

A katalizátorok összetételének hatása a biomasszából előállítható egyszerű vegyületek átalakítására

Erdőhelyi András

Szegedi Tudományegyetem

Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

MTA Kémiai Tudományok Osztálya

Felolvasóülés

2012. január 24.



Magyarország biomassza termelése

Biomassza	Mennyiség et/év	Energiatartalom PJ/év
I. Tüzelési célú		
Gabonaszalma	1 200	14,0
Kukoricaszár	2 500	30,0
Energiafű	600	7,0
Szőlő venyige, gyümölcsfa nyesedék	350	5,0
Energetikai faültetvény	2 500	38,0
Tüzifa/erdőkből	4 000	60,8
II. Bio motorhajtóanyag		
Kukorica	2 000	24,0
Búza/rozs	1 800	21,6
Repce	460	7,0
Napraforgó	200	3,2
III. Biogáz		
Hígtrágya, szerves hulladék	10 000	9,0
Silókukorica, cirok	3 200	10,8
Összesen:		230,4

Forrás: Magyar Energia Hivatal

Biomassza felhasználható:

- energiatermelésre
- üzemanyagként
 - benzin adalékként (bioetanol)
 - biodizel előállítására
 - hidrogén előállítására
- vegyipari alapanyagként



Az előadás témái:

Hidrogén előállítása a bioetanol reformálásával

- hordozós nemesfém-katalizátorokon
- K-mal adalékolt Pt/ Al_2O_3 -on
- Pt/ ZrO_2 - Al_2O_3 katalizátoron
- különböző Cu/ CeO_2 -on

A szintézisgáz előállítása a $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ reakcióval

- TiO_2 -dal és V_2O_5 -dal promotált Rh/ Al_2O_3 -on
- H_2S hatása a reakcióra
- H_2S hatása a $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ reakcióra

Az Au-Rh/ TiO_2 felületi szerkezetének változás a $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ reakcióban



Bevezetés

A hidrogénnel működő tüzelőanyag cellák által előállított elektromos áram kimondottan környezetbarátnak tekinthető. Különösen akkor ha a hidrogént megújuló energia forrás például biomassza felhasználásával állítják elő.

A hidrogén üzemanyagként való használatának előnye, hogy

hidrogén korlátlan mennyiségben található, főleg víz formájában,

elégetésekor nincs károsanyag-kibocsátás,

a folyamat mellékterméke víz,

az energiaátalakítás folyamata zajtalan,

Bevezetés

A hidrogén üzemanyagként való alkalmazásának hátránya:

- Drága a szerkezet.
- Korlátozott teljesítménye és hatótávolsága miatt csak személyautóknál alkalmazható.
- Folyamatos üzemelést igényel.
- Álló járműnél is 1-3 százalékos a párolgási veszteség.
- A legkorszerűbb modell sem működőképes - 20 C° alatt.
- Ritka töltőállomás-hálózat, gyártókapacitás és szervizháttér.
- Az üzemanyagként használt - 253 C° hidrogént 700-1000 bar nyomáson kell sűríteni,
 - a cseppfolyósítás költséges,
 - a tankolás veszélyes.

Bevezetés

A fenti hátrányok legtöbbje kiküszöbölhető, ha a hidrogént a helyszínen állítjuk elő valamilyen reakcióval.

Az egyik legígéretesebb jelölt erre az etanol átalakítása, mert

nem, vagy csak kismértékben mérgező,
nem túl drága,
viszonylag tiszta tüzelőanyag,
megújuló forrásból állítható elő,
nagy a hidrogén tartalma,
könnyű nagy mennyiségben előállítani,
könnyű a kezelése.



Bevezetés

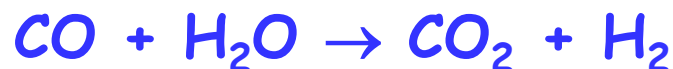
Etanolból hidrogént előállíthatunk közvetlenül parciális oxidációval



Vagy gőz reformálással



Ezen a reakciókon kívül számtalan egyéb folyamat is végbemehet



Kísérleti rész

A szelektivitás definíciója

A katalitikus reakciókban az egyes termékek szelektivitását a következő módon számoltuk:

$$S_{H_2} = \frac{x_{H_2}}{\sum x_i n_i}$$

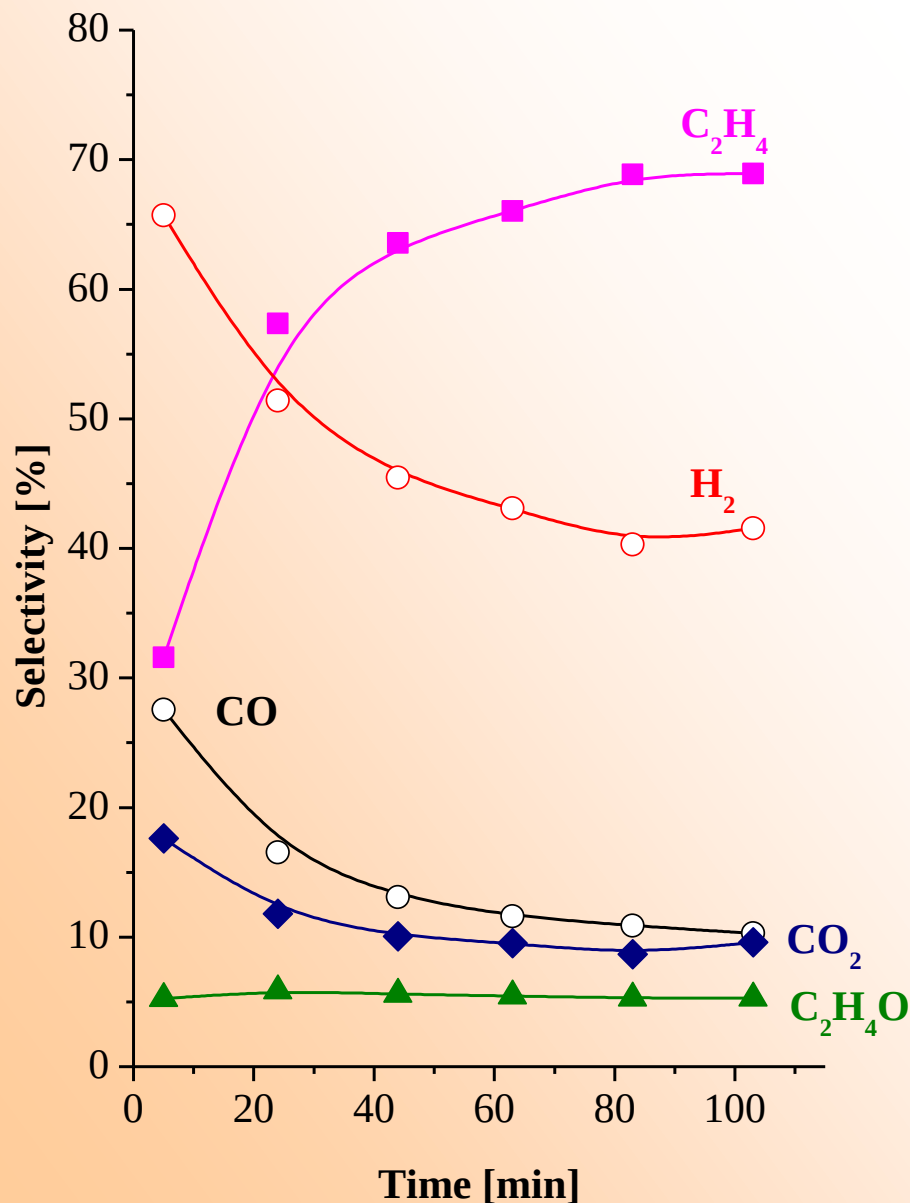
$$S_i = \frac{x_i n_i}{\sum x_i n_i}$$

x_i : i termék móltörtje

x_{H_2} : a H_2 móltörtje

N_i : a hidrogén atomok számának a fele, vagy a szénatomok száma a termék molekulákban

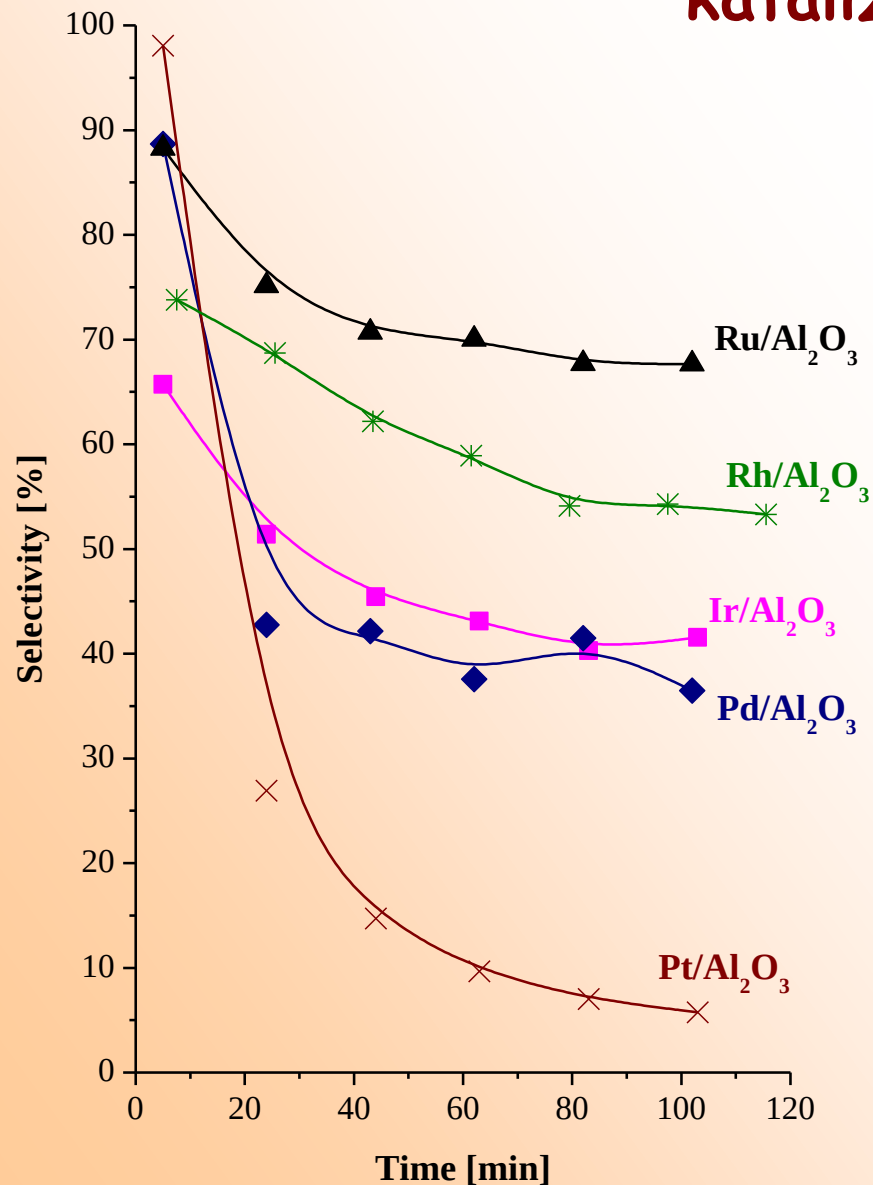
Az etanol + víz reakció termékösszetétele 723 K-en Ir/ Al_2O_3 -on



Az Al_2O_3 hordozós nemesfémeken a konverzió 723 K-en 95 % felett volt, és időben nem változott.

Ezzel szemben a reakció termékösszetétele jelentősen változott. A H_2 , CO_2 szelektivitása csökkent az etilén képződés szelektivitása pedig nőtt.

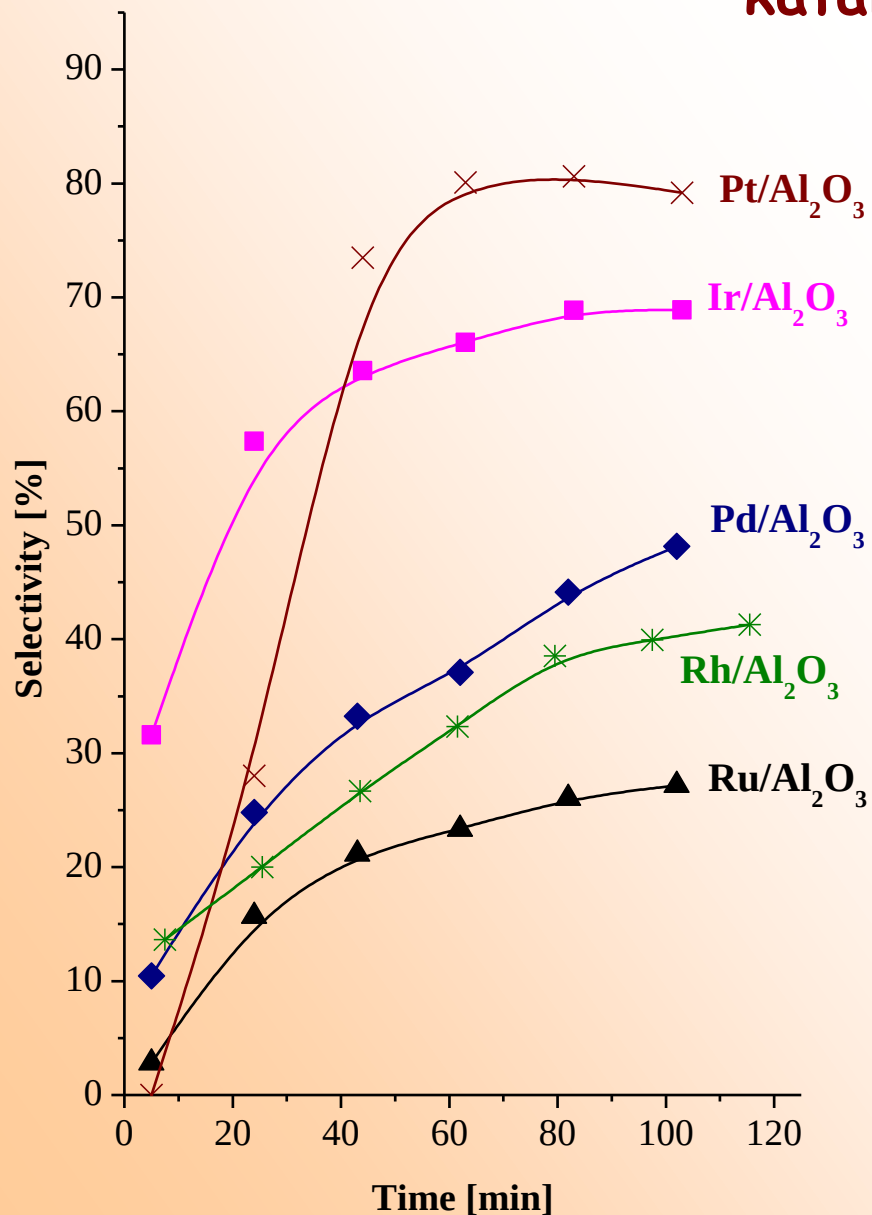
Az etanol víz reakcióban 723 K-en keletkező hidrogén szelektivitása a különböző Al_2O_3 hordozós nemesfém katalizátorokon



A H_2 és a CO_2 képződés szelektivitása időben csökken minden esetben, de ennek mértéke függ a fémtől.

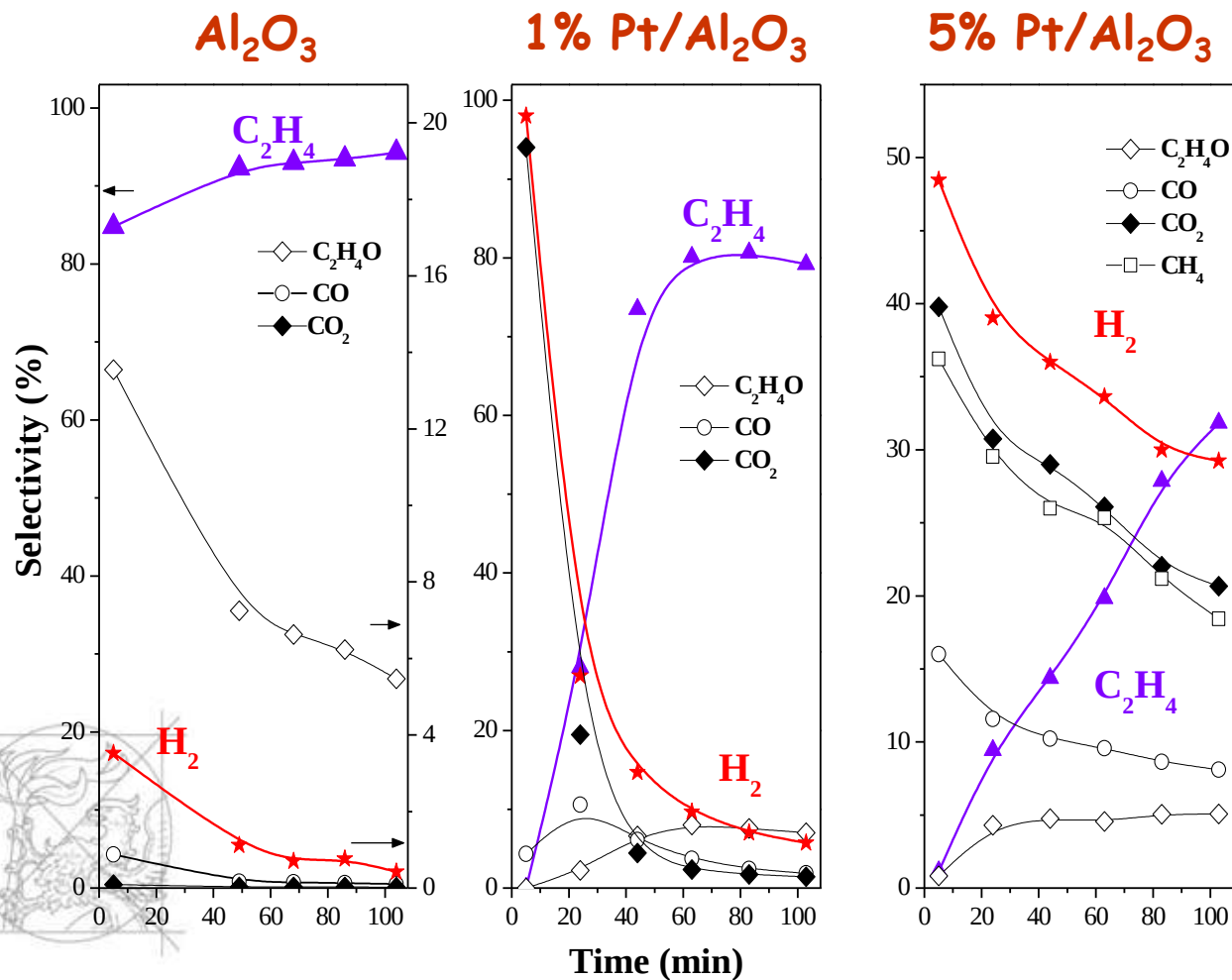
A legnagyobb mértékű változást a $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ míg a legkisebbet a $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ és a $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ esetében mértünk

Az etanol víz reakcióban 723 K-en keletkező etilén szelektivitása a különböző Al_2O_3 hordozós nemesfém katalizátorokon



Az etilén képződés szelektivitása ellentétesen változott mint a H_2 szelektivitása, időben minden vizsgált esetben nőtt. A változás mértéke a fémtől függött, a legnagyobb a $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, míg a legkisebb a $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ és a $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ esetében volt.

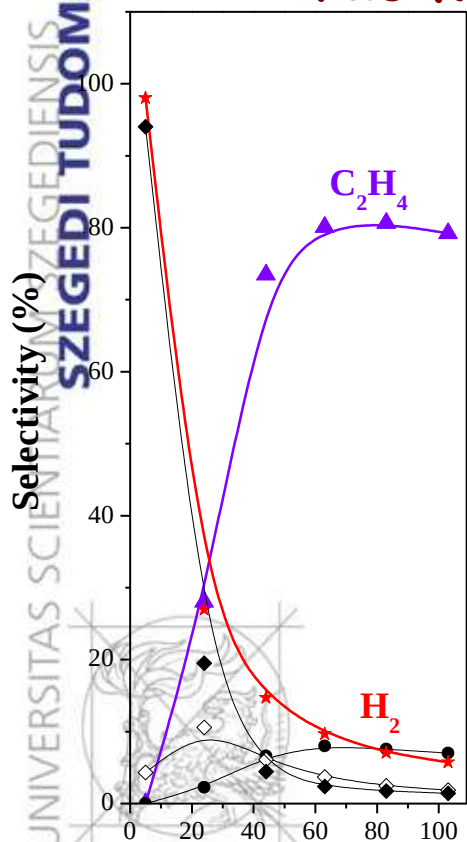
Az etanol reformálása Pt/ Al_2O_3 katalizátorokon 723 K-en



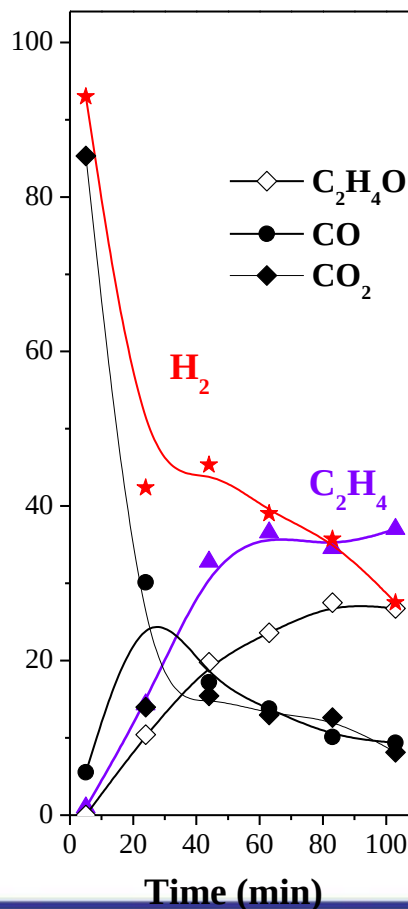
A fémtartalom
növelésével a
szelektivitás
időbeni
változásának a
mértéke
csökken

A termékképződés szelektivitása az etanol + víz reakcióban Pt/Al₂O₃-on különböző hőmérsékleteken

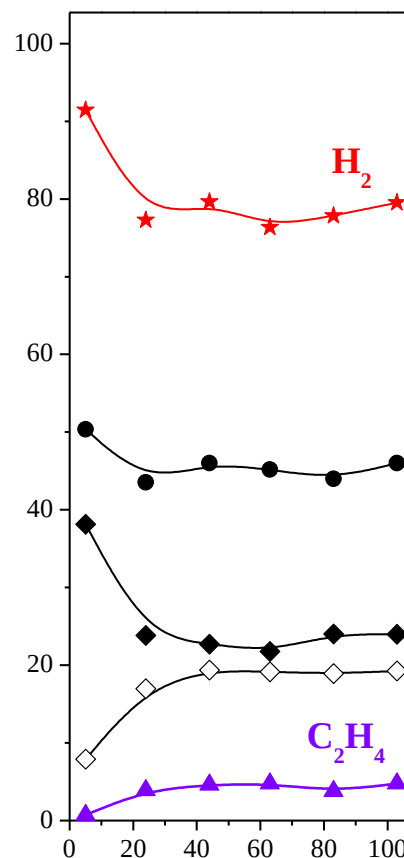
723 K



823 K



923 K



A reakció hőmérsékletének emelésével a szelektivitás változása időben jelentősen csökken.

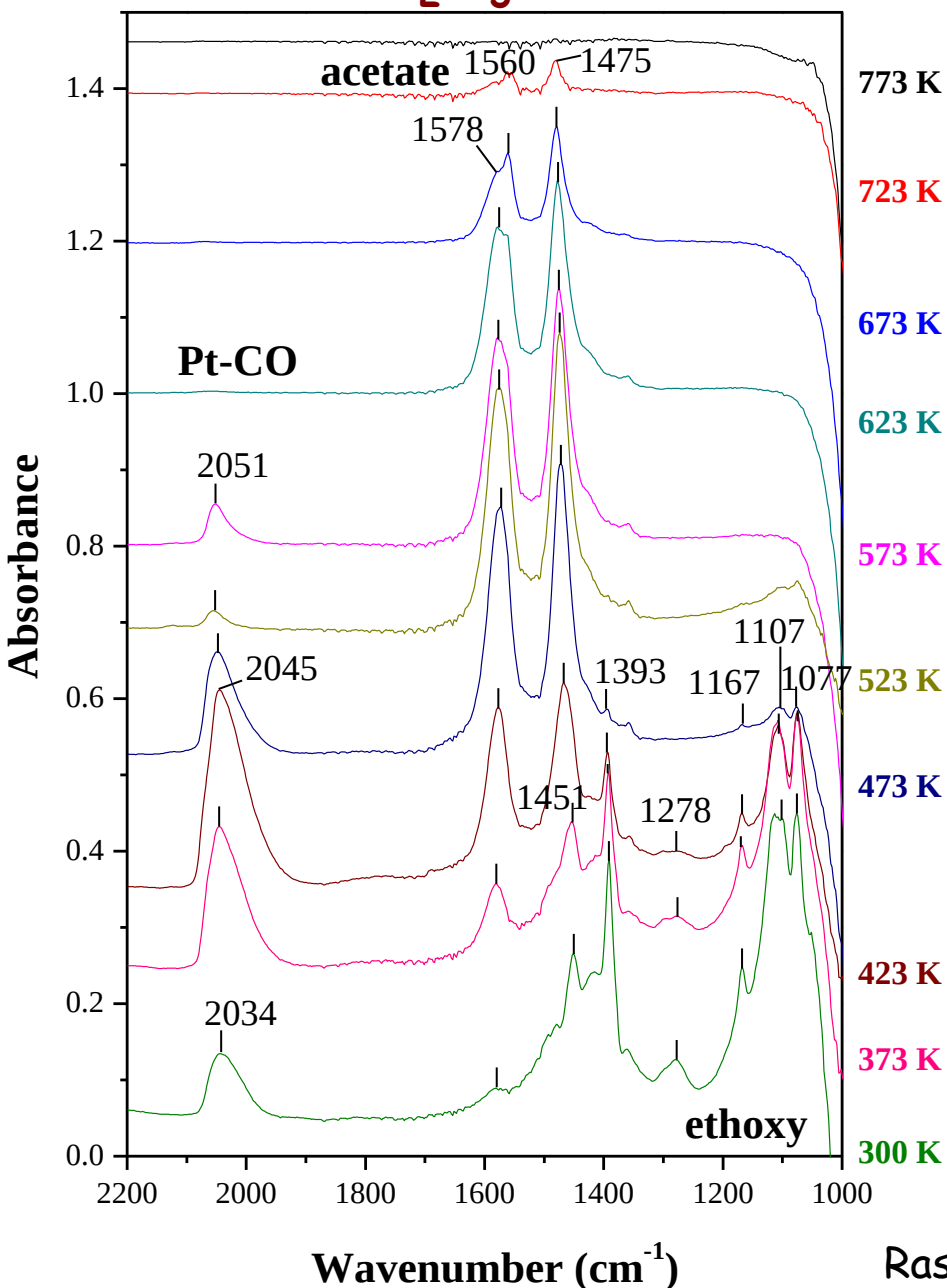
Néhány megállapítás

Az Al_2O_3 az etanol + víz reakciójában túlnyomórészt etilén keletkezik

- Hordozós nemesfém katalizátorokon időben változik a reakció termékösszetétele; a hidrogénképződés szelektivitása csökken az etiléné nő.
- Ez a hatás a katalizátor fém tartalmának és a reakció hőmérsékletének emelésével csökken
- Ebből arra a következtetésre jutottunk, hogy a reakció alatt a fém elveszti aktivitását és a hordozó katalitikus hatása kerül előtérbe.

Ezért részletesen vizsgáltuk a reakció alatt keletkező felületi formákat és tanulmányoztuk reakcióképességüket.

Az Pt/ Al_2O_3 -on adszorbeált etanol infravörös spektruma



Az etanol adszorpciója után nem csak adszorbeált etanol, különböző etoxi formák, adszorbeált CO és különböző karbonátok, hanem jelentős mennyiségű acetát csoport is kimutatható.

