

# Nanostrukturált katalizátorok: a metán átalakításának néhány lehetősége

BORKÓ László és GUCZI László\*

MTA Izotópkutató Intézet, Felületkémiai és Katalízis Osztály, Konkoly-Thege Miklós út 29-33, 1121, Budapest

## 1. Bevezetés

A metán az egyik legértékesebb nyersanyagforrás és kémiai felhasználás szempontjából is egyre fontosabbá válik. Jelenleg főleg távoli helyeken található és kitermelése egyre nagyobb erőfeszítéseket követel. A 2002-es állapot szerint<sup>1</sup> a világ jelenleg feltárt tartaléka  $1,56 \times 10^{14}$  m<sup>3</sup>, a termelési mutatók alapján a világ össztermelése  $2,5 \times 10^{12}$  m<sup>3</sup>. Mások szerint a metán jelenleg ismert feltárt tartaléka  $1,42 \times 10^{14}$  m<sup>3</sup>. Ebbe beleértendő a nagy mélységekben, pl. a tengerfenéken található olajpalából kinyerhető metán is. Hosszabb távon azonban az Északi és Déli sarkok közelében nagy mélységben fagyott állapotú metánhidrátok, az úgynevezett metánklatrák jelenthetnek megoldást az egyre gyorsabban fogyó metán pótlására. A korábban említett hagyományos  $1,42 \times 10^{14}$  m<sup>3</sup> földgáztartalékokkal szemben a metánklatrák tartaléka  $1,1 \times 10^{20}$  m<sup>3</sup>. A kitermelés elvi nehézségeit bonyolítja, hogy a metánhidrát mezők nehezen megközelíthetőek, főleg a kontinentális talapzatokban, mélytengeri lelőhelyeken, és főleg az örök fagy övezetében találhatók.

A metánnak, mint a földgáz fő komponensének nagyobb része főleg energia célú felhasználására fordítódik. A könnyen kitermelhető tartalékok gyors fogyásával már jelenleg is jelentős paradigmaváltás megy végbe a földgáz kémiában,<sup>2</sup> előtérbe kerül a szintézisláncba bekapcsolt metán részarányának jelentős növelése a fosszilis tüzelőanyagként elégetett metán rovására. A metán jelenleg is a vegyipar egyik legfontosabb nyersanyaga. A metán átalakítására számos lehetőség kínálkozik: a katalitikus parciális oxidációban keletkező CO és hidrogén a Fischer-Tropsch folyamatok kiindulási alapanyaga, valamint a kémiai szintézis és környezetvédelmi katalízis, mint pl. a véggáztisztítás („end of pipe” technology).<sup>3</sup>

A metán katalitikus átalakítása a szállítás szempontjából is nagyon fontos. Földrajzilag távol eső helyeken talált metán gázformában történő szállítása szinte lehetetlen, ezért katalitikusan cseppfolyós trmékekkel alakítják át. Az egyik legjelentősebb folyamat, amint már említettük, a metán parciális oxidációja szénmonoxid és hidrogén keverékké, majd ebből a Fischer-Tropsch szintézissel szénhidrogének előállítása. Rendkívül nagy energiát fektettek a metán molekulák összekapcsolására oxidatív<sup>4-6</sup> és nem oxidatív<sup>7</sup> módon, főleg C<sub>2</sub> szénhidrogének előállítása céljából, de sajnos vagy a szelektivitás, vagy pedig a képződött szénhidrogének mennyisége volt alacsony. A metán vízgőzös, illetve száraz reformálása is fontos folyamat, amelyben CO+H<sub>2</sub> keletkezik. A metán közvetlen oxidációja hasznos oxigéntartalmú vegyületekké szintén sokat vizsgált reakcióirány,<sup>8-11</sup> de az eddig elért eredmények alapján viszonylag kis hatékonyságú

folyamatnak tekinthető. Jelentős mennyiségű metánt égetnek el a turbinák meghajtása céljából. Ez a folyamat környezetvédelmi problémákat is felvet, mivel a magas hőmérsékleten működő égető berendezésekben az alapvető égéstermékeken kívül nitrozus gázok is keletkeznek. Ha sikerül lecsökkenteni a reakció hőmérsékletét, akkor jelentősen csökkenthető a káros NO<sub>x</sub> kibocsátás. Különösen fontos a magas hőmérsékletet hosszabb ideig deaktiválódás nélkül tűrő katalizátorok kifejlesztése.<sup>12,13</sup>

A fenti technológiák mindegyike katalitikus, ezért a katalizátor kompozit anyagán kívül annak morfológiája és szerkezete döntő jelentőségű. A nanoszerkezetű katalizátorok hatékonyabbak és gazdaságosabbak, mint a nagy szemcsés anyagok. A mintegy 15 éve elkezdett kutatásokban megállapították, hogy bizonyos anyagi rendszerekben a részecskeméret jelentős csökkentésével a hagyományostól jelentősen eltérő tulajdonságok hozhatók létre. E nanorészecskék, amelyek mérettartománya a cm milliomod része – azaz néhányszor 10 nanométer (innen az elnevezés), a katalizátor hordozók felületén, vagy a felületközeli rétegében helyezkednek el. Kis méretüknek köszönhetően igen könnyen lépnek reakcióba más anyagokkal. A nanotechnológia éppen e tulajdonságokat aknázza ki.

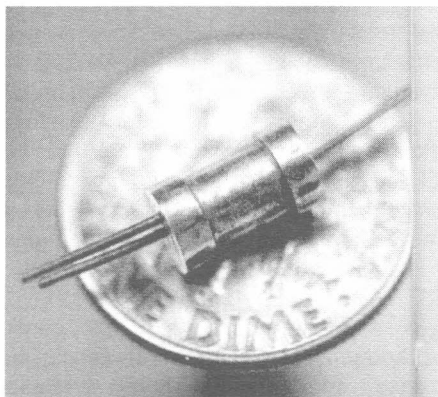
A nanorészecskékre épülő technológiák rohamos fejlődését a molekula halmazok (klaszterek) megjelenítésére és manipulálására alkalmas eszközök kifejlesztése tette lehetővé. A nanotechnológiák olyan molekuláris szintű, irányított eljárásokra épülnek, amelyek a különleges tulajdonságú funkcionális anyagokat a molekulák alapvetően új szervezésével állítják elő. A tulajdonságok változása elsősorban a méretcsökkenés eredménye. E nanostrukturált határfelületű anyagcsaládok között kiemelkedő fontosságúak a katalitikus határfelületek, amelyek teljesen új technológiai eljárások kidolgozását teszik lehetővé. Ezek közül az egyik legjelentősebb az arany, amelyik nanorészecske formájában igen aktívnak bizonyult. Ha a fémrészecske méretét az 1-4 nanométer mérettartományig csökkentjük az anyag részben elveszíti fémes tulajdonságait, ami jelentős mértékben kihat a nanorészecskék katalitikus sajátságaira.

Intézetünkben modellreakciók példáján bizonyítottuk a nanoszerkezetű fémkatalizátorok alkalmazásának lehetőségeit. Amorfi formájú palládium tartalmú Pd<sub>2</sub>Ni<sub>50</sub>Nb<sub>48</sub> ötvözetekből nanostrukturált katalizátort készítettünk a felületi nikkel és nióbium hidrogén fluoridos eltávolításával. A Pd atomok nanoméretű fémrészecskékké szerveződtek, majd a metán katalitikus égetése folyamán alakultak ki a PdO

\* Főszerző. \*Tel.: (+361) 392-2534; fax: (+361) 392-2534; e-mail: gucci@mail.kfki.hu

részecskék mint az oxidációs katalizátor aktív elemei.<sup>14-19</sup> A kifejlesztett nanostrukturált PdO katalizátor a metán hatásos kis hőmérsékletű égető katalizátorának bizonyult.

Példaként mutatjuk be, hogy a nanotechnológia elemeire alapozott nagy aktivitású katalizátorok megjelenése hozzásegítette a tervezőket a katalitikus reaktorok méretének a csökkentéséhez. Az 1. Ábrán ilyen miniatűr nanostrukturált katalizátort tartalmazó metánreformáló egységet mutatunk be.



