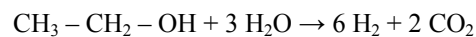


Mindenki számára közismertek az iparosodással és a motorizáció elképesztő mértékű fejlődésével együtt járó környezetszennyezési problémák. A Kyoto-i egyezményben az európai államok összességében azt vállalták, hogy 2008 – 2012-re az 1990-ben mért CO₂ kibocsátást 8%-kal csökkentik. Ez csak úgy valósítható meg, ha egyre több környezetbarát és megújuló energiaforrást használunk fel a mindennapjainkban. Ennek egyik legígéretesebb jelöltje a hidrogén. Vegyük figyelembe, hogy a hidrogén nem energiaforrás, hanem csak energiahordozó. Lényeges, hogy milyen forrásból, milyen eljárással állítjuk elő. Amennyiben kőolajból, földgázból vagy ásványi szén felhasználásával gyártunk hidrogént, akkor a CO₂ kibocsátást nem csökkentjük.

Magyarországon a mezőgazdasági termelésből származó termékeknek csak igen kis hányadát fordítjuk fosszilis széntartalmú anyagok helyettesítésére, miközben a megtermelt biomassza lehetőséget biztosítana arra, hogy alternatív energiaforrásként hasznosítsuk. Ez, mivel a légkör szén-dioxidjának felhasználásával keletkezett, elégetése nem növeli a CO₂ koncentrációt.

A megtermelt mezőgazdasági termékek biotechnológiai és kémiai átalakításával nyerhetünk olyan tiszta energiahordozót, mely közvetlenül, gazdaságosan, nagyobb hatásfokkal használható fel. Ez a termék a hidrogén, mely előállítható a biomassza közvetlen reformálásával (vízgőzzel reagáltatva), vagy a fermentációjával gyártott etanol bontásával, oxidációjával, reformálásával.

Ezek a felismerések fordították a figyelmet az utóbbi időkben az az etanol átalakítása felé. A folyamat során az etanolt néhány száz fok hőmérsékleten megfelelő katalizátor jelenlétében vízgőzzel reagáltatjuk, miközben szén-dioxid és hidrogén keletkezik. Ideális esetben a következő reakció játszódik le:



Az etanol alkalmazása mellett szól az is, hogy az úgynevezett bioetanol is felhasználható a hidrogén előállítására. A bioetanol alatt azt a terméket értjük, mely az erjedés folyamán keletkezik. Nem szükséges energiaigényes, tehát drága desztillációval a biotechnológiai folyamat során keletkező alkoholt töményíteni.

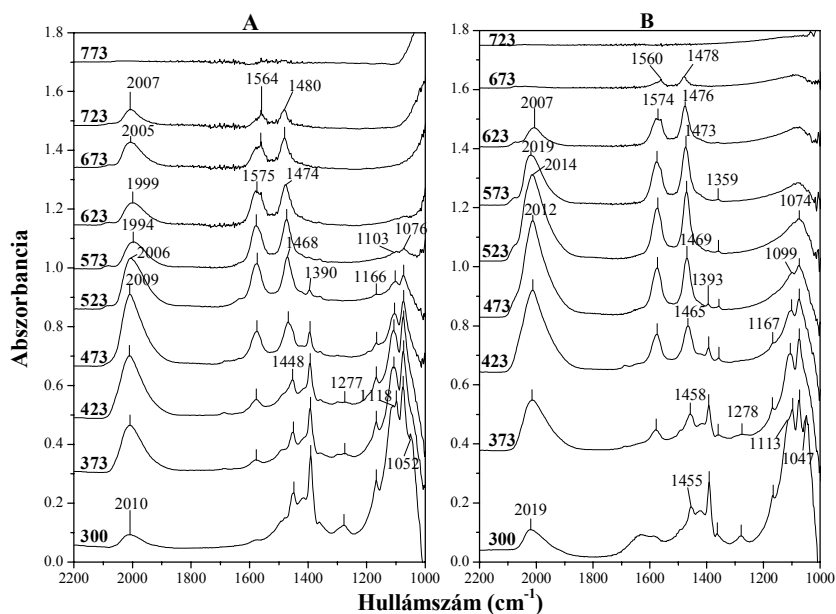
A vizsgálatainkat minden esetben két irányban folytattuk, a katalitikus reakciók tanulmányozásán túl, vizsgáltuk az etanol adszorpcióját, hőmérsékletprogramozott deszorpcióját, az etanol és a víz kölcsönhatását a katalizátor felületén. A vizsgálati módszerek között megemlítenénk a transzmissziós infravörös spektroszkópiát, a diffúz reflexiós infravörös spektroszkópiát (DRIFT) is. A termékek analizését gázkromatográffal végeztük, a hőmérséklet programozott folyamatokat tömegspektrométerrel követtük.

Katalizátorként hordozós nemesfém mintákat használtunk, melyeket impregnálással állítottunk elő. Most túlnyomórészt az Al₂O₃ hordozóra felvitt katalizátorokon nyert eredményeinket mutatjuk be, de hasonló vizsgálatokat végeztünk különböző hordozó esetében is.

A hordozós nemesfémeken adszorbeált etanol infravörös (IR) spektruma

IR spektroszkópia segítségével megvizsgáltuk a 300 K-en hordozós nemesfémeken adszorbeált etanol felületi formáit. Mivel a különböző katalizátorok esetében hasonló eredményeket kaptunk, az alábbiakban példaként az Ir/Al₂O₃ katalizátoron nyert spektrumokat mutatjuk be.

A 300 K-en adszorbeált etanol spektrumán (1. ábra) molekulárisan adszorbeált etanolra és etoxira jellemző sávokat találtunk. Kimutatható a hordozó OH csoportjához H-híd kötéssel kapcsolódó molekuláris etanol jelenléte is. A 2100-1800 cm^{-1} -es tartományban megjelenő elnyelések az adszorbeált CO-hoz rendelhetők.