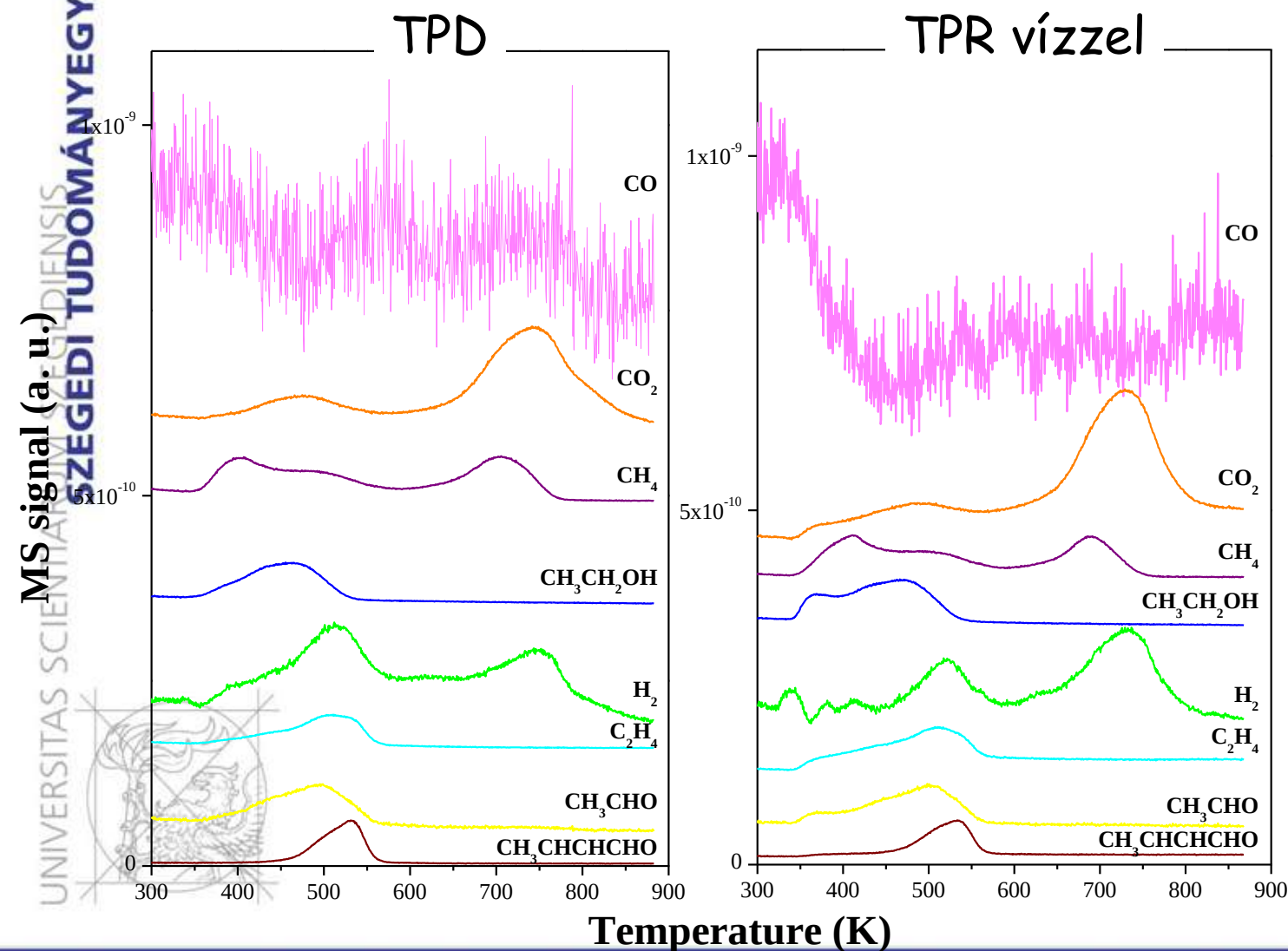
Ez utóbbi még 700 K felett is stabilis volt.

Az adszorbeált etanol infravörös spektrumáról

Azt találtuk, hogy

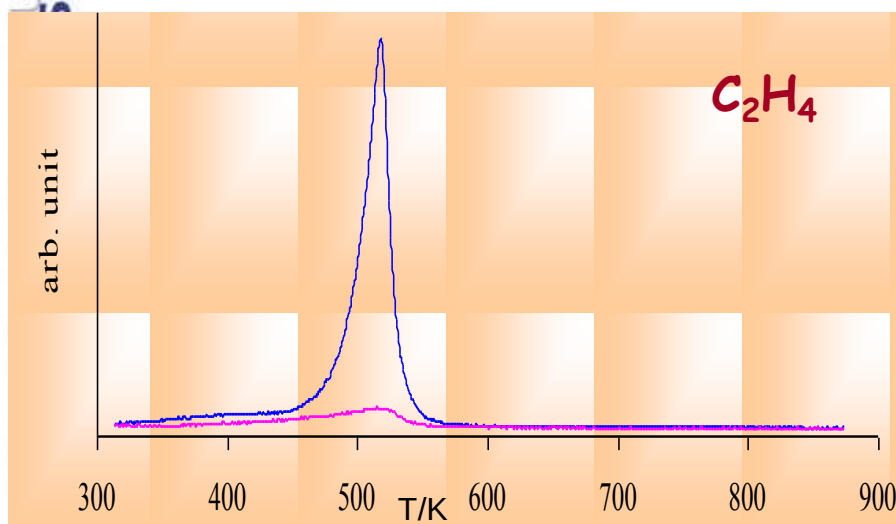
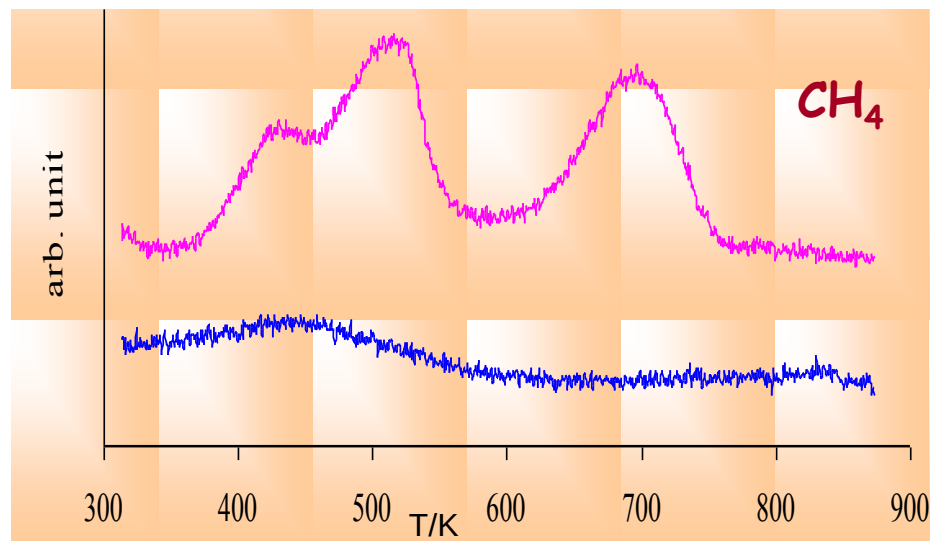
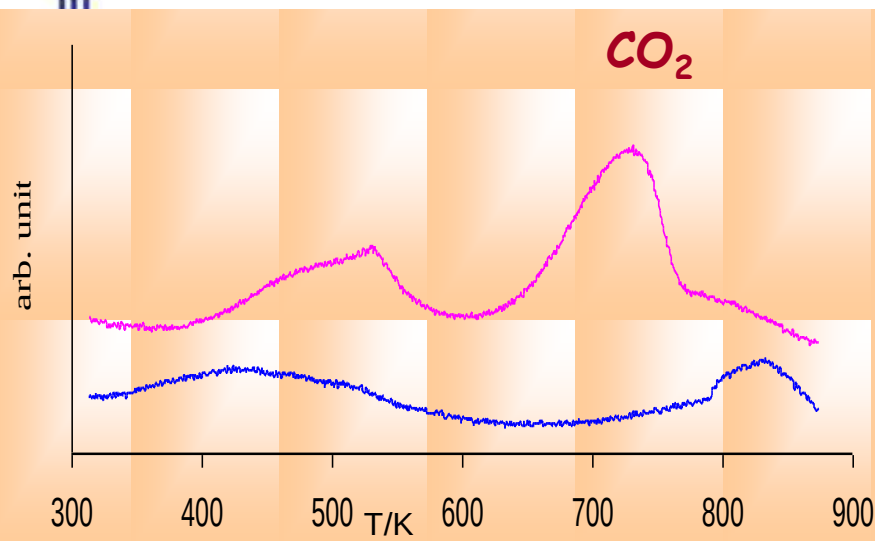
- nincs lényeges különbség a hordozón és a hordozós fémkatalizátorokon szobahőmérsékleten adszorbeált etanol IR spektrumában,
- a hordozós fémkatalizátorokon jelentős az adszorbeált CO mennyisége,
- a felületen nem csak adszorbeált etanol, etoxi, CO és különböző karbonát csoportokat mutattunk ki, hanem jelentős volt az acetát képződés is.
- a felületi acetát csoportok a fémtől függően 700 - 770 K-ig kimutathatók a felületen,
- irodalmi adatok alapján feltételezzük, hogy az acetát inkább a hordozóhoz kötődik.

Az adszorbeált etanol TPD-ja és TPR-ja $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$ esetében



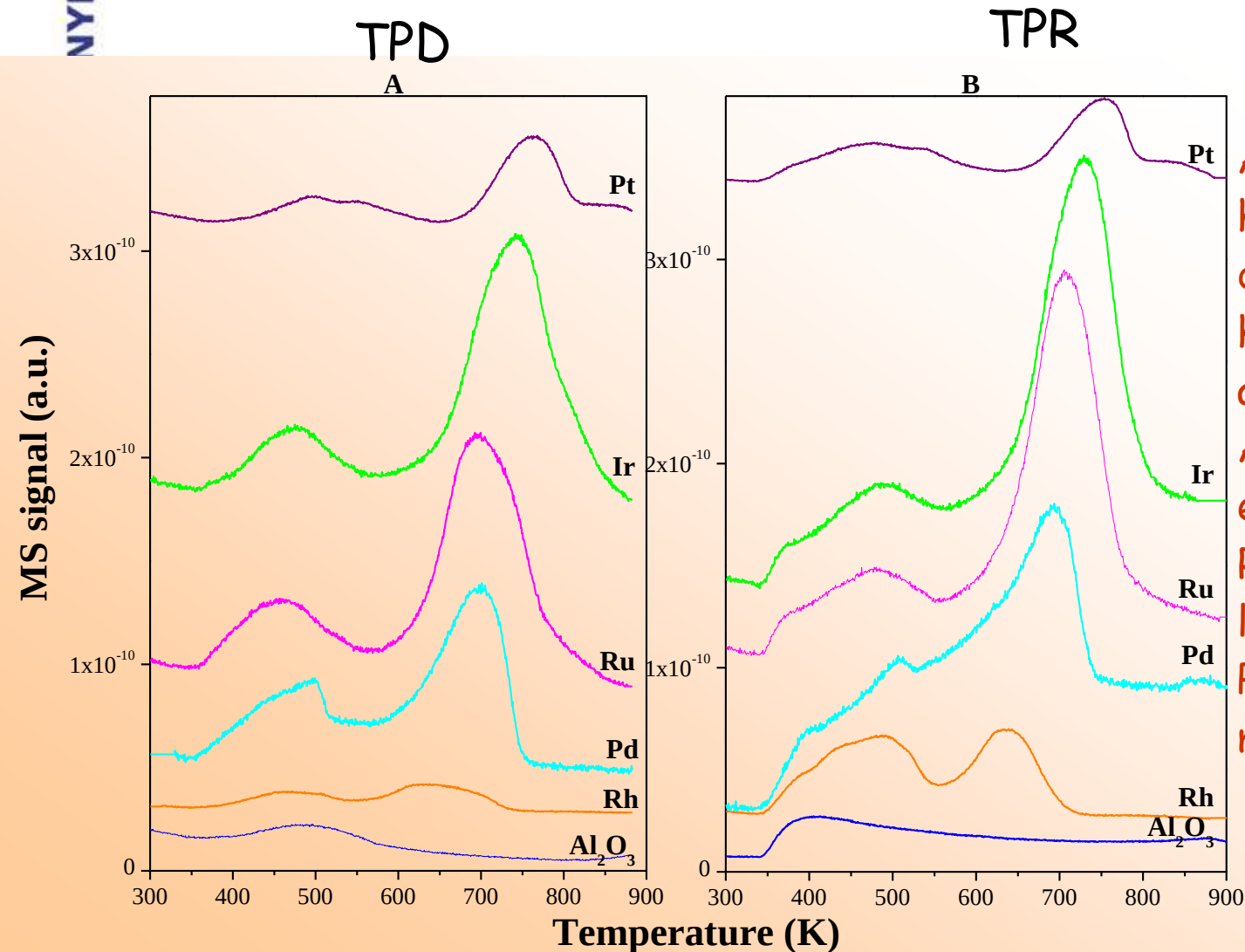
Az adszorbeált etanol TPD-je és TPR-je során közel azonos spektrumokat kapunk. A TPR során magas hőmérsékleten nőtt a keletkezett CO_2 és a H_2 mennyisége

Az adszorbeált etanol TPD-ja Pt/ Al_2O_3 -ról és Al_2O_3 -ról



Az adszorbeált etanol mennyisége a mindkét esetben közel azonos volt, de egy nagyságrenddel több, mint a felületi Pt atomok száma. A termékösszetétel azonban alapvetően különböző volt. Az Al_2O_3 -ról C_2H_4 míg a Pt/ Al_2O_3 -ról CO_2 , CH_4 és H_2 deszorbeálódott.

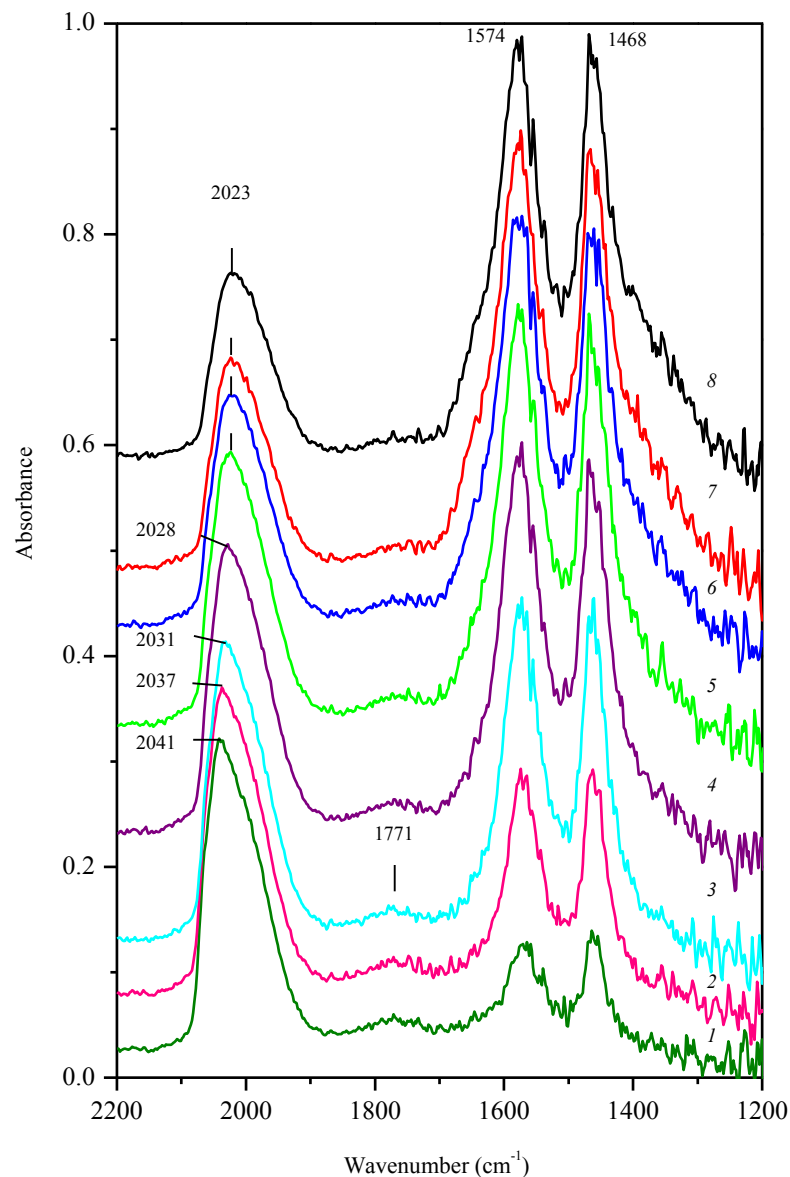
A CO_2 képződése az Al_2O_3 -on és az Al_2O_3 hordozós nemesfém katalizátorokon adszorbeált etanol TPD-je és TPR-je során



A magas hőmérsékletű CO_2 deszorpciós csúcs hőmérséklete függ a fém fajtájától. A legalacsonyabb értéket a Rh/ Al_2O_3 -on a legmagasabbat a Pt/ Al_2O_3 -on mértünk.



Az etanol + víz reakció alatt 723 K-en Pt/Al₂O₃-on felvett DRIFT spektrumok



120'

Az acetátra jellemző sávok
intenzitása időben jelentősen nőtt,
míg a CO-hoz rendelhetőké
csökkent a reakció során

90'

80'

70'

60'

30'

15'

5'

Hogy tudjuk értelmezni, hogy a hordozós fémkatalizátorokon minden esetben kimutatható egy magas hőmérsékletű deszorpciós forma

- IR spektroszkópiával kimutattuk, hogy a szobahőmérsékleten adszorbeálódott etanolból 373 K felett felületi acetát csoportok képződnek, melyek még 600 K felett is stabilak
- Az hordozókon adszorbeált ecetsav TPD-ja során termék képződés csak 600 K felett volt kimutatható.
- Ezek alapján mondhatjuk, hogy az etanol adszorpciója után magas hőmérsékleten a deszorbeálódó termékek az adszorbeált acetát csoportok bomlásából származnak .

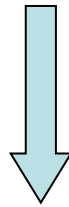


Néhány megállapítás

- IR mérésekkel kimutatták, hogy a reakció hőmérsékletén csak adszorbeált CO és acetát csoportok vannak a felületen.
- TPD vizsgálatok igazolták, hogy a magas hőmérsékletű deszorpció függ a fémtől.
- A hidrogénképződés szelektivitási és az acetát csoportok stabilitási sorrendje a különböző Al_2O_3 hordozós fémek estében ellentétesen változik.
- Részben irodalmi adatok alapján megállapítottuk, hogy az acetát csoportok inkább a hordozóhoz kötődik.
- A fenti megállapítás ellenére úgy tűnik a katalizátorok szelektivitásának változásáért a felületi acetát csoportok a felelősek.

Kérdés:

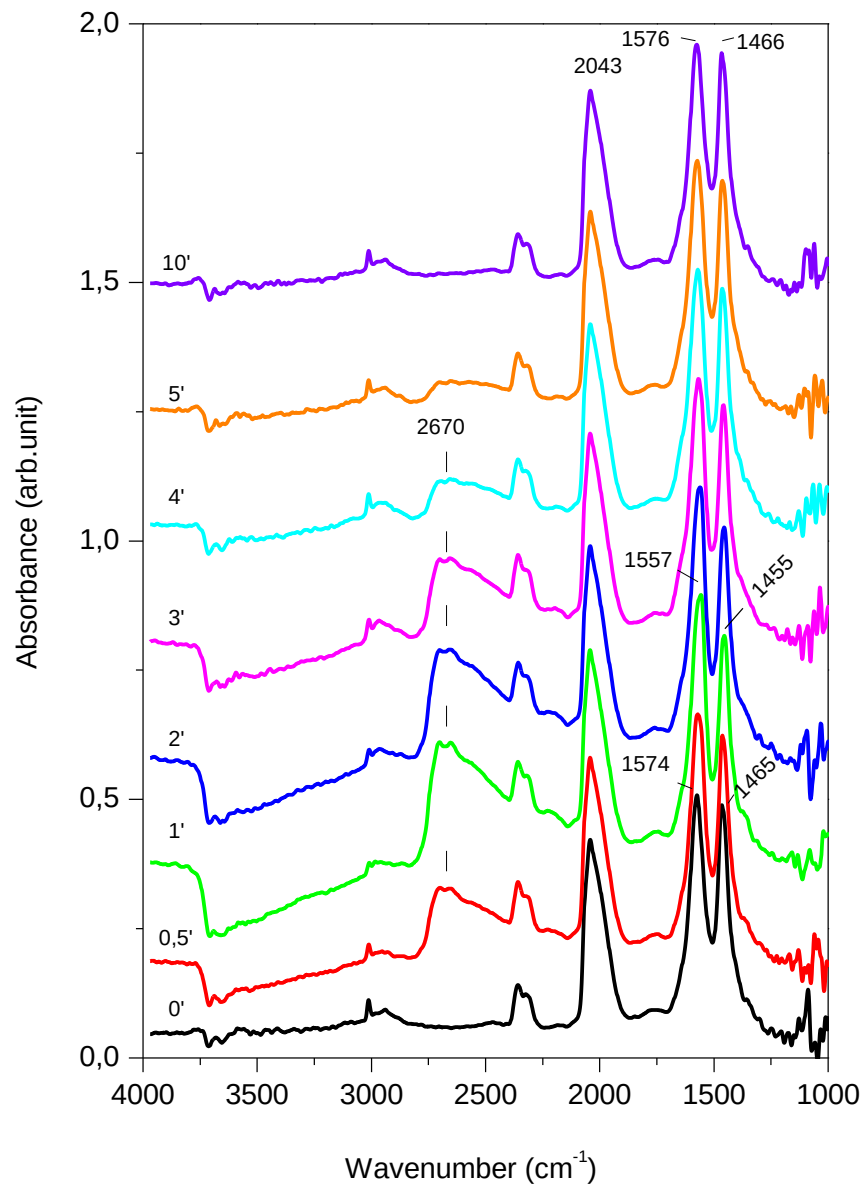
Hogyan tud egy felületi forma mérgezni egy folyamatot, ha az a hordozóhoz kötődik, a reakció pedig a fémen játszódik le?



Feltételeztük, hogy az acetát csoport gátolja az OH felületi migrációját a hordozóról a fémhez és ez eredményezi a reakció termékösszetételének a változását.



Az etanol + víz reakció alatt 723 K-en Pt/Al₂O₃-on felvett DRIFT spektrumok



C₂D₅OD-t injektálva a reagáló gázelegyebe az OH sávok intenzitása csökken, az OD-é nő, de 4 perc az eredeti spektrumot kapjuk vissza.

Ez igazolja az OH csoportok részvételét a reakcióban

← C₂D₅OD injection

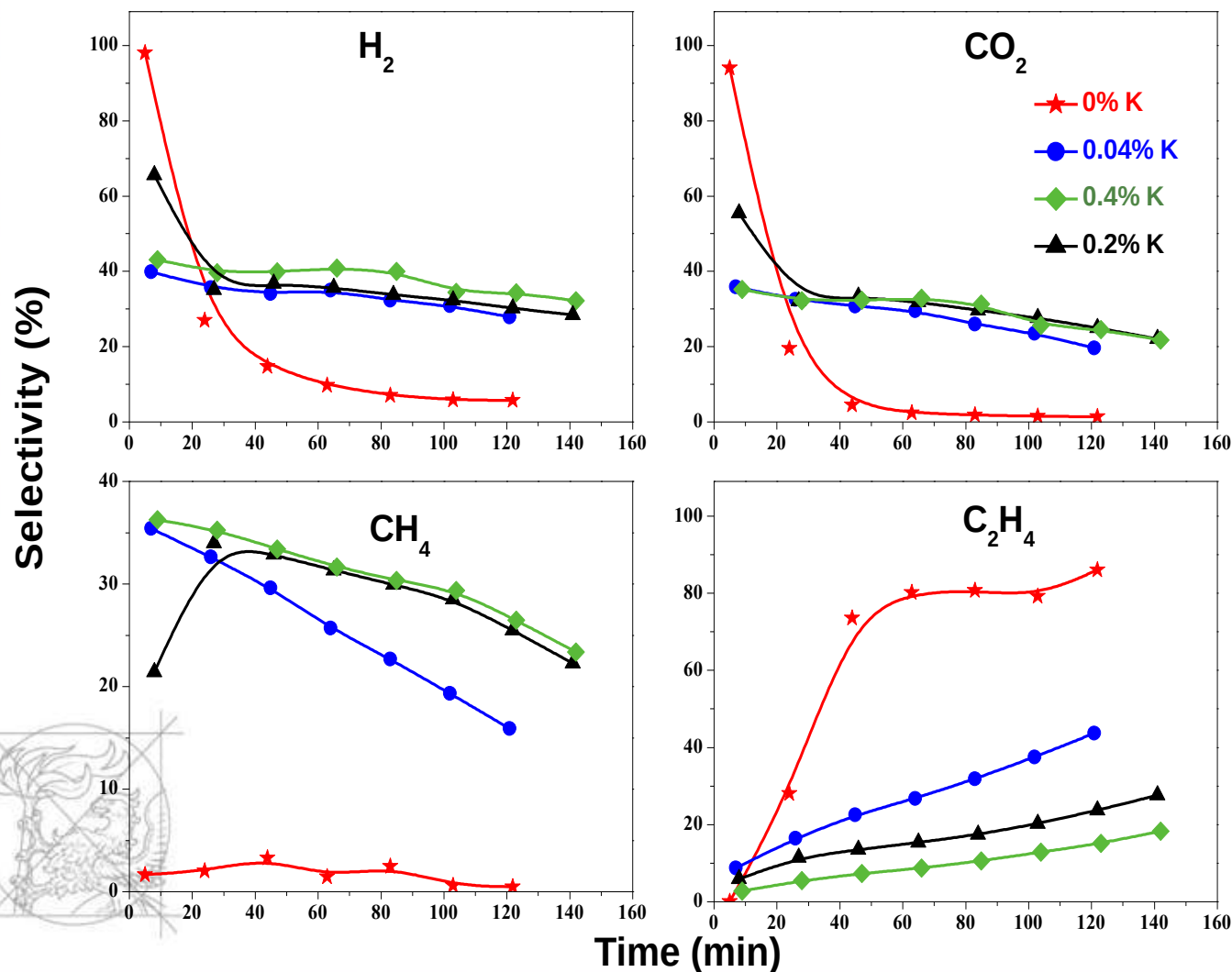
A kálium hatása a Pt katalizátorokra az etanol reformálásában

A korábbiakban azt találták, hogy a kálium promotálja az ecetsav bomlását fém katalizátorok esetében (G. Hoogers et al. Surf. Sci.340 (1995) 23).

Ezért előállítottunk különböző K tartalmú 1% Pt/Al₂O₃ katalizátorokat, melyeken vizsgáltuk az etanol reformálását, valamint az etanol és a katalizátor közötti kölcsönhatást.

