

**Szegedi Tudományegyetem Természettudományi Kar**

Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék



**Etanol átalakításának vizsgálata különböző  
nanostruktúrált TiO<sub>2</sub> hordozós Rh katalizátorokon**

**TDK dolgozat**

**Susánszki Anikó**

**II. éves Vegyész Msc**

**Témavezetők:**

**Dr. Erdőhelyi András**

Tanszékvezető egyetemi tanár

**Tóth Mariann**

Tudományos segédmunkatárs

**2012**

## Tartalomjegyzék

|                                                                |    |
|----------------------------------------------------------------|----|
| Tartalomjegyzék.....                                           | 2  |
| 1. Bevezetés.....                                              | 3  |
| 2. Célkitűzés.....                                             | 4  |
| 3. Irodalmi áttekintés.....                                    | 4  |
| 4. Kísérleti rész.....                                         | 6  |
| 4.1 Az alkalmazott katalizátorok.....                          | 6  |
| 4.2 Alkalmazott módszerek.....                                 | 7  |
| 4.2.1 Áramlásos reaktor .....                                  | 7  |
| 4.2.2 Impulzus módszer, a gázkromatográf átalakítása.....      | 7  |
| 4.2.3 Deuterált etanol alkalmazása és TPD mérések .....        | 8  |
| 5. A mérési eredmények és kiértékelésük .....                  | 9  |
| 5.1 Az alapmérések eredményei.....                             | 9  |
| 5.2 Az oxigén titrálás eredményei a különböző hordozókon ..... | 15 |
| 5.3 Deuterált etanol alkalmazásának eredményei .....           | 18 |
| 5.4 TPD mérések eredményei .....                               | 21 |
| 6. Összefoglalás.....                                          | 24 |
| 7. Mellékletek.....                                            | 25 |
| 8. Irodalomjegyzék.....                                        | 28 |

## 1. Bevezetés

Napjainkban igen fontos feladat, hogy találjunk egy olyan környezetbarát energiaforrást, amit nagy hatásokkal tudunk üzemanyagként hasznosítani, a ma használatos fosszilis energiahordozók helyett. Ez a megújuló energiaforrás lehet a metanol és az etanol is. A metanolból ugyan csak tisztán hidrogén és szén-dioxid keletkezik, de a kiindulási anyag nagyon mérgező. Előállítása bonyolultabb, illetve drágább, mint az etanolé, ami környezetbarát, hiszen elégetésekor csak annyi szén-dioxid keletkezik, amennyi be tud épülni a fotoszintézis által a biomasszába. Vagyis nem terheli a környezetet az évmilliókkal ezelőtt élt növények által megkötött szén-dioxid többlet légterbe bocsátásával. Előállítása is igen egyszerű, keményítő tartalmú növényi részek biológiai erjesztésével. Ekkor etanol/víz elegy keletkezik, melyben a mól arányok 1/8 körüli érték. Ez az etanol közvetlenül is felhasználható a robbanómotorok üzemanyagaként, vagy adalékolható a benzinhoz. Ezek a felhasználási formák nem igényelnek a mai gépjárművekben nagy átalakításokat, viszont a környezetvédelmi problémákat sem oldják meg egészen.

A fermentációval kapott etanol víz elegyet bioetanolnak nevezzük. Kevés energia befektetése mellett a gőzreformálás során a bioetanolból  $\text{CO}_2$  és  $\text{H}_2$  keletkezik. A víztelenített etanol bontásából is kaphatunk hidrogént. A keletkező hidrogént tüzelőanyag-cellákban nagy hatásokkal tudjuk energiává alakítani káros anyag kibocsátása nélkül. Ez az energia alkalmas gépjárművel üzemeltetésére is. Nagy előnye a ma használt üzemanyagokkal szemben, hogy a kipufogóból csak víz távozik. A gépjárművekben a  $\text{H}_2$  tárolása azonban egyelőre nem megoldott, a robbanásveszély miatt. A megoldás az lenne, hogy in situ elő tudjuk állítani a hidrogént valamilyen katalizátor segítségével, hiszen ekkor mindig éppen annyi gáz keletkezik, amennyi felhasználható. Ennek a problémának a megoldása a jövő feladata.

## 2. Célkitűzés

A Szegedi Tudományegyetem Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszéken, Dr. Erdőhelyi András által vezetett kutatócsoport már elvégezte a kezdeti kísérleteket az etanol bontására vonatkozólag különböző hordozós fémkatalizátorokon, valamint elkezdődött a nanostrukturált titán-dioxid hordozós Rh tartalmú katalizátorok vizsgálata is [1-4]. Az etanol bontásának termékösszetétele hasonló volt a hagyományos hordozókon kapott eredményekhez, ám az acetaldehid képződése mellett nem, vagy csak kis mennyiségben lehetett detektálni a hidrogént. Én ekkor kapcsolódtam be a kutatócsoport munkájába. A célunk az volt, hogy fényt derítsünk az imént említett problémára. Projekt munkám keretében a hordozók átfogó vizsgálatát végeztem el. A továbbiakban pedig a fémtartalmú katalizátorok vizsgálata történt.

## 3. Irodalmi áttekintés

A természetes titán-dioxidnak három különböző kristályszerkezetű módosulata van, amely közönséges körülmények között is stabil, ilyen a rutil, az anatáz és a brookit. A különbség elsősorban a felületi hidroxilcsoportok eltérő mennyisége és a különböző oxigénadszorpciós készsége miatt van. Az általunk is használt Degussa P25  $\text{TiO}_2$  3:1 arányban tartalmazza az anatázt és a rutilt.

Napjainkban már többféle nanoméretű  $\text{TiO}_2$  szerkezetet sikerült előállítani. Ezek közül is a legfontosabbak a nanocsövek (nanotube) és a nanoszálak (nanowire). A csövek 10 nm körüli külső átmérővel és néhány száz nanométes hosszal rendelkező feltekeredett laphoz hasonlítanak. A szálak a csövek egymáshoz kötegelődésével kialakuló formák, méretük az egymáshoz kapcsolódás miatt a nanocsöveknél akár 1-2 nagyságrenddel nagyobb is lehet. A két szerkezet közül a szálak rendelkeznek nagyobb hőstabilitással, a csövek már alacsonyabb (400 °C) hőmérsékleten szerkezetet váltanak. A nanocsövek és nanoszálak elkészítéskor tömény NaOH-os kezelést használtak fel, majd savas mosásnak vetik alá, ekkor a  $\text{Na}^+$  ionok protonra cserélődnek ki. De XRD vizsgálatokkal kimutatható, hogy  $\text{Na}^+$  ionok még ezután is maradnak a rendszerben [1].

A hordozó minősége erősen befolyásolja az aktivitását, a keletkező termékek mennyiségét, azok megoszlását és a katalizátor stabilitását az etanol átalakítása során. Az alacsonyabb aktivitásuk ellenére a hordozón lévő fém katalizátorok, fém-oxidok is képesek katalizálni az etanol bomlási reakcióját. Az etanol reformálás a reakcióban alkalmazott körülményektől is függ. Régóta ismert tény, hogy az etanol dehidroxileződik oxid felületeken, termékként pedig etilén és dietil-éter keletkezik. Különböző fém-oxidokon (mint például  $V_2O_5$ ,  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $TiO_2$ ,  $CeO_2$ ) vizsgáltak nagy hőmérséklettartományban az etanol bomlását [2].

Az etanol bontásának vizsgálatát már korábban elkezdték a Tanszéken. A méréseket 1 % Au, 1 % Rh és 0,5 % Au+0,5 % Rh tartalmú különböző strukturált  $TiO_2$  hordozós katalizátorokon is elvégezték. A fő termékek minden esetben szén-monoxid, metán, hidrogén, acetaldehid volt, de etilén, dietil-éter és esetsav is detektálható. A különböző fémtartalmú és a fémet nem tartalmazó titanát nanoszálakon és nanocsöveken is megvizsgálták, ill. kiszámolták az etanol konverzióját. Azt tapasztalták, hogy a fémet nem tartalmazó  $TiO_2$  nanoszál etanol konverziója kissé magasabb (7,1 %) , mint az 1%-os Au tartalmú nanoszálakon (6%) észlelhető, de az acetaldehid szelektivitás több mint kétszer akkora, mint a sima hordozón. Abban az esetben, amikor a katalizátor ródiumot tartalmazott, a konverzió jelentősen megnövekedett; 0,5% Au+ 0,5% Rh tartalmú katalizátoron 12.2%, míg 1%-os Rh tartalmú nanoszálakon 36,9% volt. A keletkezett termékek eloszlása az összes mérésnél hasonló volt, főként szén-monoxid és acetaldehid keletkezett. Tehát az arany valószínűleg nem gátolja meg teljesen az adszorpciót. Az etanol termékként keletkezett szén-monoxid lehetséges, hogy a ródium szegregációját okozza és a 0,5% Au- 0,5% Rh a titanát nanoszálakon eredményes katalizátor az etanol bontásában [3]. Hasan és munkatársai feltételezték, hogy az acetone az acetaldehid aldolkondenzációjával keletkezhet a titán-dioxid hordozó Lewis sav helyeinek segítségével. [4]

Kukovecz és munkatársai átfogóan vizsgálták az általunk is használt nanostrukturált  $TiO_2$  hordozós Rh katalizátorokat és a tiszta hordozókat is. A Rh tartalmú nanoszál hordozós katalizátort mind az XPS, mind az FTIR vizsgálatok során érdekesnek találták. 60 perces CO adszorpció utáni XPS felvételeken azt tapasztalták, hogy megjelent egy csúcs a Rh 3d XP spektrumban a CO adszorpció előtti felvételekhez képest. Ezt azzal magyarázták, hogy a szén-monoxid elősegíti a Rh bomlását az aktív helyeken. A hasonló körülmények között készült FTIR felvételeken is eltérést mutat a Rh/ $TiO_2$  NW, ugyanis a többi vizsgált katalizátorhoz képest eltérően kötötte meg a szén-monoxidot. Az FTIR spektrumon nem látható a Rh-CO felületi formára jellemző sáv. [5]

## 4. Kísérleti rész

### 4.1 Az alkalmazott katalizátorok

Munkánk során különböző TiO<sub>2</sub> hordozókat és hordozós Rh katalizátorokat vizsgáltunk.

| Hordozó jelzése                       | BET felület/<br>m <sup>2</sup> *g <sup>-1</sup> | Katalizátor jelzése                           | Diszperzitás % |
|---------------------------------------|-------------------------------------------------|-----------------------------------------------|----------------|
| TiO <sub>2</sub> <b>NT</b> - nanotube | 185                                             | 1% Rh/ TiO <sub>2</sub> <b>NT</b>             | 10             |
| TiO <sub>2</sub> <b>NW</b> - nanowire | 20                                              | 1% Rh/ TiO <sub>2</sub> <b>NW</b>             | 29             |
| TiO <sub>2</sub> Degussa <b>P25</b>   | 50                                              | 1% Rh/ TiO <sub>2</sub><br>Degussa <b>P25</b> | 27             |

**1. táblázat:** Használt katalizátorok néhány jellemző adata

A katalizátorokból a vizsgálatok előtt pasztillát készítettünk, amit aztán megközelítőleg azonos darabokra törtünk. Erre azért volt szükség, hogy a katalizátorágy az alkalmazott nagyobb áramlási sebesség mellett is stabil maradjon a reaktorban. Általában 50 mg mintát használtunk. Mérés előtt minden esetben a katalizátort előkezeltük, hogy felületéről a szennyeződésekeltávolítsuk illetve, hogy a fémet redukáljuk. Előkezelésként a katalizátort 200 °C-on oxidáltuk (oxigén áramban 40 ml/perc) 30 percen keresztül, majd 300 °C-on redukáltuk (áramló hidrogénben 40 ml/perc) 60 percig. A két folyamat között inert gázöblítést alkalmaztunk. Végül a katalizátort a reakció hőmérsékletére felfűtöttük, amit 330 °C-nak választottunk. A gázok irányváltását egy hatágú csap segítségével oldottuk meg. Ennek az volt az előnye, hogy más anyag (levegő) nem kerülhetett a rendszerbe. Az oxigén 99,995 %-os tisztaságú és a hidrogén 99,999%-os tisztaságú, minden esetben Messer gyártmányúak. A reaktáns (etanol) áramoltatására argont vagy héliumot használtunk 60 ml/perc áramlási sebességgel. A felhasznált hélium és argon (Messer) 99,999 %-os tisztaságú gáz volt.

