

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 szerint¹ a világ jelenleg feltárt tartaléka $1,56 \times 10^{14}$ m³, a termelési mutatók alapján a világ össztermelése $2,5 \times 10^{12}$ m³. Mások szerint a metán jelenleg ismert feltárt tartaléka $1,42 \times 10^{14}$ m³. Ebbe beleértendő a nagy mélységeken, pl. a tengerfenéken található olajpalából kinyerhető metán is. Hosszabb távon azonban az Északi és Déli sarkok közelében nagy mélységben fagyott állapotú metánhidrátok, az úgynevezett metánklatrátok jelenthetnek megoldást az egyre gyorsabban fogyó metán pótlására. A korábban említett hagyományos $1,42 \times 10^{14}$ m³ földgáz-tartalékokkal szemben a metánklatrátok tartaléka $1,1 \times 10^{20}$ m³. 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,² 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).³

A metán katalitikus átalakítása a szállítás szempontjából is nagyon fontos. Földrajzilag távol eső helyeken talált metán gázformában történő szállítása szinte lehetetlen, ezért katalitikusan cseppfolyós trémékké alakítják át. Az egyik legjelentősebb folyamat, amint már említettük, a metán parciális oxidációja szénmonoxid és hidrogén keverékké, majd ebből a Fischer-Tropsch szintézissel szénhidrogének előállítására. Rendkívül nagy energiát fektettek a metán molekulák összekapcsolására oxidatív^{4,6} és nem oxidatív⁷ módon, főleg C₂ szénhidrogének előállítására 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+H₂ keletkezik. A metán közvetlen oxidációja hasznos oxigéntartalmú vegyületekké szintén sokat vizsgált reakcióirány,⁸⁻¹¹ 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 nitrózus gázok is keletkeznek. Ha sikerül lecsökkenteni a reakció hőmérsékletét, akkor jelentősen csökkenthető a káros NO_x kibocsátás. Különösen fontos a magas hőmérsékletet hosszabb ideig deaktiválódás nélkül tűrő katalizátorok kifejlesztése.^{12,13}

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 milliommód része – azaz néhányszor 10 nanométer (innen az elnevezés), a katalizátor hordozók felületén, vagy a felületközeleli rétegében helyezkednek el. Kis méretüknek köszönhetően igen könnyen lépnek reakcióba más anyagokkal. A nanotechnológia éppen e tulajdonságokat aknázza ki.

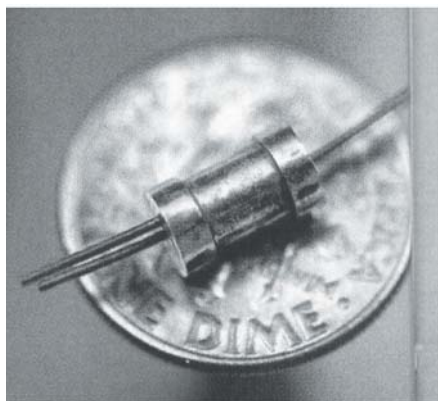
A nanorészecskékre épülő technológiák rohamos fejlődését a molekula halmazok (klaszterek) megjelenítésére és manipulálására alkalmas eszközök kifejlesztése tette lehetővé. A nanotechnológiák olyan molekuláris szintű, irányított eljárásokra épülnek, amelyek a különleges tulajdonságú funkcionális anyagokat 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 sajátosságaira.

Intézetünkben modellreakciók példáján bizonyítottuk a nanoszerkezetű fémkatalizátorok alkalmazásának lehetőségeit. Amorf formájú palládium tartalmú Pd₂Ni₅₀Nb₄₈ ötvözetekből nanostrukturált katalizátort készítettünk a felületi nikkell és nióbbium 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: guczy@mail.kfki.hu

részecskék mint az oxidációs katalizátor aktív elemei.¹⁴⁻¹⁹ 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.²⁰

