B3317

PhD tézisek

/átminősítéshez/

A CO ADSZORPCIÓ ÁLTAL INDUKÁLT MORFOLÓGIAI VÁLTOZÁSOK HORDOZÓS KATALIZÁTOROKON

DR. HAJDÚ ÉVA

SZEGED

1995.

1. BEVEZETÉS

Napjaink egyik fontos feladata az ember által okozott környezetszennyezés csökkentése, igy pl. az autók kipufogógázaiban a CO és NO átalakítása nem vagy kevésbé veszélyes anyagokká hatékony katalizátorokkal. Ezért indult világszerte sok olyan kutatás, amely hordozós nemesfém katalizátorokon a CO, NO gázok adszorpciós sajátságainak vizsgálatát tűzte ki célul. Ezek a kétatomos gázok modellként is szolgálnak az adszorpció során a felületen lejátszódó folyamatok tanulmányozására, amelyek jól követhetők infravörös spektroszkópiával. Kutatócsoportunk a Rh/Al_2O_3 katalizátort tanulmányozta legrészletesebben. Kimutattuk, hogy a CO az adszorpció során morfológiai változást indukál a felületen. 423 K-ig a CO adszorpciója a redukció során kialakult Rh_x krisztallitok szétszakításához és elszigetelt Rh^1 helyek kialakulásához vezet a hordozó OH csoportjainak részvételével, míg magasabb hőmérsékleten a CO-nak egy másik hatása válik uralkodóvá, amely a Rh krisztallitok újbóli kialakulását eredményezi az izolált Rh helyek rovására. Ezek a változások nagyon jól követhetők a CO adszorpció során képződő dikarbonil (twin) és lineáris kötésű CO felületi formák infravörös sávjainak a változásával, ugyanis a twin szerkezetű CO a Rh^1 helyeken /($Rh(CO)_2$, 2100cm^{-1} és 2030cm^{-1}), míg a lineáris híd szerkezetű CO a Rh_x krisztallitokon kötődik meg (Rh_x-CO,2040-2050cm^{-1}).

Vizsgálatainkat a Rh/Al_2O_3 mellett kiterjesztettük Ir, Ru és Re katalizátorokra és tanulmányoztuk különböző hordozók (MgO, TiO_2, SiO_2), gázok (NO, H_2, H_2O) és adalékok (K, Cu, Pt) hatását, valamint az előkezelés körülményeinek és az adszorpció hőmérsékletének a hatását a CO adszorpció során a felületen kialakuló morfológiai változásokra.

2. VIZSGÁLATI MÓDSZER

Kisérleteinkben a felületen bekövetkező változásokat kizárólag infravörös spektroszkópia alkalmazásával követhettem. Erre egy Specord 75 IR (Zeiss, Jena) kétsugaras spektrométer állt rendelkezésemre. Az infravörös spektrumok felvétele az alkalmazott cellák típusától függően vagy az infrafény hőmérsékletén vagy 293 - 573 K közötti hőmérsékleten, in situ történt.

A katalizátorokat a hordozóknak a megfelelő fémsók ($RhCl_3.3H_2O$, $H_2PtCl_6.6H_2O$, $H_2IrCl_6.6H_2O$, NH_4ReO_4, KNO_3, $RuCl_3.3H_2O$, $CuCl_2.3H_2O$, Al_2O_3, MgO, TiO_2, SiO_2) vizes oldatából történő impregnálásával, majd levegőn, kb. 353 K-en történő szárításával állítottuk elő. A katalizátorporból 30x10 mm nagyságú, 20 $mg.cm^{-2}$ felületi sűrűségű lapkát préseltünk. A katalizátorok előkezelése a vákuumrendszerhez csatlakoztatott cellákban, különböző hőmérsékleteken végzett oxidációs, redukciós és szívatási lépésekből állt. A gázokat cirkuláltattuk az oxidáció és a redukció alatt, a redukció során képződő vizet kifagyasztottuk. Végül a mintát az adszorpció hőmérsékletére hűtöttük.

