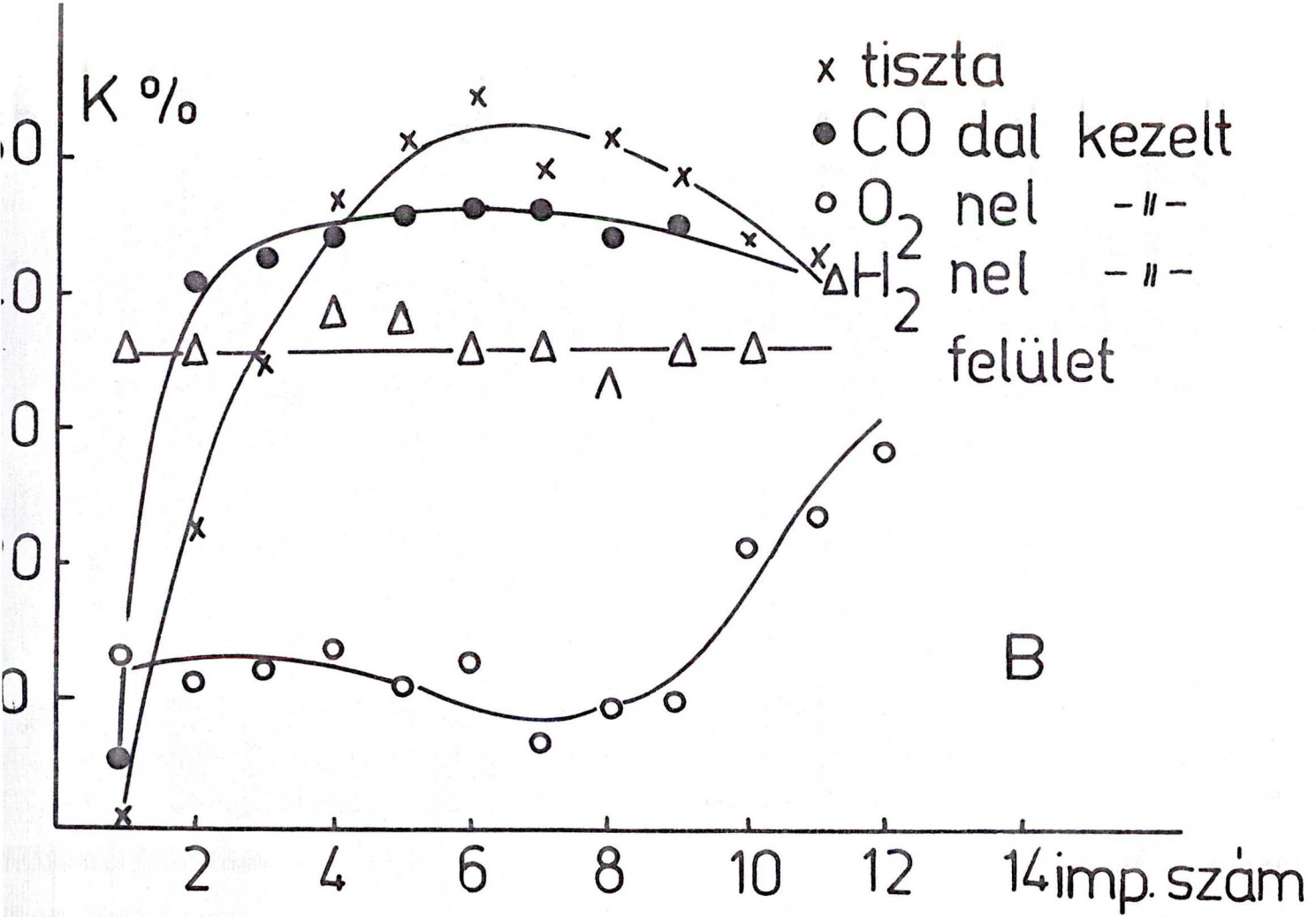
14. ábra

A metánképződés (A) és a  $\text{CO}_2$  konverziója (B) különbözőképpen előkezelt 5 % Ru/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizátoron 1/8 ml 1:4 arányu  $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2$  impulzusok hatására  $300^\circ\text{C}$ -on.

A 14. ábráról leolvasható, hogy a képződött metán mennyisége a CO-dal kezelt > tiszta = hidrogénnel >  $\text{O}_2$ -dal kezelt katalizátor sorrendben csökken. Az első két esetben a metánképződés az impulzusszám függvényében telítési görbe szerint változik az általunk vizsgált tartományban, de a CO-dal kezelt katalizátor esetén már a második impulzusban elértük a telítési értéket, míg a tiszta katalizátor esetében csak a 8. impulzusnál. A  $\text{H}_2$ -nel kezelt felület esetén már az első impulzusból ugyanannyi metán képződött, mint a későbbiek során. Az oxigénnel kezelt katalizátoron az első 8 impulzus után kezd csak megnövekedni a metánképződés.

Jelentősebb mértékű szén-monoxid képződést csak az oxigénnel kezelt katalizátor esetén észleltünk a 9. impulzus után. A szén-dioxid konverziója tiszta és a CO-dal kezelt katalizátor esetében maximum görbét ír le, a  $\text{H}_2$ -nel kezelt felület esetén nem változik az impulzusszám függvényében. Mind a három esetben a konverzió értéke 35-50 % között változott. Az oxigénnel kezelt felület esetében a metánképződéshez hasonlóan a 8. impulzus után kezd nőni a konverzió.





14. ábra

1.3. A szén-dioxid hidrogén adszorpciójának vizsgálata  
5 % Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátoron

1./ Gázok adszorpciója tiszta felületű katalizátoron

a./ Szén-dioxid adszorpciója.

A szén-dioxid adszorpcióját 25-300°C között vizsgáltuk  
20 Torr nyomással (15. ábra).

15. ábra

A CO<sub>2</sub> adszorpciója különböző hőmérséklete-  
ken tiszta felületű 5 % Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizá-  
toron.

Az ábrából kitűnik, hogy az adszorbeálódott szén-dioxid  
mennyisége a hőmérséklet növekedésével csökken.

Az adszorpció kinetikáját az Elovich-egyenlet integ-  
rált formulájával értékeltük.

$$q = (2,3/\alpha) \lg(t + t_0) - (2,3/\alpha) \lg t_0$$

ahol  $t_0 = 1/\alpha$  az integrációs állandó. Mivel  $t_0$  sokkal  
kisebb, mint  $t$ , ezért a fenti egyenlet a következő formá-  
ban írható:

$$q = (2,3/\alpha) \lg t - (2,3/\alpha) \lg t_0$$

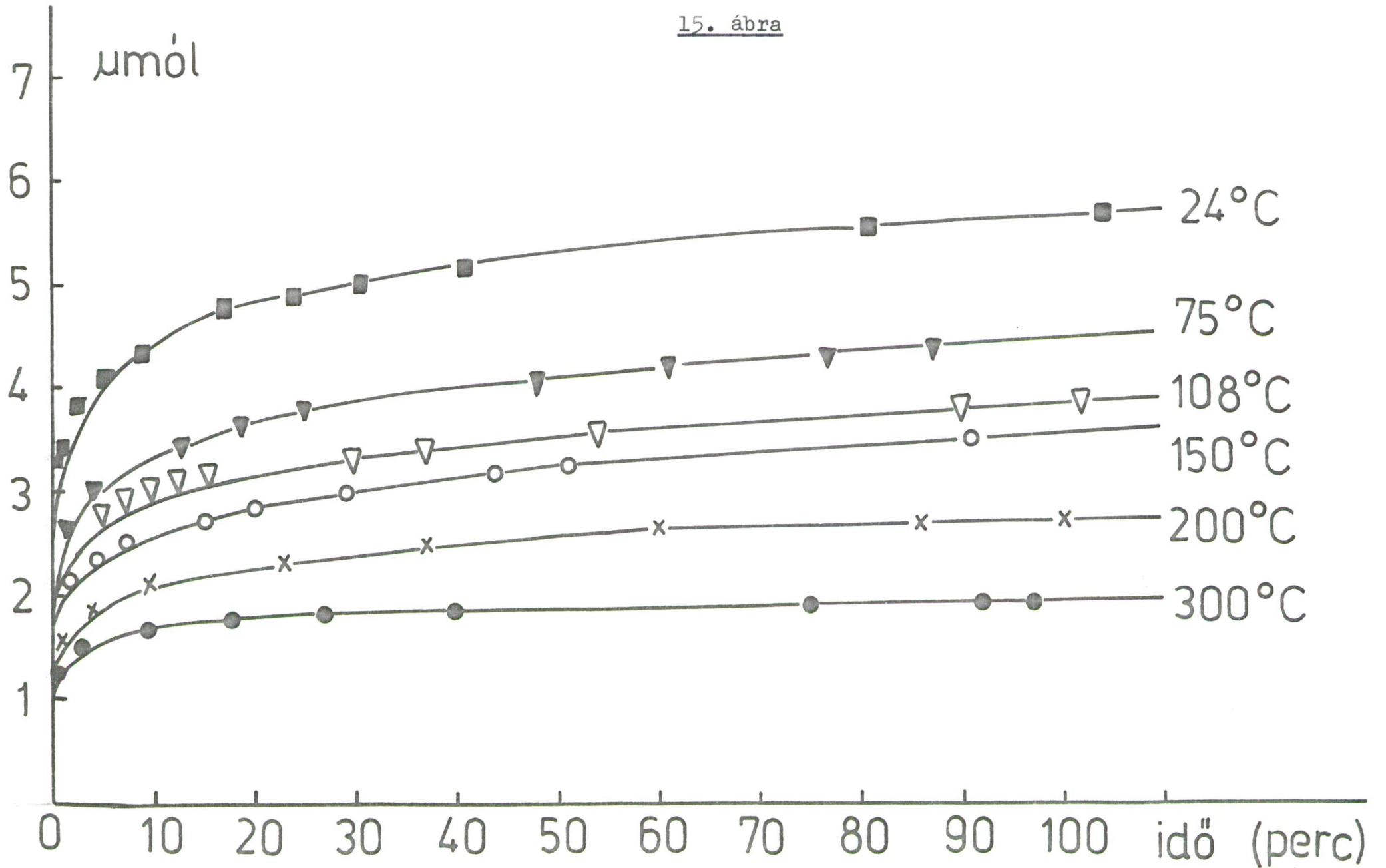
Mint a 16. ábrán látható,  $q - \lg t$  értékpárok minden hőmér-  
sékleten egyenest adnak.

16. ábra

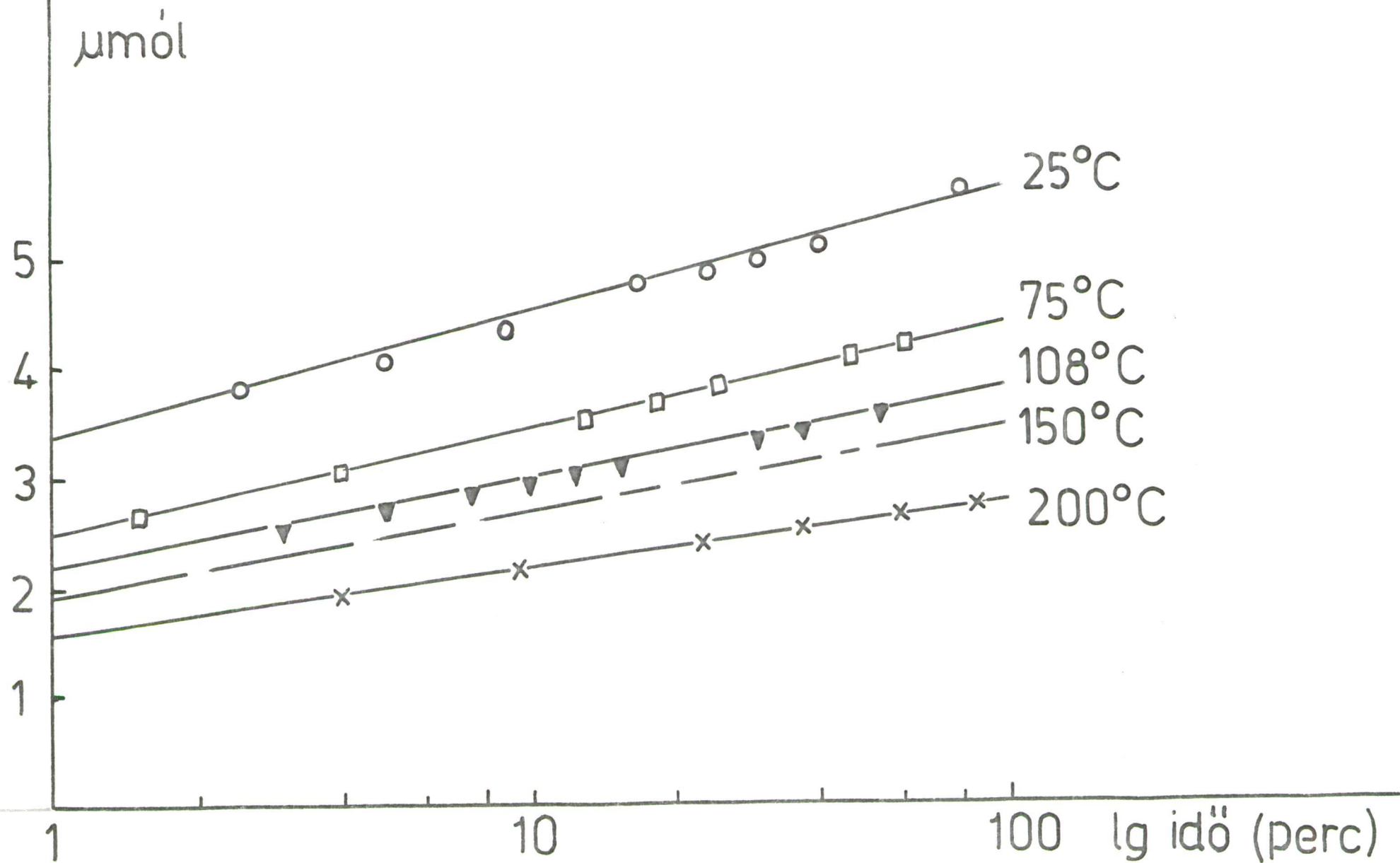
A CO<sub>2</sub> adszorpció Elovich függvényei  
5 % Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátoron különböző  
hőmérsékleten.



15. ábra



16. ábra





A kapott egyenesek meredekségéből kiszámíthatjuk  $\alpha$ -t, melynek reciproka az adszorpció sebességrel arányos érték.

$$w = 2,3/\alpha t,$$

ahol  $w$  az adszorpció sebessége,  $t$  az az idő, mely alatt a különböző hőmérsékleten azonos anyagmennyiség adszorbeálódik.

Az Elovich egyenletből számolható állandók és a reakciósebességek értékét a 4. táblázat tartalmazza.

4. táblázat

T °C	$q_0$ μmól/gr	$q_{120}$ μmól/gr	$\alpha$ (μmól/gr) <sup>-1</sup>	w μmól/gr perc
300	7,29	10,81	1,55	-
200	8,32	15,13	0,709	0,081
150	10,27	18,92	0,56	0,66
108	11,89	20,81	0,54	1,64
75	13,51	24,32	0,447	5,11
25	18,16	30,61	0,37	20,27

$q_0$  a pillanatsebűen,  $q_{120}$  a 120 perc után adszorbeált anyagmennyiség;  $w$  az adszorpció sebessége 13,5 μmól/gr adszorbeált anyagmennyiségnél. Az ábráról és a táblázatból egyértelműen látszik, hogy a hőmérséklet emelésével az adszorpció sebessége csökken.

b./ Hidrogén adszorpciója.

Tiszta felületen a hidrogén adszorpcióját 25-300°C hőmérséklettartományban vizsgáltuk 20 Torr nyomásnál.

A 25°C-on végzett mérést kivéve a hidrogén adszorpció során súlycsökkenést észleltünk, mely a hőmérséklet emelkedésével növekszik. 25°C-on súlynövekedést mértünk, melynek mértéke megegyezik a diszperzitásfok meghatározásánál kapott eredménnyel.

2./ A szén-dioxid adszorpciója különbözőképpen előkezelt felületű 5 % Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátoron.

A szén-dioxid adszorpcióját hidrogénnel és oxigénnel preadszorbeált felületen vizsgáltuk.

Az 5. táblázat és a 17. ábra alapján összehasonlíthatjuk a tiszta, a hidrogénnel preadszorbeált és az oxigénnel preadszorbeált felületen a szén-dioxid adszorpcióját.

5. táblázat

T °C	Tiszta felület		H <sub>2</sub> preadszorbeált felület		O <sub>2</sub> preadszorbeált felület	
	w	q <sub>0</sub>	w	q <sub>0</sub>	w	q <sub>0</sub>
200	0,081	8,32		23,78		
150	0,66	10,27	37,0	18,89	0,0713	8,59
108	1,64	11,89				
75	5,11	13,51				
25	20,77	18,16		19,51		

q<sub>0</sub> (μmol/gr) a pillanatserdén adszorbeált anyagmennyiség,  
w (μmol/gr.perc) az adszorpció sebessége 13,5 μmol/gr



adszorbeált anyagmennyiségét.

17. ábra

A  $\text{CO}_2$  adszorpciója különbözőképpen elő-  
kezelt 5 %  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizátoron.

1.  $\text{H}_2$ -vel kezelt felület, 2. tiszta  
felület, 3.  $\text{O}_2$ -vel preadszorbeált fe-  
lület.

Megállapíthatjuk, hogy mind az adszorpció sebessé-  
ge, mind a pillanatnyi adszorpcióban felvett gáz mennyisé-  
ge  $\text{H}_2$ -vel kezelt > tiszta >  $\text{O}_2$ -vel kezelt felület sorrend-  
ben csökken. Az előzetes oxigénadszorpciót követő szivtatás  
után 119  $\mu\text{g}$   $\text{O}_2$  maradt a felületen. A hidrogén adszorpció  
során, mint már említettük a  $25^\circ\text{C}$ -on végzett mérés kivéte-  
lével súlycsökkenés játszódik le.

Különböző hőmérsékleten vizsgáltuk a  $\text{CO}_2$  adszorpció-  
ját előzetes hidrogénes kezelés után. A méréseket úgy vé-  
geztük, hogy az előkezelés után az adszorpció hőmérsékle-  
tén hidrogént adszorbeáltattunk 30 percig, majd 2 perces  
szivtatás után  $\text{CO}_2$ -t engedtünk a katalizátorra. (18. ábra)

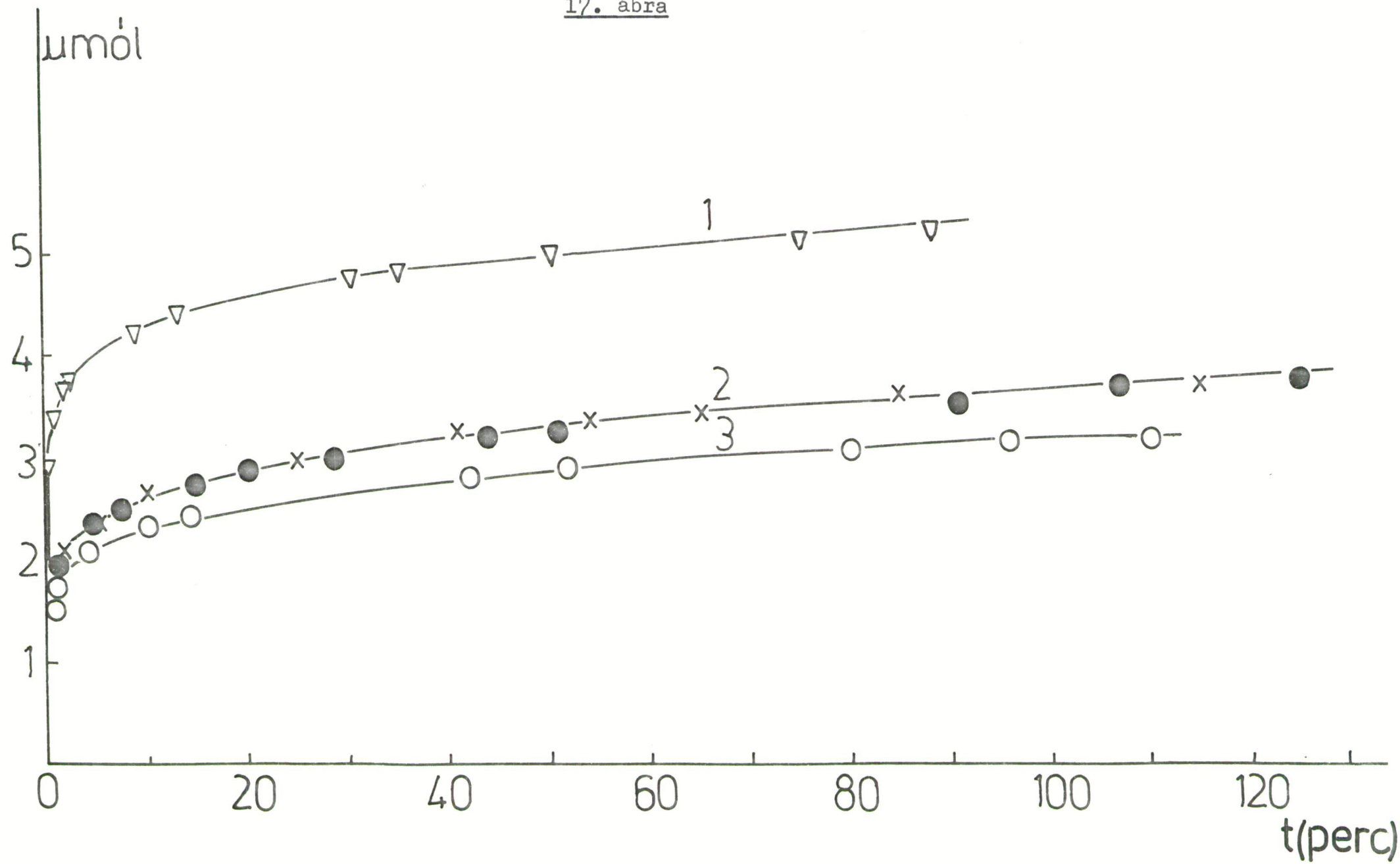
18. ábra

$\text{CO}_2$  adszorpciója  $\text{H}_2$ -vel preadszorbeált  
felületen különböző hőmérsékleten.

A./ az adszorbeált gáz mennyisége,

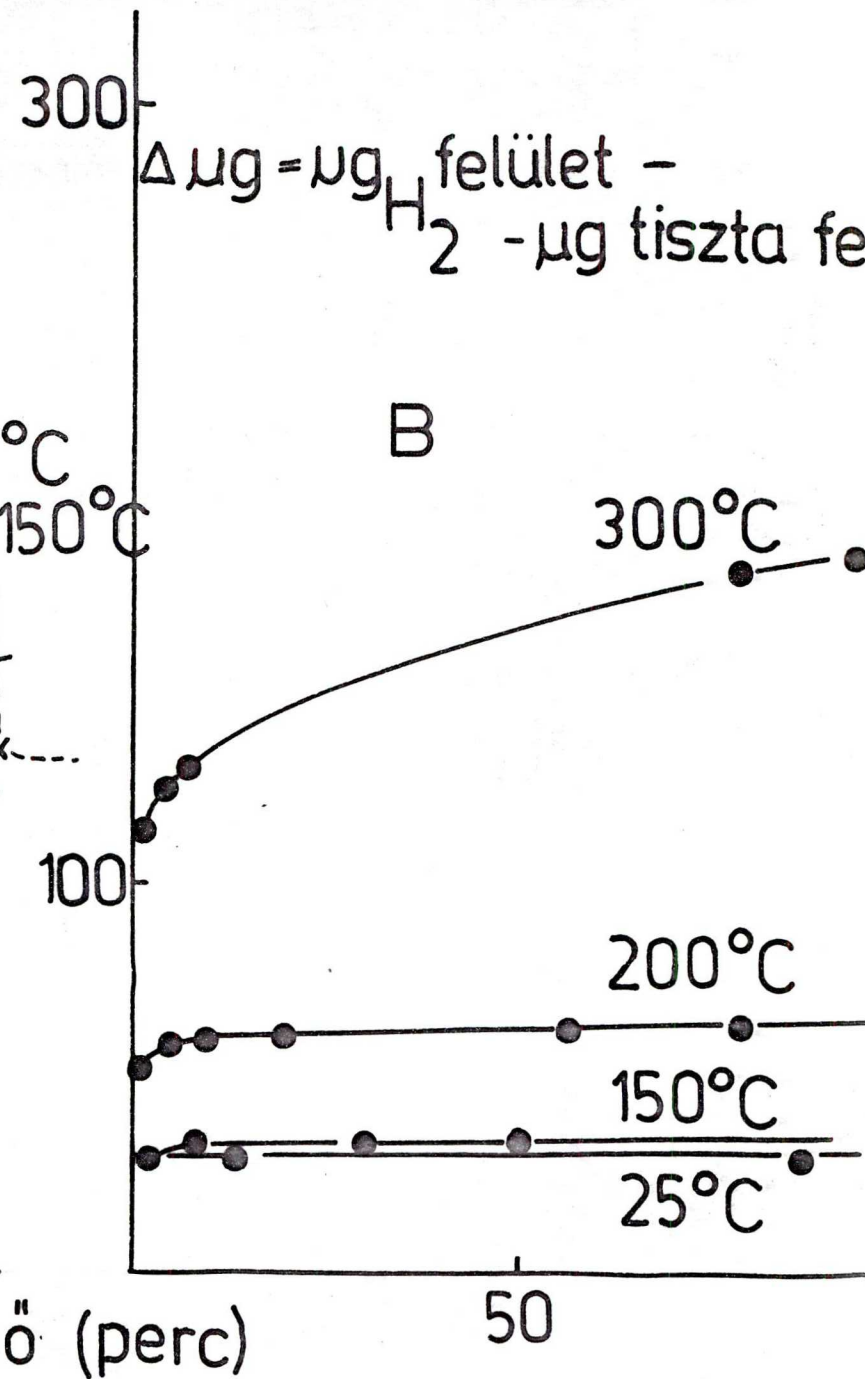
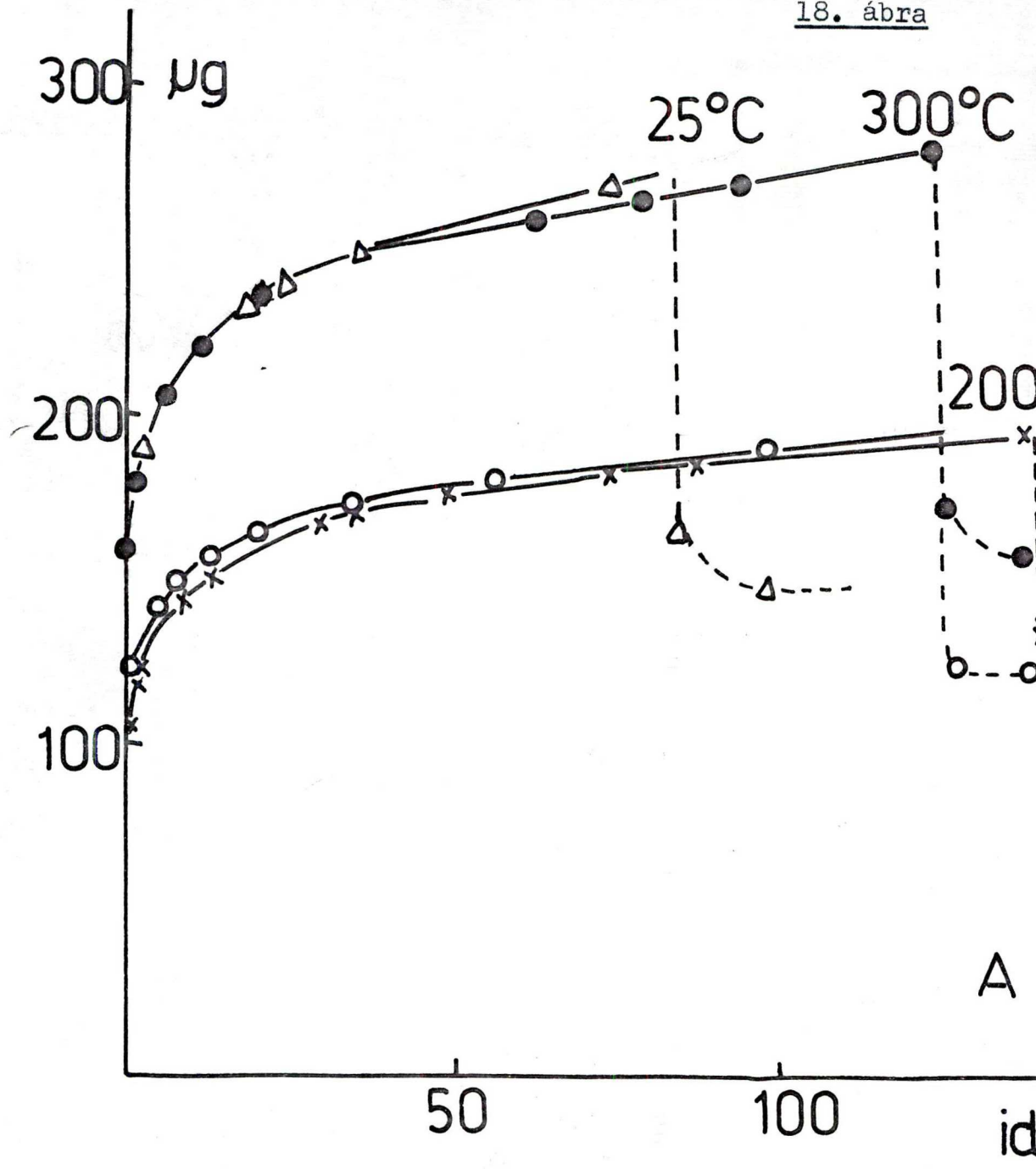
B./ a hidrogénnel preadszorbeált és a  
tiszta felületen adszorbeálódott men-  
nyiség különbsége.

17. ábra





18. ábra



Megállapíthatjuk, hogy a hőmérséklet növelésével az adszorbeált gázmennyiség minimum görbe szerint változik (18. ábra). Ha a hidrogénnel readszorbeált felületen adszorbeált gázmennyiségből kivonjuk a tiszta felületen adszorbeálódott mennyiséget, akkor azt kapjuk, hogy a hőmérséklet növekedésével növekszik a relatív adszorbeálódott gázmennyiség (18. ábra). Megállapíthatjuk, hogy a hidrogén-adszorpció a hőmérséklet növekedésével növekvő számú,  $\text{CO}_2$  adszorpcióra kedvező, aktív helyzetet hoz létre. Hasonlításuk össze az irreverzibilisen adszorbeálódott szén-dioxid mennyiségét a tiszta és a hidrogénnel preadszorbeált felületen különböző hőmérsékleten, (6. táblázat).

6. táblázat

T °C	Irreverzibilisen adszorbeálódott szén-dioxid			
	Tiszta felületen		$\text{H}_2$ -vel kezelt felületen	
	$\mu\text{gr}$	$\mu\text{mól}$	$\mu\text{gr}$	$\mu\text{mól}$
300	35	0,79	158	3,59
200	63	1,43	120	2,73
150	97	2,20	162	3,68
25	134	3,04	144	3,27

A 6. táblázatból látható, hogy az irreverzibilisen adszorbeálódott gázmennyiség tiszta felület esetén a hőmérséklet növekedésével csökken. Hidrogénnel readszorbeált felület esetén ez az érték közel állandó és megegyezik a felületi Ru atomok számával (3,33  $\mu\text{mól}$ ).



3./ Hidrogén adszorpciója CO<sub>2</sub>-dal preadszorbeált felületen.

Az előkezelés után az adszorpció hőmérsékletén 30 percig CO<sub>2</sub>-t adszorbeáltattunk, majd 2-3 perces szivattyúzás után hidrogént engedtünk a katalizátorra. A méréseket 25, 100, 150, 200°C-on végeztük (19. ábra).

19. ábra

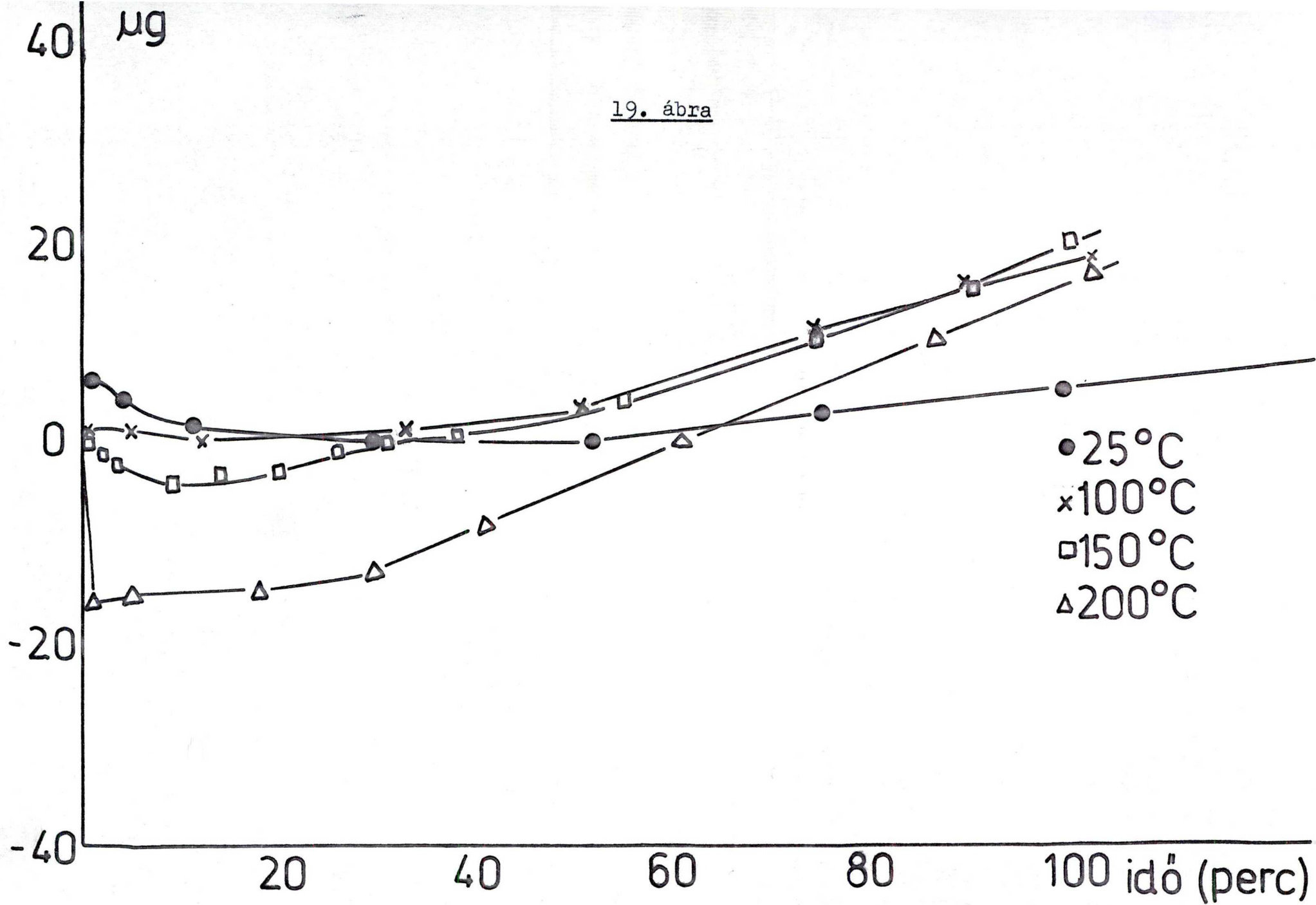
H<sub>2</sub> adszorpciója CO<sub>2</sub> preadszorbeáló után,  
5 % Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátoron különböző hő-  
mérsékleten.

A mérések az eddigiektől eltérően nagyon reprodukálhatók. Megállapítható azonban, hogy a hőmérséklet növekedésével növekvő mértékű súlycsökkenést kaptunk az adszorpció elején, majd lassu súlynövekedést. Az adszorpció görbe meredeksége a súlynövekedés során a hőmérséklet emelésével növekszik.

1.4. Az 5 % Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátoron kapott eredmények értékelése.

Az áramlási reaktorban vizsgált reakció termékei minden esetben egy adott időtartam átlagértékét adják és ezek csak az állandó aktivitású katalizátorra jellemző adatok. Arról az időről, míg a katalizátor eléri az állandó aktivitását, e módszerrel nem szerezhetünk lényeges információkat. A reakciók ipari hasznosíthatóságát és az elméleti szempontból érdekes kinetikáját a használt módszerek közül az áramlási reaktorban lehet legegyszerűbben meghatározni.

