

Szakmai Zárójelentés

**„Szénmonoxid preferenciális oxidációja hidrogén jelenlétében (PROX)” című,
F046216 számú, ifjúsági OTKA kutatásról (2004-2007)**

Témavezető: Dr. Wootsch Attila

MTA Izotópkutató Intézet

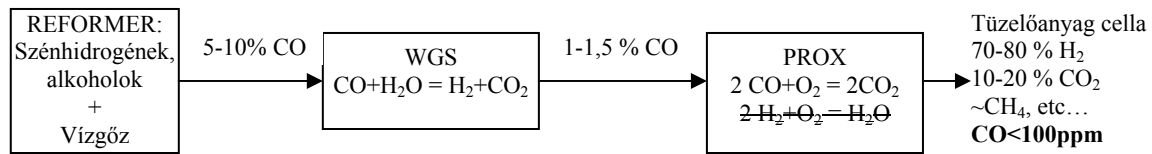
A PROX gyakorlati jelentősége, kutatásaink célja

Az emberiség egyik legfontosabb kihívása a 21. században a környezeti problémák megoldása. Globális és lokális hatásai miatt különös, kiemelt szerepe van a közúti közlekedésből származó káros-anyag kibocsátás csökkentésének. A ma használat, belső égésű motorral közlekedő gépjárművek káros-anyag (nitrogén-oxid, szénmonoxid, szénhidrogén) kibocsátása katalitikus úton csökkenthető, sőt bizonyos körülmények között meg is szüntethető. Azonban a globális felmelegedést okozó emissziók, a széndioxid kibocsátás, és az un. „hő-szennyezés” a motor jellegéből következően nem csökkenthető egy bizonyos szint alá. Másrészt az üzemanyag forrását jelentő kőolaj készletek szűkösen állnak rendelkezésre. A kutatókat és a politikusokat egyaránt foglalkoztatja egy alapvetően új konstrukcióval működő gépjárműpark kialakítása.

Az egyik lehetőség az un. zéró-emissziós elektromos autók fejlesztése lenne, azonban a kis haladási távolság, a hosszú utántöltési idő és az elhasználdott akkumulátorok elhelyezési problémái gátolják az ilyen típusú járművek széles körű használatát. A szakemberek figyelme egyre inkább a kémiai energia közvetlen elektromos árammá alakítás felé fordul. Több tüzelőanyag cella (fuel cell) típust fejlesztettek ki az utóbbi 50 év során, melyek un. hideg égéssel állítanak elő elektromos áramot. A közúti közlekedés szempontjából a legígéretesebb az un. proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) felhasználása. A PEMFC-k működéséhez *csak* hidrogén és levegő szükséges, és csak vízgőzt bocsátanak ki; ezen kívül ki kis térfogatúak, könnyűek és jó a hatásfokuk (50-80%). A PEMFC-k hátránya azonban, hogy a nemesfém (Pt, Pt-Rh, Pt-Sn stb..) anód nagyon szénmonoxid-érzékeny, típustól függően, a hidrogén szénmonoxid tartalmát 1-100 ppm alatt kell tartani.

A hidrogén elvileg a mai összes energiaforrás felhasználásával előállítható, például a víz elektrolízise révén. Gyakorlati szempontból azonban fontosabbak a szénhidrogéneket és (bio)alkoholokat használó technológiák. Például a földgáz, könnyű olaj frakciók, alkoholok (etanol, vagy metanol) vízgőz reakciója, un. steam reforming, STR, ezek parciális oxidációja, POX, vagy a két technológia keveréke, az un. autoterm reformálás (ATR). A fenti reakciókban azonban jelentős mennyiségű (5-10%) szénmonoxid is keletkezik, melynek mennyisége víz-gáz reakcióval (water gas shift, WGS) 1-1,5%-ra csökkenthető. Ez

mennyiség is túl magas azonban a PEMFC-k folyamatos működéséhez. A hidrogén további tisztása a szénmonoxid preferenciális oxidációjával (PROX) és/vagy a szénmonoxid metanizálásával oldható meg (1. Ábra).



1. Ábra. Hidrogén-előállító integrált reformer rendszerben elvi vázlata, amely akár a gépjárművekben (on-board) akár azokon kívül (off-board), a töltőállomásokon, vagy nagyobb előállító üzemekben elhelyezhető.

