KISMOLEKULÁK REAKCIÓJÁBAN KÉPZŐDŐ FELÜLETI FORMÁK ÉS KÖZTITERMÉKEK VIZSGÁLATA INFRAVÖRÖS SPEKTROSZKÓPIAI MÓDSZERREL

Doktori értekezés

Süli Zakar Tímea

Témavezető:

Dr. Solymosi Frigyes

MTA rendes tagja

Szegedi Tudományegyetem

Szilárdtest- és Radiokémiai Tanszék

2006.

TARTALOMJEGYZÉK

1. BEVEZETÉS 4

Irodalomjegyzék 7

2. CÉLKITŰZÉSEK 8

3. NCO FELÜLETI KOMPLEX KÉPZŐDÉSE HORDOZOTT KATALIZÁTOROKON 9

3. 1. Felületi izocianát képződése hordozott arany katalizátorokon 10

3. 1. 1. Bevezetés 10

3. 2. Kísérleti körülmények 12

3. 2. 1. A kísérletben használt anyagok 13

3. 3. A kísérleti eredmények ismertetése 15

3. 3. 1. Au/TiO_2 katalizátor 15

3. 3. 1. 1. A CO gáz adszorpciója Au/TiO_2 felületen 15

3. 3. 1. 2. A NO gáz adszorpciója Au/TiO_2 felületen 15

3. 3. 1. 3. NO és CO együttes adszorpciója Au/TiO_2 felületen 16

3. 3. 2. Al_2O_3-, SiO_2- és MgO-hordozós Au-katalizátorok 19

3. 3. 2. 1. A NO gáz bomlása hordozott Au katalizátorokon 19

3. 3. 2. 2. Az adszorbeált NO és CO infravörös vizsgálata 20

3. 3. 2. 3. NO + CO gázkeverék adszorpciójának infravörös vizsgálata 22

3. 3. 2. 4. HNCO adszorpció hordozott arany katalizátorokon 26

3. 3. 3. HNCO adszorpció hordozott palládium katalizátoron 28

3. 3. 4. Rh/CeO_2 katalizátor 32

3. 3. 4. 1. NO és CO adszorpció 33

3. 3. 4. 2. NO és CO együttes adszorpciója Rh/CeO_2 felületen 34

3. 3. 4. 3. HNCO adszorpció 36

3. 4. A kísérleti eredmények értékelése 38

3. 4. 1. NO és CO gázok adszorpciója 38

3. 4. 2. NO + CO együttes adszorpciója 39

Irodalomjegyzék 45

4. CO_2 ÉS H_2 KÖLCSÖNHATÁSA Re HORDOZOTT KATALIZÁTOROKON 47

4. 1. Bevezetés 47

4. 2. Kísérleti körülmények 48

4. 2. 1. A kísérletben használt anyagok 48

4. 3. A kísérleti eredmények ismertetése 49

4. 3. 1. CO_2 adszorpciója 49

4. 3. 2. H_2 + CO_2 adszorpció 51

4. 3. 3. CH_4 + CO_2 adszorpció 53

4. 3. 4. C_2H_6 + CO_2 adszorpció 55

4. 3. 5. HCOOH adszorpciója közben rögzített spektrumok 57

4. 4. A kísérleti eredmények értékelése **58**
4. 4. 1. Az adszorbeált CO képződése 58
4. 4. 2. A CO_2 disszociációjának szerepe 59
4. 4. 3. A H_2 + CO_2 együttes adszorpciója és kölcsönhatása 60
4. 4. 4. A szénhidrogének és a szén-dioxid együttes adszorpciója 63
Irodalomjegyzék 64
5. BUTIL-CSOPORT ADSZORPCIÓJA ÉS REAKCIÓJA Mo_2C KATALIZÁTOROKON **66**
5. 1. Bevezetés **66**
5. 2. Kísérleti körülmények **67**
5. 3. A kísérleti eredmények ismertetése **68**
5. 3. 1. Az IR mérések eredményei 68
5. 3. 2. Termikus deszorpciós vizsgálatok 73
5. 3. 3. A C_4H_9I bomlása 74
5. 4. A kísérleti eredmények értékelése **77**
5. 4. 1. Az IR vizsgálatok 77
5. 4. 2. A butil-jodid reakciói 80
Irodalomjegyzék 83
6. ETANOL ADSZORPCIÓJA ÉS FELÜLETI REAKCIÓI KÜLÖNBÖZŐ KATALIZÁTOROKON **85**
6. 1. Bevezetés **85**
6. 2. Az etanol adszorpciója során képződött felületi formák IR vizsgálata **86**
6. 2. 1. ZSM-5 hordozós katalizátorok 86
6. 2. 2. SiO_2 hordozós katalizátorok 89
6. 2. 3. CeO_2 91
6. 3. Hőmérséklet programozott deszorpciós kísérletek **93**
6. 4. A kísérleti eredmények értékelése **96**
Irodalomjegyzék 100
7. ÖSSZEFOGLALÁS **101**
8. SUMMARY **104**
9. PUBLIKÁCIÓS LISTA **107**
Köszönetnyilvánítás **109**

1. BEVEZETÉS

A heterogén katalízis meghatározó szerepet játszik mindennapi életünkben. Az ipari üzemekben előállított vegyületek 80 %-a katalitikus körülmények között keletkezik (katalitikus hidrogénezés, ammónia-szintézis, stb.). A katalitikus kőolaj-feldolgozás évi mértéke meghaladja az 500 millió tonnát, a polipropilén és polisztirol katalitikus úton előállított alapanyagának mennyisége az utóbbi évtizedben megközelítette a 20 millió tonnát[1].

Mivel a katalitikus eljárások jelentős része szilárd anyagot használ katalizátorként, így egyre nagyobb teret kap a heterogén katalízis és a szilárd anyagok tanulmányozásának összekapcsolása. Ezen folyamatok gazdasági jelentőségét bizonyítja az a tény is, hogy „szilárd felületeken" a világgazdaságban évente 100 milliárd USA dollár értékű termék keletkezik, és részarányuk folyamatosan növekszik[2].

A katalízis fogalmát először Berzelius használta 1836-ban, amikor „az anyagok szunnyadó affinitásának, mint katalitikus erejük felélesztéséről" beszélt. Már az I. világháborút megelőzően 3 Nobel-díjat ítéltek a jelenség értelmezésének területén elért eredményekért (van't Hoff, Ostwald és Sabatier)[3], majd számuk az új módszerek és lehetőségek megjelenésével a későbbiekben csak növekedett (Haber, Nernst, Ziegler és Natta)[4]. Míg a heterogén katalízis a XIX. században inkább csak kuriózumnak számított, addig a II. világháborút követően a nagyipari alkalmazása jelentősen fellendült. Ezt követően Magyarországon is megnőtt a katalitikusan előállított vegyipari termékek aránya, és számos modern katalitikus nagyipari eljárás is meghonosodott.

A heterogén katalitikus folyamatok azonban még napjainkban sem ismertek teljes mértékben. Vizsgálatuk három szinten történik[5]. A mechanikai stabilitás, az ideális alak, a szemcseméret kérdéseire a makroszkópikus vizsgálatok próbálnak választ adni. A kinetikai folyamatok megismerése, a katalizátor összetétele, szerkezete és a katalitikus viselkedése közötti összefüggések felderítése a mezoszkópikus vizsgálatok célja. A legmélyebbre hatoló mikroszkópikus elemzés az elemi lépések atomi szintű tanulmányozásával, modellezésével foglalkozik.

A felületanalitikai módszerek megjelenése komoly fejlődést eredményezett a heterogén katalitikus rendszerek atomi szintű megismerésében, ehhez a különféle spektroszkópiai módszerek nyújtják a legsokoldalúbb információt.

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.

Az infravörös spektroszkópia felületi formák vizsgálatában való alkalmazásának elvi alapjait Terenin[6] fektette le. A módszer alkalmazását az teszi lehetővé, hogy a katalizátorporokból préseléssel készített vékony lemezkék („önhordó lemezke”) túlnyomó többsége az infravörös fény egy részét (a katalizátor anyagi minőségétől függő hányadát) átengedi. A leggyakrabban használt oxidhordozók IR-fény áteresztőképessége viszonylag széles hullámszámtartományban megengedi az infravörös spektrumok felvételét (SiO_2 :

4000–1300 cm^{-1}; Al_2O_3: 4000–1000 cm^{-1}); ezen oxidokra felvitt átmeneti fémek nem befolyásolják ezeket a tartományokat. A vizsgálatokban alkalmazott középinfra-tartományt (4000–400 cm^{-1}) ujjlenyomat-tartománynak is nevezik, mivel az ebben a tartományban rögzített adott spektrum csak egy adott adszorpciós formára jellemző.

Irodalomjegyzék

[1] Bond, Colin, *Heterogén katalízis,* Műszaki Kiadó, Budapest (1990).

[2] G. Ertl, H. J. Freund *Physics Today* **52(1)** (1999) 32.

[3] R. I. Masel, *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces* Wiley, New York (1996).

[4] A Nobel-díjasok kislexikona, Gondolat Kiadó, Budapest (1985).

[5] J. W. Niemantsverdriet, *Spectroscopy in Catalysis* VCH, Weinheim (1993).

[6] Terenin, *Zh. Fiz. Khim.* **14** (1940) 1362.

2. CÉLKITŰZÉSEK

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 és az etanol 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. A H_2 gazdaságos előállítási módja a megújuló természetes anyagokból gyártott etanol bontása. Ebből a célból vizsgáltuk az etanol adszorpcióját különböző katalizátorfelületeken.

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.

3. NCO FELÜLETI KOMPLEX KÉPZŐDÉSE HORDOZOTT KATALIZÁTOROKON

A környezetvédelem egyik legfontosabb területe a levegőszennyeződés csökkentése. A kémiai üzemek és az autók által kibocsátott mérgező anyagok eltávolításában nagy szerep jut a keletkezett termékek katalitikus úton való átalakításának. Az autókipufogógázban jelenlevő NO eltávolításának egyik lehetséges módja a kipufogógázban szintén meglévő redukáló gázokkal, elsősorban a CO-dal való katalitikus reakciója.

Méréseink szerint a preadszorbeált NO jelentősen megnöveli a CO adszorpcióját, amelyet a NO disszociatív adszorpciója során keletkező atomos nitrogén és a szén-monoxid között végbemenő reakcióval, felületi izocianát komplex [NCO] képződésével értelmeztünk. Vizsgálatainkat korábban különböző hordozóra felvitt fémkatalizátorokra is kiterjesztettük, mivel az izocianát felületi komplex képződését csak az Al_2O_3-hordozott finomeloszlású nemesfémeken mutatta ki Unland[7] infravörös spektroszkópiai mérésekkel.

Az NCO felületi komplex képződésének, reakcióinak vizsgálata gyakorlati jelentőséggel is bír, mivel a feltételezések szerint az autókipufogógázok NO tartalmának redukciójakor fellépő káros ammónia képződés – amely a jelenlévő O_2 hatására NO-dá könnyen visszaoxidálódik – izocianát köztitermék képződésén keresztül megy végbe.

3. 1. Felületi izocianát képződése hordozott arany katalizátorokon

3. 1. 1. Bevezetés

Az arany katalitikus aktivitásáról sokáig azt tartották, hogy az lényegesen kisebb, mint más átmenetifém katalitikus aktivitása. Az utóbbi évek legmeglepőbb felfedezése, hogy az oxidhordozós arany katalizátorok szokatlanul alacsony hőmérsékleten képesek katalitikus hatást kifejteni. Ennek okát elsősorban abban látják, hogy a katalizátorgyártás során sikerült 10 nanométer alatti szemcseméretű aranyrészecskéket leválasztani a hordozóra, valamint a CO oxidációját katalizálva H_2 szabadul fel.

Habár a NO adszorpciójának mértéke és ennek következtében disszociációja korlátozott a redukált arany katalizátoron, az előzetes katalitikus vizsgálatok azt mutatták, hogy minden Au-minta hatékonyan katalizálta a NO + CO reakciót. Ez azt jelentheti, hogy a reakció alatt FTIR spektroszkópiával számos új felületi forma mutatható ki arany mintákon.

Unland úttörő jellegű infravörös vizsgálatai[1] szerint a NO és CO magas hőmérsékleten lejátszódó reakciójában Pt/Al_2O_3 katalizátoron felületi izocianát komplex képződik. Az NCO kémiájának vizsgálata elméleti érdekessége mellett gyakorlati szempontból is fontos, mivel vízzel való kölcsönhatása az ammónia nemkívánatos képződéséhez vezető egyik lehetséges reakcióút az autó kipufogógázban lévő NO katalitikus átalakításában.

