Ph. D. Értekezés tézisei

KISMOLEKULÁK REAKCIÓJÁBAN KÉPZŐDŐ FELÜLETI FORMÁK ÉS KÖZTITERMÉKEK VIZSGÁLATA INFRAVÖRÖS SPEKTROSZKÓPIAI MÓDSZERREL

Süli Zakar Tímea

Témavezető:

Dr. Solymosi Frigyes

MTA rendes tagja

Szegedi Tudományegyetem

Szilárdtest- és Radiokémiai Tanszék

2006.

1. ELŐZMÉNYEK ÉS CÉLKITŰZÉSEK

A reakciókban fontos szerepet játszó, a katalizátor felületén lévő adszorpciós formák és/vagy a reakció köztitermékei korábban csak közvetett módon, a teljes reakció kinetikája, vagy izotópcserés vizsgálatok révén váltak ismerté. Az infravörös tartományban végzett vibrációs spektroszkópiai vizsgálatok azonban közvetlen bizonyítékot szolgáltatnak az adszorbeált formák szerkezetét illetően. Az infravörös spektroszkópia könnyen kezelhetősége, olcsósága miatt az egyik leghatékonyabb felületvizsgálati módszerré fejlődött, így vált a felületi formák kimutatásának leggyakrabban használt módszerévé.

Infravörös spektroszkópiai vizsgálatokkal kimutatható, hogy különböző hordozott nemesfém-katalizátorokon a NO + CO reakcióban izocianát felületi komplex képződik. Mivel ez a felületi komplex jelentős szerepet játszik az autó kipufogógázok katalitikus átalakításakor észlelt nem kívánatos mellékreakcióban, nagy figyelmet kell fordítani tulajdonságainak és képződési mechanizmusának felderítésére. Ennek érdekében tanulmányoztuk a NO + CO kölcsönhatását hordozott arany, palládium és ródium katalizátorokon.

Az utóbbi években mind nagyobb érdeklődés mutatkozik a CO_2 katalitikus kémiája iránt. A CO_2 átalakításának egyik lehetséges útja a katalitikus hidrogénezése. Ennek keretében tanulmányoztuk a H_2 és a CO_2 felületi kölcsönhatását a hordozóra felvitt Re katalitikus sajátságainak részletes megismerése mellett.

Elméleti és környezetvédelmi jelentősége miatt tanulmányoztuk a butil-jodid és molibdén-karbidot tartalmazó hordozós katalizátorok kölcsönhatását. A platina-fémek számos reakciót nagyon jól katalizálnak, de meglehetősen drágák. A Mo_2C olcsósága és jobb katalitikus aktivitása révén, esetleg új reakcióutakat is eredményezve, kiváló helyettesítője lehet a platina-fémeknek.

A jövő lehetséges energiahordozójának, a H_2-nek egyik leggazdaságosabb előállítási módja a megújuló természetes anyagokból gyártott etanol bontása. Ebből a célból tanulmányoztuk az etanol adszorpcióját különböző katalizátorfelületeken.

2. KÍSÉRLETI MÓDSZEREK

Az IR vizsgálatok elvégzésére egy fém és üveg részekből álló vákuumrendszer szolgált, amelyben a vákuumot egy turbomolekuláris pumpa állította elő, amellyel $p \leq 5 \cdot 10^{-6}$ Torr (1 Torr = 133 Pa) nyomást tudtunk elérni. A CaF_2 ablakkal ellátott infracella kb. 10 cm hosszúságú volt.

A minta hűtését egy folyékony nitrogénnel hűthető réztömb biztosította. Az előkezeléshez, illetve a T > 300 K tartományban végzett mérésekhez a mintát egy, a cella fölött elhelyezkedő kályhában fűtöttük a kívánt hőmérsékletre.