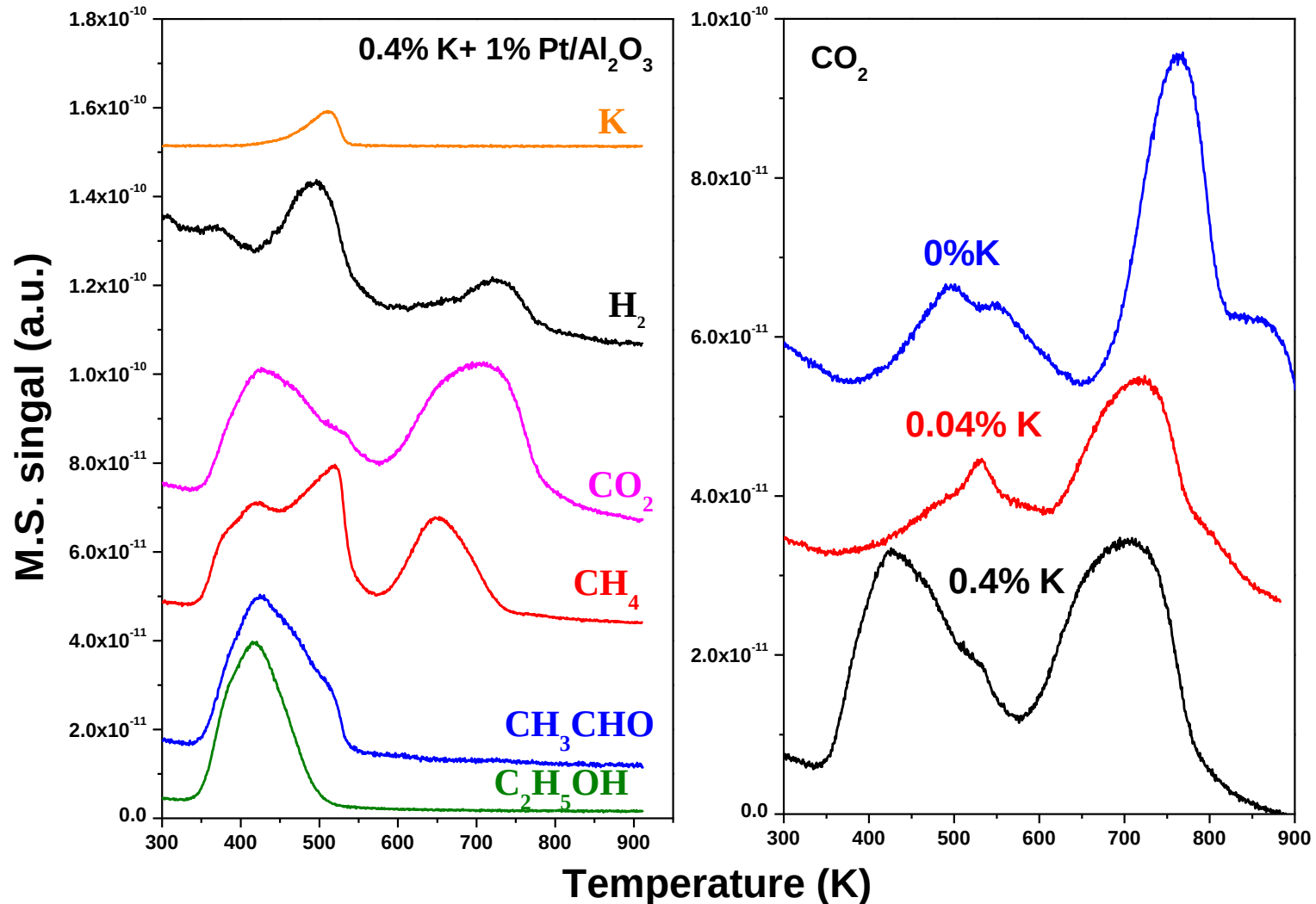


A termékképződés szelektivitása az etanol + víz reakcióban 723 K-en különböző K tartalmú Pt/Al₂O₃ katalizátoron

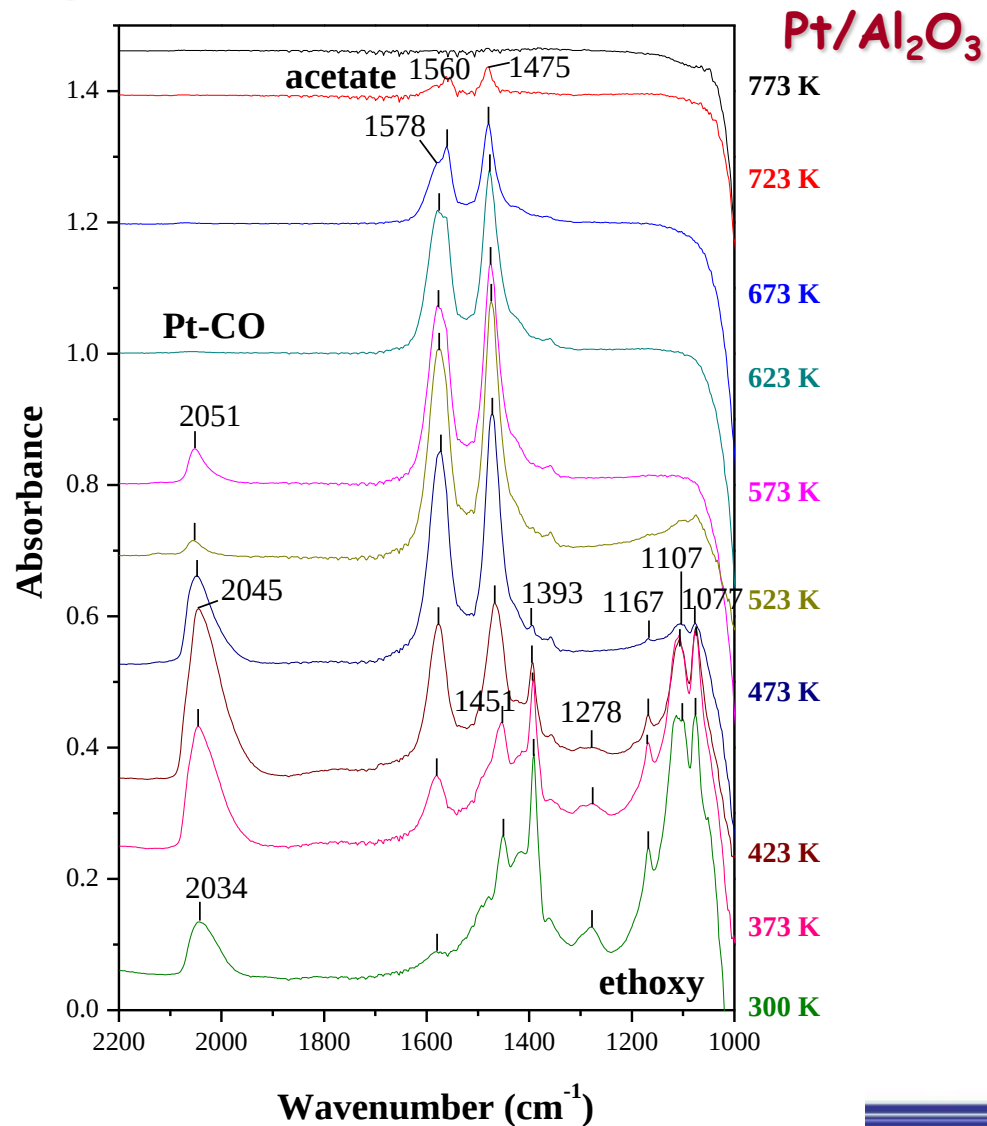
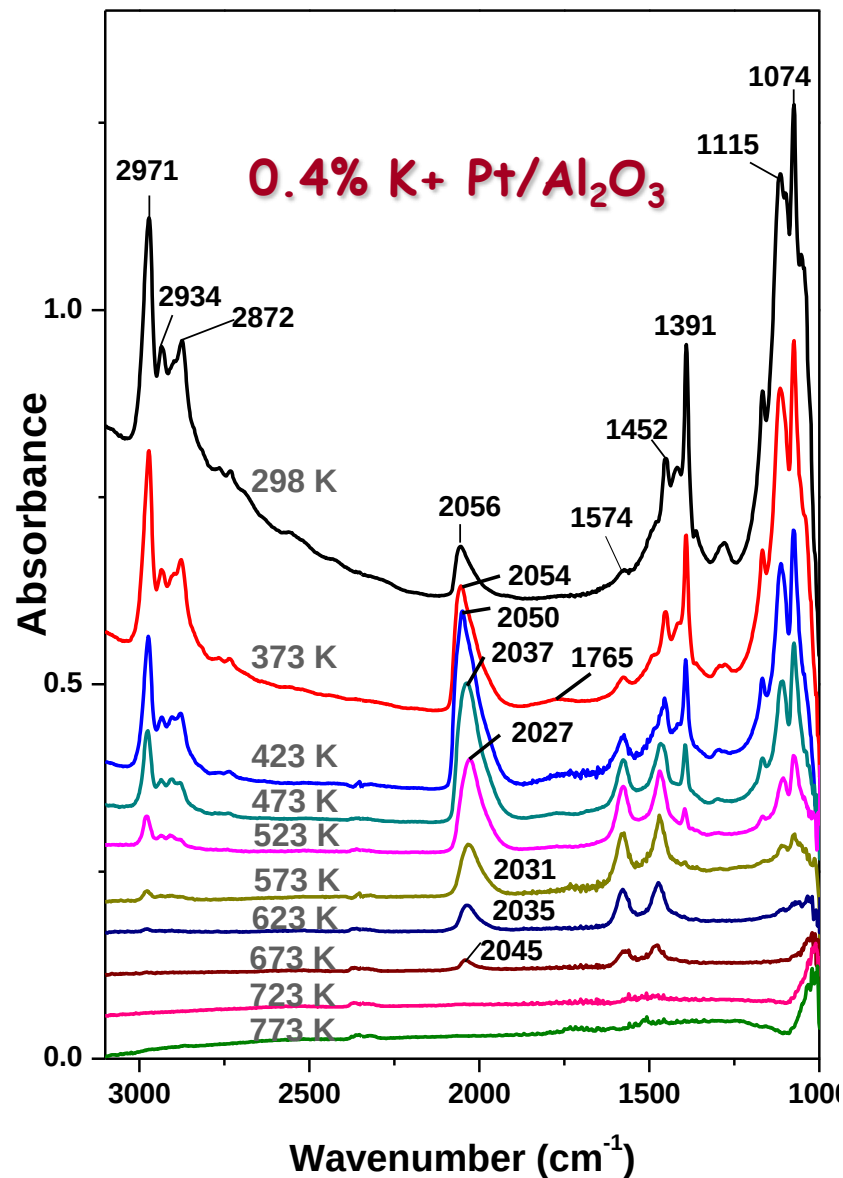


Növelve a K koncentrációt a H₂, és a CO₂ szelektivitása nő, az C₂H₄-é csökken, de sajnos a CH₄ képződés lesz jelentős

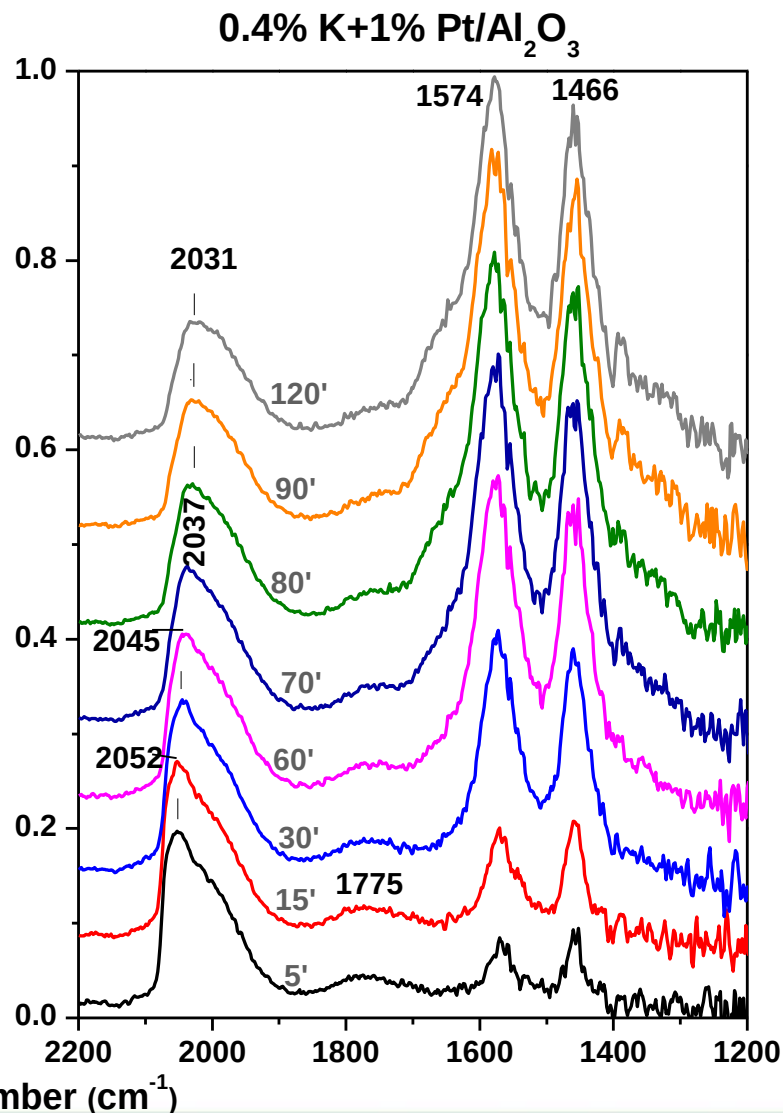
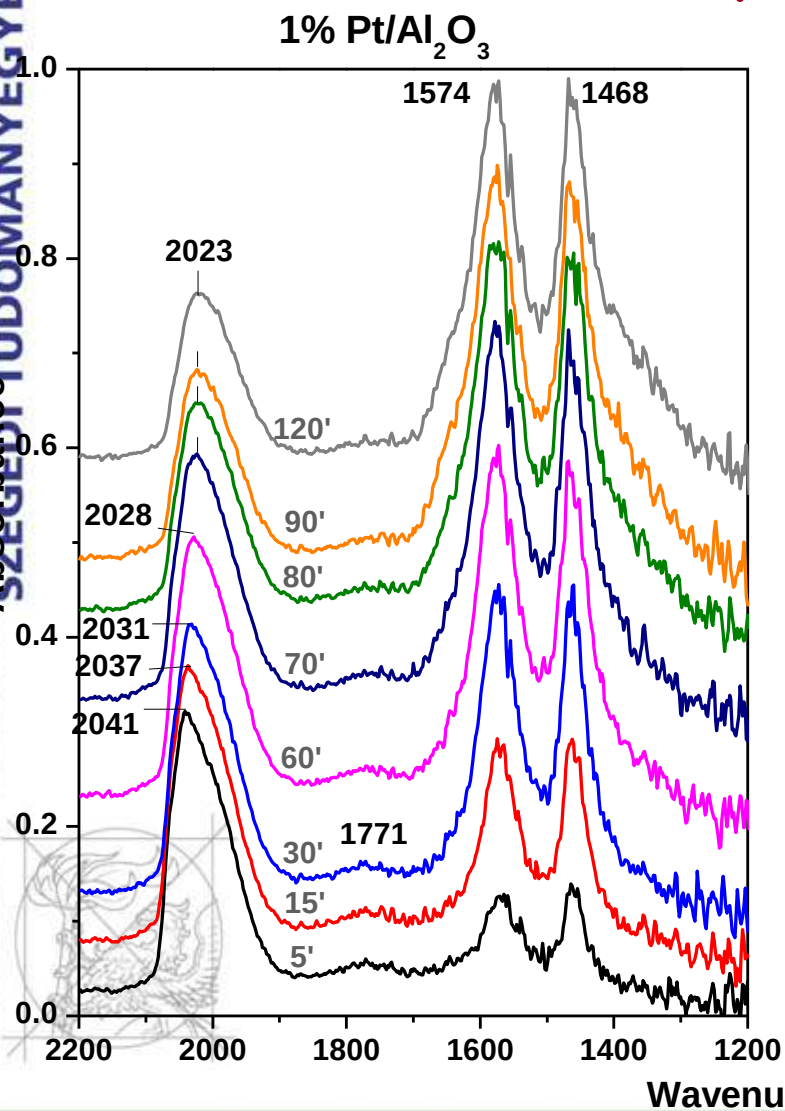
Az etanol hőmérséklet programozott deszorpciója 0.4% K+1% Pt/ Al_2O_3 -ról és a CO_2 képződése különböző K-mal adalékolt Pt/ Al_2O_3 esetében



Az adszorbeált etanol hőmérséklet programozott deszorpciója; DRIFT spektrumok



Az etanol + víz reakció alatt 723 K-en felvett DRIFT spektrumok



Az IR spektroszkópia szerint a felületi formák és koncentrációjuk közel azonosak a reakció alatt a Pt/ Al_2O_3 és a K+Pt/ Al_2O_3 katalizátorokon, de a reakció termékösszetétele jelentősen eltér egymástól.

Ezt az eredményt magyarázhatjuk egy korábbi megfigyeléssel, mely szerint alkálifémmel promotált Al_2O_3 -on jelentősen nő a $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ reakció sebessége¹

Ez az eredmény egyértelműen mutatja, hogy nem csak a fém hanem a hordozó is a katalizátor aktív komponense az etanol víz reakcióban.

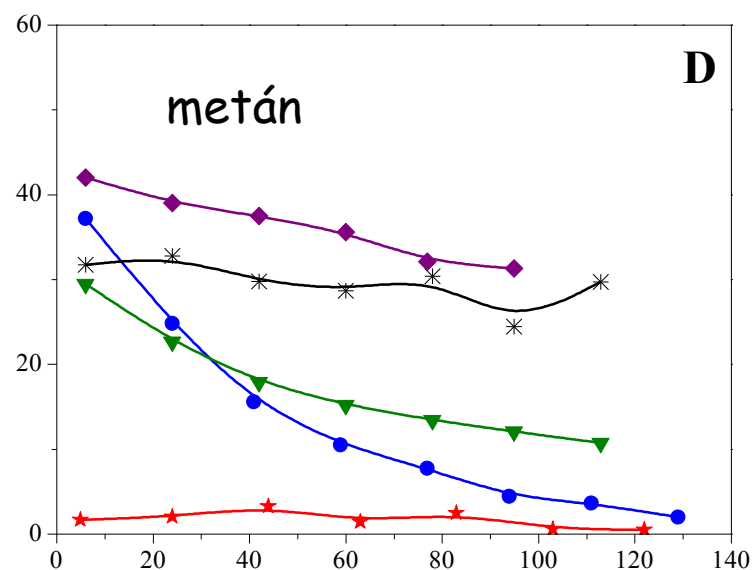
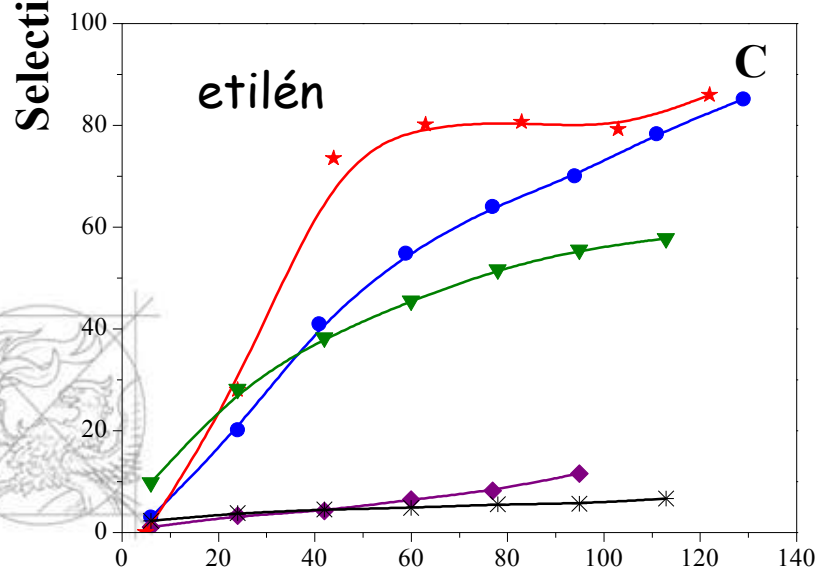
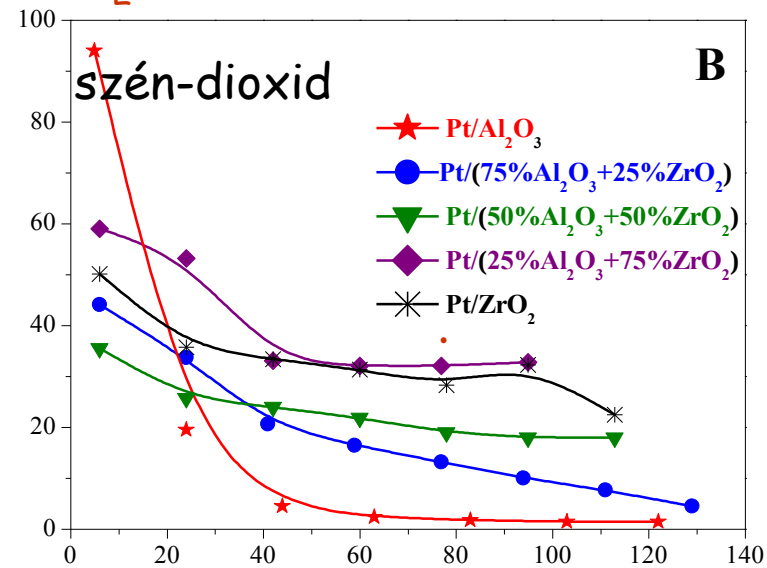
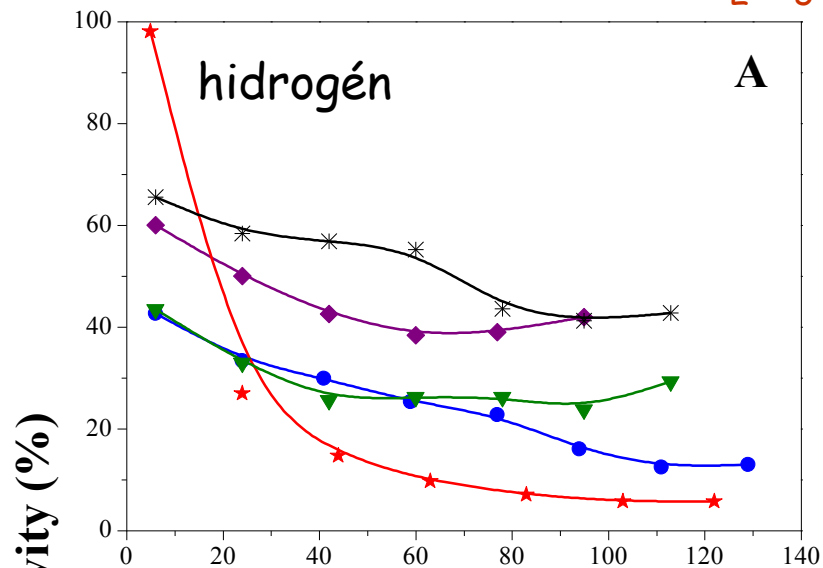
¹Amenomiya Y. Pleizier G., J. Catal. 76 (1982) 3

Hasonló kétfunkciós mechanizmust állapítottak meg az ecetsav reformálásának a vizsgálata során Pt/ZrO₂ katalizátoron, a Pt és a ZrO₂ is részt vesz a reakcióban. A Pt felületén az ecetsav elbomlik, a víz a ZrO₂-on aktiválódik, OH csoportok keletkeznek, melyek reagálnak az ecetsav bomlástermékeivel. Ez a katalizátor a jelentős mértékű szénlerakódás miatt gyorsan deaktiválódik.

Elkerülendő a deaktiválódást Al₂O₃ - ZrO₂ keverék oxidora vittük fel a Pt-t és ezt használtuk katalizátornak.



A H_2 , a CO_2 , C_2H_4 és a CH_4 képződés szelektivitása az etanol reformálása során 723 K-en Pt/Al_2O_3 - ZrO_2 katalizátorokon

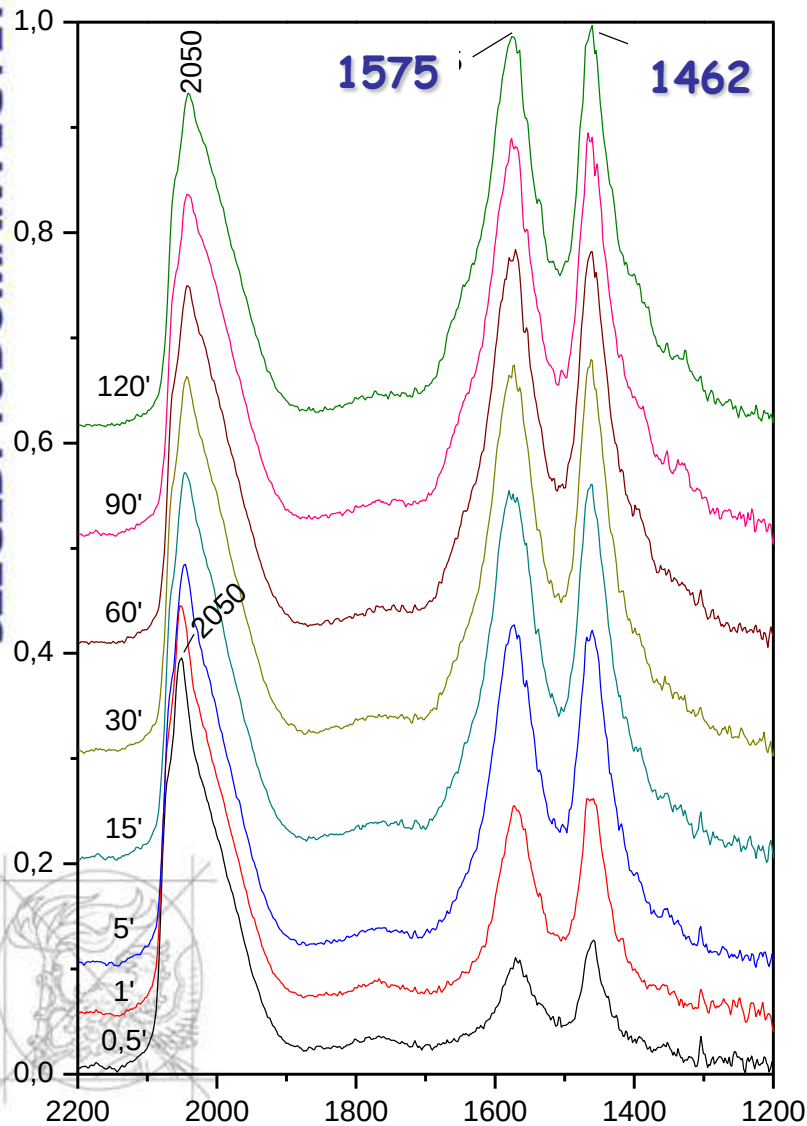


Time (min)

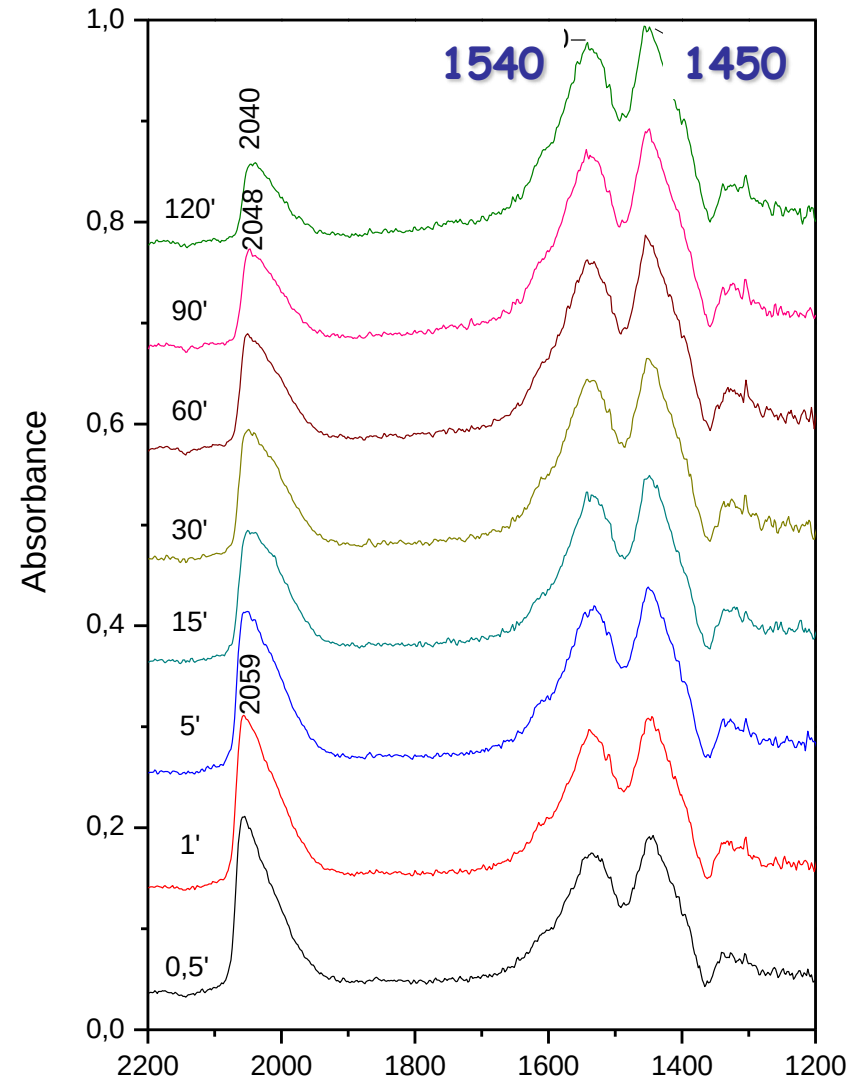
Az etanol + víz reakció néhány jellemző adata 1% Pt/ Al_2O_3 - ZrO_2 katalizátoron 723 K-en

	BET surface m^2/g	Dispersity %	Selectivity for H_2 formation %	Turnover number for H_2 formation $\times 10^3 \text{ sec}^{-1}$
Pt/ Al_2O_3	130.1	49	5.7	10.6
Pt/ Al_2O_3 - ZrO_2 (3:1)	73.2	35	16.0	14.1
Pt/ Al_2O_3 - ZrO_2 (1:1)	51	26	23.8	28.8
Pt/ Al_2O_3 - ZrO_2 (1:3)	27.2	19	42.0	60.2
Pt/ ZrO_2	5.5	12	42.3	56.1

Az etanol + víz reakció alatt 723 K-en Pt/ Al_2O_3 - ZrO_2 katalizátorokon felvett DRIFT spektrumok



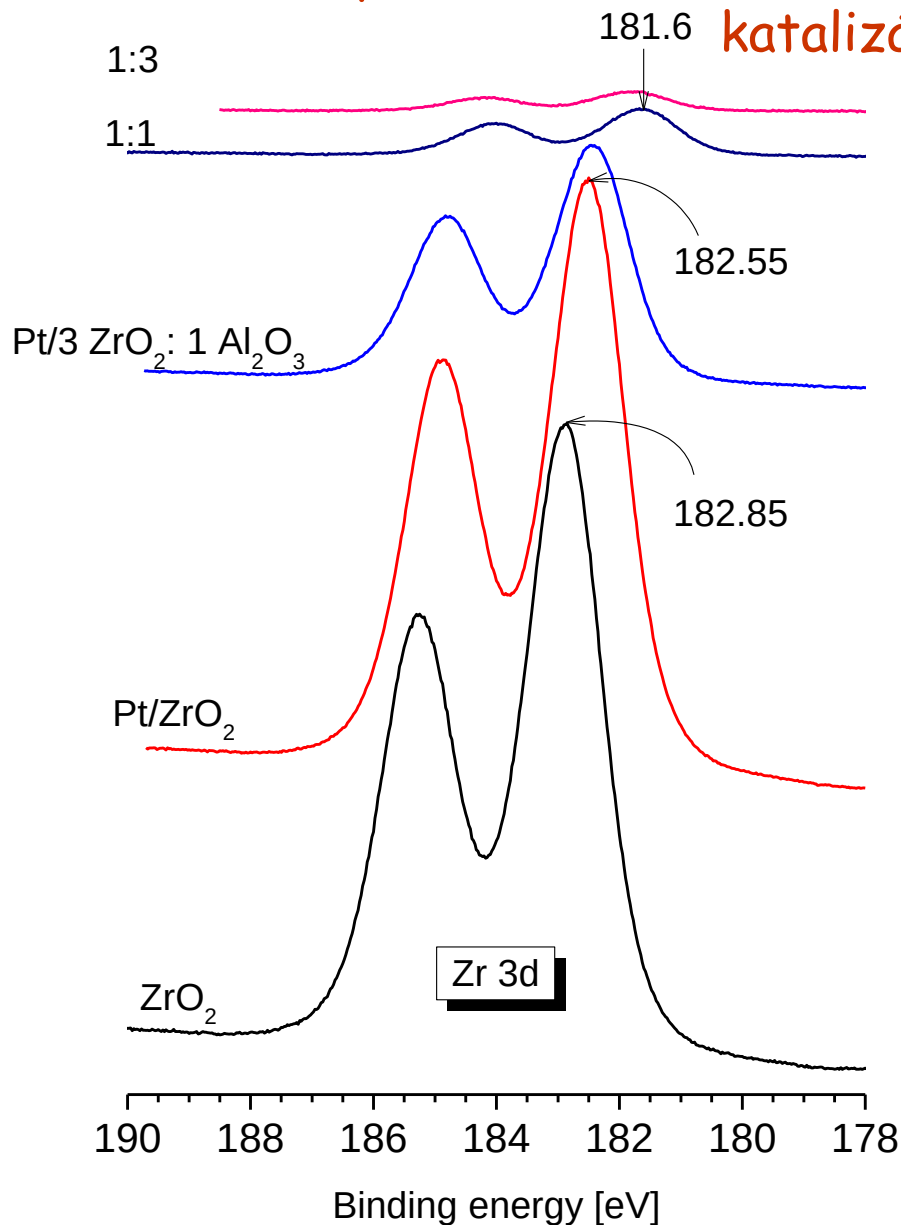
Pt/ Al_2O_3 - ZrO_2 (1:3)



wavenumber (cm^{-1})

Pt/ ZrO_2

A Zr 3d XP spektruma a különböző összetételű redukált Pt/ Al_2O_3 - ZrO_2 katalizátorokon



Összehasonlítva a Zr 3d elektronok kötésienergiáit a ZrO_2 -ban és a Pt/ ZrO_2 -ban 0.4 eV eltolódást találhatunk.