## 4.2 Alkalmazott módszerek

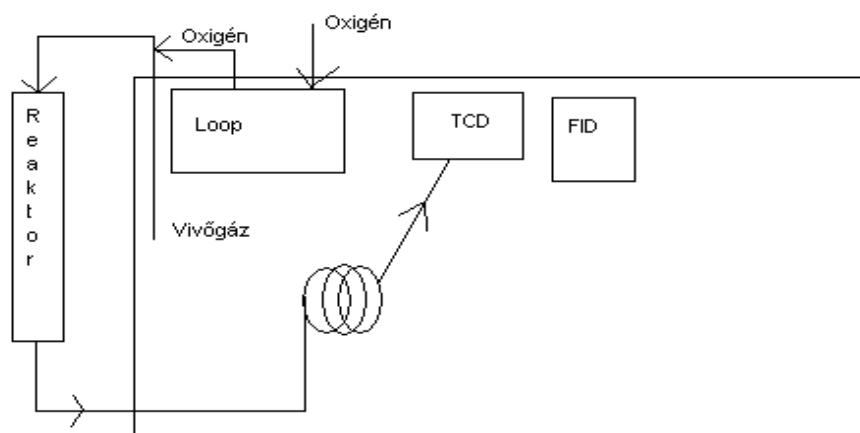
### 4.2.1 Áramlásos reaktor

Az alapmérések 10\*1 cm-es áramlásos kvarc csőreaktorban történtek. A reaktánsként használt etanolt (99.7 %, tisztaságú volt, Molar Chemicals Kft.). 0° C-on termosztáltuk és ezen keresztül átbuborékolgatott inert gázzal (argon 60 ml/ perc áramlási sebesség) juttattuk a reaktáns a katalizátorra. A reakció hőmérséklete 330 °C volt. Az analízist egy Agilent 7890 típusú gázkromatográfval végeztük, amelyben található egy lángionizációs (FID) és egy hővezetőképességi (TCD) detektor is. A mérések során HP Plot Q kapilláris kolonnát (30 m\*320 µm\*20 µm) használtunk. Vivőgázként argont alkalmaztunk annak érdekében, hogy már a kis mennyiségben jelen lévő hidrogén is látható legyen. Az adatgyűjtés és a kiértékelés az Agilent Chemstation nevű programmal történt. A reaktor és a gázkromatográf közötti csővezeték rendszert fűtöttük a termékek gázfázisban tartása miatt.

### 4.2.2 Impulzus módszer, a gázkromatográf átalakítása

Feltételeztük, hogy a termékek között azért nem találták meg a várt mennyiségű hidrogént, mert a detektálás előtt elreagált. Ennek kiderítésére az impulzus módszert választottuk. Az analízist egy Crompack 9001 típusú gázkromatográfval végeztük, amelyben egy lángionizációs (FID) és egy hővezetőképességi (TCD) detektor is található. A mérések során Poropak Q töltetes kolonnát használtunk. Vivőgázként héliumot alkalmaztunk. Az adatgyűjtés és a kiértékelés a Mosaic nevű programmal történt. A mérés célja az volt, hogy a katalizátort az áramlásos reakció után visszaoxidáljuk. Ezért kis, de állandó mennyiségű oxigént juttattunk a katalizátor felületére és közben mértük az oxigén fogyását. Ennek érdekében a reaktort és a kolonnát sorba kötöttük egymással, a mintavevő egység kihagyásával, az 1. ábrán bemutatott módon. Így a keletkezett termékek közvetlenül a reaktorból a kolonnára jutottak. A mintavevő csapban lévő loopot is felhasználtuk, csak nem szokványos módon. A titráláshoz használt oxigént vezettük keresztül a loopon, amelynek térfogata 0,866 ml. A mintavevő hurok (loop) automata mintavételezésre is alkalmas, egy sűrített levegővel működtetett szeleprendszer segítségével. Az automata mintavevő egységet tehát arra használtuk, hogy egyenlő időközönként állandó mennyiségű oxigént jutasson a katalizátorra. Ezzel a módszerrel már ki tudtuk mérni a katalizátor oxigén-adszorpciójának

mértékét. Az oxigén minél pontosabb detektálása érdekében a vivőgáznak a héliumot választottuk.



1. ábra A gázkromatográf átalakítása az impulzus üzemi módszerhez

#### 4.2.3 Deuterált etanol alkalmazása és TPD mérések

Deuterált etanol adagolásával szeretnénk volna a termékek pontosabb követését elérni.

Az alapméréseknél használt Agilent GC-hez hozzákaptunk egy Balzers Q MS 200 típusú tömegspektrométert. Az adatgyűjtést a Balzers Quadstar 421-es programmal valósítottuk meg.

A gázkromatográf sűrített levegővel működtetett automata mintavevő rendszerrel van felszerelve. A mintavevő hurok (loop) kivezető nyílásához csatlakoztattuk a tömegspektrométer kapillárisát. Kialakítottunk egy szeptummal lezárt mintabeadó helyet, amelyet a reaktor elé építettünk be. A méréseket az alapmérésekhez hasonló módon végeztük. A reaktánsként használt etanolt 0° C-on termosztáltuk és ezen keresztül átbuborékolgatott argon gázzal (60 ml/ perc áramlási sebesség) valósítottuk meg a reaktáns katalizátorra jutását. A reakció meghatározott időpontjaiban 10 µl deuterált etanolt juttatunk a szeptummal ellátott mintabeadón keresztül az etanol áramba. Ezeknek a beadásoknak az időpontja az összes mérés esetében a következő volt: az első beadás a reakció 6. perce, a második injektálás a reakció 23. perce, míg a harmadik beadása reakció 74. percében volt. A gázkromatográfiás mérésekből meghatározott termékekre jellemző tömegszámokat és az ezekből származtatható fragmensek tömegszámait követtük a tömegspektrométerrel, összesen 36 darabot.

Minden reakció után (90 perc) argongázban 20 °C/perc fűtési sebességgel fűtöttük a katalizátort 330 °C-tól 700 °C-ig. A deszorbeálódó termékeket a tömegspektrométerrel azonosítottuk.

## 5. A mérési eredmények és kiértékelésük

### 5.1 Az alapmérések eredményei

A gázkromatográfiás mérés eredményeinek kiértékelésének az alábbi mennyiségeket számítottuk ki, és hasonlítottuk össze.

*A konverziót (K) és a szelektivitást (S) az alábbi egyenletekkel definiáltuk:*

$$K = \frac{\sum_i x_i n_i}{x_0 + \sum_i x_i n_i} \cdot 100$$

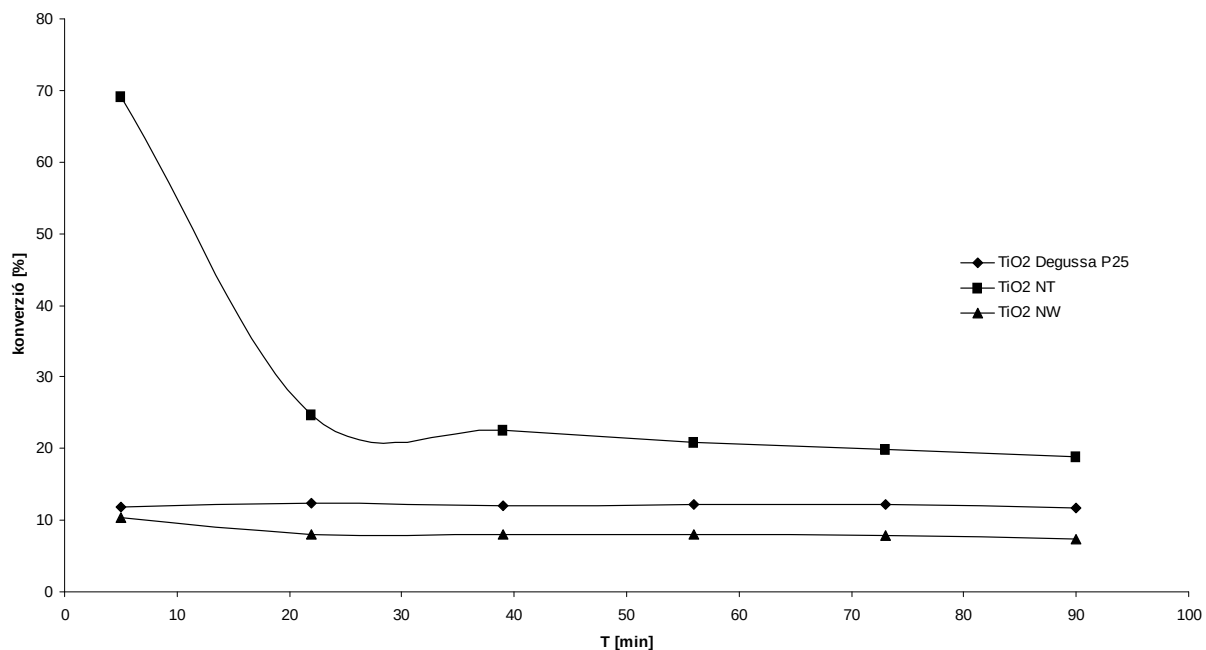
$$S_i = \frac{x_i n_i}{\sum_i x_i n_i} \cdot 100$$

ahol  $x_i$  a termékként kapott vegyület móltörtje

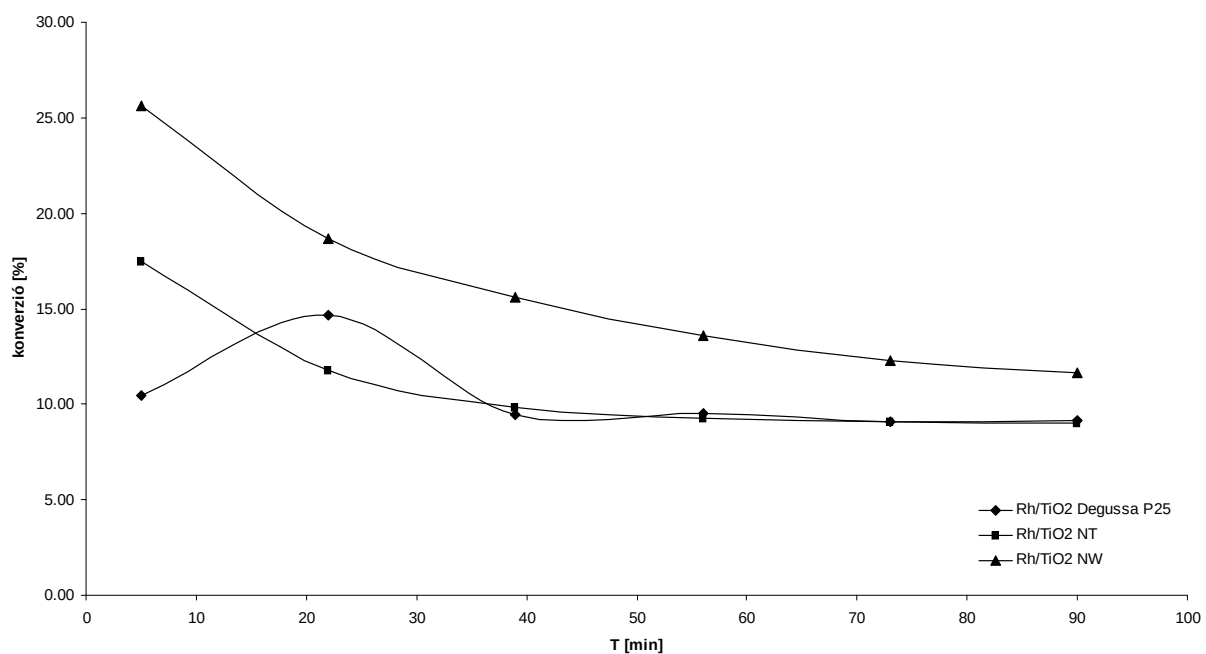
$n_i$  a szénatomok száma az adott molekulában

$x_0$  a kiindulási molekula, reakció után mért móltörtje

Az átalakult anyagmennyiségekre a termékekből következtettünk. A fenti egyenletekből látszik, hogy mind a konverziót, mind a széntartalmú anyagok szelektivitását a szénatom számra vonatkoztattuk. A hidrogén szelektivitásánál, az összes hidrogéntartalmú termék hidrogén molekula tartalmát vettük figyelembe.