A PROX célja tehát a szénmonoxid tartalom csökkentése 1-1,5%-ról 100 ppm alá, olyan módon, hogy a feleslegben jelenlévő hidrogént minél kisebb mértékben oxidáljuk. A PROX katalizátoroknak a következő, alapvető elvárásoknak kell megfelelni (fontossági sorrendben): 1. megfelelő szintre (100 ppm alá) csökkentse az elegy CO tartalmát, 2. hosszan, megbízhatóan működjön, kevés regenerálást igényeljen, 3. működési tartománya a 80 és 200 °C közé essen (~200 °C: alacsony hőmérsékletű WGS, ~80 °C: a PEMFC hőmérséklete), 4. nagy legyen a katalizátor szelektivitása a reakcióban, vagyis minél kevesebb hidrogén-vesztés legyen.

A platina katalizátorok (általában Pt/Al₂O₃) előnye a megbízható működésük és stabilitásuk, hátrányuk viszont, hogy csak viszonylag magas oxigén felesleg (λ) mellett képesek a széndioxid megfelelő oxidációjára. Ennek oka a szénmonoxidra mért negatív reakciórend. Az nagy oxigén felesleg ($\lambda > 2$) alkalmazása viszont alacsony szelektivitással jár együtt, ami a jelentős hidrogén-vesztést okoz. A platina esetében egy szűk, 170 °C körüli, hőmérséklet tartományban maximális a szelektivitás, ami a szénmonoxid, hidrogén és oxigén kompetitív adszorpciójával és a borítottságok hőmérséklet szerinti változásával magyarázható. A szűk működési tartomány (hőmérséklet, oxigén felesleg) határt szab az alumínium oxid hordozós platina gyakorlati alkalmazásnak.

Az OTKA pályázatban megjelölt célunk, hogy „információkat kapjunk a reakcióban résztvevő aktív felületi helyek tulajdonságairól, vizsgáljunk új, korábban nem vizsgált katalizátorokat a PROX reakcióban”. További célunk volt, hogy magyarázzuk a katalizátorok működését és ötletet adjunk újfajta PROX katalizátorok kidolgozásához.

Kutatási eredményeink

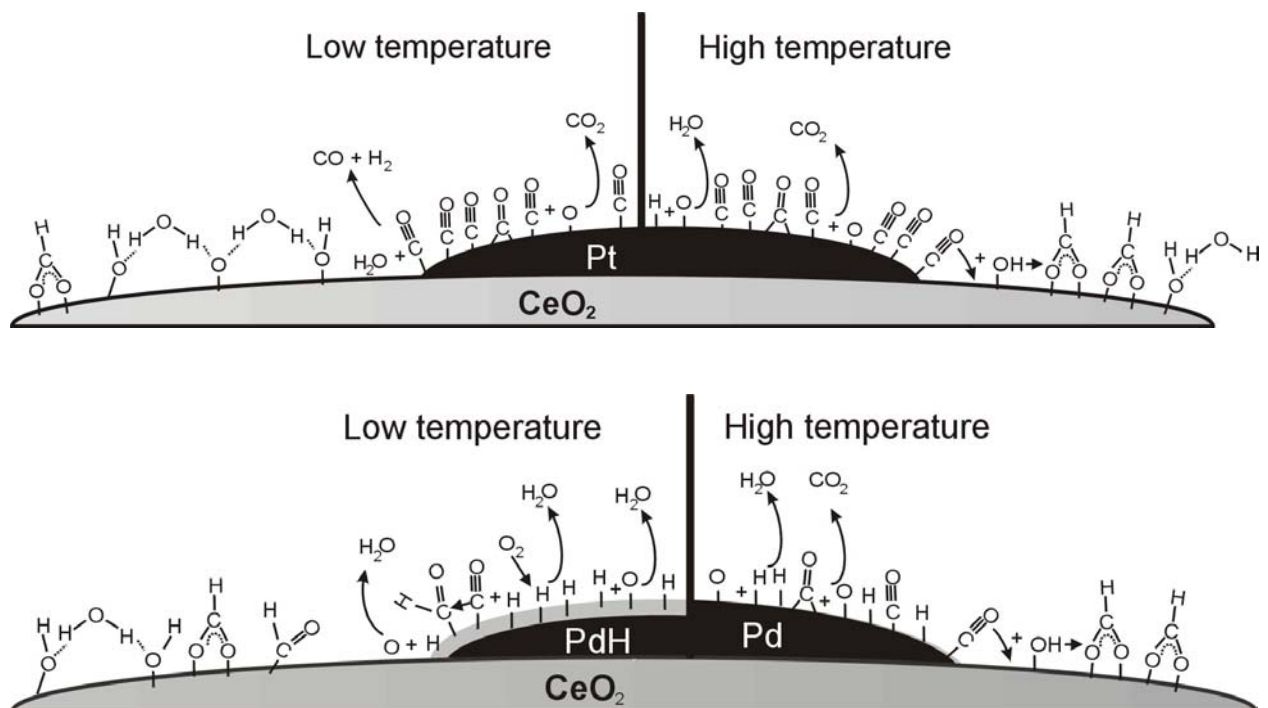
Kutatásaink elsődleges célja 2004-ben az volt, hogy létrehozzunk egy PROX mérőhelyet az MTA Izotópkutató Intézet Katalízis és Nyomjelzéstechnikai Osztályán. A tervnek megfelelően a 2004-es évben, a korábban kizárólag adszorpciós vizsgálatokra használt, folyamatos atmoszférikus reaktort átalakítottuk PROX mérések céljára, úgy, hogy az adszorpciós vizsgálatokat továbbra is el tudjuk végezni. A munkát ketten, én vezető kutatóként, és a témába bekapcsolódó doktoráns hallgató, Olga Pozdnyakova (később Tellingner néven) végeztük.