Az Intézetben 50 éve folyó nemzetközileg is elismert katalíziskutatások, 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 használatukor 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 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 alacsony hőmérsékletű metán homologizáció,^{7,21,22} mint említettük, a metán oxidatív dimerizációjának⁴⁻⁶ 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 specieszek képződéséhez vezet. A második lépésben a felületi specieszek 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-en²³ történik. Legjobb katalizátornak a Co/SiO₂ és Ru/SiO₂ bizonyultak. Az EUROPT-1 katalizátoron a folyamat 523 K hőmérsékleten játszódik le.²⁴

Kutatásainkban bebizonyítottuk, hogy a metán-fém kölcsönhatás a fémtől, hordozótól, a kétfémes rendszertől függően²⁵⁻²⁷ különböző hidrogéntartalmú felületi CH_x ($1 < x < 2$) specieszek képződéséhez vezet, ami alapvetően határozza meg a metáncsatolás folyamatának hatásosságát. Nagyszámú katalizátor közül kiemelkedik a Pt-Co²⁸, Ru-Co²⁹, Re-Co,³⁰⁻³² Pd-Co³³ rendszer. A NaY-zeolit hordozós 10% fém tartalmazó Pt:Co=1:9 atomarányú kétfémes mintán (10% Pt₁Co₉/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.³⁴⁻³⁶ 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 felülműlják 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.³⁷ EXAFS módszerrel bizonyították, hogy a Pt:Co=1:9 atomarányú kétfémes Pt-Co/Al₂O₃ 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.³⁷⁻⁴⁰

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 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 „spektator” 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 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.³⁵

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 C_2 szelektivitás nagymértékű növekedése mellett.^{40,41} 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 $\text{Pt}_{10}\text{Co}_{90}/\text{NaY}$ mintán folyamatos üzemmódban közepes nyomáson (10 bar) 1023 K hőmérsékleten 100%-os szelektivitással 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 atmoszférikus nyomáson 4%-os hozammal 80% körüli szelektivitással aromás szénhidrogének keletkeznek. A különbség azzal magyarázható, hogy redox típusú mintákon CH_x ($X=1\div 2$) típusú gyökök szerepelnek köztitermékként (amit korábbi munkáinkban be is bizonyítottunk), míg a savas minták ion-gyökökön keresztül transzformálódnak nagyobb szénatomszámú szénhidrogénekké. Choudhary és munkatársai szerint⁴² erősen diszpergált Ga nagyon erős savas helyeket generál, amelyeken karbonium ionok CH_3^+ formájában aktiválódnak 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 lemérgeződés 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 száma⁴³ 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).

A nem oxidatív metán átalakulás modelljéül a $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_{2+}$ (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,^{15, 21, 22} mint említettük, a metán oxidatív dimerizációjának¹²⁻¹⁴ lehetséges alternatívájaként jelent meg. Az oxidatív metáncsatolásban mintegy 25 %-ban CO_2 keletkezik, ami jelentősen lerontja a módszer hatékonyságát. Az oxigén nélküli metáncsatolást két lépésben, viszonylag kis hőmérsékletű 523-673 K hőmérséklet tartományban végzik C_{2+} szénhidrogének képződésével. Első lépésben a metán a katalizátor felületével lép kölcsönhatásba és CH_x alakulatokat képez. Második lépésben a felületi specieszek hidrogénezése vezet a 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-en²³. Legjobb katalizátornak a szilícium-dioxid hordozós Co, valamint a Ru bizonyult. EUROPT-1-katalizátoron a folyamat 523 K hőmérsékleten játszódik le.²⁴

Laboratóriumunkban végzett kutatásokban a metán fémfelületekkel történő kölcsönhatását vizsgálva a felületi CH_x ($1 < x < 2$) hidrogéntartalmú aktív felületi alakulatot azonosítottak a fémtől, hordozótól, a kétfémes rendszertől függően.²⁵⁻²⁷ Számos katalizátor közül a Pt-Co,²⁸ Ru-Co,²⁹ Re-Co,³⁰⁻³² Pd-Co³³ rendszerek a kiemelkedők. A NaY-zeolit hordozós 10% fémet tartalmazó Pt:Co=1:9 atomarányú kétfémes mintán (10% $\text{Pt}_1\text{Co}_9/\text{NaY}$) kétlépéses impulzusos üzemmódban 523 K-en a metán 2,1%-os átalakulása mellett a termékek 94,3%-át 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 C_{2+} szénhidrogének szelektivitását.³⁴⁻³⁶ 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+} -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.³⁷ EXAFS módszerrel bizonyították, hogy a Pt:Co=1:9 atomarányú kétfémes Pt-Co/Al₂O₃ 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.³⁷⁻⁴⁰ 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_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. Az általunk bevezetett egy lépéses folyamatban kis mennyiségű (1-4%) hidrogén jelenlétében jelentősen növekedett a C₂₊ 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.³⁵