2. ábra Az etanol konverziója a különböző hordozókon



3. ábra Az etanol konverziója a Rh tartalmú katalizátorokon

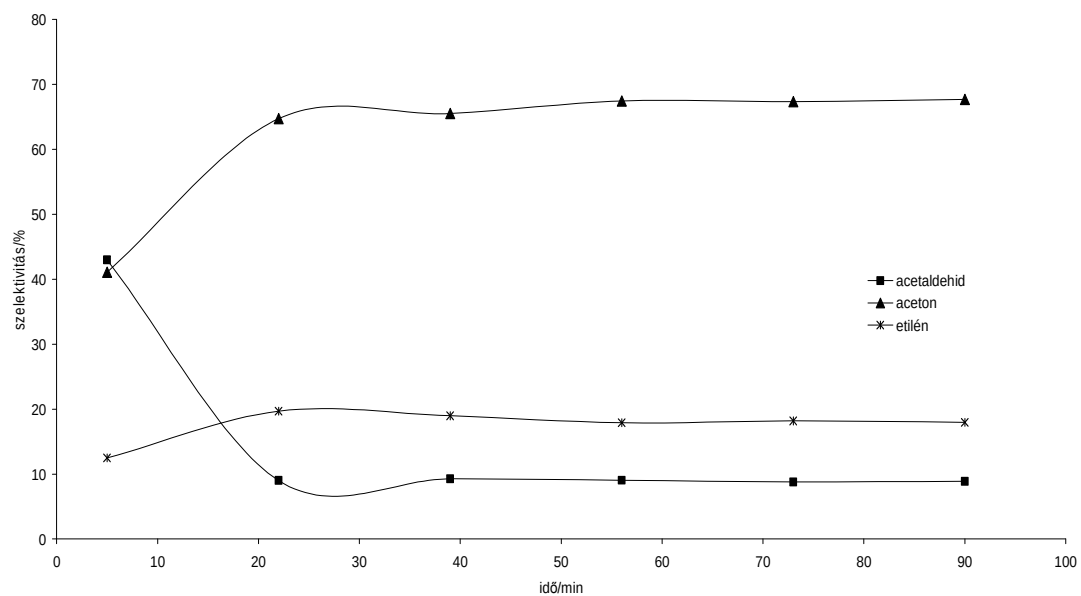
A fenti két ábrán foglaltam össze hordozók és a Rh tartalmú katalizátorokon kapott etanol konverziójának eredményeit. A hordozók esetében titanát nanotube viselkedése tér el a többi hordozóétól. A kezdeti szakaszban jelentős csökkenést látunk, de az állandó aktivitás elérésekor is magasabb konverziókat mértünk. A Rh jelenlétében azonban a titanát nanowire

hordozós katalizátor konverziója a magasabb. A Degussa P25 hordozós katalizátor esetében kapott második mérési pont kiugró érték, ennek mérés technikai okai lehetnek, a hasonló mérésekben ilyen nem tapasztaltunk. Azonban azoknak a méréseknek az eredményeit mutatjuk be, amelyek közben a deuterált etanol impulzusokat is alkalmaztuk, hogy biztonságosan összevethető legyen a gázkromatográfiás és tömegspektrometriás mérések eredménye. A reakcióidő előrehaladtával a konverzió csökken, ezután állandó értékre áll be. Nagyon érdekes, hogy a titanát NT esetén a hordozón magasabb konverzió értékeket mértünk. A többi katalizátor a várakozásoknak megfelelően működött, a Rh jelenlétében magasabb volt az etanol konverziója.

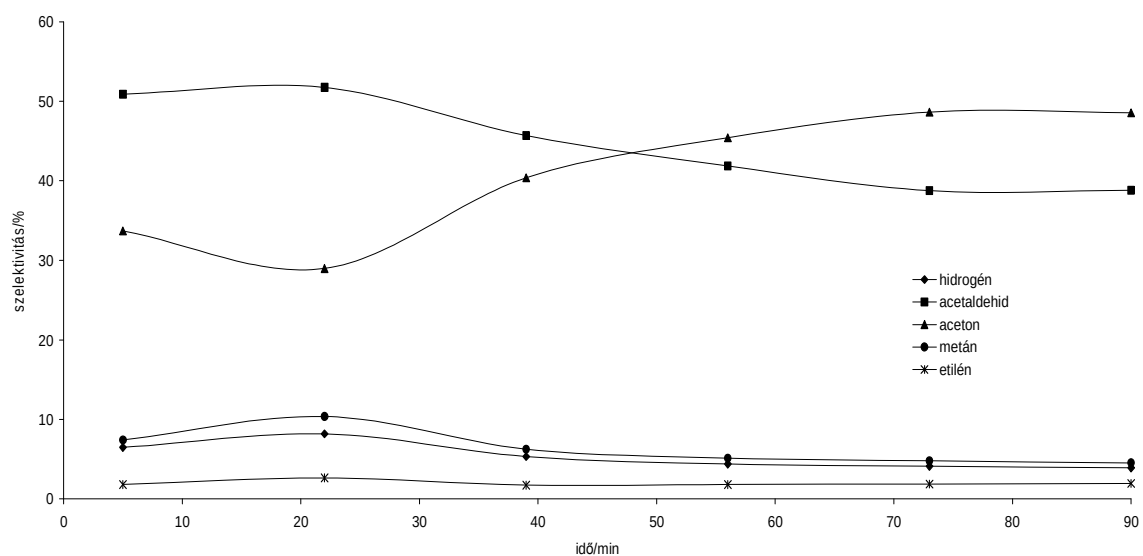
A 2. és 3. táblázatban a termékek szelektivitását foglaltuk össze, a reakció első 5 perce után és a 90-dik percben. A fém nélküli hordozókon acetaldehid képződést tapasztaltuk, viszont nem tudtunk hidrogént detektálni. Ennek a tisztázása érdekében végeztünk oxigéntitrálásos méréseket, amelyek eredményeit a következő szakaszban tárgyalunk. A Rh tartalmú katalizátorok esetén már detektáltunk kis mennyiségű hidrogént, valamint metanolt, metánt és szén-dioxidot is.

A hordozóknál a konverzió csökkenésével az acetaldehid, az aceton szelektivitása csökken és az etilén szelektivitása nő meg. Rh tartalmú titán-dioxidoknál az acetaldehid a hidrogén és a szén-dioxid szelektivitása minden katalizátornál csökken a reakció előrehaladásával. A többi termék változásában eltéréseket látunk. Az aceton, a metán és a z etilén esetén a Degussa P25 hordozós Rh katalizátor esetében csökkenést, még a nanostrukturált hordozós katalizátorok esetén szelektivitás növekedést tapasztaltunk.

A magas aceton szelektivitást az irodalomban talált elmélettel magyarázhatjuk. Vagyis, hogy az acetlaldehid aldol-kondenzációval keletkezik, a titán-dioxid Lewis savhelyeinek segítségével. Ezt támasztja alá, hogy az acetaldehid szelektivitásának csökkenésekor az aceton szelektivitása nő. Erre a hordozók és a Rh-ot tartalmazó minták közül egy-egy jellemző ábrát mutatunk be (4. és 5. ábra).



4. ábra  $\text{TiO}_2$  NW hordozón az etanol bontásából származó termékek szelektivitása



5. ábra  $\text{Rh/TiO}_2$  Degussa P25 katalizátoron az etanol bomlásából származó termékek szelektivitása

| <b>TiO<sub>2</sub><br/>Degussa<br/>P25</b> | <b>Konverzió</b> | <b>Acetaldehid</b> | <b>Aceton</b> | <b>Hidrogén</b> | <b>Szén-<br/>dioxid</b> | <b>Metán</b> | <b>Etilén</b> | <b>Etán</b> | <b>Dietil-éter</b> | <b>Metanol</b> |
|--------------------------------------------|------------------|--------------------|---------------|-----------------|-------------------------|--------------|---------------|-------------|--------------------|----------------|
| <b>5 min</b>                               | 12               | 64                 | 80.6          | -               | -                       | -            | 7.2           | 5.7         | -                  | -              |
| <b>90 min</b>                              | 11.7             | 6.2                | 80.9          | -               | -                       | -            | 7.2           | 5.7         | -                  | -              |
| <b>TiO<sub>2</sub> NT</b>                  |                  |                    |               |                 |                         |              |               |             |                    |                |
| <b>5 min</b>                               | 69.2             | 78.2               | -             | -               | -                       | -            | 15            | 1.5         | 1                  | 0              |
| <b>90 min</b>                              | 19               | 10.9               | -             | -               | -                       | -            | 60            | 2           | 110                | 0.07           |
| <b>TiO<sub>2</sub> NW</b>                  |                  |                    |               |                 |                         |              |               |             |                    |                |
| <b>5 min</b>                               | 10.3             | 43                 | 41            | -               | -                       | -            | 12            | 3.5         | -                  | -              |
| <b>90 min</b>                              | 7.4              | 9                  | 68            | -               | -                       | -            | 18            | 5.7         | -                  | -              |

**2. Táblázat** Az etanol bontásából származó termékek szelektivitása a különböző hordozókon

| <b>Rh/TiO<sub>2</sub><br/>Degussa<br/>P25</b> | <b>Konverzió</b> | <b>Acetaldehid</b> | <b>Aceton</b> | <b>Hidrogén</b> | <b>Szén-<br/>dioxid</b> | <b>Metán</b> | <b>Etilén</b> | <b>Etán</b> | <b>Dietil-éter</b> | <b>Metanol</b> |
|-----------------------------------------------|------------------|--------------------|---------------|-----------------|-------------------------|--------------|---------------|-------------|--------------------|----------------|
| <b>5 min</b>                                  | 10.5             | 51                 | 33.7          | 6.5             | 2.17                    | 7.4          | 3.9           | 1.4         | 0.5                | 0.06           |
| <b>90 min</b>                                 | 9.1              | 39                 | 48.6          | 4               | 1.47                    | 4.5          | 4.4           | 1.9         | 0.3                | 0.05           |
| <b>Rh/TiO<sub>2</sub> NT</b>                  |                  |                    |               |                 |                         |              |               |             |                    |                |
| <b>5 min</b>                                  | 17.5             | 56                 | 17.4          | 7.3             | 2.3                     | 1.7          | 7.3           | -           | 0.3                | 0.26           |
| <b>90 min</b>                                 | 9                | 45                 | 36.1          | 4.2             | 1.7                     | 7.3          | 8.7           | 1.2         | 0.2                | 0.04           |
| <b>Rh/TiO<sub>2</sub><br/>NW</b>              |                  |                    |               |                 |                         |              |               |             |                    |                |
| <b>5 min</b>                                  | 26               | 64                 | 16.5          | 7.3             | -                       | 1.4          | 5             | -           | 0.6                | 0.4            |
| <b>90 min</b>                                 | 12               | 58                 | 31.4          | 4.4             | -                       | 3.7          | 6.3           | 0.9         | 0.2                | -              |