Ha a minták alumínium tartalma nő az elektronok kötésienergiái kisebb értékek felé tolódnak el..

Ez egyértelműen mutatja, hogy a ZrO_2 az előkezelés során kismértékben de redukálódik

Az elmondottak egyértelműen bizonyítják, hogy a katalizátorok felületén az acetát csoportok 723 K-en még stabilak és mérgezik a hidrogén képződését. Amennyiben csökkentjük a stabilitásukat, nő a hidrogénképződés szelektivitása.



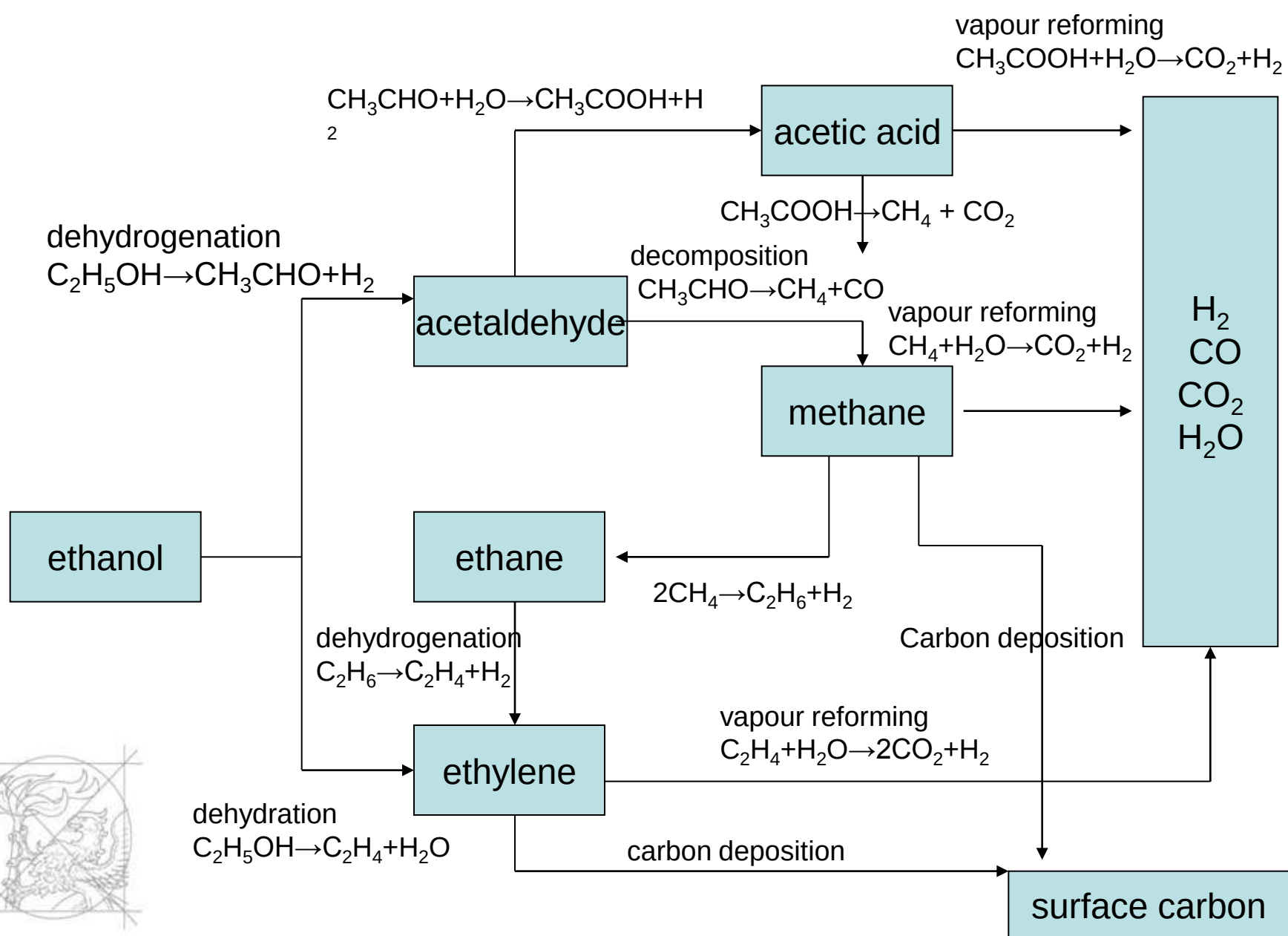
Nem volt különbség az acetát csoportok IR spektrumában ha a hordozó tartalmazott Al_2O_3 -t, csak a sávok intenzitása csökkent a ZrO_2 tartalom növelésével.

Eltérő spektrumot kaptunk ha csak ZrO_2 volt a hordozó.

Ezt úgy értelmezhetjük, hogy a keverénoxid hordozós minták esetében az acetát csoportok főleg az Al_2O_3 -hoz kötődnek és nem a ZrO_2 -hoz.

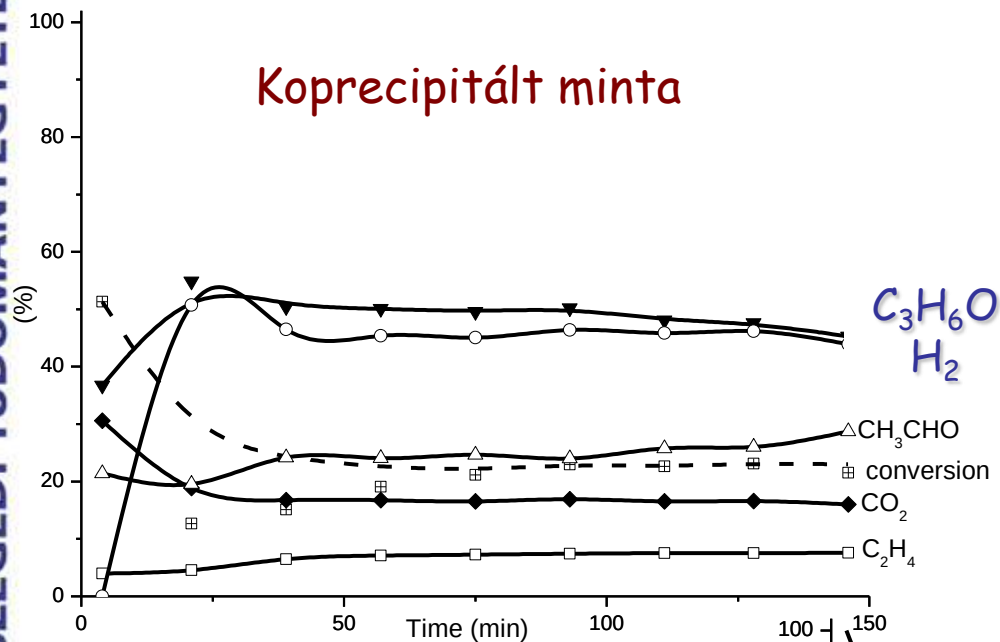
Igy a víz aktiválódhat a parciálisan redukált ZrO_2 -on, OH csoportokat képezve, melyek reagálhatnak a Pt- alumínium-oxid határfelületen képződő bomlástermékekkel

Ez egyben magyarázatot ad arra, hogy miért a $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (1:3) -on a legnagyobb a hidrogénképződés sebessége.

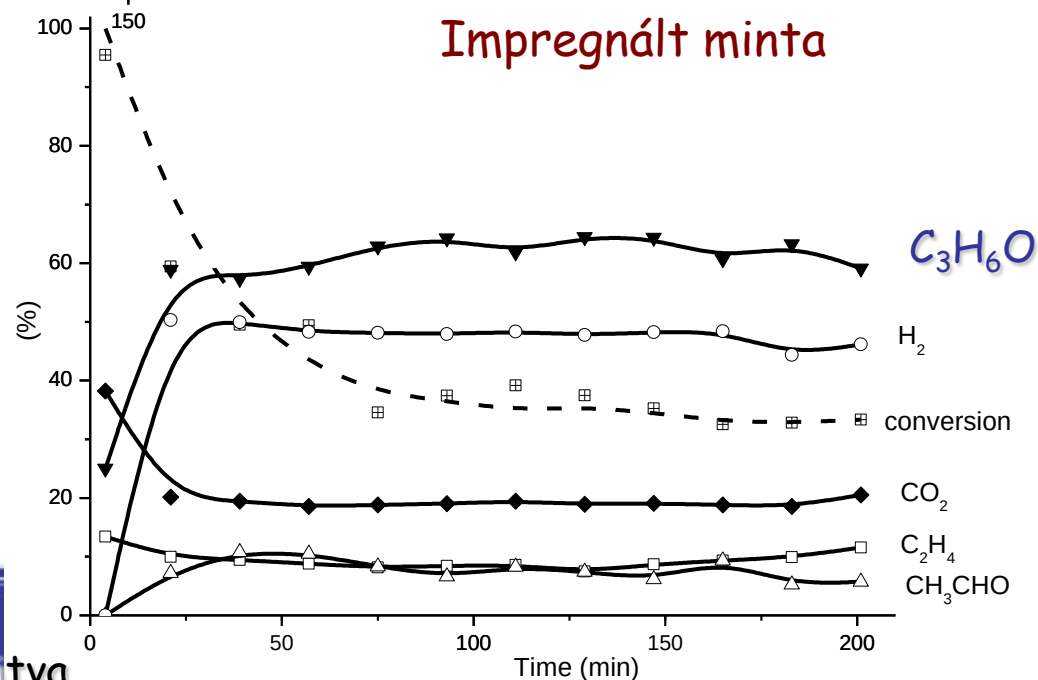


Az etanol + víz reakciója 723 K-en különböző Cu/CeO₂ katalizátoron

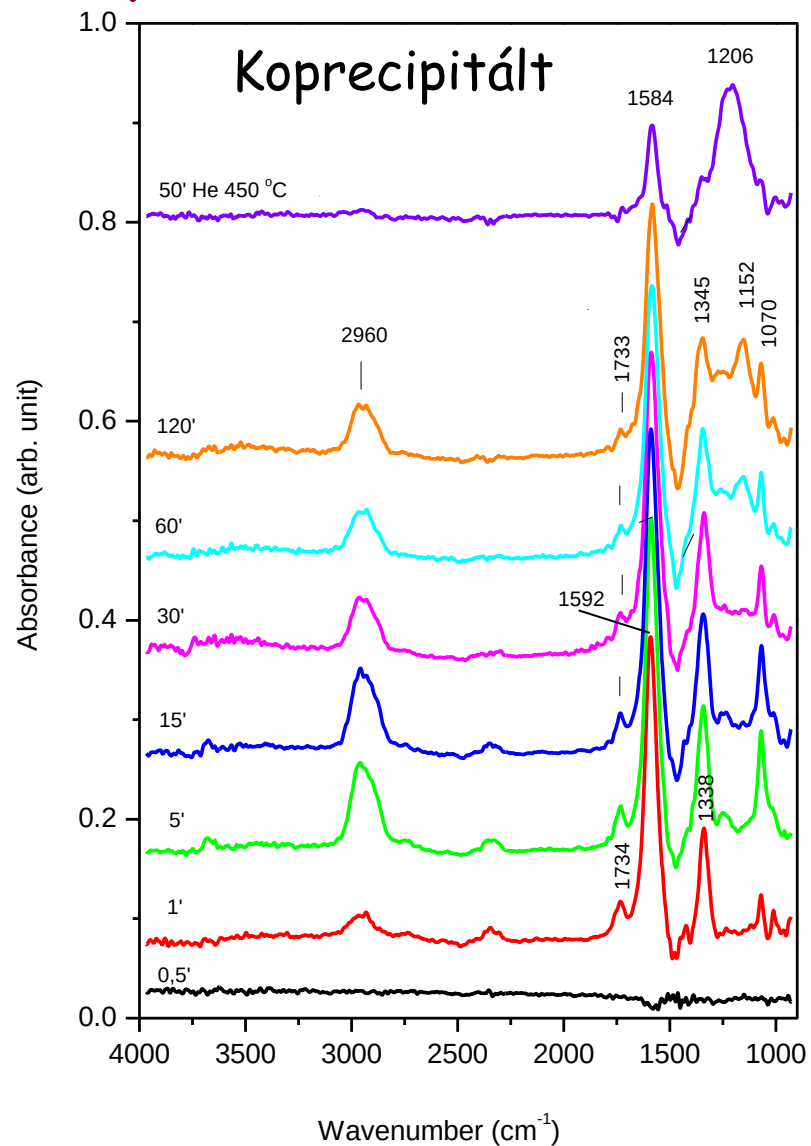
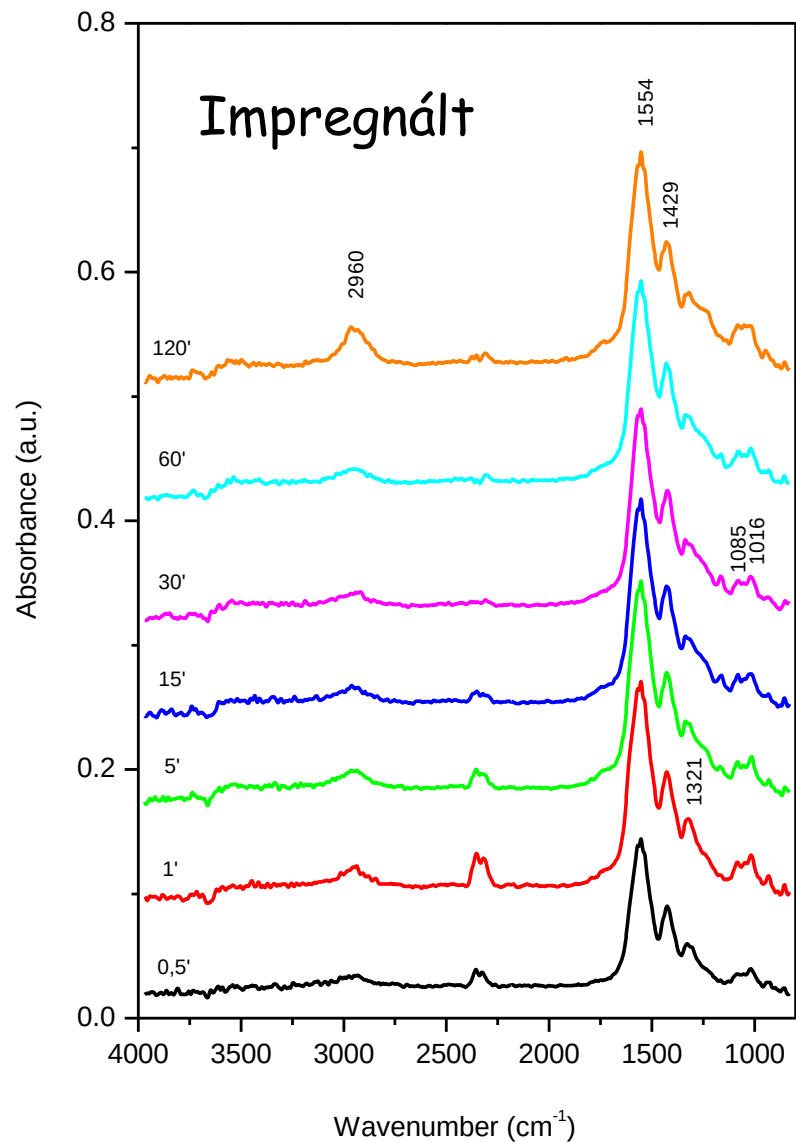
Koprecipitált minta



Impregnált minta



Cu/CeO₂-on lejátszódó etanol + H₂O reakció közben 823 K-en felvett infravörös spektrumok

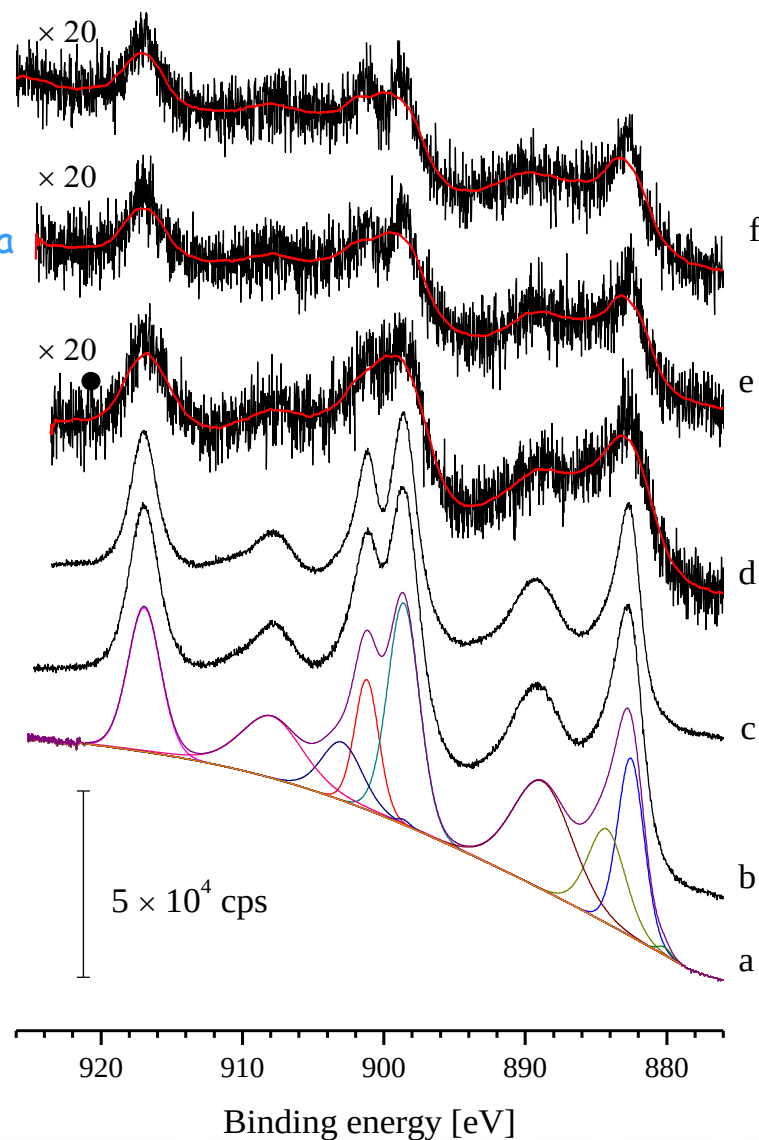
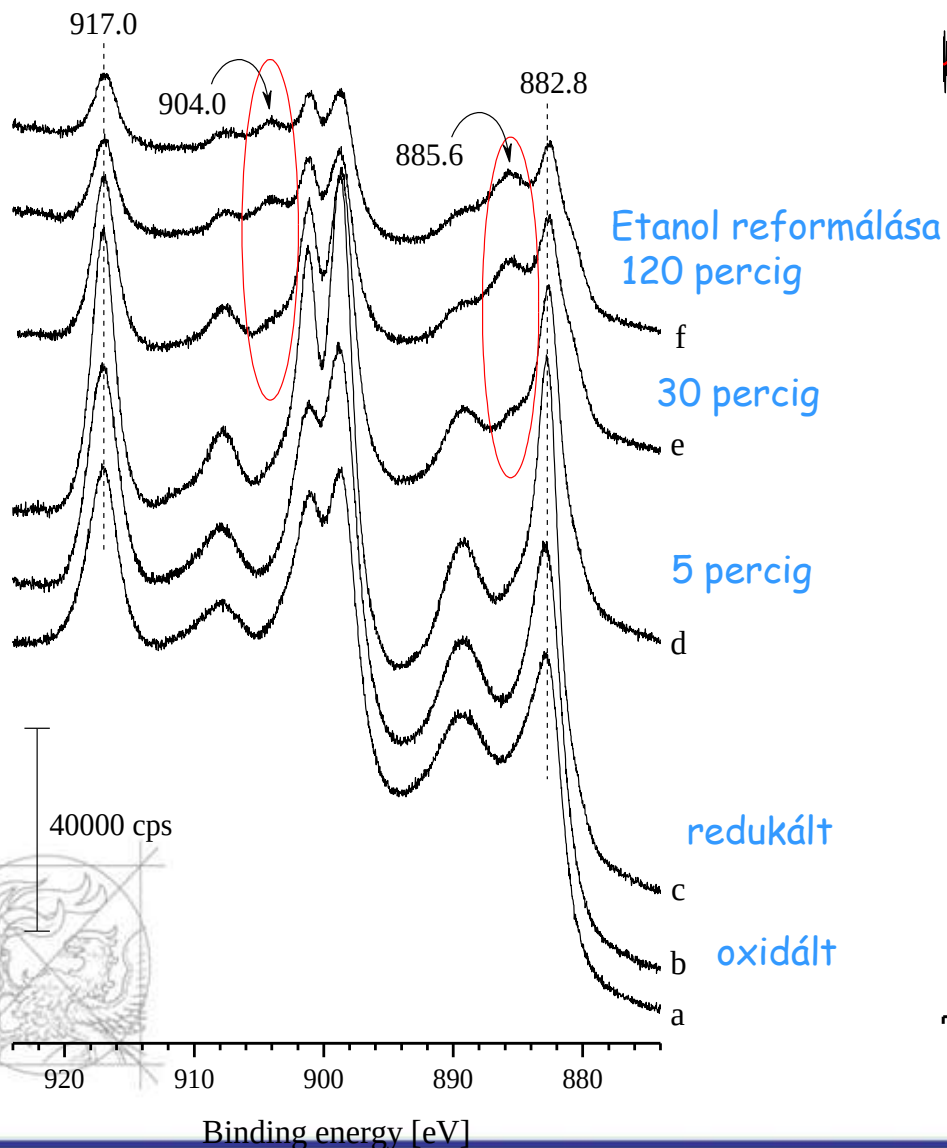


impregnált

Ce 3d

koprecipitált

Ce 3d



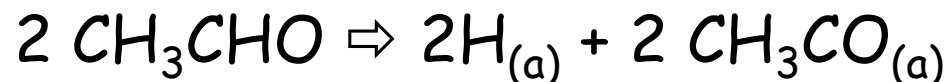
A Ce 3d XP spektruma a különböző Cu/CeO₂-ban az etanol reformálása során

CeO_2 -on ahol felületi acetát képződik, aceton keletkezhet két acetát csoport kapcsolódásán keresztül



V_0 oxigén vakanciát jelent

Aceton keletkezhet az acetil csoportok diszproporcionálódásán keresztül is



Az első folyamat az impregnált, míg a második lehetőség inkább a koprecipitált minták esetében lehet a meghatározó

A biogáz, azaz a $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ gázelegy katalitikus átalakítása

A komoly erőfeszítések történtek a CH_4 és a CO_2 , a két legolcsóbb széntartalmú vegyület katalitikus átalakítására, más értékesebb anyagokká. A legkézenfekvőbb megoldás, ha ezt a két komponenst egymással reagáltatjuk miközben szintézis gáz keletkezik



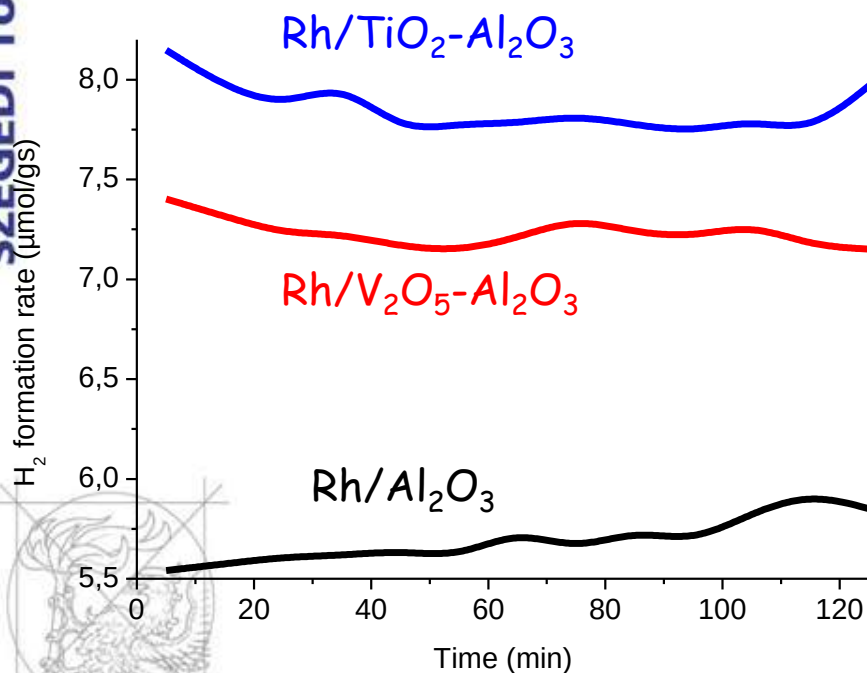
Kimutattuk, hogy a hordozós nemesfémek hatásos katalizátorai a reakciónak¹. Megállapítottuk, hogy a hidrogén, mely a metán disszociációja során keletkezik, elősegíti a széndioxid disszociációját².