1. Ábra. Miniatűr reaktor hidrogén előállítására metánreformálással.<sup>20</sup>

Az Intézetben 50 éve folyó nemzetközileg is elismert kataliziskutatások, valamint a 80-as évektől úttörőként jegyzett klaszterek területén elért eredmények lehetővé tették a nanostrukturált katalizátorok sikeres alkalmazását a metánátalakítás néhány fontos folyamatában. A nanostrukturált katalizátorok létrehozása különböző úton érhető el. Technológiailag azok a módszerek a legkézenfekvőbbek, amelyek használatakor önszervező folyamat következtében jönnek létre a katalizátor összetett centrumai, amelyeken az előkezelés, majd a reaktánsokkal történő találkozás következtében kialakulnak a katalitikusan aktív centrumok. A nanostrukturált katalizátor rendszerek alkalmazásainak szerepét és előnyeit a nehezen reakcióba lépő metán nem-oxidatív átalakításában, teljes oxidációjában (oxidálószer  $N_2O$ ), valamint „száraz reformálás” (metán reformálás  $CO_2$  jelenlétében) folyamatában mutatjuk be. Ezen kívül bemutatjuk az aktív centrumok mérgeződésének a metán sajátos kémiai tulajdonságaival összefüggő jellegzetességeit és elkerülésének lehetőségeit.

## 2. Nem-oxidatív metánaktiválás

### 2.1. Kishőmérsékletű metánaktiválás

A nem oxidatív metán átalakítás egyik lehetséges útja a  $CH_4 \rightarrow C_{2+}$  ( $C_{2+}$  két- és nagyobb szénatomszámú szénhidrogének) reakció. A reakciótermékek közül az etán, etilén, acetilén, benzol, toluol és végül a szinte teljesen elemi szénből képződő felületi szén közül csak az utóbbiak szabadentalpia-változásai válnak át a negatív tartományba 873 K feletti hőmérsékleten. Ezen a kutatási területen az Intézet 90-es évektől kezdődően vett részt, elsősorban kétfémes katalizátorok vizsgálatával. A nem-oxidatív alacsony hőmérsékletű metán homologizáció,<sup>7,21,22</sup> mint említettük, a metán oxidatív dimerizációjának<sup>4-6</sup> lehetséges

alternatívjaként jelent meg. Az oxidatív metáncsatolásban mintegy 25 %-ban  $CO_2$  keletkezik, ami jelentősen lerontja a módszer hatékonyságát. Az oxigén nélküli metáncsatolást két lépésben, 523-673 K közötti hőmérséklet tartományban végzik. Az első lépésben a metán a katalizátor felületével lép kölcsönhatásba és a C-H kötések részleges disszociációja következtében  $CH_x$  felületi specicszek képződéséhez vezet. A második lépésben a felületi specicszek rekombinálódása (csatolása) és hidrogénezése következtében  $C_{2+}$  szénhidrogének képződnek. A két lépést különböző hőmérsékleten valósítják meg: a metán disszociatív adszorpciója 700 K, a hidrogénezési lépés pedig kb. 373 K-en<sup>23</sup> történik. Legjobb katalizátornak a Co/SiO<sub>2</sub> és Ru/SiO<sub>2</sub> bizonyultak. Az EUROPT-1-katalizátoron a folyamat 523 K hőmérsékleten játszódik le.<sup>24</sup>

Kutatásainkban bebizonyítottuk, hogy a metán-fém kölcsönhatás a fémtől, hordozótól, a kétfémes rendszertől függően<sup>25-27</sup> különböző hidrogéntartalmú felületi  $CH_x$  ( $1 < x < 2$ ) specicszek képződéséhez vezet, ami alapvetően határozza meg a metáncsatolás folyamatának hatásosságát. Nagyszámú katalizátor közül kiemelkedik a Pt-Co<sup>28</sup>, Ru-Co<sup>29</sup>, Re-Co,<sup>30-32</sup> Pd-Co<sup>33</sup> rendszer. A NaY-zeolit hordozós 10% fém tartalmú Pt:Co=1:9 atomarányú kétfémes mintán (10% Pt<sub>1</sub>Co<sub>9</sub>/NaY) kétlépéses impulzusos reakcióban a metánt 523 K-en reagáltatva 2,1%-os átalakulása mellett a termékek 94,3%-a  $C_{2+}$  szénhidrogén. Ez megfelelő szelektivitást, de iparban nem hasznosítható konverziót jelent.

Összehasonlító vizsgálatokkal megállapítottuk, hogy az „egylépéses” metánkonverzióban a kis mennyiségű hidrogén a „kétlépéses” metán átalakításához képest megnöveli az átalakult metán mennyiségét és a  $C_{2+}$  szénhidrogének szelektivitását.<sup>34-36</sup> A  $C_{2+}$  szénhidrogének képződését a Pt-Co kétfémes katalizátorok növelik a legnagyobb mértékben. A módszer koncepciója szerint a felületi hidrogén mennyiségének növelése a metán C-H kötéseinek felszakadását visszaszorítja, így a felületi szén mennyisége csökken. Minthogy sem túl nagy, sem túl kis mennyiségű hidrogén nem kedvez a reakciónak, a reakciótermékek mennyisége maximumon halad át 4,8 térf. % hidrogén-koncentrációnál, a  $C_{2+}$  szelektivitás pedig fokozatosan 90%-ról 51,9%-ra csökken. A  $C_{2+}$ -konverzió maximuma 80%-os hidrogénkoncentráció esetén 423 K-nél van. Összehasonlítható körülmények mellett az egylépéses üzemmódban kapott hozamok kb. 2,5-szeresen felülmúlják a kétlépéses folyamat hozamait. A kétfémes minták nagyobb aktivitást mutatnak, mint az egyfémes kobalt katalizátor.

A katalitikusan aktív felület kialakulását a legaktívabbnak bizonyult Pt-Co kétfémes rendszeren vizsgáltuk.<sup>37</sup> EXAFS módszerrel bizonyították, hogy a Pt:Co=1:9 atomarányú kétfémes Pt-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> és Pt-Co/NaY mintákon nem észlelhetők Pt-Pt kötések. Az előbbi mintán egyfémes Co és kétfémes Pt-Co részecskék egyidejűleg léteznek a felületen, míg az utóbbin egyedül Pt-Co kötés mérhető, vagyis minden részecske kétfémes jellegű. XRD mérések alapján végzett modellszámítások alapján kimutattuk, hogy főleg 1 nm közeli röntgenamorf részecskék teszik ki a felületet borító fémrészecskék 99%-át. Csak 1 százalékot tesz ki a kristályszerkezetű és egyúttal 1-3 nm-nél jóval nagyobb méretű részecskék részaránya. A Co redukálhatóságát nagymértékben növeli a Pt, Ru, Rh, Pd hozzáadása.<sup>37-40</sup>

Különösen a Pt segíti elő a Co redukálhatóságát, amit az EXAFS, TPR és XPS mérésekkel elvégzett kísérletek is bizonyítottak.

A fenti koncepció szerint tehát a felületi  $\text{CH}_x$  specieszek megőrzése és a felületi hidrogénvesztéssel járó további átalakulások gátlása a kulcsa a metán nem oxidatív átalakulásának. A további hidrogénvesztés ugyanis felületi szénképződéshez, a felület grafitizálásához vezet, ami a metán átalakulása szempontjából hatástalan mivel ezek um „spektátor” molekulák és nem vesznek részt további átalakulásban. Célunk tehát a teljes C-H kötés felszakadással járó folyamatok gátlása. Ennek egyike ha metánhoz kismennyiségű hidrogént adagolunk így gátolba meg a teljes disszociációt. Az általunk bevezetett egy lépéses folyamatban kis mennyiségű (1-4%) hidrogén jelenlétében ezért jelentősen megnövekedett a  $\text{C}_{2+}$  termékek hozama. Impulzusos üzemmódban sikerült viszonylag hosszabb ideig megőrizni a katalizátor aktivitását. Folyamatos üzemmódban azonban a katalizátor rövid időn belül elvesztette az aktivitását a felületet beborító nem-aktív széntartalmú képződmények miatt.<sup>35</sup>