19. ábra





Az impulzusreaktorban végzett mérések egyik nagy előnye, hogy lépésről-lépésre figyelemmel kísérhetjük a reakciót "új" katalizátor felületen és a termékek összetételéből következtethetünk a katalizátor felületének változásaira. A két különböző reaktortípusban kapott eredményeket egymással csak nehezen lehet összehasonlítani, mert azonos körülmények között jelentősen különböző konverziót, szelektivitást, termékösszetételt kapunk. Ennek fő oka, hogy a heterogén katalitikus folyamatoknál alapvetően lényeges felületi koncentráció a két különböző reaktorban lévő katalizátor esetében jelentősen különböző. Ez könnyen érthető, ha meggondoljuk, hogy az áramlási reaktor esetén a reagáló anyagok állandóan áramolnak a katalizátoron keresztül és így a kiindulási és a keletkezett anyagok, valamint a köztitermékek felületi koncentrációja a katalizátor állandó aktivitásu szakaszában közel állandó. Az impulzusreaktor esetében viszont a gázkromatográf vivőgáza áramlik állandóan keresztül a katalizátoron, és a reagáló anyagok csak időnként egy-egy impulzusban jutnak a katalizátorra. Így a kiindulási és a keletkezett anyagok, valamint a köztitermékek felületi koncentrációja az impulzusok beadagolása után maximális, és amikor a következő impulzust beadjuk, már ismét lecsökken, bár az előző impulzus előtti értéknél még feltételezhetően magasabb.

Az impulzusreaktorban végzett méréseinkből kitűnik, hogy a szén-dioxid, hidrogén reakció telítési görbe szerint



változik az impulzusszám függvényében. Ez arra mutat, hogy a felület bizonyos mértékben változik az impulzusok alatt a kezdeti állapothoz képest. Amennyiben  $400^{\circ}\text{C}$ -re fűtjük a katalizátort,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  és  $\text{H}_2\text{O}$  deszorbeálódik. A deszorpció után ismételtén az eredeti impulzusokat adva a katalizátorra, a metánképződés ismét telítési görbét ír le az impulzusok függvényében, de az első impulzusból több metán képződik, mint deszorpció előtti első impulzus esetében. A deszorpció után oxigénimpulzusok hatására  $400^{\circ}\text{C}$ -on széndioxid is keletkezett, melyet a felületre rakódott szén okozhat.

Mind ezekből arra következtethetünk, hogy az egyes impulzusokból a felületen megkötődött és onnan  $400^{\circ}\text{C}$ -on deszorbeálódó anyagok segítik elő a metán képződését. A felület azonban a szénlerakódás következtében bizonyos mértékű maradandó változást is szenved, mely szintén befolyásolja a keletkezett metán mennyiségét.

Az anyagmérleg alapján számolt szén- és hidrogénhiány, valamint a keletkezett metán mennyisége között fennálló összefüggés is arra enged következtetni, hogy a katalizátor felületén megkötődött anyag felelős a metán képződéséért. A szénhiány és a hidrogénhiány között fennálló összefüggés a felületen megkötődött gázok arányáról ad felvilágosítást. Ebből kitűnik, hogy a metánképződés-impulzusszám diagramm kezdeti, emelkedő szakaszán a katalizátor felületén a hidrogén-szén-dioxid arány 1, míg a telítési szakaszban ez az arány 2.



A számolt szén- és hidrogénhiány, mint a korábbiakban láttuk, nagyobb, mint amennyit a deszorpció során detektáltunk. Ennek ellenére a külön kísérletben meghatározott szén- és hidrogénhiány aránya bizonyos tartományokban állandó. Feltételezésünk szerint a gázok a felületen az említett arányban adszorbeálódnak és ott egy felületi vegyületet hoznak létre, melynek egy része a két impulzus között bomlik és deszorbeálódik. Az a tény pedig, hogy a metánképződés-impulzusszám görbe telítési szakaszán tízszeres hidrogén-impulzusok hatására metán képződését észleltük, arra mutat, hogy a felületi vegyület a szén-dioxid redukciójának valamely közbeeső terméke. Az általunk  $400^{\circ}\text{C}$ -on végrehajtott deszorpció, melynek termékei főleg a szén-monoxid és kevés szén-dioxid, ennek a reakció szempontjából fontos átmeneti terméknek a bomlástermékei. A deszorbeálódó szén-dioxid származhat a felületen adszorbeálódott  $\text{CO}_2$ -ből is. E felületi vegyület spontán deszorpciója csak  $300^{\circ}\text{C}$  körül lesz jelentős, mert a számolt szénhiány  $300^{\circ}\text{C}$ -on és  $340^{\circ}\text{C}$ -on majd ötször akkora, mint  $270^{\circ}\text{C}$ -on, ugyanakkor az egy impulzusban keletkezett metán mennyisége csak másfélszer nagyobb. A metánképződés-impulzusszám diagramm lefutását a felületi vegyület deszorpciójával magyarázhatjuk. Az egyes impulzusokból a felületen maradt átmeneti vegyület egy része a következő impulzus beadásáig deszorbeálódik, míg másik része a felületen marad. Az impulzusok számának előrehaladtával a felületen maradó anyagmennyiség bármely két impulzus között már azonosává válik és ekkor azonos a két különböző



impulzusban képződött metán mennyisége. Az összehozott szén-, és hidrogénhiány-impulzusszám görbe telítési jellege az előbbi elképzelést támasztja alá.

A szén-dioxid hidrogén impulzusok előtt a katalizátorra adott különböző gázok jelentősen befolyásolják a metán képződését. Hidrogén preadszorpció után már az első impulzusban a tulajdonképpeni telítési értéket kapjuk, de ez valamivel a tiszta felületen mért érték alatt marad. Oxigénnel kezelt felület esetén az általunk vizsgált impulzusszámig nem alakult ki telítési érték (14. ábra). A katalizátorra szén-dioxidot adszorbeáltatva a  $\text{CO}_2$   $\text{H}_2$  impulzusok előtt a metánképződés-impulzusszám diagramm kezdeti szakasza lerövidül, és a telítési értéke megegyezik a tiszta felületen mért értékkel (13. ábra).  $\text{CO}$ -dal előkezelve a katalizátort szintén lerövidül a kezdeti szakasz, de a telítési érték jóval nagyobb, mint a tiszta felület esetén.

Ezen adatok alapján feltételezhetjük, hogy a metánképződés telítési szakasza csak redukált és hidrogénnel bizonyos fokig már borított felületen alakulhat ki. A telítési szakaszban képződött metán mennyiségét befolyásolja, mint azt a  $\text{CO}$ -dal való előkezelésnél láttuk, a felületi szén mennyisége is. (A  $\text{CO}$  a felületen szénre és  $\text{CO}_2$ -re diszproporcionálódhat).

A  $\text{CO}_2$  preadszorpciónak csak a kezdeti szakaszra van hatása, ezt ezzel magyarázhatjuk, hogy a kezdeti szakaszban a  $\text{CO}_2$  adszorpciója befolyásolja a metánképződés sebességét.



Erre mutat es a tény is, hogy a második impulzus után adszorbeálódott  $\text{CO}_2$  mennyisége megegyezik a tizedik impulzus után kapott értékkel. A metánképződés-impulzus szám diagramm kezdeti szakaszára mind a hidrogén, mind a  $\text{CO}_2$  preadszorpciója hasonló hatással van, ezt a köztűszéget csak azzel magyarázhatjuk, hogy a szén-dioxid metánná történő redukciójának több egymással párhuzamosan futó útja is van.

Az adszorpció méréseknél 5 % Ru/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizátor esetében, a korábbiakban megállapítottuk, hogy a  $\text{CO}_2$  adszorpció sebessége  $\text{H}_2$ -nel preadszorbeált > tiszta >  $\text{O}_2$ -nel preadszorbeált felület sorban csökken. Azonban láttuk, hogy a hidrogén adszorpció előtt a katalizátor súlya csökken, és ez a súlycsökkenés a hőmérséklet növekedésével növekszik. A hidrogén preadszorpciója jelentősen megnöveli a relatív adszorbeálódott  $\text{CO}_2$  mennyiségét (a  $\text{H}_2$ -nel preadszorbeált, illetve a tiszta felületre adszorbeálódott  $\text{CO}_2$  mennyiségének különbsége).

A hidrogén adszorpció során mért súlycsökkenés alapján a diszperzitásfok meghatározásánál már említett



egyenlet segítségével kiszámíthatjuk, hogy a hidrogén adszorpció hány új aktív helyet hozott létre, melyre a  $\text{CO}_2$  adszorbeálódhat. A  $\text{CO}_2$  adszorpcióval kapott relatív súlynövekedés értékéből a hidrogén adszorpció által létrehozott új aktív helyek számának ismeretében kiszámíthatjuk az egy



aktív helyre jutó súlynövekedést, melyből az átmeneti komplex összetételére következtethetünk. A számítások felhasznált értékeit és a kapott eredményeket a 7. táblázat tartalmazza.

7. táblázat

$T$ °C	H <sub>2</sub> adsz. μgr	Új helyek száma μmól	Relatív súly- növekedés CO <sub>2</sub> adsz. mól. μgr	1 μmól helyen a súlynöveke- dés μgr
150	- 12	0,8	35	43,75
200	- 20	1,33	64	48,0
300	- 64	4,26	184	43,19

Az egységnyi helyre jutó súlynövekedés mindhárom hőmérsékleten jó közelítéssel megegyezik az adszorbeátum mólsúlyával. Hasonló eredményre jutottunk a szén-dioxid adszorpció irreverzibilitásának vizsgálatakor, azaz egy felületi fématomon egy CO<sub>2</sub> molekula adszorbeálódik.

## 2. A szén-dioxid hidrogén reakciójának vizsgálata 5 %

### Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátoron

#### 2.1. A reakció vizsgálata áramlásos reaktorban.

A szén-dioxid hidrogén reakcióban 5 % Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátoron termékként szén-monoxidot, metánt, etilént, propilént, metanolt sikerült kimutatni. A katalizátor aktivitása és szelektivitása 340°C-on csak kis mértékben változott, a szén-dioxid konverziója 13-14 % között volt és kb. 100 perc alatt állandósult.



275°C-on a metánképződés sebessége  $37,7 \cdot 10^{-3}$  molekula x fématom<sup>-1</sup> x sec<sup>-1</sup> értékek adódtak.

a./ A reakció hőmérsékletfüggése.

A reakció hőmérsékletfüggését 338-247°C hőmérséklet-tartományban sztochiometrikus összetételű gázeleggyel vizsgáltuk. A szén-dioxid konverziója 2-15 % között változott (20. ábra).

#### 20. ábra

A szén-dioxid konverziója, a metánképződés szelektivitása (A) és a keletkezett termékek (B) a hőmérséklet függvényében.

A metán szelektivitása telítési görbét ír le a hőmérséklet függvényében, 300°C felett 87 % körüli értéket ér el.

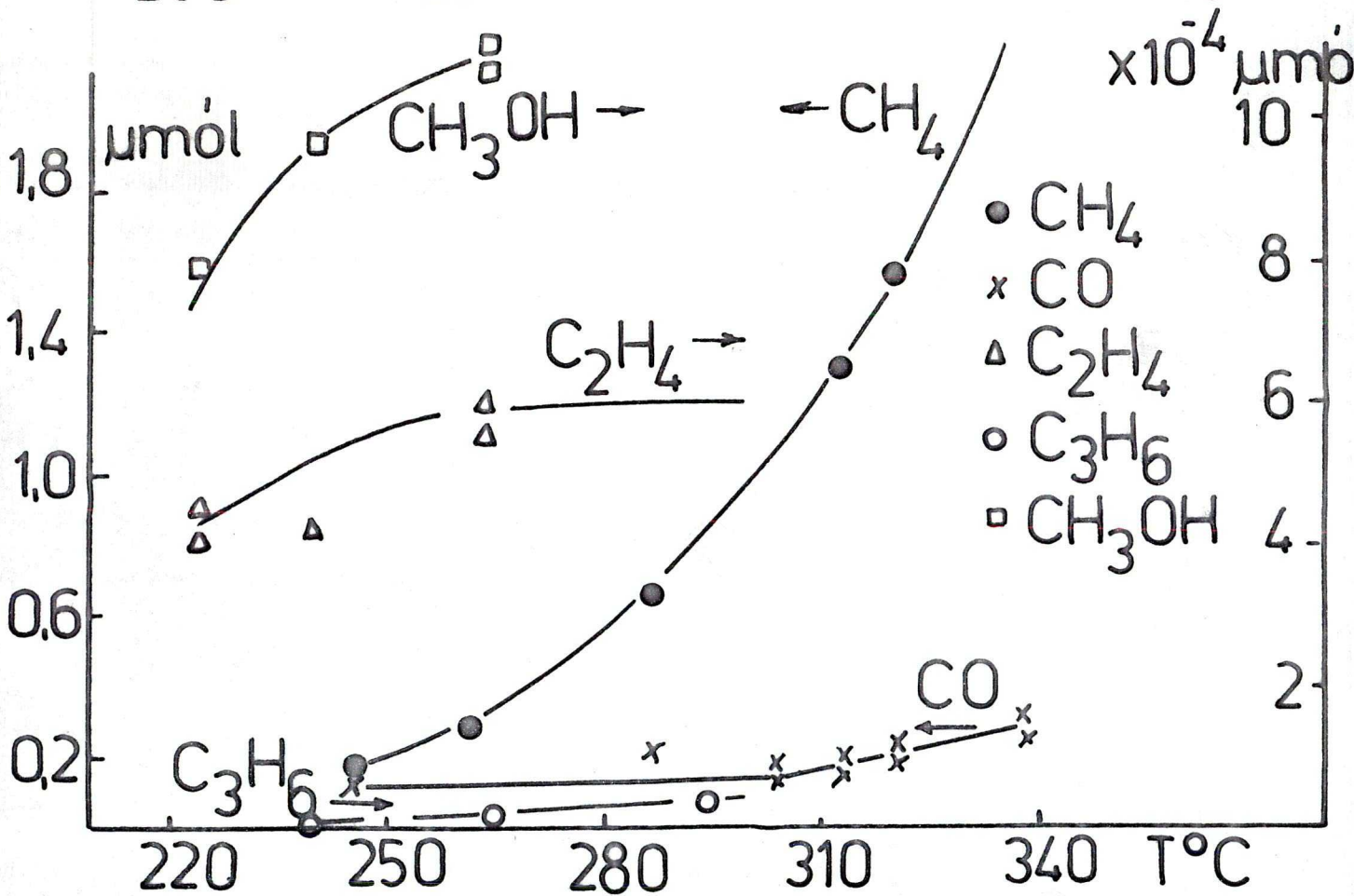
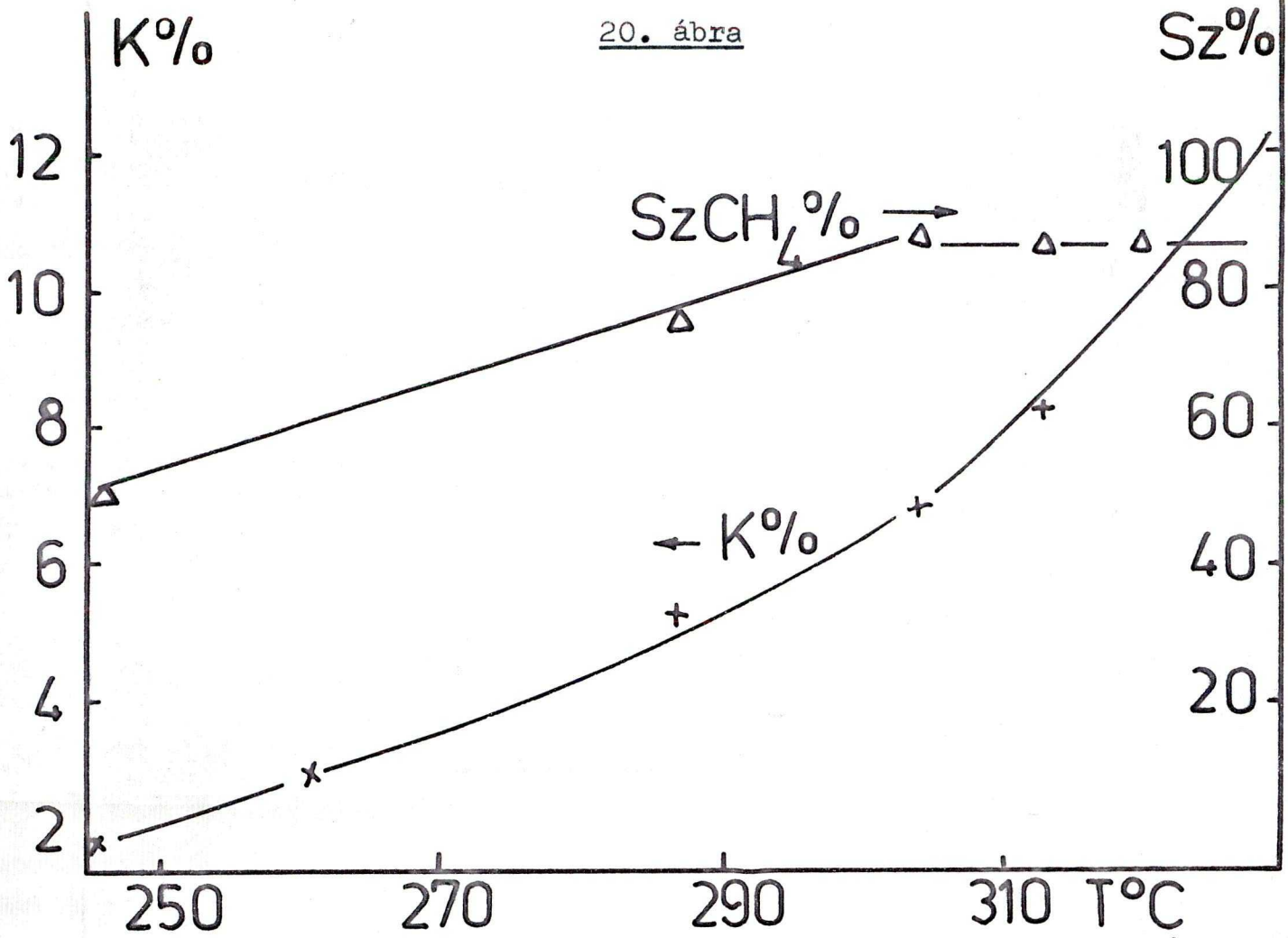
A reakcióban keletkező metán, szén-monoxid, metanol és propilén mennyisége az általunk vizsgált hőmérséklettartományban a hőmérséklet növekedésével nő, míg az etiléné telítési görbe szerint változik.

Az Arrhenius diagramm segítségével meghatároztuk a metánképződés aktiválási energiáját, mely 17,7 kcal/mól-nak adódtak (4. ábra).

b./ Különböző összetételű szén-dioxid-hidrogén elegy reakciójának vizsgálata.

A méréseket 260°C-on különböző arányú hidrogén-szén-dioxid eleggyel végeztük (21. ábra).

20. ábra





21. ábra

A szén-dioxid konverziója, a metánképződés szelektivitása (A) és a keletkezett termékek (B) a hidrogén-szén-dioxid arány függvényében 5 % Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátoron 260°C-on.

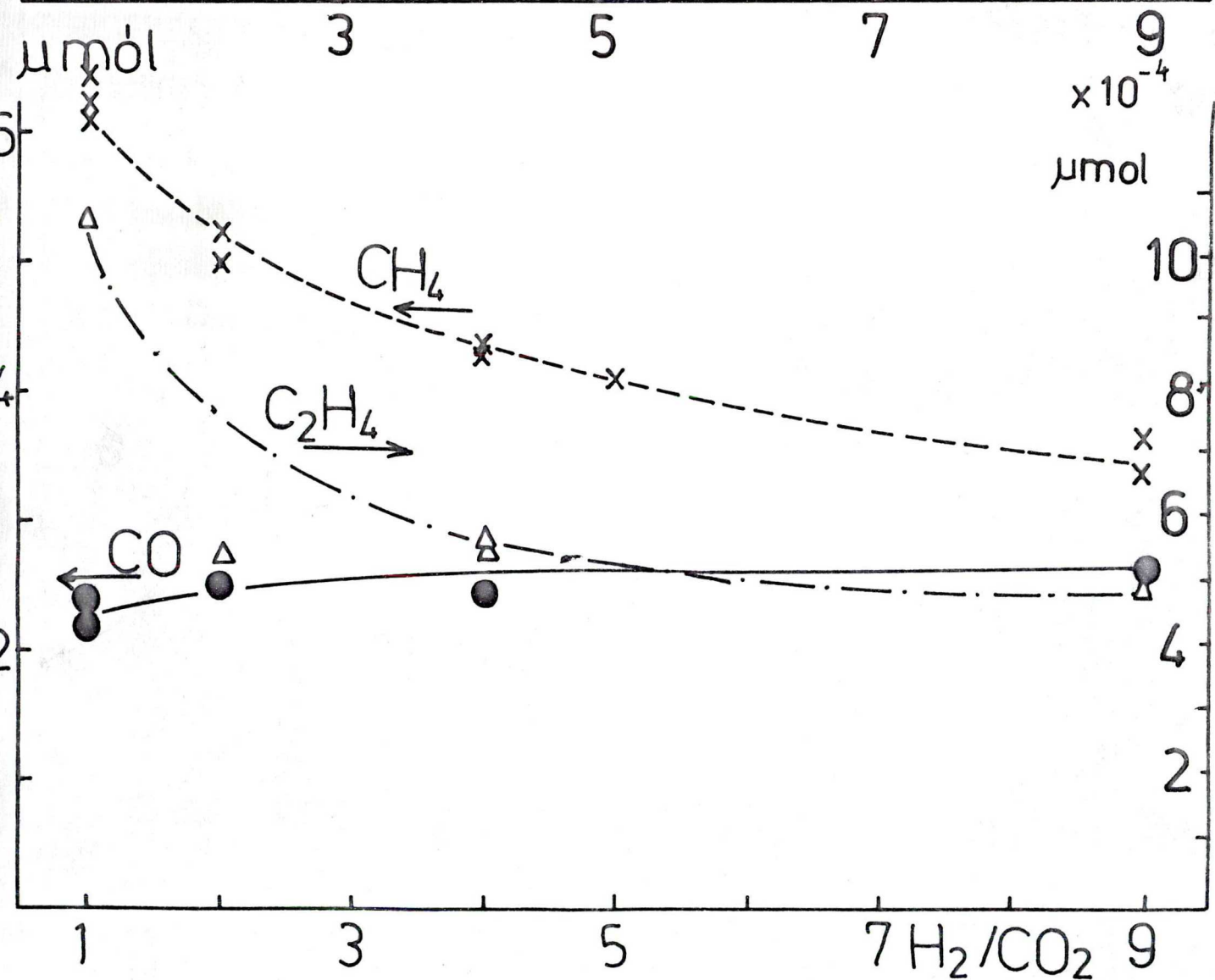
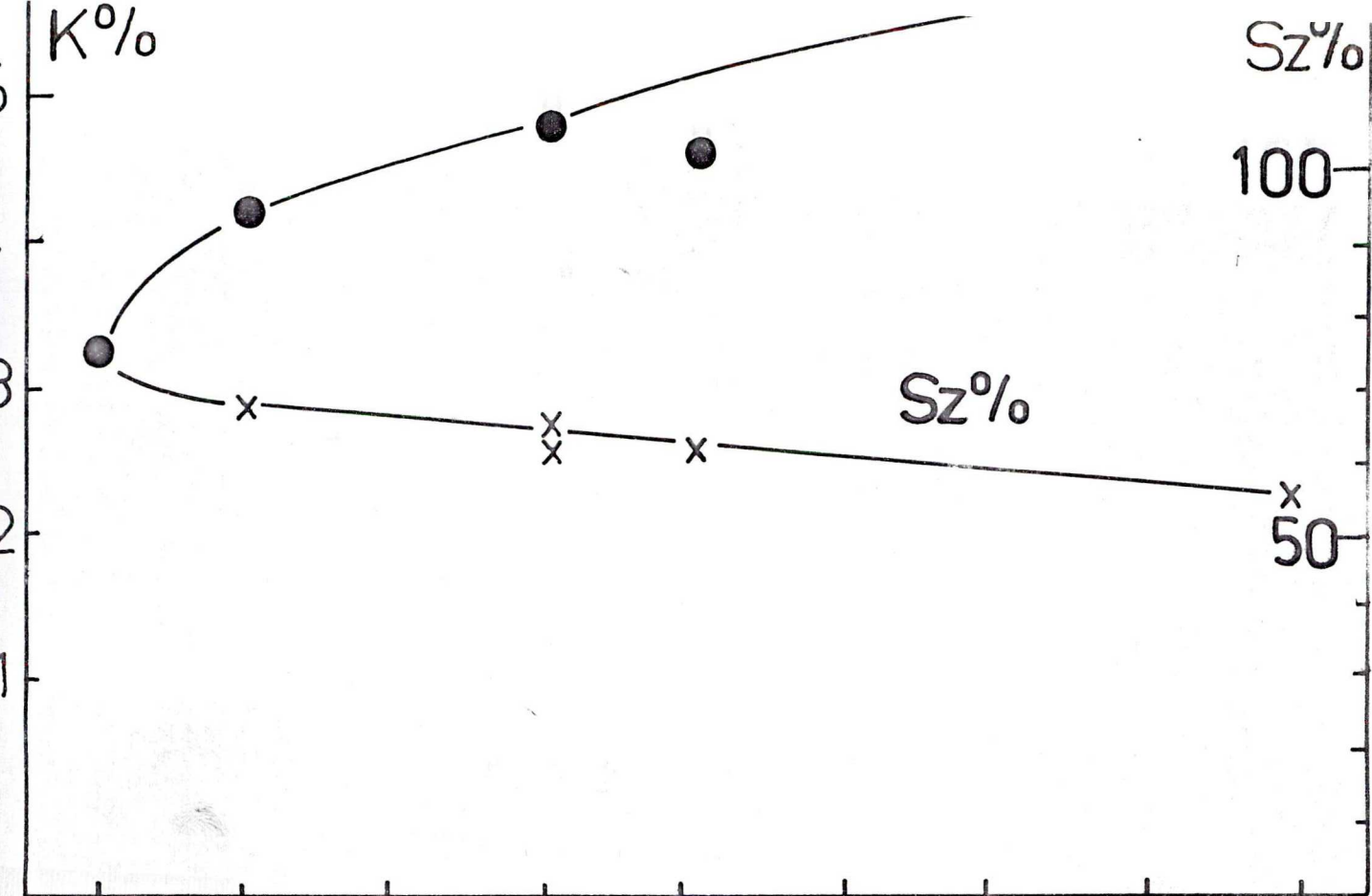
A hidrogén mennyiségének növekedésével a CO<sub>2</sub> konverziója jelentősen nő, a keletkezett szén-monoxid mennyisége is hasonlóan változik, míg a metán és az etilén mennyisége, valamint a metánképződés szelektivitása csökken.

Végstűnk méréseket, melynek során a hidrogén ill. a széndioxid parciális nyomását változtattuk a különben állandó sebességgel áramló gázelegyen.

22. ábra

A metánképződés sebességének logaritmusa a CO<sub>2</sub> illetve a H<sub>2</sub> koncentráció logaritmusának függvényében 260°C-on 5 % Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátoron.

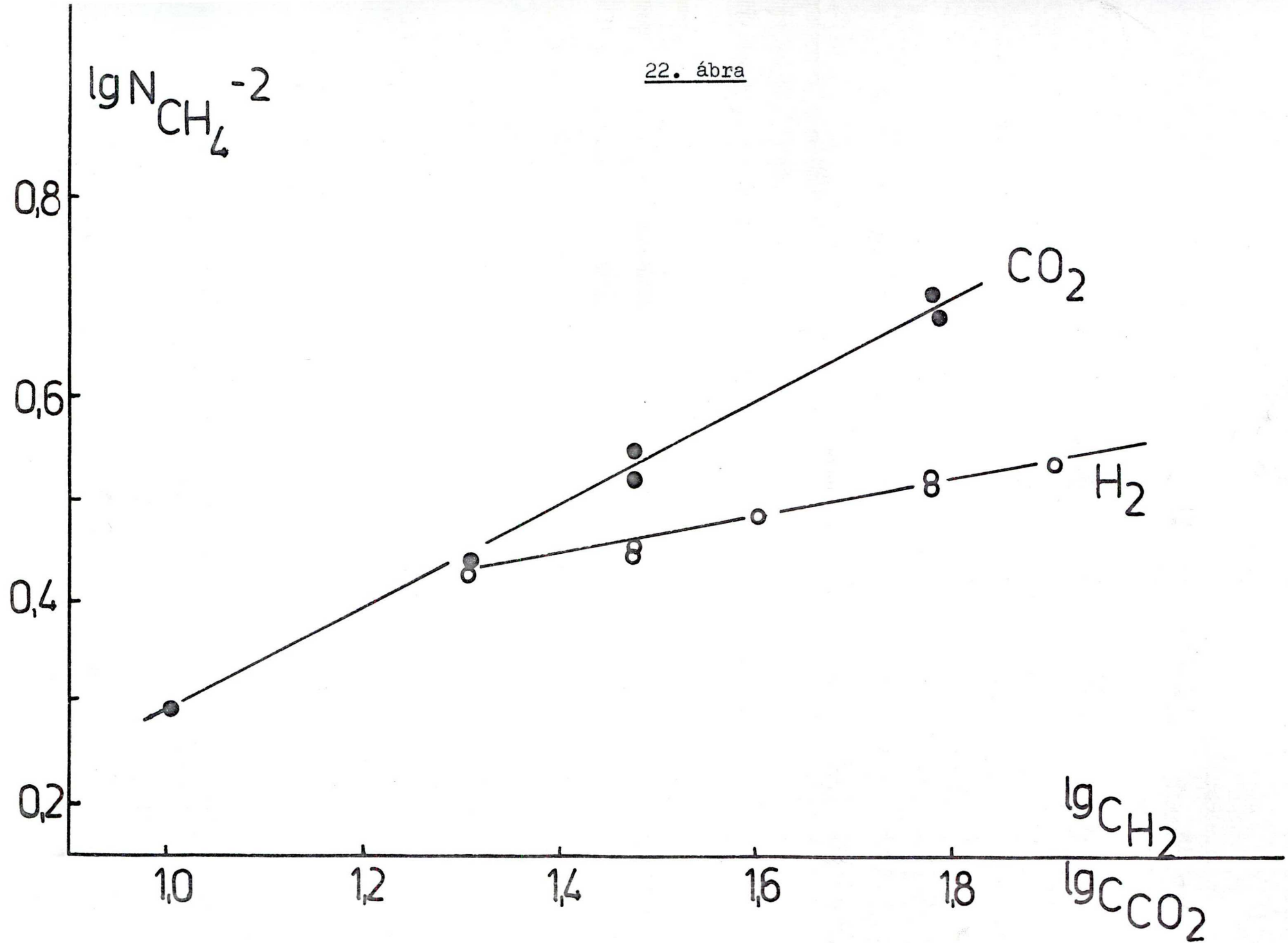
Az egyenesek iránytangenséből meghatároztuk a hidrogén részrészét, melyre 0,22 és a szén-dioxid részrészét, melyre 0,51 adódott.



21. ábra



22. ábra



2.2. A szén-dioxid hidrogén reakciójának vizsgálata  
impulzusreaktorban 5 % Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátoron

1. Szén-dioxid-hidrogén gázelegyet tartalmazó impulzusok tiszta felületű katalizátorra.

a./ Hőmérséklet hatása.

Stöchiometrikus elegyet (CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> arány 1:4) tartalmazó 1/8 ml impulzusokat adtunk tiszta felületű katalizátorra, 275°C, 300°C, 360°C-on. Termékként főleg metánt kaptunk, de szén-monoxid képződést, és esetenként nyomokban formaldehid keletkezését is észleltük. A metán mennyisége az impulzusszám függvényében gyakorlatilag állandó érték (23. ábra).

23. ábra

Az egyes impulzusokban képződött metán mennyisége (A), a szén-dioxid konverziója (B) és a metánképződés szelektivitása (C) különböző hőmérsékleten 5 % Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátoron.

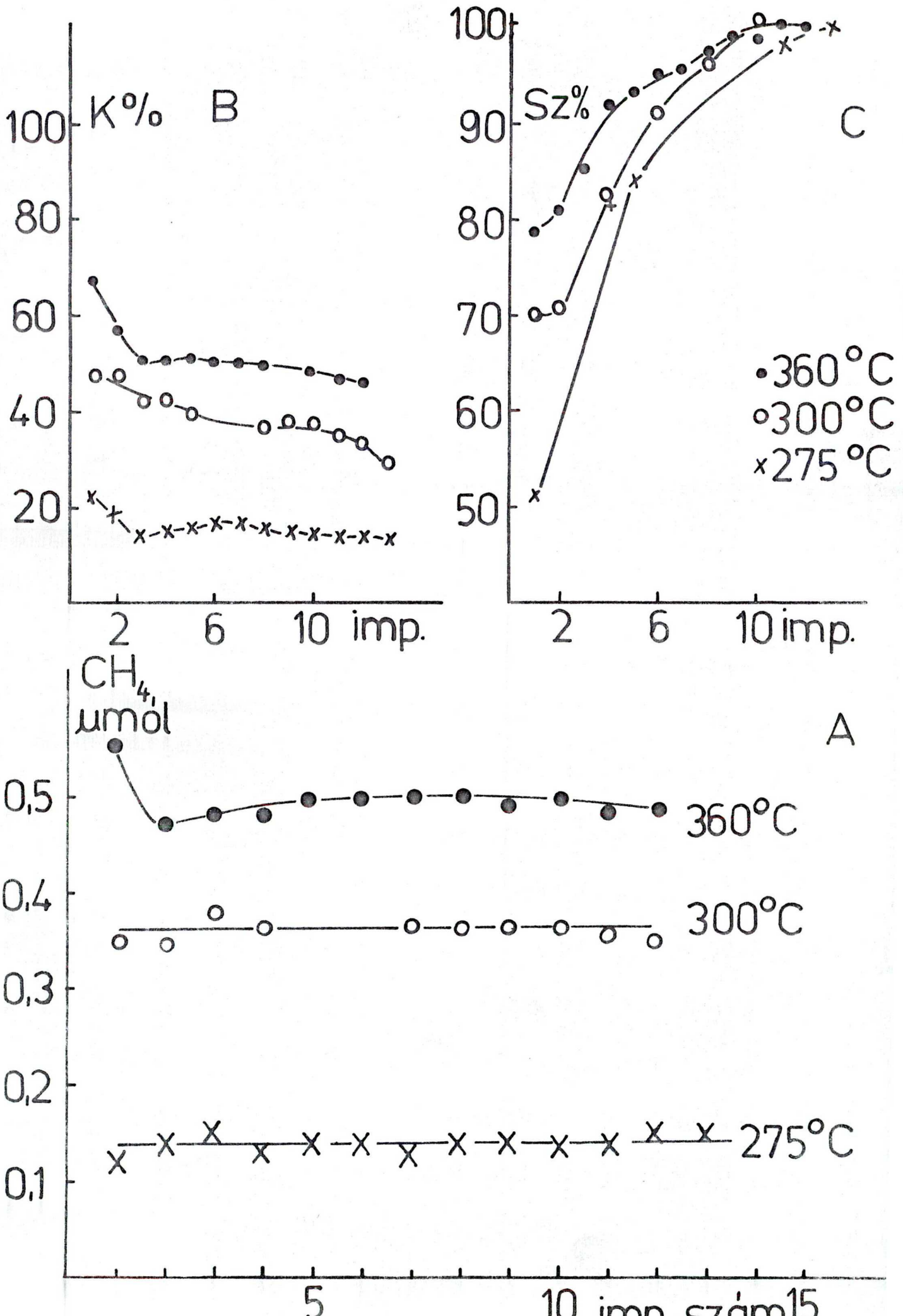
Az ábráról leolvasható, hogy a keletkezett metán mennyisége a hőmérséklet növekedésével növekszik.

A szén-dioxid konverziója különböző hőmérsékleteken az impulzusszám függvényében kezdetben gyorsan és kb. 4. impulzustól lassabban csökken.

A metánképződés szelektivitása azonos impulzusszámnál a hőmérséklet növekedésével nő, de mindegyik hőmérsékleten



23. ábra



az impulzussszám növekedésével elérjük a 98-100 %-ot, 360°C-on a 9., 300°C-on a 10. és 275°C-on a 12. impulussal.

Minden egyes impulzus eredményéből elkészítettük az anyagmérleget, és jelentős szén- és hidrogénhiányt tapasztaltunk. Az egyes impulzusok eredményéből számolt szén- és hidrogénhiányt összegeztük és az így kapott eredményeket ábrázoltuk az impulzussszám függvényében (24. ábra).