Napjainkban ismét jelentősen megnőtt az érdeklődés e reakció iránt, mivel a biogáz két fő komponense a CO_2 és a CH_4

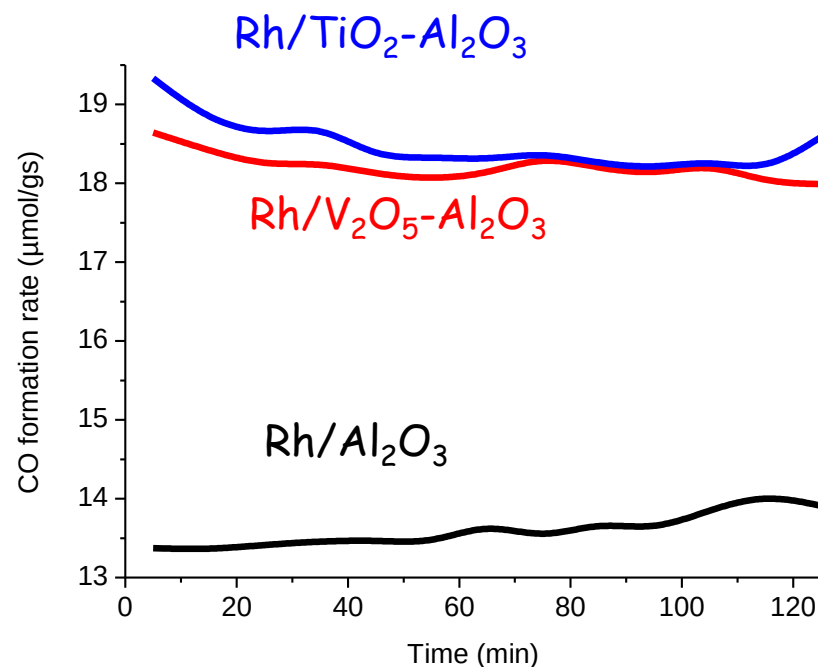


A H_2 és a CO képződés sebessége a $CH_4 + CO_2$ reakcióban különböző Rh katalizátorokon 773 K-en

H_2 képződés



CO képződés



A $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ reakció néhány jellemző adata 773 K-en

	Konverzió		Képződési sebesség				CO/H_2 ratio
	CO_2	CH_4	H_2	CO	H_2	CO	
	%	%	$\mu\text{mol/g}$		$\times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$		
1% Rh/ Al_2O_3	13.5	7.7	5.9	13.9	93.4	220	2.35
1% Rh/ 5% $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$	18.4	10.3	7.2	18.0	130	324	2.5
Rh/5% $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	19.4	11.2	8.0	18.6	105	245	2.32

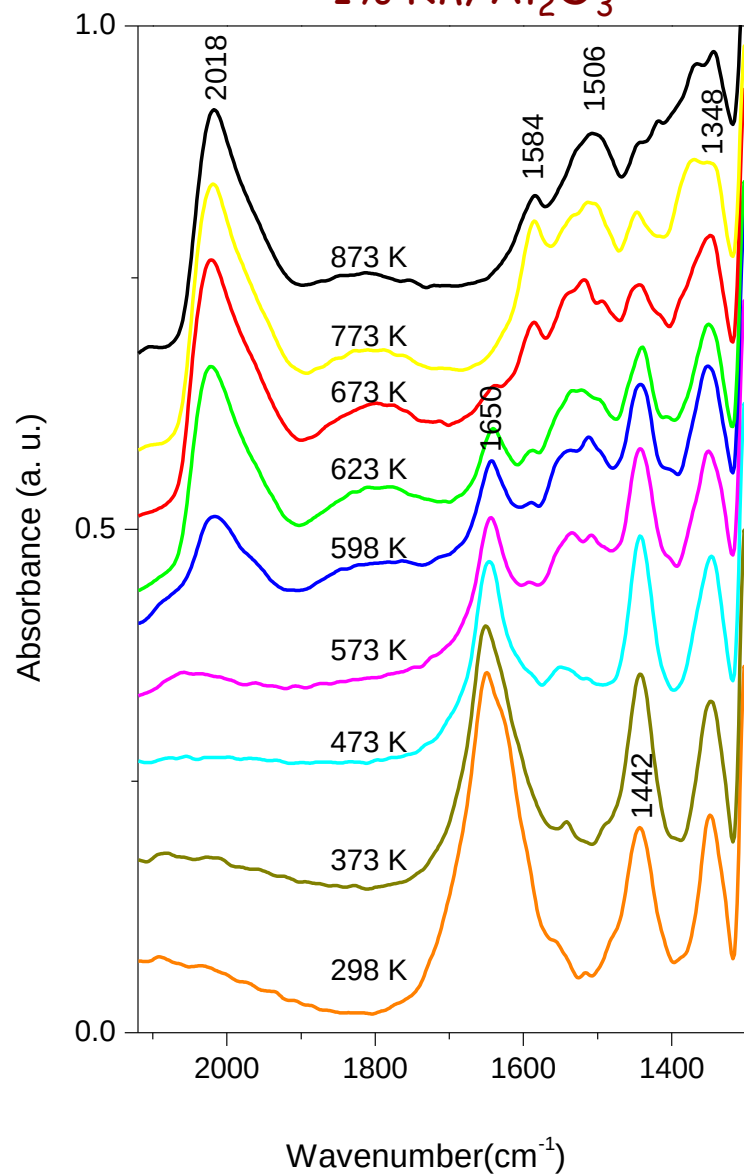
A térsebesség 20000 h^{-1}

- A CO_2 konverzió minden esetben nagyobb, mint CH_4 konverzió
- A CO/H_2 arány nagyobb, mint 2.
- A TiO_2 -dal és a V_2O_5 -dal adalékolt minták aktivitása nagyobb, mint a Rh/ Al_2O_3 -é
- A felületi fématomra vonatkoztatott reakció sebesség a következő sorrendben csökken:

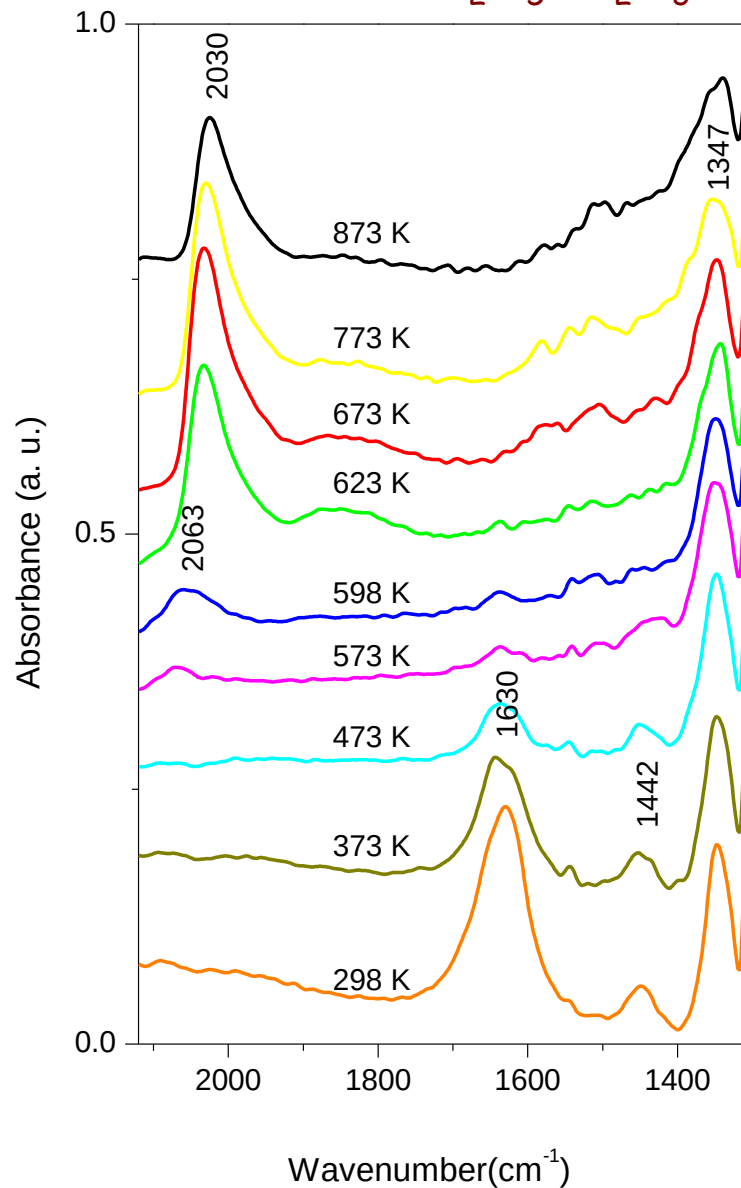


$\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ áramban fűtve a katalizátort; DRIFT spektrumok

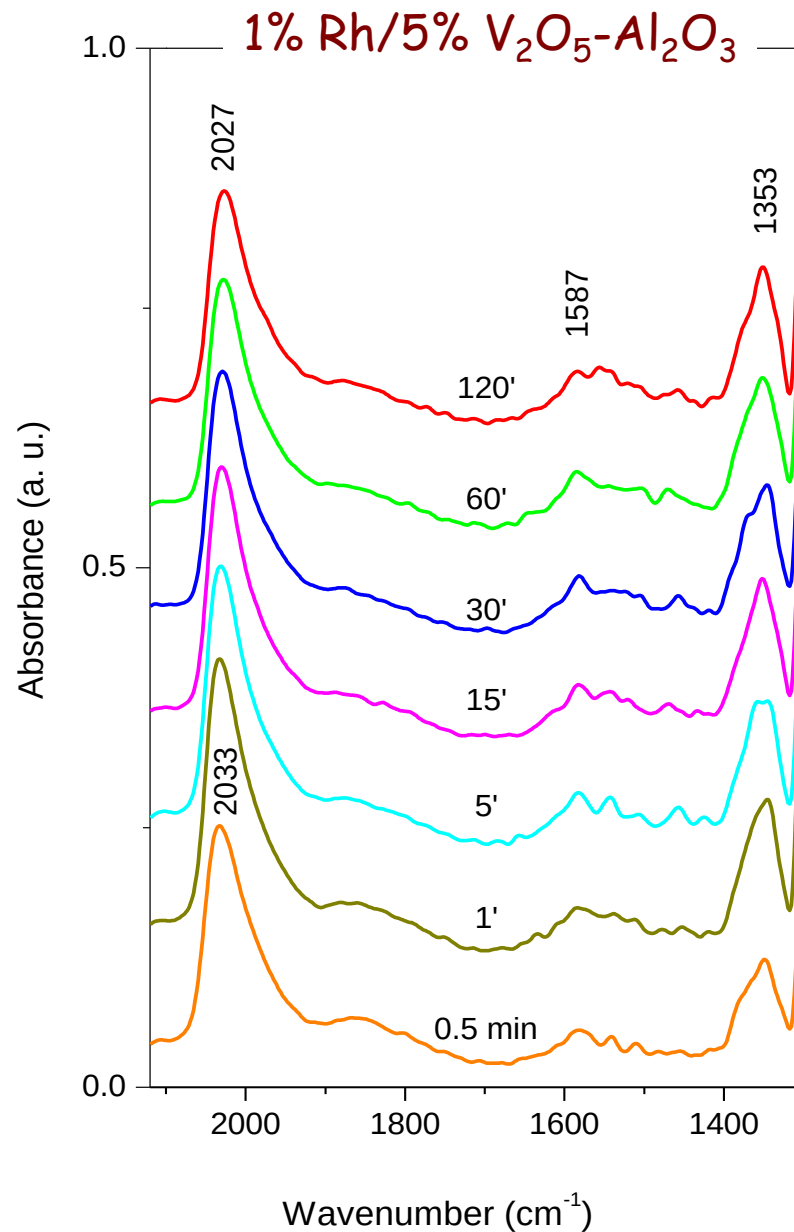
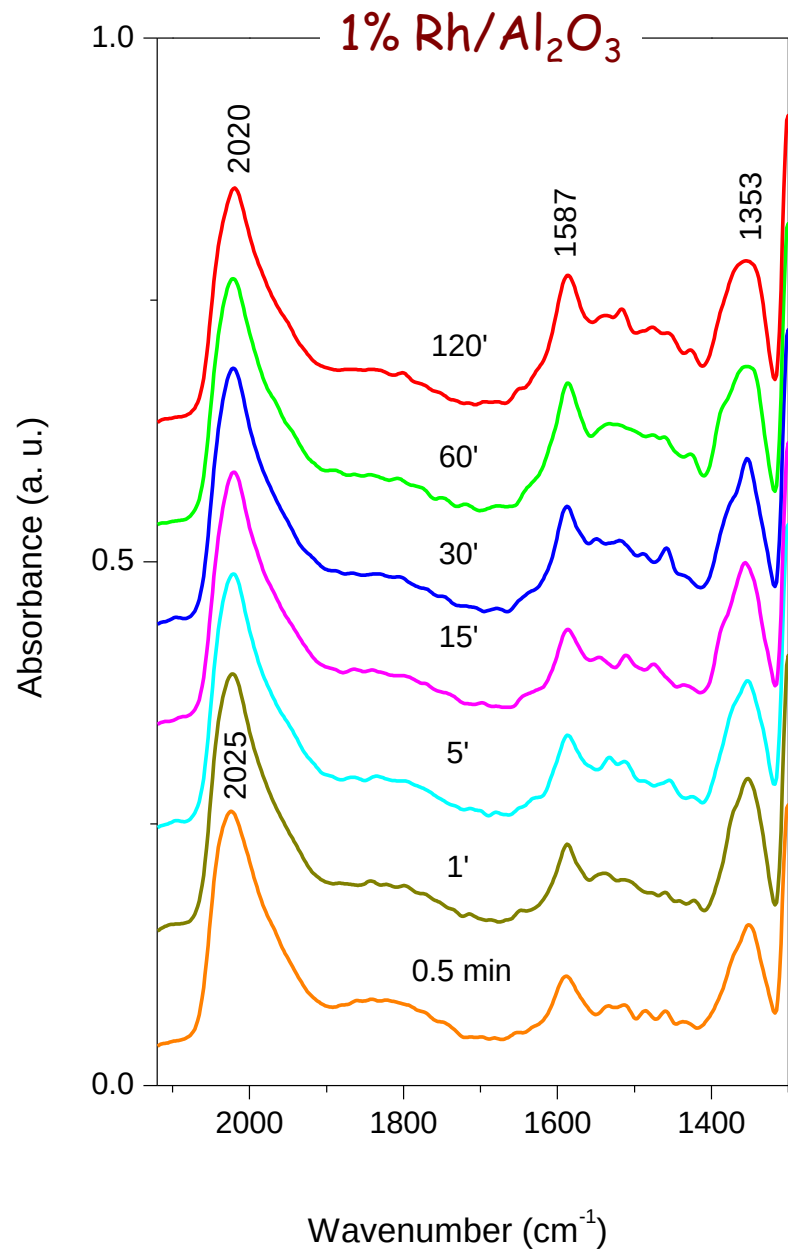
1% Rh/ Al_2O_3

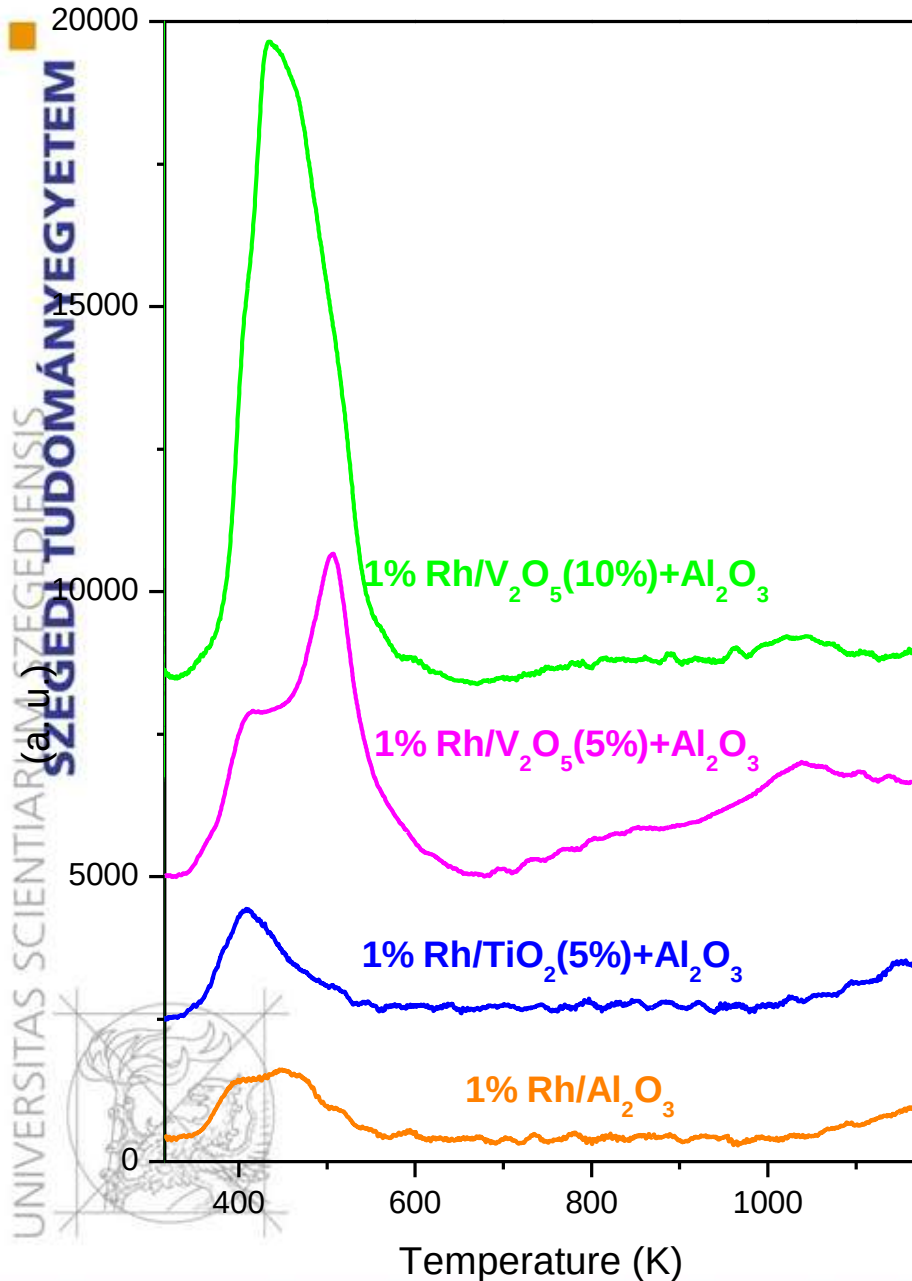


1% Rh/5% V_2O_5 - Al_2O_3



A $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ reakció közben 773 K-en felvett DRIFT spektrumok





Különböző Rh tartalmú minták hőmérséklet programozott redukciója

A minták ugyanabban a hőmérséklet-tartományban redukálódnak

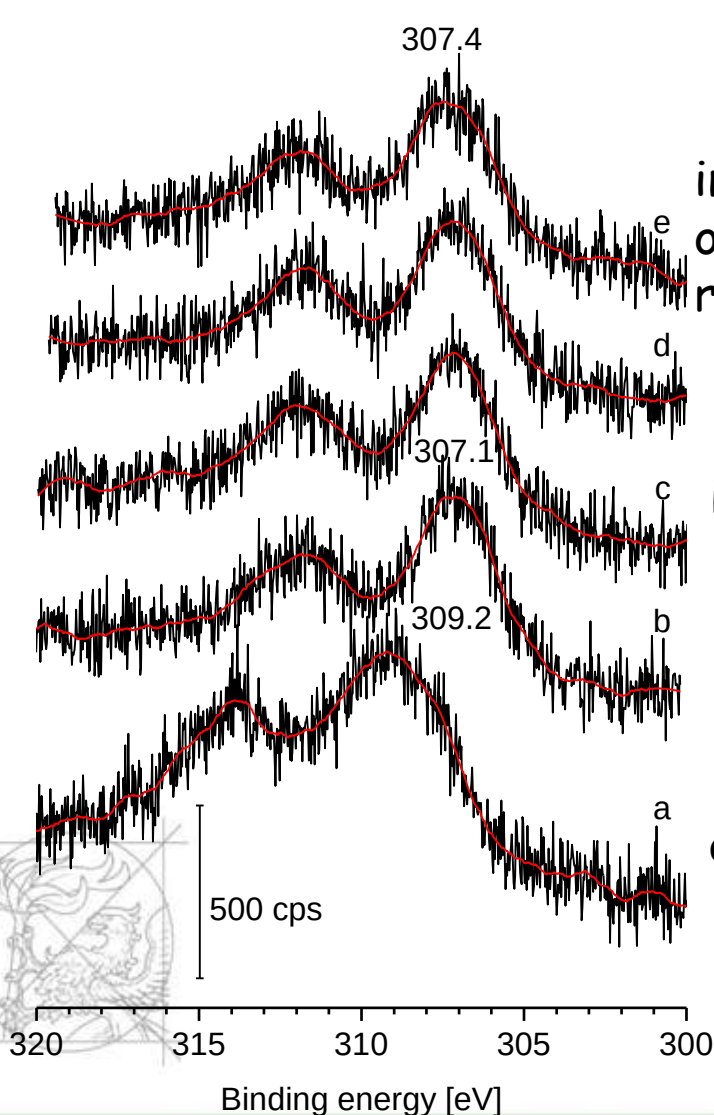
Az elreagált hidrogén mennyisége egyértelműen mutatja, hogy a promotált mintáknál nem csak a Rh hanem az oxid is redukálódott.

A hidrogén fogyasztásból számolva a Ti átlagos oxidációs foka a redukált mintában + 3.9 míg a V-é mindkét esetben +5 helyett +4.

A Rh/TiO₂-Al₂O₃ XP spektruma

Rh 3d

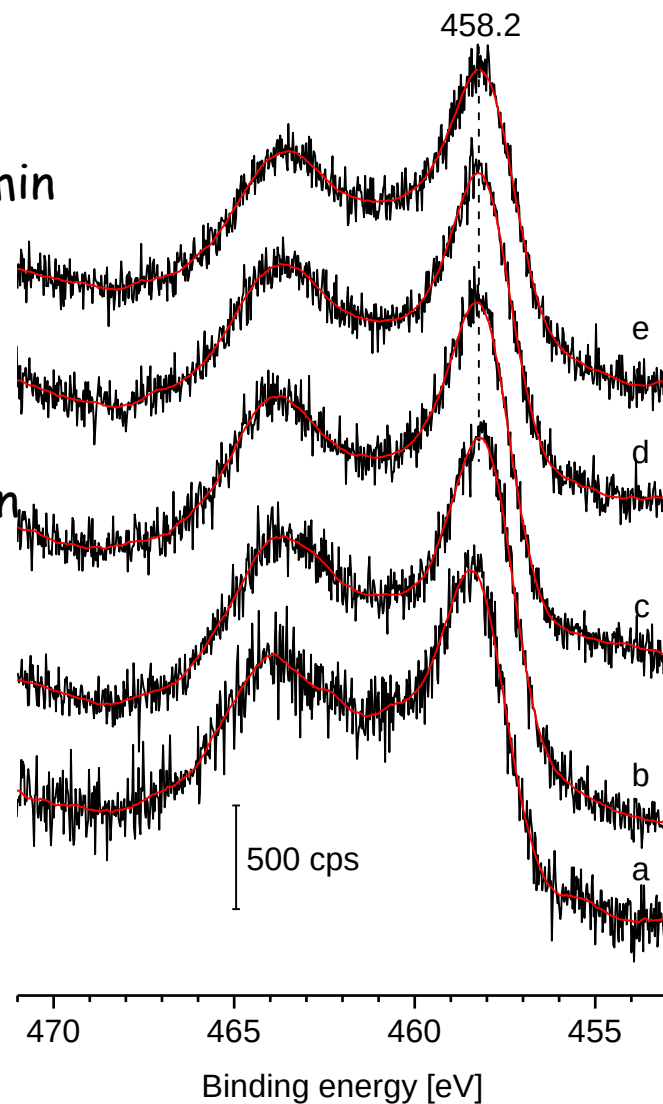
Ti 2p



in the 120th min
of CO₂ + CH₄
reaction

in the 30th
min
in the 5th min

reduced
sample
as received



XP spectra of Rh/V₂O₅-Al₂O₃

O 1s V 2p_{1/2} Rh 3p_{1/2} V 2p_{3/2}

Rh 3d

in the 120th min
of CO₂ + CH₄
reaction

500 cps

in the 30th
min

in the 5th min

reduced
sample
as received

307.1

309.8

2000 cps

530 528 526 524 522 520 518 516 514 512

Binding energy [eV]

320 315 310 305 300

Binding energy [eV]

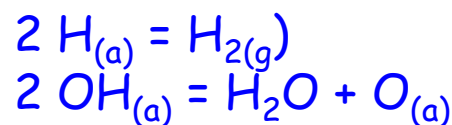
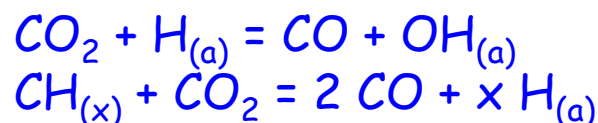
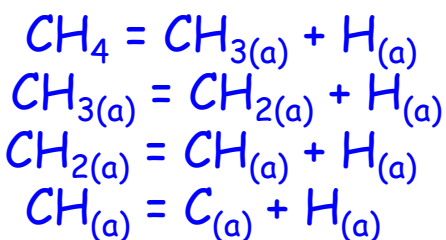
Az XPS mérésekkel kimutattuk

- a Rh fémmé redukálódott az előkezelés alatt és oxidációs állapota a reakció alatt nem változott
- a TiO_2 kismértékben redukálódott a Ti 2p elektronok kötésienergiája néhány tized eV-tal kisebb energiák felé tolódott el,
- Jelentő eltolódást észleltünk a V 2p elektronok kötésienergiáiban a V_2O_5 -dal promotált minták esetében. A redukció után a V oxidációs száma +4 körül volt,
- Ezek az eredmények teljes összhangban vannak a TPR mérésekkel.



A korábbiakban feltételeztük¹, hogy

- a hidrogén és feltehetőleg a CH_x fragmentek promotálják a CO_2 disszociációját, és
- az adszorbeált oxigén elősegíti a CH_4 disszociációját



A TiO_2 -dal és a V_2O_5 -dal adalékolt minták esetében egy elektromos kölcsönhatás is lejátszódhat az oxidok és afém között.

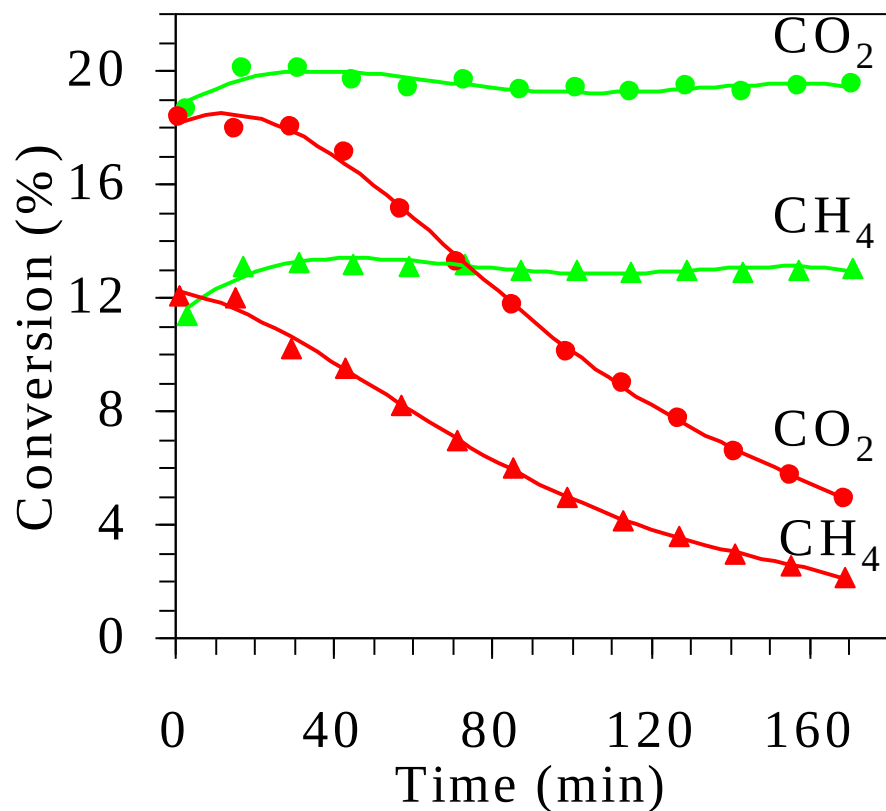
Egy másik lehetséges út a CO_2 redukciójára, mely magyarázhatja a V_2O_5 és a TiO_2 promotáló hatását az, hogy az előkezelés során az oxidok részlegesen redukálódnak oxigén vakanciák keletkeznek, melyek képesek redukálni a CO_2 miközben oxidálódnak. A hidrogén és a CH_x fragmentek pedig ismételten redukálják az oxid promotorokat².