Kétféle cellát használtunk. Az ún. emelgetős cella kvarcüveg részében 1273 K-ig történő redukció is elvégezhető, a cellán belül a mozgatható mintatartóba helyezett katalizátor vagy a fűthető részbe, vagy az infrafény útjába helyezhető. A másik, ún. magas hőmérsékletű cellában az infrafény útjába helyezett rögzített helyű katalizátortartó 623 K-ig fűthető, megfelelő lég- és vízhűtés mellett.

3. AZ EREDMÉNYEK BEMUTATÁSA

3. 1. NO HATÁSA A CO ADSZORPCIÓ ÁLTAL INDUKÁLT FELÜLETI VÁLTOZÁSOKRA KÜLÖNBÖZŐ HORDOZÓS Rh KATALIZÁTOROKON

Al_2O_3, MgO, TiO_2 és SiO_2 hordozós 2% Rh katalizátorok előkezelésénél olyan redukciós hőmérsékleteket alkalmaztunk, hogy a tiszta CO szobahőmérsékletű adszorpciójánál csak lineáris formájú CO legyen a felületen még hosszú adszorpciós idő után is. Ha az e redukciós hőmérsékleteken előkezelt felületekre szobahőmérsékleten 1:2 arányú NO:CO gázelegyet adszorbeáltattunk, csak a twin kötésű CO-ra utaló sávok jelentek meg a spektrumokon. Az NO tehát nagymértékben gyorsítja a Rh_x klaszterek szétesését. Az NO ilyen irányú promotáló hatása Al_2O_3 és MgO hordozónál 1:100 , TiO_2 hordozónál 1:10 és SiO_2 hordozónál 1:1000 NO : CO aránynál jelent meg.

A Rh_x klasztereken preadszorbeált, lineáris kötésű CO-t az NO leszorította a felületről, olyan erős kötést létesítve a Rh_x krisztallitokkal, amely a Rh-Rh kötések szakadását, Rh^1 helyek kialakulását okozza. Ezt bizonyította, hogy az NO-val borított felületen a CO readszorpciója azonnal a twin kötésű CO-ra utaló sávokat eredményezte. Ez a hatás mind a négy hordozó esetén tapasztalható volt.

Az NO-nak más hatása érvényesült akkor, amikor a CO adszorpciója szobahőmérsékletnél magasabb hőmérsékleteken következik be. Az 573 K-en redukált, különböző hordozós Rh mintákon, 448 K-en és fölötte tiszta CO-ban a Rh^1 helyek reduktív agglomerizációja következik be. A folyamat spektrálisan a gem-dikarbonilnak lineáris kötésű CO-vá történő átalakulásával követhető. Az átalakulás SiO_2 hordozó esetén volt a leggyorsabb (448 K-en 30 perc alatt, 473 K-en 1 perc alatt teljes volt az átalakulás). NO jelenlétében jelentősen lelassult ez a folyamat: 473 K-en minden hordozónál a twin kötésű

CO volt a domináló hosszú adszorpciós idő után is NO+CO gázkeverék adszorpciója során. Az NO a reduktív agglomerizációt gátló hatását a Rh^1 helyek stabilizációjával fejtheti ki (oxidáló tulajdonságainak megfelelően) [2 , 6].

Az NO tehát gyorsítja a Rh_x klaszterek oxidatív szétesését és gátolja a Rh^1 helyek 448K-nél magasabb hőmérsékleten bekövetkező reduktív agglomerizációját.

3. 2. KÁLIUM HATÁSA AZ IZOCIANÁT KÉPZŐDÉSÉRE Rh/Al_2O_3 KATALIZÁTORON

Különböző K -tartalmú (0%; 1%; 2,3% és 5%) 5%Rh/Al_2O_3 katalizátorokon (T_{red}=673 K) 300K-en az NO felvétel jelentősen lecsökkent a K tartalom növekedésével. A K tartalom jelentősen befolyásolta a CO szobahőmérsékletű adszorpcióját is. Míg a K mentes mintán a twin kötésű CO-ra utaló infrasávok domináltak hosszú adszorpciós idő alatt is, a K tartalom növekedésével a twin sávok intenzitásai egyre kisebbek voltak és a lieáris kötésű CO sáv intenzitása vált dominálóvá. A K tehát lelassította a Rh_x klaszterek oxidatív szétszedését és a Rh^1 centrumok kialakulását. Ez a hatás a káliumról a ródiumra történő részleges elektrontraszferrel hozható összefüggésbe.