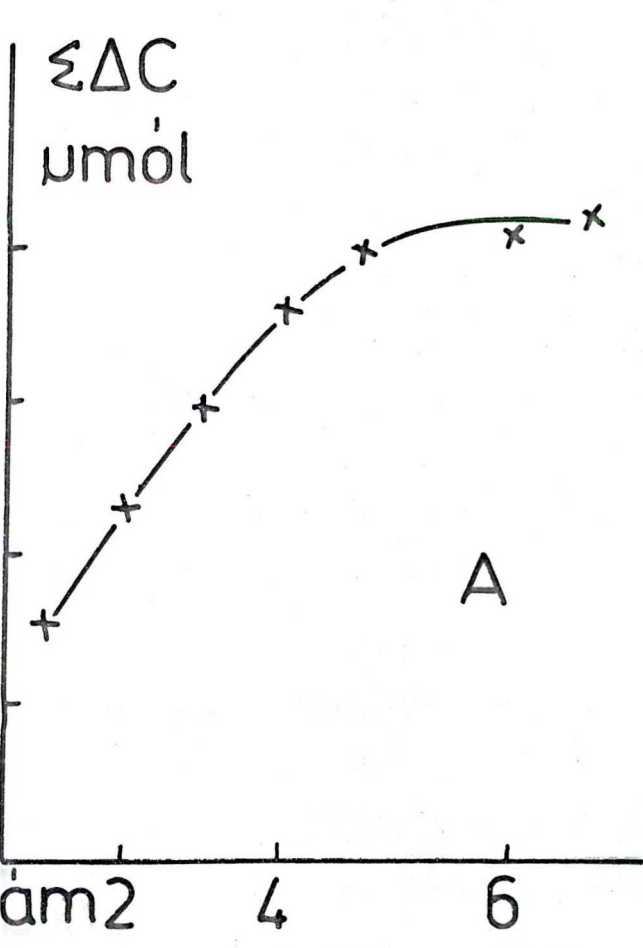
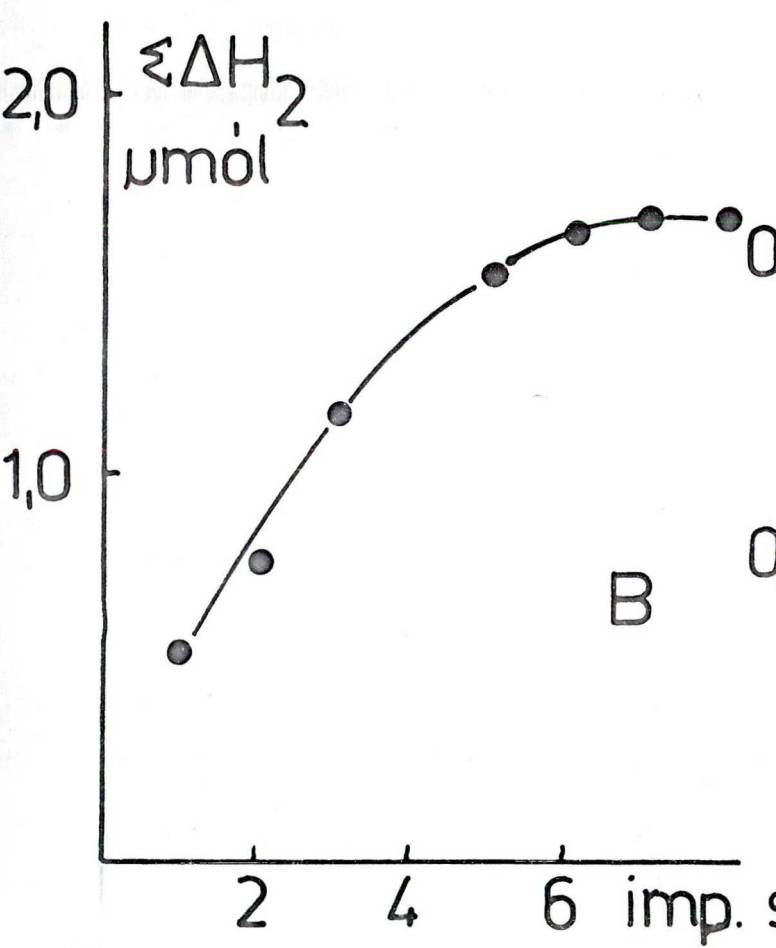
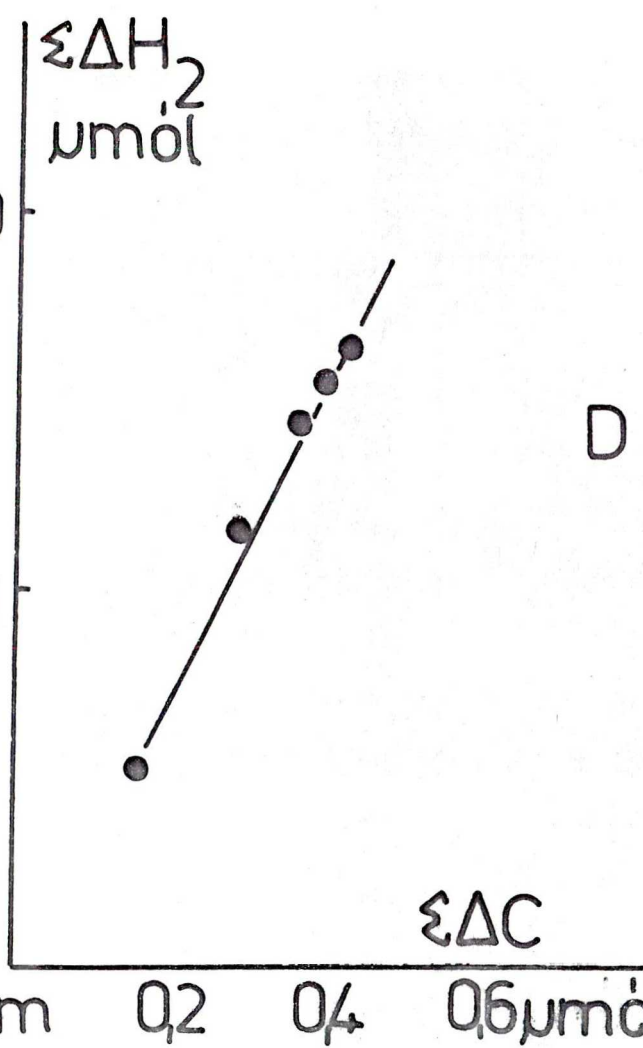
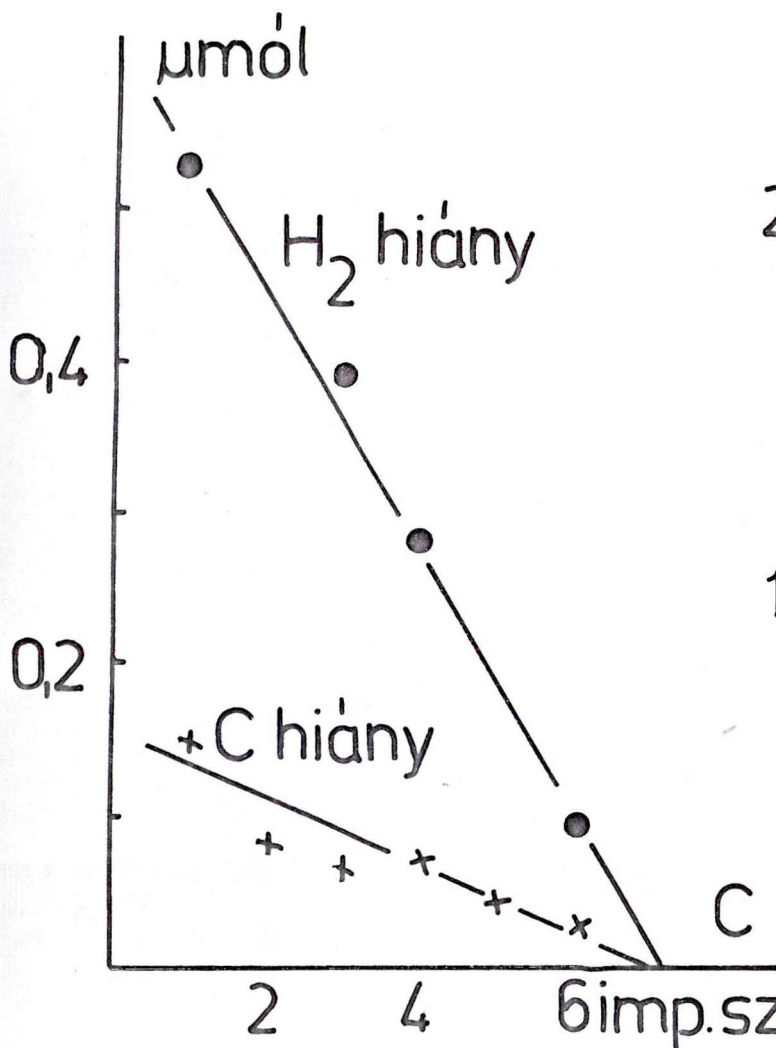
#### 24. ábra

Az összegezett szénhiány (A), hidrogénhiány (B) az impulzussszám függvényében az egyes impulzusok anyagmérlegéből számolt szén- és hidrogénhiány (C), az összegezett szénhiány, az összegezett hidrogénhiány függvényében (D) 300°C-on.

Az összegezett szén-és hidrogénhiány az impulzussszám függvényében telítési görbét ír le az általunk vizsgált idő alatt. A különböző hőmérsékleteken kapott eredményekből számolt szénhiányok értéke között nagyon kicsi az eltérés, sőt a 300°C-on és a 360°C-on kapott eredmények gyakorlatilag megegyeznek egymással.

A külön kísérletek eredményeiből számolt szén- és hidrogénhiány közötti összefüggésre mutat rá a 24. ábra. Az összegezett szén- és hidrogénhiányok között lineáris az összefüggés, a felrajzolt egyenes iránytangense közel 4, tehát az egyes impulzusokból négyszer annyi hidrogén hiányzik, mint szén, illetve szén-dioxid. A keletkezett metán mennyisége





független a mérési eredményekből számolt szénhiánytól.

400°C-on deszorbeáltatva a felületen lévő anyagokat, szén-monoxid, szén-dioxid és megyszennyiségű formaldehid keletkezését észleltük.

200°C-on vizsgálva a reakciót az eddigiektől jelentősen eltérő képet kapunk (25. ábra).

### 25. ábra

A szén-dioxid konverziója, a metánképződés szelektivitása (A) és a keletkezett termékek (B) a sztöchiometrikus összetételű szén-dioxid-hidrogén gázelegy hatására 200°C-on 5 % Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátoron.

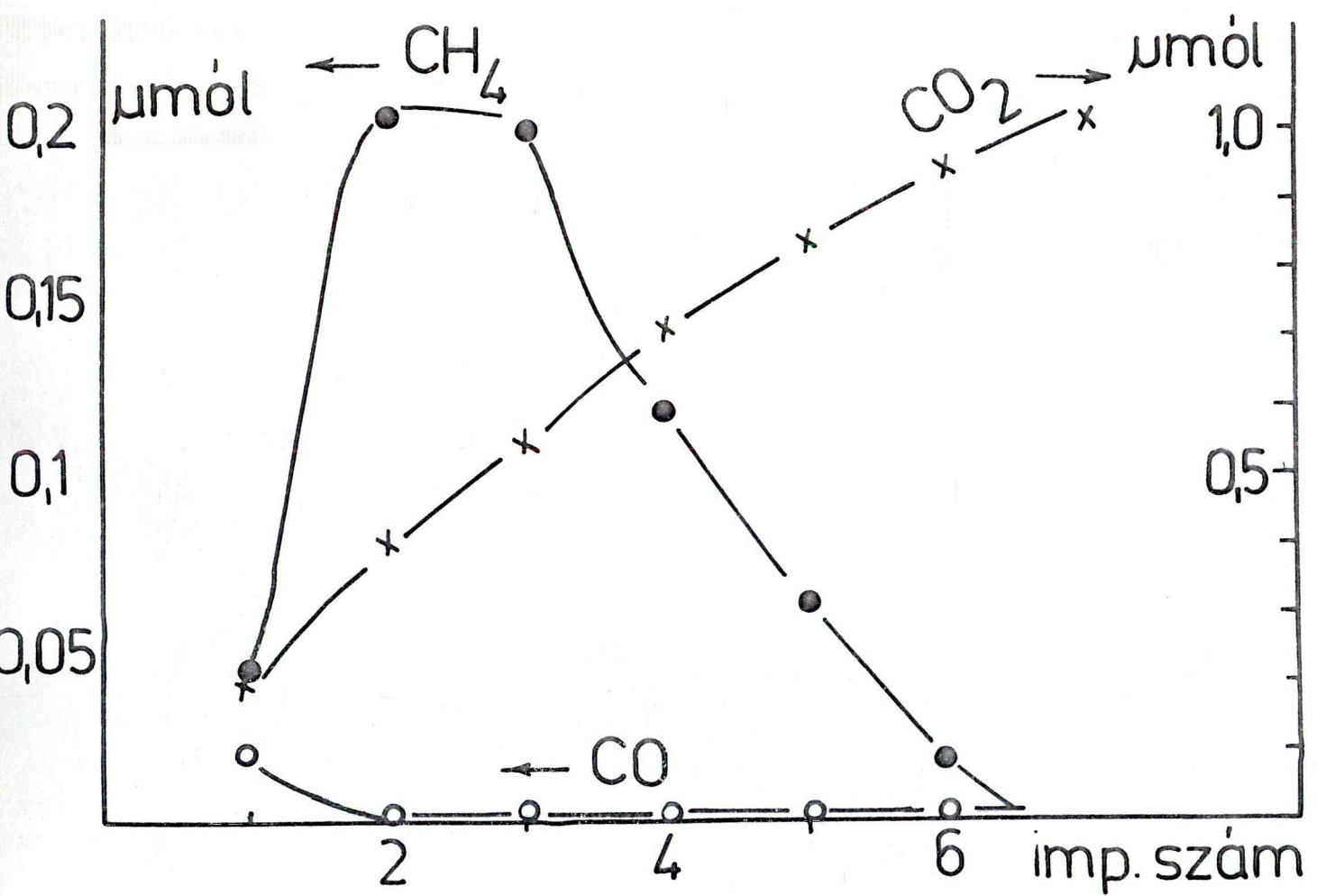
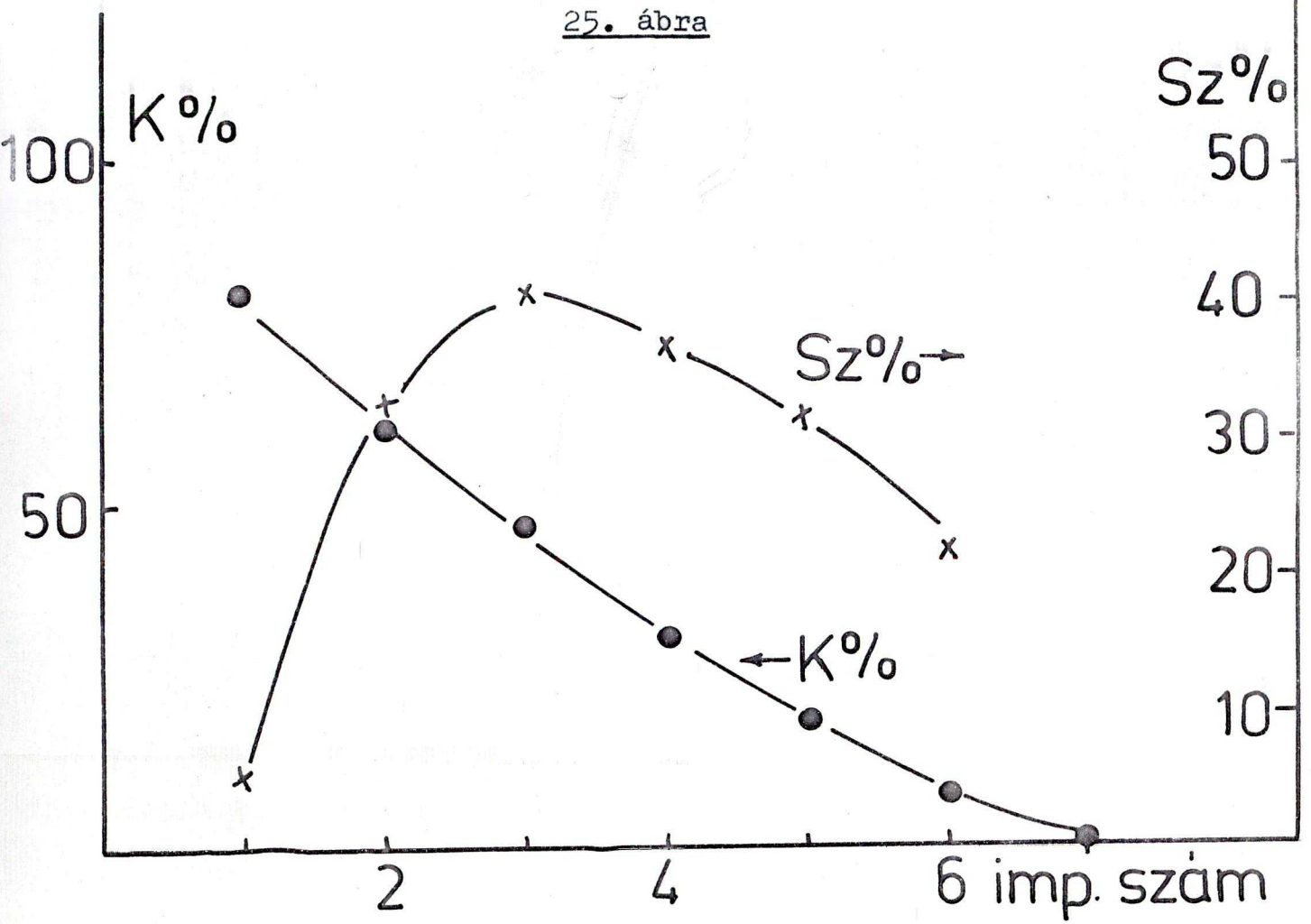
A szén-dioxid konverziója az első impulzusban több, mint 80 % volt, a következő impulzusokban azonban gyorsan csökkent, és a hetedik impulzusban már 1 % alatt volt. A metánképződés és a metánképződés szelektivitása maximum görbe szerint változott az impulzusok függvényében. A legtöbb metánt a második impulzusban észleltük. A hetedik impulzusban már sem szén-monoxidot, sem metánt nem tudtunk kimutatni.

### b./ A hidrogén-szén-dioxid arány változtatása.

300°C-on hidrogént és szén-dioxidot különböző arányban tartalmazó gázelegyet adottunk impulzusonként a katalizátorra. A méréseket 1:1, 1:4, 1:9 arányú hidrogén-szén-dioxid eleggyel végeztünk (26. ábra).



25. ábra



26. ábra

A metánképződés (A) a szén-dioxid konverziója, illetve a metánképződés szelektivitása (B), a  $H_2$ - $CO_2$  arány változásának függvényében a 10. impulzusban.

A hidrogénmennyiség növekedésének függvényében a képződött metán mennyisége maximum görbe szerint változik, míg a szén-dioxid konverziója folyamatosan növekszik. A metánképződés szelektivitása nem változik jelentősen 83-94 % közötti értékeket kapunk.

2. 5 %  $Ni/Al_2O_3$  katalizátor és a  $CO_2$  kölcsönhatásának vizsgálata.

a./  $CO_2$  impulzusok tiszta felületű katalizátorra.

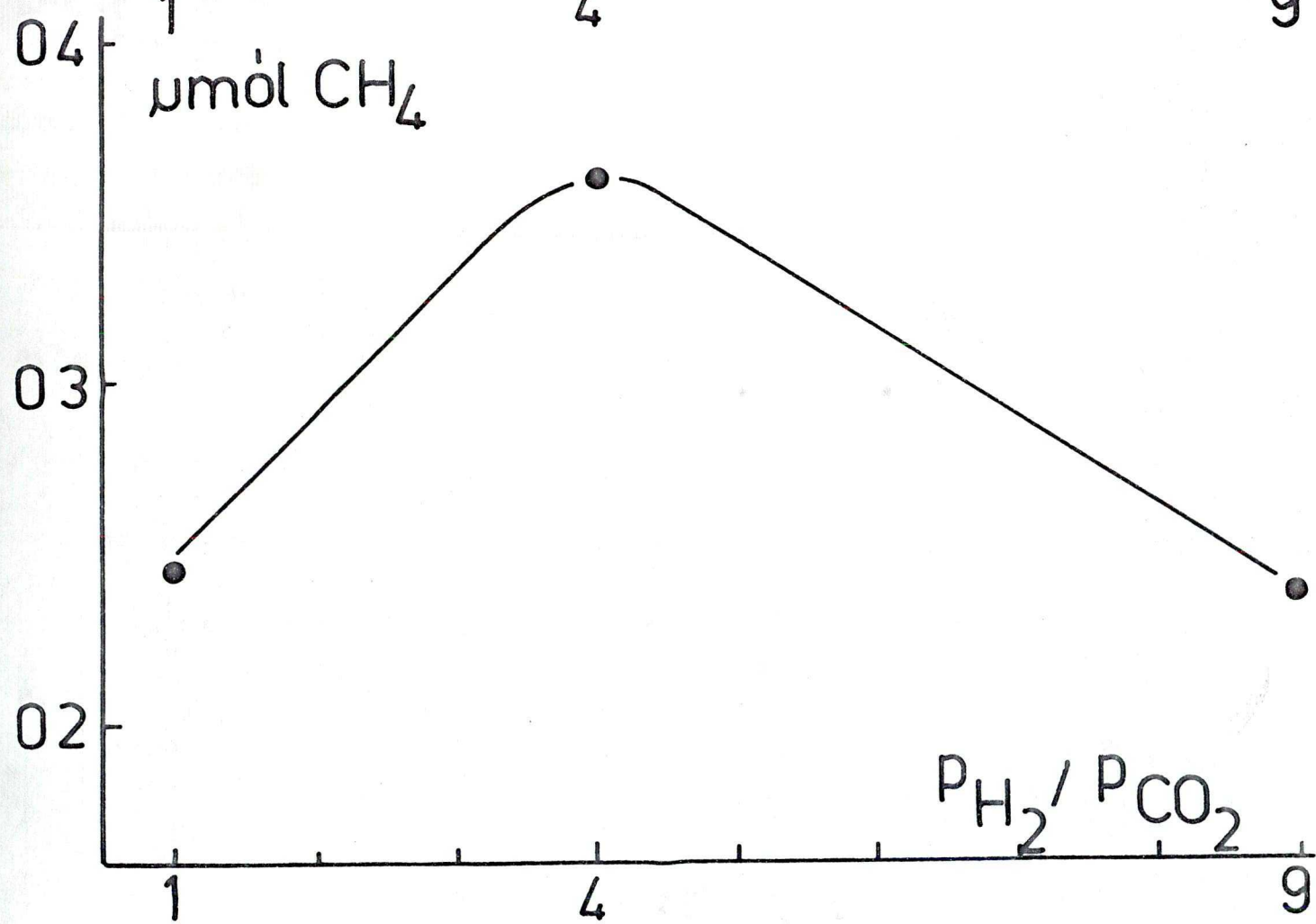
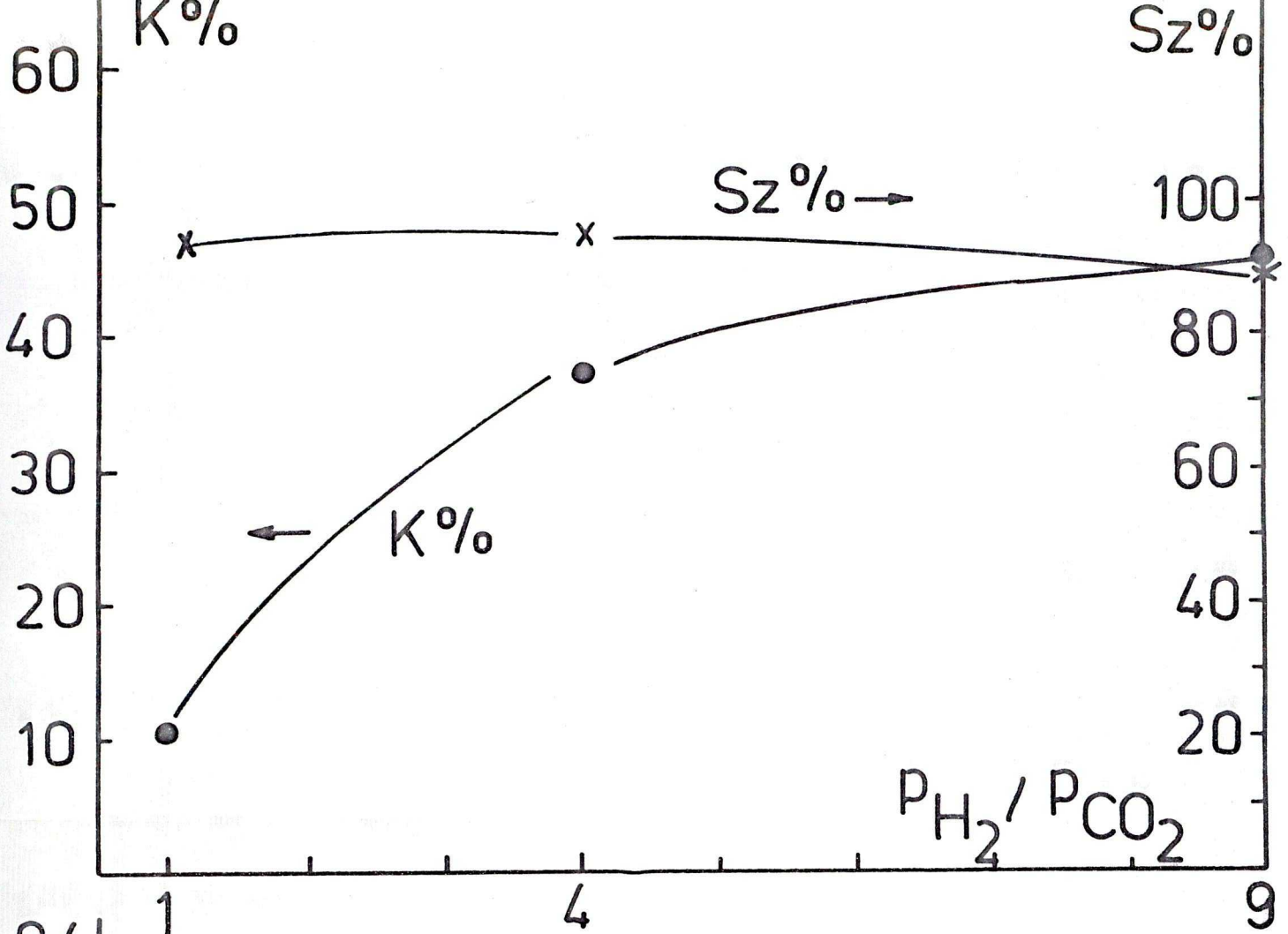
A méréseket  $200^\circ C$ ,  $260^\circ C$ ,  $300^\circ C$ ,  $340^\circ C$ -on végeztük, úgy, hogy  $1/8$  ml-es szén-dioxid impulzusokat adtunk az említett hőmérsékleteken a katalizátorra (27. ábra)

27. ábra

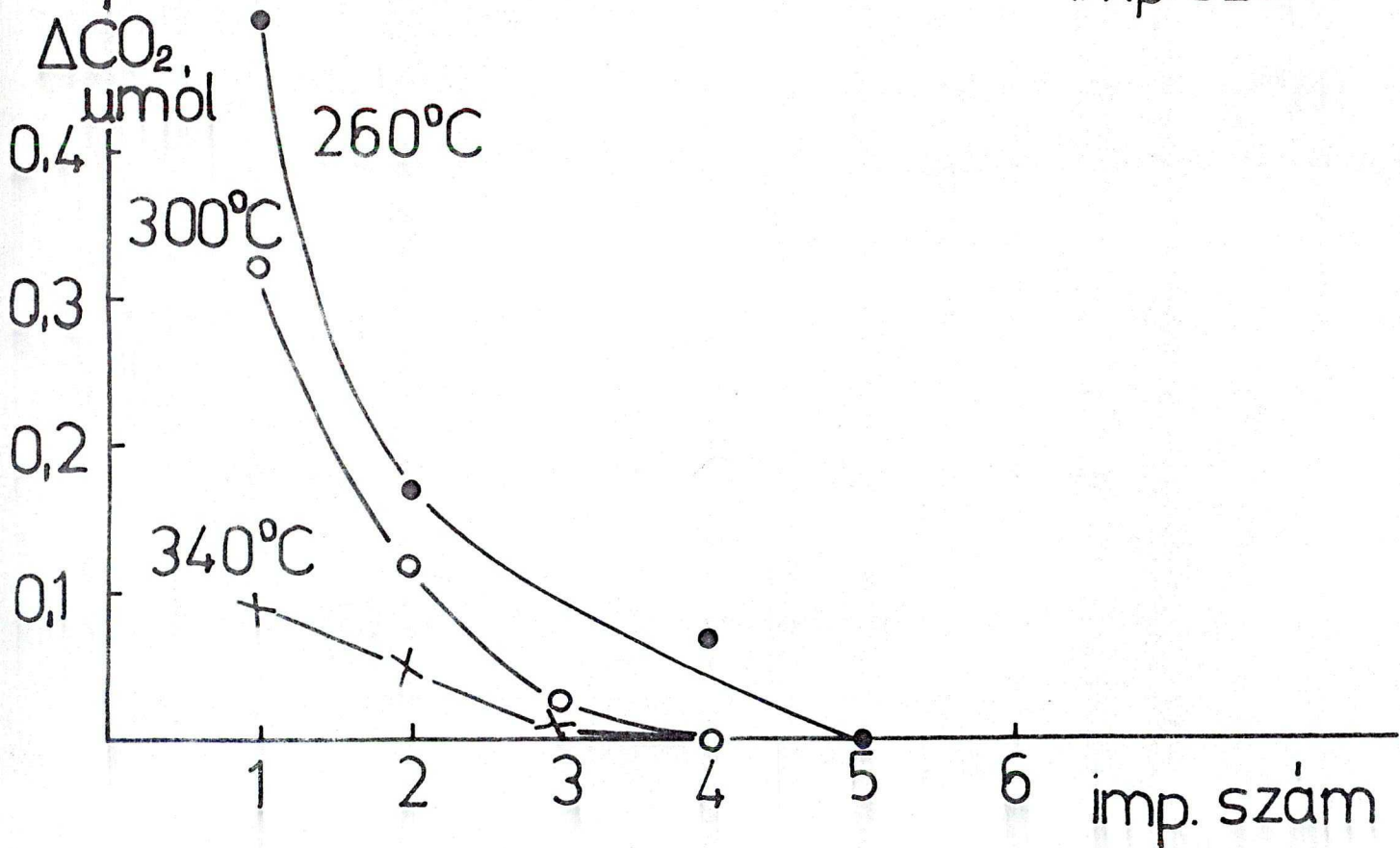
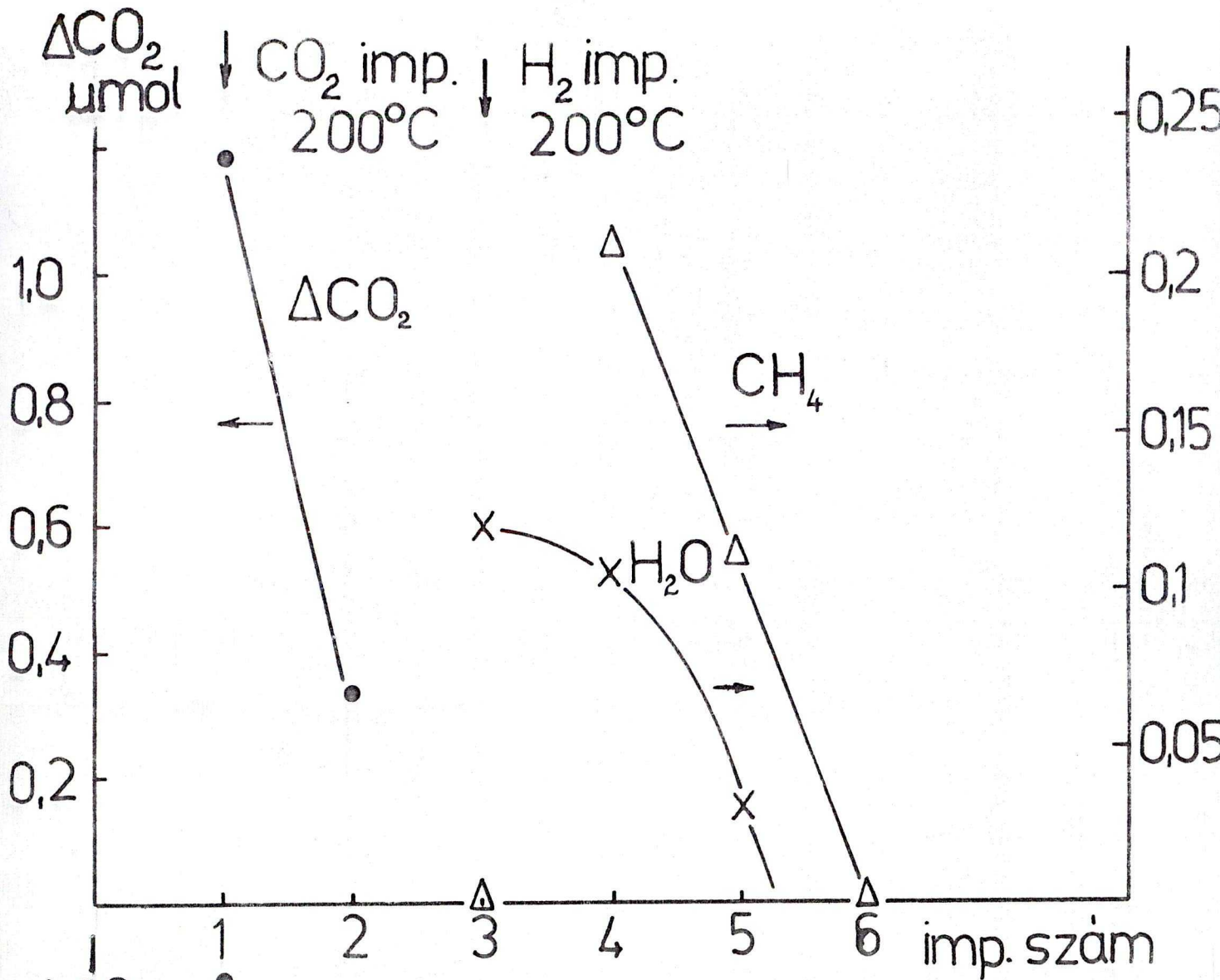
A  $CO_2$  impulzusok különböző hőmérsékleten 5 %  $Ni/Al_2O_3$  katalizátorra (A),  $CO_2$ , majd  $H_2$  impulzusok  $200^\circ C$ -on 5 %  $Ni/Al_2O_3$  katalizátorra (B).

Az ábrából kitűnik, hogy az egyes impulzusokból a hőmérséklet növekedésével csökkenő mennyiségű szén-dioxid hiányzik a beadagolt mennyiségből. A  $CO_2$  hiány  $200^\circ C$ -on egy negyzag-





27. ábra





renddel nagyobb, mint  $340^{\circ}\text{C}$ -on. A szén-dioxid impulzusok után hidrogén impulzusokat adva a katalizátorra, az adszorpció hőmérsékletén  $300$  és  $340^{\circ}\text{C}$ -on, nyomokban  $\text{CO}$ -ot,  $\text{CO}_2$ -ot és  $\text{H}_2\text{O}$ -t detektáltunk, majd az ezt követő oxigén impulzus hatására,  $360^{\circ}\text{C}$ -on, formaldehid képződött, víz és szén-dioxid mellett.  $260^{\circ}\text{C}$ -on a  $\text{CO}_2$  impulzusok után, hidrogén impulzusok hatására, az előbb említett termékek mellett egész kis mennyiségű metán képződését is észleltük. A korábban leírt módon  $400^{\circ}\text{C}$ -on deszorbeáltattuk a felületen lévő anyagokat a hidrogén impulzusok után, a deszorpció során főleg víz, kevés szén-monoxid és csak nyomnyi mennyiségű szén-dioxid képződött.

$200^{\circ}\text{C}$ -on a  $\text{CO}_2$  impulzusok után az első hidrogén impulzus és a felületen maradt anyagok reakciójából víz képződött, azonban a második és harmadik hidrogén impulzus hatására jelentős mennyiségű metán keletkezését figyelhetjük meg (27. ábra).

Nitrogén vívgázban végzett méréseink szerint az első hidrogén impulzusból kötődik meg a legtöbb hidrogén a katalizátor felületén, és a további impulzusokban jelentősen kevesebb.

Két szén-dioxid impulzus után, amikor a felületen  $1,8$   $\mu\text{mol}$  gáz adszorbeálódott,  $400^{\circ}\text{C}$ -on végrehajtott deszorpció során  $1,2$   $\mu\text{mol}$  szén-monoxid és  $0,5$   $\mu\text{mol}$  szén-dioxid távozott el a felületről. A deszorpció után a katalizátorra  $200^{\circ}\text{C}$ -on hidrogén impulzusokat adtunk, az első impulzus után  $7 \cdot 10^{-3}$



a második után  $3 \cdot 10^{-2}$ , a harmadik után  $10^{-2}$  amól metán keletkezett. A katalizátor csupán 5 percig volt  $200^{\circ}\text{C}$ -nál magasabb hőmérsékleten.

A két szén-dioxid, majd egy hidrogén impulzus után végrehajtott  $400^{\circ}\text{C}$ -os deszorpció során a deszorbeálódó termékek között szén-monoxidot és szén-dioxidot észleltünk.

Egy oxigén impulzust adva a katalizátorra szén-dioxid impulzusok előtt, jelentősen kevesebb  $\text{CO}_2$  adszorbeálódott, mint tiszta felület esetén. Az ezt követő hidrogén impulzusok hatására sem metán, sem szén-monoxid nem keletkezett.  $400^{\circ}\text{C}$ -on a katalizátorról ez esetben is főleg  $\text{CO}$  és egy kevés  $\text{CO}_2$  deszorbeálódott.