**3. táblázat:** Az etanol bontásából származó termékek szelektivitása Rh tartalmú katalizátorokon

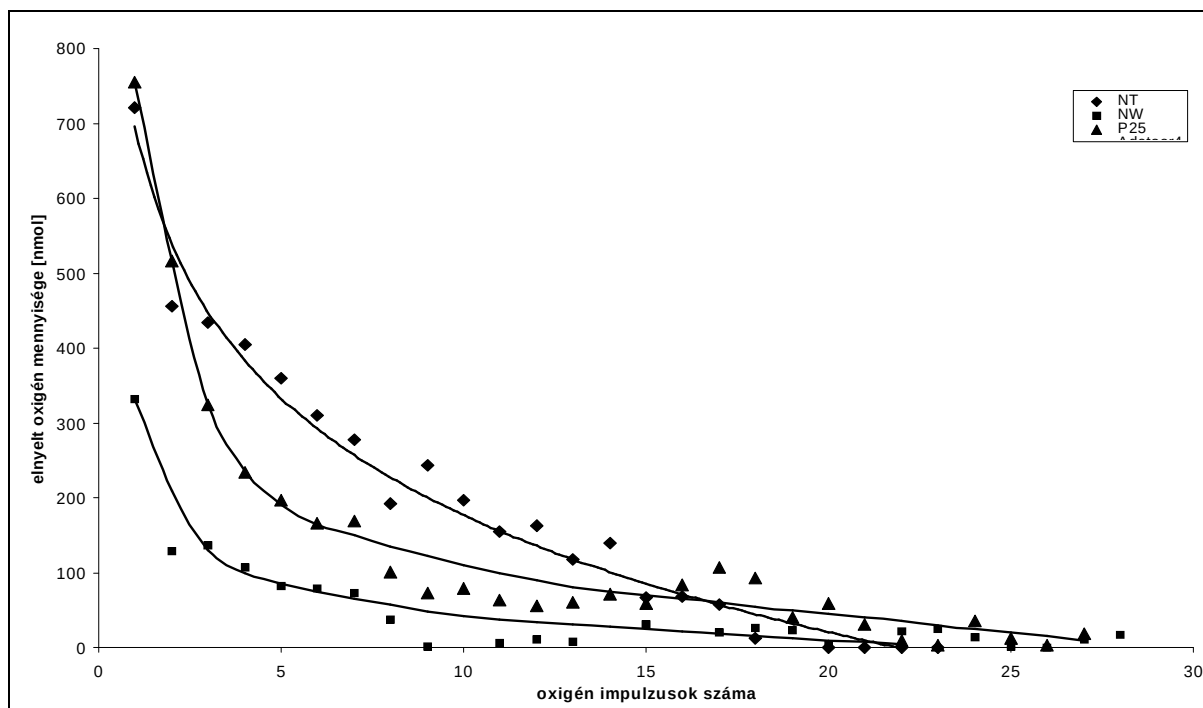
## 5.2 Az oxigén titrálás eredményei a különböző hordozókon

A méréseket kétféleképpen végeztük el. Először csak előkezelést alkalmaztunk és így vizsgáltuk a hordozót. Bár a sima hordozó nem követelné meg az előkezelést, azonban a további vizsgálatokra tekintettel (a későbbiekben fémtartalmú katalizátorokon is el szeretnénk végezni ugyanezeket a méréseket) szükségét éreztük ennek.

Az előkezelés úgy történt, hogy a katalizátort 200 °C-on oxigéngáz áramban oxidáltuk, majd 300 °C-on redukáltuk H<sub>2</sub>-ben. Ezek után inert gázáramban (He) 330 °C-on 15 perces öblítést hajtottunk végre, majd 330 °C-on oxigén impulzusokat (0,866 ml) adtunk a katalizátorra.

Ugyanezek a hordozókon egy 1,5 órás reakció után is elvégeztük a méréseket. Természetesen a reakció előtt itt is a fent leírt módon megtörtént az előkezelés, majd 330 °C 1,5 órán keresztül 60 ml/perc sebességgel áramoltattunk 0 °C-os etanol telített gőzét. Majd 15 perc héliumos öblítés után 40 ml/perccel szintén beadagoltuk az oxigén impulzusokat.

A mérések során a gázkromatográfunk csak a hővezetőképességi detektorát használtuk. Ezen folyamatosan, minden oxigén beadagolás után figyeltük a mért értékeket. A beadott oxigén mennyisége állandó volt (0,866 ml, 24951 nmol). Általában 20-30 mintavétel után a detektálható oxigén mennyisége közel állandó volt. Mi a számítások során ezt az állandó mennyiséget vettük maximumnak. Az összes mért érték ettől való eltérését tekintettük oxigén hiánynak (fogyásnak).



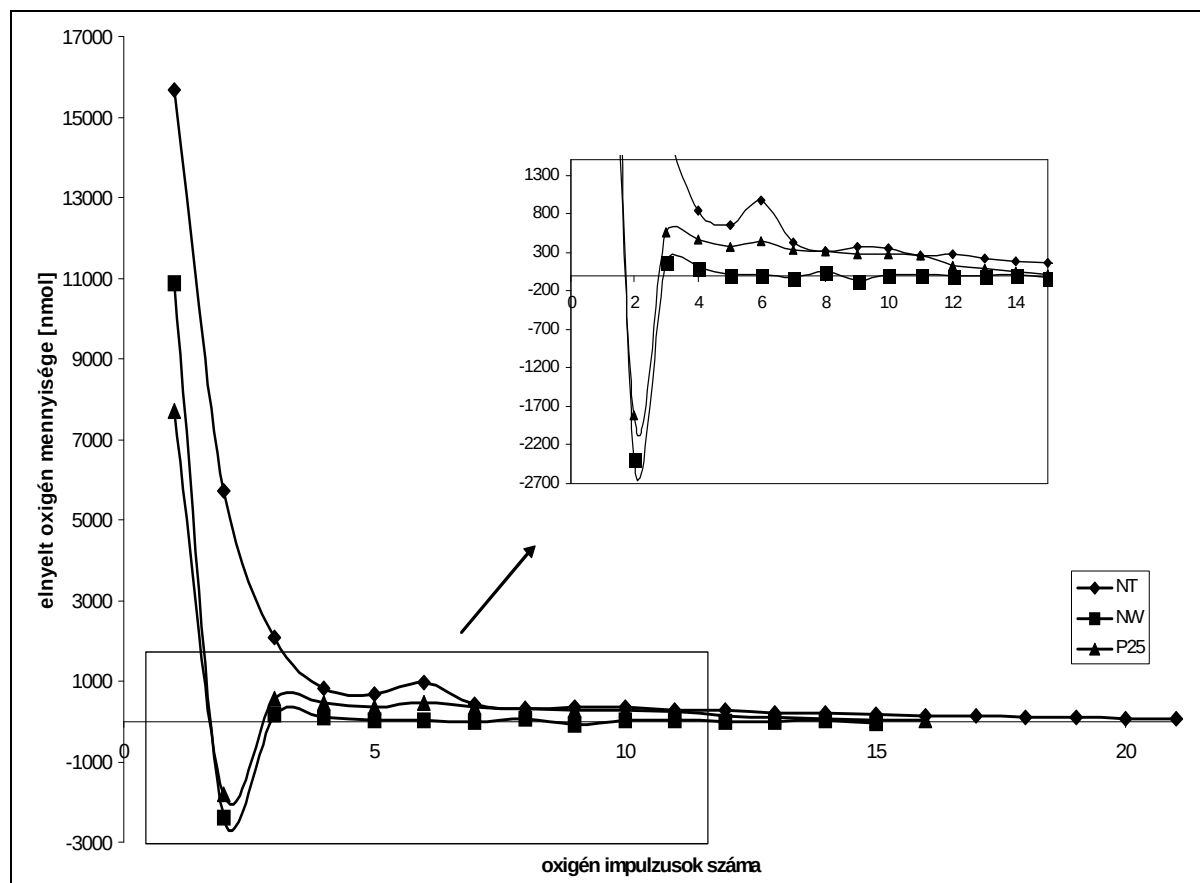
6. ábra Előkezelés utáni elnyelt oxigénmennyiségek ábrázolása

A 6. ábrán az előkezelés után mérhető elnyelt oxigén mennyisége látható a beadott oxigén impulzusok függvényében. Jól látható, hogy a görbék lefutása minden esetben hasonló és hogy az első beadagolt oxigénmennyiség hatására a P25, valamint az NT megközelítőleg hasonló mennyiségű oxigént nyelt el. A görbe alatti területekből kiszámoltuk az összes oxigén megkötést, ami szintén bebizonyította a két hordozó közötti hasonlóságot, mert a NW értékéhez képest jóval nagyobb, közel egyforma értékeket kaptunk. De mivel a használt  $\text{TiO}_2$ -ok BET- felülete igen eltérő, ezért kiszámoltuk a felületegységre vonatkoztatott  $\text{O}_2$  fogyaszt és ezeket is összehasonlítottuk. Ezeket az adatokat összefoglaltam a 4. táblázatban.

| hordozó típusa és tömege (g) | hordozó felülete ( $\text{m}^2$ ) | összes elnyelt $\text{O}_2$ (nmol) | $\text{m}^2$ -re vonatkoztatott elnyel $\text{O}_2$ (nmol/ $\text{m}^2$ ) |
|------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|
| NT (nanotube)<br>0,0525 g    | 9,7                               | 4375                               | 451                                                                       |
| NW (nanowire)<br>0,050 g     | 1                                 | 1396                               | 1396                                                                      |
| P25 Degussa<br>0,0492 g      | 2,46                              | 3423                               | 1391                                                                      |

4. Táblázat Előkezelés után a különböző hordozókon tapasztalt elnyelt oxigén mennyiségek

Ekkor a P25 és a NW között tapasztaltunk hasonlóságot, amelynek értékei között elenyésző volt a különbség. A magyarázat valószínűsíthetően abban rejlik, hogy mivel az NT cső szerkezetű, így a belső felülete is hozzáférhető az oxigén számára, ezzel szemben a NW-nél nem beszélhetünk ilyen belső felületről, mert drótszerű. A P25 Degussa pedig nem nanoszerkezetű, hanem kristályos anyag, amelyhez viszonyíthatjuk a különböző szerkezetű hordozókat.