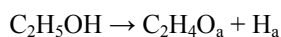


1. ábra: 1% Ir/Al₂O₃-on adszorbeált etanol réteg IR spektrumai különböző hőmérsékleteken (A) állandó szívátás alatt és (B) 1,33 Pa vízőz jelenlétében

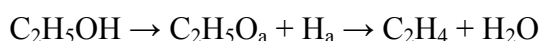
Vizsgálatuk a hőmérséklet hatását is az adszorpciós rétegre. A 300 K-en a C-H rezgés tartományában (3100-2600 cm^{-1}) lévő sávok intenzitása a hőmérséklet emelésével csökkentek, 573 K felett pedig szinte el is tűntek. Az 1800-900 cm^{-1} -es tartományban is hasonló intenzitáscsökkenést tapasztalhattunk mind az Al₂O₃, mind a hordozós nemesfémek esetében. A hordozós nemesfémeknél azonban 373 K felett 1575 és 1474-1468 cm^{-1} -nél új sávok jelentek meg, melyek a felületi acetát képződéséhez rendelhetők. Ezek a sávok 673 K-en is stabilisak maradtak.

A fent említett módokon kapott IR spektrumok alapján az alábbi következtetéseket vonhatjuk le.

Az oxidok felületén lejátszódhat mind az etanol dehidrogéneződése acetaldehiddé:



mind pedig a dehidratációja etilénné:

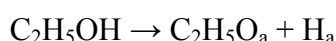


Aldolizációs reakciók útján az aldehidek dimerizációja is lejátszódhat, így két acetaldehiddől dehidratációval krotonaldehid képződik

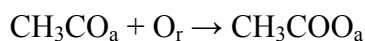
Az acetát képződés 573 K-en mutatott maximumot, függetlenül a nemesfém minőségétől. A felületi acetát koncentrációját is csak kis mértékben befolyásolta a nemesfém minősége. Ebből következik tehát, hogy az acetát képződés helyét a hordozóhoz rendelhetjük. Korábbi kutatásokból ismert, hogy a fémfelületen képződött felületi acetátforma csak 450 K-ig stabilis, ami alátámasztja a fenti feltevésünket.

A víz jelenléte nem befolyásolta jelentős mértékben az egyes felületi formák stabilitását különböző hőmérsékleten.

Az adszorbeált etanol felfütésekor az IR cella gázterében etanol, etilén, metán és hidrogén jelenlétét mutattuk ki. Az etanol deszorpciója 423 K-en érte el a maximumát, ami az IR adatokkal együttesen bizonyítja a H-híd kötéssel kapcsolódó etanol jelenlétét 423 K-ig. A hidrogénképződés már 323 K-en megindult, ami a molekulárisan adszorbeálódott etanol dehidrogéneződésének köszönhető. 473 K felett az etoxi forma bomlása eredményez hidrogénképződést az alábbi reakció szerint:



Az etanol adszorpciója során acil-csoportok képződhetnek, melyek az alábbi folyamatban acetát csoportokká alakulhatnak át:



ahol O_r a katalizátor rácsoxigénjét jelenti.

Hőmérséklet programozott deszorpciós mérések (TPD)

Az adszorbeált etanol hőmérséklet programozott deszorpcióját áramlásos rendszerben tanulmányoztuk, úgy, hogy a hordozós nemesfém katalizátorokat szobahőmérsékleten 30 percig etanollal telített He-ban tartottuk, majd inert gázban 20 K/perc sebességgel felfűtöttük. Az ugyanazon hordozót tartalmazó katalizátorokon minden esetben ugyanannyi etanol kötődött meg, nevezetesen Al_2O_3 esetében 14,4-16 mg/g.

A TPD során etanol adszorpciója után tiszta Al_2O_3 -ról főként etilén deszorbeálódott, de kis mennyiségű acetaldehid, CO_2 és metán is képződött. Az etilén deszorpció 565 K-en érte el a maximumot, míg a CO_2 és az acetaldehid alacsonyabb hőmérséklettartományban, 420-570 K-en távozott a felületről. Ebben a tartományban etanol deszorpcióját is kimutattuk.

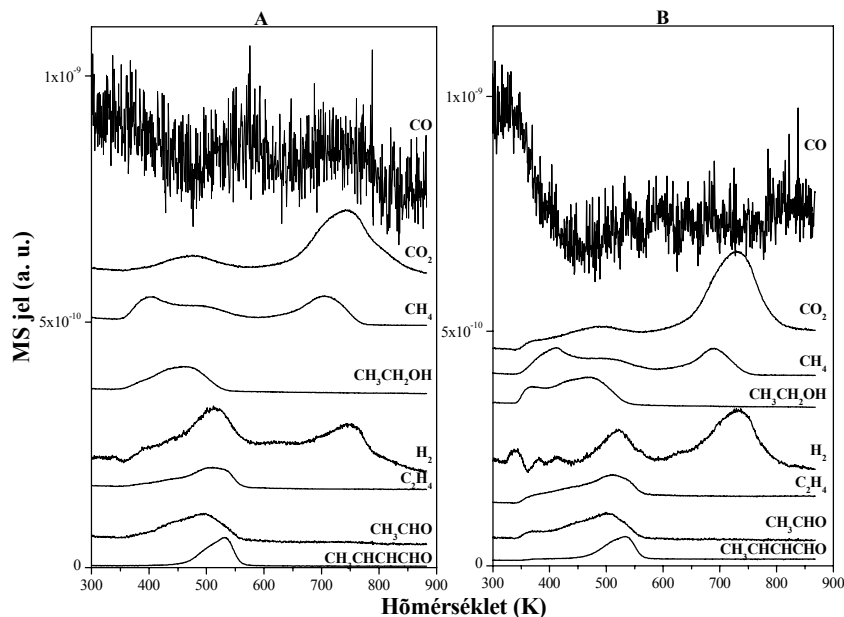
A fém jelenléte jelentős mértékű változást eredményezett a TPD spektrumokban. Az Al_2O_3 hordozós nemesfém katalizátorokon a tiszta hordozóval ellentétben CO_2 és acetaldehid volt a fő termék, az etilénképződés mértéke jelentős csökkenést mutatott.

A fémtartalmú katalizátorok esetében a tiszta hordozóval ellentétben 600 K felett is észleltünk deszorpciót, ami arra utal, hogy a fém jelenléte stabilizált valamilyen felületi formát, vagy elősegítette egy új vegyület képződését.