A kísérletekből kitűnik, hogy a NO + CO reakcióban izocianát felületi komplex képződik a fém/hordozó katalizátorokon. Későbbi vizsgálatok feltárták, hogy a hordozó alapvetően befolyásolja az NCO-formák reakcióképességét. Abból

a célból, hogy ez a hatás megerősítést nyerjen, HNCO felületi disszociációját vizsgálták egykristály felületeken. Tiszta Cu(111)-felületen a HNCO nem adszorbeálódik, a preadszorbeált oxigén jelenléte azonban jelentősen megváltoztatja a felület sajátosságait és előidézi a HNCO disszociatív adszorpcióját, aminek következtében 2201 cm^{-1}-nél NCO-ra jellemző elnyelési sáv jelenik meg. Az NCO 400 K-ig stabilisnak mutatkozott, majd reagált a kemiszorbeált oxigénnel CO_2-ot és adszorbeált nitrogént eredményezve. Pt(111) és Rh(111) felületeken a HNCO adszorpció 2180-2190 cm^{-1}-nél okozott spektrális változást, amit aszimmetrikus rezgésű NCO-tal azonosítottak. A hőmérsékletemelés hatására a sáv intenzitása csökkenni kezdett, majd 300–350 K-en teljesen eltűnt a spektrumról. NO + CO reakcióban Ru(001) kristályfelületen 2170–2190 cm^{-1} közötti hullámszámoknál jelent meg NCO-nak tulajdonítható elnyelési sáv, amely 350 K hőmérsékletig stabilisnak mondható. Goodman és munkatársai polarizált fényt használó IRAS felületvizsgálati módszerrel 240 mbar NO + CO gázkeverékben Pd(111) felületen a korábbi mérésekkel ellentétben egy újabb sávot találtak 2256 cm^{-1}-nél, amelyet izocianáttal azonosítottak. Meglepő volt, hogy a 2256 cm^{-1}-es sáv megjelenését először 500 K-en tapasztalták, amelynek intenzitása csak 600–650 K feletti hőmérsékleteken csökkent, ami arra utal, hogy az NCO köztitermék jóval stabilisabb Pd(111)-en, mint más Pt-fémeken. A 2256 cm^{-1}-nél megjelent sáv azonban inkább kapcsolható CN–felületi formához, mint Pd-NCO-hoz.

A munka elsődleges célja a NO + CO reakció infravörös vizsgálata különböző oxid hordozókon (TiO_2, Al_2O_3, SiO_2 és MgO), különös figyelmet fordítva az NCO felületi komplex képződésére és reakcióképességére. A méréseket a HNCO adszorpció eredményeivel is kiegészítettük.

A fent említett vizsgálatok ösztönözték a Pd-hordozott katalizátoron végzett NO + CO reakciójának és a HNCO adszorpciójának vizsgálatát, hogy ezáltal meghatározzuk az NCO felületi formára jellemző sáv megjelenési helyét és reakcióit.

Az NCO-képződés vizsgálata CeO_2-hordozós Rh katalizátoron a hordozó (CeO_2) egyedi sajátságai miatt válhat jelentőssé.

3. 2. Kísérleti körülmények

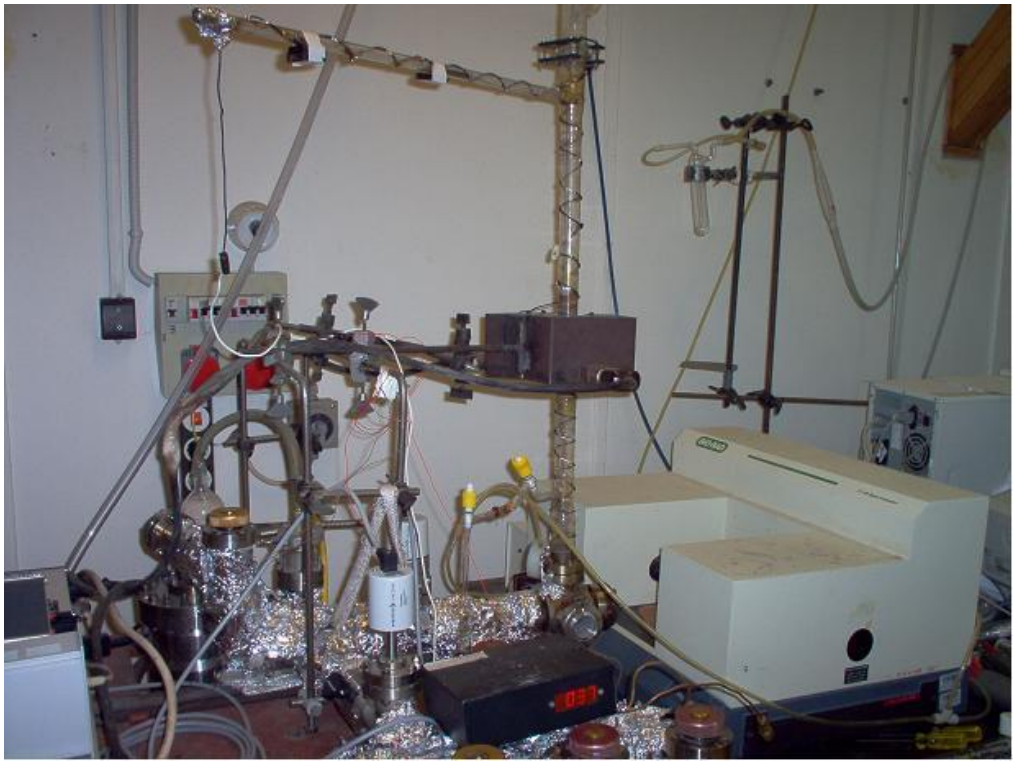
Az IR vizsgálatok elvégzésére egy fém és üveg részekből álló vákuumrendszer szolgált, amelyben a vákuumot egy turbomolekuláris pumpa állította elő, amellyel $p \leq 5 \cdot 10^{-6}$ Torr (1 Torr = 133 Pa) nyomást tudtunk elérni. A CaF_2 ablakkal ellátott infracella kb. 10 cm hosszúságú volt.

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 (*1. ábra*) 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.



1.ábra: FTIR 155 készülék

3. 2. 1. A kísérletben használt anyagok

Az 1 és 5 tömegszázalék aranytartalmú katalizátorokat leválasztással állítottuk elő $HAuCl_4 \cdot aq$ p. a. 49% Au, Fluka AG-ból, amelyet háromszor desztillált vízben oldottuk fel, majd a vizes oldat pH-értékét 1 M NaOH oldattal 7,5-re lúgosítottuk. A felhasznált oxid hordozókat: Al_2O_3 (Degussa); SiO_2 (CAB-O-SIL, MS Scintran BHD); TiO_2 (Degussa P25) és MgO (DAB) szuszpendálás után egy órán keresztül

folyamatos keverés mellett 343 K-en tartottuk. Az így előállított gélt 353 K-en szárítottuk, majd 4 órán át 573 K-en levegőn hőkezeltük. A Pd/SiO_2 katalizátort SiO_2 (Aerosil) $PdCl_2$-oldattal történő impregnálásával készítettük. A Rh/CeO_2 katalizátort CeO_2 (ALFA AESAR, 50 m^2/g felület) impregnálásával $RhCl_3 \times 3H_2O$ oldatból készítettük. A méréshez a porkatalizátorból nagy nyomással az infravörös fény számára átlátszó 10×30 mm méretű, 10 mg/cm^3 vastagságú önhordó (self supporting) lemezkéket préseltünk, amelyeket az infravörös cellában 673 K-en 60 percig redukáltuk.

A hordozó nélküli palládiumos mintáknál a $Pd/Cl_2 \times 3H_2O$-ot acetonban feloldva finom cseppek formájában porlasztottuk az 1 mm vastagságú NaCl–lemezekre. Az acetont levegőn elpárologtattuk, ezután a mintát az infravörös cellában 573 K-en 30 percig oxidáltuk, majd 673 K –en 100 Torr H_2 jelenlétében 60 percig redukáltuk.

A kísérletekben használt gázok kereskedelmi tisztaságúak voltak. Az izociánsavat (HNCO) 95%-os H_3PO_4 és KOCN (BDH) reakciójával állítottuk elő 300 K-en[2,3]. A terméket többszöri desztillációval tisztítottuk nagyvákuum körülmények között. A tiszta HNCO-t cseppfolyós N_2 hőmérsékletén üvegedényben tároltuk.

3. 3 A kísérleti eredmények ismertetése

3. 3. 1. Au/TiO_2 katalizátor

3. 3. 1. 1. A CO gáz adszorpciója Au/TiO_2 felületen

1% Au/TiO_2 redukált felület esetében a CO 5 Torr 95 K-en lejátszódó adszorpciója 2178 és 2036 cm^{-1}-nél észlelhető sávok megjelenését okozta. A sávok intenzitása szívatás hatására már 0,5 Torr nyomásnál csökkent, majd 95 K-en végzett 10 perces szívatás hatására mindkettő eltűnt. A 300 K-en végzett 10 Torr CO adszorpciót követően két sávot észleltünk 2185 és 2030 cm^{-1}-nél, amelyek szívatással eltűntek a spektrumról.

3. 3. 1. 2. A NO gáz adszorpciója Au/TiO_2 felületen

5% Au/TiO_2–on 10 Torr NO szobahőmérsékleten végrehajtott 15 perces adszorpciója után 1747, 1630, 1583, 1487, 1315 és 1241 cm^{-1}-nél észleltünk elnyelési sávokat, amelyek intenzitása szívatás hatására alig változott. Míg az 1747 és 1583 cm^{-1}-nél megjelent sávok a NO vibrációs rezgéséből származnak és az Au-on adszorbeált NO-hoz köthetők, addig a további sávok a TiO_2 hordozón adszorbeált NO-dal azonosíthatók. Az adszorpció hőmérsékletének 300 K-ről 673 K-re való növelésével a megjelent sávok intenzitása csak kismértékben csökkent.

3. 3. 1. 3. NO és CO együttes adszorpciója Au/TiO_2 felületen

A következőkben megvizsgáltuk NO – CO 1:2 arányú elegyének adszorpcióját 5% Au/TiO_2 redukált katalizátoron. Szobahőmérsékleten végzett kísérleteinkben NO + CO gázkeverék alkalmazásakor ugyanolyan csúcsokat észleltünk a spektrumokon, mint a tiszta gázok spektrumain.

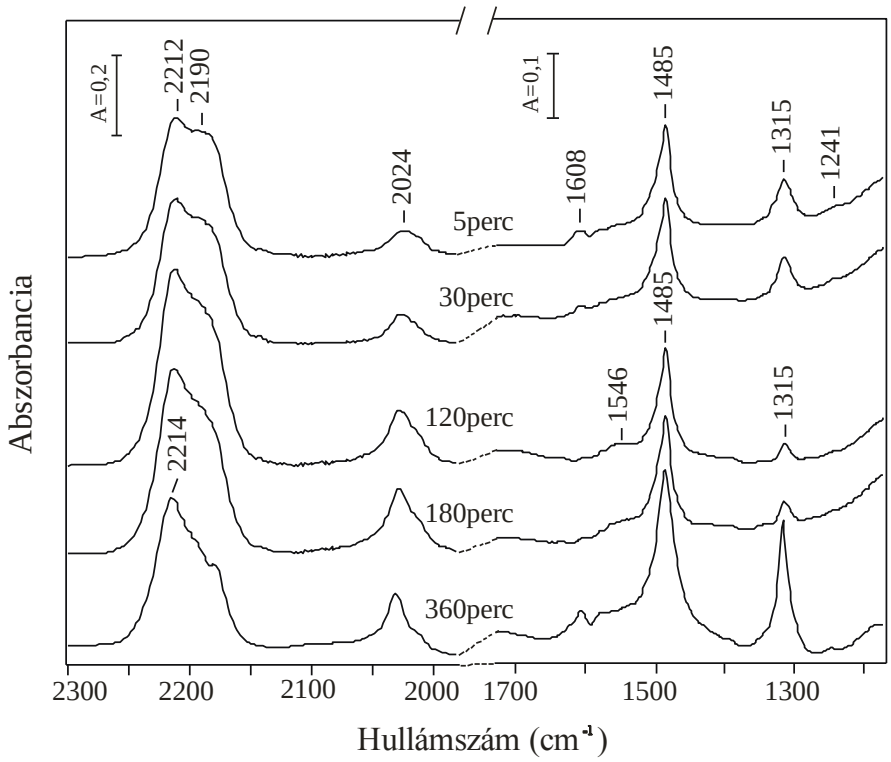
Több órán keresztül 573 K hőmérsékleten gázkeverékben tartva a mintát jelentős spektrális változást nem tapasztaltunk. 623 K-en az adszorbeált NO sávok intenzitása jelentősen lecsökkent, amely a felületen adszorbeált NO fogyásának tulajdonítható. 673 K-en 5 perces reakció után 2190 és 2212 cm^{-1}-nél két intenzív elnyelési sáv jelent meg. Az adszorpciós idő növelésével a kapott sávok intenzitása tovább nőtt (*2. ábra*). A 300 K-en 10 perces szívatást követően enyhe intenzitáscsökkenést figyelhettünk meg. 723 K-en megismételve a mérést hasonló eredményt kaptunk, bár a megjelent abszorpciós sávok intenzitása nagyobb volt. Oxidált katalizátorfelületen 773 K hőmérsékletig nem tapasztaltuk az új abszorpciós sávok megjelenését.

