

Beszámoló az OTKA NI 69327 számon jóváhagyott „Catalytic and surface science studies related to the reactions of hydrocarbons and alcohols”, „A szénhidrogének és alkoholok katalitikus és felületi kémiájának vizsgálata” című témában elért eredményekről

Magyar nyelven:

Tanulmányoztuk a benzol, metanol, dimetil és dietil éter aromatizációját és a metilezését a ZSM-5 zeolitra rávitt Mo_2C , Ga_2O_3 és ZnO -on. Mindhárom anyag hatásosan katalizálta a metanol aromatizációját, és a $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZSM-5}$ elősegítette a benzol metilezését is. Spektroszkópiai módszerekkel feltártuk a zeolit és a Mo_2C szerepét. Kísérleteink másik részében a hidrogén előállítására koncentráltunk. Elsődleges célunk a drága platina fémeket helyettesítő olcsó és stabilis katalizátor szintézise volt. Erre a célra legmegfelelőbbnek ismét a Mo_2C bizonyult. Amennyiben a Mo_2C -t nagy felületű többfalú szén nanocsőre vagy Norit szénre vittük rá, az alkoholok átalakításának iránya megváltozott: az etanol és metanol aromatizációja helyett a hidrogén képződése került előtérbe. A hidrogén előállításával kapcsolatos kutatási programunk talán egyik legfontosabb eredménye, hogy a $\text{Mo}_2\text{C}/\text{carbon}$ katalizátoron a HCOOH bomlásának katalízisével sikerült tiszta, CO mentes hidrogént előállítanunk alacsony hőmérsékleten.

Párhuzamosan folyó elektron-spektroszkópiai módszerekkel feltártuk a reakciók primér lépéseit és a felületen képződő gyökök átalakulásának irányát. Elektron- foton- és ion spektroszkópiával (AES, XPS, LEIS, RAIRS), valamint STM-el tanulmányoztuk a kétfémes nanoszerkezetek képződését és fizikai-kémiai sajátosságait egykristály titán-dioxid felületen.

Eredményeinket 20 nemzetközi folyóiratban megjelent dolgozatban közzeltük és azokról különböző nemzetközi konferenciákon 35 előadást tartottunk.

Angol nyelven:

The adsorption and reaction pathways of methanol, dimethyl and diethyl ethers have been investigated on pure and Mo_2C containing ZSM-5. ZSM-5 effectively catalyzed the reaction of all the three compounds above 473 K to yield various olefins and aromatics. Adding Mo_2C to the zeolites greatly promoted the formation of aromatics very likely by catalyzing the aromatization of olefins formed in the reaction. Addition of benzene to dimethyl ether markedly increased the formation of toluene, xylene and C_9 aromatics on ZSM-5. The enhancement was further increased by ZnO and Mo_2C promoters.

Extensive research has been carried out recently to develop a procedure for the production of clean hydrogen for fuel cells. Efforts were also made to replace the expensive Pt metals with more effective, stable, and less expensive catalysts. We found that Mo_2C when it is prepared on different carbon supports is an effective catalyst for the decomposition of alcohols and ether to give hydrogen. In the case of reforming of HCOOH we achieved to produce H_2 free of CO . The adsorption and reaction pathways of above compounds on $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}(100)$ have been studied by several electron spectroscopic methods. The results helped to establish the mechanism of the catalytic reactions. Detailed spectroscopic experiments were performed concerning the interaction of Au with Rh on $\text{TiO}_2(100)$. We gave account on our results in 20 papers published in international journals, and presented 35 lectures at various Conferences.

Az OTKA NI 69327. számú pályázat támogatásával készült dolgozatok:

1. The decomposition and steam reforming of dimethyl ether on supported Mo₂C catalysts

Applied Catalysis A General 350 (1) (2008) 30-37

F. Solymosi, R. Barthos, A. Kecskeméti

2. Aromatization of dimethyl and diethyl ethers on Mo₂C-promoted ZSM-5 catalysts

Journal of Catalysis 258 (1) (2008) 111-120

A. Kecskeméti, R. Barthos, F. Solymosi

3. Reforming of methanol on a K-promoted Mo₂C/Norit catalyst

Journal of Physical Chemistry C 112 (7) (2008) 2607-2612

Á. Koós, R. Barthos, F. Solymosi

4. Adsorption and reaction of methyl and ethyl iodide on potassium-promoted Mo₂C/Mo(100) surface

Journal of Physical Chemistry C 112 (47) (2008) 18502-18509

A. P. Farkas, Á. Koós, L. Bugyi, F. Solymosi

5. Effects of potassium on the adsorption and dissociation pathways of methanol and ethanol on Mo₂C/Mo(100)

Surface Science 602 (7) (2008) 1475-1485

A. P. Farkas, F. Solymosi

6. Adsorption and reactions of dimethyl and diethyl ethers on Mo₂C/Mo(100)

Surface Science 602 (7) (2008) 1497-1506

A. P. Farkas, F. Solymosi

7. DFT study of methanol adsorption and dissociation on β -Mo₂C(001)

Surf. Sci. 602 (2008) 2206-2211

A. Juan, C. Pistonesi, A. P. Farkas, F. Solymosi

8. Surface Structure and Composition of Au-Rh Bimetallic Nanoclusters on TiO₂(110): a LEIS and STM study

Journal of Physical Chemistry C 112 (46) (2008) 18011-18016

L. Óvári, L. Bugyi, Zs. Majzik, A. Berkó, J. Kiss

9. Enhanced dispersion and stability of gold nanoparticles on stoichiometric and reduced TiO₂(110) surface in the presence of molybdenum

Surface Science 602 (2008) 1650-1658

L. Bugyi, A. Berkó, L. Óvári, A. M. Kiss, J. Kiss

10. Dimethyl ether as a source of reactive species for alkylation of benzene

Catalysis Letters 127 (1-2) (2009) 13-19

A. Széchenyi, F. Solymosi

11. Production of hydrogen from dimethyl ether over supported Rh catalysts

ChemCatChem 1 (2009) 311-317

G. Halasi, T. Bánsági, F. Solymosi

12. Decomposition and reforming of methanol on Pt metals supported by carbon Norit

Applied Catalysis A: General 362 (2009) 58-61

P. Tolmacsov, A. Gazsi, F. Solymosi

13. A comparative study of the decomposition of ethanol on Pt metals supported by carbon

Catalysis Letters 130 (2009) 386-390

A. Gazsi, P. Tolmacsov, F. Solymosi

14. Hydrogen formation in the reactions of methanol on supported Au catalysts

Catalysis Letters 131 (2009) 33-41

A. Gazsi, T. Bánsági, F. Solymosi

15. Activation and reactions of CO₂ on K-promoted Au(111) surface

Journal of Physical Chemistry C 113 (2009) 19930-19936

A. P. Farkas, F. Solymosi

16. Formation and characterization of Rh-Mo bimetallic layers on the TiO₂(110) surface

Surface Science 603 (2009) 2985-2963

L. Bugyi, L. Óvári, J. Kiss

17. Characterization of Au-Rh and Au-Mo bimetallic nanoclusters on TiO₂(110): a comparative study

Reaction Kinetics and Catalysis Letters 96 (2) (2009) 391-396

J. Kiss, L. Óvári, L. Bugyi, A. Berkó

18. Photocatalytic reduction of NO with ethanol on Ag/TiO₂

Catalysis Letters 135 (2010) 16-20

Gy. Halasi, A. Kecskeméti, F. Solymosi

19. Effects of potassium on the adsorption of methanol on β-Mo₂C(001) surface

Surface Science 604 (2010) 914-919

C. Pistonesi, A. Juan, A. P. Farkas, F. Solymosi

20. Formation of Rh-Au core-shell nanoparticles on TiO₂(110) surface studied by STM and LEIS

Langmuir 26 (3) (2010) 2167-2175

A. Berkó, N. Balázs, Zs. Majzik, J. Kiss

Előadások listája:

1. F. Solymosi: Effect of supports on the reaction pathways of methanol and ethanol on Mo₂C catalysts

Berlin, Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, 2007

2. F. Solymosi: Preparation and reactivity of nanoparticles on $\text{TiO}_2(110)$ surface
Berlin, Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, 2007

3. F. Solymosi, Á. Koós: Reaction between MoO_3 and multiwall carbon nanotube to produce Mo_2C
Minneapolis, USA, XVIth International Symposium on the Reactivity of Solids, 2007