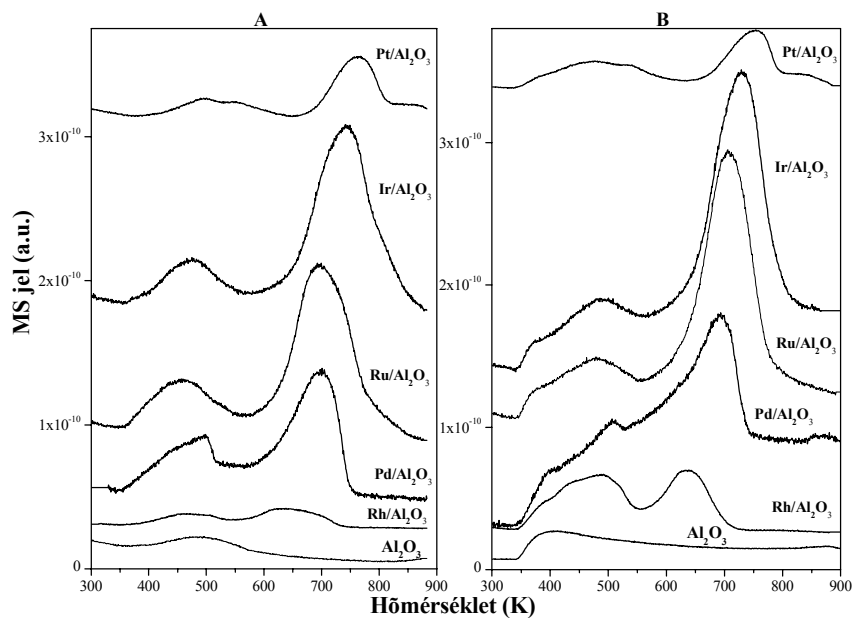
A 2. ábra az Ir/ Al_2O_3 -on végzett TPD mérések eredményét szemlélteti. Amikor az Ir/ Al_2O_3 felületén adszorbeálódott etanolt 3% vizet tartalmazó He-ban fűtöttük fel (2. b ábra), a különböző termékek deszorpciós görbéje hasonló volt, mint vízmentes He-ban felfütéskor (2.a ábra).

Az egyes termékek deszorpciójának hőmérsékletmaximuma a 600 K feletti hőmérséklettartományban a fém minőségétől függően változott. Mint ahogyan azt a 3. ábra szemlélteti, a CO_2 deszorpció esetében a csúcsmaximumok

Rh/Al₂O₃ < Pd/Al₂O₃ < Ru/Al₂O₃ < Ir/Al₂O₃ < Pt/Al₂O₃ sorrendben növekedtek, a Rh/Al₂O₃-tól a Pt/Al₂O₃-ig haladva közel 100 K-es eltolódást tapasztaltunk.



2. ábra. 1% Ir/Al₂O₃-on adszorbeált etanol hőmérséklet programozott deszorpciója (A) és hőmérséklet programozott reakciója vízzel (B)



3. ábra: CO₂ képződés az etanol hőmérséklet programozott deszorpciója során (A) és az etanol víz jelenlétében történő hőmérséklet programozott reakciójában (B)

Az alacsonyabb hőmérséklet tartományokban a Ru/Al₂O₃ és Ir/Al₂O₃ katalizátorokon kis mennyiségű dietil-étert, benzolt, krotonaldehidet és etil-acetátot is kimutattunk.

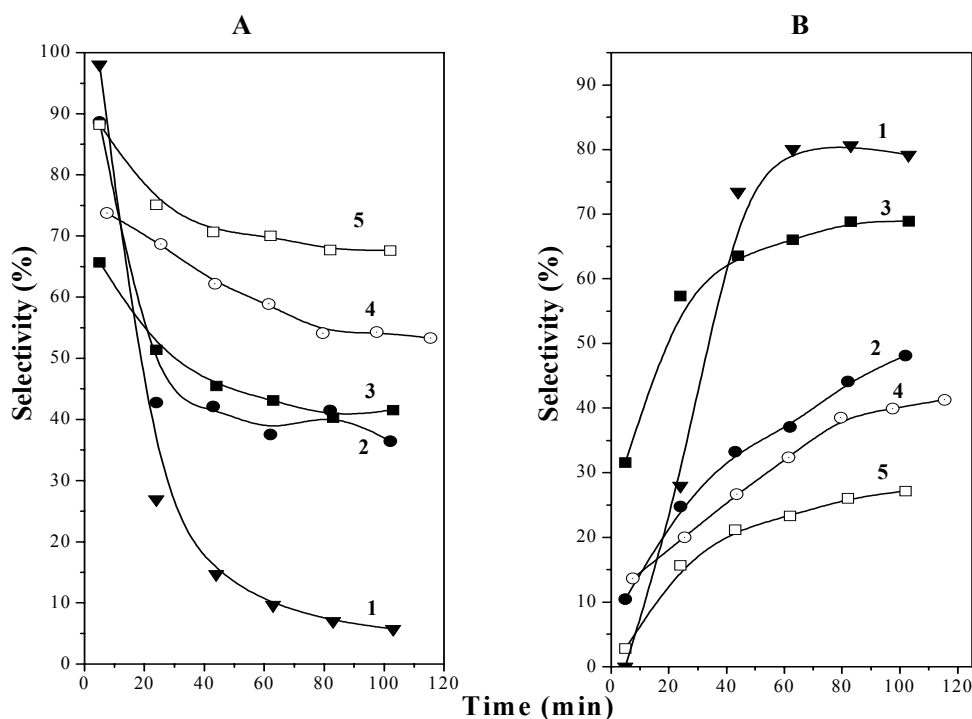
Az IR spektrumok alapján megállapíthatjuk, hogy a felületi acetát csoportok még 673 K felett is jelen vannak a felületen. Feltételezhetjük tehát, hogy a magasabb hőmérsékleten megjelenő deszorpciós termékek a felületi acetát bomlása során keletkeznek. Az acetát képződése független a fém minőségétől, míg a TPD spektrumok alapján megállapítottuk, hogy a CO₂ képződés, melynek forrása a felületi acetát, igenis függ a katalizátor fémtartalmától. Mindebből azt a következtetést vonhatjuk le, hogy az acetát magasabb hőmérsékleteken az oxid felületéről a fémhez vándorol, ahol elbomlik.