## 2.2. Magas hőmérsékletű metánkonverzió

A másik megoldás a katalizátor kémiai módosítása és a kísérleti körülmények megváltoztatása. Kémiai termodinamikai számítások, valamint az elvégzett kísérletek alapján arra a következtetésre jutottunk, hogy közepes nyomáson (10 bar) a katalizátor mérgeződése lassítható a  $\text{C}_2$  szelektivitás nagymértékű növekedése mellett.<sup>40,41</sup> Összehasonlító vizsgálatban a redox (pld. Pt-Co/NaY) és savas (pld. Ga/HZSM-5) jellegű katalizátorokon kiderítettük, hogy a redox típusú katalizátoron a szénhidrogén átalakítása homolitikus úton, míg a savas katalizátoron heterolitikus mechanizmus szerint megy végbe. A  $\text{Pt}_{10}\text{Co}_{90}$ /NaY mintán folyamatos üzemmódban közepes nyomáson (10 bar) 1023 K hőmérsékleten 100%-os szelektivitással  $\text{C}_2$  (etán és etilén) szénhidrogéneket nyertünk 3%-os konverzió mellett. Az aktivitás jelentősen csökkent a katalizátor egyórás használata után. A Ga/HZSM-5 minta közepes nyomáson szinte teljesen inaktív, míg atmoszferikus nyomáson 4%-os hozammal 80% körüli szelektivitással aromás szénhidrogének keletkeznek. A különbség azzal magyarázható, hogy redox típusú mintákon  $\text{CH}_x$  ( $X=1\div 2$ ) típusú gyökök szerepelnek köztiterméként (amit korábbi munkáinkban be is bizonyítottunk), míg a savas minták ion-gyökökön keresztül transzformálódnak nagyobb szénatomszámú szénhidrogénekké. Choudhary és munkatársai szerint<sup>42</sup> erősen diszpergált Ga nagyon erős savas helyeket generál, amelyeken karbonium ionok  $\text{CH}_3^+$  formájában aktiválódik a metán. Fontos eredményként szükséges megemlíteni, hogy a folyamatos üzemmódban magas hőmérsékleten működő PtCo/NaY katalizátor viszonylag hosszú stabilis üzemelés után sikeresen regenerálható oxigéntartalmú gázkeverékkel, míg a kis hőmérsékletű kétlépéses metánkonverzió után a minta lemergeződés után regenerálhatatlan.

## 2.3. Szén nanospecieszek szerepe a kobalt alapú kétfémes katalizátorok deaktiválásában

Az 1. Táblázatban a metán 1 órás reakciója után a diszperzitásból számolt 1 aktív centrumon lerakódott szénatomok száma<sup>43</sup> van feltüntetve. TEM módszerrel szén nanocsövek (2 a.c. Ábra) jelenlétét állapítottuk meg, Az

általunk azonosított nanocsövek zárvány Co részecskéket tartalmaztak, ugyanakkor nem tartalmaztak platínát (2 b,d. Ábra).

A nem oxidatív metán átalakulás modelljéül a  $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_{2+}$  ( $\text{C}_{2+}$  kettő- és nagyobb szénatomszámú szénhidrogének) reakcióirányt választottuk. A lehetséges reakciótermékek közül az etán, etilén, acetilén, benzol, toluol és végül a szinte teljesen elemi szénből képződő alakulatok közül csak az utóbbiak szabadentalpia-változásai váltanak át a negatív tartományba 873 K feletti hőmérsékleten. Ezen a kutatási területen az Intézet 90-es évektől kezdődően vett részt, elsősorban kétfémes katalizátorok vizsgálatával. A nem-oxidatív kishőmérsékletű metán homologizáció,<sup>15, 21, 22</sup> mint említettük, a metán oxidatív dimerizációjának<sup>12-14</sup> lehetséges alternatívájaként jelent meg. Az oxidatív metáncsatolásban mintegy 25 %-ban  $\text{CO}_2$  keletkezik, ami jelentősen lerontja a módszer hatékonyságát. Az oxigén nélküli metáncsatolást két lépésben, viszonylag kis hőmérsékletű 523-673 K hőmérséklet tartományban végzik  $\text{C}_{2+}$  szénhidrogének képződésével. Első lépésben a metán a katalizátor felületével lép kölcsönhatásba és  $\text{CH}_x$  alakulatokat képez. Második lépésben a felületi specieszek hidrogénezése vezet a  $\text{C}_{2+}$  szénhidrogének képződéséhez. Ezzel a megoldással csökkenteni lehet a metán közvetlen dehidrogénezésének termodinamikai akadályát. A két lépést különböző hőmérsékleten valósítják meg: a metán disszociatív adszorpciója 700 K, a hidrogénezési lépés pedig kb. 373 K-en<sup>23</sup>. Legjobb katalizátornak a szilícium-dioxid hordozós Co, valamint a Ru bizonyult. EUROPT-1-katalizátoron a folyamat 523 K hőmérsékleten játszódik le.<sup>24</sup>

Laboratóriumunkban végzett kutatásokban a metán fémfelületekkel történő kölcsönhatását vizsgálva a felületi  $\text{CH}_x$  ( $1 < x < 2$ ) hidrogéntartalmú aktív felületi alakulatot azonosítottak a fémtől, hordozótól, a kétfémes rendszertől függően.<sup>25-27</sup> Számos katalizátor közül a Pt-Co,<sup>28</sup> Ru-Co,<sup>29</sup> Re-Co,<sup>30-32</sup> Pd-Co<sup>33</sup> rendszerek a kiemelkedők. A NaY-zeolit hordozós 10% fémet tartalmazó Pt:Co=1:9 atomarányú kétfémes mintán (10%  $\text{Pt}_1\text{Co}_9$ /NaY) kétlépéses impulzusos üzemmódban 523 K-en a metán 2,1%-os átalakulása mellett a termékek 94,3%-át  $\text{C}_{2+}$  szénhidrogének teszik ki. Ez megfelelő szelektivitást, de iparban nem hasznosítható konverziót jelent.

Összehasonlító vizsgálatokkal megállapították, hogy az „egylépéses” metánkonverzióban kis mennyiségű hidrogén a „kétlépéses” metán átalakításához képest megnöveli az átalakult metán mennyiségét és a  $\text{C}_{2+}$  szénhidrogének szelektivitását.<sup>34-36</sup> A  $\text{C}_{2+}$  szénhidrogének képződését a Pt-Co kétfémes katalizátorok növelik a legnagyobb mértékben. A módszer koncepciója szerint a felületi hidrogén mennyiségének növelése a metán C-H kötéseinek felszakadását visszaszorítja, így a felületi szén mennyisége csökken. Minthogy sem túl nagy, sem túl kis mennyiségű hidrogén nem kedvez a reakciónak, a reakciótermékek mennyisége maximumon halad át 4,8 térf. % hidrogén-koncentrációnál, a  $\text{C}_{2+}$  szelektivitás pedig fokozatosan 90%-ról 51,9%-ra csökken. A  $\text{C}_{2+}$ -hozam maximuma 80%-os hidrogénkoncentráció esetén 423 K-nél van. Összehasonlítható körülmények mellett az egylépéses üzemmódban kapott hozamok kb. 2,5-szeresen felülmúlják a kétlépéses folyamat hozamait. A kétfémes minták nagyobb aktivitást mutatnak, mint az egyfémes kobalt katalizátor.

A katalitikusan aktív felület kialakulását a legaktívabbnak bizonyult Pt-Co kétfémes rendszeren vizsgáltuk.<sup>37</sup> EXAFS módszerrel bizonyították, hogy a Pt:Co=1:9 atomarányú kétfémes Pt-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> és Pt-Co/NaY mintákon nem észlelhetők Pt-Pt kötések. Az előbbi mintán egyfémes Co és kétfémes Pt-Co részecskék egyidejűleg léteznek a felületen, míg az utóbbin egyedül Pt-Co kötés mérhető, vagyis minden részecske kétfémes jellegű. XRD mérések alapján végzett modellszámítások alapján kimutattuk, hogy főleg 1 nm körüli méretű röntgenamorf részecskék teszik ki a felületet borító fémrészecskék 99%-át. Csak 1 százalékot tesz ki a kristályszerkezetű és egyúttal 1-3 nm-nél jóval nagyobb méretű részecskék részaránya. A Co redukálhatóságát nagymértékben növeli a Pt, Ru, Rh, Pd hozzáadása.<sup>37-40</sup> Különösen a Pt segíti elő a Co redukálhatóságát, amit bizonyítottak az EXAFS, TPR és XPS mérésekkel elvégzett kísérletek.