Méréseinkben transzmissziós IR spektroszkópiát alkalmaztunk; a felvett spektrumok tartalmazzák az adszorbens és az adszorbeátum, valamint a jelenlévő gáz elnyeléseit is. A mérések kezdetén ezért külön felvettük az adszorbens IR spektrumát abszorbancia egységekben (alapspektrum). Az adszorpció után (abszorbancia egységekben) felvett spektrumból kivonva az alapspektrumot, és a gázfázis jelenléte esetén a gázspektrumot is, csak az adszorbeátumra jellemző spektrumot kaptuk. A különbségi spektrumokat a skálabeosztások megváltoztatása nélkül (f=1,0000) állítottuk elő.

Az infravörös vizsgálatokat Biorad (Digilab. Div. FTS 155) spektrométer segítségével rögzítettük ± 4 cm^{-1} felbontóképességet alkalmazva. Az optikai út öblítését egy Balston 75-62 FTIR Purge Gas Generator készülék által előállított CO_2- és H_2O-mentes levegővel oldottuk meg.

A keletkező gáztermékek összetételét tömegspektrométerrel követtük.

A kísérletekben használt katalizátorokat a hordozónak a megfelelő fémvegyület vizes oldatával való impregnálásával állítottuk elő; az impregnálást követően a mintákat 383 K-en szárítottuk. A szárított porkatalizátort önhordó lemezekké préseltük (10-60 mg/cm^2), amelyeket az infracellában kezeltük elő. Az előkezelések magas hőmérsékleten történt szívatásból, oxidációs, majd redukciós lépésekből álltak.

3. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

1. Megállapítottuk, hogy bár a NO disszociációja csak nagyon kis mértékben játszódik le redukált Au-katalizátorokon, ezek a minták 573 K feletti hőmérsékleten hatékonyan katalizálják a NO + CO reakciót.

2. FTIR segítségével néhány új sávot mutattunk ki a hordozós Au katalizátorokon, amelyek megjelenési helye függött a hordozó anyagi természetétől: Au/TiO_2-on ez a sáv 2212 cm^{-1}-nél, Au/MgO-on 2220 – 2230 cm^{-1}-nél, Au/Al_2O_3-on 2256 cm^{-1}-nél és Au/SiO_2-on 2305 cm^{-1}-nél jelentkezett. Ezeket a sávokat az oxidokon kötődő NCO felületi komplex aszimmetrikus vegyértékrezgéséhez rendeltük. Ezt az azonosítást megerősítette a fémmentes oxidokon végzett HNCO adszorpciójának vizsgálata is, amelyben ugyanezeket a sávokat észleltük.

3. Bemutattuk, hogy az NCO felületi komplex az arany krisztallitokon képződik és képződése után az Au-ról az oxid akceptor helyeire vándorol, ott felgyülemlik és stabilizálódik.

4. Az irodalomban megjelent ellentmondások tisztázása végett Pd/SiO_2-on is tanulmányoztuk a NO + CO reakcióban, illetve a HNCO disszociatív adszorpciójában képződött NCO spektrális jellemzőit. Kísérleteinkben egyértelműen azonosítottuk a Pd – NCO formára jellemző sávot (2183 cm^{-1}), illetve a Si – NCO komplexre jellemző sávot (2305 cm^{-1}), kizárva annak a lehetőségét, hogy a Pd(111) egykristály felületen 600 – 650 K-en megjelent 2258 cm^{-1}-es sáv a Pd – NCO felületi formával azonosítható.

5. A Rh/CeO_2 mintán lejátszódó NO és CO közötti kölcsönhatásban 2180 és 2210 cm^{-1}-nél két sávot észleltünk a FTIR spektrumokon. Ezek a sávok nem jelentkeztek a reagáló gázok és a lehetséges termékek adszorpciója során. 200 és 300 K-en a HNCO adszorpciója CeO_2-on

ugyanezeket a sávokat eredményezte, amiből arra következtettünk, hogy ezek a sávok a CeO_2-on adszorbeált NCO-hoz rendelhetők. Az eredmények alapján feltételeztük, hogy a fémen képződött NCO a CeO_2-ra vándorol, mint azt korábban más oxidhordozók esetében megállapítottuk. Tömegspektroszkópiai mérésekkel kimutattuk, hogy a CeO_2 – NCO felületi forma és a vízgőz közötti reakcióban ammónia képződik.