Az etanol víz reakció vizsgálata Al₂O₃ hordozós nemesfém katalizátorokon.

Az etanol víz reakcióját az Al₂O₃ hordozós nemesfém katalizátorokon 723 K-en vizsgáltuk.

Az etanol konverziója az Al₂O₃ hordozós nemesfém katalizátorokon minden esetben közel 100% volt. A reakcióban termékként a H₂ és CO₂ mellett, etilént, CO-t, metánt és acetaldehydet mutattunk ki.

A hidrogénképződés szelektivitása időben minden esetben csökken, míg az etilénképződés növekedett. A változás mértéke Ru > Rh > Ir > Pd > Pt sorrendben csökken.



4. ábra: A hidrogén (A) és az etilénképződés szelektivitása (B) Al₂O₃ hordozóra felvitt nemesfém katalizátorokon az etanol reformálása során (etanol/víz 1/3) 723 K-en 60.000 h⁻¹ térsébség mellett. 1%Pt/Al₂O₃ (1); 1%Pd/Al₂O₃ (2); 1%Ir/Al₂O₃ (3); 1%Rh/Al₂O₃ (4); 1%Ru/Al₂O₃ (5).

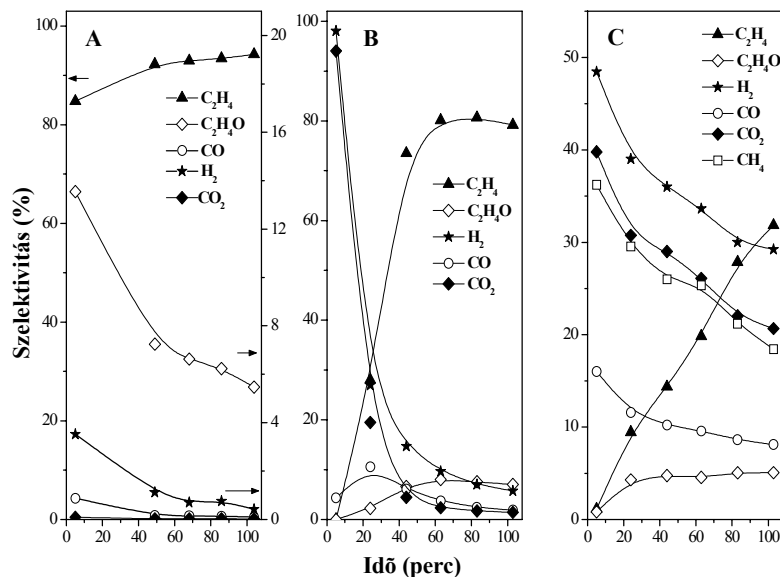
A hordozós nemesfém katalizátorok és különösen a Pt/Al₂O₃ esetében látható nagymértékű szelektivitás csökkenés egy olyan felületi forma jelenlétére utal, amely meggátolja a hidrogénképződést. A TPD és IR mérések alapján megállapítottuk, hogy ezt a felületi acetátcsoportok képződése okozza.

A folyamat megismerése érdekében részletesen vizsgáltuk a reakciót különböző Pt/Al₂O₃ katalizátorokon

A Pt-tartalom változtatásának hatása az etanol gőzreformálásában

A tiszta hordozón az etanol dehidratálása az egyetlen reakcióút, mely etilént eredményez, bár kis mennyiségű acetaldehid is kimutatható (5. a ábra). 1 % Pt jelenlétében a reakció első perceiben H₂ és CO₂ képződik közel 100%-os szelektivitással, de hirtelen csökkenés következik be és ismét a hordozó hatása kezd érvényesülni (5. b ábra). A konverziókban nem tapasztalható jelentősebb eltérés.

A katalizátor Pt-tartalmát 1%-ról 5%-ra emelve a konverzió ugyancsak 90% feletti értéket mutat a vizsgált idő intervallumban, bár megfigyelhető enyhe csökkenés. Akárcsak 1% Pt/Al₂O₃ esetében, a reakció kezdetén ugyancsak a H₂ és CO₂ a fő termék, de már ekkor is csak jóval kisebb, mintegy 50%-os szelektivitással képződnek, és jelentős mennyiségű CO és CH₄ is kimutatható. Nem zárható ki, hogy ez utóbbi termékek a H₂ és CO₂ másodlagos reakciójában keletkeznek. Az 5% Pt/Al₂O₃ esetében is jól megfigyelhető a fent említett termékek szelektivitásának csökkenése, bár jóval kisebb mértékben, mint 1% Pt-tartalom esetén. Az etilén képződése a hidrogénnel ellentétesen változik, a reakcióidő végére 40%-os szelektivitást ér el (5. c ábra).

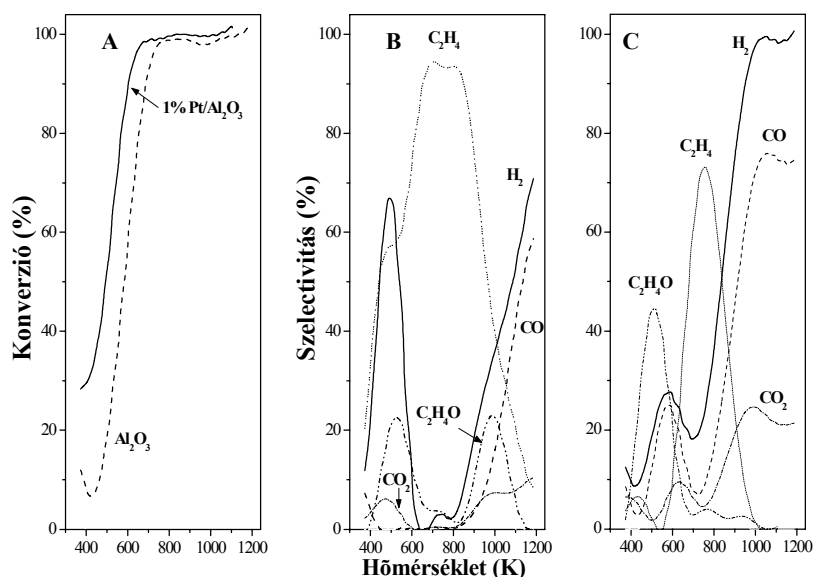


5. ábra: Az etanol-víz reakció termékszelektivitásai 723 K-en Al₂O₃-on (A), 1% Pt/Al₂O₃-on (B) és 5% Pt/Al₂O₃-on (C)