Munkánk során, korábbi eredményeink folytatásaként tudunkkal elsőként, vizsgáltuk részletesen a cérium-oxid és cérium-cirkónium vegyes oxidhordozós katalizátorokat a PROX reakcióban. A fenti hordozók jelentős „oxigén-tárolókapacitással” rendelkeznek. A Pt/CeO₂ katalizátorok kimagaslóan aktívak az un. alacsony hőmérsékletű szénmonoxid oxidációban, és képesek például anaerob vagy redukzív körülmények között is bizonyos mennyiségű szénmonoxidot oxidálni. Megállapítottuk, hogy a CeO₂ és Ce_xZr_{x-1}O₂ (x=0-1) hordozós Pt katalizátorok az alumínium-oxid hordozósoknál magasabb CO oxidációs szelektivitást mutatnak a PROX reakcióban alacsony hőmérsékleten (T<413 K). A felületi kloridionok jelenléte csökkentette a Pt/CeO₂ katalizátorok aktivitását és szelektivitását. Eredményeinkből arra következtettünk, hogy a PROX reakció a cérium-oxid tartalmú hordozós Pt katalizátorokon négyféle mechanizmus szerint játszódhat le: (i) versengő Langmuir-Hinshelwood CO és hidrogén oxidáció a Pt részecskék felületén, (ii) nem versengő Langmuir-Hinshelwood mechanizmusú reakció a fém/oxid határfelületen (iii) oxidáció a hordozón és (iv) víz-gáz reakció. A két utóbbi reakció út magas hőmérsékleten, 473 K felett érvényesülhet. A második, nem versengő mechanizmust alacsony reakcióhőmérsékleten (T<413 K) felelősnek tálltuk a tapasztalt magas CO oxidációs szelektivitásért.

Az első sikeres eredmények után, 2004 végén bekapcsolódott a kutatásba a Berliini Fritz-Haber Intézet (FHI). Az együttműködésnek köszönhetően kicsit átalakult a kutatási profil. Az eredeti kutatási tervben az aktív centrumok megismerése mellett több katalizátor összehasonlító vizsgálatát kívántuk elvégezni. A CeO₂ hordozós mintákon kapott ígéretes eredmények, illetve a nemzetközi partner műszeres felszereltsége miatt, inkább a Pt/CeO₂ rendszer behatóbb vizsgálatára került sor. Az együttműködés miatt valamivel több külföldi utazásra volt szükségünk, hiszen a méréseket az FHI-ben magunk végeztük. A 2005-ös évben át kellett csoportosítani külföldi utazás céljára a személyi kifizetés terhére, amelyet az OTKA bizottság akkor engedélyezett. A nemzetközi partnerünknél lehetőségünk volt az általunk Budapesten végzett katalitikus eredményeket kiegészíteni, PROX reakció közben, un. in-situ „nagy-nyomású” röntgen- fotóelektron-spektroszkópia (high-pressure XPS), in-situ diffúz visszaverődési infravörös spektroszkópia (DRIFT), nagy felbontású transzmissziós elektron mikroszkópia (HRTEM) valamint hőmérséklet programozott deszorpció (TDS)

módszerek alkalmazásával. Az összetett vizsgálatok eredményeként sikerül feltérképezni a PROX reakció mechanizmusát cérium oxid hordozós Pt illetve Pd katalizátorok esetében.