Ezek a sávok közel azonos hullámszámnál jelentkeztek, mint a Pt hordozós katalizátorokon kimutatott NCO felületi formákhoz rendelt elnyelések.

A sávok azonosítását megerősítette 5% Au/TiO_2 katalizátorfelületen elvégzett HNCO alacsony hőmérsékletű adszorpciója is, ahol mind a HNCO fém felületen végbemenő disszociációja (2190 cm^{-1}):

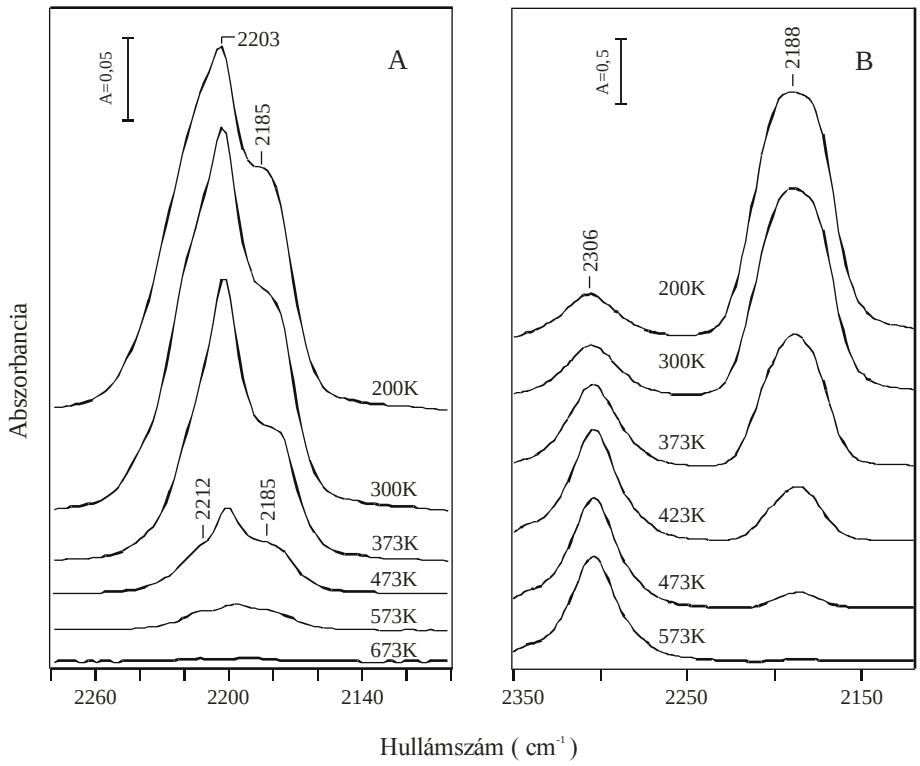
$$HNCO_{(a)} = H_{(a)} + NCO_{(a)}$$

mind a NCO átvándorlása (spillover) az Au-ról a TiO_2 felületére (2212 cm^{-1}), a várakozásnak megfelelően rendkívül korlátozott volt. Megjegyezzük, hogy tiszta TiO_2 felületen NO + CO reakcióban még 773K–en sem alakult ki izocianát felületi komplex.



2. ábra: 10 Torr NO + 20 Torr CO gázkeverékben 673 K-en felvett IR spektrumok 5% Au/TiO_2-on.

Redukált 5% Au/TiO_2 felületen 0,02 Torr HNCO adszorpciót követő szívatással 200 K-en ismét két abszorpciós sávot kaptunk, egy szélesebbet 2203 cm^{-1}-nél és egy vállat 2185 cm^{-1}-nél (*3. A ábra*). A minta hőmérsékletét emelve drasztikus intenzitáscsökkenést csak 300K feletti hőmérsékletnél tapasztaltunk. 473 K hőmérsékleten egy új váll jelent meg 2212 cm^{-1}-nél. A 2203 cm^{-1}-nél megjelent széles abszorpciós sáv 623 K-en még mindig kimutatható volt.



3. ábra: (A) 5% Au/TiO_2 és (B) 1% Au/SiO_2 felületeken rögzített 0,02 Torr HNCO 200 K-es adszorpciója utáni szívatást és felfűtést követően.

Mivel a fémmentes TiO_2-on végzett HNCO-adszorpció eredményeként két új sávot kaptunk 2203–2205 és 2210–2215 cm^{-1}-nél, amit a TiO_2-hoz kötött NCO vibrációs rezgésével azonosíthatunk, így nagy valószínűséggel a 2185 cm^{-1}-es hullámszámnál lévő sávot az aranyhoz kötődő NCO vibrációs rezgéséhez rendelhetjük.

Korábbi tanulmányok kimutatták, hogy az NCO aszimmetrikus vegyértékrezgésének megjelenése nagymértékben függ az oxidhordozótól és gyakorlatilag független a fém minőségétől, ennek megjelenését minden esetben 2200–2310 cm^{-1} közötti hullámszámoknál tapasztalták[4-12]. További bizonyítékként szolgált a 200 K-es izociánsav adszorpció 1% Au/SiO_2–on. A *3. B ábra* mutatja, hogy 2188 cm^{-1}-nél egy széles elnyelési sávot kaptunk, illetve egy gyengébbet

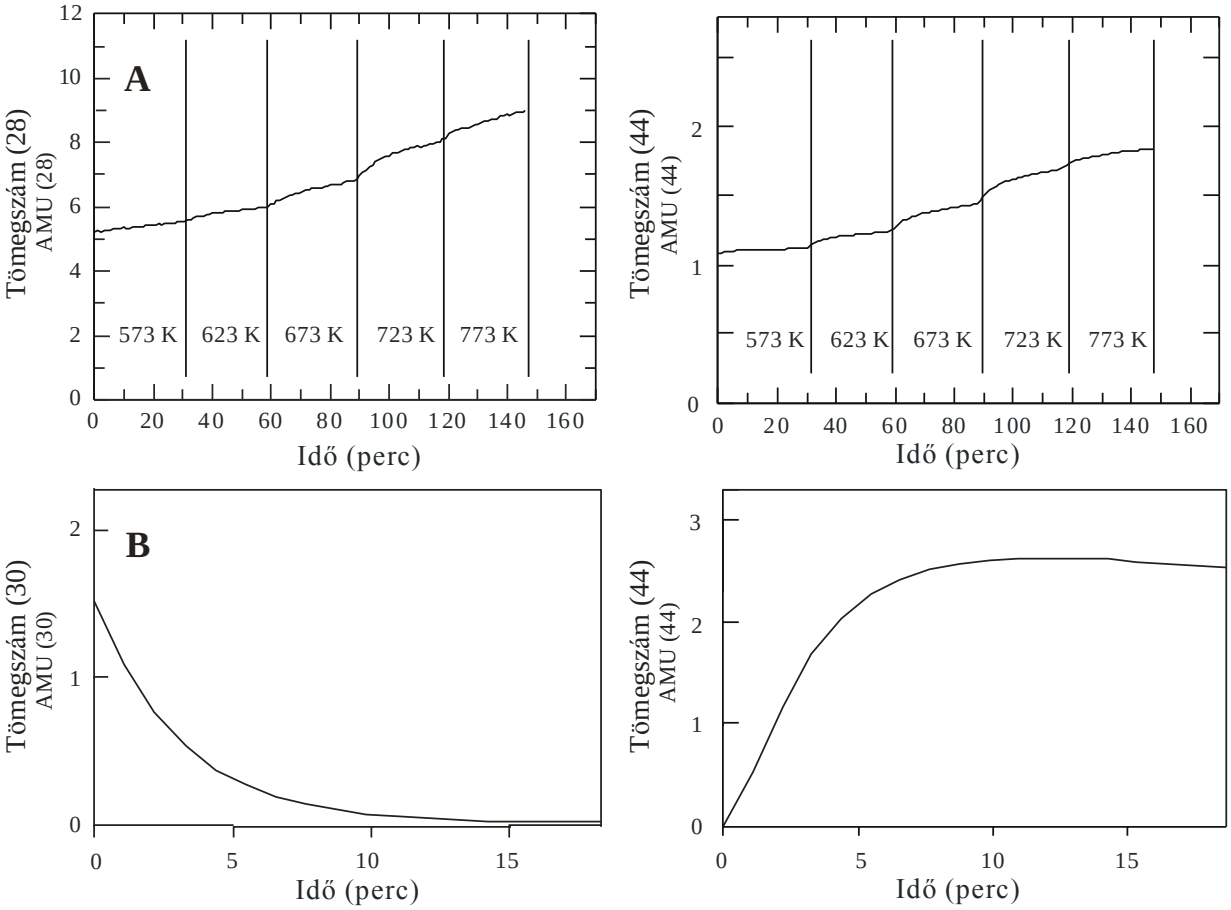
2306 cm^{-1}-nél. Folyamatos szívatás mellett, a hőmérséklet emelésének hatására a 2188 cm^{-1}-es sáv intenzitása csökkent, a 2306 cm^{-1}-es sávé pedig növekedett, ez az NCO vándorlását mutatja az Au-ról a SiO_2 felületére. 573 K-en már csak a 2306 cm^{-1}-es sávot tudtuk kimutatni, a 2188 cm^{-1}-es eltűnt. Ez a stabil 2306 cm^{-1}-es elnyelési sáv kétségtelenül a Si–NCO vibrációjának köszönhető[5-10], a 2188 cm^{-1}-es sáv pedig az Au–NCO-hoz rendelhető.

3. 3. 2. Al_2O_3-, SiO_2- és MgO-hordozós Au-katalizátorok

3. 3. 2. 1. A NO gáz bomlása hordozott Au katalizátorokon

A spektroszkópiai mérések előtt a NO disszociációját és a NO + CO gázkeverék reakcióját vizsgáltuk 5% Au/Al_2O_3 katalizátoron. A NO bomlása 573 K fölött jól mérhető, ami főleg N_2O, ill. kis mennyiségben N_2 keletkezését eredményezte (*4. A ábra*). A hőmérséklet további emelésével a N_2O mennyisége növekedett. Az 5% Au-tartalmú mintákon a NO disszociációja azonban meglehetősen alacsony: mindössze 0,7% körüli konverziót mértünk Au/Al_2O_3 és Au/TiO_2-on, míg ennél is kisebb mértékű bomlást tapasztaltunk Au/MgO és Au/SiO_2 katalizátorokon.

A NO + CO reakció első jelei 473–573 K-en észlelhetők, amire a reagáló gázok fogyása, valamint a CO_2, N_2 és kis mennyiségben (2-3%) a N_2O keletkezése utalt. 623 K-en a reakció gyorsan beindult és csaknem 15 perc alatt le is játszódott. A minták közül az Au/TiO_2 bizonyult a leghatékonyabbnak, az Au/MgO pedig a legkevésbé aktívnak. Az 5% Au/Al_2O_3 katalizátorokon 623 K-en kapott eredmények a *4. B ábrán* láthatóak. Megjegyzendő, hogy a fémmentes oxidhordozók 723 K hőmérséklet alatt nem katalizálták a NO + CO reakciót.