A reakció vizsgálata különböző hőmérsékleteken

A 6. ábra Al₂O₃-on és az 1% Pt/Al₂O₃ katalizátoron végzett 1/3 mólarányú etanol-víz keverék hőmérséklet programozott reakcióját szemlélteti. A kísérlet során a katalizátor hőmérsékletét 2 K/perc fűtési sebességgel 370 K-ről 1100 K-re emeltük, miközben a reaktánskeletet folyamatosan áramoltattuk a reaktoron át. A konverzió Pt/Al₂O₃-on már a kezdeti hőmérséklettől folyamatos növekedésnek indul, tiszta hordozón viszont ez csak egy indukciós periódus után következik be. A Pt jelenlétében mintegy 100 K-nél alacsonyabb hőmérsékleten értük el az 50%-os etanol konverziót és a teljes etanolfogyasztást is. Al₂O₃-on széles hőmérséklettartományban az etilén a fő termék, a H₂ és CO szelektivitása csak a magasabb hőmérséklettartományokban (1000 K felett) lesz nagyobb, mint az etiléné. 1% Pt/Al₂O₃-on az etilénképződés ugyancsak a közepes hőmérsékleteken dominál, de jóval kisebb hőmérséklet

tartományban, maximumot 750 K-nél mutat. 820 K felett ugyancsak a H₂, CO és CO₂ képződése a kedvezményezett, és a tiszta hordozóval ellentétben az alacsonyabb hőmérsékleteken acetaldehid a fő termék.



6. ábra. Az etanol-víz hőmérséklet programozott reakciója során nyert konverzióadatok Al₂O₃-on és 1% Pt/Al₂O₃-on (A), termékszelektivitások Al₂O₃-on (B) és 1% Pt/Al₂O₃-on (C)

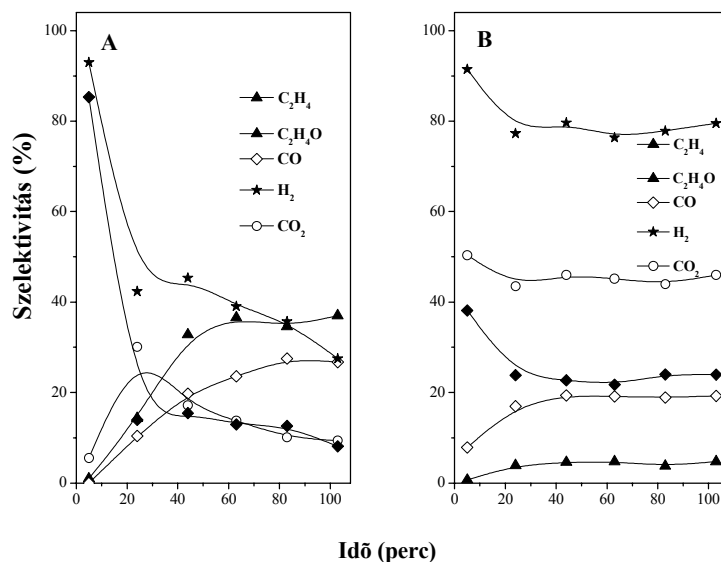
Az 1/3 molarányú etanol-víz elegy reakcióját izoterm körülmények között is vizsgáltuk 1% Pt/Al₂O₃ katalizátoron 723, 823 és 923 K-en is (7. ábra). Mint ahogyan a hőmérséklet programozott reakció is mutatta, a magasabb hőmérséklet a H₂, CO és CO₂ képződésének kedvez, az etanol dehidratációját pedig visszaszorítja. 723 K-en a H₂ és CO₂ kezdeti 100%-os szelektivitása hirtelen nagymértékben lecsökken, addig ez a csökkenés 823 K-en már kisebb mértékű, 923 K-en pedig a H₂ szelektivitása 100%-ról csak 80%-ra változik, és a reakció folyamán meg is tartja ezt az értéket. Az etilénképződés a hőmérséklet emelésével visszaszorul, és míg 723 K-en ez a fő termék, addig 923 K-en már csak nyomokban mutatható ki.

Az oxigén hatása az etanol gőzreformálására

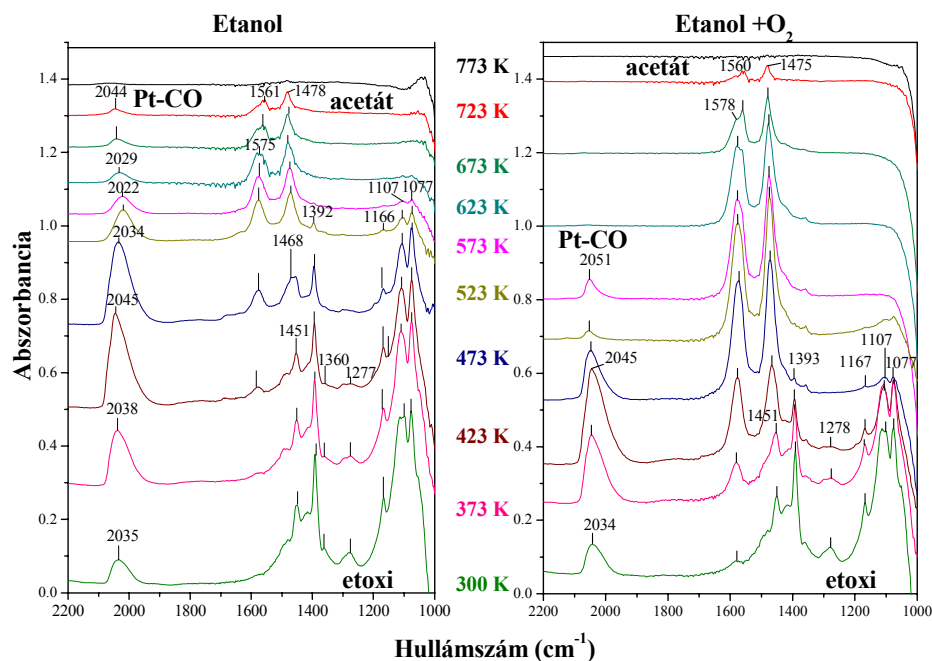
Az előzőekben már részletesen tárgyaltuk a katalizátorok felületén képződő acetát csoportok negatív hatását a gőzreformálási reakcióra és a termékösszetételre. Megvizsgáltuk azt is, hogyan befolyásolja az oxigén jelenléte az etanol adszorpció tulajdonságait, illetve gőzreformálását.