Itt kell megemlítenünk, hogy az általunk előállított katalizátoron a bevezetőben ismertetett kísérletekkel [26] megegyező eredményt kaptunk, amikor is  $\text{CO}$  impulzusok után  $200^{\circ}\text{C}$ -on hidrogén impulzusokat adtuk a katalizátorra.  $\text{CO}$  impulzusok hatására  $\text{CO}_2$  keletkezett és ezzel megegyező mértékű szénhiányt észleltünk. Hidrogén impulzus hatására a korábban mért szén-dioxiddal, illetve számolt szénhiánnyal megegyező mennyiségű metán keletkezett.

b./ Szén-dioxid preadszorpció hatása a szén-dioxid hidrogén reakciójára.

A méréseket  $300^{\circ}\text{C}$ -on végeztük, két szén-dioxid impulzus után sztöchiometrikus összetételű gázkeveréket ( $\text{CO}_2\text{-H}_2$  arány 1:4) adtuk impulzusokként a katalizátorra, (28. ábra).



28. ábra

A metánképződés (A) és a  $\text{CO}_2$  konverziója (B) valamint a metánképződés szelektivitása (C)  $300^\circ\text{C}$ -on az impulzusszám függvényében tiszta és  $\text{CO}_2$ -dal kezelt 5 %  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizátoron.

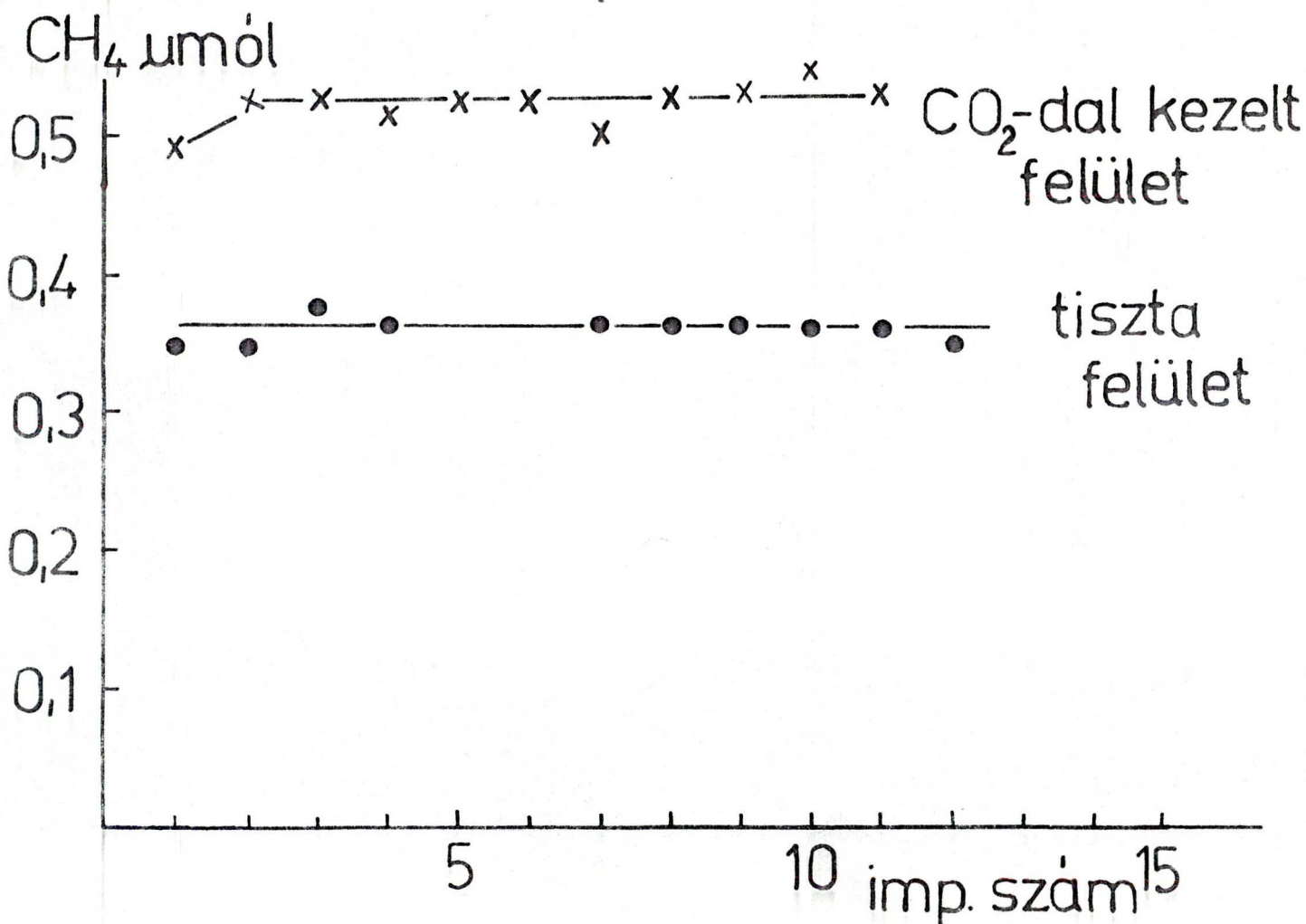
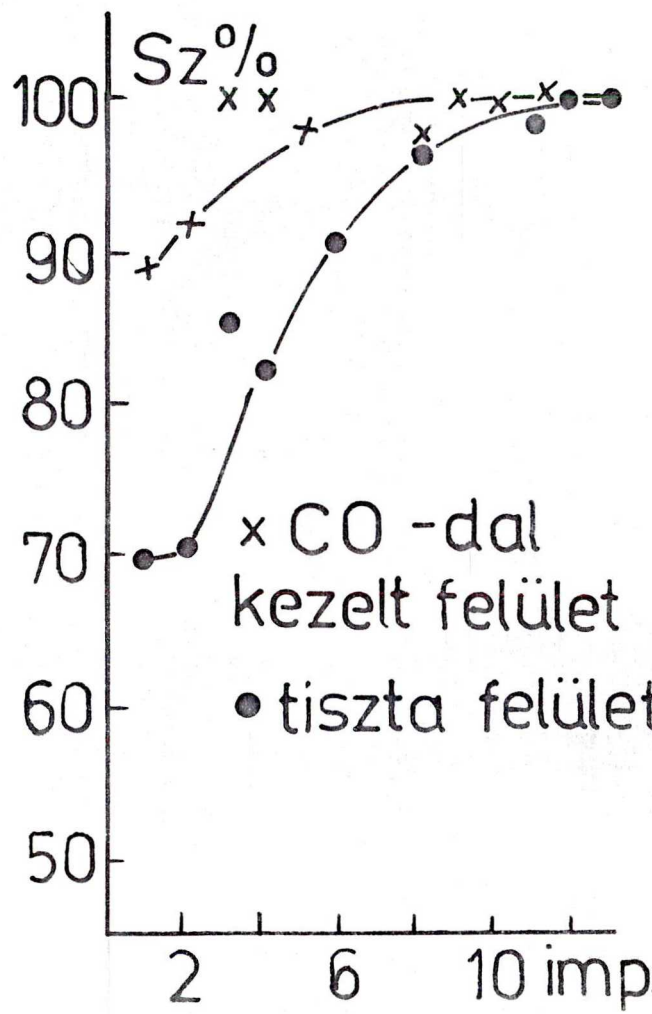
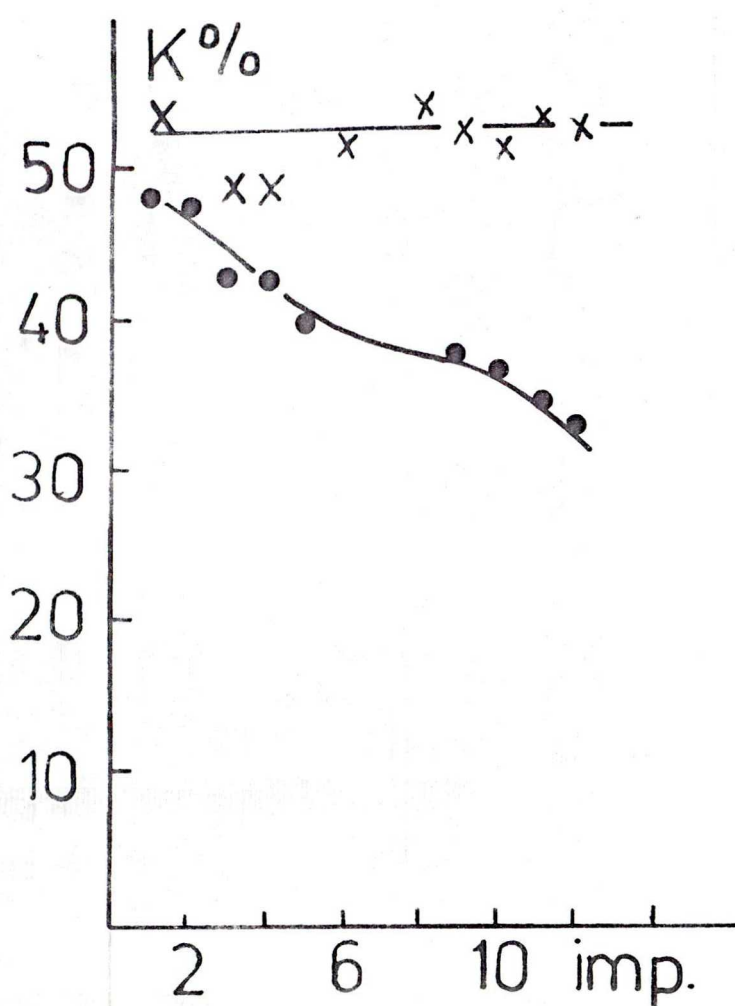
A szén-dioxiddal kezelt felületen több metán képződik, mint a tiszta felületen, és a metánképződés független az impulzusszámtól. A  $\text{CO}_2$  konverziója tiszta felületen csökken az impulzusszám függvényében, míg a  $\text{CO}_2$ -dal kezelt felületen nagyobb, mint a tisztán és gyakorlatilag független az impulzusszámtól.

A metánképződés szelektivitása is nagyobb és hamarabb éri el a 100 %-ot a  $\text{CO}_2$ -dal kezelt felületen, mint a tiszta felületen.

3. Szén-dioxid-hidrogén gázelegyet tartalmazó impulzusok különbözőképpen előkezelt 5 %  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizátorra.

A méréseket sztöchiometrikus összetételű gázeleggyel  $300^\circ\text{C}$ -on szén-monoxid, oxigén és hidrogén kezelet felületen végeztük.

Három oxigénimpulzus hatására 10,6  $\mu\text{mol}$  oxigén adszorbeálódott a katalizátor felületén. Két  $\text{CO}$  impulzust adva a katalizátorra összesen 3,1  $\mu\text{mol}$  szén-dioxid keletkezett és az anyagmérleg alapján 4,5  $\mu\text{mol}$  szénhiányt észleltünk.





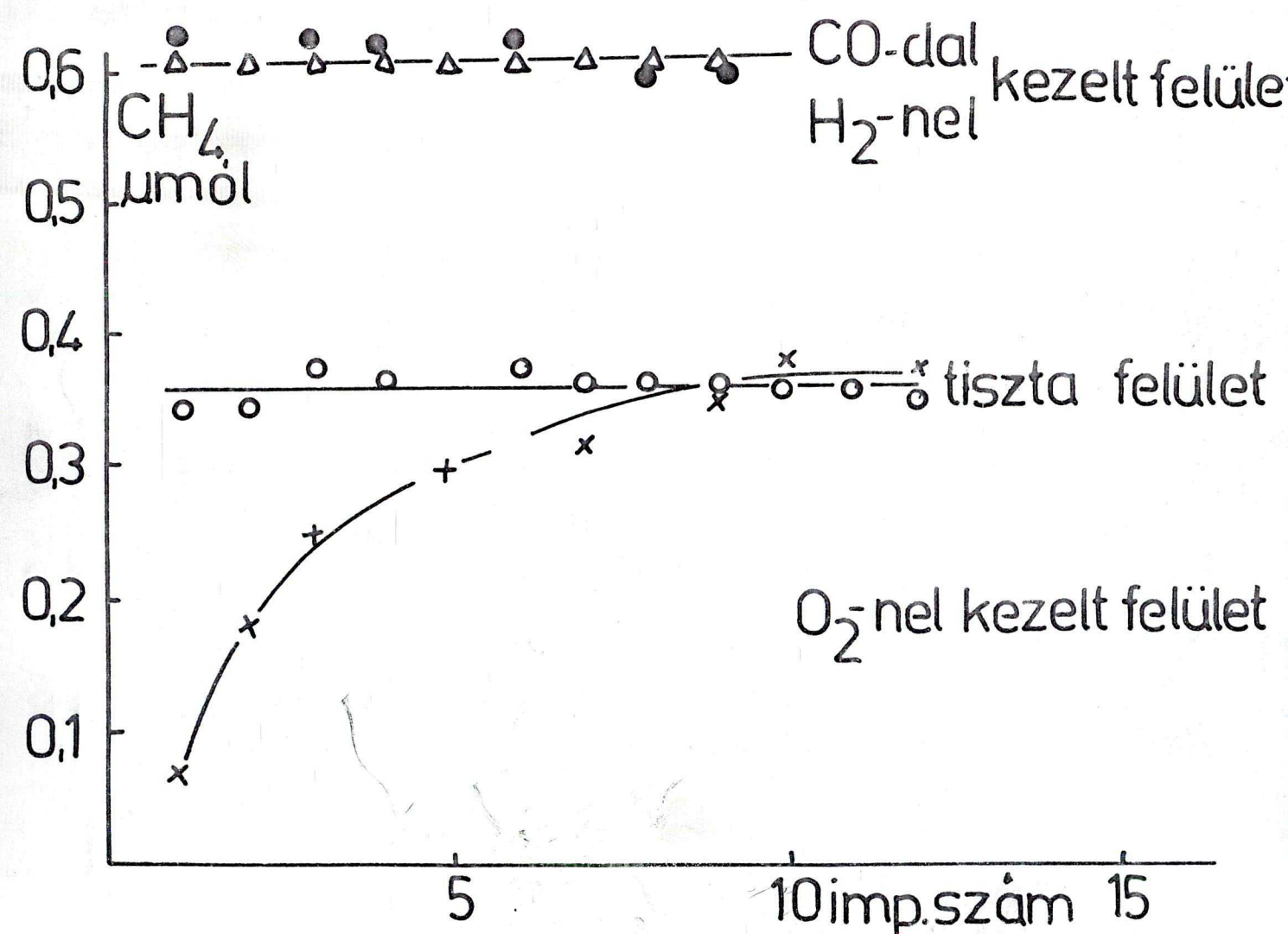
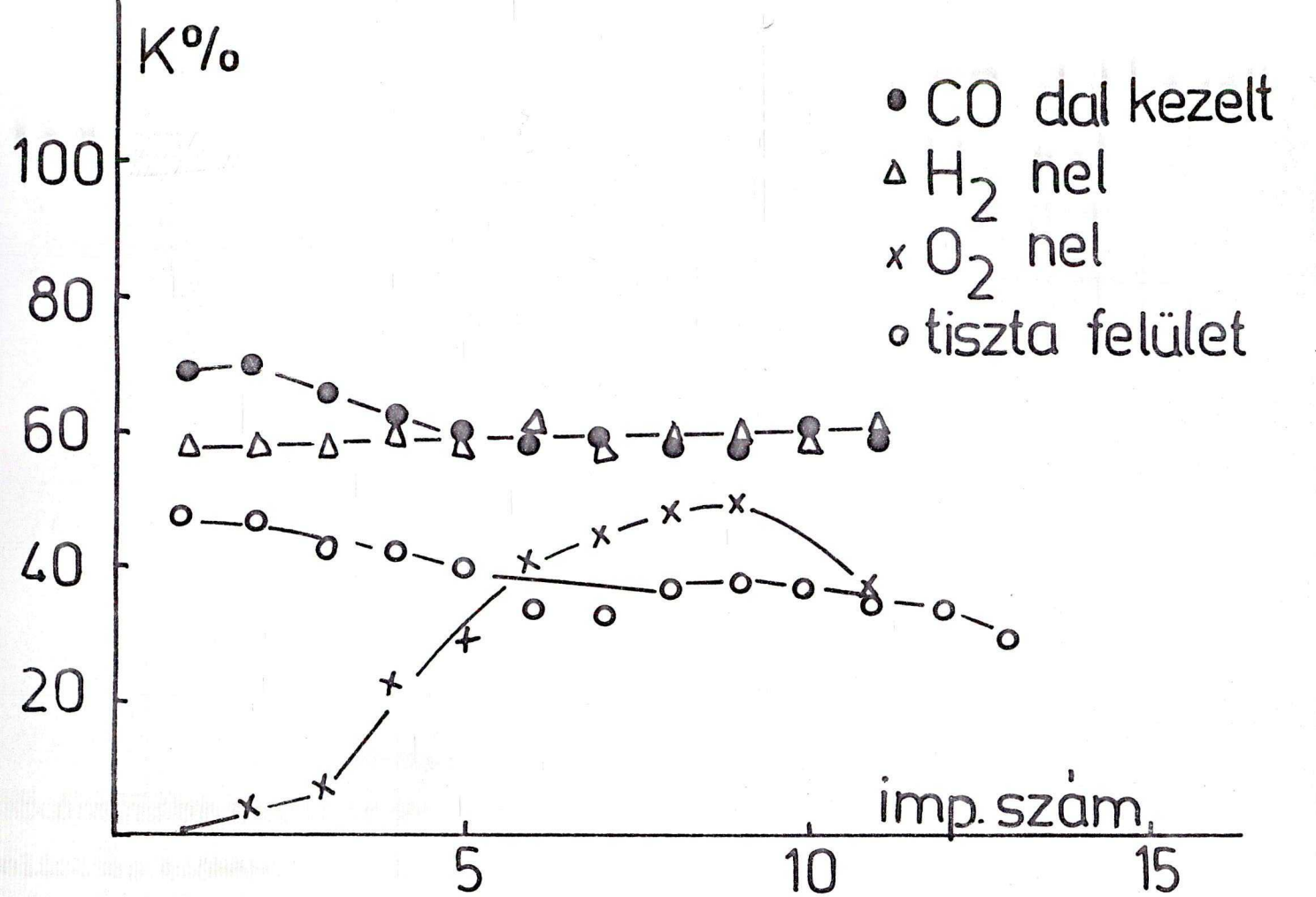
A hidrogénimpulzusokat az alkalmazott vizsgálati módszerrel, He vívőgázban nem tudtuk követni.

### 29. ábra

A metánképződés (A), a  $\text{CO}_2$  konverziója (B) különbözőképpen előkezelt 5 % Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizátoron.

Az egyes impulzusokból képződött metán mennyisége a szén-dioxiddal kezelt és a hidrogénnel kezelt katalizátor esetében megegyezik és jelentősen több, mint a tisztá felületű katalizátor esetében. Mind a három esetben a metán keletkezése az impulzusszámtól független. Az oxigénnel kezelt katalizátor esetében, amikor is jelentős mennyiségű oxigén kötődött meg a katalizátor felületén, a metánképződés az impulzusszám függvényében telítési görbét ír le. A telítési szakaszban az oxigénnel kezelt katalizátoron ugyanannyi metán képződik, mint a tisztá felületű katalizátor esetében. A szén-dioxid konverziója a hidrogénnel és  $\text{CO}$ -al kezelt katalizátoron az első három impulzust kivéve teljesen megegyezik, és független az impulzusszámtól. Az  $\text{O}_2$ -vel kezelt katalizátoron a  $\text{CO}_2$  konverziója maximum görbe szerint változik az impulzusszám függvényében. A maximum értékét a 9-10. impulzussal éri el, mely megegyezik a tisztá felületen az első impulzusoknál kapott konverzió értékkel.

Az eddigiek során minden mérésorozathál elég jelentős szénhiányt számoltunk ki az anyagmérleg alapján. A



29. ábra



CO-dal kezelt felületre adott CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> gázelegyet tartalmazó impulzusok során azonban minden esetben pontos anyagmérleget kaptunk, azaz nem volt szénhiány.

2.3. A szén-dioxid, hidrogén adszorpciójának vizsgálata 5 % Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátoron.

1./ Gázok adszorpciója tiszta felületű katalizátoron.

a./ Szén-dioxid adszorpciója.

A szén-dioxid adszorpcióját 25-200°C között 20 Torr nyomásnál vizsgáltuk (30. ábra).

30. ábra

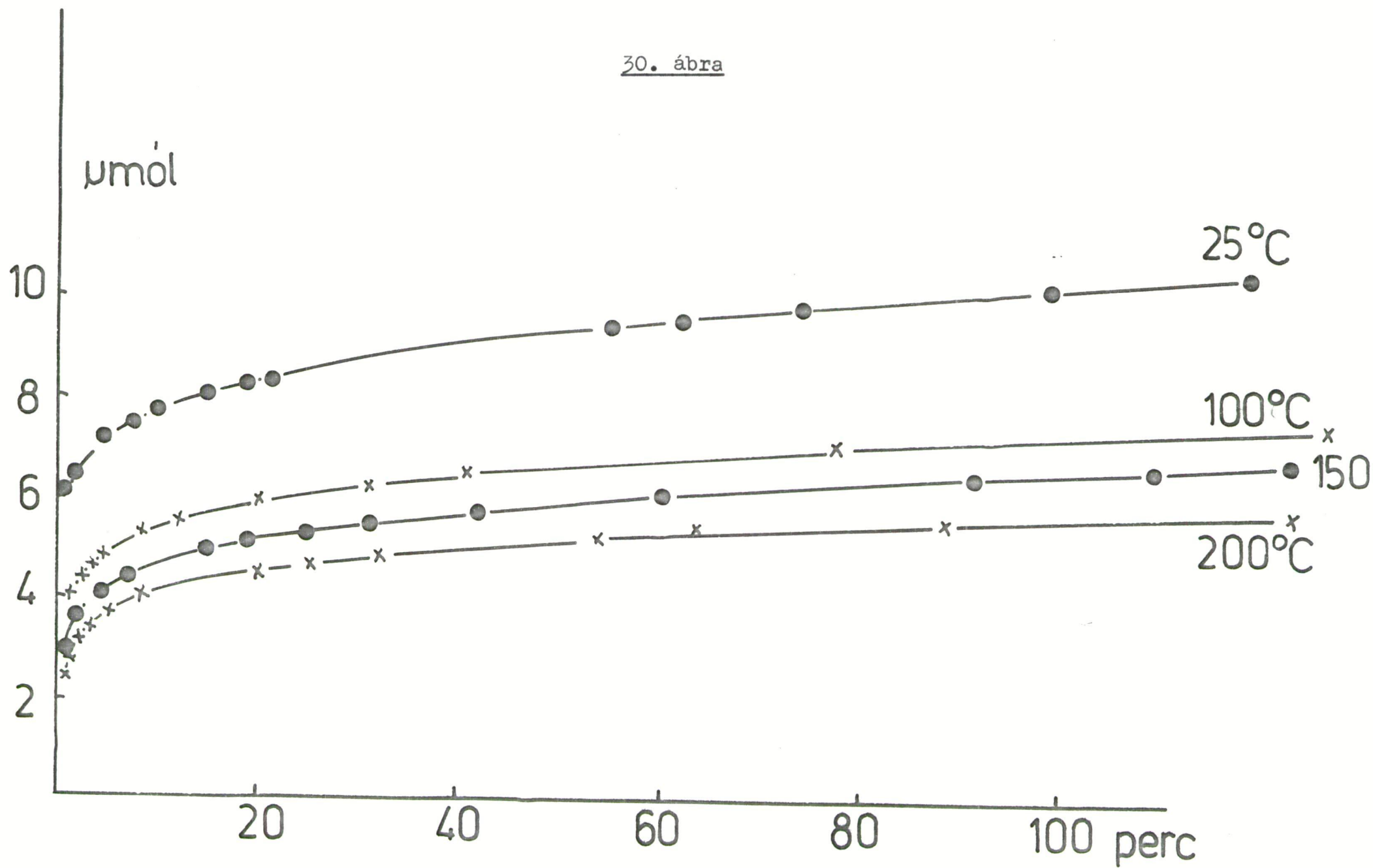
A szén-dioxid adszorpciója különböző hőmérsékleteken, tiszta felületű 5 % Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátoron.

Az adszorbeálódott szén-dioxid mennyisége a hőmérséklet növekedésével csökken. Az adszorpció kinetikáját az Elovich egyenlet integrált alakjával értékeltük. Az egyenletből számolható állandók és az adszorpció sebességének értékeit a 8. táblázat tartalmazza.

8. táblázat

T °C	w μmól/gr perc	q <sub>0</sub>	q <sub>120</sub> μmól/gr	q <sub>irrev</sub>	α [μmól/gr] <sup>-1</sup>
200	0,17	13,5	30,48	16,48	0,31
150	0,51	16,59	35,72	20,54	0,28
100	1,70	21,89	39,67	25,29	0,27
25	-	32,05	55,89	35,02	0,20

30. ábra





$q_0$  a pillanetszerűleg,  $q_{120}$  a 120 perc alatt,  $q_{irrev}$  az irreverzibilisen adszorbeálódott anyagmennyiség,  $w$  a 27  $\mu\text{mol/gr}$  adszorbeálódott gázmennyiségsél az adszorpció sebessége.

A táblázatból látszik, hogy az adszorpció sebessége a hőmérséklet növekedésével csökken. Hasonló módon változik a pillanatnyi adszorpcióban felvett anyag mennyisége is. Végeztünk méréseket  $200^\circ\text{C}$ -on különböző nyomásokon 10-80 Torr nyomástartományban. Megállapíthatjuk, hogy a nyomás növekedésével nő az adszorbeálódott gáz mennyisége. A megkötődött gázok egy részét nem tudtuk a felületről szivattal az adszorpció hőmérsékletén eltávolítani. Az ily módon irreverzibilisen adszorbeálódott gáz mennyisége közel megegyezik a pillanatnyi adszorpcióban megkötődött gáz mennyiségével.

#### b./ Hidrogén adszorpciója.

A hidrogén adszorpcióját  $25-200^\circ$  hőmérséklettartományban végeztük 20 Torr nyomással.

A  $25^\circ\text{C}$ -on végzett mérést kivéve a hidrogén adszorpció során a hőmérséklettel növekvő mértékű pillanatnyi súlycsökkenést, majd minden hőmérsékleten azonos mértékű súlynövekedést észleltünk.

A  $25^\circ\text{C}$ -on súlynövekedést mértünk, melynek értéke megegyezik a diszperzitásfok meghatározásánál kapott értékkel.

Szivattal hatására jelentős mértékű súlyváltozást nem észleltünk.



c./ Oxigén adszorpciója.

Oxigén adszorpcióját tiszta felületen vizsgáltuk 100, 150, 200°C-on. Méréseink alapján megállapíthatjuk, hogy a hidrogén és a szén-dioxid adszorpciójával ellentétben a hőmérséklet növekedésével az adszorbeálódott oxigén mennyisége növekszik.

2. A szén-dioxid adszorpciója különbözőképpen előkezelt 5 % Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátoron.

A szén-dioxid adszorpcióját hidrogénnel és oxigénnel preadszorbeált felületen vizsgáltuk, különböző hőmérsékleten. A mérések során az oxigén, illetve a hidrogén preadszorpciója a CO<sub>2</sub> adszorpciójának hőmérsékletén 30 percig történt, melyet 3-5 perces szivattyú követett. Az eredményeket a 9. táblázatban közöljük.

9. táblázat

T °C	Tiszta felület			H <sub>2</sub> -vel preadsz. felület			O <sub>2</sub> -vel preadsz. felület		
	Q <sub>0</sub>	Q <sub>120</sub>	Q <sub>irrev</sub>	Q <sub>0</sub>	Q <sub>120</sub>	Q <sub>irrev</sub>	Q <sub>0</sub>	Q <sub>120</sub>	Q <sub>irrev</sub>
	μmól/gr			μmól/gr			μmól/gr		
25	32,05	55,83	33,02	30,81	48,86	-	-	-	-
100	21,89	39,67	25,29	17,94	38,92	28,37	16,7	33,13	18,54
150	16,59	35,67	20,54	18,05	37,56	34,27	16,10	32,97	15,46
200	13,50	30,48	16,48	20,27	33,51	9,56	10,43	26,43	15,45

A táblázatból látszik, hogy a különböző előkezeléseknek kevés hatása van az 5 % Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátorra, 200°C-on



49,3  $\mu\text{mol}$   $\text{O}_2$  preszorzpciója után sem tapasztelunk nagy változást a  $\text{CO}_2$  adszorpciójában.

#### 2.4. Az 5 % Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátoron kapott eredmények értékelése.

As impulsuerektorban végzett mérések azt mutatták, hogy a metánképződés az 5 % Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátoron 270-360°C között független az impulsusszámtól, azaz már az első impulsusban a későbbiekkel megegyező mennyiségű metán keletkezett. Ez esetben is az anyagmérleg felállításakor az első hét impulsusban jelentős szén-, és hidrogénhiány mutatkozott. Mint a 24. ábrán láttuk, az anyagmérleg szerint négyszer annyi hidrogén hiányzik az egyes impulsusokból, mint széndioxid. Ezek alapján feltételezhetjük, hogy széndioxid hidrogén reakciójában a Ni katalizátor felületén a reakciópartnerek sztöchiometrikus arányban kötődnek meg. (Erre mutatott az is, hogy a különböző összetételű gázelegyek közül az 1:4 arányu  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  elegyből keletkezik a legtöbb metán 26. ábra). Feltételezhető, hogy az impulsusokból hiányzó széndioxid és hidrogén nem egyetlen felületi vegyületet képez, hanem több egymástól bizonyos fokig független képződeményt alkot.

Mielőtt a reakció eme köztitermékéről szót ejtenénk, nézzük röviden a metán adszorpcióját Ni felületén. Megállapították, hogy a metán már 20°C-on adszorbeálódik, és a hőmérséklet emelkedésével, illetve az adszorpció idejének növelésével a megkötött metán egyre nagyobb mértékben disszociál Ni felületen [54].

Az vitatott kérdés, hogy a metánból képződött szénhidrogén gyök a felület egy atomjával létesít-e többszörös kötést, vagy több fématommal létesít egyes kötést.

Anderson [55] LEED segítségével vizsgálta a metán adszorpcióját orientált nikkol felületen. A vizsgálatok szerint az adszorpció szerkezete  $\text{CH}_2$  csoportok jelenlétére utal. Az Auger-elektron energia-spektrum változásai is alátámasztják a felületi  $\text{CH}_2$  csoportok jelenlétét. Ezzel szemben a fentiekhez hasonló körülmények között a platina nem adszorbeálja a metánt, sőt, a hőmérsékletet  $700^\circ\text{C}$ -ra emelve sem bontja meg az adszorbensre jellemző diffrakciós szerkezetet [56].

Ezek ismeretében lehetségesnek tűnik az a feltételezés, hogy a szén-dioxid hidrogén reakciójában Ni felületén a két impulzus között szénhidrogén gyökök maradnak a felületen. Ennek bizonyos mértékig ellentmond az, hogy a deszorpció során a CO és a  $\text{CO}_2$  mellett főleg formaldehid képződik, azonban ezek képződése a szénhidrogén gyököknek a felületi OH csoportokkal való reakciójában elképzelhető. Amennyiben a felületen szénhidrogéngyökök lennének, a  $400^\circ\text{C}$ -os deszorpció során valamilyen szénhidrogént azonosítani kellene; ezzel szemben lángionizációs detektorral sem sikerült kimutatni ilyeneket.

A bevezetőben említett szovjet kutatók, akik a  $\text{CO}_2$  és a  $\text{H}_2$  hőmérséklet programozott deszorpcióját vizsgálták [46], metánt is kimutattak a deszorbeálódott termékek között, Ni katalizátoron.



Mind ezek alapján elképzelhető a felületen szénhidrogén gyökök jelenléte is, azonban nagyobb mennyiségben valószínűleg egy szén-oxigén-hidrogén komplex van a katalizátoron a két impulzus között. Mind ezek mellett a szabad fématomokon hidrogén adszorbeálódik. A hidrogén nagymértékű felületi megkötődésére utal a többi katalizátortól eltérően a hidrogén alacsony részrendje is (0,22).

Oxigén preadszorpciója gátolja a metánképződést, mint ahogy a 29. ábrán láttuk. A hidrogén és a CO preadszorpciója azonban majdnem kétszeresére növelte az egy impulzusban keletkezett metán mennyiségét a tiszta felületen kapott értékhez viszonyítva, és ezt a hatását meg is tartotta az általunk vizsgált ideig. Ennek magyarázatát abban látjuk, hogy a két gáz ( $H_2$  és CO) preadszorpciója során a felületen a metánképződés számára több aktív centrum alakulhat ki, mint a tiszta felület esetében. A CO impulzusokkal a felületi Ni atomokkal összemérhető mértékű szénlerakódást hoztunk létre, úgy, mint azt már említettük a CO diszproporcionálódik,  $CO_2$  és C képződik [25]. Feltételezhető, hogy ezek a felületi szénatomok is részt vesznek a reakcióban, mert további szénhiányt nem tapasztaltunk.

A szén-dioxid impulzusok és a katalizátor kölcsönhatásából megállapíthatjuk, hogy a felületen megkötődött  $CO_2$  egy része disszociál, mert deszorpció során CO is képződött.  $H_2$  impulzusok magasabb hőmérsékleten ( $260^\circ C$  felett) részben redukálják a felületen megkötődött  $CO_2$ -ot, részben leszorítják onnan.



A szén-dioxid és a Ni felület kölcsönhatása illetve a szén-dioxid hidrogén reakciója alacsonyabb hőmérsékleten külön figyelmet érdemel.

A deszorpció során nyert adatokból kitűnik, hogy a  $200^{\circ}\text{C}$ -on adszorbeálódott szén-dioxid a felületen részben szén-monoxidra (60-70 %-ban), és részben feltehetően szénre disszociál. A  $200^{\circ}\text{C}$ -on adszorbeálódott szén-dioxidból hidrogén-impulzusok hatására metán keletkezett (27. ábra). Ez a reakció azonban feltételezhetőleg más mechanizmus szerint játszódik le, mint a preadszorbeált CO és  $\text{H}_2$  reakciója [26], mert ez utóbbi esetben az első hidrogénimpulzus hatására az összes felületen lévő és ott karbid formában megkötődött szénből  $\text{CH}_4$  keletkezett.

A  $\text{CO}_2$  readszorpció után csak a második hidrogénimpulzus hatására keletkezett metán, és még két további impulzusban is képződött. Hasonló képet mutat a stoichiometrikus összetételű  $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2$  elegy reakciója  $200^{\circ}\text{C}$ -on (25. ábra). A különböző impulzusok után végrehajtott deszorpciók eredményei alapján feltételezhetjük, hogy a felületen adszorbeálódott  $\text{CO}_2$  először hidrogénnel egy szén-oxigén-hidrogén komplexet hoz létre, melyből a további  $\text{H}_2$  impulzusok hatására metán keletkezik. Magasabb hőmérsékleten, amikor jelentősen kevesebb  $\text{CO}_2$  adszorbeálódik, és így sokkal kevesebb komplex alakulhat ki, melyek a bomlása éppen a magasabb hőmérséklet miatt kerül előtérbe. Ezzel magyarázhatjuk, hogy  $260^{\circ}\text{C}$ -on már csak nyomokban,  $300^{\circ}\text{C}$ -on pedig egyáltalán nem képződött metán.



Ezekből a kísérletekből következtetést vonhatunk le a reakció sebességhatározó lépésére is, mely a fentiek szerint a felületi komplex és a hidrogén reakciója kell, hogy legyen.

### 3. A szén-dioxid hidrogén reakciójának vizsgálata

#### 5% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátoron.

##### 3.1. A reakció vizsgálata áramláson reaktorban.

A szén-dioxid hidrogén reakciójában az 5 % Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátoron szén-monoxidot, metánt, etilént, propilént, metanolt, formaldehidet és vizet tudtunk kimutatni. A katalizátor aktivitása 294°C-on nagymértékben állandó. A szén-monoxid konverziója 16 % körüli érték volt, míg a metánra vonatkoztatott szelektivitás az eddigiekben ismertekhez eredményektől eltérően csak 14 % körül változott. 275°C-on a metánképződés sebessége  $2,3 \cdot 10^{-3}$  molekula·fématom<sup>-1</sup>·sec<sup>-1</sup> volt.