A fenti koncepció szerint tehát a felületi CH<sub>x</sub> specieszek megőrzése és a felületi hidrogénvesztéssel járó további átalakulások gátlása a kulcsa a metán nem oxidatív átalakulásának. A további hidrogénvesztés ugyanis felületi szénképződéshez, a felület grafitizálásához vezet, ami a metán átalakulása szempontjából hatástalan. Az általunk bevezetett egy lépéses folyamatban kis mennyiségű (1-4%) hidrogén jelenlétében jelentősen növekedett a C<sub>2+</sub> termékek hozama, ami az elv használhatóságát mutatja. Impulzusos üzemmódban sikerült viszonylag hosszabb ideig megőrizni a katalizátor aktivitását. Folyamatos üzemmódban azonban a katalizátor rövid időn belül elvesztette az aktivitását a felületet beborító nem-aktív széntartalmú képződmények miatt.<sup>35</sup>

## 2.2. Nagyhőmérsékletű metánkonverzió

Kémiai termodinamikai számítások, valamint az elvégzett kísérletek alapján arra a következtetésre jutottunk, hogy közepes nyomáson (10 bar) a katalizátor mérgeződése lassítható a C<sub>2</sub> szelektivitás nagymértékű növekedése mellett.<sup>40,41</sup> Összehasonlító vizsgálatban a redox (pld. Pt-Co/NaY) és savas (pld. Ga/HZSM-5) jellegű katalizátorokon kiderítettük, hogy a redoxtípusú katalizátoron a szénhidrogén átalakítása homolitikus úton, míg a savas katalizátoron heterolitikus mechanizmus szerint megy végbe. A Pt<sub>10</sub>Co<sub>90</sub>/NaY mintán folyamatos üzemmódban közepes nyomáson (10 bar) 1023 K hőmérsékleten 100%-os szelektivitással C<sub>2</sub> (etán és etilén) szénhidrogéneket nyertünk 3%-os konverzió mellett. Az aktivitás jelentősen csökkent a katalizátor egyórás használata után. A Ga/HZSM-5 minta közepes nyomáson szinte teljesen inaktív, míg atmoszferikus nyomáson 4%-os hozammal 80% körüli szelektivitással aromás szénhidrogének keletkeznek. A különbség azzal magyarázható, hogy redoxtípusú mintákon CH<sub>x</sub> (X=1÷2) típusú gyökök szerepelnek köztiterméként (amit korábbi munkáinkban be is bizonyítottunk), míg a savas minták ion-gyökökön keresztül transzformálódnak nagyobb szénatomszámú szénhidrogénekké. Choudhary és munkatársai szerint<sup>42</sup> erősen diszpergált Ga nagyon erős savas helyeket generál, amelyeken karbonium ionok CH<sub>3</sub><sup>+</sup> formájában aktiválódik a metán. Fontos eredményként szükséges megemlíteni, hogy a folyamatos üzemmódban magas hőmérsékleten működő PtCo/NaY katalizátor viszonylag hosszú stabilis üzemelés után sikeresen regenerálható oxigéntartalmú gázkeverékkel, míg a kis hőmérsékletű kétlépéses metánkonverzió után a minta lemergeződés után regenerálhatatlan.

**1. Táblázat.** Szén nanoalakulatok képződése és a hordozós Pt<sub>10</sub>Co<sub>90</sub> katalizátorok változásai a metán nem oxidatív átalakítása folyamatában<sup>43</sup> (8% CH<sub>4</sub>/He, 25 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>, 10 bar, 1023K).

| Hordozó                        | Hozam <sup>a</sup> (%) | (N <sub>C</sub> /N <sub>M</sub> ) <sup>c</sup> | Katalizátor összetétel a reakció után |                              |                    |
|--------------------------------|------------------------|------------------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------|--------------------|
|                                |                        |                                                | XRD, ED                               | TEM<br>CNT <sup>b</sup> (nm) | EDS<br>CNT belseje |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 88                     | 1352                                           | CoC <sub>x</sub> , Co, Pt             | 10                           | Co                 |
| NaY                            | 101                    | 2523                                           | CoC <sub>x</sub> , Co, Pt             | 20-40                        | Co                 |

<sup>a</sup>Hozam=m<sub>C</sub>/m<sub>katalizátor</sub> (%); m<sub>C</sub> – lerakódott szén tömege, m<sub>katalizátor</sub> – katalizátor tömeg.

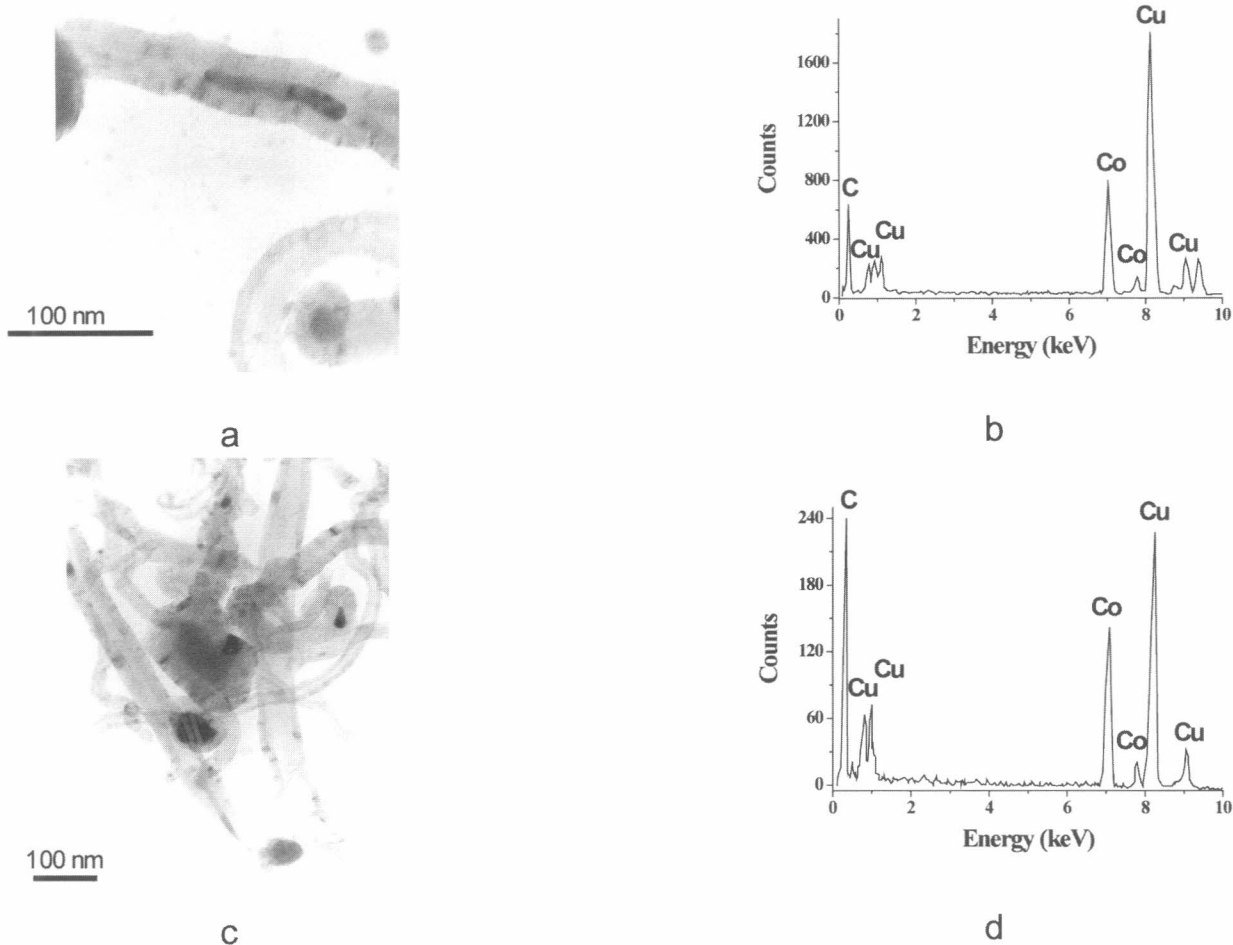
<sup>b</sup>CNT- szén nanocső;

<sup>c</sup>N<sub>C</sub> –lerakódott szénatomok száma; N<sub>M</sub> –aktív Pt és Co atomok száma.