A 8. ábrán bemutatott IR spektrumokon megfigyelhető, hogy oxigén jelenlétében hasonló sávokat kapunk, mint oxigénmentes körülmények között. A CO abszorpciós sávjaiban mutatkozó eltéréseket hosszan értékelhetnénk. Az eredmények az mutatják, hogy oxigén jelenlétében az elnyelési sáv kisebb intenzitással, de magasabb hullámhosszon jelenik meg, amit az oxidáló környezet hatásának tulajdoníthatunk. Lényeges különbséget csak az acetát csoportok elnyelési sávjainak intenzitásában tapasztaltunk. A szemléletesség kedvéért a 9. ábrán az acetát csoportok 1575 cm⁻¹-es elnyelési sávjának integrált abszorbanciáit ábrázoltuk, mind vákuumban, mind oxigénben való felfűtés során Rh/Al₂O₃ és Pt/Al₂O₃ katalizátoron. Látható, hogy az acetát sávok intenzitása a Rh tartalmú katalizátoron oxigén jelenlétében

jóval nagyobb, mint vákuumban, de az intenzitás maximumot ebben az esetben 575 K-helyett 525 K-en érjük el. Pt/Al₂O₃-on az elnyelési sávok intenzitása oxigén jelenlétében a vákuumban való felfűtéshez képest ugyancsak nőtt, de a görbe maximumának hőmérséklete kissé csökkent. Az acetát-sávok vákuumban Pt/Al₂O₃-on 770K-en, míg Rh/Al₂O₃-on 725 K-en tűntek el a spektrumról. Ezzel szemben oxigén jelenlétében az acetát sávok Pt/Al₂O₃ esetében kissé alacsonyabb, míg Rh/Al₂O₃-on lényegesen magasabb hőmérsékletig volt kimutatható.

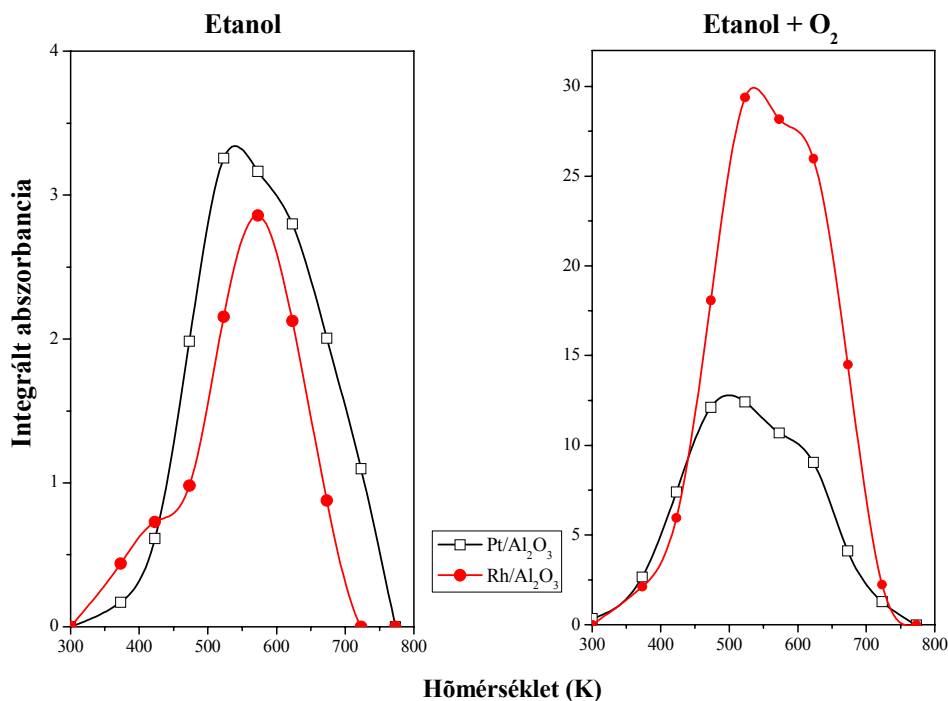


7. ábra: Az 1% Pt/Al₂O₃-on végzett etanol-víz reakció termékszelektivitásai 823 K-en (A) és 923 K-en (B)

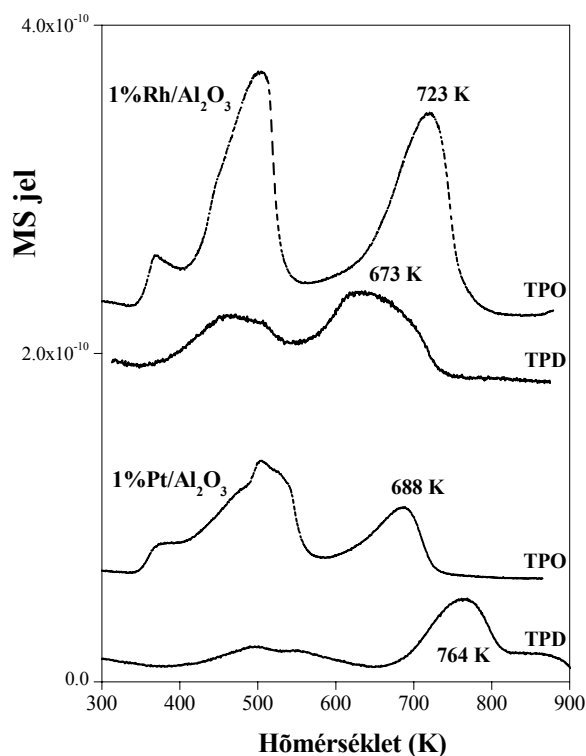


8. ábra: 1% Pt/Al₂O₃-on szobahőmérsékleten adszorbeált etanol infravörös spektruma különböző hőmérsékletű szívítás után, illetve oxigén jelenlétében.