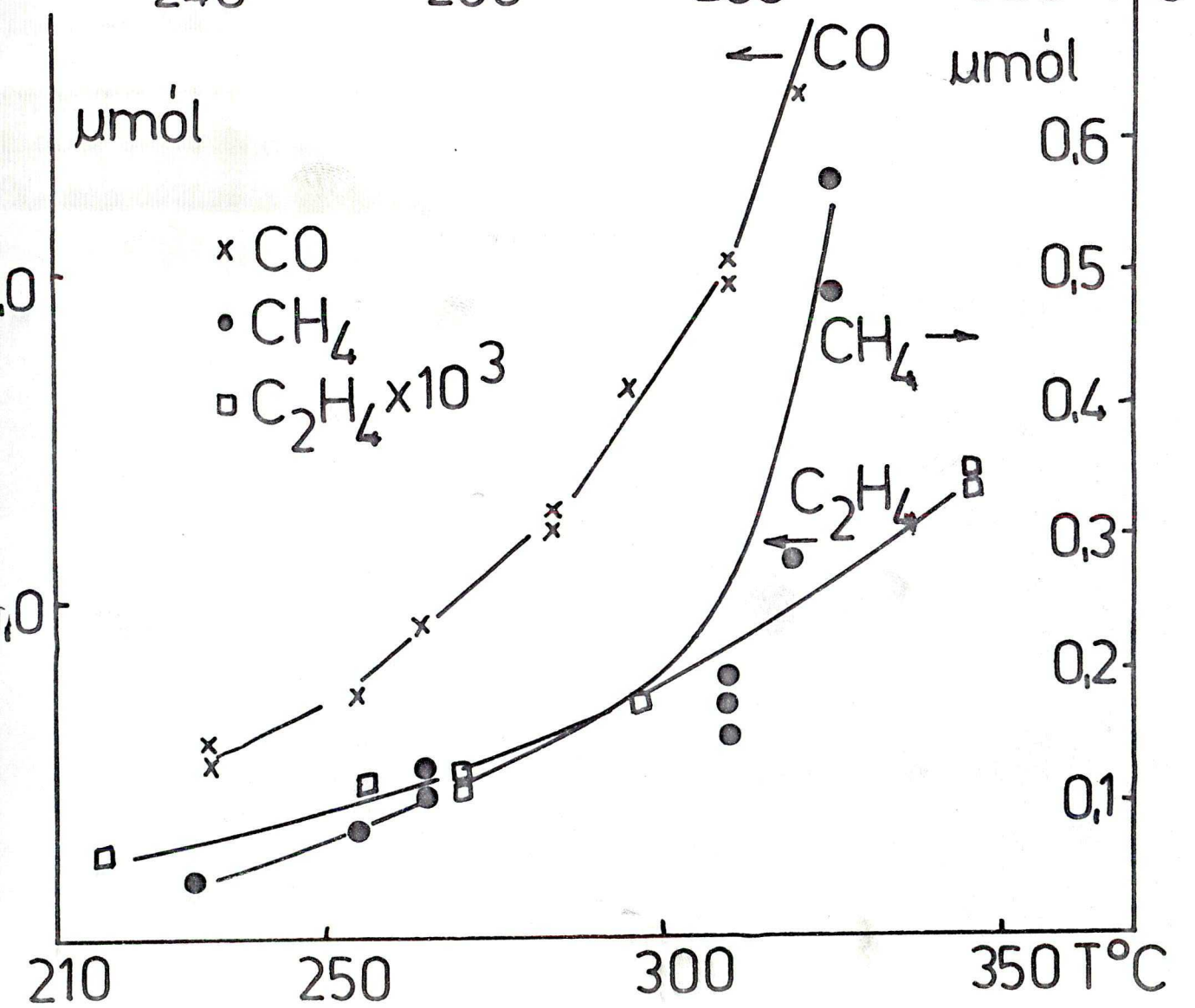
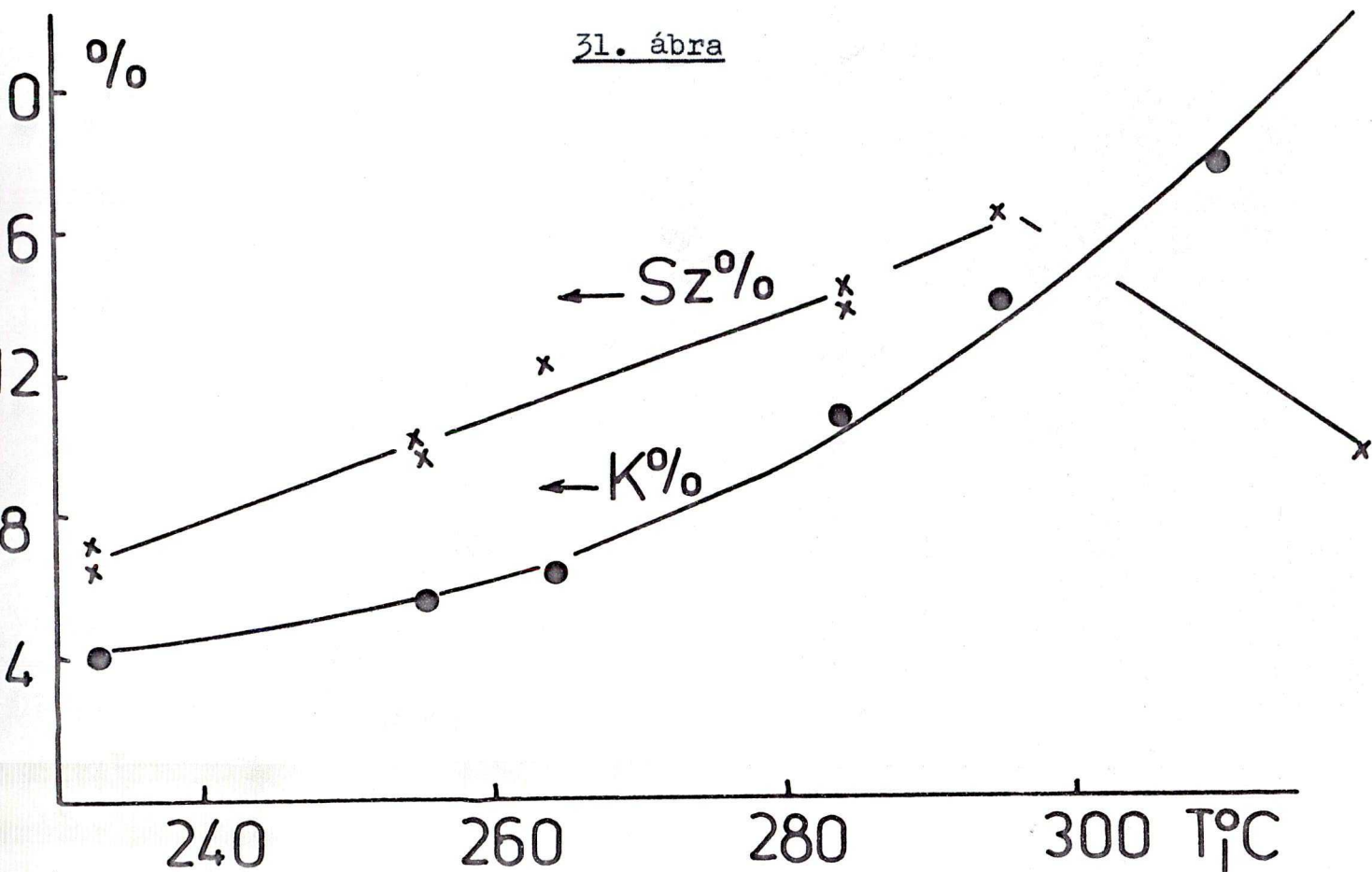
##### a./ A reakció hőmérsékletfüggése.

A reakció hőmérsékletfüggését sztöchiometrikus összetételű gázeleggyel 220-320°C intervallumban vizsgáltuk (31. ábra).

#### 31. ábra

Sztöchiometrikus összetételű szén-dioxid hidrogén gázelegy reakciójának hőmérsékletfüggése 5 % Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátoron.

31. ábra





A vizsgált hőmérséklettartományban a szén-dioxid konverziója 4-20 % között változott. A hőmérséklet növekedésével a metánképződés szelektivitása maximum görbe szerint 8-15 % között változott. Az általunk vizsgált termékek mennyisége különböző mértékben ugyan, de a hőmérséklet növekedésével növekednek.

A metánképződés aktiválási energiája az Arrhenius diagramm alapján 16,9 kcal/mól (4. ábra).

b./ Különböző összetételű szén-dioxid-hidrogén elegy reakciójának vizsgálata.

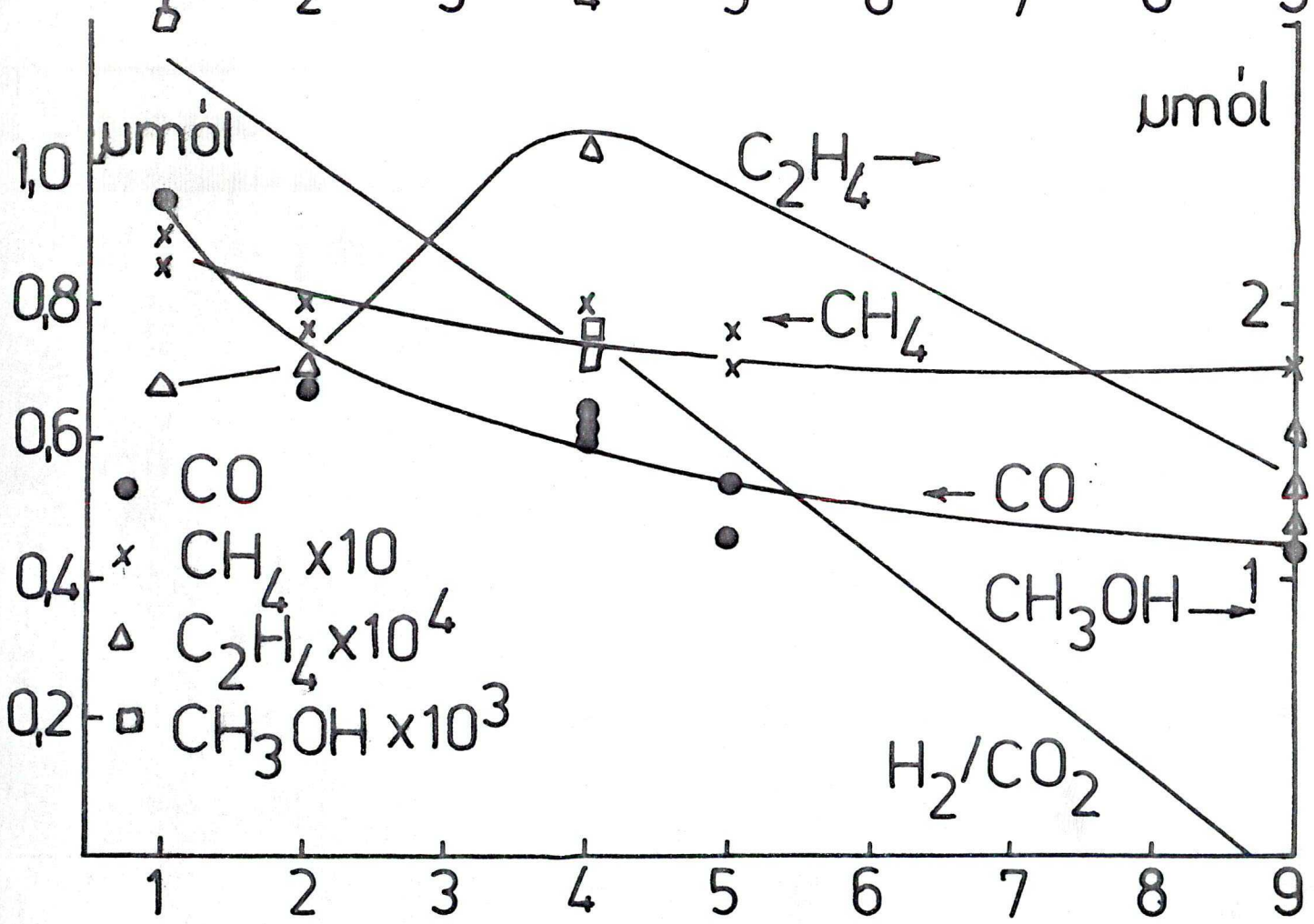
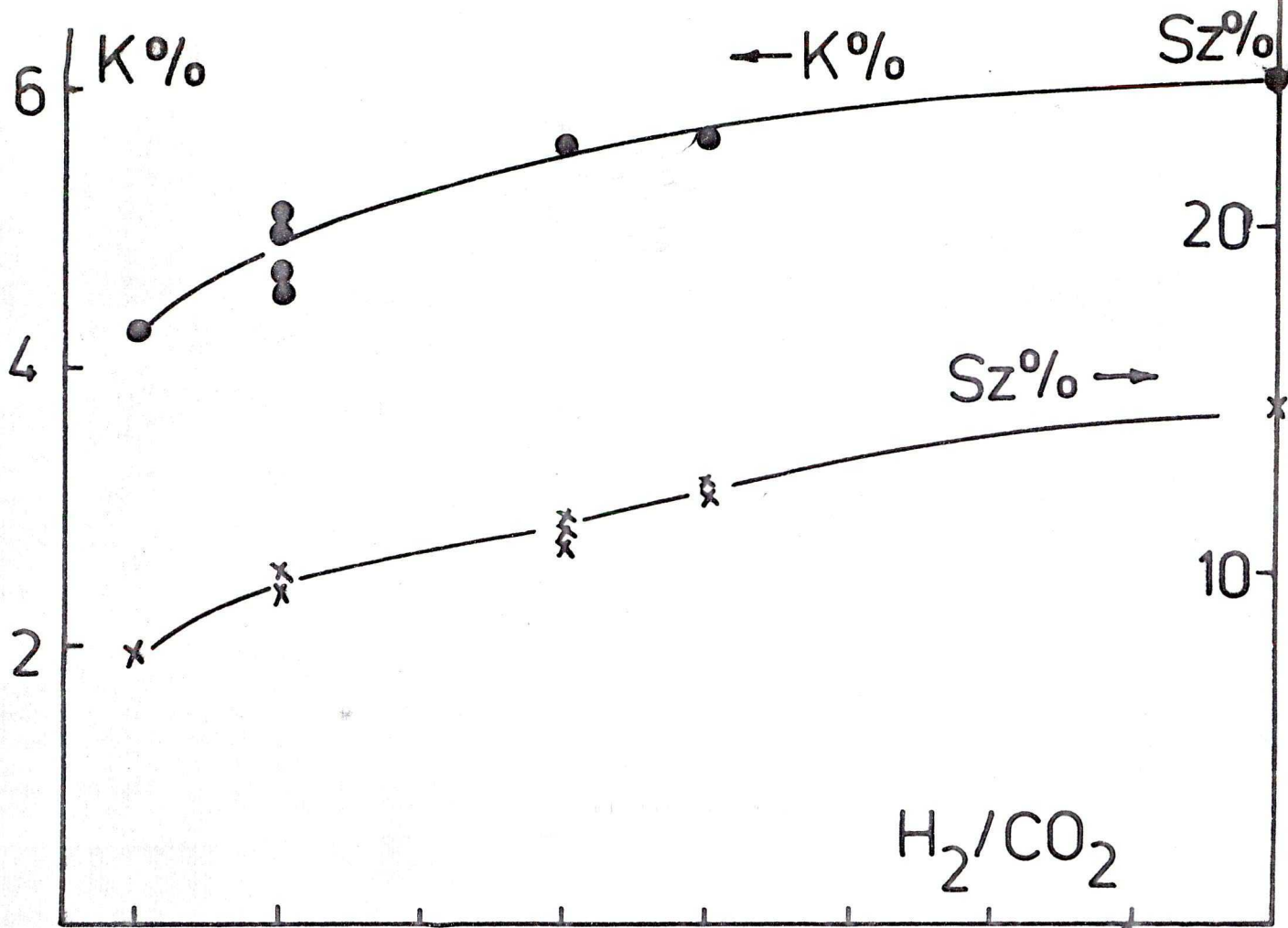
A méréseket 265°C-on különböző arányú szén-dioxid-hidrogén gázeleggyel végeztük (32. ábra).

### 32. ábra

Különböző arányú szén-dioxid-hidrogén  
elegyek reakciójának vizsgálata 5 %  
Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátoron 265°C-on.

A hidrogén koncentráció növekedésével a szén-dioxid konverziója és a metánképződés szelektivitása növekszik. A jelentős hidrogénfelesleget tartalmazó gázelegyből (CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> arány 1:9) is a többi általunk vizsgált katalizátorhoz képest nagyon kis szelektivitással képződik csak metán.

A hidrogén mennyiségének növekedésekor a keletkezett szén-monoxid, metán, és a metanol mennyisége csökken, míg az etiléné maximum görbét ír le. A legtöbb etilén a sztöchiometrikus összetételű gázelegyből képződik, azonban



32. ábra



ez a mennyiség is csak a keletkezett szén-monoxid 0,5 %-a. A korábban már leírt módon meghatároztuk a hidrogén és a szén-dioxid részarányát a metán keletkezésében, az előbbire 2,2 és utóbbira 0,33 adódott.

### 3.2. A szén-dioxid hidrogén reakciójának vizsgálata impulzusreaktorban 5 % Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátoron.

Az impulzusreaktorban végzett mérések során, mint már azt a Ru katalizátor esetében is említettük, a képződött metán mennyiségét jelentősen befolyásolja a két impulzus beadása között eltelt idő, melyet akkor egy felületi komplex képződésével és deszorpciójával magyaráztunk. A keletkezett metán mennyiségének az impulzusok között eltelt időtől való függése sokkal határozottabban jelentkezett hordozott platina-katalizátor esetében. E zavaró hatások kiküszöbölése érdekében az egyes impulzusok 12 percenként követték egymást.

Egy másik zavaró tényező volt a platina-katalizátor esetében, hogy a katalizátor kromatográfiás hatása jelentős volt, melyet a Ru és a Ni esetében nem tapasztaltunk. Ennek eredménye az volt, hogy a kiindulási anyagok a hidrogén és a szén-dioxid a gáskromatográfban nem egyszerre, nem "dugószerűen" érkeztek és így egy elnyúlt kromatogramot adtak, melyet mennyiségileg planimetrálással értékeltünk. A katalizátor hőmérsékletének növekedésével a szén-dioxid kromatográfiás csúcsa jelentősen vékonyodott, de még 360°C-on sem kaptunk szimmetrikus csúcsot.



1./ Szén-dioxid-hidrogén gázelegyet tartalmazó impulzusok tiszta felületű 5 % Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátorra.

Sztöchiometrikus elegyet (CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> = 1:4) tartalmazó 1/8 ml-es, illetve 3 ml-es impulzusokat adtunk tiszta felületű katalizátorra. Termékként metánt és szén-monoxidot kaptunk. Jelentős különbség volt az áramlásos reaktorban és az impulzusreaktorban végzett mérések között, a különböző impulzustérfogatok hatására keletkezett metán és szén-monoxid egymáshoz viszonyított arányában, és a metánképződés szelektivitásában.

Az áramlásos reaktorban a metánképződés szelektivitása 14 % körül volt, 3 ml impulzusok esetében 50 % és 1/8 ml impulzusok esetében 90-95 % körüli érték, azonos hőmérsékleten és azonos összetételű reagáló gáz esetén.

a./ A hőmérséklet hatása.

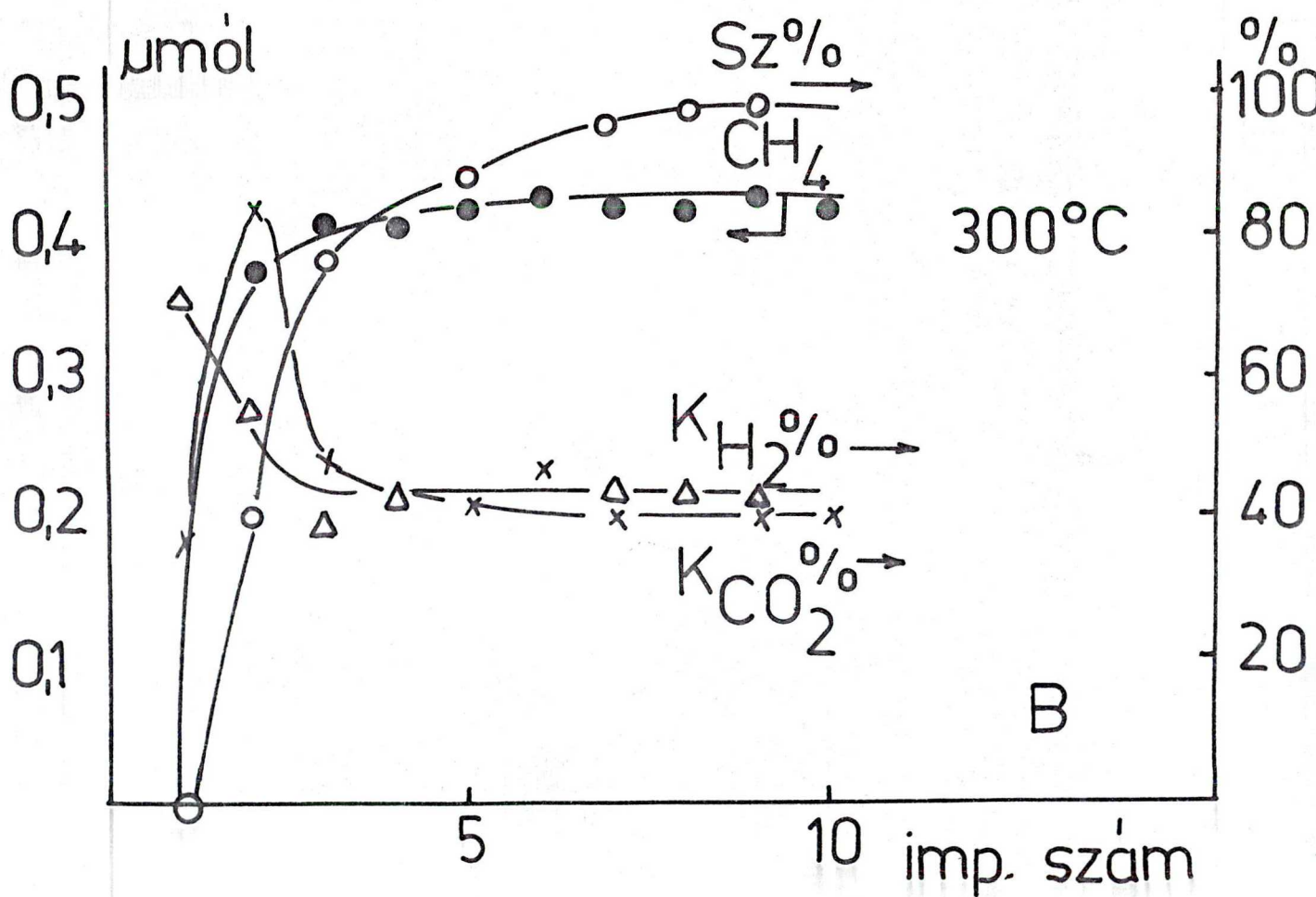
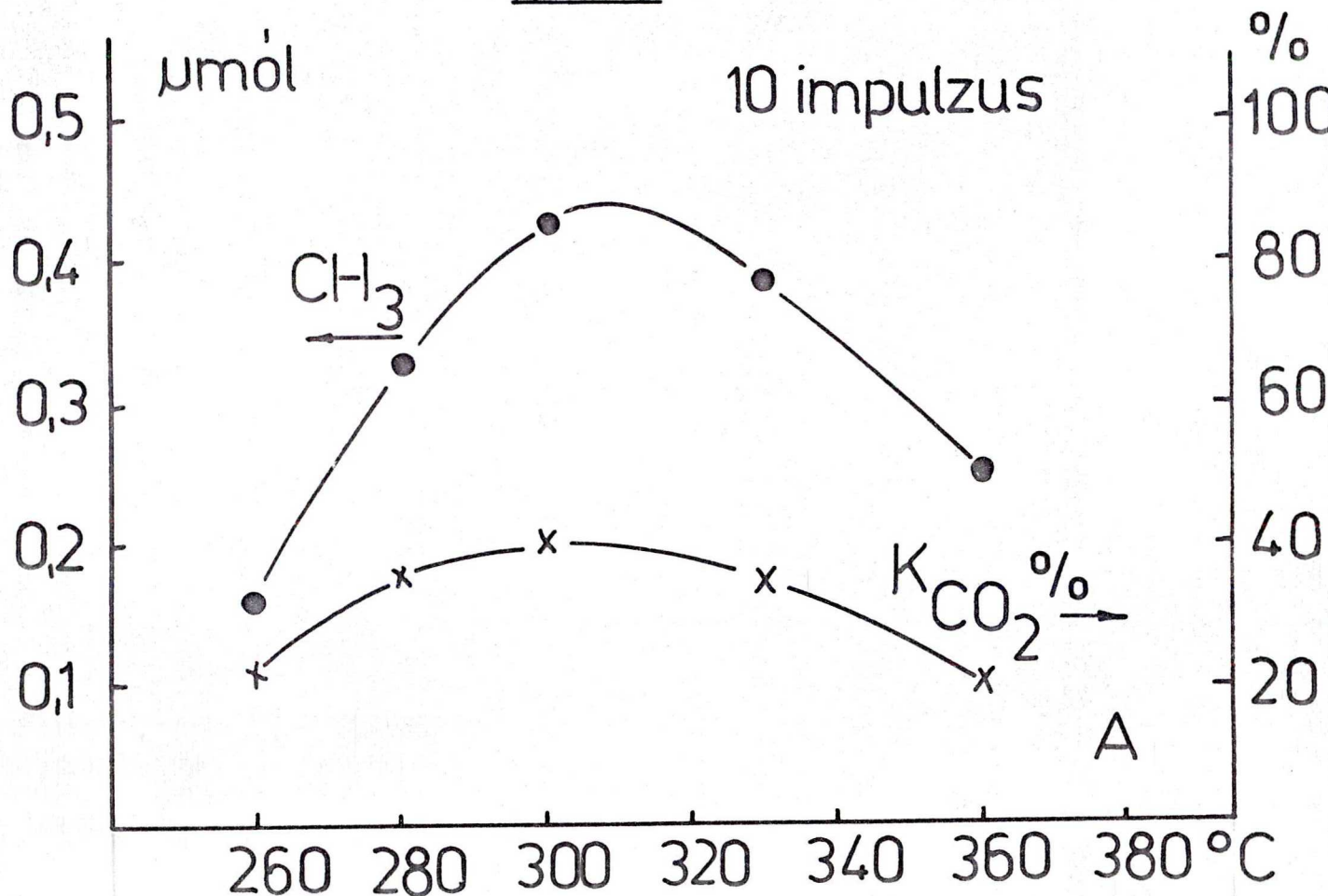
A mérések során 260-360<sup>o</sup>C hőmérséklettartományban, sztöchiometrikus összetételű szén-dioxid-hidrogén gázelegyet (33. ábra) tartalmazó 1/8 ml térfogatú impulzusokat adtunk a katalizátorra.

### 33. ábra

A tizedik impulzusban képződött metán mennyisége, a szén-dioxid konverziója különböző hőmérsékleten (A) és az egyes impulzusokban képződött metán mennyisége, szelektivitása a szén-dioxid és a hidrogén konverziója 300<sup>o</sup>C-on (B) 5 % Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátoron.



33. ábra



Amint az ábráról is látszik, a metánképződés és a szelektivitás telítési görbét ír le az impulzusok szám függvényében  $300^{\circ}\text{C}$ -on. Az első impulzusban metán nem keletkezett. A szén-dioxid konverziója a második impulzusban a legnagyobb, több, mint 80 %, és a negyedik impulzustól már nem változik jelentősen, 40 % körüli érték.

Külön kísérletben, nitrogén vívógázban határoztuk meg a hidrogén konverzióját, amely az első impulzusban a legnagyobb, 70 %-nál nagyobb, majd fokozatosan csökken, és a negyedik impulzustól már nem változik jelentősen, és közel megegyezik a szén-dioxid konverziójával.

Hasonló lefutású görbéket kaptunk a különböző hőmérsékleteken végzett vizsgálatainknál. Az eredmények összehasonlításánál a 10. impulzusban kapott értékeket vettük, mert ekkor már, mint a  $300^{\circ}\text{C}$ -on végzett mérésnél láttuk, a metánképződés és a  $\text{CO}_2$  konverziója állandó értéket ért el (33. ábra).

A különböző hőmérsékleten a tizedik impulzusban keletkezett metán mennyisége és a szén-dioxid konverziója maximum görbe szerint változik a hőmérséklet függvényében. A metánképződés szelektivitása minden hőmérsékleten hasonlóképpen változik, mint  $300^{\circ}\text{C}$ -on, és 98 % körüli értéket ér el 8-10. impulzus után.

Minden egyes impulzus eredményéből elkészítettük az anyagmérleget, és szén-dioxid hiányt, azaz szénhiányt tapasztaltunk. A szénhiány az impulzusok függvényében telítési görbét ír le.



A különböző hőmérsékleteken végzett mérések nál a kísérleti hibás belül azonos mértékű volt a szénhiány.

b./ A reagáló gázelegy összetételének változtatása az egyes impulzusokban.

300°C-on hidrogént és szén-dioxidot különböző arányban tartalmazó gázelegyet adtunk impulzusonként a katalizátorra. A méréseket 1/8 ml és 3 ml-es impulzustérfogattal, 1:1, 1:4, 1:9 arányú szén-dioxid-hidrogén eleggyel végeztük.

Az 1/8 ml-es impulzusok hatására keletkezett metán mennyisége a 8-10. impulzus után már nem változott (34. ábra). A sztöchiometrikus összetételű gázelegyből 0,25-0,27 mmól metán keletkezett.

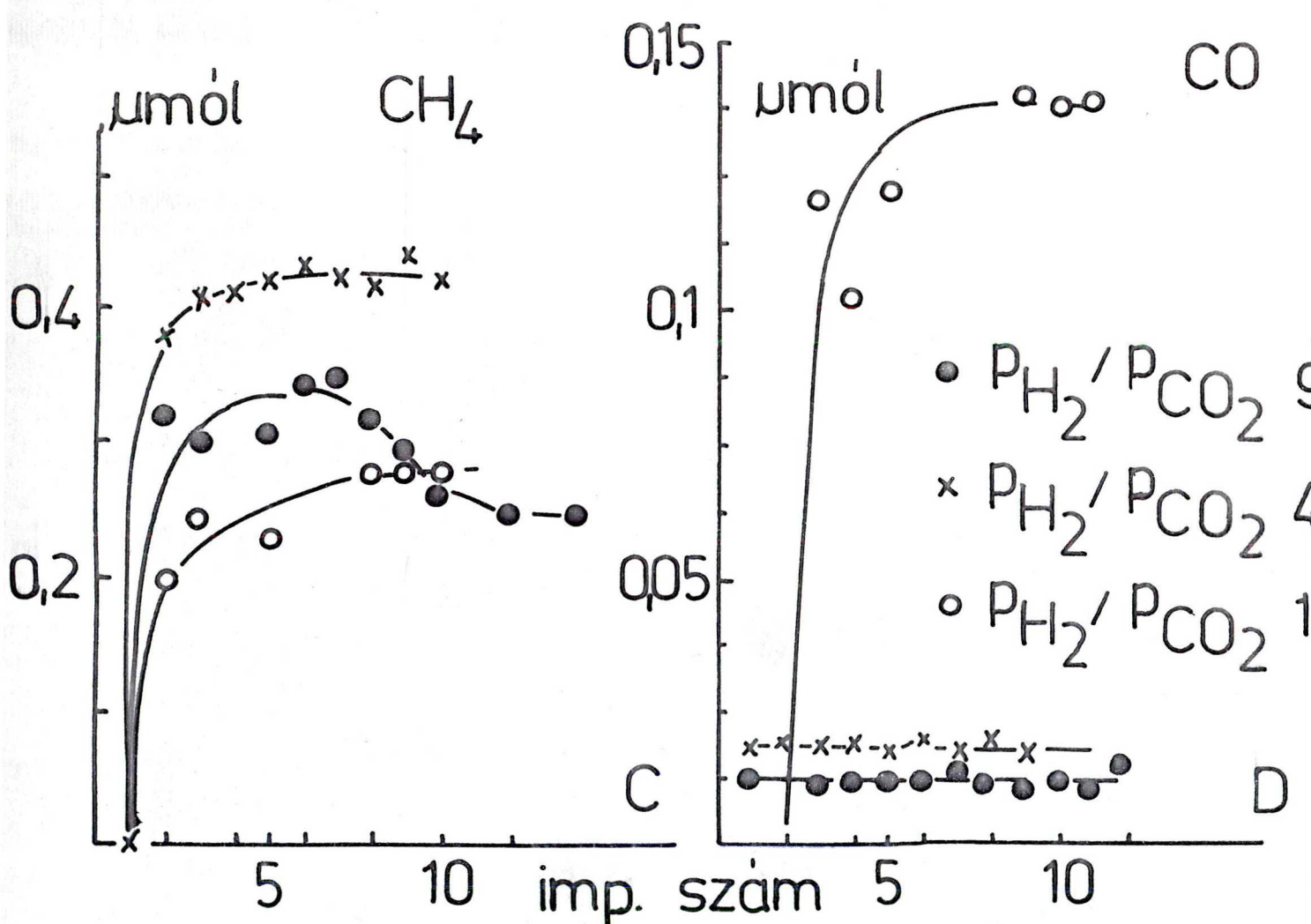
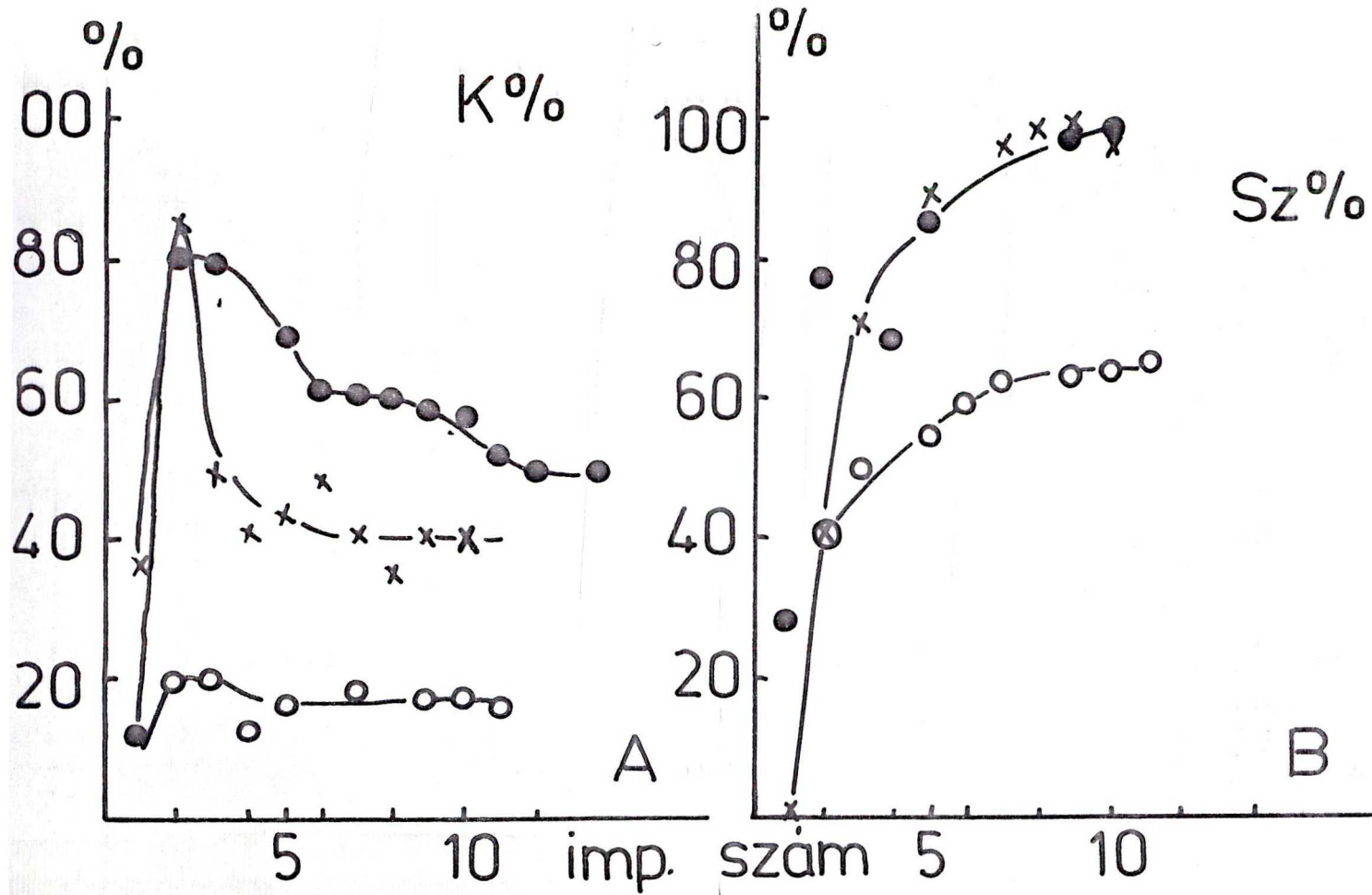
#### 34. ábra

A szén-dioxid konverziója (A), a metánképződés szelektivitása (B), a metán (C) és a szénmonoxid képződése (D) különböző összetételű hidrogén-szén-dioxid gázelegyből 300°C-on az 1/8 ml-es impulzusok függvényében.

Az első impulzusban metánképződés nem volt, a másodikban pedig már a telítési értékhez közel eső mennyiségű metán keletkezett. Jelentős szén-monoxid képződést csak az 1:1 arányú szén-dioxid-hidrogén gázelegy esetében tapasztaltunk a harmadik impulzus után. A másik két esetben CO csak nyomokban keletkezett.

A metánképződés szelektivitása az 1:4 és az 1:9 arányú

# 1/8 ml-es impulzusok



34. ábra



$\text{CO}_2\text{-H}_2$  gázelegy esetén telítési görbét ír le az impulzusok függvényében, és a 8. impulzus után 96-98 % körül állandósul. Az 1:1 arányu gázelegynél szintén telítési görbét kapunk, de a szelektivitás értéke 62-65 % körüli érték.