## 2.3. Szén nanospecieszek szerepe a kobalt alapú kétfémes katalizátorok deaktiválásában

Az 1. Táblázatban a metán 1 órás reakciója után az 1 aktív centrumon (diszperzitásból számolva) lerakódott szénatomok száma<sup>43</sup> van feltüntetve. TEM módszerrel szén nanocsövek (2 a,c. Ábra) jelenlétét állapítottuk meg. Az általunk azonosított nanocsövek zárvány Co részecskéket tartalmaztak, ugyanakkor nem tartalmaztak platinát (2 b,d. Ábra).Az aktív centrumokon részben nanocsövek, részben különböző más formájú, pl. CoC<sub>x</sub> karbid és amorf szén rakódnak le. Font Freide és szerzőtársai<sup>44</sup> szerint a Fischer-Tropsch folyamatban például már kismennyiségben jelezhető a széndepozitumok is a Co/ZnO katalizátorok

deaktiválódásához vezet. Kísérleteinkben a metán 1 órás átáramoltatása a katalizátor teljesen mérgeződik. A folyamat feltételezett mechanizmusa szerint a metán és a felületi kobalt atomok kölcsönhatása következtében CoCH<sub>x</sub> specieszek képződnek, amelyek a felületen C<sub>2+</sub> szénhidrogénekké alakulnak át. Ha a CH<sub>x</sub> specieszek túl erősen kötődnek a kobalthoz, teljes hidrogénvesztéssel metastabil CoC<sub>x</sub> karbid képződik. A CoC<sub>x</sub> specieszek szén nanocsövekké, vagy más nano szerkezetű szén alakul a felületen. A kobalt zárványként a szén nanocsövekben dúsul fel, ezáltal gyakorlatilag elérhetetlenné válik a reaktánsok számára. Mivel XRD módszerrel a nanocsövek belsejében nem sikerült platinát találnunk, a Pt-Co aktív kétfémes centrumok feltehetően szétbomlanak, így a kétfémes katalizátor irreverzibilisen deaktiválódik.



2. Ábra. A katalizátor felület TEM felvételei, valamint EDS spektrumai a metán nem oxidatív átalakulási reakciója után Pt<sub>10</sub>Co<sub>90</sub>/NaY katalizátoron:<sup>43</sup> a,b – szén nanocső TEM képe és EDS spektruma betokozódott fém rudacskaival; c,d – szén nanocsőben betokozódott fém gömbök TEM felvétele és EDS spektruma (a Cu jel a mintatartó rézhálótól származik).

### 3. Metán és dinitrogénoxid közötti reakció nanostrukturált katalizátorokon

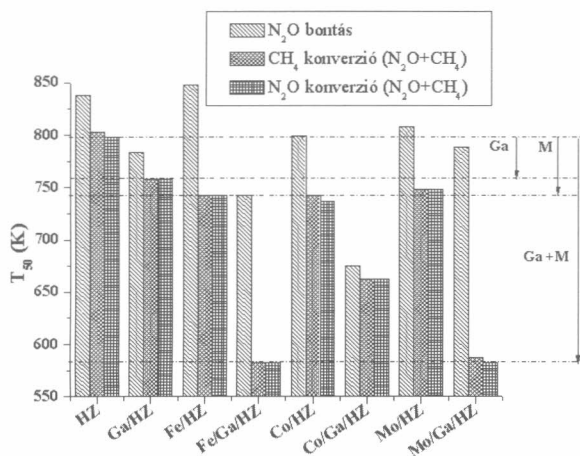
A metán és dinitrogénoxid részvételével végbemenő reakció vizsgálata több szempontból is fontos. Mindkét gáz rendkívüli mértékben járul az üvegházhatáshoz, ugyanis az 1 molekulára számított globális felmelegedési potenciáljuk (GWP) a metán esetében 30-szorosan, míg a dinitrogénoxid esetén 300-szorosan múlja felül a széndioxid megfelelő értékét.<sup>45</sup> Ezen kívül az N<sub>2</sub>O az ózonpajzsot veszélyeztető káros anyagok egyike. A CH<sub>4</sub> és N<sub>2</sub>O gázok átalakítása kevésbé ártalmas komponensekké környezetvédelmi szempontból nagy jelentőségű. A tudományos irodalomban korábban bemutatták, hogy a metán oxidatív átalakítási folyamataiban<sup>5,6,8</sup> jelentős hasznos anyag veszteséget jelentő termék, CO<sub>2</sub> keletkezik, míg a nem oxidatív reakciókban a szén nanocsövek formájában megjelenő grafit rétegek képződnek.<sup>7,43</sup> Így olyan enyhe oxidálószer kerestünk, mint pl. N<sub>2</sub>O, amelyik elősegíti a metán hidrogénkötéseinek felszakadását, nem járul azonban jelentősen a metán teljes oxidációjához. Az N<sub>2</sub>O molekula ugyanis az irodalmi adatok szerint aktív oxigént képes generálni a ZSM-5 mátrixban stabilizált Fe komplexek hatására.<sup>46-48</sup> Ezek a komplexek már kis hőmérsékleten képesek aktiválni a metánt és a benzolt. A metán aktiválás hőmérsékletének további jelentős

csökkentése megkönnyítheti az oxigén beépítését a metán molekulába olyan hőmérsékleten, amelyen az értékes köztitermékek (pld. CH<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>OH) további oxidálása vagy bomlása kisebb valószínűséggel mehet végbe. A szénhidrogének (metán, benzol, toluol) és oxigéntartalmú származékaik alacsony hőmérsékletű oxidációs funkcionálizálása alapot teremthet értékes céltermékek zöld kémiai szintéziséhez.

A galliummal módosított H-ZSM-5 minta alapján fejlesztettük ki a M/Ga/H-ZSM-5 katalizátorcsaládot (M-átmeneti fém, Fe, Co, Mo). A folyadékfázisú ioncserével módosított H-ZSM-5 minta erős savas centrumainak száma jelentősen megnő.<sup>49</sup> A savas Ga/H-ZSM-5 minták a nedves impregnálás módszerével hozzáadott átmeneti fém közötti kölcsönhatáskor M-Ga/H-ZSM-5 alakul ki, amelyek aktív komponense a gallium által generált szuper erős savas centrumok megjelenésének tudható be.<sup>50</sup> Az M fém-ion és a Ga/H-ZSM-5 közötti kölcsönhatás következtében a zeolit minta savas centrumainak a spektrumából teljesen eltűntek az erős savas centrumok. Emellett a kétfémes (galliumot tartalmazó) minták össz-savassága nagyobb marad, mint az egyfémes (Fe, Co, Mo) zeolit mintáké. A savas centrum koncentráció változásának a törvényszerűségei, függetlenül a minta egy- vagy kétfémes jellegétől, gyakorlatilag azonosak.

A legnagyobb össz-savassággal rendelkezik a Co-tartalmú minták. Az M fémek nanoméretű oxid részecskéi az erős savas centrumokon (111-142 kJ/mol) lokalizálódva jönnek létre. A katalizátor-módosítás következtében nagymértékben növekszik a katalizátor aktivitás. Amint a 4. ábrán látszik, a metán 50%-os konverziója ( $T_{50}$ ) a dinitrogén-oxiddal történő oxidációjában a Fe/Ga/H-ZSM-5 és Mo/Ga/H-ZSM-5 katalizátorokon 160 K-nel csökken a Fe/H-ZSM-5-hez, a folyamat legtöbbet idézett és legjobbnak ítélt katalizátor<sup>46</sup> típusához viszonyítva. Valószínű, a folyamat mechanizmusa gyökeresen eltér a Mars-van Krevelen féle egyszerű redox mechanizmustól,<sup>8</sup> és az összetett oxigén átviteli mechanizmus alapján megy végbe.<sup>51</sup> Az aktív centrumok nem közvetlenül reoxidálódnak az  $N_2O$  által, hanem a felületi aktív oxigén és a metán kölcsönhatásából keletkezett GaMo-OCH<sub>3</sub> szpeciezekkel reagálva. Hasonló jellegű, metoxy Fe-O-CH<sub>3</sub> metoxy és formiát Fe-OOH intermediereket azonosítottak S. Kameoka és szerzőtársai.<sup>48</sup>

A CH<sub>4</sub> és N<sub>2</sub>O közötti reakció összetett oxigén átviteli lépést is tartalmazó lehetséges mechanizmusa a következőképpen vizualizálható fel:<sup>52</sup>



3. Ábra. Katalizátorhatás az  $N_2O$  bontásban<sup>49</sup> ( $N_2O/He=19.8\%/80.2\%$ ) és az  $N_2O+CH_4$  reakcióban ( $N_2O/CH_4/He=19.8\%/4.9\%/75.3\%$ ); 100 mg katalizátor; áramlási sebesség=50cm<sup>3</sup>/min.