¹ Erdohelyi et.al J.Catal. 141 (1993) 287 and Appl. Catal. A General 108 (1994)

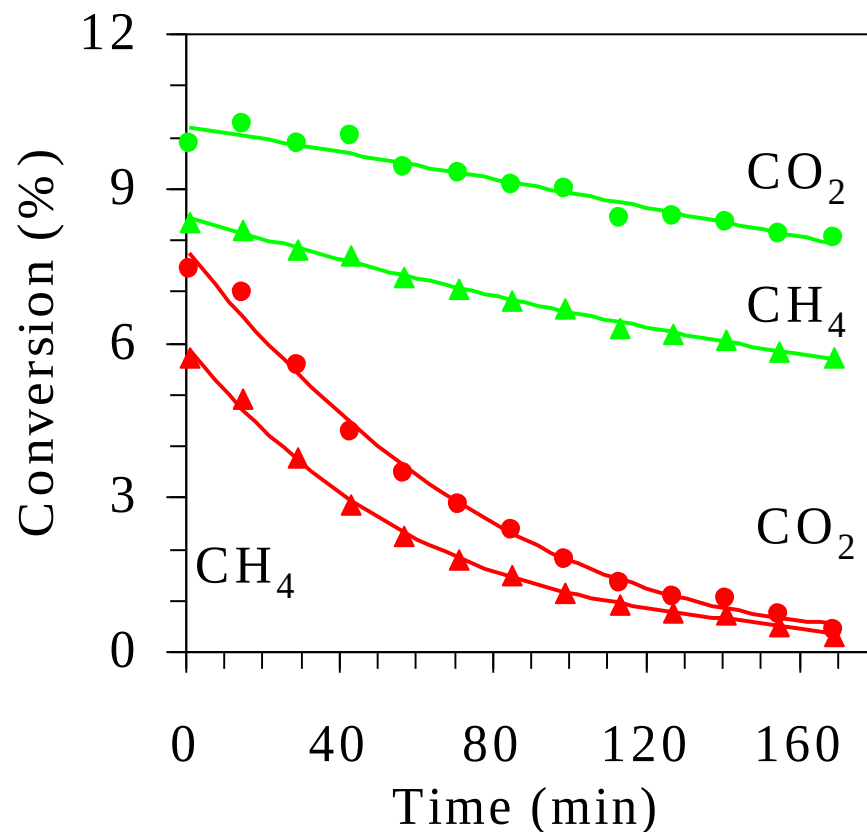
A CO_2 és a CH_4 konverziója Rh/ TiO_2 és Rh/ SiO_2 katalizátorokon 773 K-en 22 ppm H_2S jelenlétében

A zöld görbe a H_2S mentes reakció eredménye

1 % Rh/ TiO_2



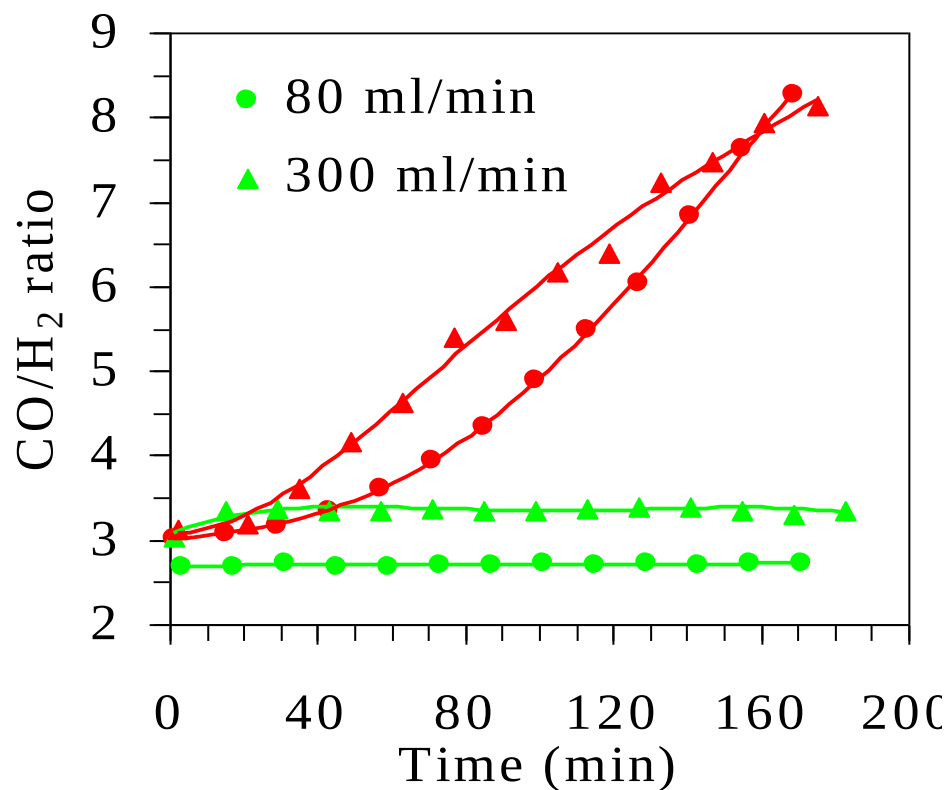
1 % Rh/ SiO_2



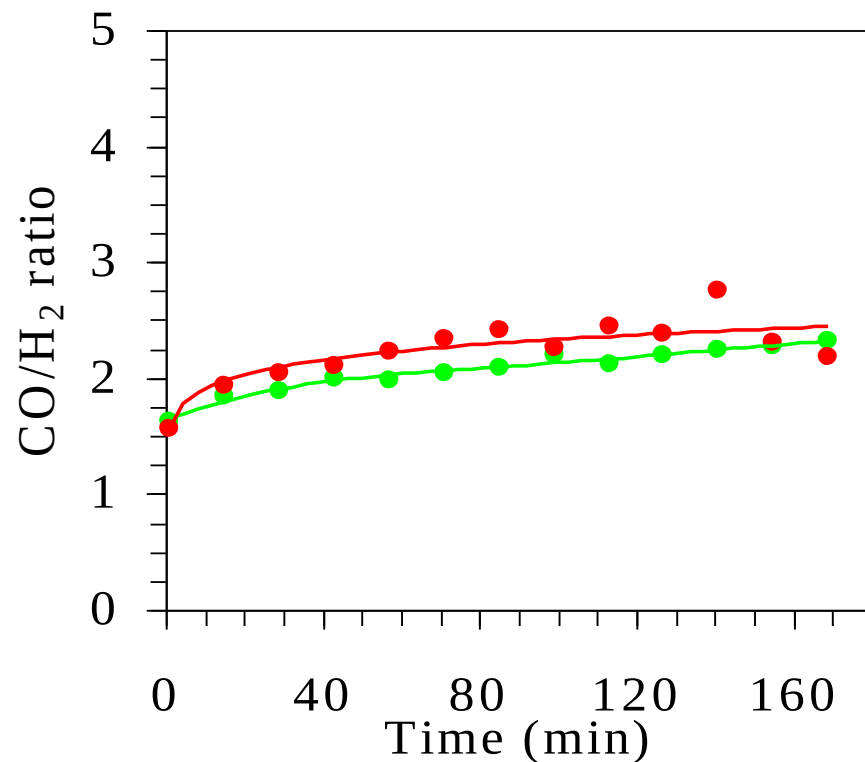
A CO/H_2 arány változása a $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ reakciójában Rh/TiO_2 és Rh/SiO_2 katalizátorokon 773 K-en 22 ppm H_2S jelenlétében

A zöld görbe a H_2S mentes reakció eredménye

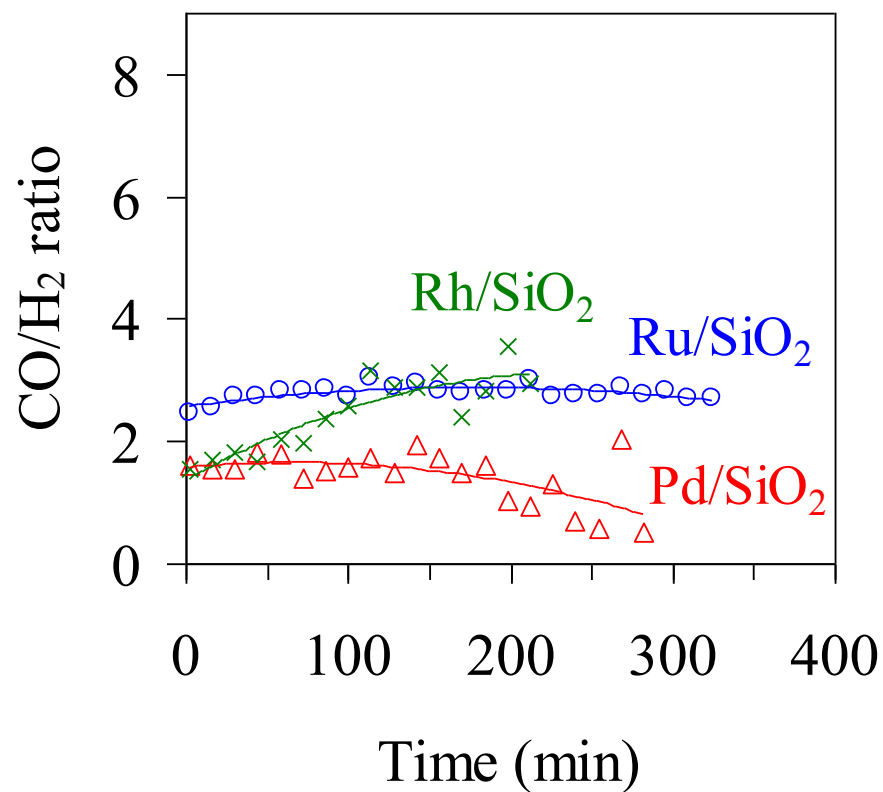
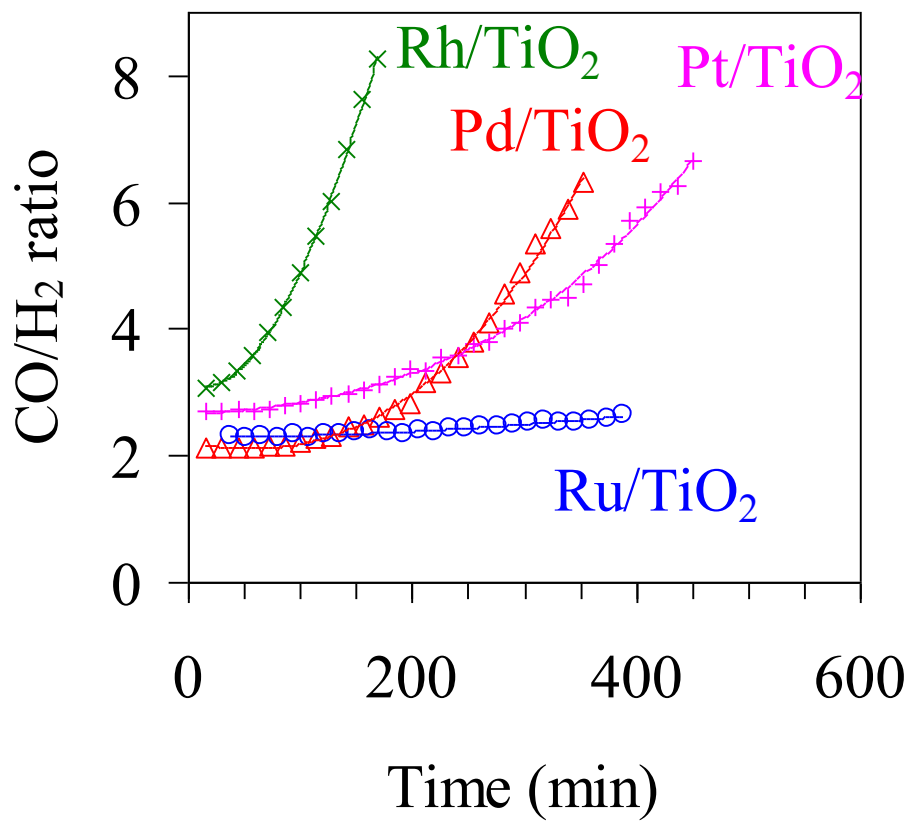
1 % Rh/TiO_2



1 % Rh/SiO_2



A CO/H_2 arány változása a $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ reakciójában TiO_2 és SiO_2 hordozós katalizátorokon 773 K-en 22 ppm H_2S jelenlétében



Hogy lehet ezeket az eredményeket magyarázni?

Az a megfigyelés, hogy a CO_2 konverziója 773K-en nagyobb mint a CH_4 -é és hogy a CO/H_2 arány minden esetben nagyobb mint 1, azt mutatja, hogy a



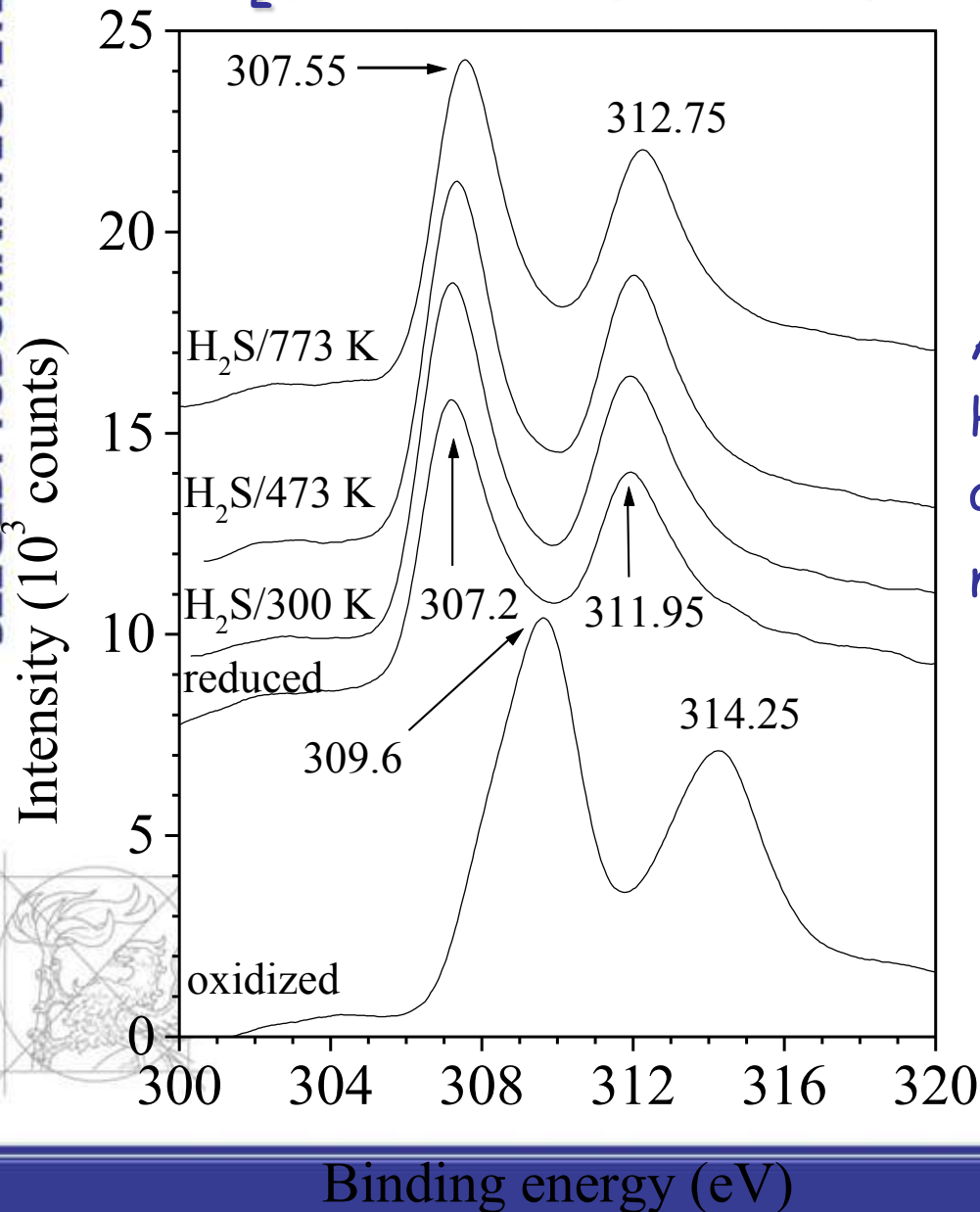
reakciót másodlagos reakciók követik.

Ezt a folyamatot leírhatjuk, mint a metán reformálásának és a fordított víz-gáz reakciónak az összege.



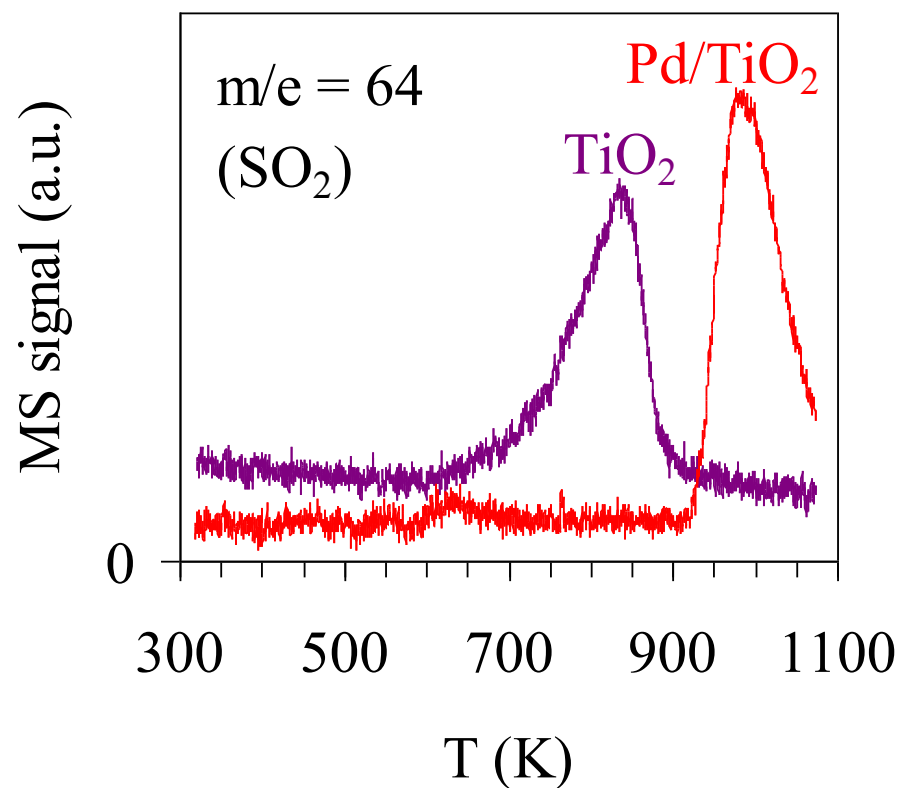
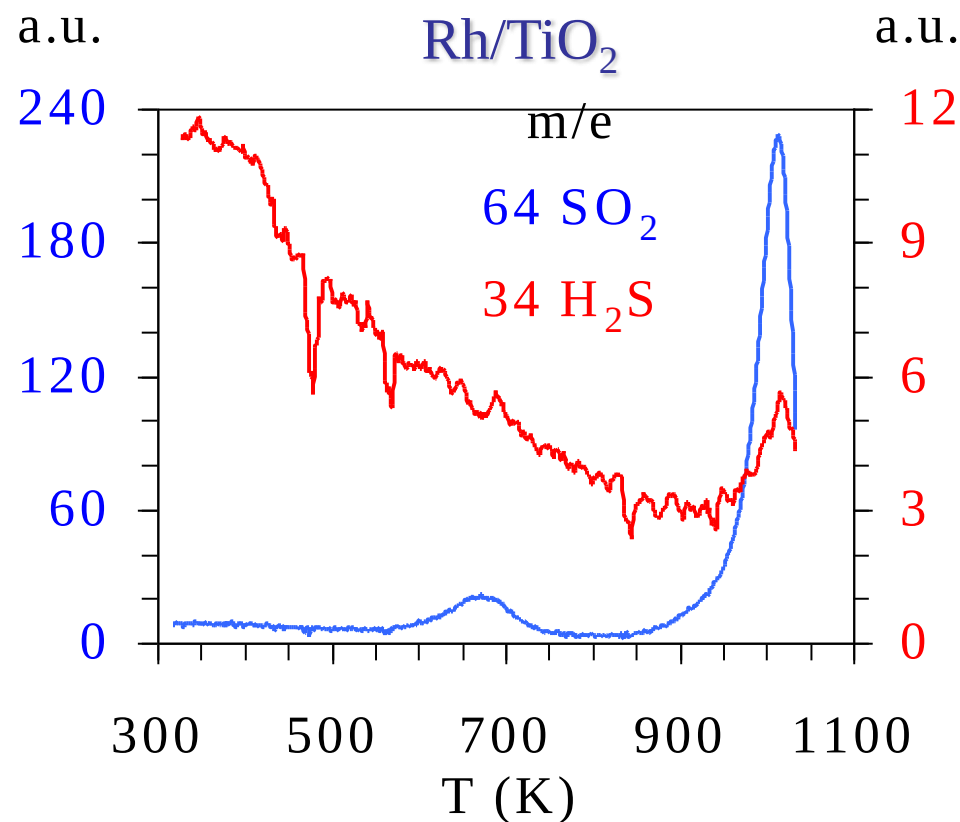
H_2S jelenlétében TiO_2 hordozós katalizátorokon a CO/H_2 arány nő miközben a reakció sebessége csökken. Ez azt mutatja, hogy a H_2S nem azonos mértékben mérgezi a másodlagos folyamatokat.

A H_2S hatása az 1% Rh/ TiO_2 -ra: XP spektrum



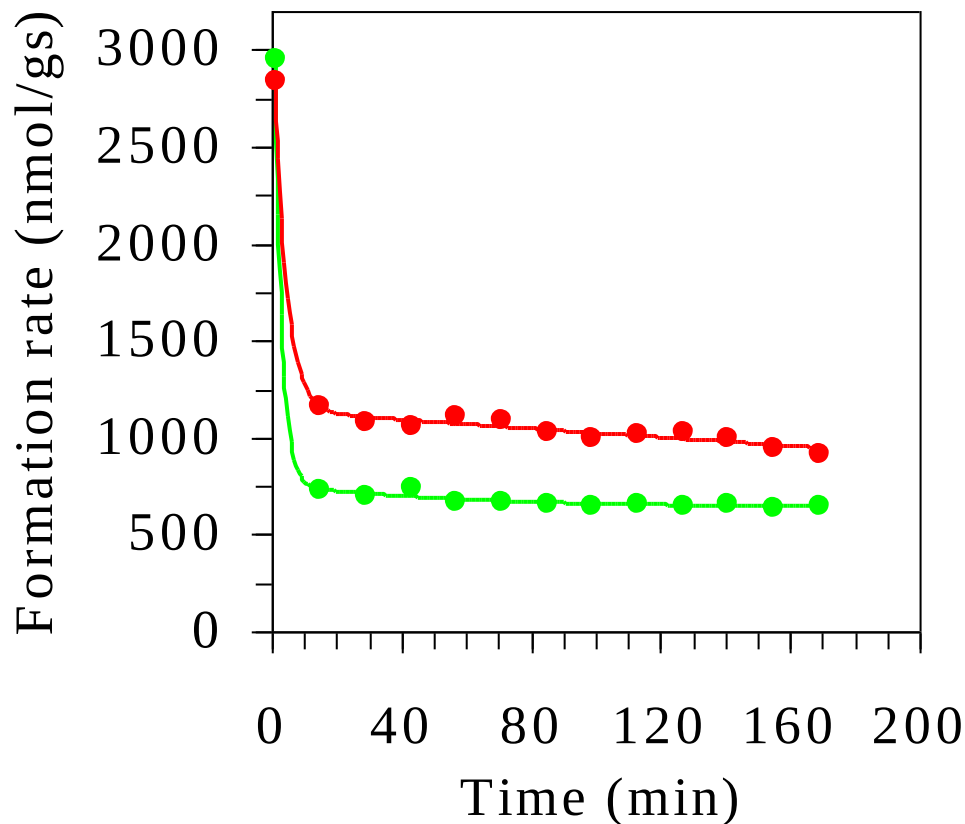
A Rh részlegesen oxidálódik a H_2S adszorpció során, mértéke az adszorpció hőmérsékletének növekedésével nőtt

A 373 K-en adszorbeált H_2S hőmérséklet programozott deszorpciója

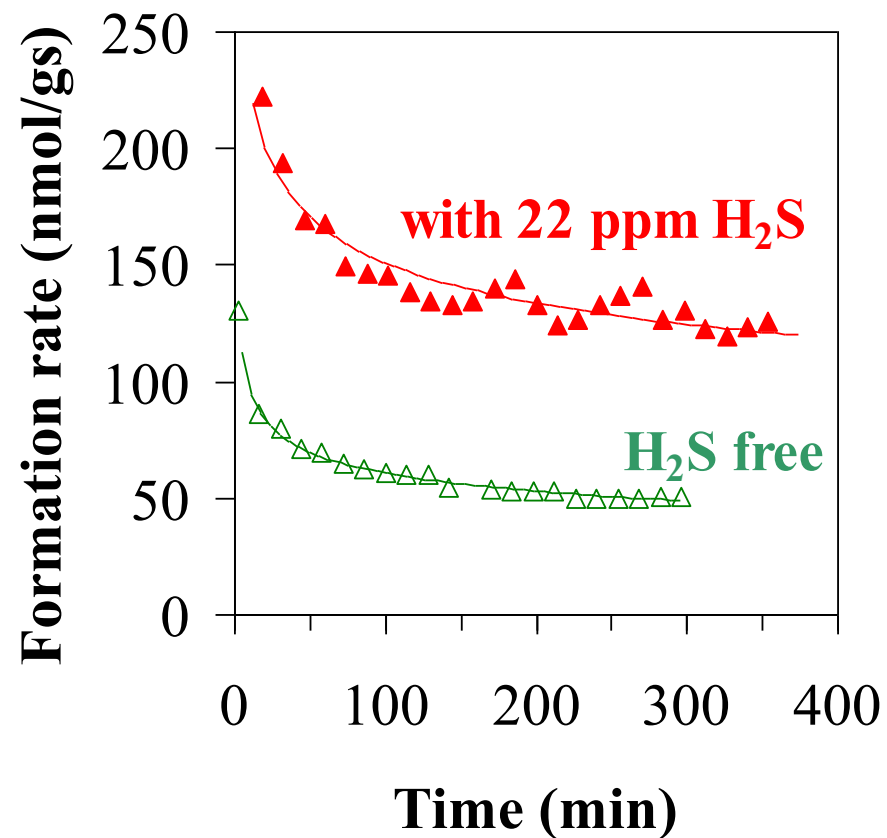


A CH_4 képződés sebessége a $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ reakcióban 473 K-en; 22 ppm H_2S hatása

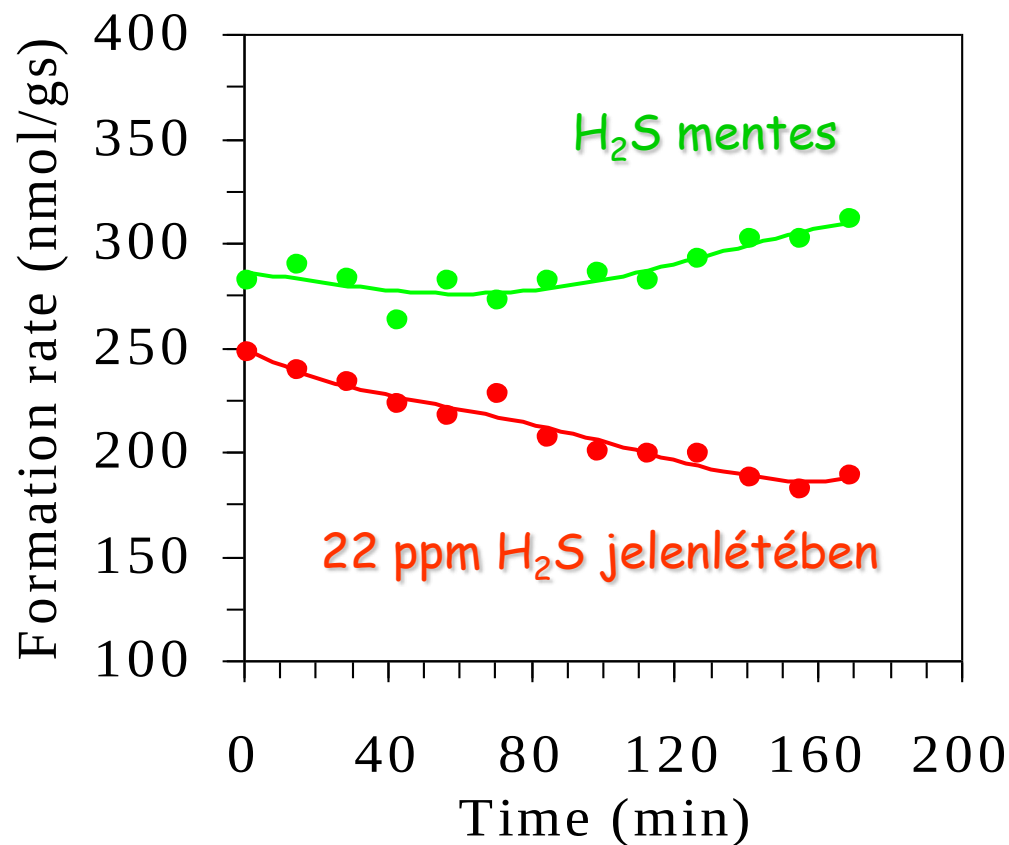
1% Rh/TiO₂



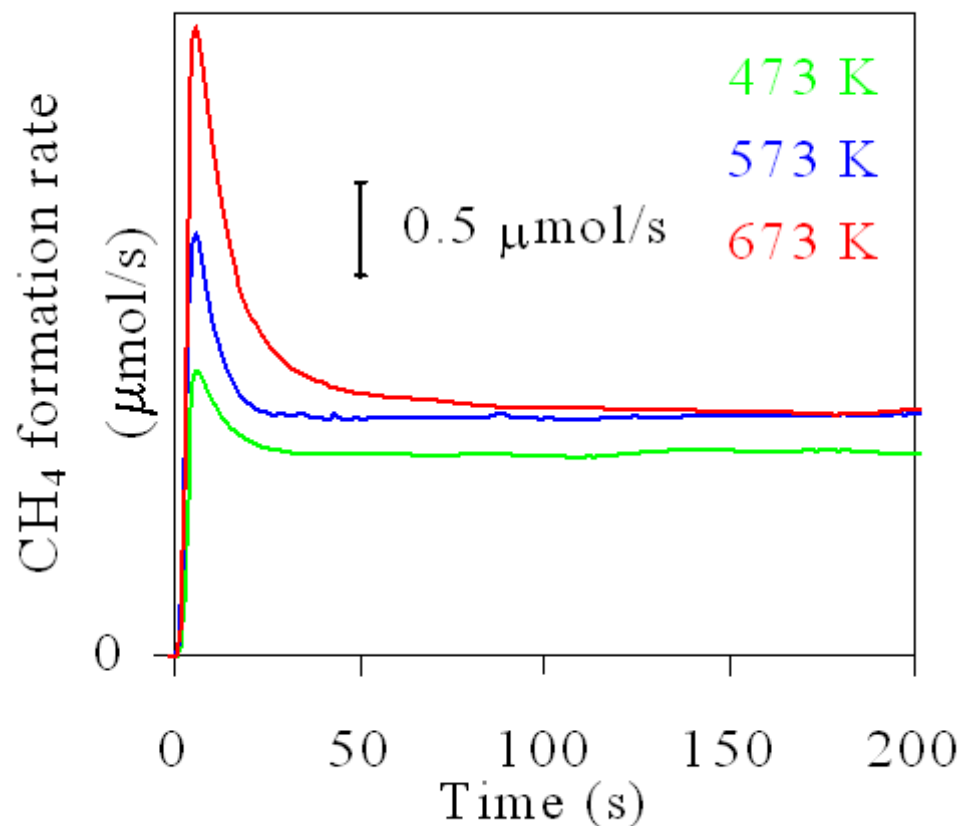
1% Pd/TiO₂



A CH_4 képződés sebessége a $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ reakcióban 1% Rh/SiO_2 -on 548 K-en; 22 ppm H_2S hatása