Elsőként arra kerestük a választ, hogy mi a különbség a CO hidrogén nélkül, illetve hidrogén jelenlétében végzett oxidációja között. Ismert, hogy mind a Pt és a Pd aktív a szénmonoxid (hidrogén nélküli) oxidációjában. A platina tartalmú katalizátorokon azonban a szénmonoxid oxidáció szelektivitása szignifikánsan magasabb hidrogén jelenlétében, mint a palládium tartalmú minták esetén. A hőmérséklet, illetve az oxigén felesleg (λ) növelésével a Pt tartalmú mintákon a szelektivitás csökken, ellenben a palládium tartalmú mintákkal, ahol az alacsony szelektivitás érték kis mértékben növekedett a hőmérséklet emelésével. A Pt/CeO₂ mintákon alacsony hőmérsékleten (363-383 K) tapasztalt nagy szelektivitás fő oka a katalizátor (főleg a hordozó) felületén adszorbeált víz, amelynek kettős szerepe van: (i) megakadályozza a hidrogén jelentős mértékű oxidálását, (ii) un. alacsony hőmérsékletű vízgáz reakcióban (LTWGS) reagál a fém részecskék peremén lineárisan adszorbeált szénmonoxiddal. A hőmérséklet növekedésével, a víz deszorpciójával párhuzamosan, az adszorbeált CO speciestek a hordozó felületi OH csoportjaival reagálva stabil formiát csoportokat alakítanak ki, amelyek jelenléte a szelektivitással negatív korrelációt mutatott. A Pd/CeO₂ minták esetén alacsony hőmérsékleten a reakció körülmények között stabil β -palládium-hidrid alakul ki a fémrészecskék felületén, amely a gázfázisú oxigénnel reagálva jelentős vízképződéshez, így alacsony CO oxidációs szelektivitáshoz vezet. A megalkotott mechanizmus elképzelést a 2. Ábra szemlélteti.



2. Ábra. A cérium-oxid hordozós Pt és Pd katalizátorok PROX reakcióban mutatott viselkedésére felállított modell.

A továbbiakban vizsgáltuk Pt/CeO₂ katalizátorokon a reakció időbeni lefutását, illetve a parciális nyomások változtatásának hatását. Megállapítottuk, hogy a reakció kezdetén először a hordozó telítődik karbonát, majd formiát speciesekkel, illetve kialakul az „adszorbeált víz – felületi OH” hidrogén-híd kötésű struktúra. A Pt-CO borítottság felépülése csak ezt követően indul meg. Megállapítottuk továbbá, hogy nemesfém nem tartalmazó minta esetén az utóbbi szerkezet nem jön létre. Ezen eredményekből arra következtettünk, hogy a hidrogén a nemesfémen aktiválódik és „spill-over” jelenséggel kerül a hordozóra, ahol vízzé oxidálódik és az OH csoportokkal hidrogén-hidat alkotva stabilizálódik a felületen. A reakció után végzett HRTEM vizsgálataink bebizonyították, hogy a cérium-oxid egy oxigén vakanciában gazdag CeO_{1,695} szuper-cella struktúrában kristályosodik. A parciális nyomások szerepének vizsgálata során a kinetikai vizsgálatok azt mutatták, hogy a szénmonoxid oxidációja jelentősen nő a CO parciális nyomásának növelésével, amely a szelektivitás jelentős növekedésében is megjelenik. A parciális nyomás változtatásával végzett XPS vizsgálatok a cérium-oxid felületén található oxigén vakanciák mennyisége és a CO parciális nyomás között egyértelmű pozitív összefüggést mutattak. A párhuzamos in-situ DRIFT vizsgálatok viszont bebizonyították, hogy a felületi speciesek változása nem korrelál egyértelműen az aktivitással. Ezen eredményekből arra következtettünk, hogy a katalizátorok felületi szerkezete a reaktáns elegy összetételének függvényében változik. A Pt/CeO₂ felülete „alkalmazkodik” a reakció-elegyhez. Részletesen leírtuk ennek az „alkalmazkodásnak” a módját.

A továbbiakban munkánk célja az volt, hogy a reális rendszerekben minden esetben jelenlévő szén-monoxid és víz hatását vizsgáljuk a PROX reakció lefutására. Megállapítottuk, hogy 10% víz jelenléte nem befolyásolja, sem a katalitikus aktivitást, sem felületen található speciesek összetételét, sem a katalizátor felületének oxidációs állapotát a Pt/CeO₂ mintákon. A széndioxid jelenléte növelte a felületi karbonát koncentrációt, de nem befolyásolta számottevően sem az aktivitást, sem a felületi oxidációs állapotot.