A szén-dioxid konverziója az 1:9 arányu elegynél hasonlóan változik az impulzusok függvényében, mint a már korábban bemutatott 1:4 arányu elegynél, ezaz a második impulzusban maximumot mutat (80 %-nál nagyobb a konverzió) majd lassan csökken, és 11 impulzus után már nem változik jelentősen.

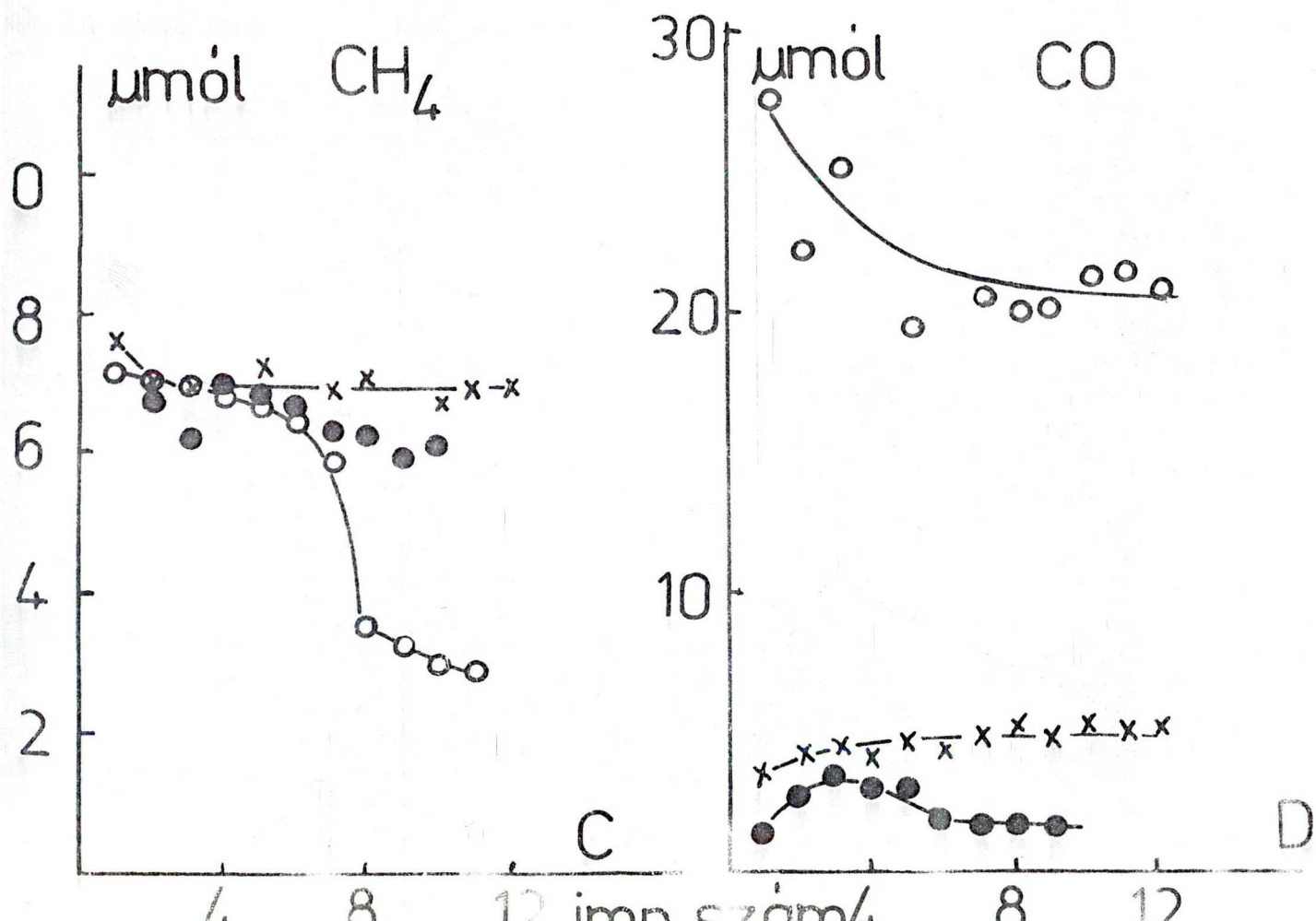
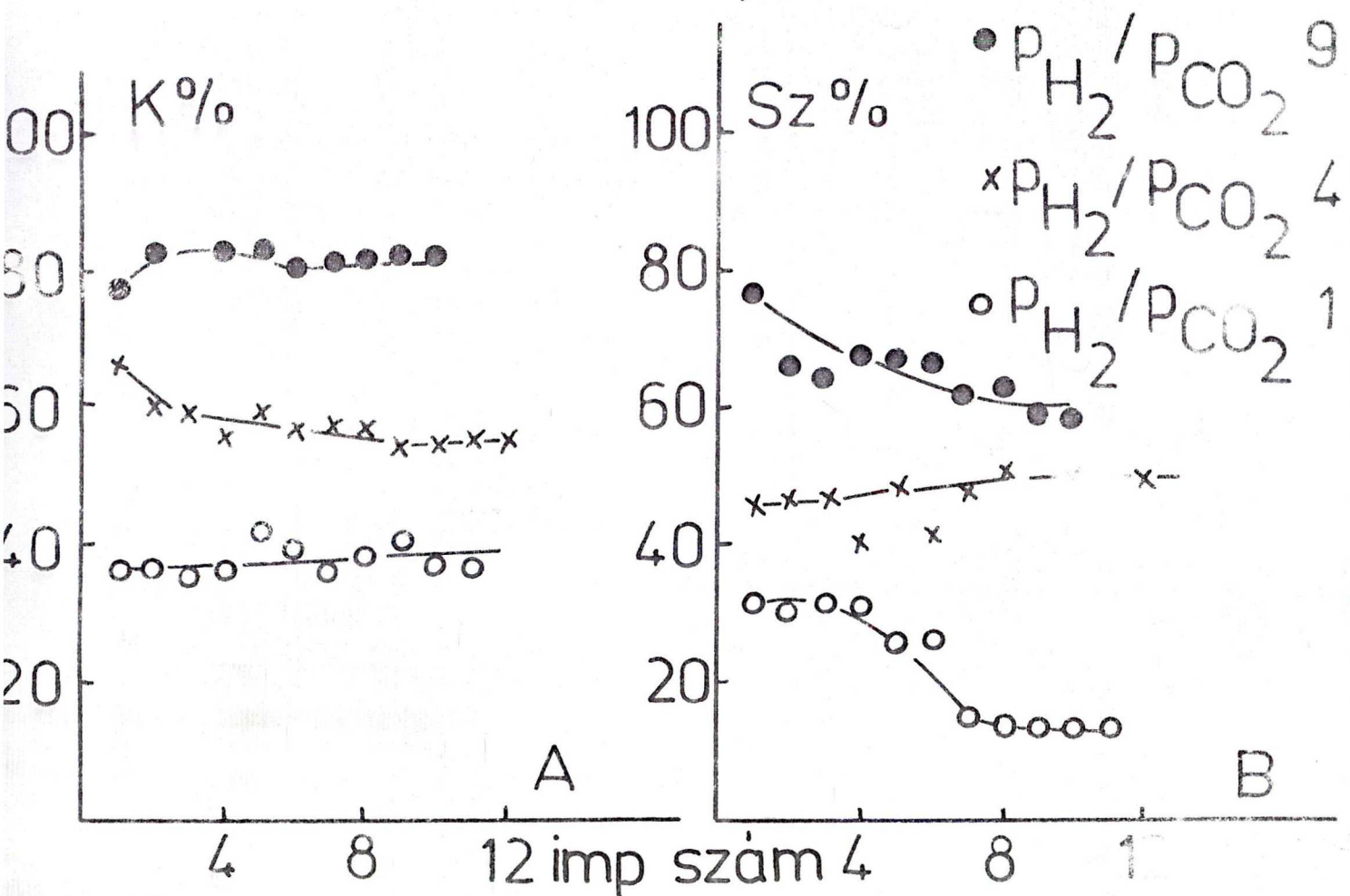
Az 1:1 arányu elegynél a szén-dioxid konverziója végig 20 % alatt marad, és nem változik jelentősen az impulzusok függvényében. A tizedik impulzusban, miot ahogy az a 34. ábrán látható, a  $\text{CO}_2$  konverziója a hidrogén koncentráció növekedésével növekszik.

3 ml-es impulzusokban adva a reagáló gázelegyet a katalizátorra (egy impulzus 125  $\mu\text{mol}$  gázt tartalmaz) az első hat impulzusban az összetételtől függetlenül közel azonos mennyiségű metán keletkezett. A hatodik impulzus után az 1:1 arányu  $\text{CO}_2\text{-H}_2$  gázelegyből képződött metán mennyisége fokozatosan, négy impulzus alatt 7  $\mu\text{mol}$ -ról 3  $\mu\text{mol}$ -ra csökkent.  
(35. ábra)

### 35. ábra

A szén-dioxid konverziója (A), a metánképződés szelektivitása (B), a keletkezett metán (C) és szén-monoxid mennyisége (D) különböző összetételű gázelegyből 300°C-on a 3 ml impulzusok függvényében 5 % Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizátoron.

### 3ml es - impulzusok





A keletkezett szén-monoxid mennyisége a hidrogén arányának csökkenésével növekszik. Amíg az 1:9 és az 1:4 arányú  $\text{CO}_2\text{-H}_2$  gázelegynél kevesebb CO képződött, mint metán, addig az 1:1 arányú gázelegynél közel hatszer több a keletkezett CO mennyisége.

A szén-dioxid konverziója nem változik jelentősen az impulzusok függvényében, bár egyes esetekben kissé értékű csökkenés mutatkozik. A konverzió értéke a hidrogén parciális nyomásának csökkenésével csökken.

A metánképződés szelektivitása hasonlóképpen változott, mint a  $\text{CO}_2$  konverziója. A 10. impulzusban a jelentős hidrogén felesleget tartalmazó gázelegyen ( $\text{H}_2:\text{CO}_2 = 1:9$ ) a szelektivitás 58 %, addig a  $\text{CO}_2$  felesleget tartalmazó elegyen ( $\text{H}_2:\text{CO}_2 = 1:1$ ) csak 12 % volt.

## 2./ Szénhiány, hidrogénhiány.

As előzőekben már említettük, hogy az anyagmérleg alapján a Pt katalizátor esetében is szén, illetve hidrogénhiány mutatkozott.

Említettük továbbá azt is, hogy amennyiben a megszo-  
kottnál (12 perc) később adtuk be egy impulzust, kevesebb metán keletkezett, a hidrogén konverziója nagyobb, a szén-dioxid konverziója kisebb volt. Fordított esetben, azaz ha hamarabb adtuk be egy impulzust, az előbbieknél pont az ellenkezőjét tapasztaltuk.

A sztöchiometrikus összetételű gázelegyen viz impulzusa után hidrogén impulzusokat adva a katalizátorra metán képződését figyelhették meg (36. ábra).



36. ábra

A metán képződése sztöchiometrikus összetételű  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  impulzusok után, hidrogén impulzusok hatására  $300^\circ\text{C}$ -on. (A), A különböző hőmérsékleten a katalizátorra adott sztöchiometrikus elegy 10. impulzusa után  $400^\circ\text{C}$ -on deszorbeálódott CO és  $\text{CO}_2$  mennyisége (B).

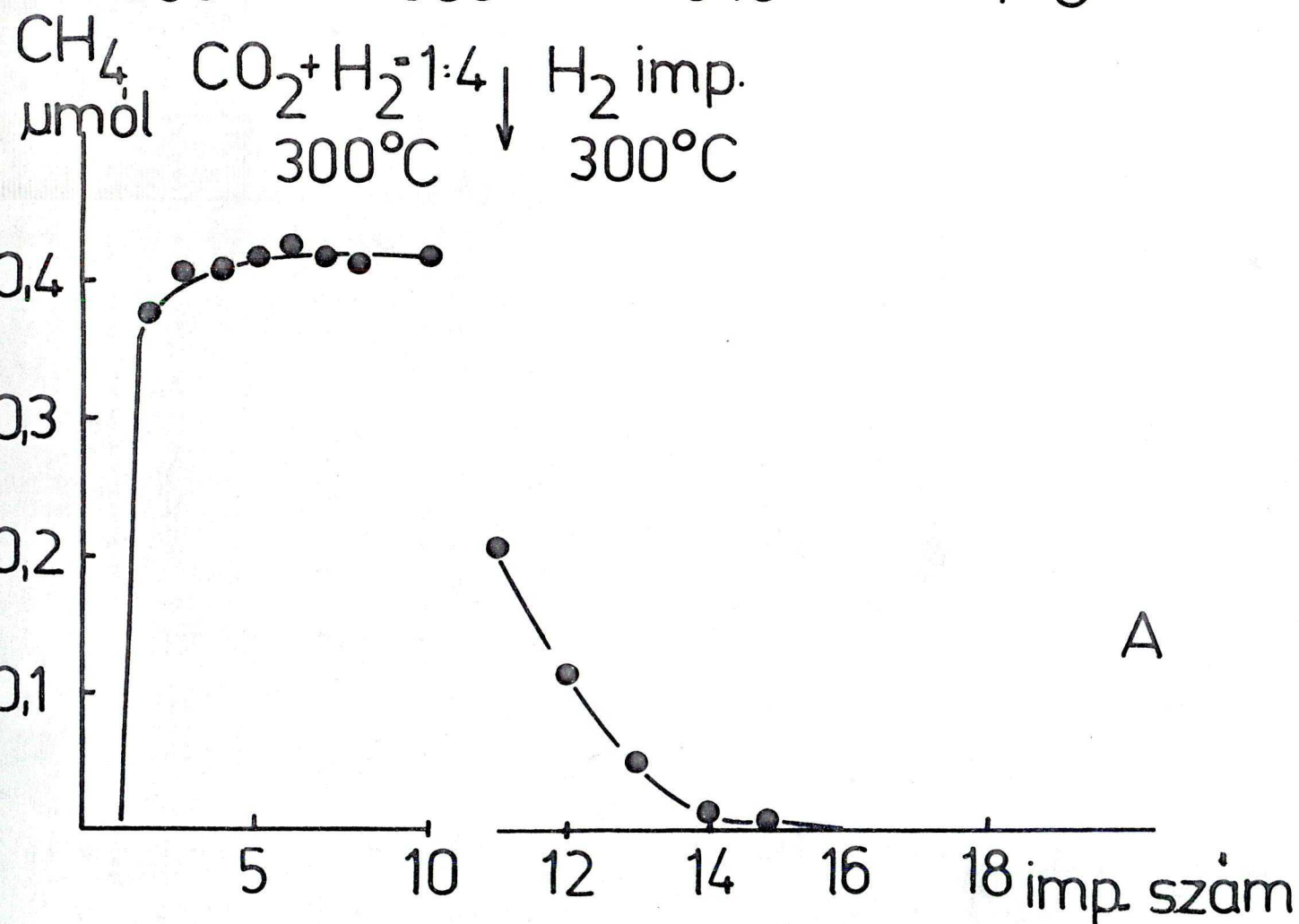
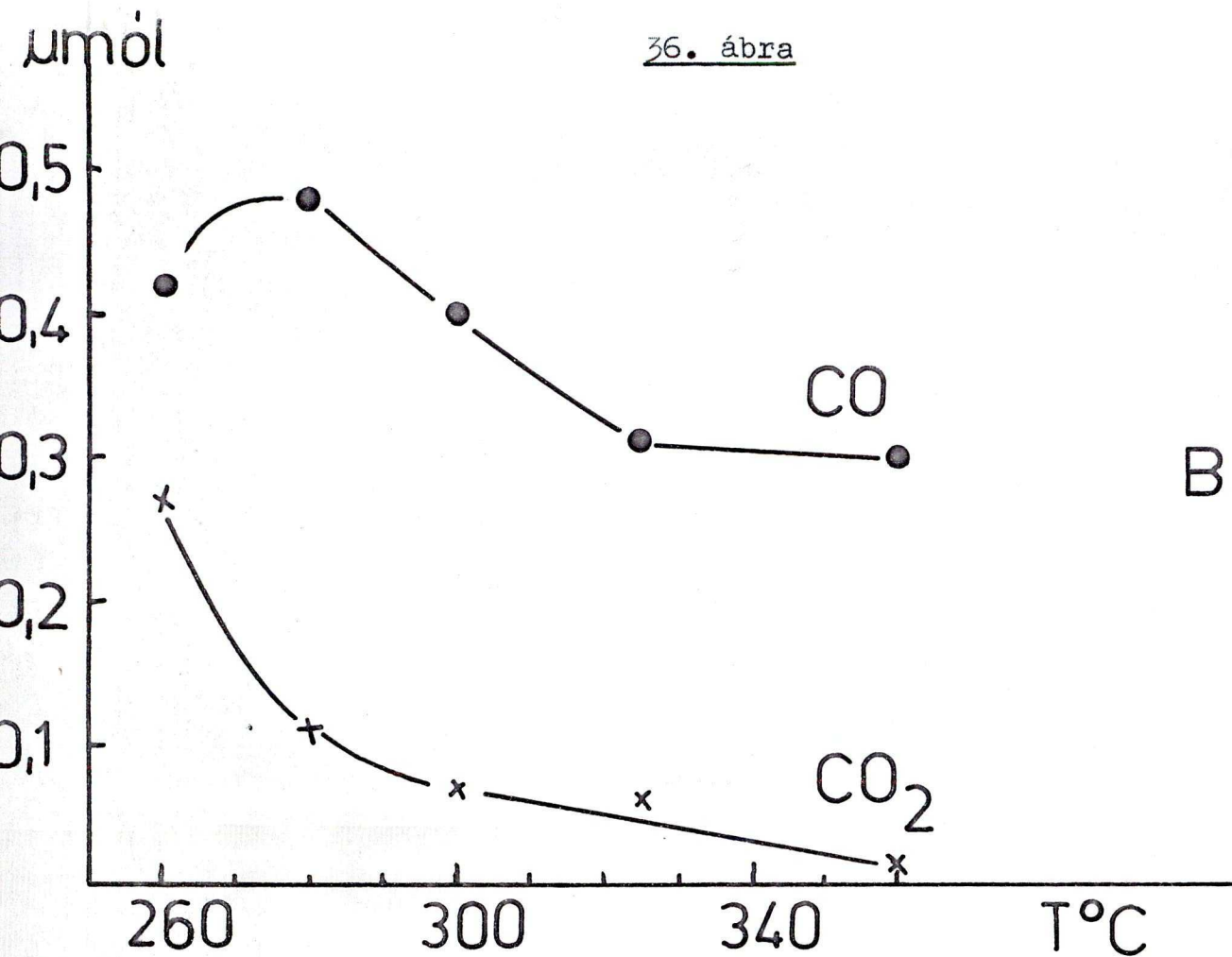
Az ábráról kitűnik, hogy még a hatodik hidrogén impulzus hatására is keletkezett metán. Az első hidrogén impulzus hatására a reakcióban keletkezett metán mennyiségének a felét detektáltuk. A hat impulzus előtt összesen  $0,38 \mu\text{mol}$  metán képződött.

A két impulzus között a felületen lévő anyagok jelentősen befolyásolták a keletkezett metán mennyiségét. Ezen anyagok meghatározása céljából a 10. impulzus után  $400^\circ\text{C}$ -on a korábban leírt módon deszorpciót hajtottunk végre. A deszorpció termékek között CO,  $\text{CO}_2$ , és  $\text{H}_2\text{O}$  volt (36. ábra). Különböző hőmérsékleten a katalizátorra 10. sztöchiometrikus összetételű szén-dioxid hidrogén impulzus utáni deszorpció eredményeit a 10. táblázat tartalmazza.

Mint a 36. ábráról és a 10. táblázatból is látszik a hőmérséklet növekedésével a deszorbeálódott  $\text{CO}_2$  mennyisége csökken, míg a CO mennyisége maximum görbe szerint változik. A deszorpció után  $400^\circ\text{C}$ -on oxigén impulzusok hatására nyomnyi mennyiségű szén-dioxid keletkezett.



36. ábra



10. táblázat

Reakció hőmérséklete °C	Deszorbeálódott termékek	
	CO μmól	CO <sub>2</sub> μmól
360	0,30	0,01
325	0,31	0,06
300	0,40	0,07
280	0,48	0,11
260	0,43	0,27

A deszorpciót az első szén-dioxid hidrogén impulzus után végrehajtva, ugyancsanyi CO-ot és CO<sub>2</sub>-ot detektáltunk, mint a 10. impulzus után 300°C-on.

3./ Szén-dioxid hidrogén impulzusok különbözőképpen előkezelt katalizátorra.

A méréseket sztöchiometrikus összetételű szén-dioxid hidrogén gázeleggyel 300°C-on hidrogénnel, oxigénnel, szén-monoxiddal, szén-dioxiddal kezelt katalizátoron végeztük.

Két oxigén impulzus hatására a katalizátor felületén 4,11 μmól O<sub>2</sub> maradt. Egy CO impulzusból 4,53 μmól CO maradt a felületen (37. ábra).

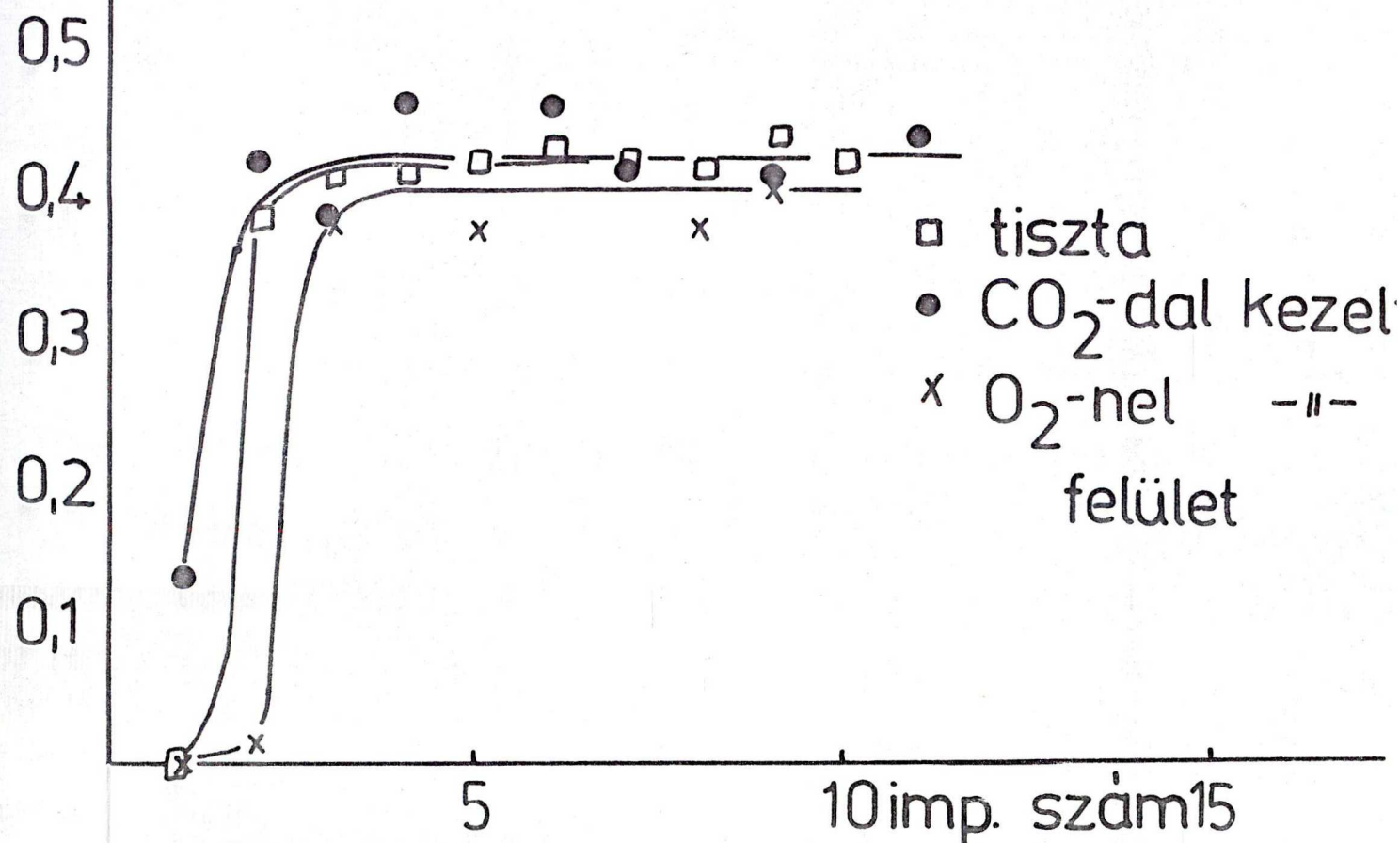
37. ábra

A metánképződés különbözőképpen előkezelt 5 % Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátoron 300°C-on sztöchiometrikus összetételű szén-dioxid-hidrogén gázelegy hatására.

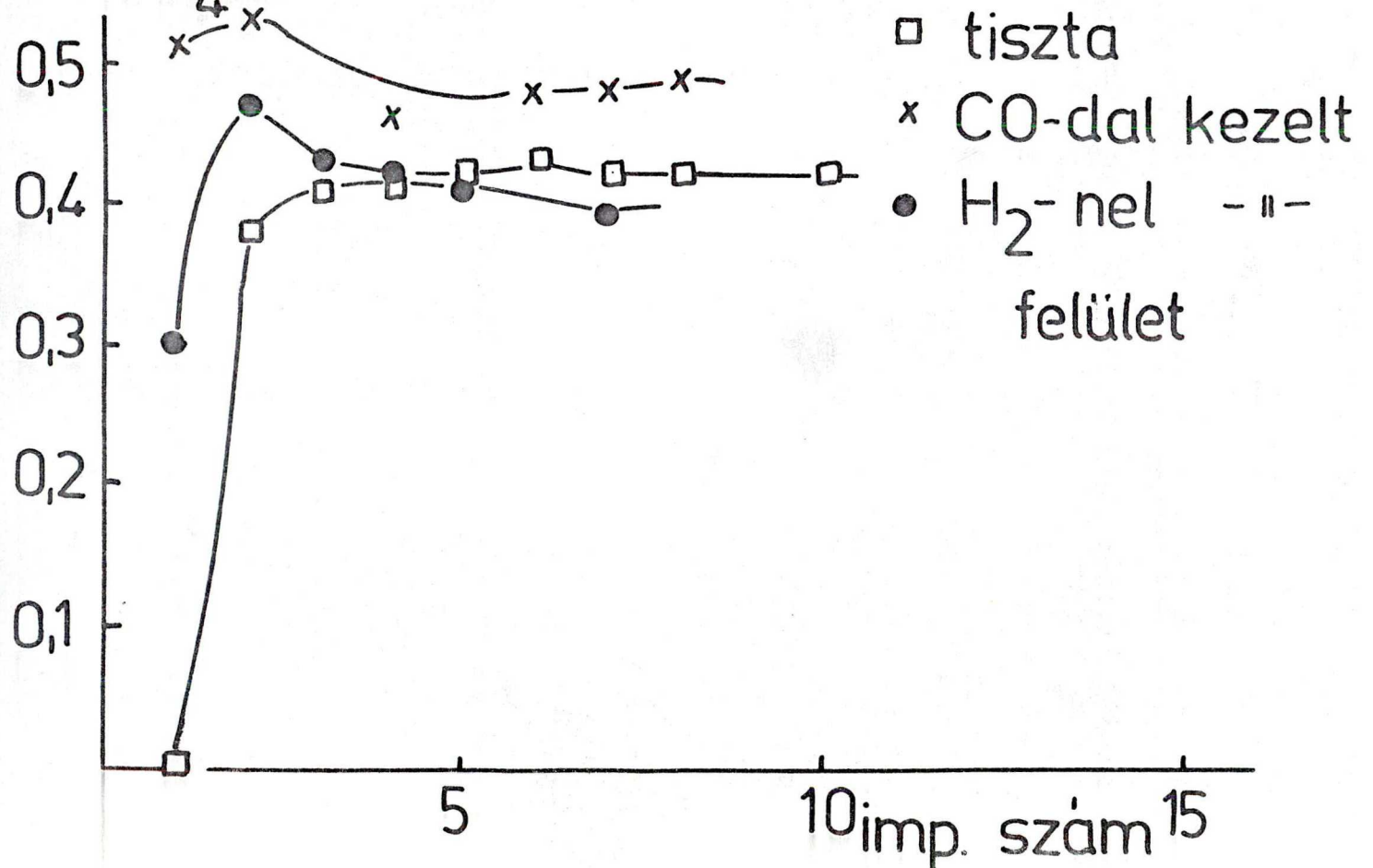


37. ábra

CH<sub>4</sub> μmól



CH<sub>4</sub> μmól



Az ábráról látszik, hogy a keletkezett metán mennyiségét négy-öt impulzus után a katalizátor előkezelése gyakorlatilag nem befolyásolja. Az első impulzusokban azonban látszik az előkezelés hatása. Oxigénnel kezelt felületen még a második impulzusban is csak nyomnyi mennyiségű metán keletkezett, hidrogénnel kezelt felületen viszont már az első impulzusban jelentős volt a metánképződés. CO-dal kezelt felületen a metánképződés nem változik jelentősen az impulzusok függvényében és 4-5 impulzus után is minden impulzusban több metán keletkezett, mint tiszta felület esetén.

### 3.3. Az 5 % Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátoron kapott eredmények értékelése.

A szén-dioxid hidrogén reakciójában a metánképződés sebessége és szelektivitása az általunk vizsgált katalizátorok között a platinán volt a legkisebb, (4. ábra). A metánképződés szelektivitása platínakatalizátoron jelentősen függött az alkalmazott reaktor típusától. Mint láttuk, áramláscsatorna reaktorban a szelektivitás 14 %, míg impulzusreaktorban 3 ml-es impulzusok esetén 50 %, és 1/8 ml-es impulzusok esetén 90 % körüli érték.

Az impulzusreaktorban végzett mérések szerint (1/8 ml-es impulzusok esetén), a metánképződés telítési értékeit ér el az impulzusszám növekedtével (33. ábra). Amennyiben nem azonos időként adtuk az impulzusokat a katalizátorra, jelentős eltérés volt a keletkezett metán mennyiségében, több képződött, ha hamarabb és kevesebb, ha később adtuk a következő impulzust. A 10. szén-dioxid-hidrogén impulzus



beadása után tiszta hidrogén impulzusok hatására is keletkezett metán (36. ábra).

Mind ezek a kísérleti adatok arra engednek következtetni, hogy az egyes impulzusokból valamennyi anyag a katalizátor felületén marad, és jelentősen befolyásolja a következő impulzusban keletkezett metán mennyiségét.  $400^{\circ}\text{C}$ -on a deszorpció során a felületről CO és  $\text{CO}_2$  távozik, melyekből a metánképződés szempontjából döntő fontosságú anyagok összetételére következtethetünk. Feltételezhetjük, hogy a katalizátoron a szén-dioxid reakciójának valamelyik közterméke van, nem CO, vagy  $\text{CO}_2$ , mert ezek preszorpciója után a hidrogénimpulzusok hatására nem keletkezett metán, és nem valamilyen szénhidrogén-gyök, mert a deszorpció során csak CO és  $\text{CO}_2$  deszorbeálódott. A 36. ábráról leolvasható, hogy  $300^{\circ}\text{C}$ -on a 10. szén-dioxid hidrogén impulzus után, hidrogén impulzusok hatására keletkezett metán mennyisége ( $0,38 \mu\text{mol}$ ) megegyezik a deszorbeálódott CO mennyiségével ( $0,4 \mu\text{mol}$ ). Ebből arra következtethetünk, hogy a CO az átmeneti komplex bomlásából keletkezik, a  $\text{CO}_2$  pedig a katalizátoron adszorbeálódik az egyes impulzusokból.

A 33. ábrán láttuk, hogy a hidrogén konverziója az első impulzusban, míg a szén-dioxid konverziója a második impulzusban a legnagyobb. A szokásosnál később beadott impulzusok esetén a  $\text{H}_2$  konverzió növekedését, míg a  $\text{CO}_2$  konverzió csökkenését észleltük, a keletkezett metán mennyiségének egyidejű csökkenése mellett. Ezek alapján feltételezhetjük,



hogy a felületen először a  $H_2$  kötődik meg, majd ehhez kapcsolódik a  $CO_2$ .

Pt katalizátoron különböző hőmérsékleten a 10. impulzusban keletkezett metán mennyisége maximum görbe szerint változik a hőmérséklet függvényében (33. ábra). Ugyanebben a hőmérséklettartományban a 10. impulzus után a felületről  $400^\circ C$ -on deszorbeálódó CO maximum görbe szerint változik, míg a  $CO_2$  folyamatosan csökken a hőmérséklet növekedtével (36. ábra).

Az átmeneti komplex felületi koncentrációja ezek szerint arányos a deszorbeálódott CO mennyiségével, azaz a hőmérséklet növekedtével maximum görbe szerint változik, míg továbbalakulása metánná a hőmérséklettel együtt növekszik. E két folyamat eredményeképpen észleljük, hogy a képsődött metán mennyisége a hőmérséklet növekedtével maximum görbe szerint változik.

Ezek ismeretében kereshetjük a magyarázatot a platina-katalizátoron a metánképsődés szelektivitásában mutatkozó óriási változásokra. A különböző reaktorokban azonos kontaktidőknél a katalizátor különböző ideig érintkezik folyamatosan a reagáló eleggyel. Az áramlásos reaktorban állandóan, míg az impulzusos reaktorban csak időközönként, de a 3 ml-es impulzusok esetén 24-szer tovább, mint 1/8 ml-es impulzusoknál - természetesen azonos katalizátor mennyiségénél. Pt katalizátoron a keletkezett CO mennyisége a reagáló elegy és a katalizátor folyamatos érintkezésének idejével együtt növekszik. A keletkezett CO mennyiségének nagymértékű



növekedését láttuk, amennyiben a reagáló elegy  $\text{CO}_2$  felesleget tartalmazott (32, 34, 35 ábra). Ezek alapján mondhatjuk, hogy a CO keletkezését, amely majdnem egyenértékű a szelektivitás csökkenésével, a  $\text{CO}_2$  koncentráció növekedése segíti elő. Azonos összetételnél a különböző reaktorokban, a katalizátor különböző ideig érintkezik folyamatosan a reagáló eleggyel, és így a szén-dioxid különböző ideig tud a katalizátoron megkötődni, a hosszabb "adszorpciós idő" pedig a reakcióban több CO-t és kisebb szelektivitást eredményezett. A preadszorbeált szén-dioxidnak ilyen hatását a reakcióra nem észleltük. Ezek alapján feltételezhetjük, hogy a  $\text{CO}_2$  az átmeneti komplexre fejti ki hatását, úgy, hogy adszorpciójával annak bomlását segíti elő.

A különböző előkezelések a metán képződését csak az első egy-két impulzusban befolyásolják, a tizedik impulzusban minden esetben közel azonos mennyiségű metán keletkezett.

#### 4. A szén-dioxid hidrogén reakciójában vizsgálata

##### 5 % $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátoron.

##### 4.1. A reakció vizsgálata áramlásos reaktorban.

A szén-dioxid hidrogén reakciójában 5 %  $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizátoron szén-monoxid, metán, víz, metanol és etilén keletkezett, 1:4 arányú szén-dioxid-hidrogén gázelegyből  $270^\circ\text{C}$ -on az elreagált szén-dioxid 46 % metánná, 53 % szén-monoxidá, 0,01 % etilénné, 0,6 % metanollá alakult át.



A katalizátor aktivitásállandóságát  $288^{\circ}\text{C}$ -on sztöchiometrikus összetételű szén-dioxid hidrogén eleggyel vizsgáltuk (38. ábra).

38. ábra

5 % Fe/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizátor aktivitásának időbeni változása sztöchiometrikus összetételű  $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2$  gázelegy hatására  $288^{\circ}\text{C}$ -on.

A katalizátor aktivitása jelentősen változik, a kezdeti 11 %-os konverzió 0,7 %-ra csökken le, 150 perc alatt. A keletkezett szén-monoxid mennyisége 30 percig rohamosan csökken, majd közel állandó értéket ér el, míg a képződött metán mennyisége 60 perc körül maximumot mutat. A metánra vonatkoztatott szelektivitás 30 % körüli értéken állandósult.

A metánképződés sebessége az állandó aktivitásu szakaszban  $275^{\circ}\text{C}$ -on  $7,7 \cdot 10^{-3}$  molekula/felületi fématom $^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$  volt.