A CH_4 képződés sebessége a $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ reakcióban 513 K-en különböző hőmérsékleten redukált 1 % Rh/ TiO_2 -on



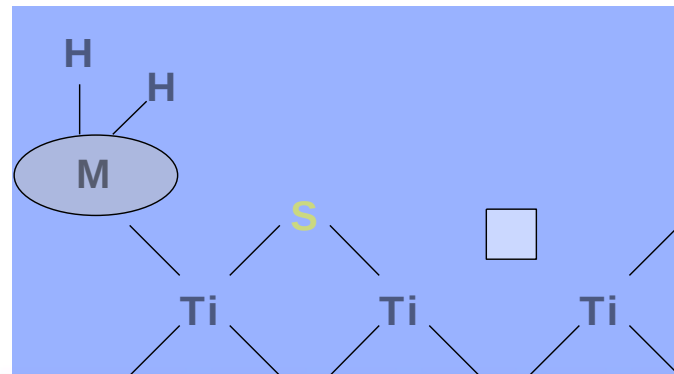
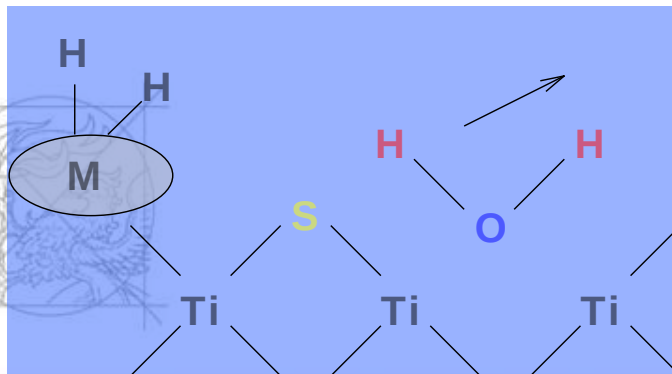
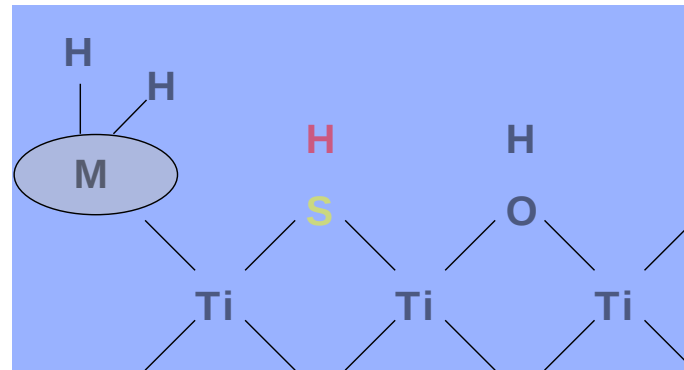
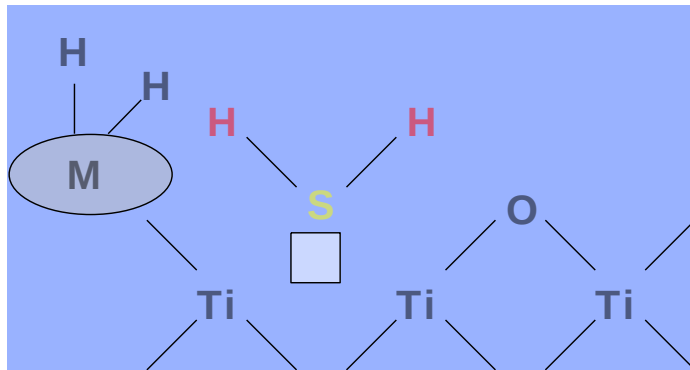
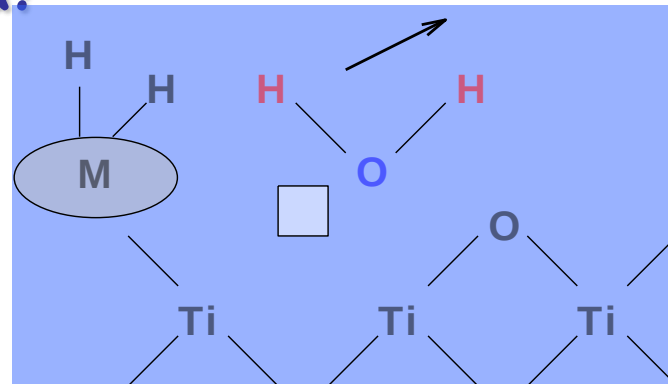
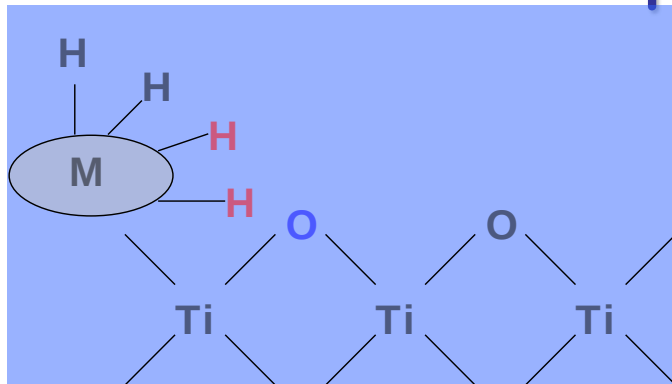
Amennyiben a redukált katalizátort a reakció előtt vízzel vagy CO_2 -dal kezeltük ezt a hatást nem észleltük

A $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ reakció vizsgálata során a legfontosabb megfigyelések

- A CO_2 kezdeti konverziója, illetve a CH_4 képződés kezdeti sebessége csökkent a redukció hőmérsékletének csökkenésével TiO_2 hordozós nemesfém katalizátorokon
- A metánképződés sebessége nagyobb kis mennyiségű H_2S jelenlétében TiO_2 hordozós katalizátorokon, mint távollétében
- SiO_2 hordozós katalizátorok esetében ezeket a változásokat nem észleltük, H_2S jelenlétében a reakció sebessége csökkent.

Ezek az eredmények azt mutatják, hogy a TiO_2 hordozós mintákon a reakció más úton is mehet mint a SiO_2 hordozós katalizátorokon.

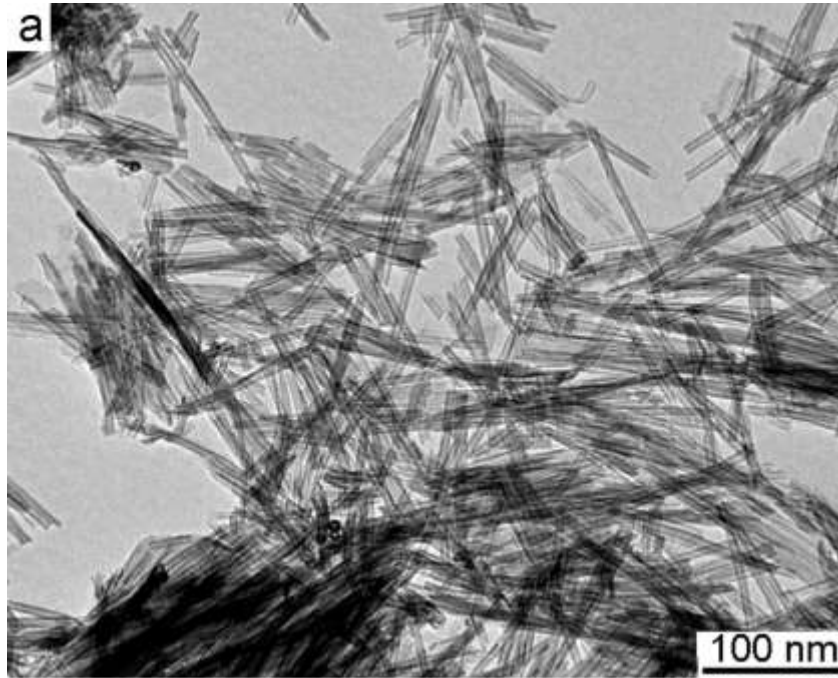
Hogyan értelmezhetjük a H_2S hatását a $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ reakcióra?



M: Rh, Ru, Pd, Pt

TEM

nanotube



outer
diameter:
7 –10 nm

inner channel:
5nm

SEM

nanowire



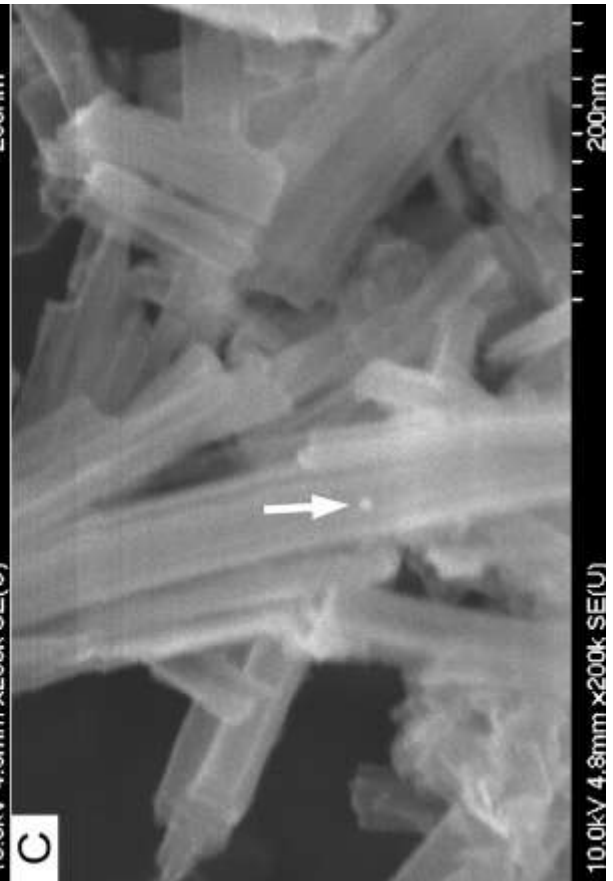
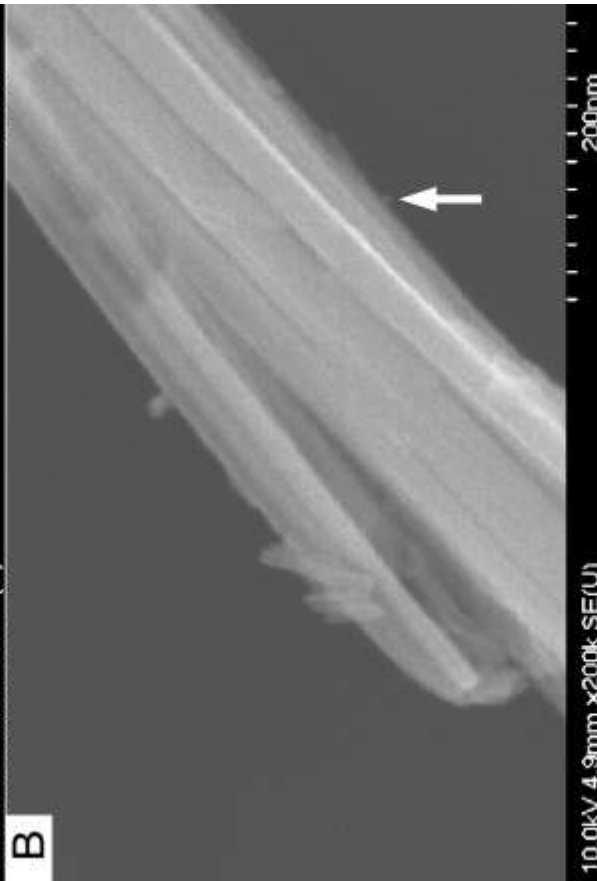
diameter:
45-110 nm

SEM images of titanate nanowires

1 % Au

1 % Rh

0.5 % Au + 0.5% Rh



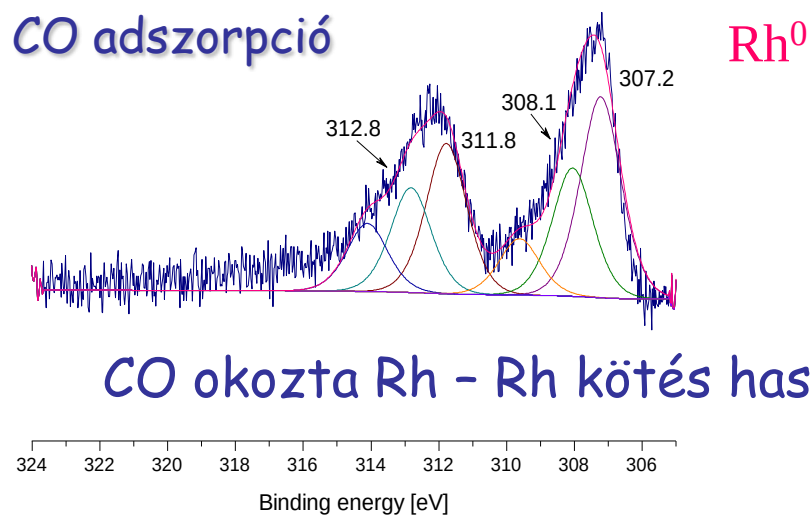
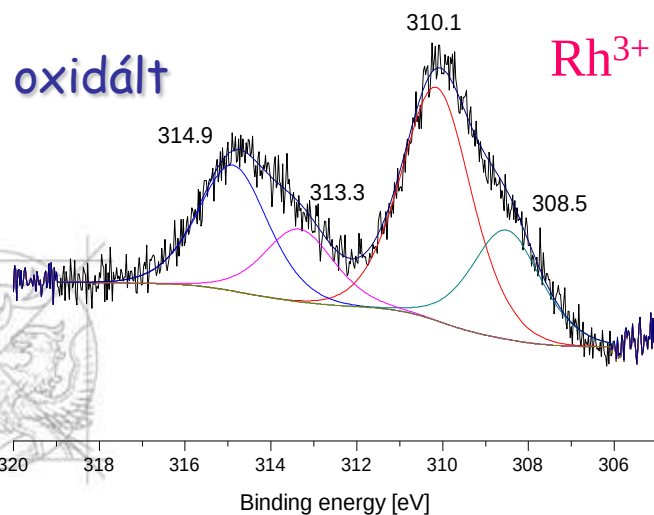
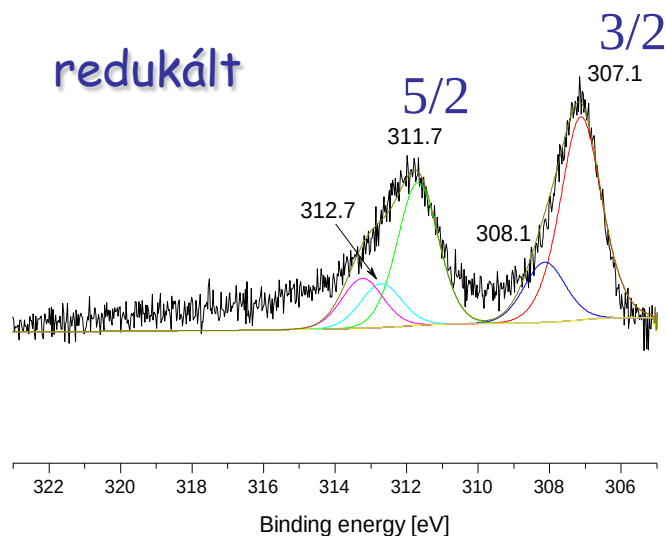
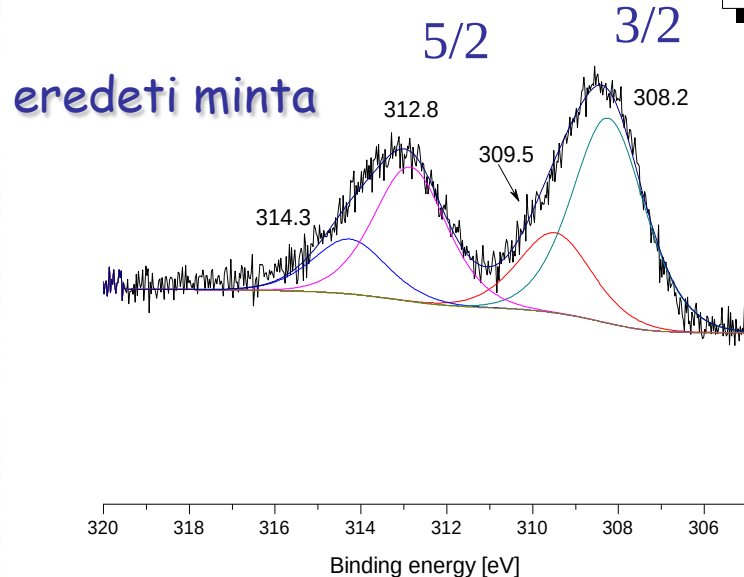
Average diameter: 7.5nm

5.5 nm

12.5 – 13 nm

Rh/NW XP spektruma

Rh 3d

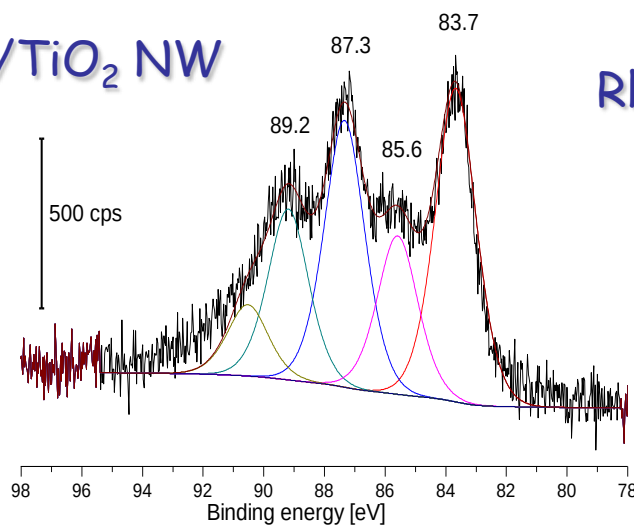


CO okozta Rh - Rh kötés hasadása

Au + Rh/TiO₂ nanodrót

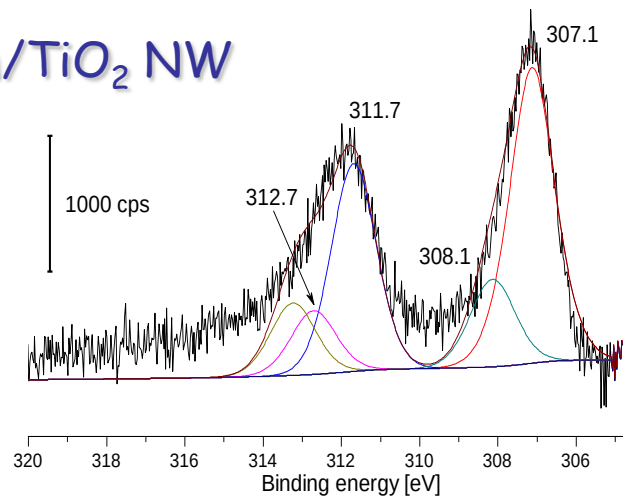
Au 4f

Au/TiO₂ NW

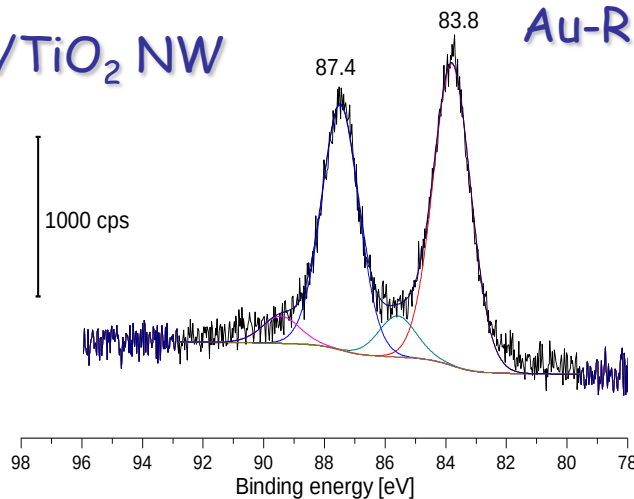


Rh 3d

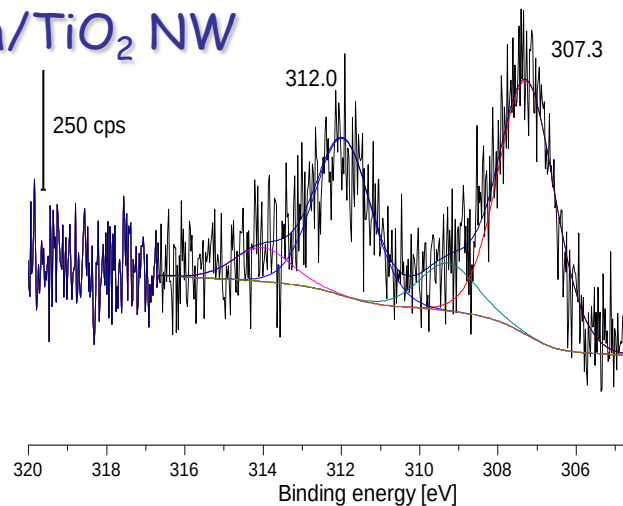
Rh/TiO₂ NW



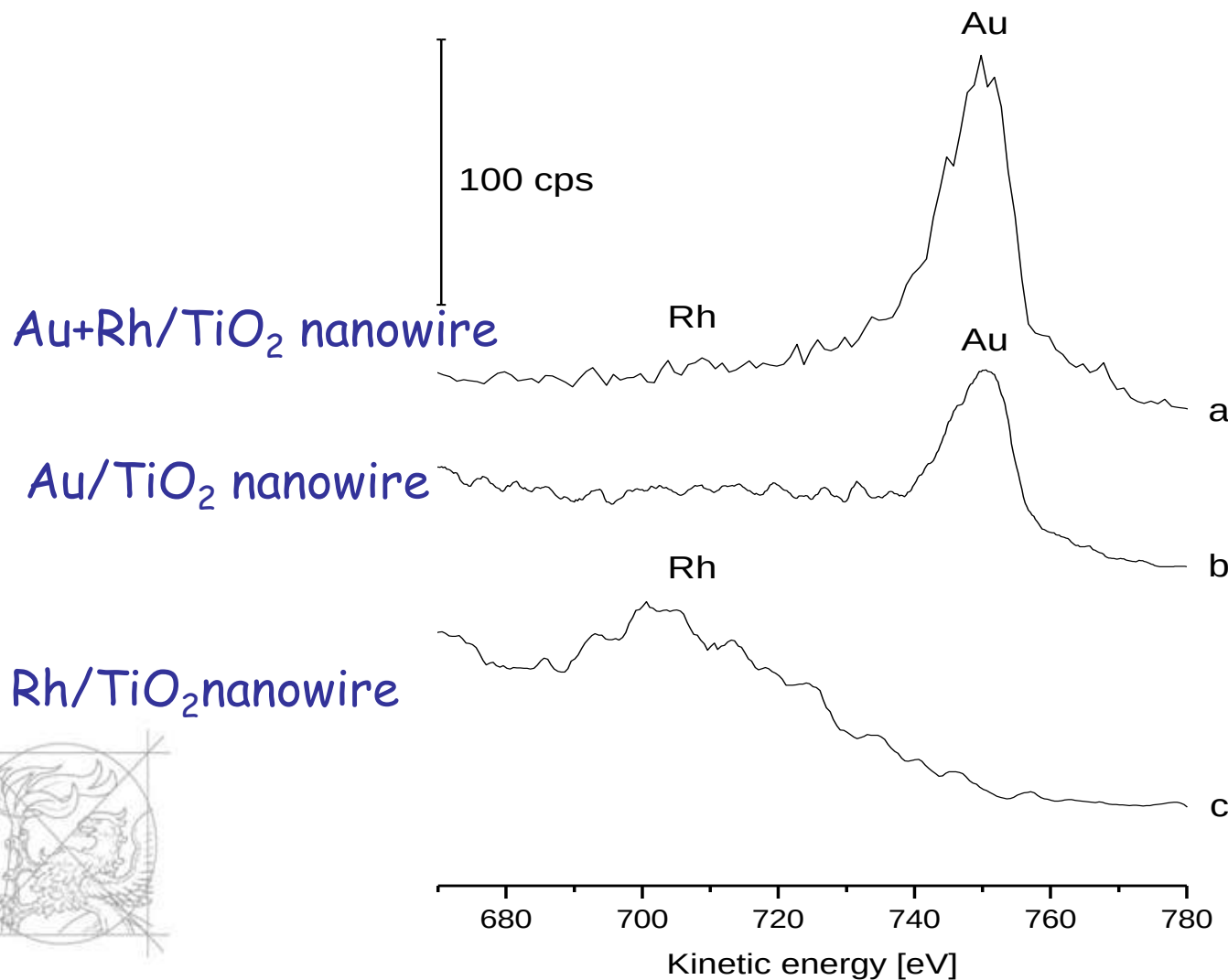
Au-Rh/TiO₂ NW



Au-Rh/TiO₂ NW

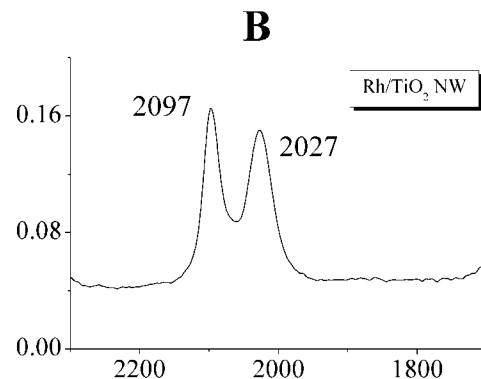
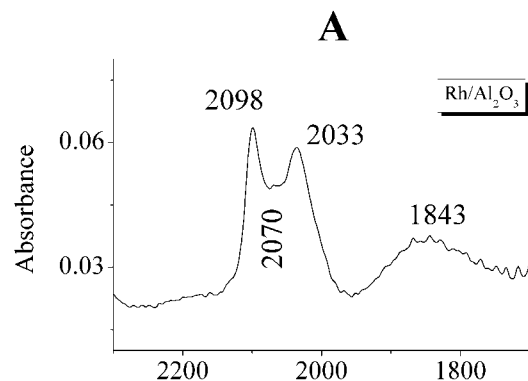


Kis energiájú ionszórásos spektrumok (LEIS)

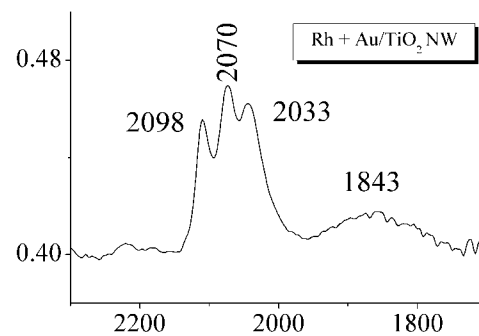
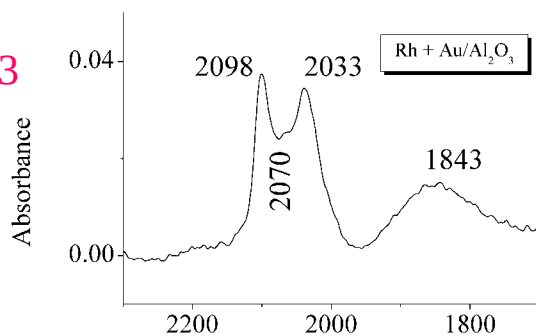


Az Au szinte teljesen befedi a Rh részecskéket

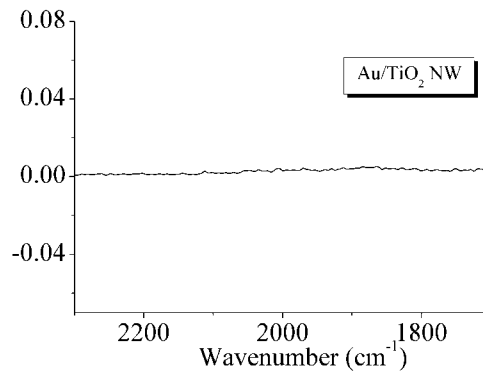
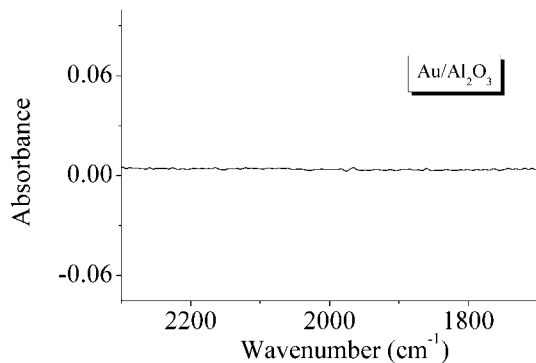
Adszorbeált CO infravörös spektuma



3.