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 C₂ szelektivitás nagymértékű növekedése mellett.^{40,41} 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 Pt₁₀Co₉₀/NaY mintán folyamatos üzemmódban közepes nyomáson (10 bar) 1023 K hőmérsékleten 100%-os szelektivitással C₂ (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 CH_x (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 szerint⁴² erősen diszpergált Ga nagyon erős savas helyeket generál, amelyeken karbonium ionok CH₃⁺ formájában aktiválódnak 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 lemérgeződés után regenerálhatatlan.

1. Táblázat. Szén nanoalakulatok képződése és a hordozós Pt₁₀Co₉₀ katalizátorok változásai a metán nem oxidatív átalakítása folyamatában⁴³ (8% CH₄/He, 25 cm³ min⁻¹, 10 bar, 1023K).

Hordozó	Hozam ^a (%)	(N _C /N _M) ^c	Katalizátor összetétel a reakció után		
			XRD, ED	TEM CNT ^b (nm)	EDS CNT belseje
Al ₂ O ₃	88	1352	CoC _x , Co, Pt	10	Co
NaY	101	2523	CoC _x , Co, Pt	20-40	Co

^aHozam=m_C/m_{katalizátor} (%); m_C – lerakódott szén tömege, m_{katalizátor} – katalizátor tömege.

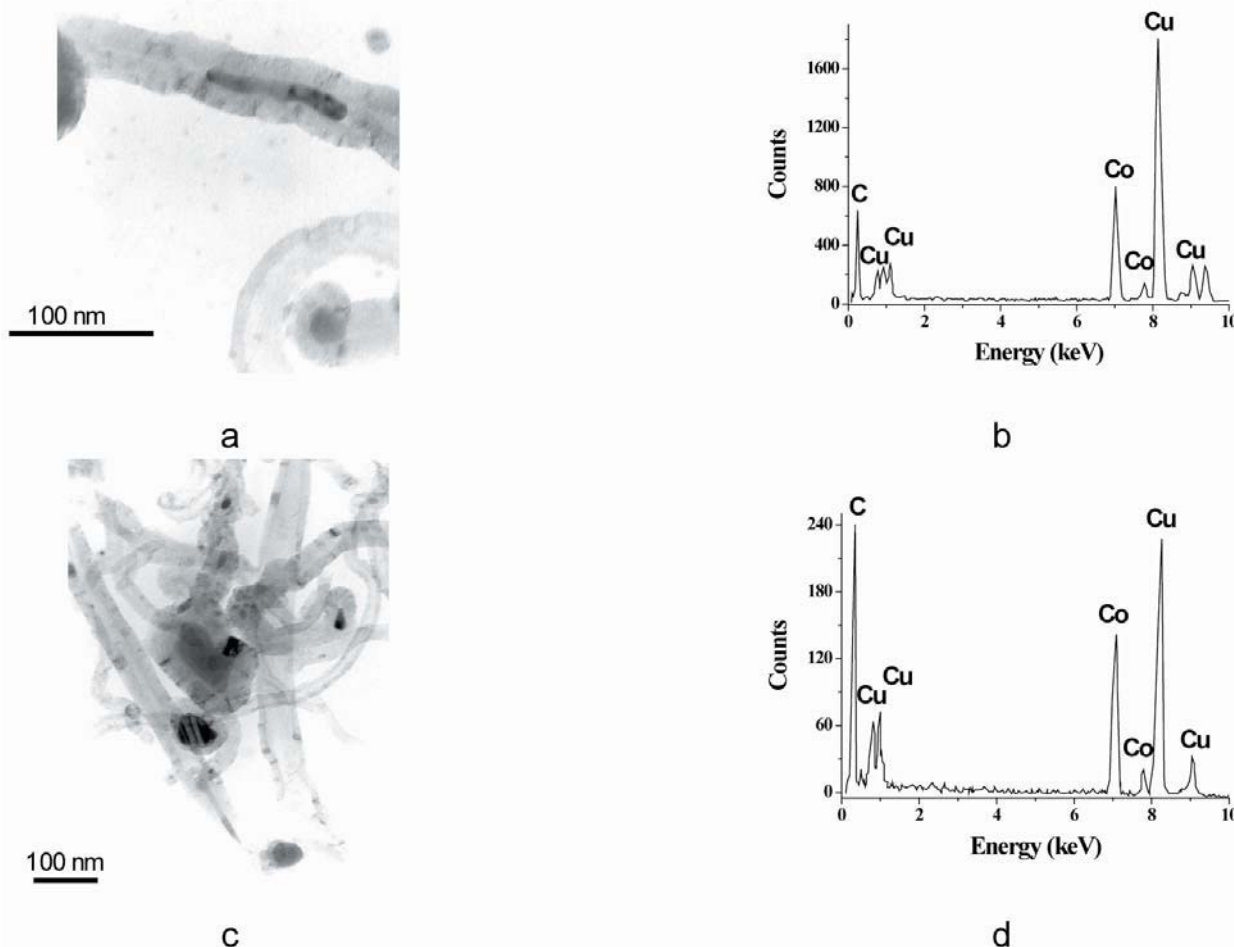
^bCNT- szén nanocső;