Kezdeti lépések:

- 1)  $Z + N_2O \rightarrow N_2 + ZO$   
(Z – M-Ga-zeolit összetett centrum)
- 2)  $CH_4 + Z \rightarrow ZCH_4$
- 3)  $ZO + ZCH_4 \rightarrow ZOH + ZCH_3$

Katalitikus ciklus:

- 4)  $CH_4 + ZOH \rightarrow ZCH_3 + H_2O$   
(ZOH – a katalitikus ciklus aktív centruma)
- 5)  $ZCH_3 + N_2O \rightarrow ZOCH_3 + N_2$
- 6)  $ZOCH_3 + 3N_2O \rightarrow ZOH + CO_2 + H_2O + 3N_2$   
[(6) - összetett oxigén átviteli mechanizmus lépés]

Az 1)-6) lépés összegzése a következő:

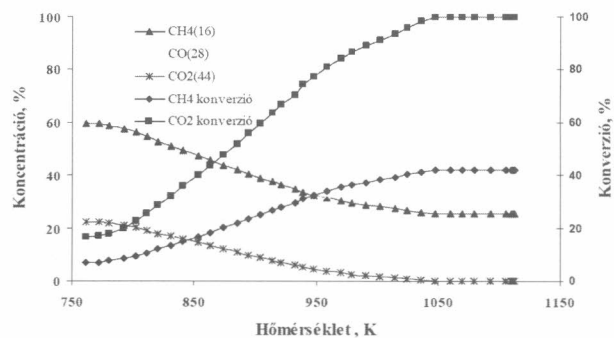


A kezdeti lépésekben az  $N_2O$  bomlásakor keletkező aktív oxygen centrumok ZO (1) és a kemisorbeált CH<sub>4</sub> (2) reakciójából képződik a katalitikus ciklus ZOH aktív centruma. A ZOH centrumok regenerálása összetett oxigén átviteli mechanizmus alapján történik a 6) lépésben történik, amikor a ZOH aktív centrum az  $N_2O$  és ZCH<sub>3</sub> kölcsönhatásából képződő ZOCH<sub>3</sub> szpeciesszel reagál.

#### 4. A metán száraz reformálása

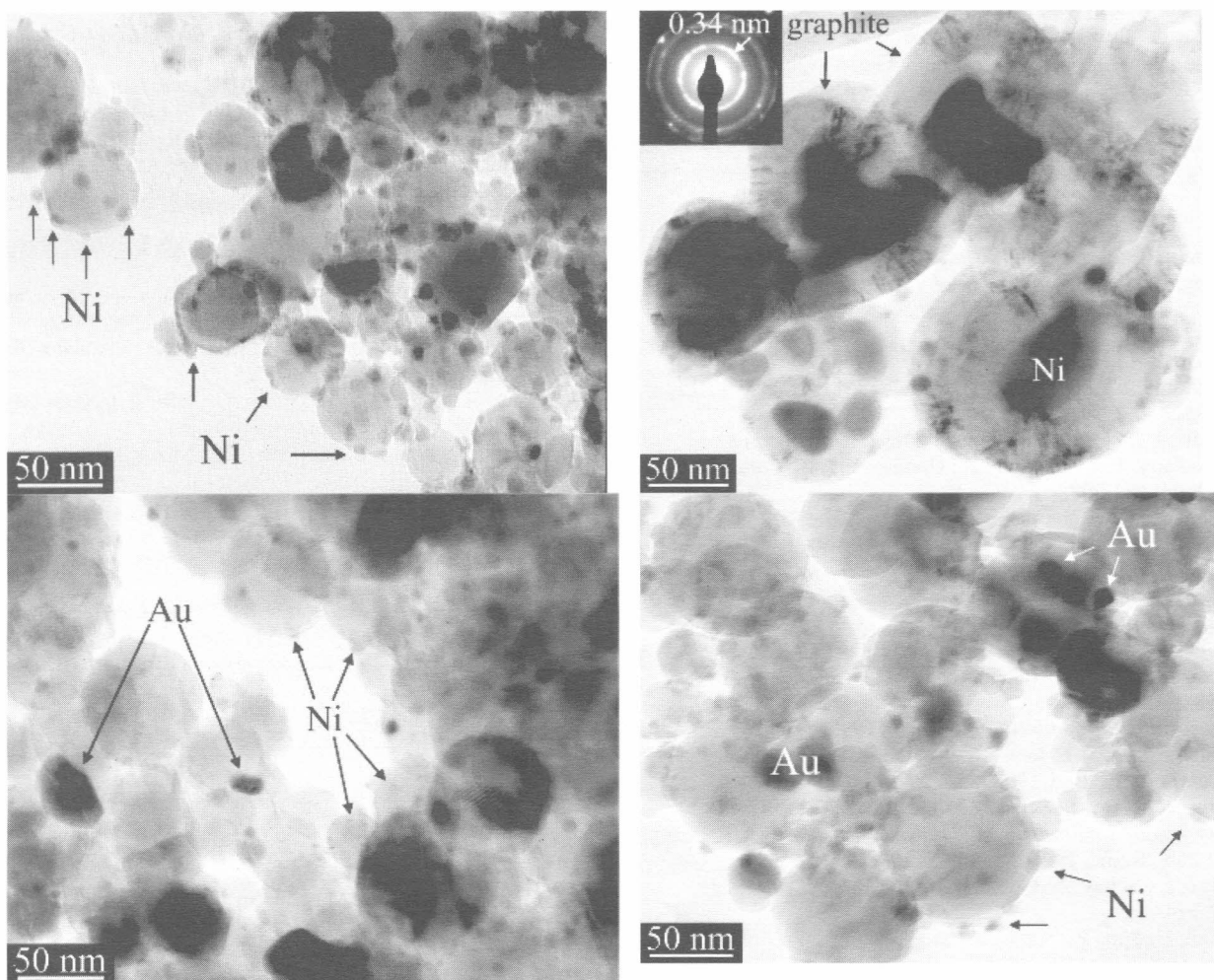
A metán és a széndioxid egyaránt „melegházi termékek” tehát ezek átalakítása fontos folyamat. Mindemellett a metán kutatás kimerülésével az eredetileg tiszta metán széndioxid tartalma folyamatosan növekszik és mintegy 30 % feletti CO<sub>2</sub> tartalomnál az elegy fűtőértéke jelentősen lecsökken. Igen fontos folyamat tehát a metán és széndioxid szétválasztása, amihez ún. „pressure swing” eljárást dolgoztak ki. Ennél azonban még mindig fennáll az a probléma, hogy mi legyen a széndioxiddal. Korábban jelentős kutatások indultak a CO<sub>2</sub> hidrogénezésére szénmonoxiddá, de ezek nem vezettek igazán eredményre. A metán száraz reformálása széndioxiddal járható út, ez azonban endoterm folyamat. Ha pl. az atomreaktor energiáját felhasználnák, akkor a folyamat már kezelhető lenne. Erre voltak is próbálkozások, de az atomreaktor nem szívesen engedélyezik ilyen folyamatok energia táplálására.

Az ERACHEMISTRY elnevezésű Európai Uniói forrásból támogatott program keretében Intézetünkben 1 évvel ezelőtt indítottuk a metán száraz reformálására irányuló kutatásainkat, elsősorban a megfelelő nanokompozit katalizátorok kiválasztása céljából. Az első ilyen katalizátor a 8% Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> minta volt, amelyen viszonylag kis hőmérsékleten lehetett 30 % CO<sub>2</sub>/metán keverékkel teljes konverziót tudunk elérni (4. Ábra).



4. Ábra. Konverzió-hőmérséklet függés (jobb oldali ordináta) 30% CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> keverékkel mérve Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> katalizátoron.

A reakció folyamán jelentős szénképződés volt megfigyelhető a MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel hordozós nikkelen. Az 5. Ábra mutatja a TEM felvételekben a szén nanocsövek megjelenését különösen tartós időtartamú reakció után (50 óra). A bal felső ábrán látható, hogy a Ni 2-10 nm nagyságban van jelen a katalizátor előkezelése után. Hosszabb reakcióidő után viszont jelentős mennyiségű nanocső képződéséhez és bizonyos esetekben a Ni részecskét szinte teljes grafitizálódásához vezet. Ezzel ellentétben arany jelenlétében a grafitizálódás és az ezzel párhuzamos nanocsőképződés jelentősen lecsökken amint azt az 5. Ábra bal alsó és jobb alsó TEM képeinek összehasonlításából látni lehet. Bár az általunk



5. Ábra. 2-3 nm nagyságú Ni nanorészecskék (bal felső), szén nanocsövek (jobb felső), Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> mintán. Ni és Au részecskék (bal alsó) és ugyanaz tartós idejű reakció után AuNi/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> mintán.

használt katalizátorok hatásosnak bizonyultak a metán száraz reformálásában, a technológiai áttörés a perovszkit típusú minták, illetve a kompozit katalizátorok használatától remélhető.