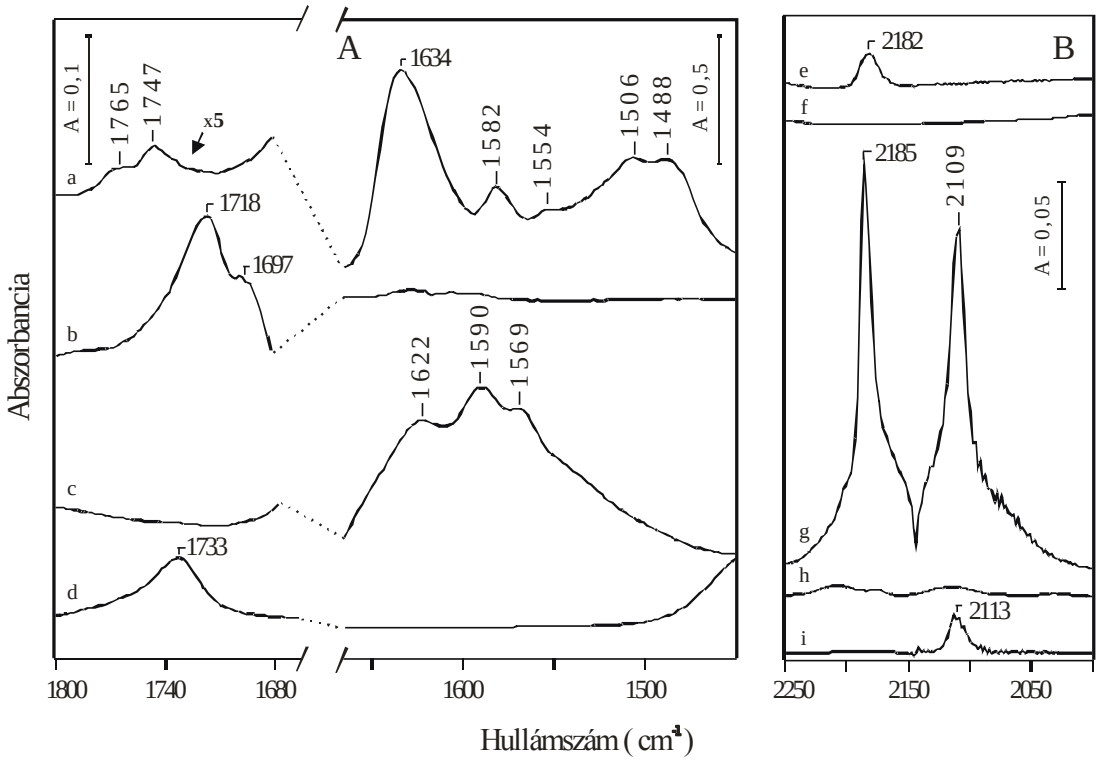


4. ábra: (A) NO bomlása 5% Au/Al_2O_3 katalizátorfelületen (B) NO + CO reakciója Au/Al_2O_3 felületen 623 K-en.

3. 3. 2. 2. Az adszorbeált NO és CO infravörös vizsgálata

5% Au/TiO_2–on 10 Torr NO adszorpciót követően 300 K-en két kisebb intenzitású sávot kaptunk 1765 és 1747 cm^{-1}-nél, alacsonyabb hullámszámoknál viszont nagy intenzitással jelentek meg elnyelési sávok 1634, 1582, 1554, 1506, 1488 cm^{-1}-nél (*5. A ábra*). Az 1700 cm^{-1} felett megjelenő sávok intenzitása a NO nyomásának és az adszorpciós időnek a növelésével lassan nőtt. 5% Au/Al_2O_3 katalizátorfelületen a 10 Torr NO 1622, 1590, 1569 cm^{-1}-nél eredményezte sávok

kialakulását, azonban 1700 cm^{-1}-nél magasabb hullámszámoknál nem észleltünk spektrális változást. Au/MgO esetében 1718 és 1697 cm^{-1}-nél, Au/SiO_2–on 1733 cm^{-1}-nél jelentkeztek új sávok.



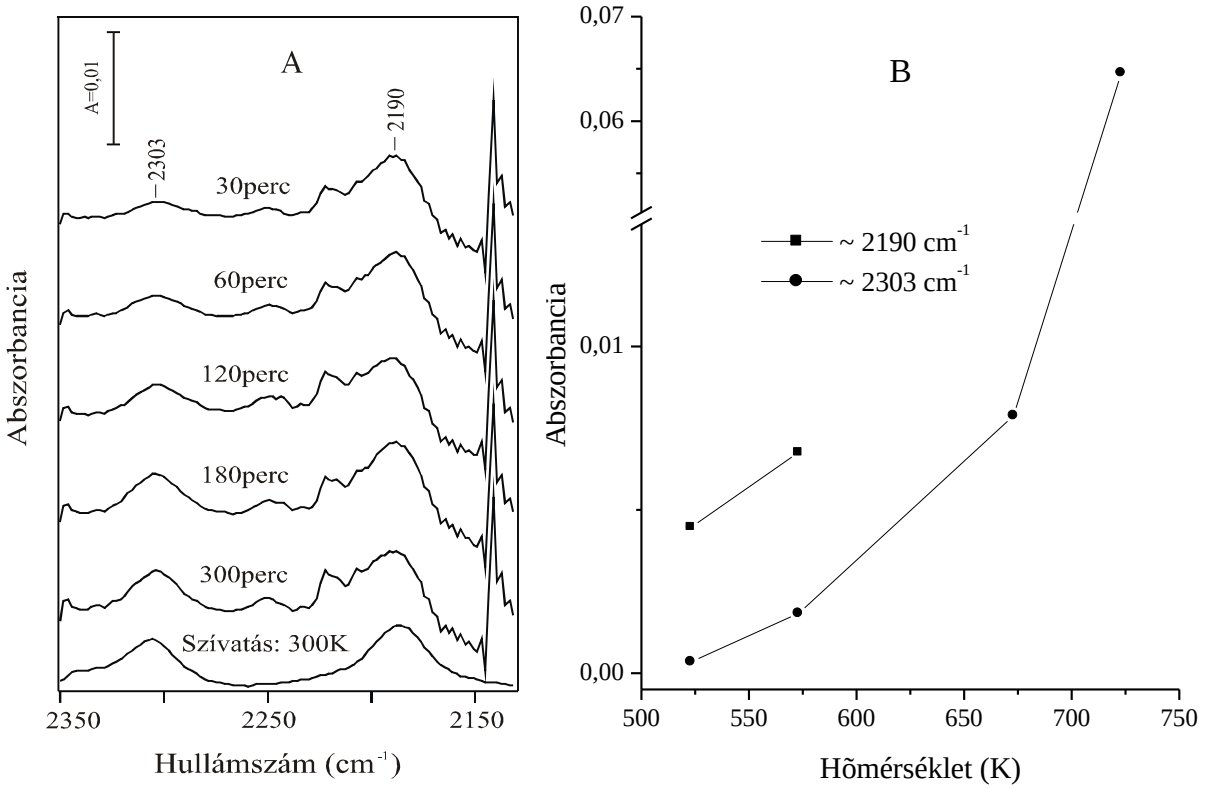
5. ábra: 10 Torr NO gáz (A) és 10 Torr CO gáz (B) 300 K-es adszorpciója során rögzített IR spektrumok. (a) 5% Au/TiO_2, (b) 5% Au/MgO, (c) 5% Au/Al_2O_3, (d) 5% Au/SiO_2, (e) 5% Au/Al_2O_3 és (f) szívatást követően, (g) 1% Au/TiO_2 és (h) szívatást követően, (i) 5% Au/SiO_2.

Mivel a CO 300 K-en gyengén kötődik az arany felületéhez, így ezeket a méréseket alacsony hőmérsékleten végeztük. 4 Torr CO adszorpciója 95 K-en, redukált 1% Au/TiO_2 felületen 2178 és 2036 cm^{-1}-nél okozott elnyelési sávokat. 0,5 Torr-ra csökkentve a gáz nyomását a megjelent sávok intenzitása is jelentősen csökkent, a 10 perces 95 K-en történő szívatás után pedig már nem tudtunk kimutatni elnyeléseket. Au/TiO_2, Au/Al_2O_3, Au/MgO katalizátorokon 10 Torr CO adszorpciót

követően 300 K-en intenzív elnyelési sáv jelent meg 2182-2185 cm^{-1}-nél (*5. B .ábra*). Au/SiO_2–on 2113 cm^{-1}-nél kaptunk új sávot, Au/TiO_2–on pedig egy nagy intenzitású járulékos sáv jelentkezett 2109 cm^{-1}-nél. A 300 K-es szívatás hatására a megjelent sávok eltűntek a spektrumról.

3. 3. 2. 3. NO + CO gázkeverék adszorpciójának infravörös vizsgálata

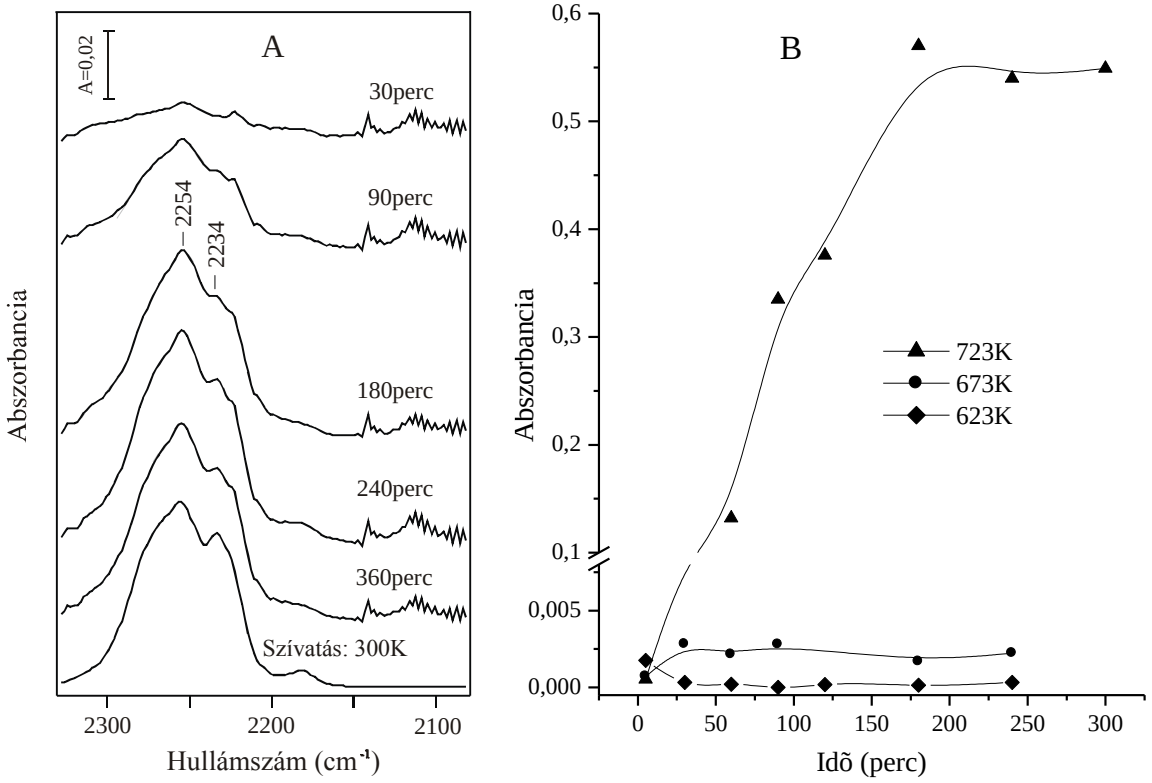
A gázkeverék adszorpciójában 5% Au/SiO_2–on egy új sáv jelent meg 2190 cm^{-1}-nél 523 K-en, 30 perces adszorpciót követően. A hőmérséklet emelésével intenzitásnövekedést, valamint 573 K-től 2300 cm^{-1}-nél újabb sáv megjelenését tapasztaltuk. Méréseinket különböző hőmérsékleten végeztük, az adszorpciós idő függvényében. Az 573 K –en kapott spektrális változásokat *6. A ábra* mutatja.



6. ábra: NO + CO adszorpció 573 K-en 5% Au/SiO_2-on (A). A 2190 és 2303 cm^{-1}-nél megjelent adszorpciós sávok intenzitása 5% Au/SiO_2-on különböző hőmérsékleten végzett NO + CO reakcióban 60 perc után (B).

Szívatás után mindkét sáv megmaradt a spektrumon. 623 K-en még az adszorpció kezdetén megjelent a 2190 cm^{-1}-es sáv, de ennél magasabb hőmérséklet már csak a 2300 cm^{-1}-nél lévő csúcs megjelenésének kedvezett (*6. B ábra*).