Az adszorbeált etanol TPD-je során a Pt/Al₂O₃ és Rh/Al₂O₃ esetében is két deszorpciós lépést tapasztaltunk, azonban a második deszorpció hőmérséklete a két fémen jelentős különbséget mutatott (11. ábra). Az ábrán csak a CO₂ képződés görbéit mutatjuk be. Míg Rh/Al₂O₃-on a termékek magas hőmérsékletű deszorpciójának maximuma 670 K körül volt, addig a Pt-tartalmú katalizátoron a T_{max} érték mintegy 750-770 K. A termékek anyagi minőségében a két fém között nem tapasztaltunk eltérést. Az adszorbeált etanol réteg oxigénben felfűtése során Rh-tartalmú katalizátoron a T_{max} érték majdnem 50 K-el megemelkedett, míg a Pt/Al₂O₃-on ezzel ellentétes hatást értünk el, ugyanis a magas hőmérsékletű deszorpció már 680 K-en lejátszódott. A két fémen ugyancsak azonos deszorpciós termékek keletkeztek, de magas hőmérsékleten oxigén atmoszférában fűtve csak CO₂ képződött, míg inert gázban metánt és hidrogént is detektáltunk



10. ábra: Az 1575 cm⁻¹ (felületi acetát) elnyelési sáv integrált abszorbanciája különböző hőmérsékleten 1% Pt/Al₂O₃ és 1% Rh/Al₂O₃ katalizátor esetében.



11. ábra: CO₂-képződés az adszorbeált etanol TPD-je és TPO-ja során 1% Pt/Al₂O₃-on és 1%Rh/Al₂O₃-on

Az etanol reformálása oxigén jelenlétében

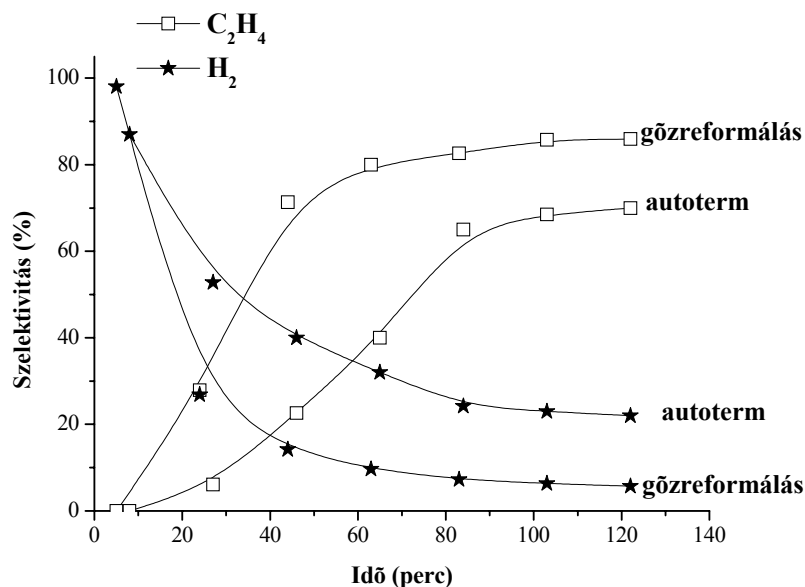
A katalitikus reakciók során az oxigén jelenléte több funkciót tölthet be. Egyrészt a reakció alatt a felületre rakódó szén oxidálva növelheti a katalizátor élettartamát, másrészt pedig a megfelelő mennyiségű etanol elégetésével fedezhető a gőzreformálás energiaszükséglete és ezzel egy autoterm folyamat érhető el. A 12. ábra Pt/Al₂O₃-on 723 K-en végzett gőzreformálási, és autoterm reakció során képződött hidrogén és etilén termékszelektivitásait hasonlítja össze. Mint már korábban említettük, Pt/Al₂O₃-on a gőzreformálás kezdeti perceiben majdnem 100% szelektivitással képződik hidrogén, azonban igen hamar, nagymértékű csökkenés következik be. Ezzel egyidőben az etilénképződés mértéke nagymértékben megnő, és az etanol dehidratációja válik a fő reakcióúttá. Az autoterm gőzreformálás alatt azonban a hidrogén képződése lassabban szorult vissza és az állandó aktivitású szakaszon is kétszer akkora szelektivitással képződött, mint oxigén jelenléte nélkül.

Ezek az eredmények is alátámasztják azt az elképzelést, hogy amennyiben az Al₂O₃ hordozós nemesfém katalizátorokon csökkentjük a felületi acetát csoportok stabilitását és ezáltal a felületi koncentrációját a hidrogénképződés kerül előtérbe és az etilén keletkezése visszaszorul

Az etanol oxidációja

Az etanol reformálása mint említettük endoterm reakció, ha azt szeretnénk, hogy a folyamat autoterm legyen kis mennyiségű oxigént is kell az etanol víz elegyhez hozzáadni. Ezért külön kísérletekben vizsgáltuk az etanol oxidációját hordozós Rh katalizátorokon. Megállapítottuk, hogy az etanol adszorpciója során oxigén jelenlétében az infravörös spektrumon alacsonyabb hőmérsékleten és nagyobb intenzitással jelenik meg a felületi acetátra jellemző elnyelési sáv.