^cN_C –lerakódott szénatomok száma; N_M –aktív Pt és Co atomok száma.

2.3. Szén nanoszpeczeszek szerepe a kobalt alapú kétfémes katalizátorok deaktiválásában

Az 1. Táblázatban a metán 1 órás reakciója után az 1 aktív centrumon (diszperzitásból számolva) lerakódott szénatomok száma⁴³ 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_x karbid és amorf szén rakódnak le. Font Freide és szerzőtársai⁴⁴ szerint a Fischer-Tropsch folyamatban például már kismennyiségben jelelő 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_x szpeczeszek képződnek, amelyek a felületen C₂₊ szénhidrogénekké alakulnak át. Ha a CH_x szpeczeszek túl erősen kötődnek a kobalthoz, teljes hidrogénvesztéssel metastabil CoC_x karbid képződik. A CoC_x szpeczeszek szén nanocsövekké, vagy más nano szerkezetű szén alakul a felületen. A kobalt zárványként a szén nanocsövekben dűsul 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 Pt₁₀Co₉₀/NaY katalizátoron:⁴³ a,b – szén nanocső TEM képe és EDS spektruma betokozódott fém rudacskával; c,d – szén nanocsőben betokozódott fém gömbök TEM felvétele és EDS spektruma (a Cu jel a mintatartó rézhálótól származik).