Rh/Al_2O_3 mintán az NO+CO+N_2 gázelegy adszorpciójánál 423 -573 K hőmérséklettartományban izocianát (NCO) alakul ki, amely 2250 cm^{-1} -nél jelenik meg aluminiumoxid hordozó esetén az IR spektrumon. Az izocianát a fémen jön létre és átvándorol a hordozóra. A K-mentes katalizátorhoz viszonyítva az NO+CO+N_2 gázelegy magas hőmérsékletű (423 K, 448 K, 473 K, 523 K, 573 K) adszorpciója során képződő izocianát sávok intenzitásai megnőttek a különböző mennyiségű K-mal adalékolt mintákon, a legnagyobb izocianát intenzitások 2,5% K tartalomnál alakultak ki. Ezek a változások úgy értelmezhetők, hogy a kálium elősegíti az NCO képződéséhez szükséges NO disszociációt, és stabilizálja az adszorbeált N atomokat a felületen. Az

izocianát igen stabilis a felületen, stabilitását a K tartalom nem befolyásolta.

A K tartalmú mintákon az $NO+CO+N_2$ gázelegy adszorpciójakor a CO magasabb hőmérsékleteknél ill. hosszabb kontakt idő után alakult át lineáris CO-vá, mint K mentes Rh/Al_2O_3 esetén.

A K adalék ugyanolyan változásokat hozott létre a SiO_2 hordozós mintákon, mint Al_2O_3 hordozó esetén [3].

A K tehát lassítja a Rh_x klaszterek oxidatív szétesését és növeli az izocianát képződés sebességét.

3. 3. RÉZ HATÁSA A CO ADSZORPCIÓRA Rh/Al_2O_3 -ON

Az Al_2O_3 hordozós Rh katalizátorokat Cu-zel adalékolva változtak a CO szorpciós sajátságai. A minták Cu tartalma 10%, 20%, 50% és 100% volt 2% összfém-tartalom mellett.

A $2\%Cu/Al_2O_3$-on redukciós hőmérséklettől, adszorpciós hőmérséklettől és időtől függetlenül a CO lineáris formában kötődik a felülethez és ez a 2124 cm^{-1}-nél megjelenő felületi forma már szobahőmérsékletű szívatással eltávolítható.

Az 573K-en redukált Rh mintákon a réz jelenléte nem befolyásolta a CO szobahőmérsékletű adszorpcióját. A 873 K-en redukált mintákon a nagyobb Rh_x krisztallitok jelenlétét mutatja, hogy a domináló twin CO sávok mellett kialakultak a lineárisan kötődő CO-ra jellemző infrasávok is, de ezek intenzitásai csökkentek a Cu tartalom növekedésével. A kialakult felületi formák stabilitását nem befolyásolta a réz tartalom. Az 1173K-en redukált mintákon a Cu tartalom növekedésével gyorsabban nőttek a twin CO sávok intenzitásai a lineáris CO sávok rovására, mint a Cu-mentes katalizátoron. A réz tehát promotálja a Rh_x krisztallitok oxidatív szétszedési folyamatát.

A CO-ban történő felfűtés hatására $2\%Rh/Al_2O_3$-on 448 K-en már 1 perc után

megjelent a reduktív agglomerizációra utaló lineáris CO sáv, amelynek intenzitása fokozatosan nőtt a kontakt idő növelésével. A réz jelenléte gátolta ezt a folyamatot (50% réz esetén 180 perc után is csak a twin kötésű CO van a felületen), magasabb hőmérsékleten is jóval később válik teljessé a reduktív agglomerizáció, mint a tiszta Rh/Al_2O_3-on.

2%Rh tartalom mellett változtatva a réz mennyiségét a katalizátorban (0,5%; 1% és 5%), ugyanezeket a hatásokat tudtuk kimutatni.

A Cu tehát elősegíti a Rh_x klaszterek oxidatív szétszedési folyamatát és gátolja a Rh^1 helyekből a Rh krisztallitok újbóli kialakulását.