7. ábra A reakció utáni oxigéntitrálás eredményei

Az 5. ábra diagramjának kinagyított részével azt szeretnénk volna bemutatni, hogy 15-20 beadott oxigén impulzus körül az elnyelt mennyiségek között ugyan még van változás, de már csak igen kis mértékben változik, így állandónak tekintjük. A nanowire és a P25-ös hordozónál megjelenő negatív érték magyarázata a deszorpció lehet, mivel az első impulzus beadásánál kevesebb volt ezeknél az elnyelt oxigén mennyisége, mint a nanotube-nál, ezért valószínűsíthető, hogy az első impulzuskor a hordozók megkötöttek valamilyen mennyiségű oxigént, amelyet aztán szerkezetükből fakadóan a NW és a P25 hamarabb, már a második mérési pontban észlelhetően deszorbeáltak. Míg a NT-ről csak lassan lépésenként ment végbe

a deszorpció. Természetesen ezek csak feltételezések, de a hordozók szerkezetére, különböző hőmérsékleten megfigyelhető viselkedésére vonatkozóan is folyamatban vannak vizsgálatok más kutatócsoportokban.

| hordozó típusa és tömege (g) | hordozó felülete (m <sup>2</sup> ) | összes elnyelt O <sub>2</sub> (nmol) | m <sup>2</sup> -re vonatkoztatott elnyel O <sub>2</sub> (nmol/m <sup>2</sup> ) |
|------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|
| NT (nanotube)<br>0,0502 g    | 9,29                               | 29088                                | 3131                                                                           |
| NW (nanowire)<br>0,0452g     | 0,9                                | 8756                                 | 9729                                                                           |
| P25 Degussa<br>0,0493 g      | 2,47                               | 9512                                 | 3851                                                                           |

**5. Táblázat** reakció után a különböző hordozókon tapasztalt elnyelt oxigén mennyiségek

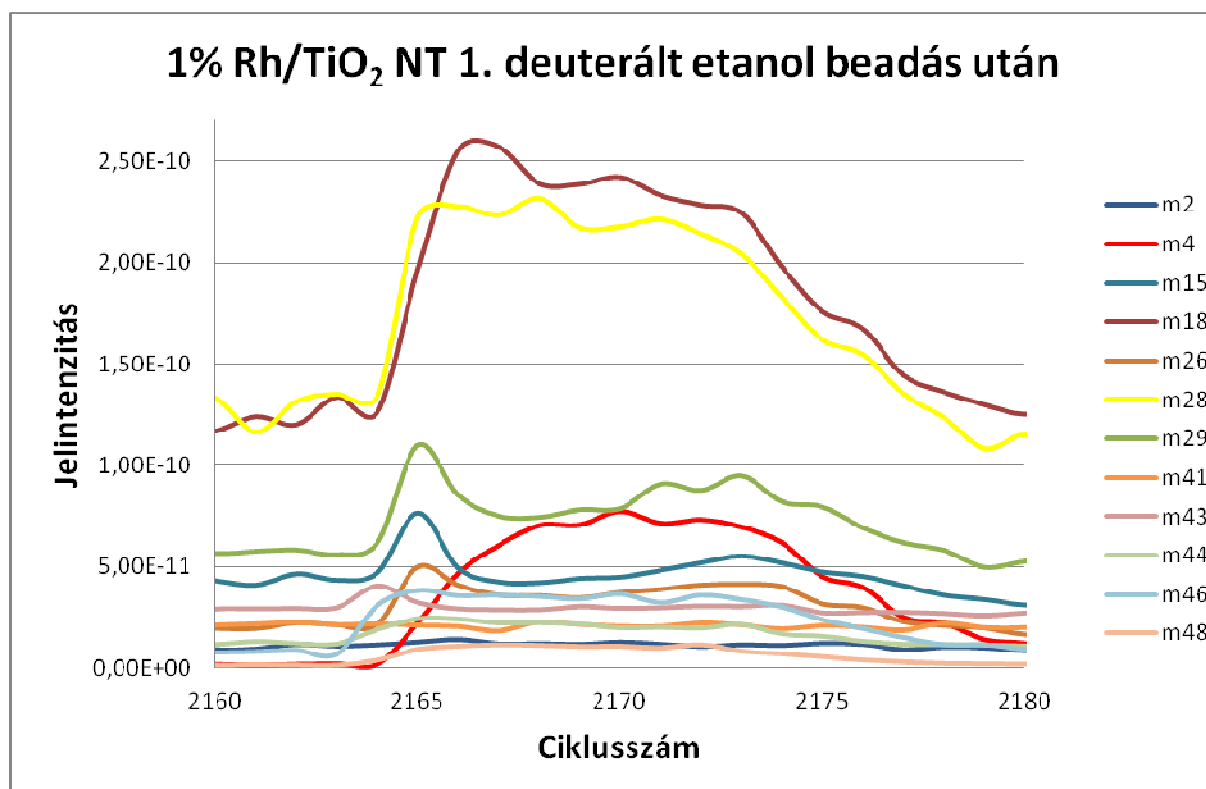
Az előkezelés után végzett méréshez hasonlóan kiszámoltuk az összes elnyelt oxigén mennyiségét és ugyanúgy felületegységre vonatkoztatva is. A 5. táblázatban foglaltam össze ezeknek az elnyelt mennyiségeknek az értékeit, amelyek jóval nagyobbak, mint az előkezelés után mérhetőek.

### 5.3 Deuterált etanol alkalmazásának eredményei

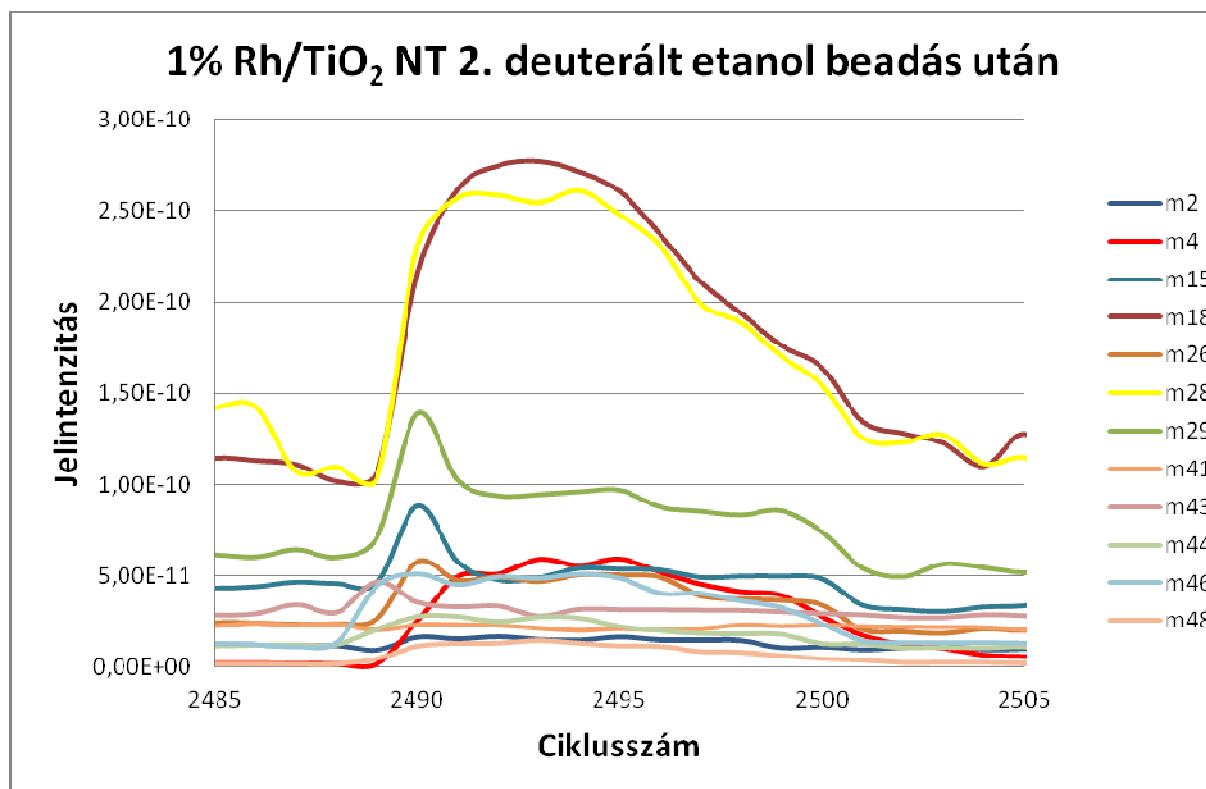
A gázkromatográfiás mérésekből azonosított termékekre jellemző tömegszámokat és az ezekből származtatható fragmensek tömegszámait követtük a tömegspektrométerrel, összesen 36 darabot. Ezek az alábbiak voltak: 2,4, 12, 14, 15,16, 17, 18, 19, 21, 25, 26, 27,28, 29, 30, 31, 32, 34, 36, 37, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 48, 50, 52, 58, 59, 64, 66. A kiértékelésnél az értékeket minden esetben az állandó áramlási sebességgel jelenlévő argonra normáltuk.

Mindegyik katalizátornál, minden beadás után összehasonlítottuk az acetaldehid változását, az erre, valamint ugyanabban a reakcióban képződő hidrogénre jellemző tömegszámokat megfigyelve. Ezek főként 41, 48, 44, 2 tömegszámok voltak és az acetaldehid többi fragmensének tömegszáma is (15, 18, 26, 28, 29, 43, 46). Az alábbi ábrákon az acetaldehidre, valamint a hidrogénre jellemző összes tömegszámot ábráztuk.

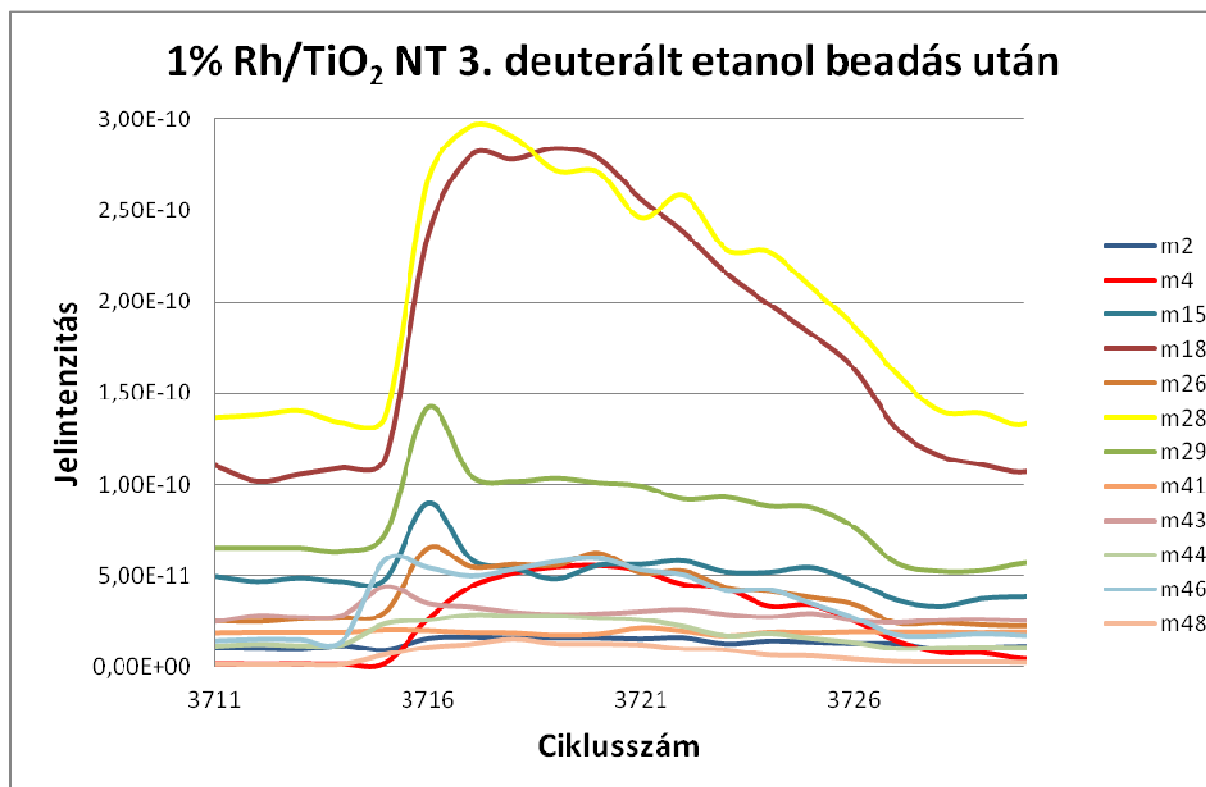
A fő fragmensek jelintenzitásának argonra normált értékeit összehasonlítva arra a megfigyelésre jutottunk, hogy az 1% Rh/TiO<sub>2</sub> NT és a 1% Rh/TiO<sub>2</sub> Degussa P25 katalizátorok esetén a beadások számával nőtt ezen jellemző tömegszámok jelintenzitása. A 6., 7., és 8. ábrán szemléltetjük ezt a változást az 1% Rh/TiO<sub>2</sub> NT esetében.