Az etanol konverziója az oxidáció során 493 K-en különböző hordozóra felvitt Rh katalizátorok esetében $\text{Rh}/\text{TiO}_2 > \text{Rh}/\text{CeO}_2 > \text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Rh}/\text{SiO}_2$ sorrendben csökken. Termékként a CO_2 mellett metán és főleg acetaldehid keletkezett. Áramló etanol + oxigén gázelegyenben fűtve a katalizátorokat, az 50%-os konverziót legalacsonyabb hőmérsékleten a Rh/CeO_2 , míg legmagasabb hőmérsékleten Rh/SiO_2 -on esetében érték el. Kezdetben a katalizátortól függetlenül



12. ábra: A hidrogén és az etilén szelektivitása az etanol reformálása során 1% $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -on 723 K-en

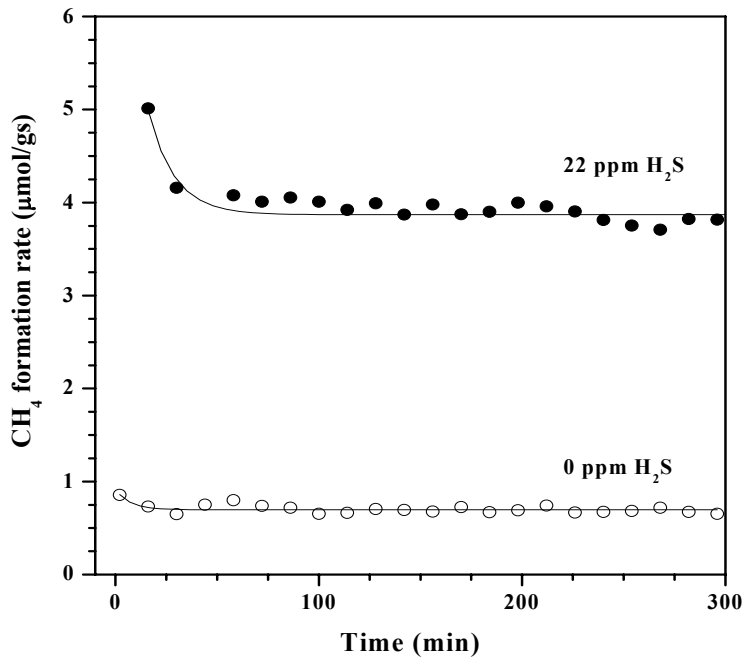
acetaldehid keletkezett, majd az etilén és magasabb hőmérsékleteken a szén-monoxid és a szén-dioxidképződés került előtérbe. Az adszorbeált etanol hőmérséklet programozott oxidációja azt mutatta, különösen a CeO_2 hordozós minta esetében, hogy a hordozón adszorbeált etanol ugyanabban a hőmérséklettartományban reagál el az oxigénnel, mint a Rh/CeO_2 katalizátoron megkötődött alkohol túlnyomó része.

A CO_2 átalakítása

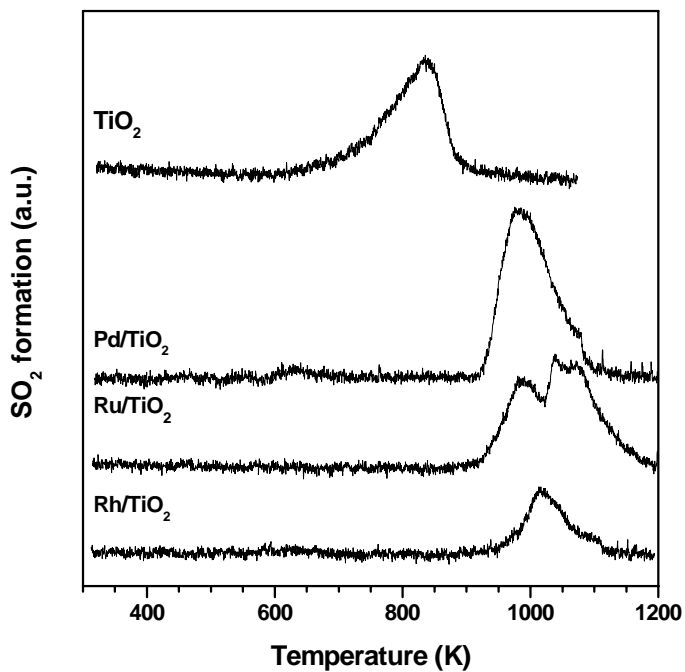
A munkatervünkben szerepel a szén-dioxid + metán reakció vizsgálata is. A korábbiakban megállapítottuk, hogy 22 ppm H_2S jelenlétében TiO_2 hordozós katalizátorokon a reakció sebessége időben csökken, de a keletkező CO/H_2 arány viszont jelentősen nő. Feltételezésünk szerint azért, mert az egyik másodlagos reakciót a H_2S a többitől eltérő mértékben befolyásolja. Ez a folyamat nagy valószínűséggel a $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ reakció, mert ez a folyamat hidrogént fogyaszt és szén-monoxidot termel.

Ebből kiindulva mielőtt tovább vizsgáltuk volna a metán és szén-dioxid reakcióját, úgy gondoltuk, hogy a természetben gyakran előforduló kénhidrogén hatását kell felderítenünk és igazolni kell korábbi magyarázatunkat. Ezért részletesen vizsgáltuk a szén-dioxid hidrogénezését H_2S jelenlétében különböző hordozós Rh katalizátorokon, valamint TiO_2 és CeO_2 hordozóra felvitt nemesfémeken. Megállapítottuk, hogy az utóbbi mintákon 22 ppm H_2S jelenlétében a reakció sebessége jelentősen nő. Példaként a Ru/TiO_2 esetében kapott eredményeket mutatjuk be (13. ábra). Minden más katalizátor esetében és nagyobb kénhidrogén koncentráció (116 ppm) mellett a reakció sebessége nagyon gyorsan lecsökken. Hőmérséklet programozott deszorpciós vizsgálatokkal kimutattuk, hogy a kénhidrogén, kén-dioxid formájában deszorbeálódik a TiO_2 hordozós katalizátorokról (14. ábra). XPS, TPD és FTIR méréseink szerint a fém

egyértelműen pozitív töltésű amennyiben a mintákat H₂S-nel kezeltük elő. Eredményeink alapján feltételeztük, hogy a kén a H₂S adszorpciója során beépül a hordozóba. A reakció vizsgálata során észlelt promotáló hatását azzal értelmeztük, hogy a kénhidrogén hatására új aktív centrumok jönnek létre a fém/hordozó határfelületen.



13. ábra A metánképződés sebessége a H₂ + CO₂ reakciójában 548 K-en Ru/TiO₂ katalizátoron



14. ábra A szobahőmérsékleten adszorbeálódott H₂S hőmérsékletprogramozott deszorpciója