6. A CO_2 adszorpcióját különböző oxidokra (Al_2O_3, TiO_2, MgO és SiO_2) felvitt Re katalizátorokon tanulmányozva megállapítottuk, hogy a 673 K-en redukált Re/Al_2O_3-on nem következik be a CO_2 disszociációja, az 1073 K-en redukált mintán azonban a CO_2 disszociációját bizonyító spektrális változásokat mutattunk ki.

7. A H_2 hozzáadása minden katalizátoron elősegítette a CO_2 disszociációját, amit a 2022 – 2053 cm^{-1}-nél megjelenő, adszorbeált CO-ra jellemző sáv jelzett. 1600 – 1550, 1395 és 1365 cm^{-1}-nél észlelt sávokat felületi formiáttal azonosítottuk. Ezt az azonosítást erősíti, hogy ugyanezeket a sávokat észleltük HCOOH adszorpciójakor ezeken a katalizátorokon.

8. Amikor a CO_2-hoz CH_4-t és C_2H_6-t adtunk, az adszorbeált CO-ra jellemző sávok kisebb intenzitással jelentkeztek, mint H_2 + CO_2 gázkeverékben. A CH_4 + CO_2, illetve a C_2H_6 + CO_2 gázkeverékekben is észleltük a felületi formiát-csoportok kismértékű képződését.

9. Fémmentes oxidokon a gázkeverékek alkalmazásakor nem mutattuk ki a formiát-képződést. Feltételeztük, hogy az előbbi felületi kölcsönhatásokban képződött formiát a hordozón lokalizálódik.

10. A butil-jodid adszorpcióját és reakcióit Mo_2C/ZSM-5 és Mo_2C/SiO2 katalizátorokon vizsgálva 200 – 230 K-en molekulárisan adszorbeált butil-jodidra jellemző sávokat észleltünk. Magasabb adszorpciós

hőmérsékleten adszorbeált buténra és butilidinre jellemző sávok is megjelentek.

11. A tiszta és a Mo_2C-ot tartalmazó ZSM-5 mintákon észlelt adszorpciós és deszorpciós jellemzők összehasonlításából azt a következtetést vontuk le, hogy a butil-jodid nagyobb mennyisége a ZSM-5 hordozóval lépett kölcsönhatásba.

12. A Mo_2C jelenléte mind a ZSM-5-on, mind SiO_2-on megnövelte a butil-jodid disszociációjának mértékét, elősegítette a butil-csoportok összekapcsolódását és katalizálta a xilol és a benzol képződését. Feltételeztük, hogy a hordozó savas centrumaival reakcióba lépett Mo_2C az aktív helyei ezeknek a folyamatoknak.

13. Az etanol ZSM-5, SiO_2 és CeO_2 hordozós katalizátorokon végzett adszorpciójának vizsgálatából arra következtettünk, hogy az etanol főleg a hordozón kötődik és disszociál. Megállapítottuk, hogy az etanol felületi reakcióiban az aromás termékek valószínűleg az etanol adszorpciójakor keletkező krotonaldehid és acetaldehid között lejátszódó reakción keresztül képződik.

4. AZ EREDMÉNYEK GYAKORLATI ALKALMAZÁSI LEHETŐSÉGEI

Az elért eredmények alapkutatás jellegűek, felhasználásuk elsősorban elméleti megfontolásoknál lehet jelentős. Az adatok alapján lehetőség nyílik az adott reakcióban hatásosabb katalizátorok kialakítására, az eddig elért megfontolásokat finomíthatják, hozzájárulhatnak új, hatékony katalizátorok előállításához.

5. PUBLIKÁCIÓS LISTA

Impakt faktorok

1. **Süli Zakar T.**, Hannus I., Kiricsi I.: A zeolitok karrierje – V. Kísérletek zeolittal.
   A Kémia Tanítása (2002) 3-5.