A folyamat jól mutatja, hogy a reakció szempontjából kártékonynak bizonyuló grafitos- szén nanocsöves depozitumok, amelyek a katalizátor deaktiválódásához vezetnek, lecsökkenthetők második fém, mint pl. arany hozzáadásával. A száraz reformálás viszonylag kis hőmérsékleteken játszódik le és a tartamkísérletek tanúsága szerint a katalizátor stabilisnak mutatkozik.

### Összefoglalás

A közlemény a metán, mint az egyik legfontosabb kémiai nyersanyag, néhány lehetséges átalakítási módját tárgyalja.

Megállapítást nyert, hogy az egy- és kétlépéses metáncsatolás C<sub>2+</sub> szénhidrogének képződéséhez vezet. E folyamat nagymértékben függ a katalizátor természetétől, struktúrájától és morfológiájától. Nanoszerkezetű kétfémes katalizátorok közül a NaY hordozós PtCo látszik a legjobb választásnak.

A nem oxidatív metán átalakítás kétfémes kobalt alapú katalizátorai deaktiválódásának fő okozója metastabil CoC<sub>x</sub> képződése a reakció folyamán. A CoC<sub>x</sub> bomlásakor keletkező szén nanocsövek zárványként fogadják magukba a kobaltot szétszakítva a kétfémes, pld. PtCo aktív részecskéket. Ezáltal a metán átalakítás katalizátora irreverzibilisen deaktiválódik.

A metán + dinitrogén-oxid reakció katalizátorainak nagy aktivitását a Fe vagy Mo fémekkel módosított Ga/H-ZSM-5 erős savas centrumain képződött nanoméretű egy- és kétfémes részecskék, az N<sub>2</sub>O bomlásakor keletkező nagy aktivitású oxigén, valamint az összetett oxigén átviteli lépést is tartalmazó mechanizmus biztosítja.

A metán száraz reformálása energetikai szempontból nem kedvező folyamat, ennek ellenére a megfelelő technológia kidolgozása hozzájárulhat a környezeti CO<sub>2</sub> kibocsátás csökkentéséhez.

### Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönetüket fejezik ki az ERACHEMISTRY és OTKA támogatásáért (NN-75009 és T-043521) és az

NKTH-nak (Magyar-Ukrán OMFB-00740/2005 és 00905/2007 számú TÉT projekt). Köszönettel tartozunk Stefler Sándornénak, Koppány Zsuzsának, Geszti Olgának, Schay Zoltánnak értékes diszkusszióért és a munka technikai támogatásért.

### Hivatkozások

- Corfield, R. *Chemistry in Britain*, **2002**, May, 22-25.
- Guczi, L.; Borkó, L. *Magy. Kém. Lapja*, **2004**, 59, 370-376.
- Spivey, J. J.; *Catalysis, The Royal Society of Chemistry*, **1992**, 8, 157-203.
- Keller, G. E.; Bhasin, M. M. *J. Catal.* **1982**, 73, 9-19.
- Amenomiya, Y.; Birss, V. I.; Goledzinowski, M. et al. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1990**, 32, 163-227.
- Fox III, J. M. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1993**, 35, 169-212.
- Choudhary, T. V.; Aksoyly, E.; Goodman D. W. *Catal. Rev.*, **2003**, 45, 151-203.
- Golodets, G. I. *Heterogeneous Catalytic Reactions Involving Molecular Oxygen*, Elsevier, New York, **1983**.
- Borkó, L. In "Magyarok szerepe a világ tudományos és műszaki haladásában". III. Tudományos Találkozó, Budapest, **1992**, pp 123-125.
- Pitchai, R.; Klier, K. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1986**, 28, 13-88.
- Tabata, K.; Teng, Y.; Takemoto, T.; et al. *Catal. Rev.* **2002**, 44, 1-58.
- News. *Catalytic combustion, Cattech*, **1999**, 3, 64-67.
- Zwinkels, M. F. M.; Järäs, S. G.; Menon, P. G.; Griffin, T. A. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1993**, 35, 329-358.
- Borkó, L.; Nagy, I.; Schay, Z.; Gucci, L. In *First World Conference "Environmental Catalysis"* (Pisa, may 1-5, 1995), SCI Pub., Rome, **1995**, pp. 539-542.
- Borkó, L.; Schay, Z.; Gucci, L. *Appl. Catal. A*, **1995**, 130, 157-174.
- Borkó, L.; Hua, Z.; Schay, Z.; Nagy, I.; Lovas, A.; Gucci, L. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1995**, 96, 297-303.
- Borkó, L.; Nagy, I.; Schay, Z.; Gucci, L. *Appl. Catal. A*, **1996**, 147, 95-108.
- Guczi, L.; Borkó, L.; Schay, Z. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1998**, 113, 69-80.
- Borkó, L.; Schay, Z.; Gucci, L. *Bulg. Chem. Com.*, **1998**, 30, 93-102.
- Jacoby, M. *Chemical and Engineering News*, C & EN, Chicago, **2007**, November 19.
- Crabtree, R. H. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 987-1007.
- Guczi, L.; van Santen, R.; Sarma, K. V. *Catal. Rev.-Eng. Sci.* **1996**, 38, 249-296.
- Koerts, T.; Van Santen, R. A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1281-1283.
- Belgued, M.; Paréja, P.; Amariglio, A.; Amariglio, H. *Nature*, **1991**, 352, 789-790.
- Guczi, L.; Sarma K. V.; Borkó L. *J. Catal.* **1997**, 167, 495-502.
- Guczi, L.; Koppány, Zs.; Sarma K. V.; Borkó L.; Kiricsi, I. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1997**, **105**, 861-868.
- Guczi, L.; Sarma, K. V.; Borkó, L. *React. Kinet. Catal. Lett.* **1999**, 68, 95-104.
- Guczi, L.; Sarma, K. V.; Borkó, L. *Catal. Lett.* **1996**, 39, 43-47.
- Guczi, L.; Stefler, G.; Koppány, Zs.; Borkó, L.; Niwa, S.; Mizukami, F. *Appl. Catal. A*, **1997**, 161, L29-L32.
- Guczi, L.; Stefler, G.; Koppány, Zs.; Borkó, L. *React. Kinet. Catal. Lett.* **2001**, 74, 259-269.
- Guczi, L.; Takács, L.; Stefler, G.; Borkó, L. *Catal. Today*, **2002**, 77, 237-243.
- Guczi, L.; Stefler, G.; Borkó, L.; Koppány, Zs.; Mizukami, F.; Toba, M.; Niwa, S. *Appl. Catal. A*, **2003**, 246, 79-86.
- Guczi, L.; Borkó, L.; Schay, Z.; Bazin, D.; Mizukami F. *Catal. Today*, **2001**, 65, 51-57.
- Guczi, L.; Borkó, L.; Koppány, Zs.; Kiricsi, I. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1998**, 119, 295-300.
- Guczi, L.; Borkó, L.; Koppány, Zs.; Mizukami, F. *Catal. Lett.*, **1998**, 54, 33-39.
- Guczi, L.; Borkó, L. *Catal. Today*, **2001**, 64, 91-96.
- Guczi, L.; Bazin, D.; Kovács, I.; Borkó, L.; Schay, Z.; Linch, J.; Parent, P.; Lafon, C.; Stefler, G.; Koppány Zs.; Sajó, I. *Top. Catal.*, **2002**, 20, 129-139.
- Guczi, L.; Kovács, I.; Borkó, L.; Kiricsi, I.; Bazin, D. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2001**, 136, 111-116.
- Bazin, D.; Borkó, L.; Koppány, Zs.; Kovács, I.; Stefler, G.; Sajó, I.; Schay, Z.; Gucci, L. *Catal. Lett.* **2002**, 84, 169-182.
- Borkó, L.; Gucci, L. *Top. Catal.* **2006**, 39, 35-43.
- Borkó, L.; Gucci, L. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2004**, 147, 601-606.
- Choudhary, V. R.; Kinage, A.K.; Choudhary, T.V. *Science*, **1997**, 275, 1286-1288.
- Borkó, L.; Horvath, Z.E.; Schay, Z.; Gucci, L. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2007**, 167, 231-236.
- Font Freide, J. J. H. M.; Gamlin, T. D.; Hensman, J. R.; et. al. *J. Nat. Gas. Chem.* **2004**, 13, 1-9.
- Dubois, J.-L. *Catal. Today*, **2005**, 99, 5-14.
- Panov, G.I.; Uriarte, A.K.; Rodkin, M.A.; Sobolev, V.I. *Catal. Today*, **1998**, 41, 365-385.
- Dubkov, K. A.; Sobolev, V. I.; Panov, G. I. *Kinet. Catal.*, **1998**, 39, 72-79.
- Kameoka, S.; Nobukawa, T.; Tanaka, S.; Ito, S.; Tomishige, K.; Kunimori, K. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2003**, 5, 3328-3333.
- Borkó, L.; Vlasenko, N.V.; Koppány, Zs.; Schay, Z.; Strizhak, P.E.; Gucci, L. In *14th International Congress on Catalysis*, Extended Abstracts, CD-ROM, Seoul, Korea, **2008**, PII-12-38, 2 pp.
- Borkó, L.; Vlasenko, N. V.; Koppány, Zs.; Schay, Z.; Strizhak, P. E.; Gucci, L. In *6th World Congress on Oxidation Catalysis*, Conference Program and Extended Abstracts, Lille, France, **2009**, in press.
- Golodets, G. I.; Borko, V. A.; Gomonay V. I. *Teoret. Eksperim. Khim.* **1984**, 20, 311-317.
- Borkó, L.; Koppány, Zs.; Schay, Z.; Gucci, L. *Catal. Today*, **2009**, 143, 269-273.