3. Metán és dinitrogén-oxid közötti reakció nanostrukturált katalizátorokon

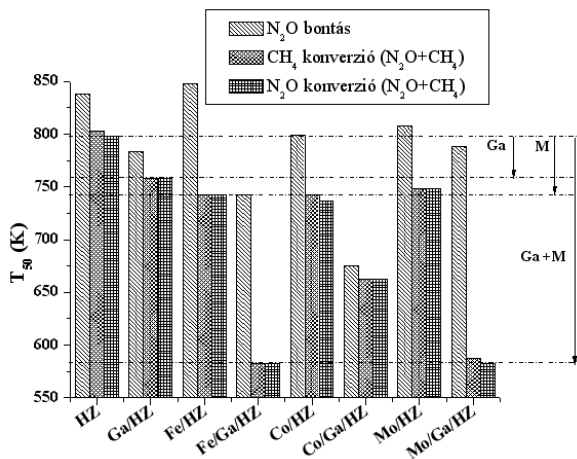
A metán és dinitrogén-oxid részvételével végbemenő reakció vizsgálata több szempontból is fontos. Mindkét gáz rendkívüli mértékben járul az üvegházhatáshoz, ugyanis az 1 molekulára számított globális felmelegedési potenciáljuk (GWP) a metán esetében 30-szorosan, míg a dinitrogén-oxid esetén 300-szorosan múlja felül a széndioxid megfelelő értékét.⁴⁵ Ezen kívül az N₂O az ózonpajzsot veszélyeztető káros anyagok egyike. A CH₄ és N₂O gázok átalakítása kevésbé ártalmas komponensekké környezetvédelmi szempontból nagy jelentőségű. A tudományos irodalomban korábban bemutatták, hogy a metán oxidatív átalakítási folyamataiban^{5,6,8} jelentős hasznos anyag veszteséget jelentő termék, CO₂ keletkezik, míg a nem oxidatív reakciókban a szén nanocsővek formájában megjelenő grafit rétegek képződnek.^{7,43} Így olyan enyhe oxidálószeret kerestünk, mint pl. N₂O, amelyik elősegíti a metán hidrogénkötéseinek felszakadását, nem járul azonban jelentősen a metán teljes oxidációjához. Az N₂O molekula ugyanis az irodalmi adatok szerint aktív oxigént képes generálni a ZSM-5 mátrixban stabilizált Fe komplexek hatására.⁴⁶⁻⁴⁸ 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. CH₂O, CH₃OH) 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.⁴⁹ 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.⁵⁰ 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 egyfémű (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 katalizátor⁴⁶ típusához viszonyítva. Valószínű, a folyamat mechanizmusa gyökeresen eltér a Mars-van Krevelen féle egyszerű redox mechanizmustól,⁸ és az összetett oxigén átviteli mechanizmus alapján megy végbe.⁵¹ Az aktív centrumok nem közvetlenül reoxidálódnak az N_2O által, hanem a felületi aktív oxigén és a metán kölcsönhatásából keletkezett GaMo-OCH₃ szpecieszekkel reagálva. Hasonló jellegű, metoxy Fe-O-CH₃, metoxy és formiát Fe-OOH intermediereket azonosítottak S. Kameoka és szerzőtársai.⁴⁸

A CH₄ és N₂O közötti reakció összetett oxigén átviteli lépést is tartalmazó lehetséges mechanizmusa a következőképpen vázolható fel:⁵²



3. Ábra. Katalizátorhatás az N₂O bontásban⁴⁹ (N₂O/He=19.8%/80.2%) és az N₂O+CH₄ reakcióban (N₂O/CH₄/He=19.8%/4.9%/75.3%); 100 mg katalizátor; áramlási sebesség=50cm³/min.

Kezdeti lépések:

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

Katalitikus ciklus:

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

Az 1)-6) lépés összegzése a következő:

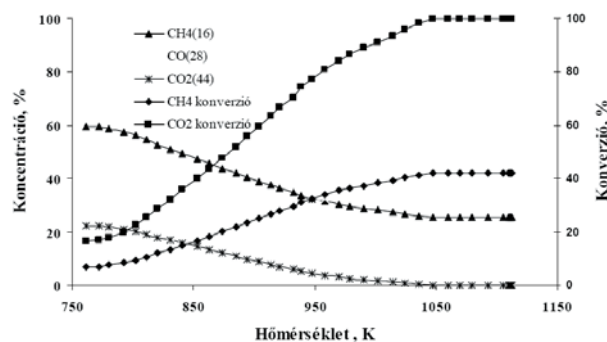


A kezdeti lépésekben az N₂O bomlásakor keletkező aktív oxigén centrumok ZO (1) és a kemisorbeált CH₄ (2) reakciójából képződik a katalitikus ciklus ZOH aktív centruma. A ZOH centrumok regenerálása összetett oxigén átviteli mechanizmus alapján történik a 6) lépésben történik, amikor a ZOH aktív centrum az N₂O és ZCH₃ kölcsönhatásából képződő ZOCH₃ szpecieszekkel reagál.