**8. ábra** Az 1% Rh/TiO<sub>2</sub> NT-on az acetaldehidre jellemző tömegszámok változása az első 10 µl deuterált etanol beadása után



**9. ábra** Az 1% Rh/TiO<sub>2</sub> NT-on az acetaldehidre jellemző tömegszámok változása az második 10 µl deuterált etanol beadása után

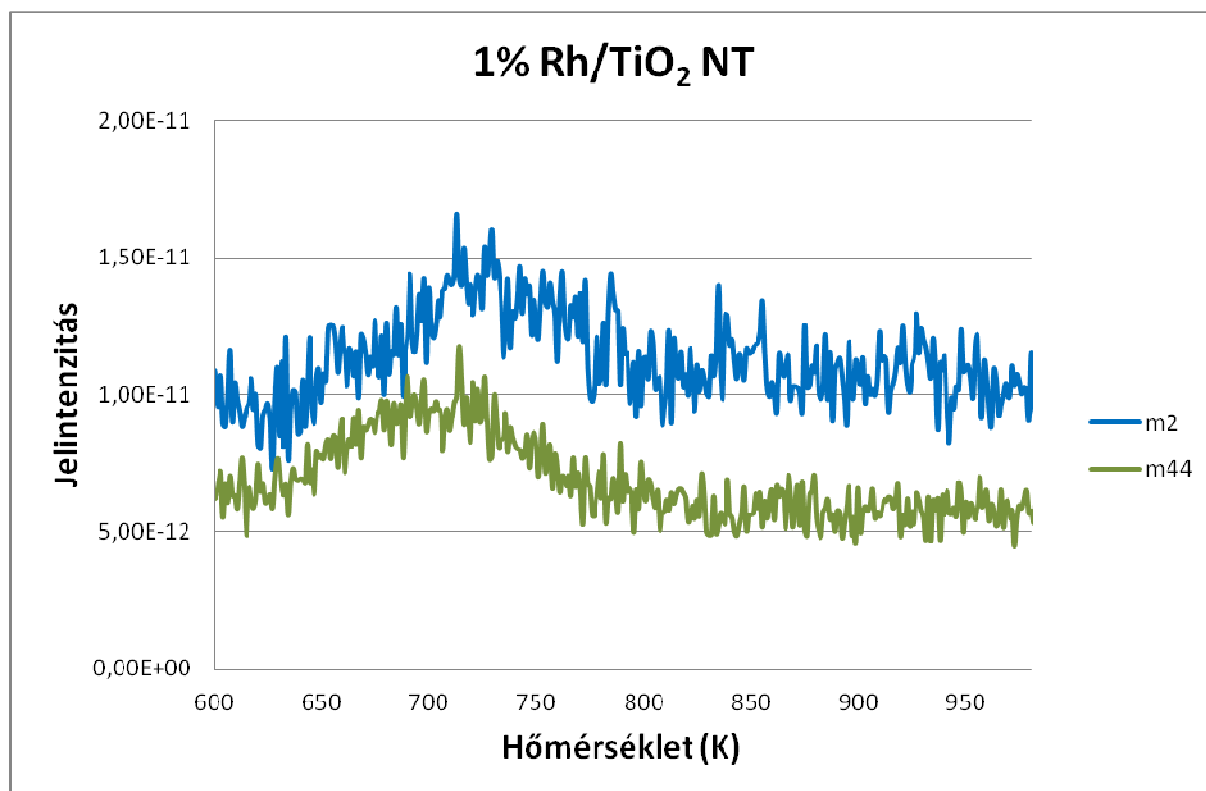


**10. ábra** Az 1% Rh/TiO<sub>2</sub> NT-on az acetaldehidre jellemző tömegszámok változása az harmadik 10 µl deuterált etanol beadása után

Ezzel ellentétben a 1% Rh/TiO<sub>2</sub> NW semmilyen szempontból nem mutatja ugyanazokat a jellemzőket, mint az előző két katalizátor. Ez a fajta eltérés is a szerkezeti különbségekből adódik. Az erre vonatkozó ábrákat mellékletként csatoltuk.

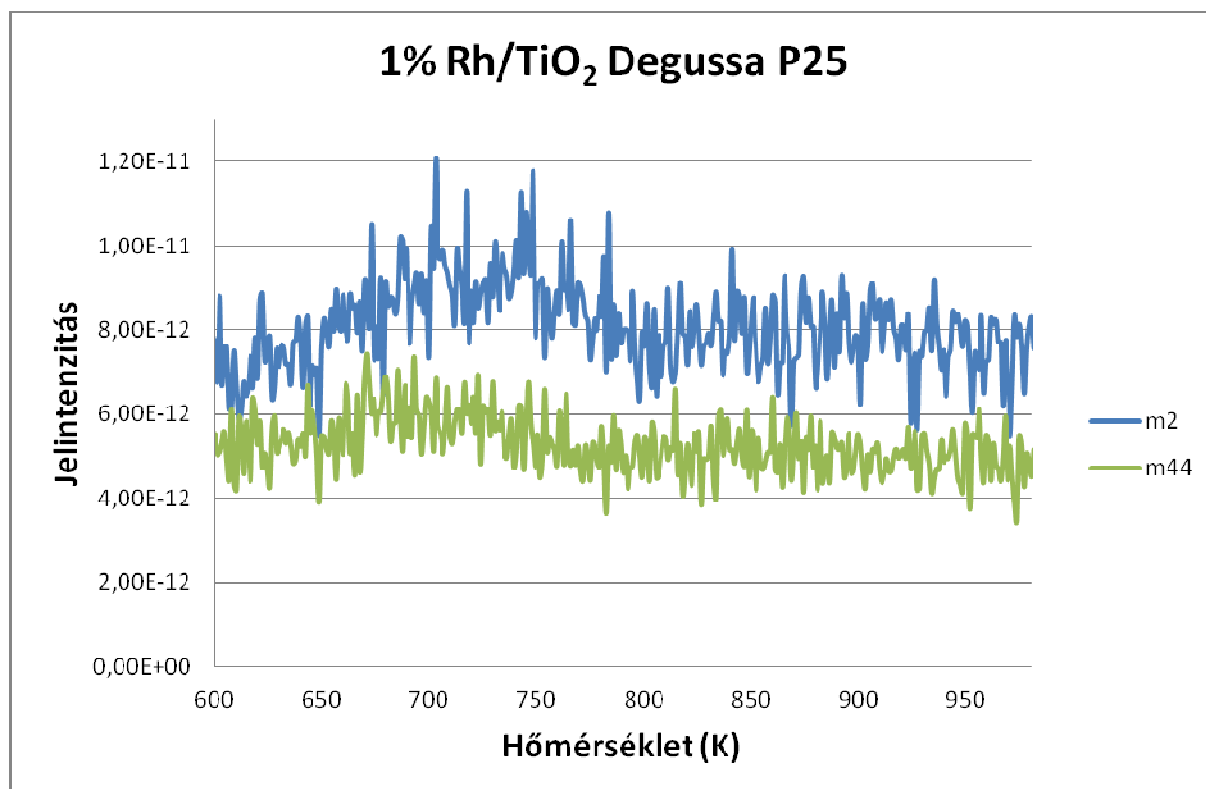
#### 5.4 TPD mérések eredményei

A hőmérséklet programozott deszorpciónál csak a változásokat hasonlítottuk össze, ez nem más volt, mint a CO<sub>2</sub> és a H<sub>2</sub> deszorpció csúcsa közötti eltérések. Az alábbi ábrákon jól látható, hogy a 1% Rh/TiO<sub>2</sub> NT és a 1% Rh/TiO<sub>2</sub> Degussa P25 esetében a CO<sub>2</sub> előbb deszorbeálódott, mint a H<sub>2</sub>. A 1% Rh/TiO<sub>2</sub> NW esetében ez éppen fordítva valósult meg.



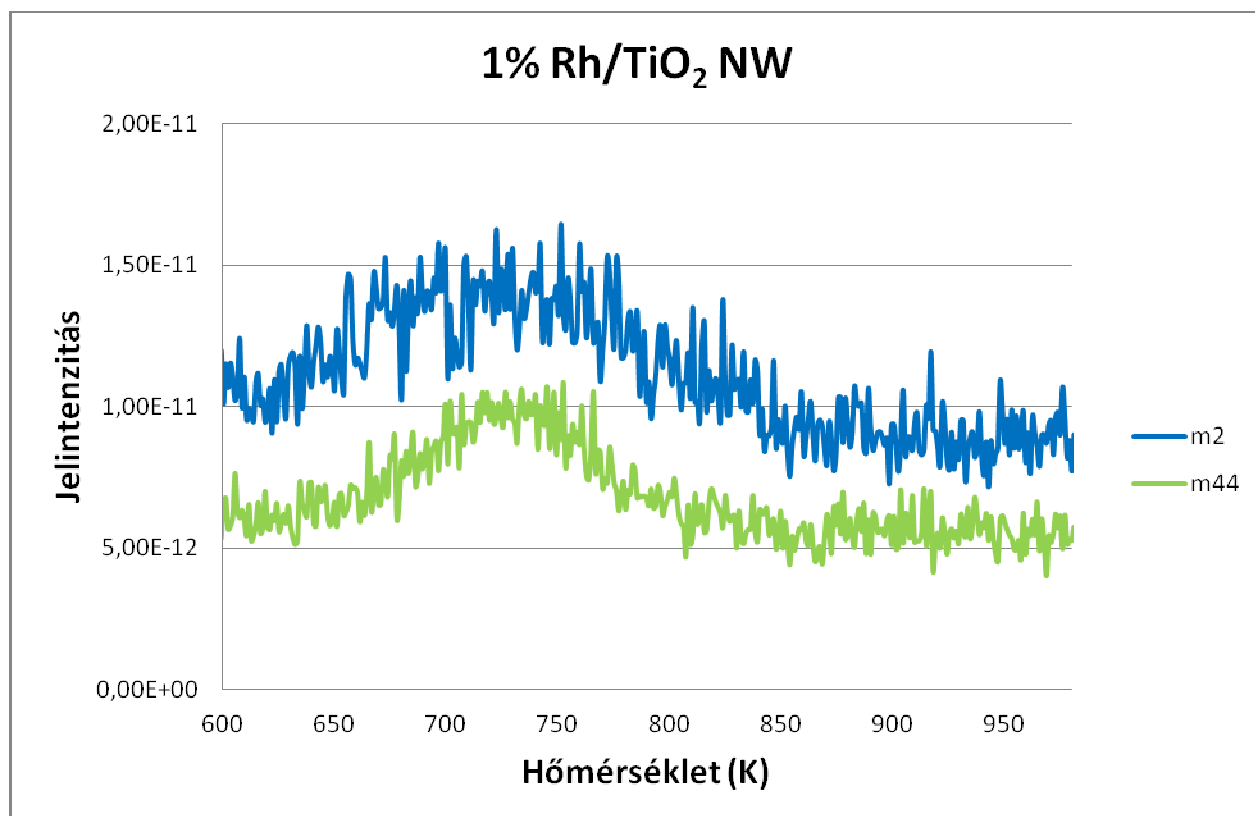
**11. ábra** Az 1% Rh/TiO<sub>2</sub> NT hőmérséklet programozott deszorpció mérés esetén kapott deszorpció görbék a H<sub>2</sub>-re és CO<sub>2</sub>-re

Ezen a katalizátoron a CO<sub>2</sub> 702 K-en, míg a H<sub>2</sub> 712 K-en van a deszorpció csúcs maximuma. Mivel a rendszert 20°C/perccel fűtöttük fel, így kiszámítható a CO<sub>2</sub> és a H<sub>2</sub> deszorpciójának időbeli eltérése, amely ebben esetben ez 30 másodperc.