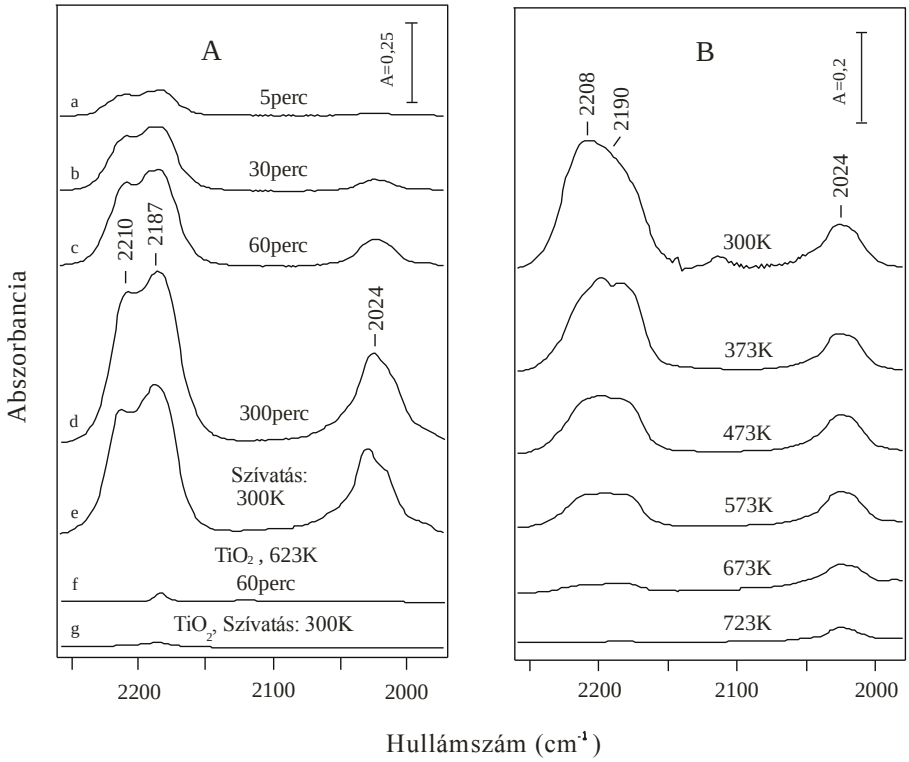
A redukált 5% Au/Al_2O_3 mintán 623 K-en és ennél magasabb hőmérsékleten 2234 és 2254 cm^{-1}-nél kaptunk elnyelési sávokat, melyek intenzitása a kísérleteket lezáró szívatás után is változatlan maradt. (*7. A ábra*).



7. ábra: (A) 5% Au/Al_2O_3 infravörös spektruma NO + CO reakció után 673 K-en. (B) A 2254 cm^{-1}-es csúcs intenzitása NO + CO reakcióban 5% Au/Al_2O_3-on különböző hőmérsékleteken.

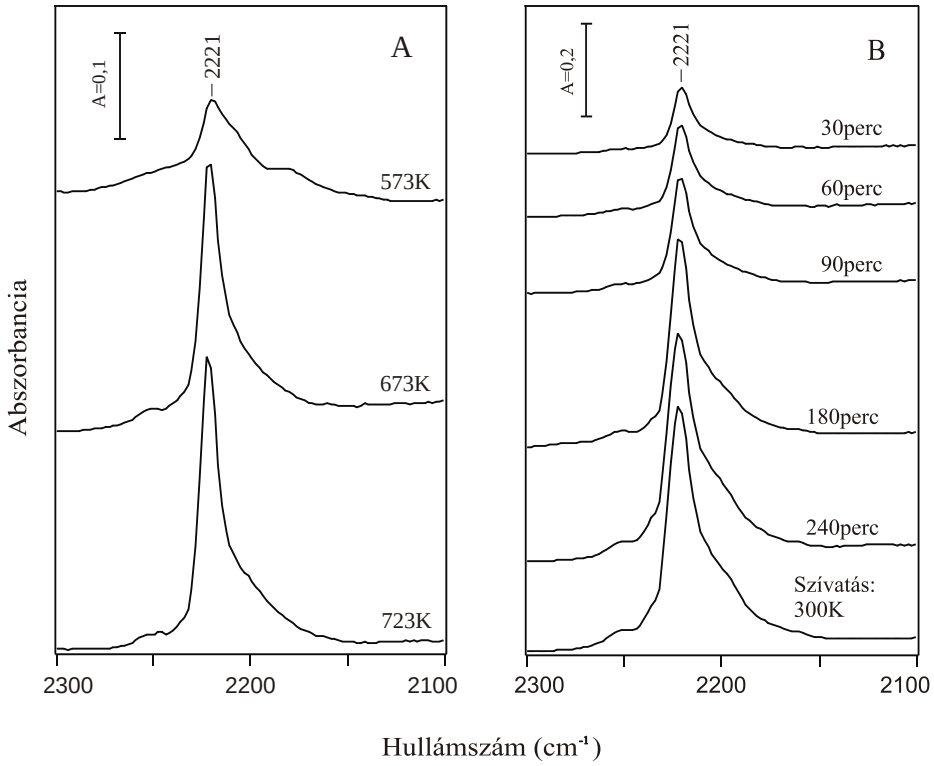
Az adszorpció hőmérsékletének 723 K-re történő emelésével a megjelent sávok intenzitása jelentősen megnőtt. A 2254 cm^{-1}-es sáv időbeli változását különböző hőmérsékleteken a *7. B ábra* mutatja. Érdekes, hogy 2190 cm^{-1}-nél nem észleltünk sávot, mint Au/SiO_2 esetében.

Au/TiO_2 katalizátoron a 623 K-es NO + CO adszorpciót követően két sáv jelent meg 2187 és 2210 cm^{-1}-nél. A sávok intenzitása a 300 K-en végzett szívatás után csak kismértékben csökkent (*8. A ábra a-e spektrum*). Fémet nem tartalmazó hordozó esetén a 2208 és 2190 cm^{-1}-es hullámszámoknál megjelent sávok a hőmérséklet emelésével eltűntek a spektrumról (*8. A ábra f-g spektrum*).



8. ábra: (A) 5% Au/TiO_2 (a-e) és TiO_2 (f-g) spektrumai NO + CO adszorpciót követően 623 K-en, majd (B) a szobahőmérsékletre hűtés és folyamatos szívatás mellett a fémet is tartalmazó adszorbeált réteg felfűtése 10-10 percre különböző hőmérsékletekre.

A *9. ábra* mutatja az 5% Au/MgO katalizátor és a gázkeverék reakciója során rögzített spektrumokat. Az első, jelentősebb spektrális változást 573 K-en tapasztaltuk a 2221 cm^{-1}-es sáv megjelenésével, amelynek intenzitása a hőmérséklettel és az adszorpció előrehaladtával növekedett.



9. ábra: A hőmérsékletfüggés (A) és a reakció időbeli változása 673 K hőmérsékleten (B) 5% Au/MgO felületén NO + CO adszorpcióban.

Számos kísérletet végeztünk azzal a szándékkal, hogy Au/MgO mintán is kimutassuk az Au/SiO_2 felületén megjelent 2190 cm^{-1}-es elnyelési sávot, ez azonban sikertelen próbálkozásnak bizonyult.

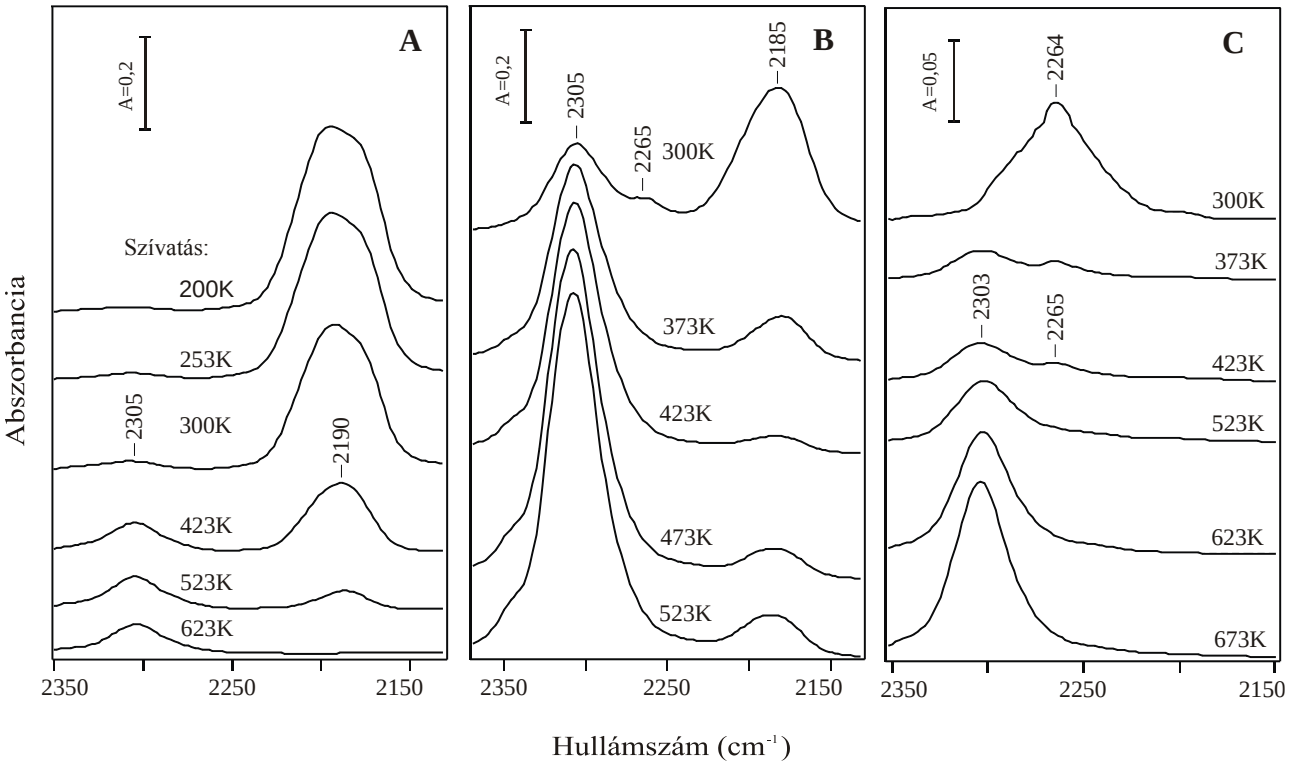
Korábbi tanulmányokkal összhangban[1,13-25] és a méréseink során NO + CO gázkeverékben 2100–2300 cm^{-1} hullámszámok között kapott sávok fémmentes oxid hordozókon nem jelentek meg (*8. A ábra f-g spektruma*).

3. 3. 2. 4. HNCO adszorpció hordozott arany katalizátorokon

Annak igazolására, hogy a NO + CO gázkeverék reakciójakor észlelt új elnyelési sávok a felületi NCO formához rendelhetők, további kísérletekben HNCO

adszorpcióját tanulmányoztuk. A 200 K-re hűtött redukált 5% Au/SiO_2 mintára vezetett 0,01 Torr HNCO hatására egy széles sáv jelent meg 2190 cm^{-1}-nél (*10. A ábra*). 1,0 Torr-ra emelve a nyomást a ~2190 cm^{-1}-es csúcs intenzitása jelentősen megnőtt és egy új jelent meg 2265 cm^{-1}-nél, amely a gyengén kötött HNCO-nak tulajdonítható, mivel a 200 K-es 10 perces szívatást követően ez a sáv eltűnt a spektrumról (*10. B ábra*). A felfűtés hatására a ~2190 cm^{-1}-es sáv intenzitása kissé csökkent és egy új sáv alakult ki 2305 cm^{-1}-nél, aminek megjelenését először 253 K-en észleltük.

Magasabb hőmérsékleten (300 K) adszorbeáltatva a HNCO-t 2305 cm^{-1}-es hullámszámnál nagyobb intenzitással jelent meg elnyelési sáv, amelynek intenzitása a hőmérséklet emelkedéssel tovább nőtt, míg a 2185-2190 cm^{-1}-es sáv intenzitása 373-523 K között gyakorlatilag változatlan maradt (*10. B ábra*). Aranymentes SiO_2 hordozó esetében csak 2305 cm^{-1}-es sáv jelent meg (*10. C ábra*).