4. A metán száraz reformálása

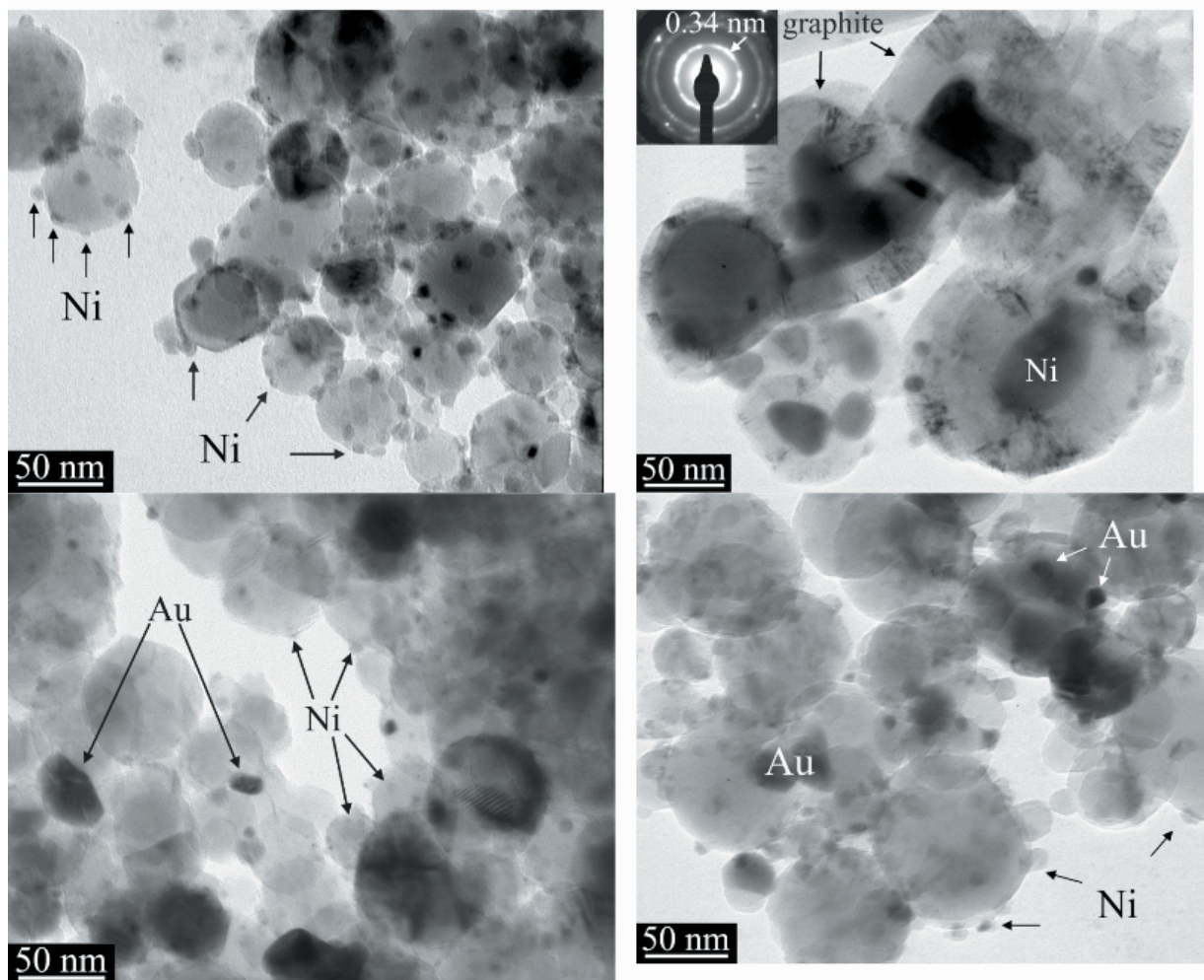
A metán és a széndioxid egyaránt „melegházi termékek” tehát ezek átalakítása fontos folyamat. Mindemellett a metánkutat kimerülésével az eredetileg tiszta metán széndioxid tartalma folyamatosan növekszik és mintegy 30 % feletti CO₂ tartalomnál az elegy fűtőértéke jelentősen lecsökken. Igen fontos folyamat 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 CO₂ 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 Unió 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/MgAl₂O₄ minta volt, amelyen viszonylag kis hőmérsékleten lehetett 30 % CO₂/metán keverékkel teljes konverziót tudunk elérni (4. Ábra).



4. Ábra. Konverzió-hőmérséklet függés (jobb oldali ordináta) 30% CO₂/CH₄ keverékkel mérve Ni/MgAl₂O₄ katalizátoron.