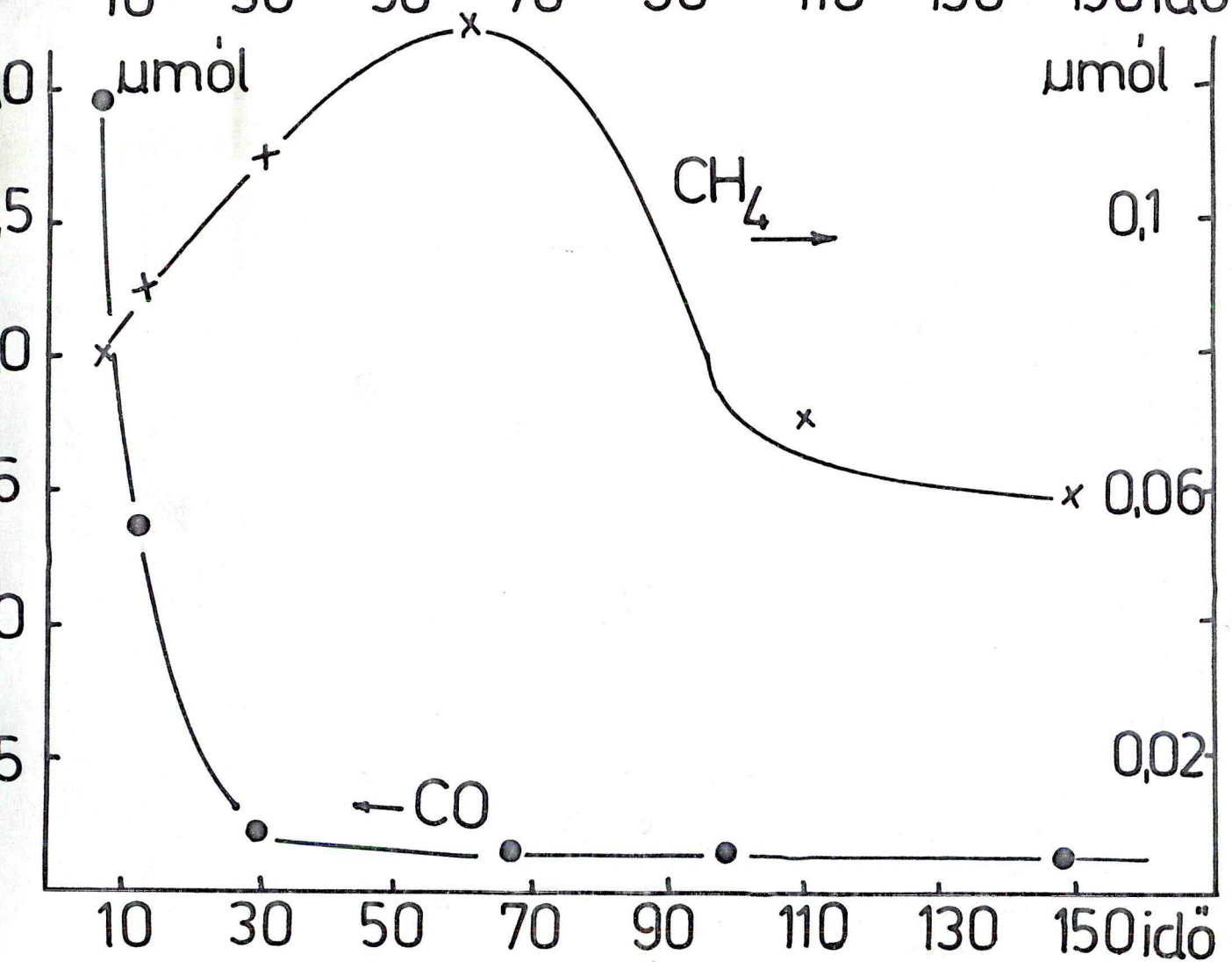
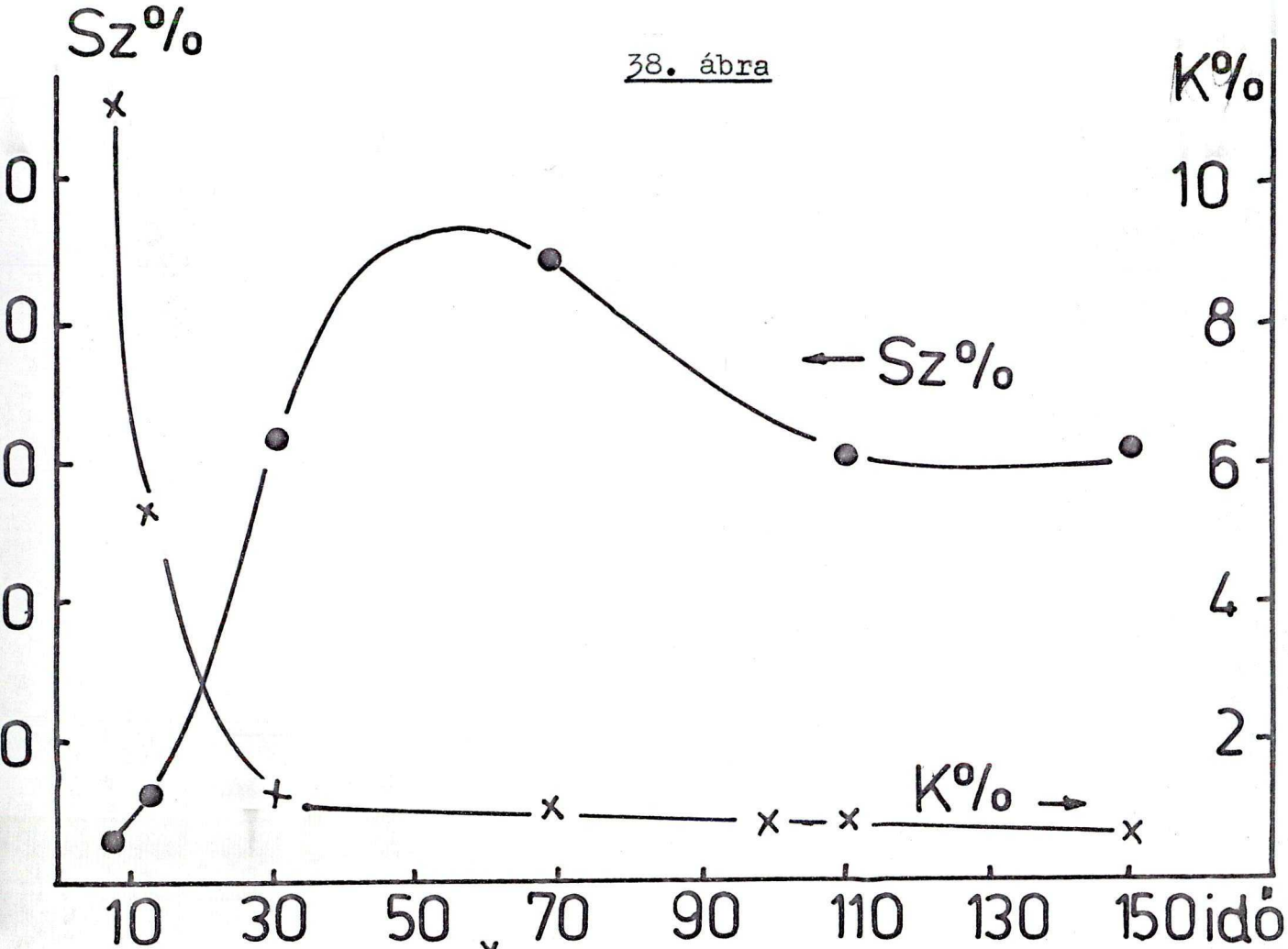
Megsőbb hőmérsékleten ( $340^{\circ}\text{C}$ ,  $360^{\circ}\text{C}$ ) a katalizátor aktivitása, azaz a szén-dioxid konverziója folyamatosan csökkent.  $360^{\circ}\text{C}$ -on 40 perc után metánképződést, 60 perc után már CO képződést sem tapasztaltunk.

a./ A reakció hőmérsékletfüggése.

A reakció hőmérsékletfüggését  $317$ - $220^{\circ}\text{C}$  hőmérsékletterományban sztöchiometrikus összetételű gázeleggyel vizsgáltuk (39. ábra). A  $290^{\circ}\text{C}$  feletti hőmérsékleten végrehajtott



38. ábra



méréseknél minden egyes pont felvétele előtt 35 percig áramlott a gázelegy.

39. ábra

A sztöchiometrikus összetételű szén-dioxid-hidrogén gázelegy reakciójának hőmérséklet függése 5 % Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátoron.

A vizsgált hőmérséklettartományban a szén-dioxid konverziója 0,7 % - 2,5 % között változott. A hőmérséklet növekedésével a keletkezett szén-monoxid és a metán mennyisége, valamint a metánképződés szelektivitása növekszik, míg a metanol, és etilén mennyisége maximum görbe szerint változott.

A metánképződés aktiválási energiáját Arrhenius egyenlet segítségével határoztuk meg, a turnover number-t ábráztuk a reciprok hőmérséklet függvényében (4. ábra). A metánképződés aktiválási energiája 22,7 kcal/mól értéknak adódott.

b./ Különböző összetételű szén-dioxid-hidrogén gázelegy reakciójának vizsgálata.

A méréseket 270°C-on különböző arányú hidrogén-szén-dioxid gázeleggyel végeztük (40. ábra).

40. ábra

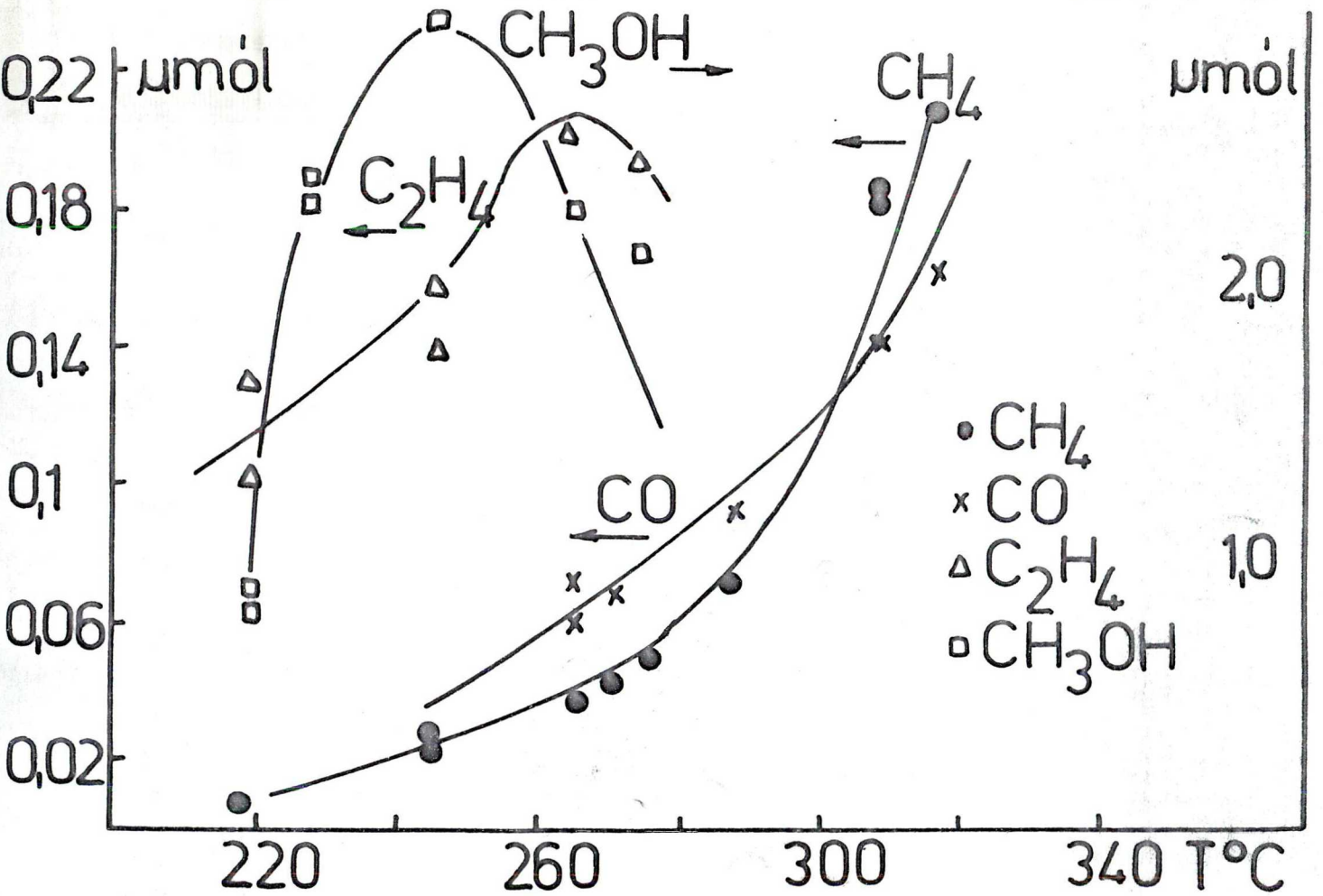
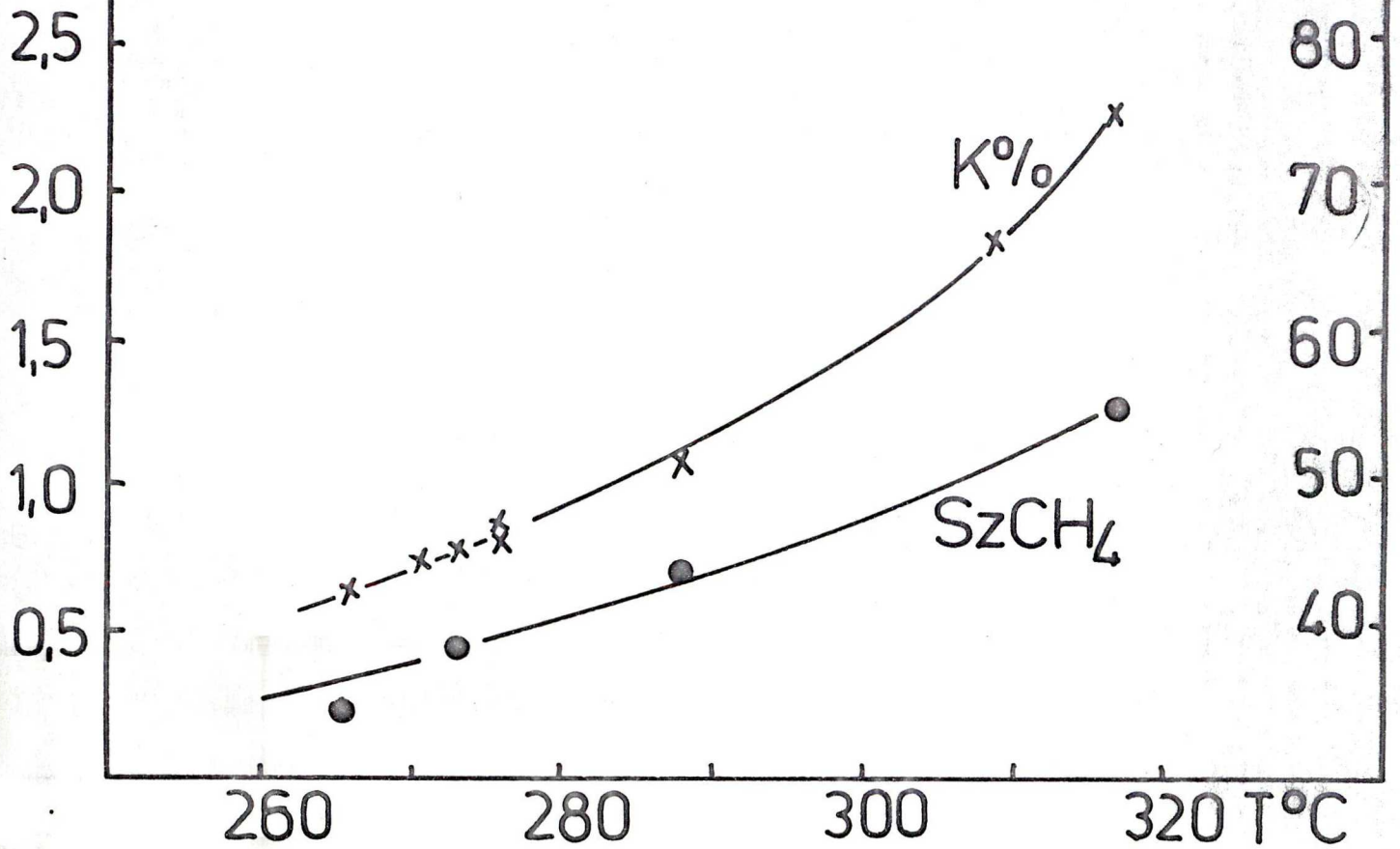
Különböző arányú szén-dioxid-hidrogén elegy reakciója 5 % Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátoron 270°C-on.



39. ábra

K%

Sz%



- CH<sub>4</sub>
- x CO
- Δ C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>
- CH<sub>3</sub>OH

A hidrogén parciális nyomásának növekedésével a szén-dioxid konverziója és a metánképződés szelektivitása nő. A keletkezett metán, szén-monoxid, metanol, etilén mennyisége viszont csökken olyannyira, hogy 1:9 arányú szén-dioxid-hidrogén gázelegyből a reakció után metanol nem tudtunk kimutatni. A korábban leírt módon meghatároztuk a szén-dioxid és a hidrogén részrendjét is. A szén-dioxid részrendjére 0,48, a hidrogén részrendjére 0,75 adódott.

5. A szén-dioxid hidrogén reakciójának vizsgálata  
5 % Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátoron.

5.1. A reakció vizsgálata áramlási reaktorban.

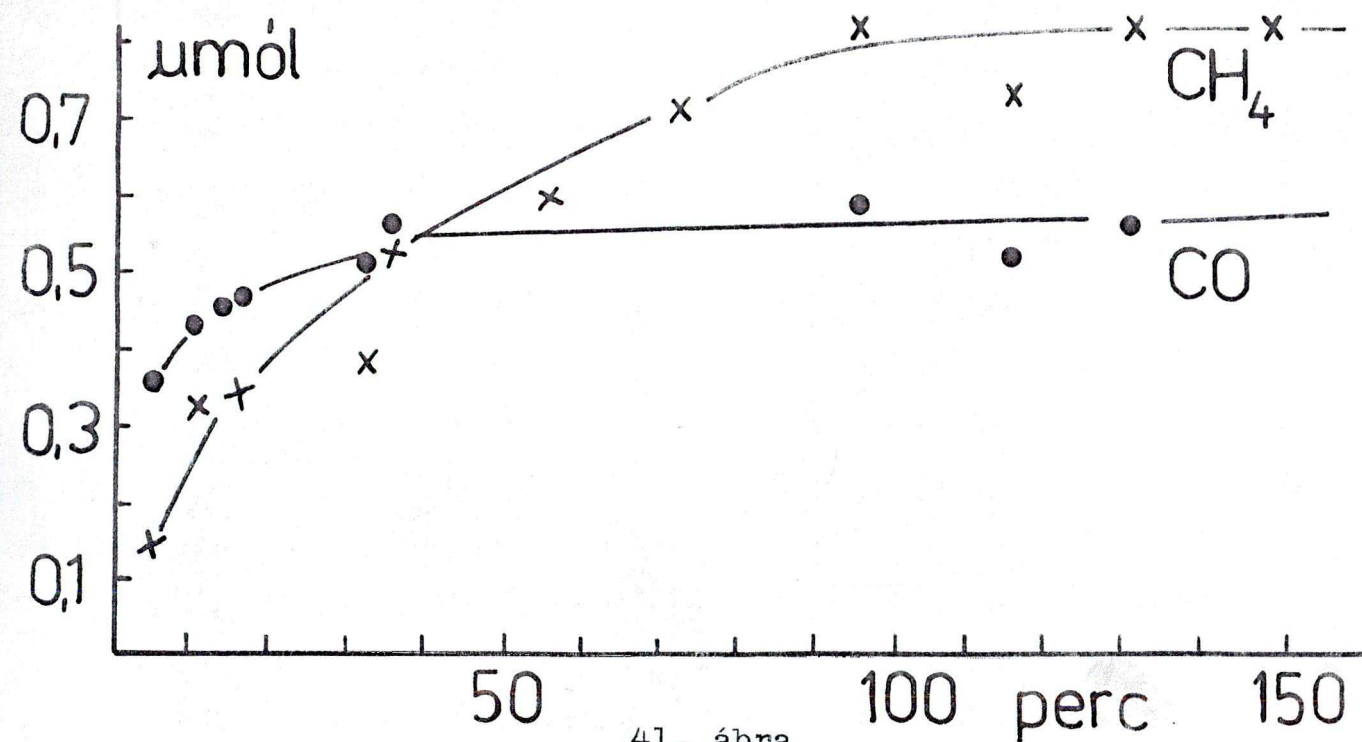
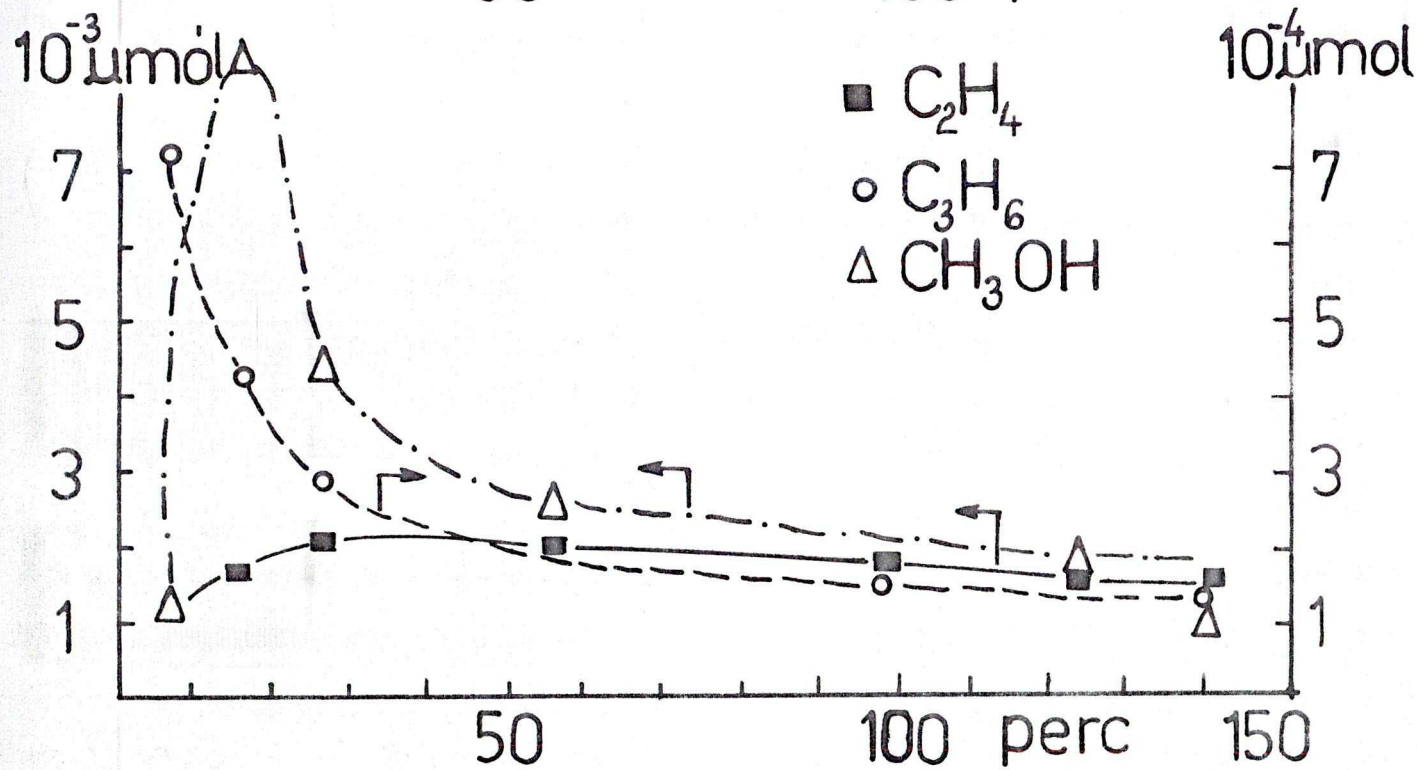
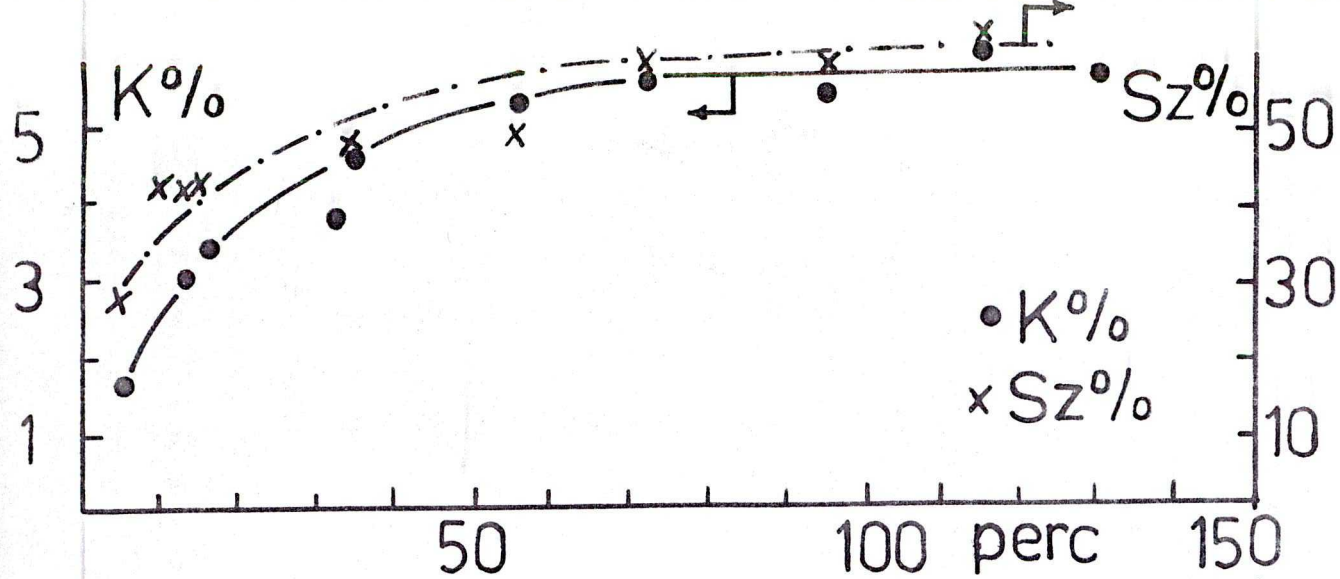
A szén-dioxid hidrogén reakciójában 5 % Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátoron szén-monoxid, metán, etilén, propilén és metanol képződését figyelhettük meg. A katalizátor aktivitásállandóságát 360°C-on vizsgáltuk (41. ábra).

41. ábra

5 % Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátor aktivitásának időbeni változása sztöchiometrikus összetételű szén-dioxid-hidrogén gázelegy alkalmazásakor 360°C-on.

Az ábráról leolvasható, hogy a szén-dioxid konverziója, a metán képződése és szelektivitása az eddig vizsgált katalizátoroktól eltérően növekszik az idő előrehaladtával. A szén-dioxid konverziója 1,5 % - 6 % között, míg a metánképződés szelektivitása 15-60 % között változott. A katalizátor állandó aktivitását 80-100 perc alatt érte el.





41. ábra

A metánképződés sebessége  $275^{\circ}\text{C}$ -on  $37,7 \cdot 10^{-3}$  molekula-felületi fématom $^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$  volt.

a./ A reakció hőmérsékletfüggése.

A reakció hőmérsékletfüggését  $280-360^{\circ}\text{C}$  intervallumban sztöchiometrikus összetételű szén-dioxid-hidrogén gázeleggyel vizagáltuk (42. ábra).

42. ábra

Sztöchiometrikus összetételű szén-dioxid-hidrogén gázelegy reakciójának hőmérsékletfüggése  $5\% \text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizátoron.

A vizagált hőmérséklettartományban a szén-dioxid konverziója  $0,5 - 6\%$  között változott. A hőmérséklet növekedésével valamennyi keletkezett termék, a metán, szén-monoxid, etilén, propilén, és a metanol mennyisége növekszik. A metánnal vonatkoztatott szelektivitás viszont a hőmérséklet növekedésével, nem jelentős mértékben, de csökken.

A metánképződés aktiválási energiáját is meghatároztuk, melyre  $17,7$  kcal/mol adódott.

b./ Különböző összetételű szén-dioxid-hidrogén gázelegy reakciójának vizsgálata.

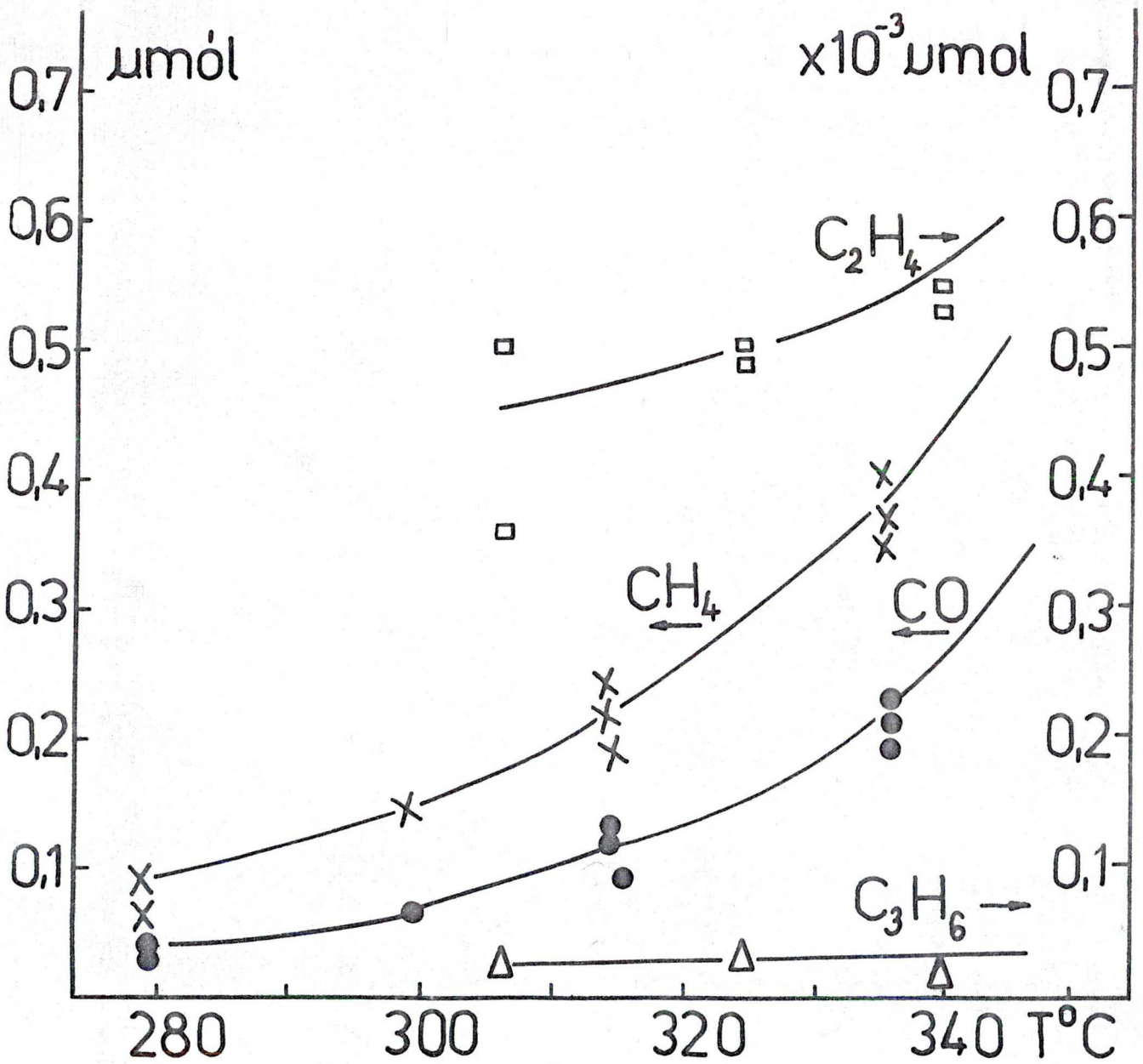
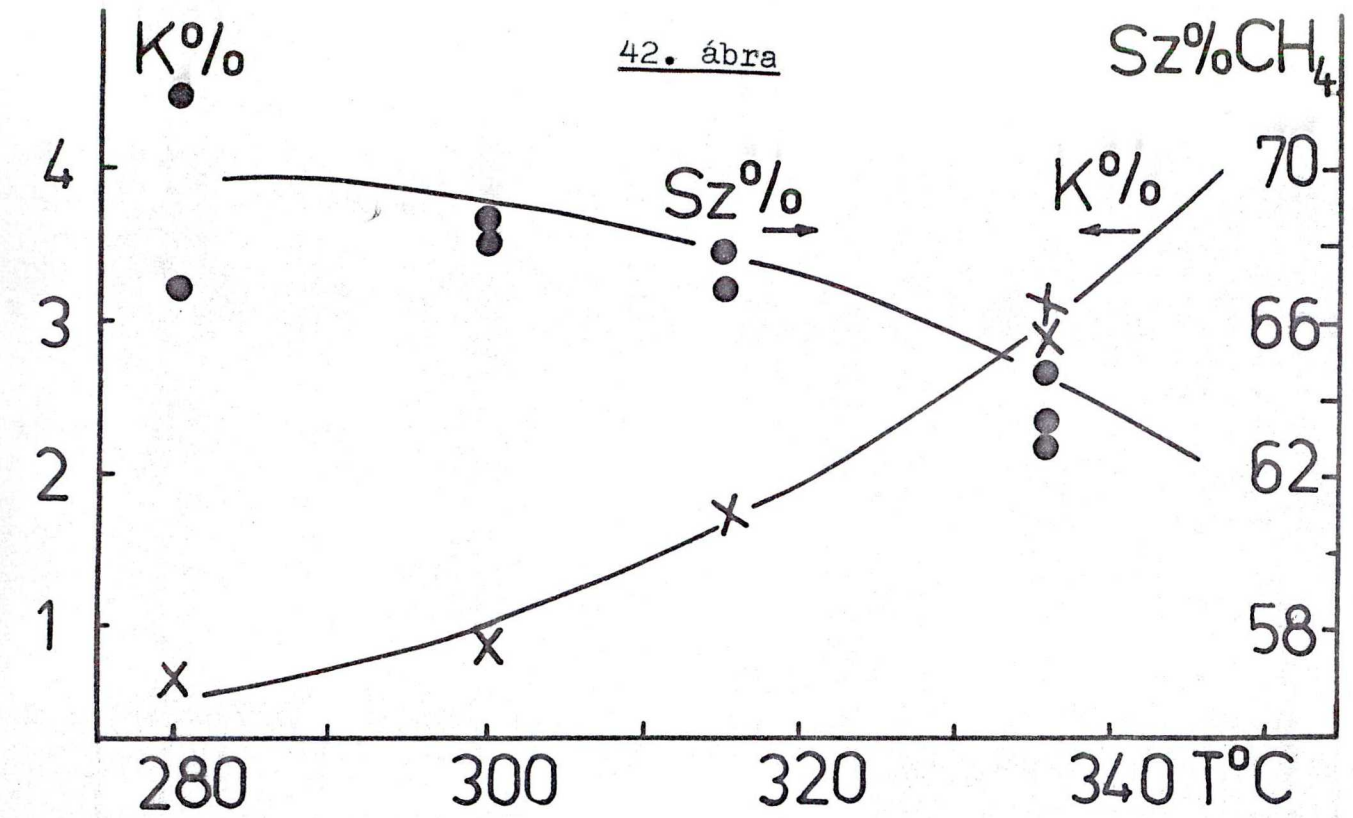
A vizagálatokat  $300^{\circ}\text{C}$ -on különböző arányú szén-dioxid-hidrogén gázeleggyel végeztük (43. ábra).