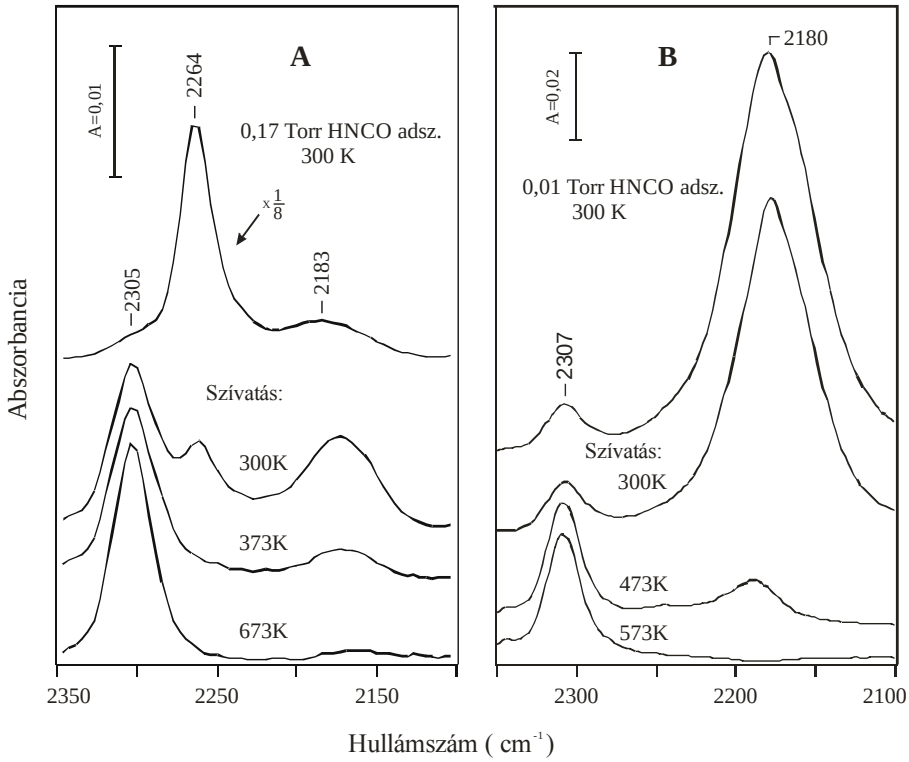
10. ábra: 0,01 Torr HNCO adszorpció 200 K-en és szívatás különböző hőmérsékleten 5% Au/SiO_2-on (A), 1,0 Torr HNCO adszorpciója 300 K-en 5% Au/SiO_2-on, majd felfűtés folyamatos szívatás közben (B). 1,0 Torr HNCO adszorpció 300 K-en SiO_2-on, majd szívatás mellett felfűtés (C).

3. 3. 3. HNCO adszorpció hordozott palládium katalizátoron

Az első kísérletsorozatban az izocianát felületi formát HNCO adszorpciójával állítottuk elő.

A redukált 1% Pd/SiO_2 tablettára 300 K-en HNCO-t vezettünk. A *11. A ábrán* látható, hogy 2264 cm^{-1}-nél egy erős, 2183 cm^{-1}-nél egy kisebb, valamint 2305 cm^{-1}-nél egy rendkívül kis intenzitású sáv jelent meg. További gyenge spektrális változást tapasztaltunk 3500 és 1330 cm^{-1}-nél. A 3500, 2264 és 1330 cm^{-1}-es sávokat molekulárisan kötött izocianáttal[26] azonosíthatjuk, amelyek intenzitása

a szívatással jelentősen lecsökkent, illetve el is tűntek a spektrumról. Ezeket nem tüntettük fel külön ábrán. Kisebb gáznyomás mellett csak 2180 és 2307 cm^{-1}-nél kaptunk elnyelési sávokat (*11. B ábra*).



11. ábra: HNCO 300 K-es adszorpciója, majd ezt követő szívatás és hőmérsékletemelés során rögzített IR spektrumok 1% Pd/SiO_2-on (A) és 5% Pd/SiO_2-on (B).

Korábbi tanulmányokra alapozva[2,3,5,7-10,15,27-34] a 2183 cm^{-1}-es sávot a Pd-hoz kötődő NCO aszimmetrikus vegyértékrezgésével azonosíthatjuk, míg a 2305 cm^{-1}-es sáv a SiO_2–NCO formához rendelhető.

Ugyanezen a hőmérsékleten tiszta SiO_2-on 2180 cm^{-1}-nél nem kaptunk spektrális változást. 2305 cm^{-1}-nél éles elnyelési sáv jelent meg, ezt azonban csak magasabb HNCO nyomás mellett tudtuk elérni (*12. A ábra*), alátámasztva azt

az elgondolást, hogy az izocianát disszociációja alacsony hőmérsékleten SiO_2 felületen korlátozott, de Pd jelenléte elősegíti a disszociáció végbemenetelét.

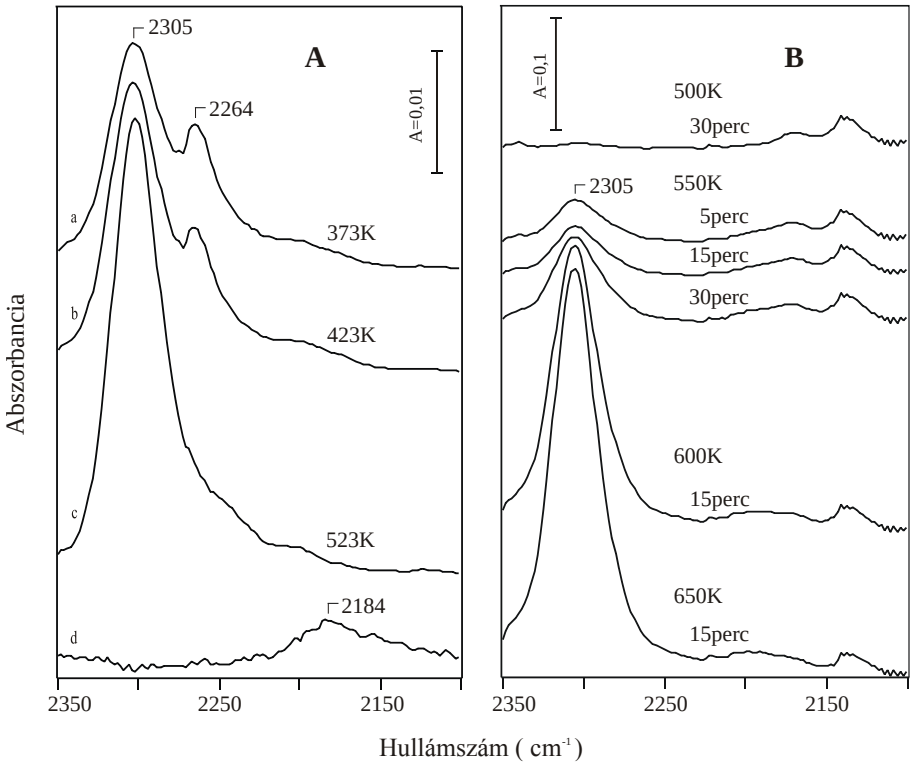
Folyamatos szívatás mellett az adszorpciós hőmérséklet emelése, a 2180–2183 cm^{-1}-es sávok esetében intenzitáscsökkenést, míg a 2305 cm^{-1}-nél megjelentnél enyhe növekedést eredményezett (*11. ábra*).

Ez a spektrális változás az NCO-komplex vándorlásának tulajdonítható a palládiumról a SiO_2 hordozó felületére.

$$Pd - NCO + Si^{4+} = Pd + Si^{4+} - NCO$$

Hasonló eredményt kaptunk oxidált Pd/SiO_2 katalizátorokon, ahol a fent említett megjelenési helyekhez hasonlóan 2180 és 2302 cm^{-1}-nél kaptunk elnyelési sávokat.

A hordozóhatás elkerülése miatt NaCl lemezre diszpergált Pd-ra adszorbeáltattunk HNCO-t: 2264 cm^{-1}-nél egy nagy intenzitású csúcs jelent meg a spektrumon, amely állandó szívatás mellett eltűnt, valamint egy rendkívül kis intenzitású sávot észleltünk 2184 cm^{-1}-nél (*12. A ábra d. spektrum*). Ez utóbbi fémmentes NaCl mintánál egyáltalán nem jelent meg. Ezek az eredmények megerősítik, hogy a Pd/SiO_2-on korábban is észlelt 2183 cm^{-1}-es sáv a Pd–NCO felületi formával azonosítható.



12. ábra: (A) SiO_2 felületen 300 K-en adszorbeált 1.0 Torr HNCO, majd felfűtés folyamatos szívatás mellett (a-c).

HNCO 300 K-en történő adszorpciója és az ezt követő szívatás 473 K-en Pd/NaCl-on (d).

(B) 5% Pd/SiO_2 felületén rögzített IR spektrumok NO (80 Torr) + CO (160 Torr) gázkeverékben különböző hőmérsékleteken.

5% Pd/SiO_2 felületen NO + CO gázkeverék jelenlétében rögzített spektrumokat láthatjuk a *12. B ábrán*, ugyanazokat a gáznyomásokat alkalmazva, mint korábban Goodman és munkatársai[35,36]. Számos elnyelési sávot kaptunk, amelyek adszorbeált CO-dal és NO-dal azonosíthatók, ezek intenzitása a reakció hőmérsékletének emelésével csökkent. Új sáv megjelenését 550 K-en 2305 cm^{-1}-nél tapasztaltuk, amelyet Si–NCO felületi formával azonosíthatunk, amelynek intenzitása a hőmérséklet növelésével egyre inkább nőtt (*12. B ábra*). Fontos megjegyezni, hogy ebben az esetben 2256 cm^{-1}-nél nem kaptunk spektrális változást.

Megfigyeléseink összhangban vannak a korábban kapott eredményekkel, miszerint 2180 – 2195 cm^{-1}-nél jelentkező sáv az instabil Pd – NCO felületi szerkezet aszimmetrikus rezgése. Így az irodalmi adatok és jelen vizsgálataink során tapasztaltak alapján feltételezzük, hogy Pd (111) kristályon 600-650 K hőmérsékleten megjelent 2258 cm^{-1}-es sáv nem a Pd – NCO vibrációjából származik, hanem sokkal inkább az ettől különböző NCO vagy CN – felületi formának köszönhető.

3. 3. 4. Rh/CeO_2 katalizátor

A múlt század utolsó harmadában a kémia áttörést hajtott végre a katalízis alkalmazásával: a köztudat szerint a környezetet szennyező tevékenységből az emberi környezet talán elsőszámú védelmezőjévé lépett elő. A járművek kipufogógázaiból származó szén-monoxid, szénhidrogén és nitrogén-oxid tartalom több mint 90%-át nitrogénné, vízzé és szén-dioxiddá alakítják át a platinát és ródiumot tartalmazó háromutas katalizátor segítségével.

A háromutas katalizátorok egyik kritikus komponense a CeO_2, amely köbös szerkezetének és magas O_2 tároló képességének köszönhetően egyidőben képes a CO, NO_x-ok és szénhidrogének átalakítására. Széles körben használják szerkezeti és elektron promotáló anyagként, mivel javítja a katalizátorok aktivitását, szelektivitását, termikus stabilitását.

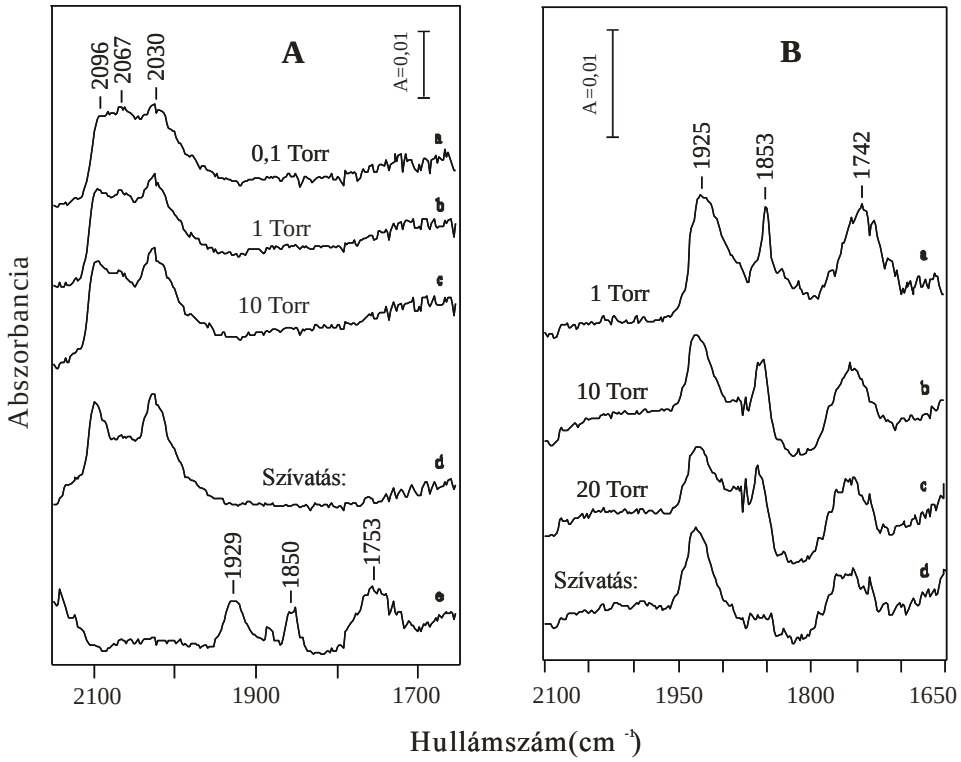
3. 3. 4. 1. NO és CO adszorpció

Mivel a CO és NO adszorpciójának IR spektrumait mind a redukált Rh , mind a hordozó természete befolyásolja, ezért szükségesnek találtuk a gázok külön-külön adszorpciójának elvégzését.