Areakció folyamán jelentős szénképződés volt megfigyelhető a MgAl₂O₄ 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/MgAl₂O₄ mintán. Ni és Au részecskék (bal alsó) és ugyanaz tartós idejű reakció után AuNi/MgAl₂O₄ 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 deaktiválásához 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 C₂₊ szénhidrogének képződéséhez vezet. E folyamat nagymértékben függ a katalizátor természetétől, szerkezetétől 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_x képződése a reakció folyamán. A CoC_x 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 N₂O 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 CO₂ 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

1. Corfield, R. *Chemistry in Britain*, **2002**, May, 22-25.
2. Gucci, L.; Borkó, L. *Magy. Kém. Lapja*, **2004**, 59, 370-376.
3. Spivey, J. J.; *Catalysis, The Royal Society of Chemistry*, **1992**, 8, 157-203.
4. Keller, G. E.; Bhasin, M. M. *J. Catal.* **1982**, 73, 9-19.
5. Amenomiya, Y.; Birss, V. I.; Golezdzinowski, M. et al. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1990**, 32, 163-227.
6. Fox III, J. M. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1993**, 35, 169-212.
7. Choudhary, T. V.; Aksoylu, E.; Goodman D. W. *Catal. Rev.*, **2003**, 45, 151-203.
8. Golodets, G. I. *Heterogeneous Catalytic Reactions Involving Molecular Oxygen*, Elsevier, New York, **1983**.
9. Borkó, L. In "Magyarok szerepe a világ tudományos és műszaki haladásában". III. Tudományos Találkozó, Budapest, **1992**, pp 123-125.
10. Pitchai, R.; Klier, K. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1986**, 28, 13-88.
11. Tabata, K.; Teng, Y.; Takemoto, T.; et al. *Catal. Rev.* **2002**, 44, 1-58.
12. News. *Catalytic combustion, Catech*, **1999**, 3, 64-67.
13. Zwinkels, M. F. M.; Järäs, S. G.; Menon, P. G.; Griffin, T.A. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1993**, 35, 329-358.
14. 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.
15. Borkó, L.; Schay, Z.; Gucci, L. *Appl. Catal. A*, **1995**, 130, 157-174.
16. Borkó, L.; Hua, Z.; Schay, Z.; Nagy, I.; Lovas, A.; Gucci, L. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1995**, 96, 297-303.
17. Borkó, L.; Nagy, I.; Schay, Z.; Gucci, L. *Appl. Catal. A*, **1996**, 147, 95-108.
18. Gucci, L.; Borkó, L.; Schay, Z. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1998**, 113, 69-80.
19. Borkó, L.; Schay, Z.; Gucci, L. *Bulg. Chem. Com.*, **1998**, 30, 93-102.
20. Jacoby, M. *Chemical and Engineering News*, C & EN, Chicago, **2007**, November 19.
21. Crabtree, R. H. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 987-1007.
22. Gucci, L.; van Santen, R.; Sarma, K. V. *Catal. Rev.-Eng. Sci.* **1996**, 38, 249-296.
23. Koerts, T.; Van Santen, R. A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1281-1283.
24. Belgued, M.; Paréja, P.; Amariglio, A.; Amariglio, H. *Nature*. **1991**, 352, 789-790.
25. Gucci, L.; Sarma, K. V.; Borkó, L. *J. Catal.* **1997**, 167, 495-502.
26. Gucci, L.; Koppány, Zs.; Sarma, K. V.; Borkó, L.; Kiricsi, I. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1997**, **105**, 861-868.
27. Gucci, L.; Sarma, K. V.; Borkó, L. *React. Kinet. Catal. Lett.* **1999**, 68, 95-104.
28. Gucci, L.; Sarma, K.V.; Borkó, L. *Catal. Lett.* **1996**, 39, 43-47.
29. Gucci, L.; Stefler, G.; Koppány, Zs.; Borkó, L.; Niwa, S.; Mizukami, F. *Appl. Catal. A*. **1997**, 161, L29-L32
30. Gucci, L.; Stefler, G.; Koppány, Zs.; Borkó, L. *React. Kinet. Catal. Lett.* **2001**, 74, 259-269.
31. Gucci, L.; Takács, L.; Stefler, G.; Borkó, L. *Catal. Today*. **2002**, 77, 237-243.