3. 4. NO HATÁSA A CO ADSZORPCIÓ ÁLTAL INDUKÁLT FELÜLETI VÁLTOZÁSOKRA $Pt/Rh/Al_2O_3$ KATALIZÁTORON

Pt tartalmú Rh/Al_2O_3 mintán ($1\%Pt/1\%Rh/Al_2O_3$) a redukciós hőmérséklet és az NO adszorpció hatását vizsgáltuk a CO által kifejtett felületi szerkezeti változásokra.

$1\%Pt/Al_2O_3$ katalizátoron a redukciós és adszorpciós hőmérséklettől függetlenül a CO lineáris formában kötődik a felülethez.

Magas hőmérsékleten (1073-1273 K tartományban) redukált Pt-Rh felületére a CO lineáris formában kötődik és kevésbé képes a Rh_x klaszterek szétszedésére, mint tiszta Rh esetén. A Pt jelenléte jelentősen csökkentette a $Rh^1(CO)_2$ kialakulásának sebességét. Az NO adszorpcióját nem befolyásolta a Pt adalék. Jelentős spektrális változást okozott viszont már századrésznyi NO a CO szobahőmérsékletű adszorpciójára: meggyorsította a $Rh^1(CO)_2$ kialakulásának folyamatát, amely az NO mennyiségének növelésével gyorsabb lett.

Magas hőmérsékleten redukált $Pt\text{-}Rh/Al_2O_3$-on preadszorbeált NO-ra CO-t adva,

azonnal megjelentek a $Rh^1(CO)_2$-nek megfelelő sávok. Az NO tehát vagy közvetlenül részt vesz a Rh_x krisztallitok szétszedésében, vagy ettől függetlenül az NO adszorpció is a Rh-Rh kötéseket szakítja, izolált Rh^0 atomokhoz, majd ezek oxidációja után Rh^1helyek kialakulásához vezetve. Bár a Pt jelenléte csökkenti ezen folyamat sebességét, NO jelenlétében kevésbé kerül előtérbe ez a visszatartó hatás.

Az 573 K-en redukált mintára szobahőmérsékleten adva CO-t, CO-ban fűtöttük fel a katalizátort (473-573 K tartományban). A Pt jelenléte megnövelte a Rh^1 helyek reduktív agglomerizációjának a sebességét a tiszta Rh/Al_2O_3-on tapasztalt sebességhez viszonyítva. NO jelenlétében viszont jelentősen lelassult ez a folyamat, hosszabb adszorpciós idő után is a gem-dikarbonil maradt az uralkodó felületi forma a felületen. Ezt a hatást az NO oxidáló tulajdonságával lehet összefüggésbe hozni.

A Pt-Rh/Al_2O_3-on (T_{red}=573 K) 543 K-en 1 perc alatt teljes volt a $Rh^1(CO)_2$ átalakulása Rh_x-CO formába. Az így újraképződött Rh_x krisztallitokat a CO nem képes szétszedni szobahőmérsékleten nagyon hosszú kontakt idő alatt sem. Ha azonban a CO által indukált agglomerizációs folyamatban kialakuló Rh_x krisztallitokon NO+CO gázelegyet adszorbeáltatunk 300 K-en, növekvő intenzitással jönnek létre a gem-dikarbonílra utaló infrasávok is, azaz az NO promotálja még a kevésbé reaktív Rh_x klaszterek oxidatív szétesését is [5].

3. 5. CO ADSZORPCIÓ ÁLTAL INDUKÁLT SZERKEZETI VÁLTOZÁSOK Ir/Al_2O_3-ON

0,2%; 1% és 5%Ir/Al_2O_3, valamint 1%Ir/SiO_2 mintákon a redukciós hőmérsékletet 473-1173 K tartományban változtattuk és jelentős spektrális változásokat tapasztaltunk a CO szobahőmérsékletű adszorpciója során. Alacsony hőmérsékletű redukció után twin kötésű CO alakul ki a felületen, mig magas hőmérsékletű redukció után a CO lineáris

formában kötődik az iridium klaszterekhez, de hosszabb adszorpciós idő alatt ezek rovására kialakulnak az $Ir^1(CO)_2$ specieszek is, azaz a CO szétszedi az Ir_x krisztallitokat és izolált Ir^0 és Ir^1 helyek jönnek létre a hordozó OH csoportjainak a részvételével. Ezt a folyamatot a H_2 meggátolja.