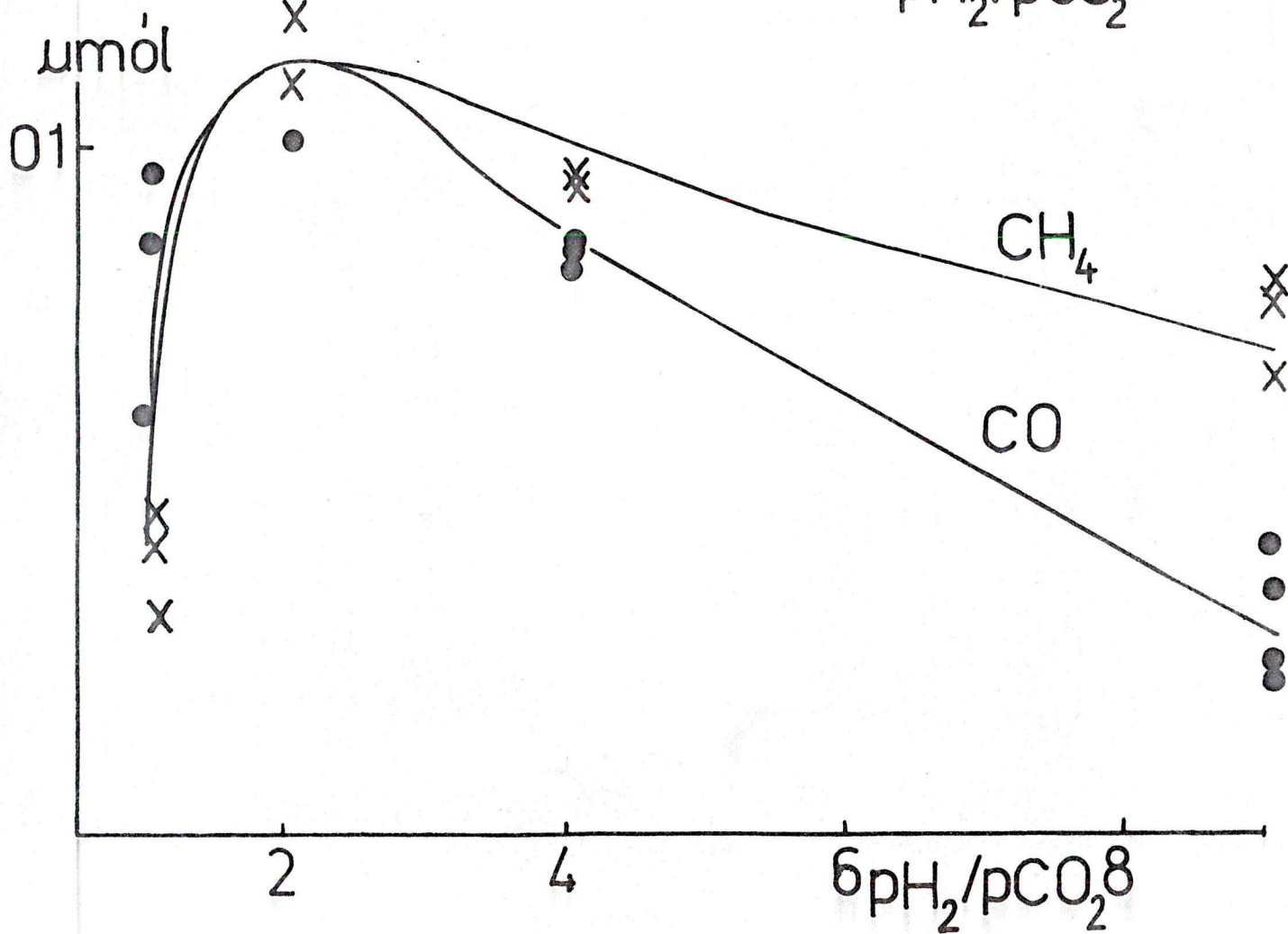
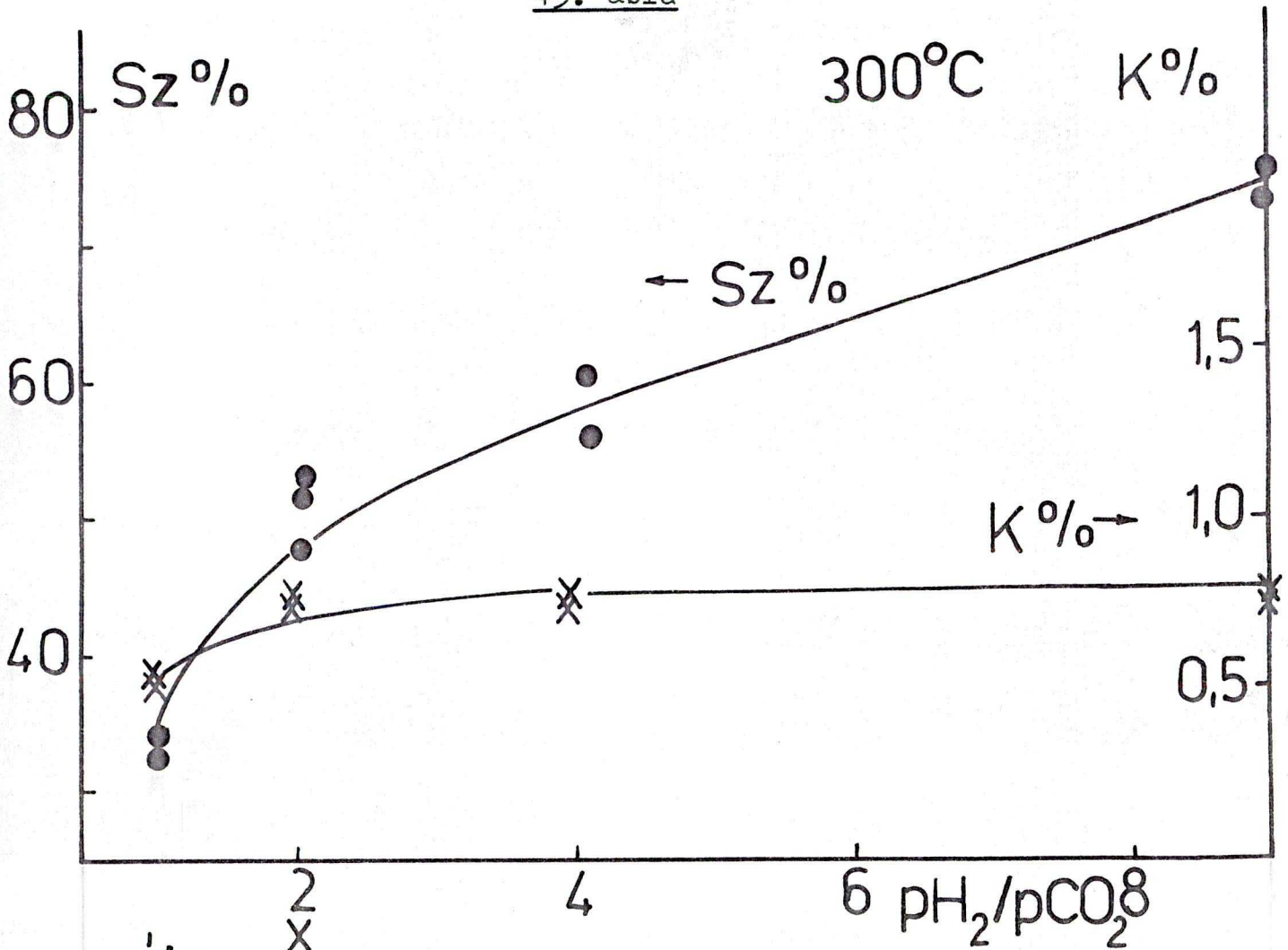
43. ábra

Különböző arányú szén-dioxid-hidrogén elegyek reakciója  $5\% \text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizátoron  $300^{\circ}\text{C}$ -on.



42. ábra







A hidrogén perciális nyomásának növelésével a szén-dioxid konverziója gyakorlatilag nem változik, míg a metánképződés szelektivitása jelentősen növekszik. A keletkezett metán, szén-monoxid, etilén és propilén mennyisége maximum görbe szerint változik, a hidrogén-koncentráció növekedésének függvényében. A maximum a hidrogén-szén-dioxid 2:1 aránynál van. A keletkezett metanol mennyisége ezzel szemben csökken a hidrogén-koncentráció növekedésekor.

A korábban leírt módon meghatároztuk a szén-dioxid és a hidrogén részarányát a metán képződésében, az előbbire 0,5 az utóbbira 0,96 adódott.

#### IV. AZ EREDMÉNYEK ÖSSZEFOGLALÓ ÉRTÉKELÉSE

A metán képződését szén-dioxid-hidrogén gázelegyből  $Al_2O_3$  hordozóra felvitt 5 % Ru, Ni, Pt, Fe, Co katalizátorokon vizsgáltuk. Termékként metánt, szén-monoxidot, etilént, egyes esetekben  $C_3$  szénhidrogéneket, metanolt, formaldehidet tudtunk azonosítani. A korábbi vizsgálatok során [15, 45] a szén-monoxid képződését nem kísérték figyelemmel, szén-hidrogén-oxigén tartalmu vegyületeket pedig csak a legújabb tömegspektrometriás kísérletekben sikerült kimutatni [46] a fent említett katalizátorokon.

Az általunk használt katalizátorok aktivitására, szelektivitására, és a reakció kinetikájára jellemző adatokat a 11. és a 12. táblázat tartalmazza.

##### 11. táblázat

A  $CH_4$ , CO képződésük, és a  $CO_2$  fogyasztásuk sebessége egy felületi rétegre vonatkoztatva  $275^\circ C$ -on

	$CH_4$		CO	$CO_2$	Sz. %
	képződés $\cdot 10^3$ molekula/felületi	(181)	képződés $\cdot 10^3$ rétegre	fogyás $\cdot 10^3$ $l \cdot sec^{-1}$	
5 % Ru/ $Al_2O_3$	194	(181)	1,1	195	99
5 % Ni/ $Al_2O_3$	37,7	(32)	10,2	47,9	70
5 % Co/ $Al_2O_3$	37,7	(20)	20,1	57,8	70
5 % Fe/ $Al_2O_3$	7,7	(57)	11,4	19,1	39
5 % Pt/ $Al_2O_3$	2,3	(2,7)	18,6	20,9	14

A zárójelben Vanice által a szén-monoxid hidrogén reakcióban talált sebességi értékeket tüntettük fel [10].



12. táblázat

A szén-dioxid-hidrogén reakciójások kinetikai adatai

	$E_{CH_4}$ kcal/mól	$E_{CO_2}$	$E_{H_2}$
5 % Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,8	0,47	1,0
5 % Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,7	0,51	0,22
5 % Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,7	0,5	0,96
5 % Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,7	0,48	0,75
5 % Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,3	0,33	2,2

A 11. táblázatból látszik, hogy a katalizátorok aktivitása a szén-dioxid-hidrogén reakcióban Ru > Ni, Co > Fe > Pt sorban csökken. Ugyanezeken a katalizátorokon vizsgálta Vannice a metán képződését szén-monoxid-hidrogén gázelegyből [6, 10]. Az általa felállított aktivitási sor megegyezik - a Fe katalizátort kivéve - az általunk a metánképződés szelektivitására felállított sorrenddel. Az egy felületi fématomra vonatkoztatott metánképződés sebességére a Vannice által megadott adatok nagymértékben hasonlók az általunk talált értékekhez, de ez esetben is kivétel a Fe katalizátor (11. táblázat). Ennek oka feltehetően abban keresendő, hogy a fent említett munkában 15 % vasat tartalmazott a katalizátor, és előállításának módja is különbözött a mienkétől. Az általunk használt katalizátor aktivitása gyorsan és jelentősen csökkent az idő előrehaladtával.

A metánképződés sebességének nagymértékű egyezése a két különböző reakcióban a sebességmeghatározó lépések azonosságára enged következtetni.



A szén-dioxid hidrogén reakció mechanizmusára kialakult különböző elméleteket a bevezetésben részletesen tárgyaltuk. Ezek a feltételezések azonban nem adnak felvilágosítást a szén-monoxid képződésére.

A szén-dioxid hidrogén reakciójában elvileg három különböző vegyületet lehet átmeneti komplexként feltételezni: a felületi karbidot, karbonilt és formaldehidet, ill. ennek enol formáját.

A karbonil, mint átmeneti komplex feltételezés ellen szól, hogy az átmeneti fém-karbonilok a reakció hőmérsékletén már nagymértékben bomlanak, diszproporcionálódnak, valamint, hogy a szén-dioxid hidrogén reakciója kisebb aktiválási energiával és azonos, sőt valamivel nagyobb sebességgel megy végbe, mint a CO hidrogénezése [30, 31].

A metán képződésében a felületi karbid döntő szerepét egyes vizsgálatok alátámasztják [26], de inkább a nagy nyomáson végzett hidrogénezési reakciókban van lényeges szerepük [9], ekkor azonban a reakcióban főleg nagyobb szénatom-számu szénhidrogének keletkeznek. Véleményünk szerint a felületi karbid képződését mégsem lehet egyértelműen elvetni a  $\text{CO}_2\text{-H}_2$  reakciókban. A katalizátor felületén szén jelenléte utal az a tény, hogy ha a reakcióban résztvevő katalizátorokról az ott megkötődött gázokat  $400^\circ\text{C}$ -on deszorbeáltatjuk, ezután  $\text{O}_2$  impulzusokat adunk a katalizátorra  $\text{CO}_2$  keletkezik.

A szén-dioxid hidrogén reakciójában, hasonlóan a CO hidrogénezéséhez [10, 17], legáltalánosabban a formaldehidet,



vagy ennek enol formáját tételezik fel átmeneti komplexként. Több szerző véleménye, [15, 36-40] szerint a reakció kezdeti lépése a  $\text{CO}_2$  adszorpciója a katalizátor felületén, és ez lép reakcióba a gázfázisú hidrogénnel. Más elképzelések szerint [11, 44, 45] az adszorbeálódott hidrogén reagál a gázfázisú szén-dioxiddal és elakítja ki a reakció szempontjából döntő fontossága felületi vegyületet.

Az általunk végzett vizsgálatok alapján bizonyítottuk, hogy a katalizátorok felületén egy átmeneti komplex képződik, amely nagy mértékben befolyásolja a metán képződését, amely szén-dioxid metánná való hidrogénezésének valamilyen köztiterméke, és bomlása során szén-monoxid képződik. Ezek alapján feltételezhetjük, hogy felületi formaldéhid komplexen keresztül játszódik le a reakció.

További probléma azonban, hogy a  $\text{CO}_2$  vagy a hidrogén adszorpciója-e a reakció kezdeti lépése. Pt katalizátor esetében egyértelműen bizonyítottuk, hogy a reakció során a hidrogén adszorpciója megelőzi a  $\text{CO}_2$  felületi megkötődését. Ru katalizátor és Ni katalizátoron a szén-dioxid hidrogén alacsony hőmérsékletű reakciója esetében viszont feltételezhető, hogy van olyan reakcióút, melynek első lépése a szén-dioxid adszorpciója, ez azonban véleményünk szerint csak másodlagos szerepet tölt be a szén-dioxid metanációs reakciójában.

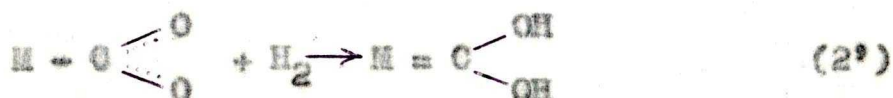
Ru katalizátor esetében láttuk, hogy a  $\text{CO}_2$  a felületi fém-atomhoz egy ponton kötődik - amit infravörös spektroszkópiával végzett mérések is alátámasztanak [57] - ezért az ily



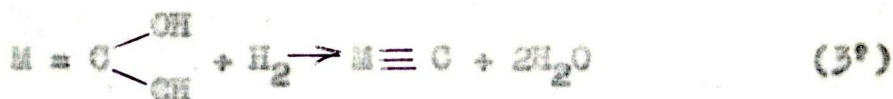
módon lejátszódó reakció első lépése a CO<sub>2</sub> alábbi adszorpciója



(M a felületi fématomokat jelenti,) amit a gáztérből jövő hidrogénnel való reakció követ:



E komplex létét bizonyítja, hogy Ru katalizátor esetén az első 4 impulzusban a szénhiány-hidrogénhiány aránya egy volt. További hidrogénnel a következő reakciók játszódnak le:



A (2<sup>o</sup>) lépésben képződő komplex vízvesztés közben felületi karbonilt képezhet, amely a reakció hőmérséklettartományában - 300°C körül - már nem stabilis, bomlik, és ezzel párhuzamosan CO képződik. A felületi karbid képződését a (3<sup>o</sup>) lépés alapján képzeljük el.

Feltételezésünk szerint a nikkeltalízátoron a széndioxid hidrogén 200°C körüli reakciója, illetve a preadszorbeált CO<sub>2</sub> és H<sub>2</sub> reakciója is ezen mechanizmus alapján játszódik le. A preadszorbeált CO<sub>2</sub>-ből az első H<sub>2</sub> impulzus hatására keletkezik a (2<sup>o</sup>) lépés szerint egy diol, melyet



bizonyít, hogy  $400^{\circ}\text{C}$ -on az első  $\text{H}_2$  impulzus után főleg  $\text{CO}$  adszorbeálódik, és csak a második  $\text{H}_2$  impulzus hatására keletkezik metán. Ennek alapján a reakció sebességneghatározó lépésére is következtethetünk, amely ezek szerint a (3<sup>o</sup>) lépés, amelyben tulajdonképpen a szén-oxigén<sup>kötés</sup> hasad.  $\text{CO}$  preszorpció esetében a felületi karbidképződés már a  $\text{CO}$  impulzusok alatt lejátszódik, és a  $\text{H}_2$  hatására rögtön  $\text{CH}_4$  képződik [26],  $\text{CO}_2$  esetében jól lehet kismértékben a  $\text{CO}_2$  disszociációja is lejátszódik, azonban feltételezésünk szerint a fenti mechanizmus alapján képződik a metán.  $\text{Ru}$ , és  $\text{Pt}$  katalizátorok esetében hasonló körülmények között nem észleltünk metánképződést.

E jelenségek véleményünk szerint az az oka, hogy a (4<sup>o</sup>) lépés adszorbeált hidrogénnel játszódik le, a metán felületi disszociációjával ellentétes folyamatként. A metán disszociációja pedig  $\text{Ni}$  felületen játszódik [54, 55], míg  $\text{Pt}$  felületen nem [56].

A fent leírt mechanizmussal egyidejűleg a hidrogén elsődleges adszorpcióján alapuló reakció is lejátszódik. Ezt bizonyítja, hogy  $\text{Ru}$  katalizátor esetében az impulzusreaktorban a szénhiány-hidrogénhiány aránya a kezdeti 1-ről 2-re emelkedett, és ez már nem változott. A katalizátor kilépési munkájának változása a reakció alatt, megegyezik a hidrogén adszorpciója alatt tapasztalt változással.

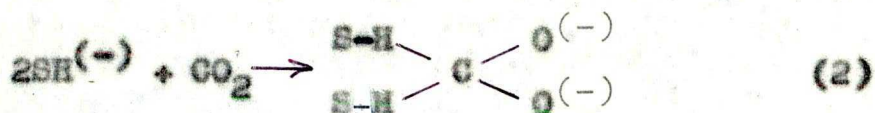
Az aktivitásállandóságig használt katalizátorok esetén a  $\text{CO}_2$  részrendje  $1/2$ , ami kétponos adszorpciójára enged következtetni. A fent felírt mechanizmus alapján a  $\text{CO}_2$  rész-



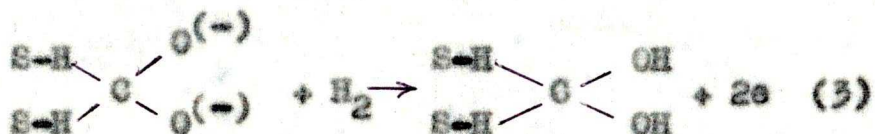
rendjére 0 volna várható. Mindezek alapján feltételezhetjük, hogy az impulzusok számának növekedésével, ill. az áramlásos reaktorban az aktivitás-állandóságig vizsgált katalizátor esetében a hidrogén előzetes adszorpcióján alapuló reakció-ut kerül előtérbe. Véleményünk szerint a metán képződésében e reakcióútnak van döntő szerepe.



A hidrogén adszorpció centrumait nem lehet olyan egyértelműen meghatározni, mint a szén-dioxidét. Kapcsolódhat természetesen a felületi fématomokhoz, de beépülhet a rácshibákba és a felületi fématomok közé, ill. ezenkívül még a felületi szénatomokon is megkötődhet. A hidrogén, a Ni és Ru katalizátorokon való adszorpciója során a fém kilépési munkáját növeli [43, 58], tehát elektront vesz fel tőle, és negatív töltésre tesz szert. A reakció következő lépése:



amely gyorsan tovább reagál:

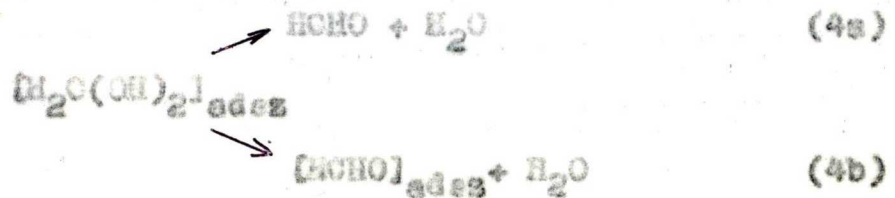


Feltételezésünk szerint ez utóbbi diol ósul fel a felületen, és a két impulzus között ez deszorbeálódik. E forma létezését számos mérési eredményünk bizonyítja. Megemlítjük, hogy szovjet kutatóknak ezt a diol-formát sikerült a deszorbeálódott termékek között kimutatni [46]. Áramlásos



reaktorban formaldehidet azonosítottunk, ami a komplex deszorpciójához keletkezhet. A metanol, amit szintén találtunk, a formaldehid hidrogén gázfázisú reakciójában keletkezhetett. A  $\text{CO}_2$  1/2-es részrendje, a szén és hidrogénhiány aránya mind egy ilyen jellegű komplex létezését bizonyítja. Az impulzusreaktorban végzett deszorpció vizsgálatok során kapott CO mindhárom katalizátoron a komplex bomlásterméke.

A (3) lépést követheti



reakciólépés. A (4a) tulajdonképpen egy deszorpció lépés, amelynek termékét, a formaldehidet, az áramlási reaktorban azonosítottuk.

A (4b) lépést követheti



Ez utóbbi egyensúlyi folyamatot Vannice [10] a szén-monoxid hidrogén reakció egyik kezdeti lépésének tekinti. B pontos kapcsolható össze a szén-dioxid hidrogén és a szén-monoxid hidrogén reakció mechanizmusa. Ezzel lehet magyarázni a metánképződés sebességének nagymértékű egyezését a két reakcióban. A Vannice által szén-monoxid hidrogénezésében a legkevésbé aktívnak talált katalizátoron, a Pt-n, képződik legkisebb szelektivitással a metán a szén-dioxid hidrogén reakciójában. Ezt ezzel magyarázhatjuk, hogy a Pt katalizátoron az (5) egyensúlyi reakció a CO irányában van eltolódva. A szén-

monoxid hidrogén reakciójában csak kevés átmeneti komplex, formaldehid alakul ki, míg a  $\text{CO}_2$  hidrogén reakciójában a már kialakult formaldehid a katalizátor sajátosságai miatt bomlékony és a reakcióban  $\text{CO}$ -ot kapunk terméként. Itt adhatunk magyarázatot a Pt katalizátoron talált, a többitől eltérően alacsony  $\text{CO}_2$  részre. Láttuk, hogy a reakcióval egyidejű  $\text{CO}_2$  adszorpció a reakciót a  $\text{CO}$  képződés irányába tolja el, azaz csökkenti a metánképződést. Ez az inhibíciós hatás pedig egyértelműen alacsonyabb részre vonatkozik.

A reakcióban a továbbiakban vagy a  $\text{HCHO}$  (4b lépés), vagy a  $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})_2$  reagál tovább. Feltételezhető, hogy Ru katalizátoron a (4) lépések csak kis mértékben játszódnak le, amit nemcsak a kevés  $\text{CO}$ -képződés alapján állíthatunk, hanem mert a reakció után a deszorbeálódó termékek között tulajdonképpen  $\text{CO}$  van. Ni katalizátoron pedig éppen a deszorbeálódó formaldehid miatt állíthatjuk, hogy a (4b) lépés is lejátszódik.

A reakció további lépései:



Vlasszenkó szerint az utóbbi lépések már a gásterben játszódnak le [15]. Ez a feltételezés is elképzelhető, azonban a felületi reakciót sem szabad egyértelműen elvetni, mert



a  $C_2$  és  $C_3$  szénhidrogének gáztérben való keletkezésének csekély a valószínűsége. A szén-dioxid hidrogén reakció nagymértékű szelektivitása viszont Vlaszenko elképzelését valószínűsíti.

Felmerül a kérdés, hogy a katalizátorok mely sajátosai szabják meg a reakció irányát, azaz szelektivitását. Az általunk felírt és a metánképződésben döntő mechanizmus szerint a reakció első lépése a hidrogén felületi adszorpciója. Szovjet szerzők [46], akik a Ni kilépési munkáját vizsgálták, megállapították, hogy a hidrogén adszorpciója növeli a kilépési munka értékét, 0,3 eV-tal, 300°K-on, de sem a szén-dioxid, sem a termékek adszorpciója nem befolyásolja azt. Brtl és munkatársainak különbözőképpen orientált Ni felületeken végzett vizsgálatai szerint a hidrogén adszorpciója 0,29 eV-tal növeli a kilépési munka értékét [59]. Ha katalizátor esetén is hasonlókat észleltek [58], a hidrogén adszorpció során a kilépési munka értéke 0,42 eV-tal növekedett 300°K-on. Pt katalizátoron egyes szerzők [60] a kilépési munka növekedését, míg mások [61] a kilépési munka csökkenését tapasztalták hidrogén adszorpciója során.

A kilépési munka növekedése azt jelenti, hogy a katalizátor Fermi-szintje<sup>e</sup> csökken, azaz az adsorbátum a felületől elektront vesz át, és így parciálisan negatív töltése lesz. Ez játszódik le esetünkben is a felületre hidrogén adszorbeálódik, mely ott negatív töltésre tesz szert. A hidrogénhez kötődő szén-dioxid kötése, - melyek smugyis polarosak, az oxigénen parciálisan negatív töltés van - tovább



polarizálódnak a hidrogén negatív töltése miatt, mindez együttesen a szén-oxigén kötés gyengülését eredményezi. Tehát ennél nagyobb a kilépési munka növekedése a  $H_2$  adszorpció során, ennél nagyobb mértékű a szén-oxigén kötés gyengülése.

A kilépési munka változása  $Ru > Ni > Pt$  sorrendben csökken. A katalizátorok aktivitása és szelektivitása ezzel egyező sorrendben változik.

Ezek alapján feltételezhetjük, hogy a katalizátorok aktivitását és szelektivitását a szén-dioxid hidrogén reakcióban a hidrogén adszorpciója, azaz a hidrogén és a katalizátorfelület kölcsönhatása határozza meg.

A metánképződésben legaktívabbnak talált Ru katalizátor széleskörű ipari hasznosíthatóságának gátat vet magas ára, de a Ni, Co alapú katalizátorok - viszonylag alacsony előállítási költségük miatt - alkalmasak lehetnek ipari méretekben való alkalmazásra. Az iperben jelesen használt Ru katalizátorok aktivitását és szelektivitását különböző adalékanyagokkal még tovább fokozták. Ezen adalékok hatását, minőségi és mennyiségük optimumát már sokan vizsgálták, de ezideig szerepüket még nem sikerült tisztázni.

Az itt bemutatott kísérleti eredmények alapján a további vizsgálatok során lehetőség adódik a hatások tisztázására, és ezzel egyidejűleg aktív és szelektív katalizátorok kialakítására.



## V. ÖSSZEFOGLALÁS

Kísérleteinkben a metán képződését vizsgáltuk a széndioxid hidrogén reakciójában  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hordozóra felvitt 5 % fémtartalmu Ru, Ni, Co, Fe, Pt katalizátorokon. A katalizátorok felületi fémtartalmát hidrogén és oxigén adszorpciója alapján határoztuk meg. A reakciót áramlásos impulzusreaktorban vizsgáltuk és végeztünk adszorpció méréseket is. A reakcióban termékként a metán mellett szén-monoxidot, etilént,  $\text{C}_3$  szénhidrogént, metanolt, formaldehidet és vizet azonosítottunk.

Az áramlásos reaktorban végzett vizsgálataink alapján megállapítottuk, hogy a metánképződés sebessége egy felületi fématomra vonatkoztatva Ru, Ni, Co, Fe, Pt sorrendben csökken. A metánképződés szelektivitása a különböző katalizátorokon 14 % - 100 % között változott. Meghatároztuk a reakció aktiválási energiáját a különböző katalizátorokon, melyre a vaskatalizátor kivételével közel azonos értéket kaptunk (16,3 - 17,7 kcal/mól). A metánképződés szempontjából legaktívabb (Ru, Ni), és a legkevésbé aktív (Pt) katalizátorokon a reakció mechanizmusának mélyebb megismerése céljából impulzusreaktorban is vizsgáltuk a reakciót.

Az egyes impulzusok eredményéből az anyagmérleg alapján szén- és hidrogénhiányt állapítottunk meg. Az impulzusokból hiányzó anyag egy része a katalizátorok felületén



kötődik meg, és negyértékben befolyásolja a következő impulzusban keletkező metán mennyiségét. Az egyes impulzusokból hiányszó hidrogén és szén-dioxid aránya Ni katalizátor esetében 4, míg Ru katalizátor esetében az első négy impulzus alatt 1, míg a továbbiakban 2 volt. Megállapítottuk, hogy a reakció során a felületen egy átmeneti komplex jön létre, mely a szén-dioxid redukciójának köztermeke, és deszorpciója során ( $400^{\circ}\text{C}$ -os) CO keletkezik. A különbözőképpen előkészített katalizátorokon végzett vizsgálataink alapján megállapítottuk, hogy oxidált felület gátolja a metán képződését, míg CO-dal,  $\text{H}_2$ -vel,  $\text{CO}_2$ -dal kezelt katalizátor egyes esetekben elősegíti a metán keletkezését, amit új aktív helyek képződésével magyaráztunk.

A  $\text{CO}_2$  és a  $\text{H}_2$  adszorpcióját tiista és különbözőképpen kezelt Ni és Ru katalizátorokon vizsgáltuk. Megállapítottuk, hogy Ru katalizátor esetében úgy a hidrogén, mint a  $\text{CO}_2$  előzetes adszorpciója elősegíti a másik reakció-partner megkötődését. Megállapítottuk továbbá, hogy az irreverzibilisen adszorbeálódott  $\text{CO}_2$  mennyisége megegyezik a felületi fématomok számával. Ni katalizátoron végzett adszorpció méréseink szerint a különböző előkészítések nem befolyásolják a  $\text{CO}_2$  adszorpcióját.

Mérési eredményeink alapján feltételeztük, hogy a reakció során egy formaldehid típusú átmeneti komplex képződik, melynek további hidrogéneződése a sebességmeghatározó folyamat.



A reakció során először hidrogén adszorbeálódik a katalizátorra, majd ehhez kötődik a  $\text{CO}_2$  és további  $\text{H}_2$  molekulával alakítja ki a formaldehid enol formáját.

Az átmeneti komplex véleményünk szerint a szén-dioxid elsődleges adszorpciója alapján is képződhet, de e folyamatok a reakció során csak másodlagos szerepe van.

## VI. IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Sebattier P. and Senderens J.B.: Acad. Sci. Paris  
134, 514 (1902)
- [2] Dupree W.G., West J.A.: United States Energy, U.S.  
Dept. Interior, December (1972)
- [3] Federal Power Commission, National Gas Supply and  
Demand 1971-90, Staff Report No2, February  
(1972) p.96.
- [4] Mills G.A., Steffgen F.W.: Catal.Rev. 8, 159 (1973)
- [5] Wagner D.D., Kilpatrick J.B., Taylor J.T., Pitzer K.S.  
and Rossini F.D.: Rec. Nat. Bur. Stand. RP.  
1634 34, 143 (1945)
- [6] Vannice M.A.: J. Catal. 37, 449 (1975)
- [7] Fischer F., Tropach H., Diltney P.: Brennst. Chem.  
6, 265 (1925)
- [8] Dry M.E., Shingles T. and Boshoff L.J.: J. Catal.  
25, 99 (1972)
- [9] Anderson B.B.: "Catalysis" (Ed. Bennett P.H.) Vol. 4.  
Reinhold, New York (1956)
- [10] Vannice M.A.: J. Catal. 37, 462 (1975)
- [11] Vlaszenko V.M., Juzefovics G.B. and Rusov M.T.: Kinet  
Katal. 6, 611 (1965)
- [12] Van Herwijnen T., Van Doseburg H., De Jong W.A.:  
J. Catal. 28, 391 (1973)



- [13] Stroch H.H.: "Advances in Catalysis" 1, 115 Academic Press, New York (1948).
- [14] Anderson R.B., Hofer L.J. and Stroch H.H.: Chem. Ing. Techn. 30, 560 (1958).
- [15] Vlaszenko V.M. Juzefovics G.B.: Uspehi himii. 38, 1622 (1969).
- [16] Kolbel H., Engelherdt F., Hammer H. and Gaube J.: Actes. Congr. Int. Catal. 2nd 1960. 953 (1961).
- [17] Kolbel H. and Roberg H.: Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. 75, 1100 (1971).
- [18] Kolbel H., Patschke G. and Hammer H.: Z. Phys. Chem. 48, 145 (1966).
- [19] Blyholder G., Neff L.D.: J. Catal. 2, 138 (1963).
- [20] Blyholder G., Neff L.D.: J. Phys. Chem. 66, 1664 (1962).
- [21] McKee D.W.: J. Catal. 5, 240 (1967).
- [22] Boussquet J.L., Gravelle P. and Teichner S.J.: Bull. Soc. Chim. Fr. 3693 (1972).
- [23] Shoubye P.: J. Catal. 18, 118 (1970).
- [24] Medden H.H., Küppers J., Ertl G.: J. Chem. Phys. 58, 3401 (1973).
- [25] Baker M., McD., Eideal E.K.: Trans. Faraday Soc. 51, 1597 (1955).
- [26] Westreck P.R., Wood B.J., Wise H.: J. Catal. 43, 363 (1976).
- [27] Bahr H.A.: Ges. Abhandl. Kenntnis Kohle 8, 219 (1929).
- [28] Fischer F., Bahr T., Mausel A.: Brennst. Chem. 16, 466 (1935).

- [29] Cratty L.S. and Russel W.W.: J. Amer. Chem. Soc. 80, 767 (1958).
- [30] Russel W.W. and Miller G.H.: J. Amer. Chem. Soc. 72, 2446 (1950).
- [31] Gibbeon E.J. and Hall C.C.: J. Appl. Chem. 4, 464 (1954).
- [32] Pichler H.: Advan. Catal. 4, 271 (1952).
- [33] Medsford S.: J. Chem. Soc. 123, 1452 (1923).
- [34] Pichler H.: Brennet. Chem. 24, 39 (1943).
- [35] Nicolai J., d'Hont M., Jungers J.C.: Bull. Soc. Chim. Belg. 55, 160 (1946).
- [36] Binder G.G., White R.R.: Chem. Eng. Progr. 46, 563 (1950).
- [37] Solc E.: Coll. Chem. Comm. Czech. 27, 2621 (1962).
- [38] Kwen T.: J. Chem. Phys. 18, 1309 (1950).
- [39] Den Besten J.E., Fox P.G., Selwood P.W.: J. Phys. Chem. 66, 450 (1962).
- [40] Quinn C.M., Roberts M.W.: Trans. Faraday Soc. 58, 569 (1962).
- [41] Than N., Taylor A.: J. Amer. Chem. Soc. 75, 2747 (1953).
- [42] Vlaszenko V.M., Rusov M.T., Juzefovics G.E.: Kinet. Katal. 2, 525 (1961) 2, 394 (1961).
- [43] Kozub G.M., Rusov M.T., Vlaszenko V.M.: Kinet. Katal. 6, 558 (1965).
- [44] Vlaszenko V.M., Rusov M.T., Juzefovics G.E.: DAN. 164, 839 (1965).



- [45] Vlaszenko V.M., Rusov M.T., Juzefovics G.E.: Kinet. Katal. 2, 394 (1961), 6, 556 (1965).
- [46] Grigorjev V.V., Alekszejev A.M., Goloszman B.Z., Szobolevskij V.Sz., Jakerson V.J.: Kinet. Katal. 16, 975 (1975).
- [47] Dorsiewicz L.K., Tajbl D.G.: Cat. Rev-Sci. Eng. 10, 177 (1974).
- [48] Clewley J.D., Lynch J.F., Flanagan T.B.: J. Catal. 36, 291 (1975).
- [49] Klemperer D.F. and Stone F.S.: Proc. Roy. Soc. London A 243, 375 (1958).
- [50] Taylor W.F., Yates D.J., Sinflet J.H.: J. Phys. Chem. 69, 95 (1965).
- [51] Sinflet J.H., Yates D.J.: J. Catal. 8, 82 (1967).
- [52] Kathlin C. Taylor: J. Catal. 38, 299 (1975).
- [53] Whyte T.E.: Catal. Rev. 8, 117 (1973).
- [54] Wrigt P.G., Ashmore P.G., Kembell C.: Trans. Faraday Soc. 54, 1692 (1958).
- [55] Marie G., Anderson J.R., Ibuson B.P.: Proc. Roy. Soc. London. A 320, 227 (1970).
- [56] Morgan G., Somorjai G.A.: Surface Science 12, 405 (1968).
- [57] Little L.H.: Spectra of Adsorbed Species, Academic Press, London. (1966) p.74.
- [58] Kraemer K., Menzel D.: Ber. Bunsenges. physik. Chem. 78, 728 (1974).
- [59] Christmann K., Schober O., Ertl G., Neumann H.: J. Chem. Phys. 60, 4528 (1974).

- [60] Christmans K., Ertl G., Pignet T.: Surf. Sci.  
54, 365 (1976).
- [61] Larin L.A., Voronina G.F., Kalis T.V.: Vses. Sovshch.  
Elektrokhim. 5-th (1974).



Köszönetemet fejezem ki Dr. MÁRTA FERENC akadémi-  
kusnak, hogy a vezetése alatt álló Kutató Csoportban  
a disszertáció elkészítését lehetővé tette.

Köszönettel tartozom Dr. SOLYMOSI FRIGYES c. egye-  
teni tanárnak a kísérletek megtervezésében és kiérté-  
kelésében nyújtott sokoldalú segítségéért.

E helyen is köszönetet mondok TAKÁCS FERENCNE tech-  
nikusnak az adszorpciós mérések gondos elvégzéséért.