32. Gucci, L.; Stefler, G.; Borkó, L.; Koppány, Zs.; Mizukami, F.; Toba, M.; Niwa, S. *Appl. Catal. A*. **2003**, 246, 79-86.
33. Gucci, L.; Borkó, L.; Schay, Z.; Bazin, D.; Mizukami F. *Catal. Today*. **2001**, 65, 51-57.
34. Gucci, L.; Borkó, L.; Koppány, Zs.; Kiricsi, I. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1998**, 119, 295-300.
35. Gucci, L.; Borkó, L.; Koppány, Zs.; Mizukami, F. *Catal. Lett.*, **1998**, 54, 33-39.
36. Gucci, L.; Borkó, L. *Catal. Today*. **2001**, 64, 91-96.
37. Gucci, 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.
38. Gucci, L.; Kovács, I.; Borkó, L.; Kiricsi, I.; Bazin, D. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2001**, 136, 111-116.
39. Bazin, D.; Borkó, L.; Koppány, Zs.; Kovács, I.; Stefler, G.; Sajó, I.; Schay, Z.; Gucci, L. *Catal. Lett.* **2002**, 84, 169-182.
40. Borkó, L.; Gucci, L. *Top. Catal.* **2006**, 39, 35-43.
41. Borkó, L.; Gucci, L. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2004**, 147, 601-606.
42. Choudhary, V. R.; Kinage, A.K.; Choudhary, T.V. *Science*. **1997**, 275, 1286-1288.
43. Borkó, L.; Horvath, Z.E.; Schay, Z.; Gucci, L. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2007**, 167, 231-236.
44. Font Freide, J. J. H. M.; Gamlin, T. D.; Hensman, J. R.; et. al. *J. Nat. Gas. Chem.* **2004**, 13, 1-9.
45. Dubois, J.-L. *Catal. Today*. **2005**, 99, 5-14.
46. Panov, G.I.; Uriarte, A.K.; Rodkin, M.A.; Sobolev, V.I. *Catal. Today*. **1998**, 41, 365-385.
47. Dubkov, K. A.; Sobolev, V. I.; Panov, G. I. *Kinet. Catal.*, **1998**, 39, 72-79.
48. Kameoka, S.; Nobukawa, T.; Tanaka, S.; Ito, S.; Tomishige, K.; Kunimori, K. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2003**, 5, 3328-3333.
49. 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.
50. 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.
51. Golodets, G. I.; Borko, V. A.; Gomonay V. I. *Teoret. Eksperim. Khim.* **1984**, 20, 311-317.
52. 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 Al₂O₃, SiO₂ 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 C₂₊ 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/SiO₂ catalyst prepared by sol-gel method the C₂₊ 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 Pt₁₀Co₉₀/NaY sample C₂ (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 Pt₁₀Co₉₀/NaY sample containing fully reduced Pt and partially (83-98%) reduced cobalt, the 99% of the active sites were the bimetallic particles of 1 nm in diameter. The methane partial dehydrogenation mainly takes place on the Pt-Co particles and the chain growth probability (selective C₂₊ activity) is controlled simultaneously by the Co and Pt-Co nanoparticles. Link can be found between deactivation of supported PtCo catalysts in the CH₄ transformation and the formation and decomposition of meta-stable 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 (T₅₀) decreases by 70 K in N₂O decomposition (in the absence of CH₄). On Fe or Mo containing M/Ga/H-ZSM-5 samples T₅₀ of CH₄+N₂O 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 N₂O, CH₄ and the strong acid centres produces GaM-OCH₃ species playing key role in the starting step of the methane activation. The reaction between N₂O and CH₄ takes place via complex oxygen transfer mechanism. N₂O does not oxidize the reduced active sites directly, but reacting with the MGa-OCH₃ species formed by the interaction of methane and the active surface oxygen.

Methane dry reforming on Ni and gold containing MgAl₂O₄ spinel turned out to be good catalysts yielding CO+H₂ 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.