2.



1.

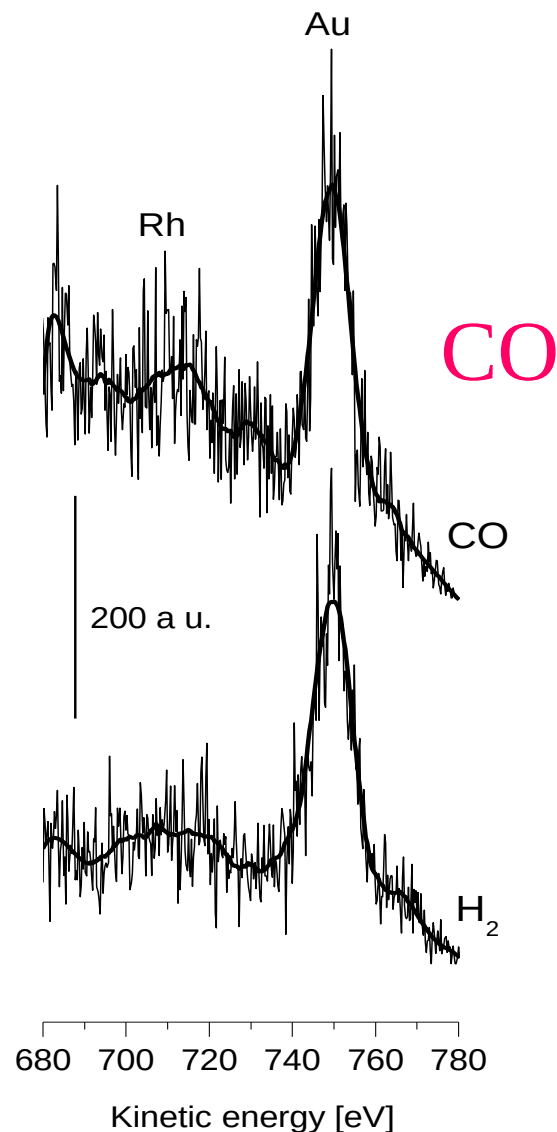
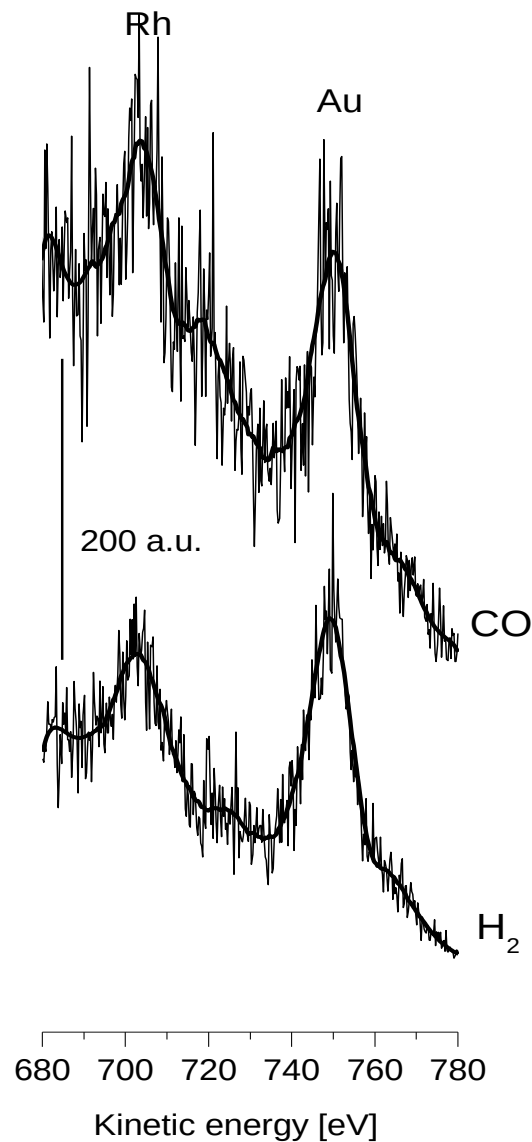
Al_2O_3

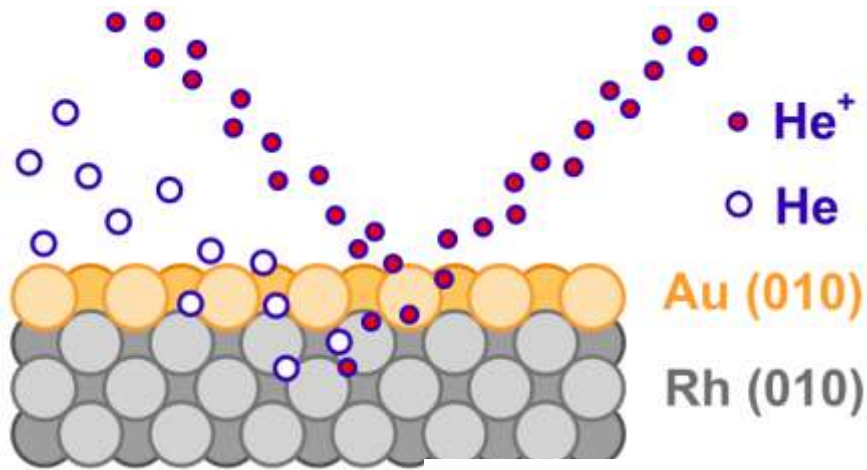
TiO_2
nanowire

0.25% Au-0.75% Rh/TiO₂NT

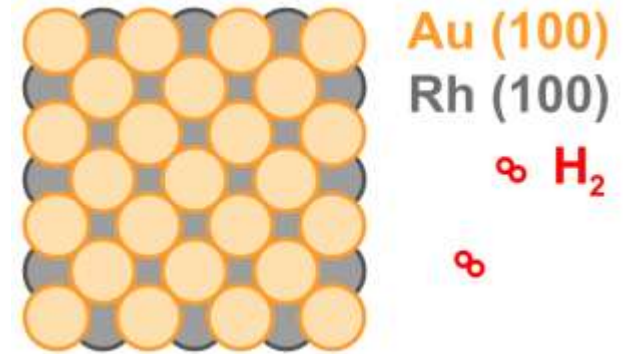
0.5% Au-0.5% Rh/TiO₂NT

CO
LEIS

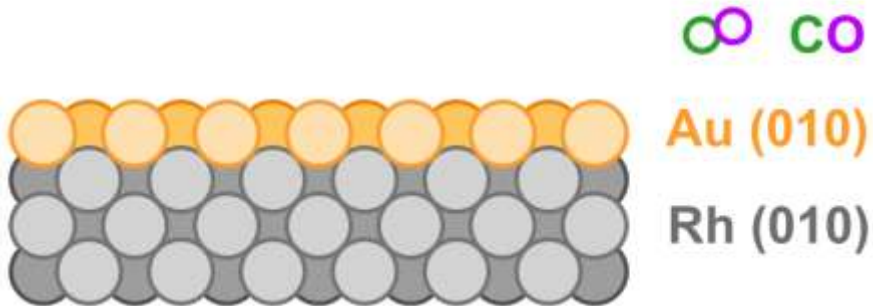
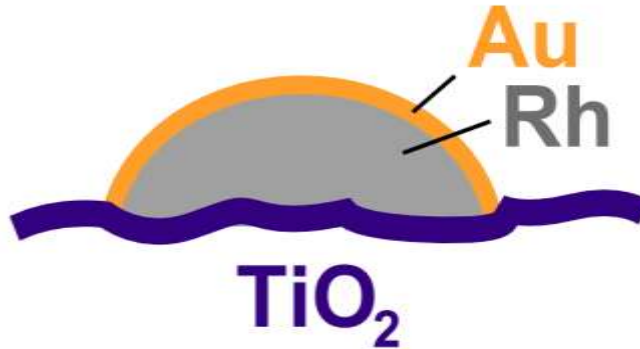




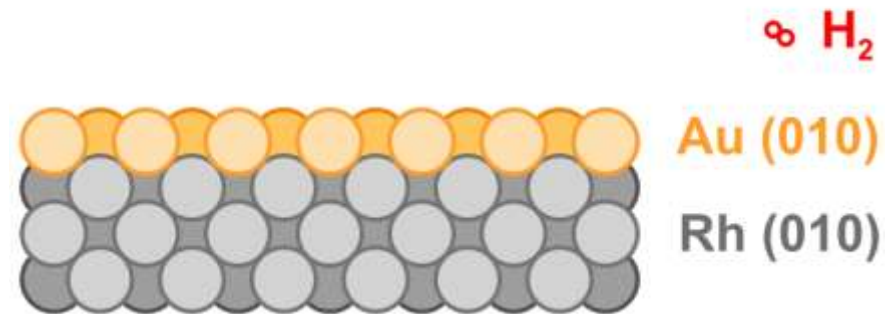
LEIS



H₂ adsorption

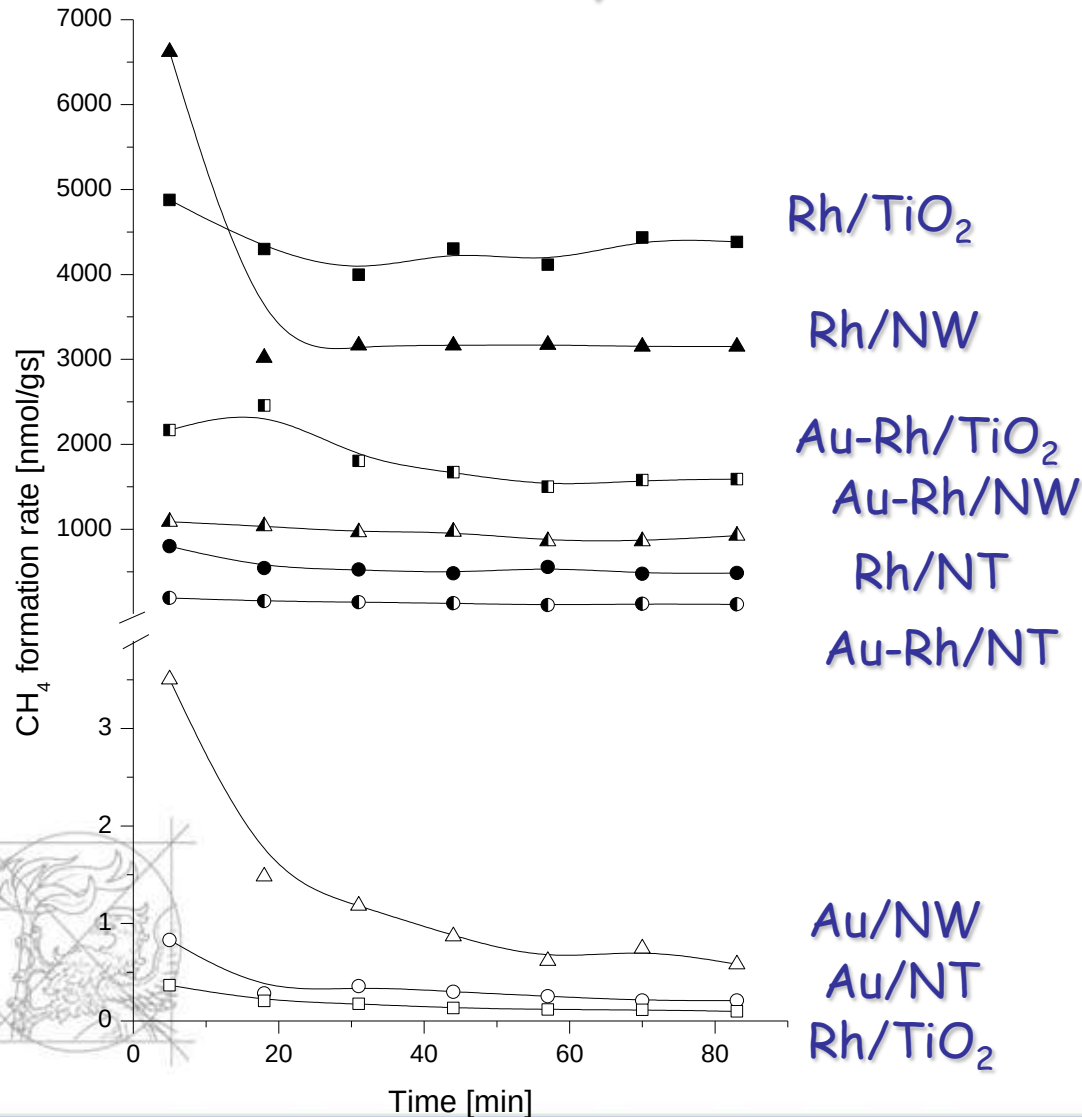


CO adsorption



H₂ adsorption

A CH_4 képződés sebessége a $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ reakcióban 493 K-en hordozós Rh, Au és Au-Rh katalizátorokon

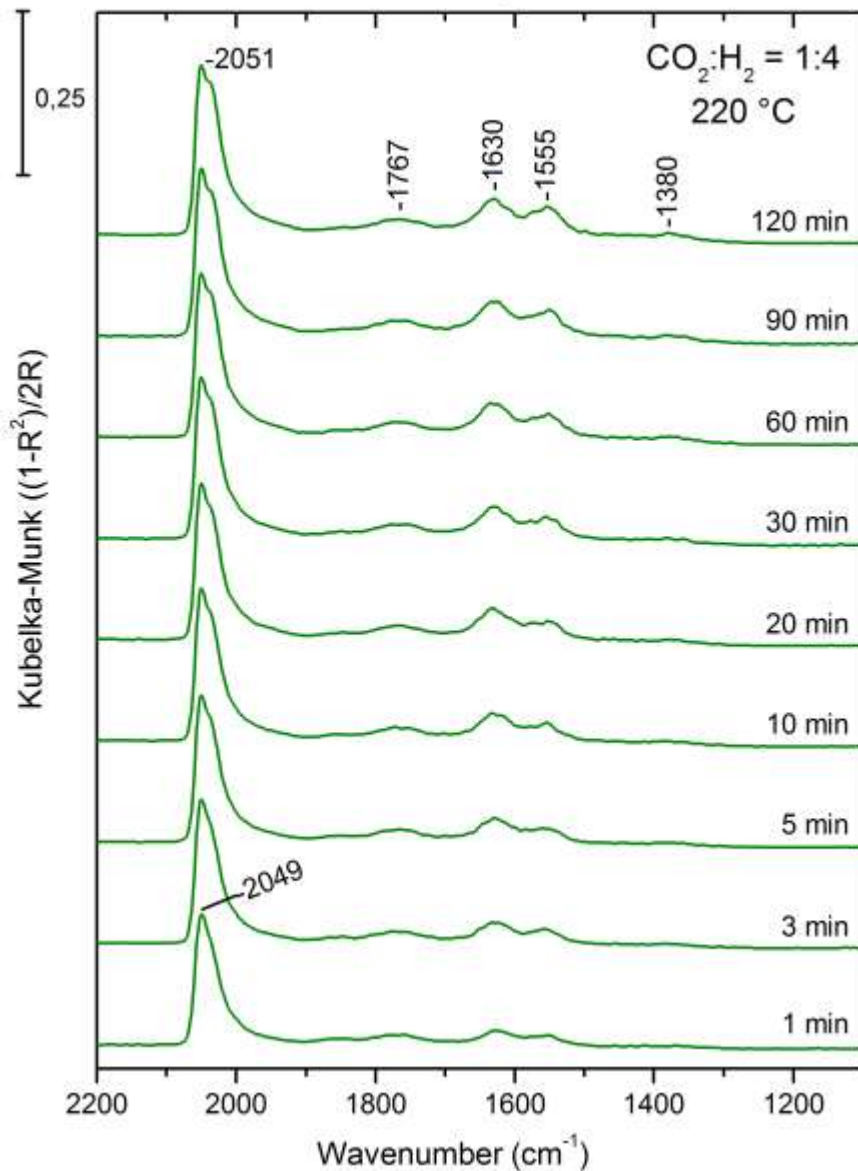


A $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ reakció néhány jellemző adata 493 K-en TiO_2 -ra, titanát nanocsőre és titanát nanodróra felvitt Au, Rh és Au-Rh katalizátorokon

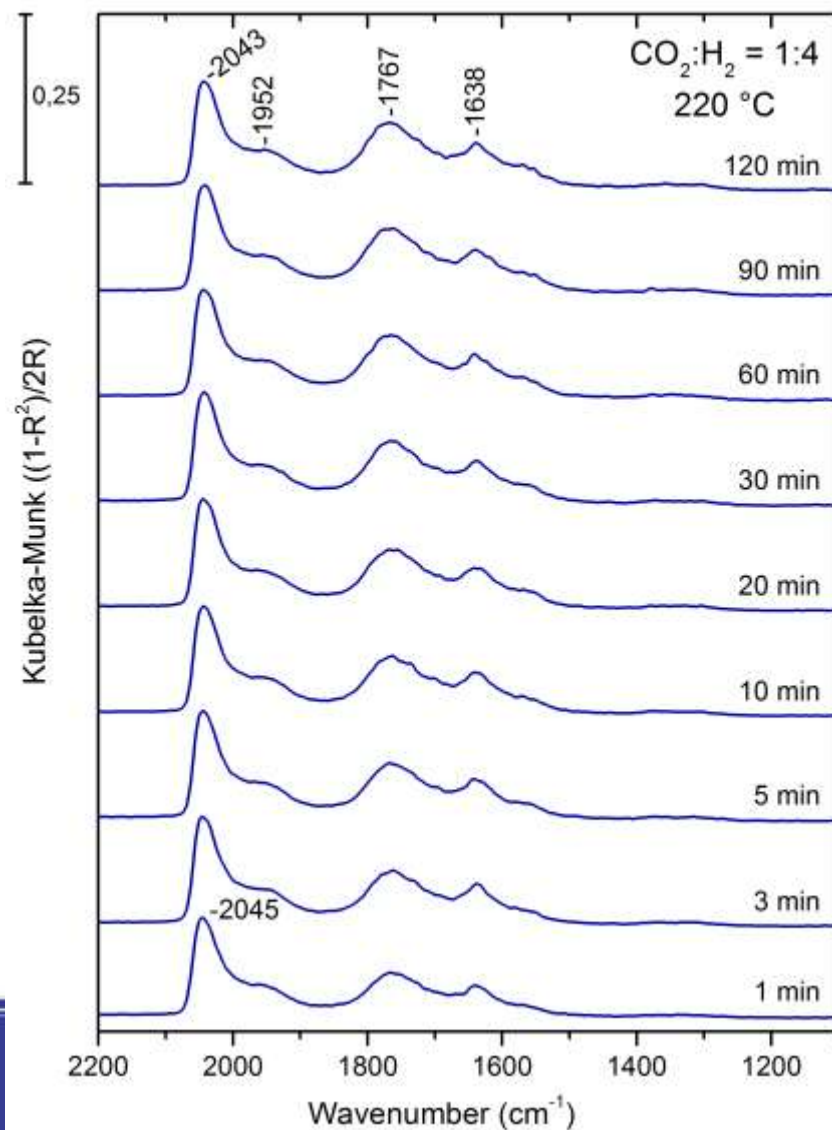
Katalizátor	Adszorbeált H_2 $\mu\text{mol/g}$	Konverzió %		CH_4 képződési sebessége $\mu\text{mol/g s}$		Fajlagos sebesség $\cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$
Rh/ TiO_2	7,9	6,9	6,7	4,9	4,4	278
Rh/NW	7,5	8,9	4,5	6,6	3,2	213
Rh/NT	4,1	1,4	1	0,8	0,5	61
Au-Rh/ TiO_2	2,4	3,3	2,5	2,2	1,5	312
Au-Rh/NW	5,0	1,5	1,3	1,1	0,9	90
Au-Rh/NT	2,5	0,4	0,4	0,2	0,1	20
Au/ TiO_2	0	0,0006	0,0002	0,0003	0,0001	
Au/NW	0	0,005	0,09	0,0035	0,0006	
Au/NT	0	0,36	0,098	0,0008	0,0002	

A $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ reakció közben 493 K-en felvett DRIFT spektrumok

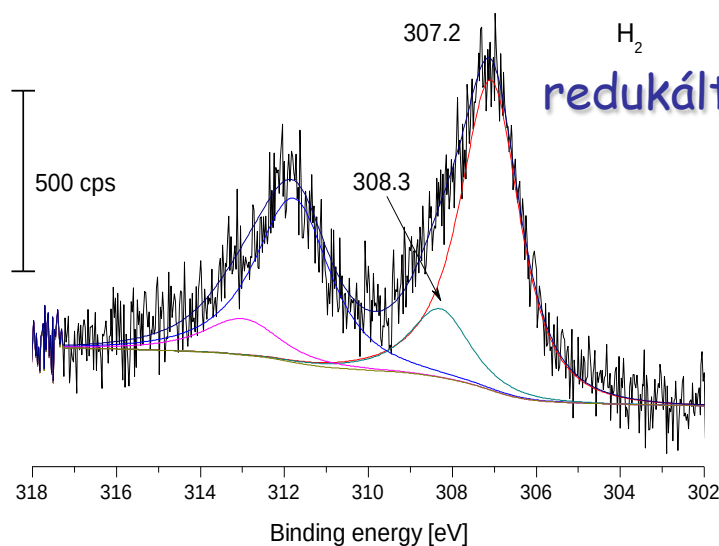
Rh / TiO_2 NW



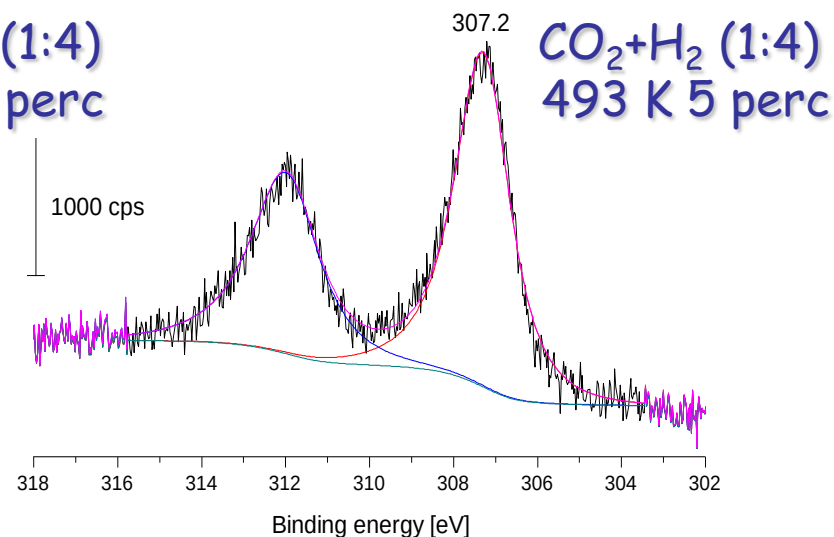
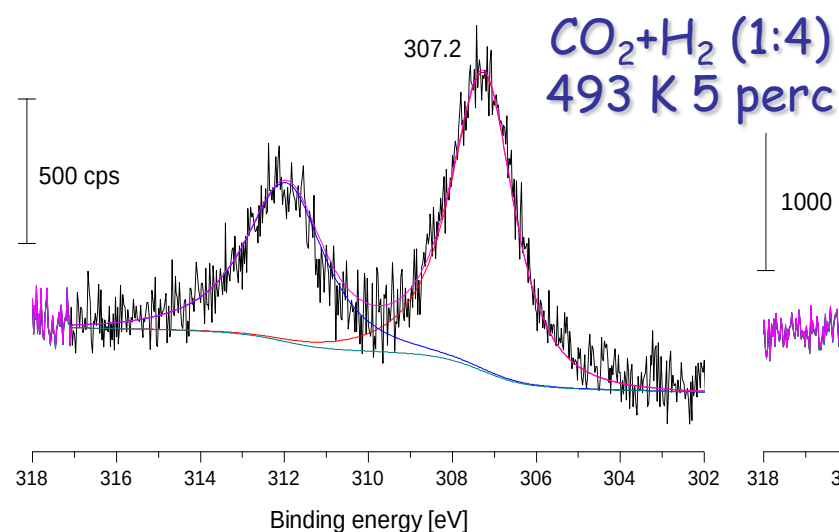
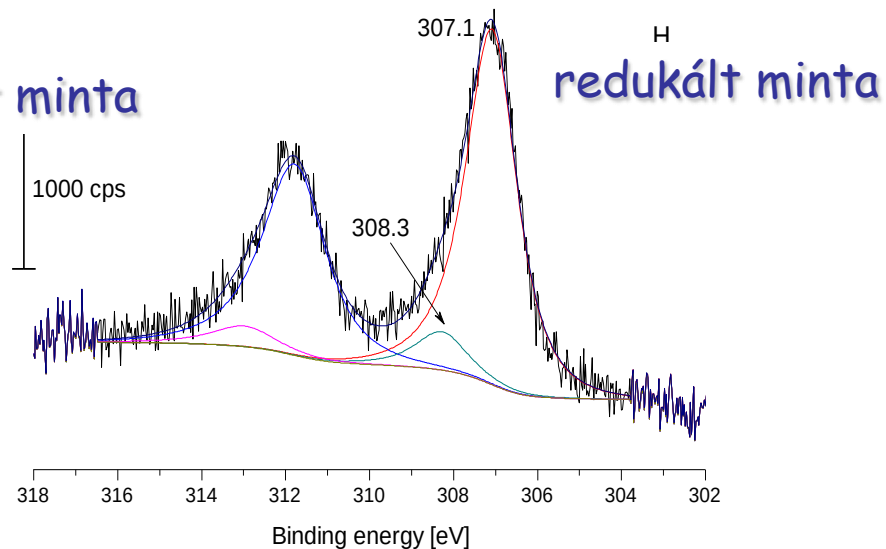
Rh / TiO_2 NT



1% (Au+Rh) TiO₂ nanotube



1% Rh TiO₂ nanotube



Goodman et al. (J. Phys. Chem. C 114 ((2010) 4036) hasonló eredményre jutott a CO oxidációjának vizsgálata során Pd-Au katalizátoron

Köszönet nyilvánítás

A TÁMOP-4.2.1/B-09/1/KONV-2010-0005 azonosító számú, „Kutatóegyetemi Kiválósági Központ létrehozása a Szegedi Tudományegyetemen” című projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Regionális Fejlesztési Alap valamint az OTKA K 756489 pályázat társfinanszírozásával valósul meg.



XPS, LEIS vizsgálatok

Dr. Oszkó Albert

Dr. Kiss János

Pótári Gábor

DRIFT mérések

Dr. Raskó János

Ábrahámné Baán Kornélia

László Balázs

Kinetikai vizsgálatok

Dr. Dömök Márta

Dr. Fodor Krisztina

Markó Kata

Tóth Marianna

Dr. Szailer Tamás



Energy input/output for a conventional large scale ethanol production plant

Energy input [$\text{MJ L}^{-1} \text{EtOH}$]

Energy consumption for farming	11.33
Corn transport and storage	0.14
Water distribution auxiliaries	0.60
Thermal consumption for ethanol production	6.85
Fermentation	1.49
Distillation-dehydration	3.14
Other consumptions	2.20
Electric consumption for ethanol production	0.76
Fermentation	0.62
Distillation-dehydration	0.04
Other consumptions	0.10
Ethanol transportation	0.08
Total energy input	19.16

Energy output [$\text{MJ L}^{-1} \text{EtOH}$]

Ethanol energy content	21.20
Secondary energy output	4.16
Total energy output	25.36

Netto energy value, 6.20