2. F. Solymosi, P. Tolmacsov, **T. Süli Zakar**: Dry reforming of propane over supported Re catalyst
   Journal of Catalysis **233 (1)** (2005) 51-59. **4.063**

A Ph. D. értekezéshez kapcsolódó publikációk:

3. F. Solymosi, T. Bánsági, **T. Süli Zakar**: Infrared study of the NO + CO interaction over Au/TiO_2 catalyst.
   Catalysis Letters **87** (2003) 7-10. **1.904**

4. F. Solymosi, T. Bánsági, **T. Süli Zakar**: Surface interaction and reaction of NO + CO on supported Au catalyst.
   PCCP **5** (2003) 4724-4730. **2.076**

5. F. Solymosi, T. Bánsági, **T. Süli Zakar**: Comment on „Combined in situ infrared and kinetic study of the catalytic CO+NO reaction on Pd (111) at pressures up to 240 mbar”
   J. Phys. Chem. B **108** (2004) 14178-14180. **3.834**

6. F. Solymosi, T. Bánsági, **T. Süli Zakar**: Adsorption and reactions of butyl species over Mo_2C catalyst.
   J. Mol. Cat. A-Chemical **225 (2)** (2005) 217-223. **2.316**

7. F. Solymosi, T. Bánsági, **T. Süli Zakar**: FT-IR study on the interaction of CO_2 with H_2 and hydrocarbons over supported Re.
   J. Mol. Cat. A-Chemical **235 (1-2)** (2005) 260-266. **2.316**

8. T. Bánsági, **T. Süli Zakar,** F. Solymosi: An FTIR study on the formation of NCO surface complexes over Rh/CeO_2
   Applied Cat. B-Environmental **66** (2006) 147-150. **4.042**

20.551

6. ELŐADÁSOK

1. F. Solymosi, T. Bánsági, **T. Süli Zakar**: Interaction and reaction of NO + CO on supported Au catalyst.
   EuropaCat-VI., Austria, 31 August – 4 September 2003

2. F. Solymosi, T. Bánsági, **T. Süli Zakar**: Infrared spectroscopy study of the interaction between NO and CO on supported Au catalyst.
   The 10th Symposium on Analytical and Environmental Problems, Szeged, 29 September 2003

3. Solymosi F., Bánsági T., **Süli Zakar T.**: NO + CO reakció infravörös spektroszkópiai vizsgálata oxid hordozós arany katalizátorokon.
   XXVI. Kémiai Előadói Napok, Szeged, 2003. október 27-29.

Társszerzői/ első szerzői lemondó nyilatkozatok

Alulírott, Dr. Solymosi Frigyes, témavezető kijelentem, hogy Süli Zakar Tímea „Kismolekulák reakciójában képződő felületi formák és köztitermékek vizsgálata infravörös spektroszkópia módszerrel” című Ph. D. értekezését ismerem.

Kijelentem, hogy a tézisekben és az értekezésben szereplő és közösen publikált eredményekben Süli Zakar Tímea szerepe meghatározó fontosságú volt. Kijelentem, hogy ezeket az eredményeket eddig még nem használtam fel tudományos fokozat megszerzéséhez, és ezt a jövőben sem teszem. Az értekezésben felhasznált eredmények jól tükrözik a jelölt hozzájárulását a közös publikációkhoz.

.....
Dr. Solymosi Frigyes
témavezető

Alulírott, Dr. Bánsági Tamás kijelentem, hogy Süli Zakar Tímea „Kismolekulák reakciójában képződő felületi formák és köztitermékek vizsgálata infravörös spektroszkópia módszerrel” című Ph. D. értekezését ismerem. Kijelentem, hogy a tézisekben és az értekezésben szereplő és közösen publikált eredményekben Süli Zakar Tímea szerepe meghatározó fontosságú volt. Kijelentem, hogy ezeket az eredményeket eddig még nem használtam fel tudományos fokozat megszerzéséhez, és ezt a jövőben sem teszem. Az értekezésben felhasznált eredmények jól tükrözik a jelölt hozzájárulását a közös publikációkhoz.

.....
Dr. Bánsági Tamás