Alacsony hőmérsékleten redukált mintát szobahőmérsékletű CO adszorpció után CO-ban felfűtve 423-573 K tartományban, létrejön az Ir^1 helyek reduktív agglomerizációja. Az így kialakuló Ir_x krisztallitok reaktivitása eltér a magas redukciós hőmérsékleten történő előkezelés során létrejövő krisztallitokhoz képes [4].

Az NO meggátolja a CO által indukált reduktív agglomerizációs folyamatot, amely 423 K felett kerül előtérbe tiszta CO esetén. Az Ir/Al_2O_3 mintákon még 573 K-en is a twin kötésű CO van a felületen NO+CO gázelegy adszorpciójakor. A reduktív agglomerizációs folyamatot a H_2 viszont meggyorsította.

Az Ir/Al_2O_3 mintákon tehát ugyanolyan jellegű szerkezeti változásokat tapasztaltunk a CO adszorpció hatására, mint Rh katalizátor esetén.

3. 6. CO ADSZORPCIÓ ÁLTAL INDUKÁLT SZERKEZETI VÁLTOZÁSOK Re/Al_2O_3 KATALIZÁTORON

1% és 5% fémtartalmú, különböző hordozós (Al_2O_3, MgO, TiO_2, SiO_2) rénium mintákon vizsgáltuk a CO adszorpcióját. A CO szobahőmérsékleten csak a fémréniumon adszorbeálódik. Mind a négy hordozó esetében sikerült megfelelő előkezelési körülményeket találni ahhoz, hogy a CO adszorpció lejátszódjon.

Az 1073 K-en redukált Re/Al_2O_3 mintán 300 K-en $Re_2(CO)_{10}$ alakult ki, azaz a CO/Re arány jóval nagyobb ebben a felületi komplexben, mint Rh, Ir, Ru esetén. Az adszorpciós idő növelésével vagy magasabb hőmérsékleten új felületi formának megfe-

lelő sávok jelentek meg a spektrumokon és szokatlanul magas termikus stabilitást mutattak. Ezek a Re-trikarbonilhez rendelhető felületi komplexek a Re-Re kötések további szakadását jelentik.

SiO_2 hordozó esetén is gazdagabb karbonilban a szobahőmérsékletű CO adszorpció során kialakuló felületi forma a 773 K-en redukált mintán. Ez a felületi komplex pentakarbonílként azonosítható, amely termikusan nem stabilis és 300 K-en történő szívatásra stabilis trikarbonillá alakult át. Magasabb hőmérsékleten CO-val kezelve a Re-trikarbonilt, reduktív agglomerizáció nem játszódott le.

MgO és TiO_2 hordozó esetén monoadszorpció játszódott le, azaz lineáris formában kötődött a CO a rénium felületen és az adszorpciós idő növelésével a felületen nem jött létre morfológiai változás, a CO nem tudta szétszedni a Re krisztallitokat.

A CO - Re/Al_2O_3,SiO_2,MgO,TiO_2 rendszer viselkedése jelentősen eltér a Rh, Ir, Ru esetén tapasztaltaktól, ahol hordozótól függetlenül alakult ki a felületen a twin vagy a lineáris kötésű CO. A rénium és a CO kölcsönhatásának természete tehát más, mint a Pt fémek esetén.

3. 7. CO ADSZORPCIÓ ÁLTAL INDUKÁLT SZERKEZETI VÁLTOZÁSOK Ru/Al_2O_3 KATALIZÁTORON, AZ NO HATÁSA EZEN VÁLTOZÁSOKRA

Az 1% és 5%Ru/Al_2O_3 katalizátorokon 573 K-en végzett redukció után a CO szobahőmérsékleten twin és lineáris formában adszorbeálódik, 873 K-en végzett redukció után lineáris formában. Az NO nagymértékben befolyásolja a CO szobahőmérsékletű adszorpcióját a Ru-on, ugyanis NO+CO gázelegy koadszorpciója szobahőmérsékleten azt eredményezte, hogy a lineárisan kötött CO-nak megfelelő elnyelési sávok nem jelentek

meg még a magasabb, 873 K-en végzett redukció után sem. Az NO tehát promotálja a Ru krisztallitok oxidatív szétszedési folyamatát és ez a hatás már 1:100 NO:CO aránynál megjelent.