4. F. Solymosi, R. Barthos, T. Bánsági, T. Süli Zakar: Aromatization of methanol and methylation of benzene over $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZSM-5}$ catalysts
Houston, USA, 20th North American Catalysis Society Meeting, 2007

5. F. Solymosi: Catalytic materials and catalysis
Stockholm, The 17th International Vacuum Congress, 13th International Conference on Surface Science, 2007, invited talk

6. L. Deák, A. Berkó, L. Óvári, A. Kiss, Zs. Majzik, J. Kiss: Nagy diszperzitású, stabil arany nanorészecskék előállítása titánoxid felületen
Kutatóközponti Tudományos Napok, Budapest, 2007. május 22-24.

7. A. Berkó, L. Deák, L. Óvári, A. Kiss, J. Kiss: Enhanced dispersion and stability of gold nanoparticles on $\text{TiO}_2(110)$ in the presence of molybdenum
IVC-17/ICSS-13 and ICN 2007 Congress, Stockholm, Svédország, 2007. július 2-6.

8. J. Kiss, R. Németh, Á. Koós, J. Raskó: The role of Au-Rh bimetallic nanoclusters as a catalyst in the CO oxidation in the presence of hydrogen
International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials (Nano Smat 2007) Algvre, Portugália, 2007. július 9-11.

9. F. Solymosi, R. Barthos: Aromatization of dimethyl ether on promoted-ZSM-5 catalysts
14th International Congress on Catalysis (ICC 2008), Szöul, 2008. július

10. F. Solymosi, R. Barthos: H_2 production from dimethyl ether over $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Carbon}$ catalyst
Catalysis for Hydrogen Energy Production & Utilization, Gyeongju, Dél-Korea, 2008. július

11. F. Solymosi, A. Széchenyi, Á. Koós: Reforming of ethanol over metal carbides supported by multiwall carbon nanotubes
XVIII. International Conference on Chemical Reactors, Málta, 2008. szeptember 29. – október 3.

12. F. Solymosi: Photogeneration and reactivity of CH_2 , CH_3 and C_2H_5 species on $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}(100)$ surface
5th European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis, Palermo, Olaszország, 2008. október

13. F. Solymosi: Surface and catalytic chemistry of Mo_2C

12th Joint Vacuum Conference – 10th European Vacuum Conference, Balatonalmádi, 2008. szeptember (plenary)

14. F. Solymosi: Surface and catalytic chemistry of Mo₂C
Departamento de Física, Universidad Nacional del Sur, Avda, Bahía Blanca, Argentina, 2008. november

15. F. Solymosi: Preparation and reactivity of nanoparticles on TiO₂(100) surface
Instituto de Investigaciones en Catalisis y Petroquímica, Santa Fé, Argentina, 2008. november

16. F. Solymosi: Catalytic and surface chemistry of supported Rh
Chemical Engineering Department, School of Engineering, Universidad de Buenos Aires, Pabellón de Industrias, Ciudad Universitaria, Buenos Aires, Argentina, 2008. november

17. A. P. Farkas, F. Solymosi: Adsorption and dissociation of alcohols on K-promoted Mo₂C/Mo(100) surface
12th Joint Vacuum Conference – 10th European Vacuum Conference, Balatonalmádi, szeptember 22-26. (2008) (poszter)

18. J. Kiss, L. Óvári, L. Deák, A. Berkó, Zs. Majzik: Characterization of gold, nanoclusters with gold nanoclusters with coadsorbed metals studied by photon-, electron-, and ion spectroscopy
American Chemical Society 236th National Meeting Philadelphia, 2008 Aug. 17-21, USA

19. L. Óvári, L. Deák, A. Berkó, J. Kiss: Formation and Characterization of Au-Rh Bimetallic Nanocluster on TiO₂: A Comparison with Au-Mo/TiO₂ system
JVC-EVC. Balatonalmádi (2008). (oral)

20. László Óvári, László Deák, Zsolt Majzik, András Berkó, János Kiss: Enhanced Dispersion of Gold induced by Coadsorbed Rhodium on TiO₂(110)
ECOSS 25 Liverpool 2008. (oral)