**12. ábra** Az 1% Rh/TiO<sub>2</sub> Degussa P25 hőmérséklet programozott deszorpciós mérés esetén kapott deszorpciós görbék a H<sub>2</sub>-re és CO<sub>2</sub>-re

Az 1% Rh/TiO<sub>2</sub> Degussa P25 esetében hasonlóan viselkedett a két gáz, vagyis a deszorpciójuk sorrendje ugyanolyan volt. A deszorpciós csúcs maximum hőmérséklet 695 K (CO<sub>2</sub> esetén) és 730 K (H<sub>2</sub> esetén), vagyis 75 másodperces eltérés volt tapasztalható. Ezekből a különbségekből az feltételezhető, hogy nem ugyanazon termékből származnak a gázok, ill. a szerkezeti különbségek is.



**13. ábra** 1% Rh/TiO<sub>2</sub> NW hőmérséklet programozott deszorpciós mérés esetén kapott deszorpciós görbék a H<sub>2</sub>-re és CO<sub>2</sub>-re

Az 1% Rh/TiO<sub>2</sub> NW ebből a szempontból is eltér a másik két vizsgált katalizátortól. A deszorpciós sorrend megváltozott, ami jelentheti azt, hogy ugyanazon termék bomlásából származnak. Már korábban ezeken a katalizátorokon végzett IR mérések bizonyították, hogy a katalizátoron felületi acetátcsoportok vannak, aminek bomlásából származhat a H<sub>2</sub> és CO<sub>2</sub>. A hidrogén 722 K-en, míg a szén-dioxid 737 K-en adott deszorpciós maximumot, így az időbeli eltérés 45 másodperc, amit pedig a hidrogén nagyobb diffúziós sebessége okozhat.

## 6. Összefoglalás

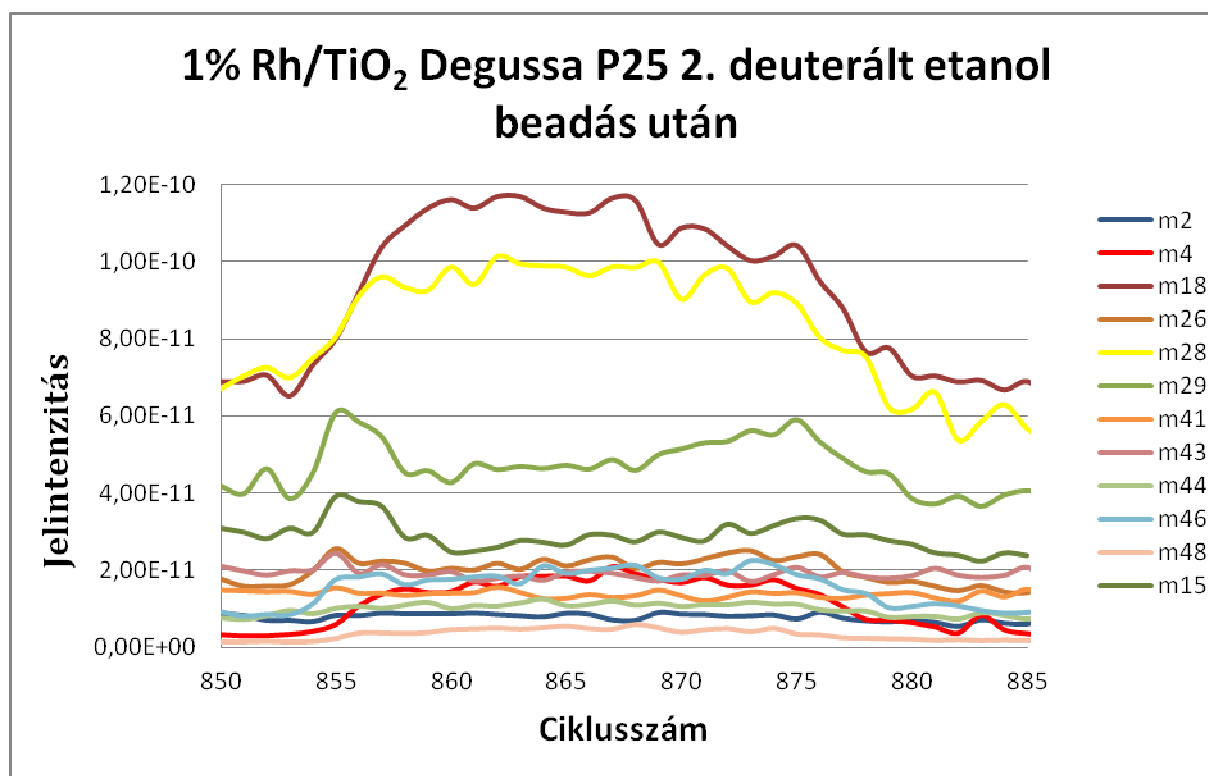
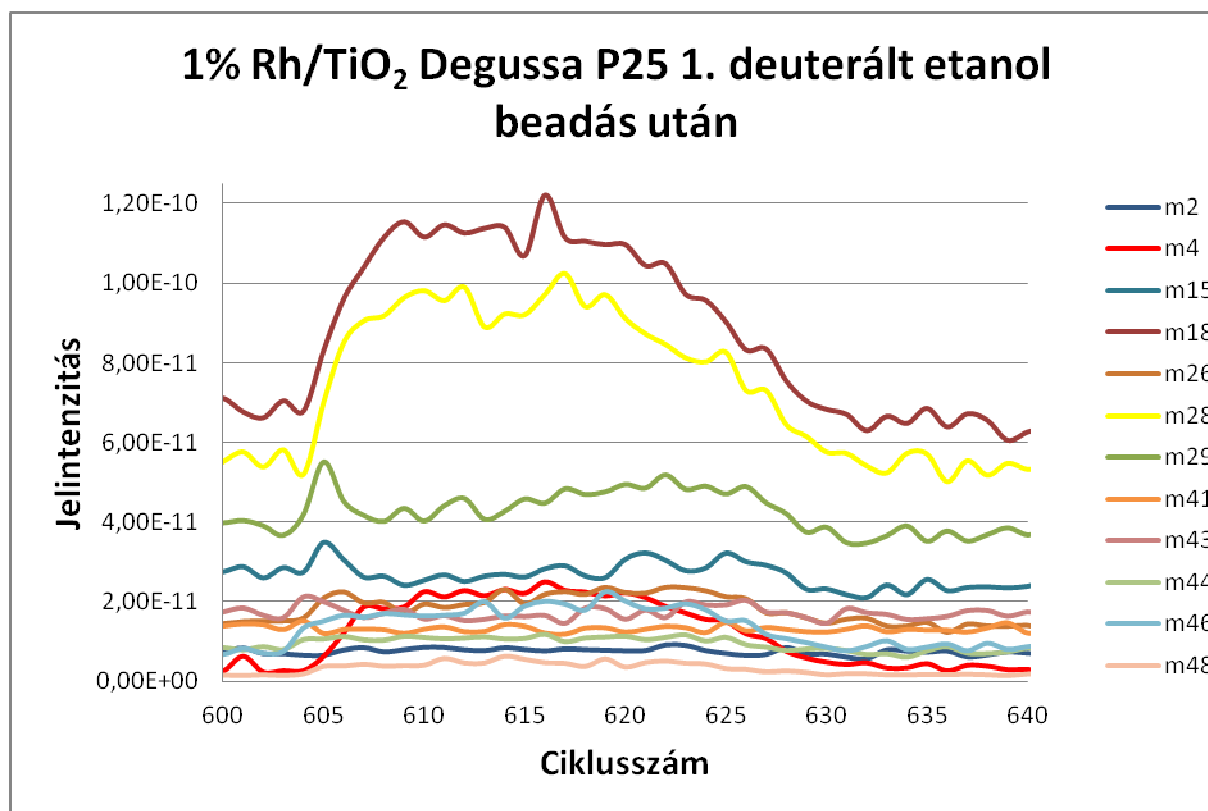
A gázkromatográfiás alapmérések során felmerülő kérdésekre próbáltunk a dolgozatunkban választ adni. A titán-dioxid hordozókon az etanol bontása során nem detektáltunk hidrogént, miközben acetaldehidet igen. Az etanol bomlásából az acetaldehid képződése csak hidrogén felszabadulásával egy időben történhet meg. Az oxigéntitrálós mérések arra engednek következtetni, hogy a keletkező hidrogén a hordozó redukciójára fordíthatott.

A Rh-ot tartalmazó minták esetén magas aceton szelektivitásokat kaptunk. Az acetaldehid és az aceton szelektivitásváltozásainak összefüggése az irodalomból ismert aldol-kondenzációval magyarázható. Ugyanis a titán-dioxid Lewis sav helyek katalizálják a megkötött acetát-csoport aldol-kondenzációját, amely acetont eredményez. A mérések során egyértelműen látható, hogy az acetaldehid szelektivitásának csökkenésével az aceton szelektivitása növekszik.

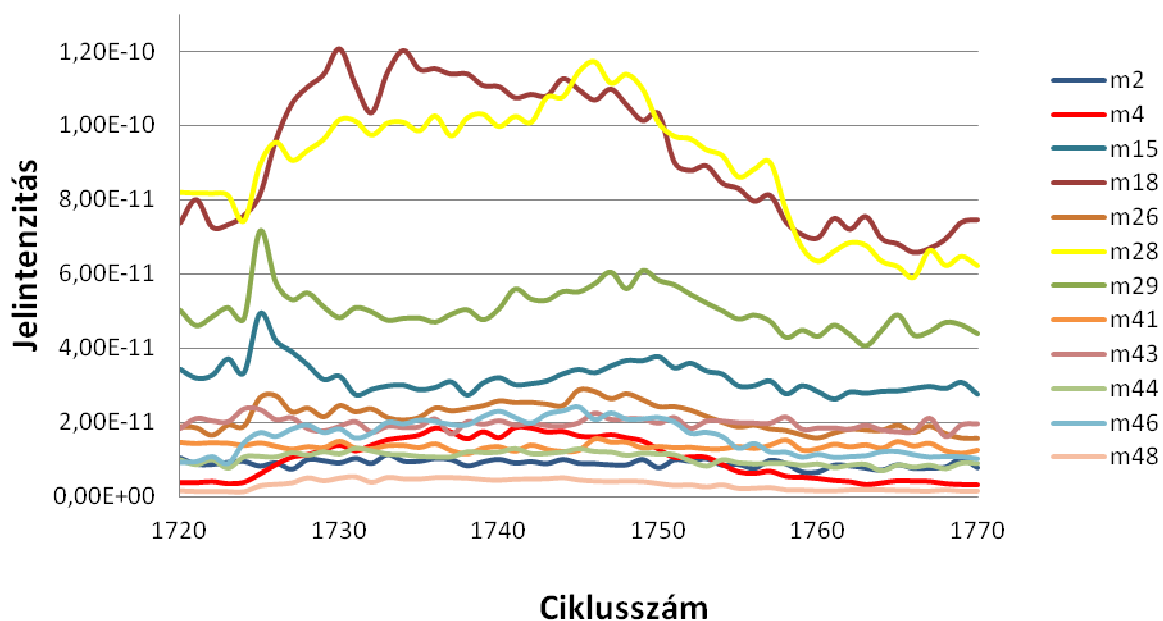
A deuterált etanollal végzett tömegspektrometriás mérések kiértékelése során elsősorban az acetaldehidre jellemző tömegszámok vizsgálatát közöltük a dolgozatban. A többi termék átfogóbb kiértékelése is folyamatban van. A módszer alkalmas arra, hogy az etanol-víz reakciókat is vizsgáljunk, nem csak deuterált etanollal, hanem  $^{18}\text{O}$ -cal jelzett vízzel is, valamint az acetaldehid és az aceton viszonyának tisztázására jelzett acetaldehiddel is lehetne méréseket végezni.