423 K-nél magasabb hőmérsékletekre felfűtve CO-ban a mintát, csak nagyon kis mértékű reduktiv agglomerizáció jön létre a hordozós Rh vagy Ir katalizátorokhoz képest. Az NO+CO gázelegy adszorpciója esetén az NO Ru^1 helyekre kifejtett stabilizációs hatása érvényesül, azaz a twin kötésű CO marad a domináló felületi forma.

A Ru-on tehát hasonló szerkezeti változások jönnek létre a CO adszorpció során (melyek természete érzékenyen függ a CO adszorpció hőmérsékletétől), mint hordozós Rh és Ir esetén.

3. 8. A CO ÁTALAKÍTÁSA ZSM-5 KATALIZÁTORON

A CO-ot számos ipari folyamatban alapanyagként használják fel, így pl. a $COCl_2$ előállításához, amely szintén fontos szintézis alapanyag. Vizsgáltuk, hogy a foszgén előállításához katalizátorként használt aktív szén helyett alkalmazhatóak -e a különböző átmeneti fémionokat tartalmazó ZSM-5 zeolitok (a SiO_2/Al_2O_3 arány 80.0, az átmeneti fém Co+La, Pd, Pt, Rh volt). A 364-419 K tartományban végzett reakciókat folyamatos nyomás- és IR mérésekkel követtük. A CO konverzióját az el nem reagált CO-ból határoztuk meg a Cl_2 és a $COCl_2$ kifagyasztása után. A klór erősen kötődik a zeolithoz, még 500 K felett is, így a CO számára potenciális adszorpciós helyeket a Cl_2 gyakorlatilag teljesen elfoglalja. A zeoliton erősen szorbeálódó klór és a gázfázisú CO reakciója a sebességmeghatározó lépés.

A Co + La tartalmú zeolit katalizátor mutatott hasonló aktivitást a foszgén előállításához, mint az aktív szén [1].

Tudományos közlemények, előadások

1. P. Fejes, É. Hajdú, A. Gilde, Gy. Schőbel, K. Varga and I. Hannus: *$CO+Cl_2 \rightleftharpoons COCl_2$ over ZSM-5 Zeolites with Transition Metal Ions* 1,745
   Catalysis Today, 3 (1988) 467-473.
2. F. Solymosi, T. Bánsági and É. Novák: *Effect of NO on the CO-induced Disruption of Rhodium Crystallites* 2.577
   J. Catal. 112, 183-193 (1988).
3. É. Novák and F. Solymosi: *Effect of Potassium on the Formation of Isocyanate Species in the NO+CO Reaction on Rhodium Catalyst* 2.577
   J. Catal. 125, 112-122 (1990).
4. F. Solymosi, É. Novák and A. Molnár: *Infrared Spectroscopic Study on CO-induced Structural Changes of Iridium on an Alumina Support* 3,395
   J. Phys. Chem.1990, 94, 7250-7255.
5. J. Raskó, É. Novák and F. Solymosi: *Adsorption-induced Structural Changes of Supported Pt-Rh Catalysts* 1.745
   Catal. Today, közlésre elfogadva (1995).
6. É. Novák, D. Sprinceana and F. Solymosi: *Effect of NO on the CO-induced Structural Changes of Supported Rh Catalysts* —
   közlésre előkészitve
7. *CO adszorpció hordozós Re katalizátorokon* —
   É. Novák
   MTA Katalízis Munkabizottság, Szeged, 1992. máj.15.
8. *Adsorption-induced Structural Changes of Supported Rhenium* —
   T. Bánsági, É. Novák and F. Solymosi
   Post-Congress Symposium on Chemistry of Adsorbed Complexes (Reaction intermediates) in Catalytic Reaction, Szeged, 1992. júl. 27-29.
9. F. Solymosi, M. Pásztor and É. Novák —
   10th North American Meeting of the Catalysis Society, San Diego, 1987.

Σ 12.039