21. A. Berkó: Some bearings of the growth of noble metal (Rh, Ir) nanowires on oxide supports
1st International Conference on Materials and Technology, 2008. október 13-15., Portorož, Szlovénia

22. A. Berkó, Zs. Majzik: Thermally induced reconstruction on TiO₂(110) surface deposited by potassium: an AES, TDS, STM study
International Conference on Nanoscience and Technology, 2008 (ICNT 2008), USA

23. Zs. Majzik, A. Berkó: Ultrathin Cu layers on TiO₂(110) surface: effects of oxygen ambient and support composition
12th Joint Vacuum Conference, 10th European Vacuum Conference, Balatonalmádi, 2008. szeptember 22-26. (poszter)

24. L. Óvári, M. Wolf, P. Tegeder: Reversible switching of tetra-tert-butylazobenzene on Au(111): a vibrational analysis

72. Annual Meeting of the DPG and DPG Spring Meeting of the Condensed Matter Division, Berlin, 2008. február 25-29.

25. Óvári L, Deák L, Berkó A, Majzik Zs, Kiss J.: Au-Rh bimetalikus rendszer jellemzése Kémiai napok. Budapest 2008. nov. 10.

26. F. Solymosi, A. P. Farkas: Formation and reactivity of CO_2^- anion on K-promoted Au catalysts
10th CO_2 Conference, Tianjin, Kína, 2009. május.

27. F. Solymosi: Preparation and reactivity of nanoparticles on $\text{TiO}_2(100)$ surface
Research Institute of Industrial Catalysis, Shanghai, Kína, 2009. május

28. F. Solymosi: Surface and catalytic chemistry of Mo_2C catalyst
Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University, Kína, 2009. május

29. F. Solymosi, T. Bánsági, A. P. Farkas: Formation, migration and reactivity of NCO species on Au catalyst
5th International Conference on Gold, Heidelberg, Németország, 2009. július

30. János Kiss, András Berkó, László Óvári, László Bugyi, Zsolt Majzik, Nándor Balázs: Preparation and Characterization of gold nanoclusters with coadsorbed metals. 10th International Symposium "Interdisciplinary Regional Research", ISIRR 2009, Hunedoara, Romania, 23-24 April, 2009

31. János Kiss, László Óvári, Nándor Balázs, Zsolt Majzik, András Berkó: Characterization of Rh-Au core shell nanoparticles on $\text{TiO}_2(110)$ surface: LEIS and STM study
European Conference on Surface Science, (ECOCS 26) Parma, Italy, 2009

32. János Kiss: Structure of gold containing bimetallic nanosystem on $\text{TiO}_2(110)$ surface
11th Edition Timisoara's Academic Days, Chemistry Symposium, Timisoara, Romania 28-29 May (2009)

33. L. Deák, L. Óvári, J. Kiss: Formation and reactivity of Rh, Mo and Rh-Mo bimetallic layers on $\text{TiO}_2(110)$ surface
European Conference on Surface Science, (ECOCS 26) Parma, Italy, 2009 (poster)

34. F. Solymosi: Photocatalytic reduction of NO with ethanol on Ag/ TiO_2
Third International Conference on Semiconductor Photochemistry, Glasgow, Anglia, 2010

35. F. Solymosi: Decomposition of ethanol and methanol over tungsten carbides supported by carbon Norit
9th Novel Gas Conversion, Symposium, Lyon, Franciaország, 2010

PhD disszertációk:

1. Tolmacsov Péter: Etán és propán átalakítása hordozós platinafém- és rénium-katalizátorokon (Szegei Tudományegyetem, 2008)
2. Németh Róbert: Etán és propán átalakítási lehetőségei Mo₂C tartalmú katalizátorokon, valamint HNCO és NCO felületi kémiája Pd(100) egykristályon (Szegei Tudományegyetem, 2008)
3. Süli Zakar Tímea: Kis molekulák reakciójában képződő felületi formák és köztitermékek vizsgálata infravörös spektroszkópiai módszerrel (Szegei Tudományegyetem, 2007)
4. Széchenyi Alexander: C₄ és C₈ szénhidrogének átalakulása Mo₂C és Re tartalmú katalizátorokon (Szegei Tudományegyetem, 2007)