### Nanostructured catalysts: some methane transformations

Methane is the most substantial fossil energy source in the world. The molecule is stable and its transformation into usable chemicals is not an easy task. The article reviews some reactions on nanostructured catalysts, investigated in Department of Surface Chemistry and Catalysis of Institute of Isotopes HAS.

Activity and selectivity of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  and NaY supported noble metal (Pt, Re, Ru, Pd) and cobalt containing bimetallic catalysts was determined in the low temperature two-step methane conversion into  $\text{C}_{2+}$  hydrocarbons. Furthermore, the two separated

steps of the methane decomposition and the hydrogenation of the chemisorbed carbon containing species were united in a one-step process. On Pd-Co/ $\text{SiO}_2$  catalyst prepared by sol-gel method the  $\text{C}_{2+}$  hydrocarbon yield was several times higher in the one-step process at low temperature (573 K) and low hydrogen concentration than in the two-step process. In case of both method enlargements of methane pulses led to increased formation of the inactive carbonaceous surface species, consequently fast deactivation of the catalyst. In the one-step process on the best of the redox catalysts studied, on  $\text{Pt}_{10}\text{Co}_{90}$ /NaY sample  $\text{C}_2$  (ethane, ethylene) selectivity

of 99% was reached at high temperature (1023 K) and middle pressure (10 bar) and also the deactivation of the catalyst could be slowed down significantly. The acidic Ga/HZSM-5 sample was inactive at middle pressure, while at 1 bar aromatics could be produced by 81% selectivity. Our thermodynamic considerations forecasted the experimental results. In the supported Co-based catalysts the formation of active species was promoted by addition of noble metal. In the  $\text{Pt}_{10}\text{Co}_{90}/\text{NaY}$  sample containing fully reduced Pt and partially (83-98%) reduced cobalt, the 99% of the active sites were the bimetallic particles of 1nm in diameter. The methane partial dehydrogenation mainly takes place on the Pt-Co particles and the chain growth probability (selective  $\text{C}_{2+}$  activity) is controlled simultaneously by the Co and Pt-Co nanoparticles. Link can be found between deactivation of supported PtCo catalysts in the  $\text{CH}_4$  transformation and the formation and decomposition of meta-stable  $\text{CoC}_x$  and formation of carbon nanotubes. The appearance of encapsulated Co particles inside the nanotubes proves the restructuring of the Pt-Co bimetallic particles resulting in irreversible deactivation.

The high activity of M/Ga/H-ZSM-5 (M- Fe, Mo, Co) catalyst in the medium temperature range (573-773 K) makes possible the environmental application for removal of dinitrogen-oxide by reduction. Methane and dinitrogen-oxide are the most important green house effect gases besides carbon-dioxide, and the second,

third damaging gases for the ozone shell behind freons, that support the value of the results of the project. The extra/outstanding low temperature activity (323-373 K) is promising in development of environmentally friendly, energy sparing fine chemical catalytic technologies. Introduction of Ga increases the strength and number of acidic sites, on the effect of the addition of the second metal the strong acid centres of Ga/H-ZSM-5 transform into the strong redox sites of M/Ga/H-ZSM-5 (M=Fe, Mo, Co). On Co/Ga/H-ZSM-5 system the temperature of the 50% conversion ( $T_{50}$ ) decreases by 70 K in  $\text{N}_2\text{O}$  decomposition (in the absence of  $\text{CH}_4$ ). On Fe or Mo containing M/Ga/H-ZSM-5 samples  $T_{50}$  of  $\text{CH}_4 + \text{N}_2\text{O}$  reaction is lower by 160 K than that on Fe/H-ZSM-5 regarded as the most active catalyst of the process. The interaction of  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$  and the strong acid centres produces GaM-OCH<sub>3</sub> species playing key role in the starting step of the methane activation. The reaction between  $\text{N}_2\text{O}$  and  $\text{CH}_4$  takes place via complex oxygen transfer mechanism.  $\text{N}_2\text{O}$  does not oxidize the reduced active sites directly, but reacting with the MGa-OCH<sub>3</sub> species formed by the interaction of methane and the active surface oxygen.

Methane dry reforming on Ni and gold containing  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinel turned out to be good catalysts yielding  $\text{CO} + \text{H}_2$  mixture. On pure nickel containing spinel after long term use carbon multiwall nanotubes are formed, whereas on Ni-Au catalyst the nanotubes formation is significantly decreased.

## A 115. évfolyam szerzőinek indexe

|                                  |          |                                |          |
|----------------------------------|----------|--------------------------------|----------|
| Alexin András .....              | 118      | Liptay György .....            | 40       |
| Alexin András .....              | 123      | Máthé Zoltán .....             | 129      |
| Angyal István .....              | 69       | Megyeri János .....            | 129      |
| Ari Ivaska .....                 | 14       | Mell Péter .....               | 129      |
| Bagi János .....                 | 107      | Mezei Pál .....                | 34       |
| Bársony István .....             | 18       | Miguel J. Haller .....         | 91       |
| Battistig Gábor .....            | 18       | Nagy Endre .....               | 25       |
| Belgya Tamás .....               | 79       | Németh Károly .....            | 91       |
| Bertók Béla .....                | 54       | Nguyen Cong Tam .....          | 107      |
| Borkó László .....               | 147      | Ollár Tamás .....              | 134      |
| Cserfalvi Tamás .....            | 34       | Paál Zoltán .....              | 140      |
| Deák András .....                | 18       | Pálfi Tamás .....              | 114      |
| Faigl Ferenc .....               | 123      | Pallai-Varsányi Erzsébet ..... | 60       |
| Faigléné Birkás Erzsébet .....   | 118, 123 | Pécskay Zoltán .....           | 91       |
| Farkas József .....              | 10       | Pokol György .....             | 22       |
| Földváry Csilla .....            | 114      | Révay Zsolt .....              | 79       |
| Fuchs Aliz .....                 | 123      | Salgó András .....             | 10       |
| Fürjes Péter .....               | 18       | Schay Zoltán .....             | 134      |
| Gabriela Isabel Massafarro ..... | 91       | Serf Egyed .....               | 107      |
| Gméling Katalin .....            | 91       | Simon János .....              | 118      |
| Göllei Attila .....              | 60       | Sohár Pál .....                | 46       |
| Guczi László .....               | 147      | Stefánka Zsolt .....           | 98       |
| Hegedűs Imre .....               | 25       | Szarvas Tibor .....            | 129, 134 |
| Horvai György .....              | 3        | Széles Éva .....               | 98       |
| Johan Bobacka .....              | 14       | Szentmiklósi László .....      | 79       |
| Joó Ferenc .....                 | 49       | Szilágyi Veronika .....        | 84       |
| Kasztovszky Zsolt .....          | 84       | Takács Erzsébet .....          | 114      |
| Katona Róbert .....              | 98       | Tellinger Olga .....           | 134      |
| Kis Zoltán .....                 | 79       | Tétényi Pál .....              | 134      |
| Kling Ferenc .....               | 123      | Thurner Angelika .....         | 123      |
| Koltai Ernő .....                | 118      | Varga Zsolt .....              | 98       |
| Lakosi László .....              | 107      | Várhelyi Csaba .....           | 40       |
| Lázár Károly .....               | 129      | Vass András .....              | 60       |
| Lipták András .....              | 67       | Wojnárovits László .....       | 114      |