A TPD mérések eredményeiből levonható az a következtetés, hogy minden esetben a hőmérséklet növelésével deszorbeálódott a felületről hidrogén és szén-dioxid. Azonban a csúcsmaximumok hőmérsékleteiben láttunk eltéréseket. A Rh/TiO<sub>2</sub> NT és a Rh/TiO<sub>2</sub> Degussa P25 esetén a szén-dioxid alacsonyabb hőmérsékleten deszorbeálódott, mint a hidrogén. Valószínűleg nem egyazon termék bomlásából származik a két deszorbeálódott termék. A Rh/TiO<sub>2</sub> NW esetében a sorrend megfordult, itt elképzelhető, hogy a felületi acetát-csoportok bomlásából kaptuk a termékeket. Az eltérést a hidrogén nagyobb diffúziós sebessége magyarázhatja. A felületi acetát-csoportok jelenlétét a tanszéken már FTIR mérésekkel bizonyították.

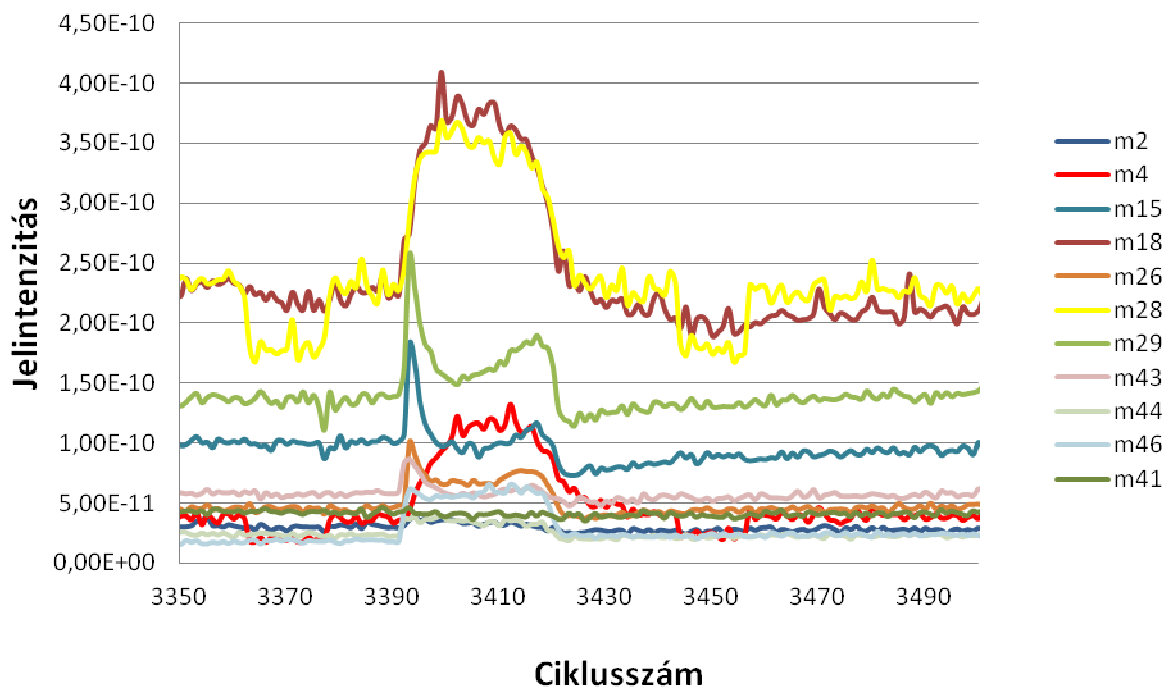
## 7. Mellékletek

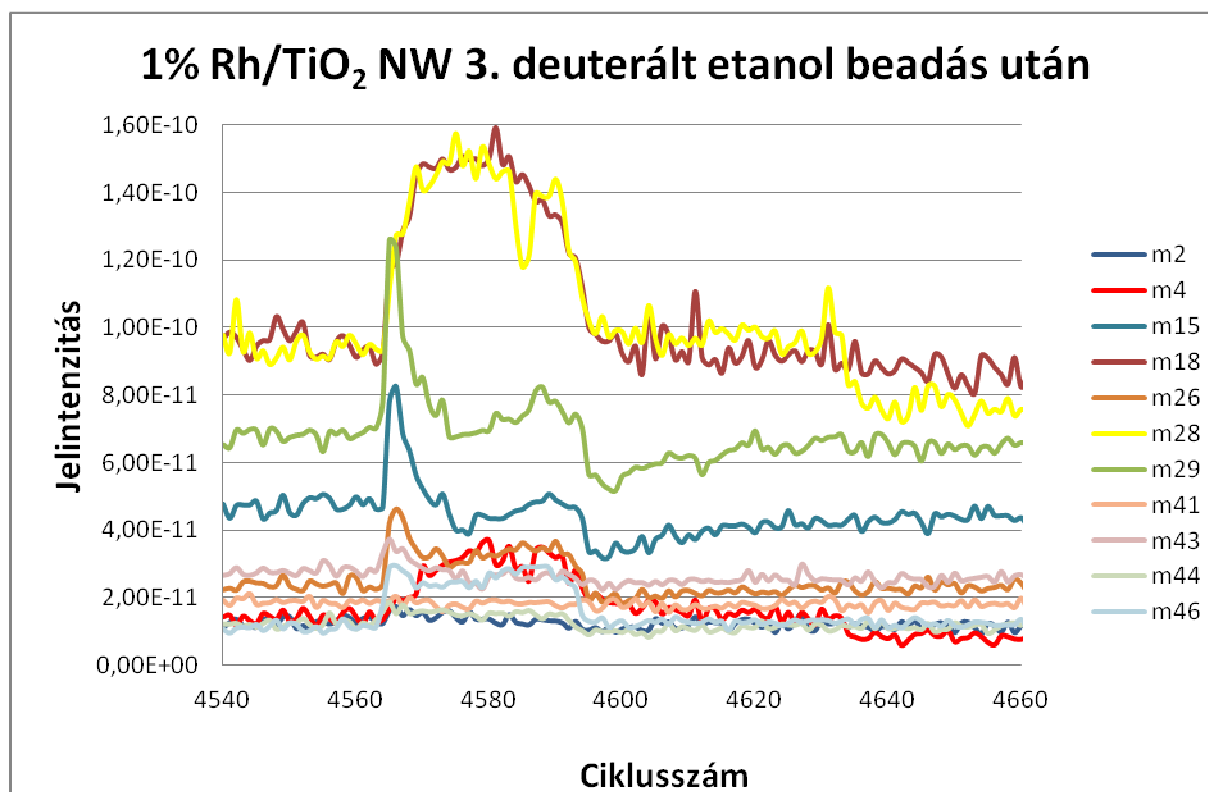
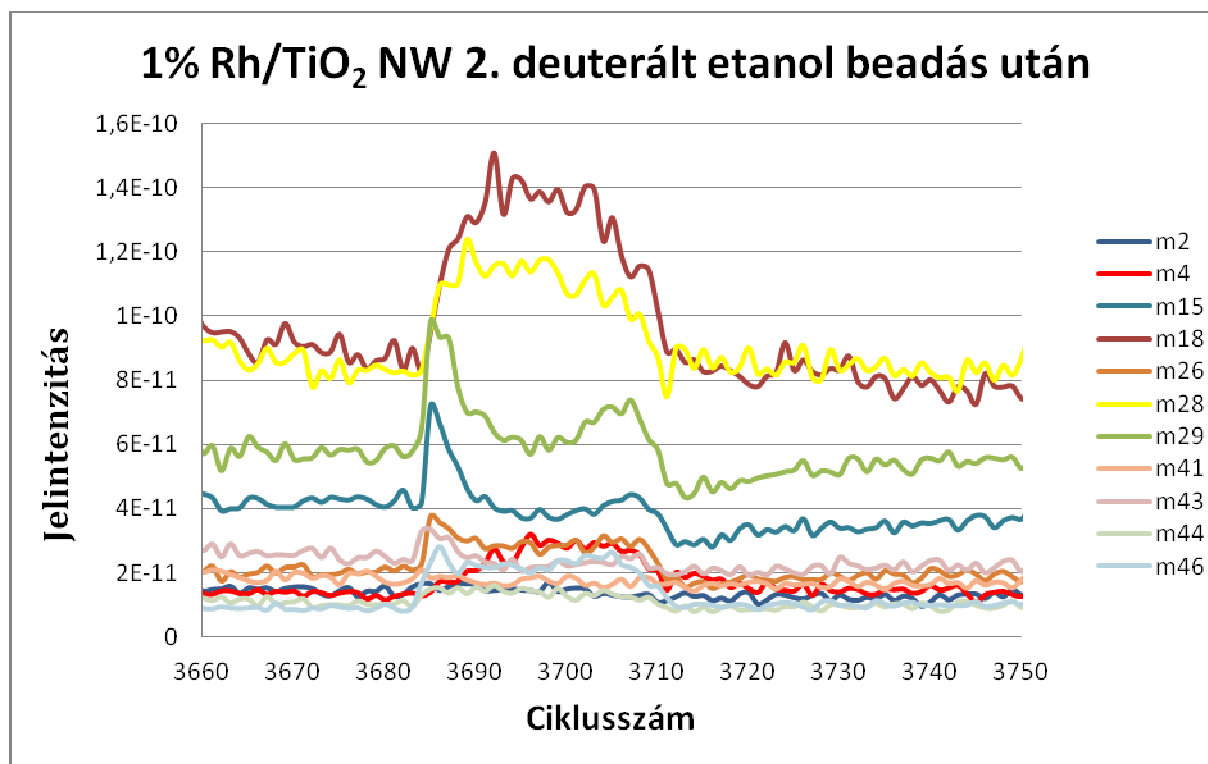


### 1% Rh/TiO<sub>2</sub> Degussa P25 3. deuterált etanol beadás után



### 1% Rh/TiO<sub>2</sub> NW 1. deuterált etanol beadás után





## 8. Irodalomjegyzék

- [1] Endre Horváth, Ákos Kukovecz, Zoltán Kónya, Imre Kiricsi : Hydrothermal conversion of self-assembled titanate nanotubes into nanowires in a revolving autoclave, *Chem. Mater.* 19 (2007) 924-931
- [2] L. Guzzi, A. Erdőhelyi: Catalysis for Alternative Energy Generation (Springer kiadó, 2012), 4.7 fejezet, 149. oldal
- [3] J. Kiss, L. Óvári, A. Oszkó, G. Pótári, M. Tóth, K. Baán, A. Erdőhelyi: Structure and reactivity of Au-Rh bimetallic clusters on titanate nanowires, nanotubes and TiO<sub>2</sub> (110), *Catalysis Today* 181 (2012) 163-170
- [4] M.A Hasan, M.I Zaki, L Pasupulety: Oxid-catalyzed conversion of acetic acid into acetone: an FTIR spectroscopic investigation *Applied Catalysis A* 243 (2003) 81-92
- [5] Á. Kukovecz, G. Pótári, A. Oszkó, Z. Kónya, A. Erdőhelyi, J. Kiss: Probing the interaction of Au, Rh and bimetallic Au-Rh Clusters with the TiO<sub>2</sub> nanowire and nanotube support *Surface Science* 605 (2011) 1048-1055

## Köszönetnyilvánítás

Szeretnék köszönetet mondani témavezetőimnek és a Katalízis Kutatócsoport valamennyi munkatársának a munkám során nyújtott segítségért.