Redukált 1% Rh/CeO_2 felület esetében a CO 300 K-en lejátszódó adszorpciója egy kettős sáv megjelenését okozta 2096 és 2030 cm^{-1}-nél, amelyet a $Rh^+(CO)_2$ vibrációs rezgésének tulajdonítottak[37-42] és egy a lineáris CO-dal azonosítható sáv észlelhető 2067 cm^{-1}-nél (*13. A ábra*). Ez utóbbi intenzitása a gáznyomás és adszorpciós idő növelésével csökkent. A dikarbonil megjelenése arra utal, hogy a CO elősegíti a Rh_x krisztallitok nanorészecskékre történő bomlását, amely CeO_2 felületen különös gyorsasággal megy végbe. Ahogy a *13. A ábra d spektruma* is mutatja, a 300 K-es szívatás nem okozott spektrális változást.

A CO-dal borított katalizátorfelületre vezetett NO teljesen eltűntette az adszorbeált CO formákra jellemző sávokat (*13. A ábra e spektrum*). Ez megerősíti a korábbi feltételezést, miszerint a NO a CO-nál erősebben kötődik a Rh felületéhez[2-10,15,21,22,26-34,37-52]. 5% Rh tartalom mellett a $Rh^+(CO)_2$-dal azonosítható sáv intenzitása lényegesen kisebb, mint a 2067 cm^{-1}-es sávé, jelezve, hogy a Rh_x krisztallitok Rh^0 és Rh^1 atomi részecskékre való bomlása magasabb fémtartalomnál lassabban következik be[42].

Amikor a redukált felületű 1% Rh/CeO_2 tablettára nitrogén-monoxidot adtunk 1925, 1853, 1742 cm^{-1}-nél kaptunk abszorpciós sávokat. Figyelembe véve a korábbi eredményeket a 1925 cm^{-1}-es sávot Rh - $NO^{\sigma+}$-dal, a 1853 cm^{-1} sávot Rh - NO-dal, a 1742 cm^{-1}-nél megjelentet pedig Rh - $NO^{\sigma-}$-dal azonosíthatjuk[6,21,22,46-48].

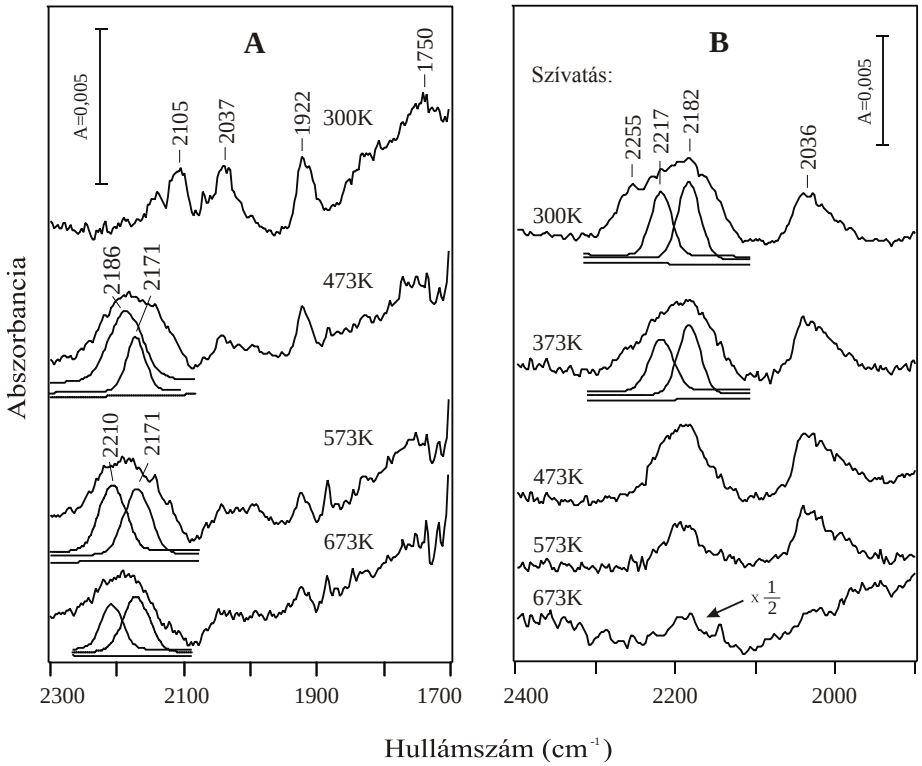


13. ábra: Különböző nyomású CO (A) és NO (B) adszorpció infravörös spektruma 1% Rh/CeO_2 felületen. Adszorbeált CO-ot tartalmazó felületre vezetett 20 Torr NO spektruma (A/e. spektrum) Adszorpció hőmérséklete: 300 K, adszorpció ideje: 15 perc.

3. 3. 4. 2. NO és CO együttes adszorpciója Rh/CeO_2 felületen

A reagáló gázkeverék (NO : CO = 1:2 mólarány) adszorpciója 300 K-en különböző intenzitású elnyelési sávokat okozott 1750, 1922 cm^{-1}-nél, amelyek az adszorbeált NO formákhoz rendelhetőek és 2105, 2037 cm^{-1}-nél, amelyek a $Rh^{+}(CO)_2$-nak felelnek meg. 373 K-re emelve a reakció hőmérsékletét a megjelent sávok pozíciójában csak kismértékű eltolódást tapasztaltunk. Spektrális változást 473 K hőmérsékleten tapasztaltunk: új széles sáv jelent meg 2186 cm^{-1}-nél, amelynek intenzitása 573 K-ig tovább nőtt és csak 673 K-en kezdett csökkenni (*14. A ábra*). A széles sáv felbontásával valószínűsíthető, hogy az elnyelési sávot két sáv: egy

2210 cm^{-1}-es és egy 2171 cm^{-1}-es alkotja. Tiszta CeO_2-on NO + CO gázkeverékben 373–573 K-en ezen hullámszámoknál nem kaptunk sávokat. Tömegspektrométerrel követve a folyamatot, állandó felfűtés mellett (6.5 K/perc) 5 % Rh/CeO_2-on 423 K-en N_2, CO_2 és kis mennyiségben N_2O keletkezett, valamint 573 – 583 K között végbement a reakció. További kísérleteink az új sávok stabilitására irányultak (*14. B ábra*). Folyamatos szívatás mellett 473 K-ig emelve a hőmérsékletet a sávok intenzitása gyakorlatilag változatlan maradt. Ennél magasabb hőmérsékleten először a 2210 cm^{-1}-es, majd ezt követően a 2171 cm^{-1}-es csúcs intenzitása is csökkent. Mivel sem a reakcióban résztvevő gázok (NO, CO) adszorpciója, sem a keletkező termékek (N_2O, N_2, CO_2) nem adtak ebben a hullámszámtartományban elnyelési sávot, ezért a 2210 cm^{-1}-nél és 2171 cm^{-1}-nél megjelent elnyeléseket NCO felületi forma vibrációs rezgésével azonosíthatjuk.



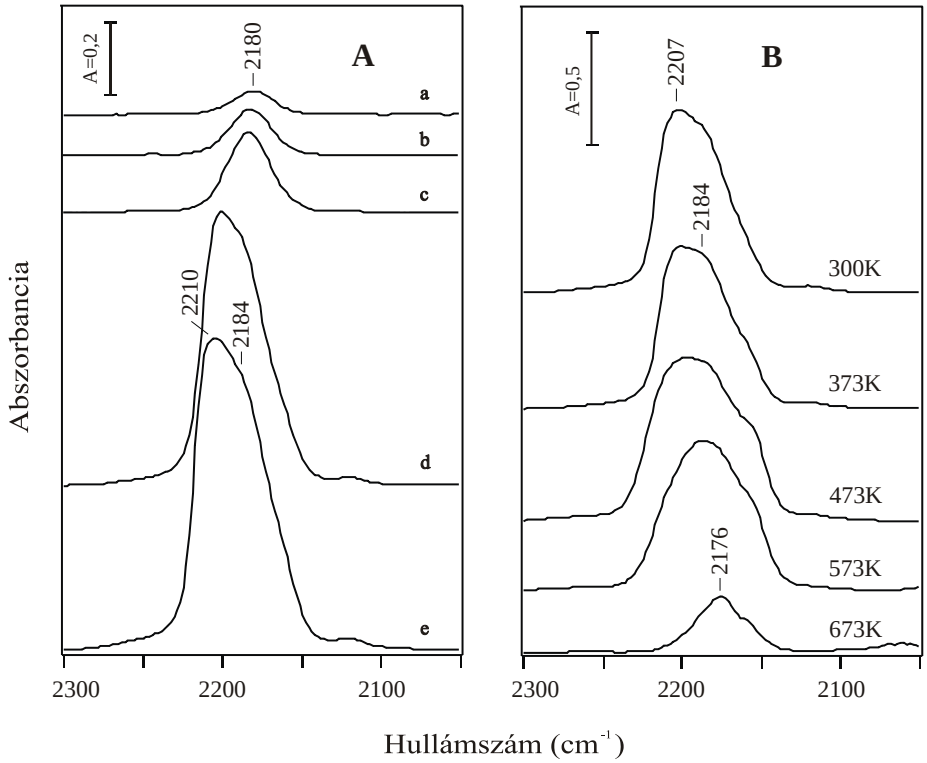
14. ábra: 20 Torr NO + 40 Torr CO adszorpciója 5% Rh/CeO_2-on a jelzett hőmérsékleteken 15 percig, majd az ezt követő 300 K-en végzett szívatás után felvett IR spektrumok (A). 5% Rh/CeO_2-on HNCO adszorpciójából keletkező NCO stabilitása a jelzett hőmérsékleten 15 percig végzett szívatással szemben (B).

3. 3. 4. 3. HNCO adszorpció

673 K-en redukált fémmentes CeO_2 felületen a 300 K-es HNCO adszorpciót követően kapott eredményeket a *15. A ábra* mutatja. Alacsony gáznyomásnál megjelent 2180 cm^{-1}-es sáv a HNCO mennyiségének növelésével egyre jobban szélesedett és megjelenése a magasabb hullámszámok felé tolódott (2180 $\rightarrow$ 2184 cm^{-1}) (*15. A ábra*). A sávszélesedéssel együtt egy újabb sáv megjelenését tapasztaltuk a 2207-2210 cm^{-1}-es hullámszámok környezetében. További gáznyomás-

növeléssel 2254 cm^{-1}-nél újabb elnyelési sáv volt észlelhető, amely a molekulárisan kötött HNCO-hoz rendelhető[5,10,26].

A 300–473 K-en végzett szívatást követően a 2207 és 2184 cm^{-1}-es sávok intenzitása csökkent. 473 K felett a 2207 cm^{-1}-es sáv teljesen eltűnt a spektrumról, a 2184 cm^{-1}-es pedig 673 K-en a 2176 cm^{-1}-es hullámszámra tolódott (*15. B ábra*). Figyelembe véve az oxidhordozós katalizátorokon kapott eredményeket[4,5,7,9,10,15] a 2207 és 2180-2184 cm^{-1}-es hullámszámoknál megjelent sávokat CeO_2-hoz kötött NCO felületi köztitermékhez rendelhetjük, amelyek egyben utalnak a Ce^{4+} és Ce^{3+} ionok jelenlétére is. Az NCO stabilitása a cérium felületen hasonló a titánon és az alumíniumon tapasztaltakéhoz[4,5,7].



15. ábra: HNCO adszorpció 300 K-en redukált CeO_2 felületen (A): (a) 2,8 x 10^{-3} Torr, (b) 8,2 x 10^{-3} Torr, (c) 1,1 x 10^{-2} Torr, (d) 3,0 x 10^{-2} Torr, (e) 6,0 x 10^{-2} Torr; HNCO adszorpciójával előállított NCO stabilitása CeO_2 felületen (B).