A víz szerepének tisztázása érdekében, az in-situ módszerek mindegyikével is vizsgáltuk a víz és szénmonoxid között lejátszódó víz-gáz (WGS) reakciót is Pt/CeO₂ mintákon. Megállapítottuk, hogy (i) a víz-gáz reakcióban (CO+H₂O) a Pt/CeO₂ katalizátor csak 473 K felett aktív, ellentétben a PROX (CO+O₂+H₂+CO₂+H₂O) esetén tapasztalt T>363 K; (ii) a WGS reakcióban aktív katalizátor felülete a reakció alatt teljesen redukált (Ce³⁺) állapotban van, ellentétben a PROX esetén tapasztalt redukált hibahelyeket tartalmazó alapvetően oxidált (Ce⁴⁺) struktúrával; (iii) a WGS reakcióban a felületi OH csoportok nem alkotnak H-hidas szerkezetet, az adszorbeált víz kémiaiilag kötött OH csoportok formájában van jelen a redukált cérián; (iv) a WGS reakcióban a felületi formiátok jelenléte kedvező (esetleg köztitermékek), míg PROX esetén ezek negatív korrelációt mutattak az aktivitással. Megállapítottuk továbbá, hogy minimális oxigén hozzáadása a WGS keverékhez megnöveli

a CO₂ termelést, valamint oxidálja a cérium-oxid felületét, de nem eredményezi a H-hidas szerkezet kialakulását. Ez utóbbi szerkezet viszont H₂+O₂ reakciójában alakul ki, mint azt a in-situ DRIFT és XPS vizsgálatok is megerősítették.

Az víz és szén-dioxid hatásának vizsgálata alapján megállapítottuk, hogy a PROX reakció alatt kialakuló H₂O-OH H-hidas szerkezet, az oxigén-hidrogén felületi reakciójának eredménye. Az vakanciákkal rendelkező oxidált cérián kialakuló ilyen szerkezet katalitikusan igen aktív, az adszorbeált szénmonoxidot oxidálni képes, és a víz deszorpció gátlása miatt magas szelektiváshoz vezet alacsony hőmérsékleten. Oxigén jelenléte nélkül, a reakció elegyhez adott vízgőz nem képes oxidálni a cérium-oxid felületét.

A Pt és Pd tartalmú katalizátorokon kívül megkezdtük további rendszerek vizsgálatát is a PROX reakcióban. A katalizátorokat az Intézetben készítettük a jelen OTKA téma keretében: 3 különböző CuO/CeO₂ (5% és 15% CuO tartalmú impregnálással, valamint 5% CuO tartalmú együtt lecsapással készített minta), továbbá együtt lecsapással készített hordozómentes PtSn katalizátor. Megállapítottuk, hogy a CuO/CeO₂ minták optimális reakció hőmérséklet tartománya magasabb a korábban vizsgált Pt/CeO₂ minta esetében tapasztaltnál, az előbbi 423-443 K az utóbbi 363-383 K. A hordozómentes Pt-Sn katalizátor viselkedése az elvégzett előkezelés függvényében változott. Legjobb szelektivitást magas hőmérsékletű oxidáció (levegő, 673 K), majd ezt követő redukció (H₂, 673 K) után mértünk. Ezen eredmények kiegészítése és publikálása jelenleg is folyamatban van.

Összefoglalás

Összefoglalóan elmondhatjuk, hogy az OTKA F046216 számú támogatásával 4 év alatt összesen 2.617 ezer Ft támogatáshoz jutottunk. A támogatásból kiépítettük a PROX kutatásokra alkalmas mérőhelyet, finanszíroztuk a berlini FHI-ba történő utazásokat, és ottani mérések egy részét. A cérium-oxid hordozós mintákon az ifjúsági OTKA pályázat keretében nagy részletességgel sikerült feltérképeznünk a reakció mechanizmusát. Az OTKA támogatásával a 4 év alatt 7 nemzetközi folyóirat cikket, 1 db 6 oldalas konferencia, 2 db egyéb kiadványban megjelenő összefoglaló írtunk, 4 külföldi konferencia előadást tartottunk és 5 posztert mutattunk be, valamint 2-szer beszámoltunk az MTA Katalízis Munkabizottság ülésén. A megjelent folyóirat cikkekre eddig 65 független idézetet kaptunk. A kutatásban résztvevő Olga Tellingner (korábbi nevén Pozdnyakova) az eredményekből elkészítette PhD dolgozatát, amelyet 2008-ben kíván benyújtani.

Budapest, 2008. február 3.



Wootsch Attila