1% fémtartalmú Rh/CeO_2-on alacsony HNCO nyomás hatására egy gyenge sávot mutattunk ki 2182 cm^{-1}-nél, és másik három nagyobb intenzitásút 2103, 2053 és 2036 cm^{-1}-nél. Ez utóbbiak egyértelműen az NCO bomlásából származó adszorbeált CO-nak tulajdoníthatók. 5% Rh/CeO_2 felületen csak egy CO-hoz rendelhető sáv jelent meg 2036 cm^{-1}-nél. A HNCO nyomásának emelésével a 2182 cm^{-1}-es sáv kiszélesedett és egy nagy intenzitású sáv jelent meg 2217 cm^{-1}-nél. A molekulárisan adszorbeált HNCO-hoz rendelhető 2255 cm^{-1}-es sáv szintén feltűnt a spektrumon. Felfűtés hatására, folyamatos szívatás mellett 373 K felett a megjelent formákra jellemző sávok intenzitása csökkent.

3. 4. A kísérleti eredmények értékelése

3. 4. 1. NO és CO gázok adszorpciója

Az irodalmi adatokkal[53-60] összhangban mi is tapasztaltuk, hogy a CO gyengén kötődik a hordozott arany katalizátorok felületéhez, mivel a jellemző sáv szobahőmérsékleten, illetve ennél alacsonyabb hőmérsékleten szívatás hatására eltűnik a spektrumról. A 2182-2188 cm^{-1}-es hullámszámoknál megjelenő CO különösen kis fémtartalmú katalizátorokon jelent meg nagy intenzitással, amit a hordozó természete csak enyhén befolyásolt.

A NO valamivel erősebben kötődött a fémfelülethez, de a NO adszorpcióját a hőmérséklet és a gáznyomás is befolyásolta. A nitrát- és nitrit-formákhoz rendelhető sávok (1634-1484 cm^{-1}) nagy intenzitással jelentkeztek már a 300 K-en

végzett NO adszorpció után is[61-63]. Az 1700 cm^{-1} körül megjelenő kis intenzitású sávok az Au – NO^- felületi formának köszönhetőek[61].

Az IR spektrumok rögzítésével párhuzamosan tömegspektrometriás mérések segítségével követtük a gázfázisú termékek változásait. Az erősen adszorbeált NO-nak 573 K-en és ennél magasabb hőmérsékleteken csak töredéke disszociál a csökkentett fémtartalmú katalizátor felületén és N_2O, N_2, valamint adszorbeált O_2 keletkezik. A disszociáció azonban 5% Au/Al_2O_3 (*4. B ábra*) felületén nagyon kicsi (0,4-0,7%), különösen akkor, ha ugyanazon kísérleti körülmények mellett összehasonlítjuk hordozott Rh katalizátorokkal (10-15%).

3. 4. 2. NO + CO együttes adszorpciója

A NO + CO gázkeverék szobahőmérsékletű adszorpciója nem eredményezte fémekhez köthető Au(NO)(CO) vegyeskomplex kialakulását, aminek a képződését Rh/Al_2O_3 katalizátorokon végzett vizsgálatokban kimutatták[6,52]. Spektrális változások ugyanazon hullámszámoknál jelentkeztek, mint a gázok külön-külön adszorpciójakor, így nem volt jele annak, hogy bármelyik reakcióba lépő gáz elősegítené a másik adszorpcióját. Magasabb hőmérsékleten azonban új adszorpciós sávokat azonosíthattunk, amelyek megjelenése nagy mértékben függött a hordozó természetétől (1. táblázat).

Minták	NO + CO reakció (cm^{-1})	HNCO adszorpció (cm^{-1}) oxidokon
Au/TiO_2	2187, 2210	2185, 2212
Au/MgO	2221	2223
Au/Al_2O_3	2234, 2254	2255
Au/SiO_2	2190, 2303	2305
Pt/SiO_2	2194, 2302	2305
Pd/SiO_2	2305	2180, 2305
Rh/CeO_2	2171, 2210	2180-2184, 2210

1. *táblázat:* Az NCO felületi forma aszimmetrikus rezgési frekvenciái NO + CO gázkeverékben és HNCO adszorpciót követően.

Az adszorpciós sávok megjelenési helyei alapján feltételezhetjük, hogy a megjelent sávok a katalizátorok különböző komponenseihez kapcsolódó NCO felületi formával azonosíthatók.

Az utóbbi évtizedekben nagy mennyiségű spektroszkópiai adat gyűlt össze az NCO kémiáját illetően, különösen Pt hordozott katalizátorokon. Az adatok érdekessége, hogy az izocianát megjelenése függ a hordozó természetétől, aminek érvényességet a méréseinkben használt Au és Pd tartalmú katalizátorokon kapott eredmények tovább bizonyítják. Az infravörös kísérleteinkből az elnyelési sávok helyzete alapján feltételezzük, hogy az NCO nem a fémen, hanem a hordozón lokalizálódik. A fémmentes oxidokon végzett HNCO adszorpció megerősítette ezt a feltevést, mivel ugyanazon hullámszámoknál jelentek meg adszorpciós sávok, mint a NO + CO reakciót követően[5-7,10] oxidhordozós nemesfém-katalizátorokon.

A HNCO disszociációjára a következő reakciókat tételezhetjük fel:

$$HNCO_{(g)} = HNCO_{(a)} \quad (1)$$

$$HNCO_{(a)} = H_{(a)} + NCO_{(a)} \quad (2)$$

$$HNCO_{(a)} = HNCO_{(g)} \quad (3)$$

$$H_{(a)} + H_{(a)} = H_{2(g)} \quad (4)$$

$$H_{(a)} + NCO_{(a)} = HNCO_{(a)} = HNCO_{(g)} \quad (5)$$

Az *1. táblázat* adatai alapján megállapíthatjuk, hogy NCO felületi komplex alakul ki Au/TiO_2, Au/MgO, Au/Al_2O_3, Au/SiO_2, Pt/SiO_2, Pd/SiO_2 és Rh/CeO_2 katalizátorokon NO + CO gázkeverék adszorpcióját követően.

A 2200–2305 cm^{-1}-es hullámszámtartományban megjelenő intenzív sávok az oxid hordozókon lokalizált NCO aszimmetrikus rezgésének tulajdoníthatók. Mivel fémmentes oxidokon NO + CO keverék adszorpcióját követően ebben a tartományban nem kaptunk spektrális változást, feltételezhetjük, hogy az NCO felületi forma a fém krisztallitokon jön létre az alábbiak szerint:

$$Au + NO = Au - NO \quad (6)$$

$$Au - NO + Au = Au - N + Au - O \quad (7)$$

$$Au - O + CO = Au + CO_2 \quad (8)$$

$$Au - N + CO = Au - NCO \quad (9)$$

Az így keletkezett NCO komplex a fémről átvándorol a hordozóra és ott lokalizálódik:

$$Au - NCO + S = Au + S - NCO \qquad (10)$$

Ahol S a hordozó aktív felületi centrumát jelöli.

Rh - NCO esetében az adszorbeált NO és a gázfázisú CO között az alábbi reakciók játszódhatnak le:

$$Rh_x + NO_{(G)} + Rh_x = Rh_x - N + Rh_x - O \qquad (11)$$

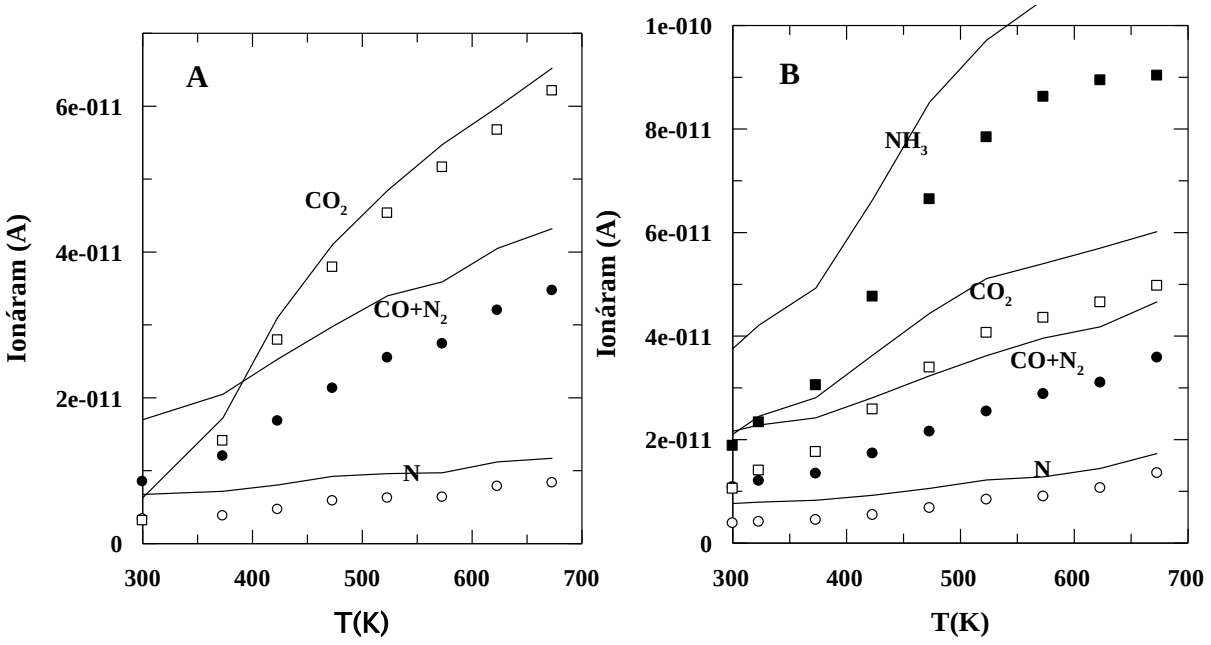
$$Rh_x - N + CO_{(G)} = Rh_x - NCO \qquad (12)$$

$$Rh_x - NO + Rh_x - CO = Rh_x - NCO + Rh_x - O \qquad (13)$$

NO + CO gázkeverékben Rh/CeO_2 felületen 473 K felett megjelenik az NCO felületi formához köthető ~2180 és ~2210 cm^{-1}-es sáv, melynek feltétele a Rh jelenléte, de kialakulása után a Rh-ról a CeO_2 felületére vándorol.

CeO_2 és Rh/CeO_2 felületre vezetett HNCO adszorpciója során már 300 K-en NCO képződik, amely 473 K felett N_2-re és CO-ra bomlik; kis mennyiségben CO_2 is keletkezik.

A HNCO disszociációjából származó $NCO_{(a)}$-hoz H_2O-t vezetve az IR cellába NH_3 megjelenését tapasztaltuk, ami bizonyítja Unland eredeti feltevését, hogy a felületi NCO hidrolíziséből keletkezik az NH_3 (*16. B ábra*).



16. ábra: A HNCO 300 K-en végzett adszorpciójával előállított NCO bomlása vákuumban (A) és 2,0 Torr H_2O jelenlétében (B) CeO_2-on.

A NO disszociációja hordozott arany katalizátorokon csak kismértékben következik be, de feltételezhetjük, hogy a CO jelenléte gyorsítja a folyamatot, mivel reakcióba lép a NO disszociációjából származó adszorbeált oxigénnel, ezáltal adszorpciós helyeket szabadít fel.

Új sávok megjelenését tapasztaltuk 2200–2300 cm^{-1} közötti tartományban, valamint 2185–2195 cm^{-1}-nél Au/SiO_2 mintán, különösen alacsony hőmérsékleten (*6. ábra*). A 2305 cm^{-1}-nél megjelent sáv intenzitása a hőmérséklet emelésével tovább nőtt. Bár a 2185–2195 cm^{-1}-es hullámszámok között jelentkező elnyelések egybeesnek a CO adszorpcióját követően kapott eredményekkel, a kötés termikus stabilitása kizárta annak a lehetőségét, hogy ez a sáv adszorbeált CO-dal lenne azonosítható. Ezt a sávot fémhez kötődő NCO-tal azonosíthatjuk, amit az Au/SiO_2 felületen lejátszódó HNCO adszorpció eredményei tovább erősítenek (*10. ábra*).

Korábbi kutatások is igazolják, hogy a 2180-2190 cm^{-1}-nél jelentkező sáv fémekhez köthető NCO felületi formával azonosítható[5-7,10].

Ultranagy-vákuum körülmények között Pt(111), Ru(001) és Rh(111) kristályokon HNCO adszorpció után már korábbi vizsgálatokban is hasonló eredményeket kaptak nagyfelbontóképességű elektron-energiaveszteségi spektroszkópia (HREELS) segítségével[28-30].

Az NCO vándorlását a fémről a hordozó felületére az Au/SiO_2 katalizátorra vezetett HNCO adszorciójával tudjuk legmegbízhatóbban igazolni. Az adszorpció kezdetén, 200 K-en, 2190 cm^{-1}-nél jelent meg elnyelési sáv, amely a fém felülethez köthető és a HNCO disszociatív adszorpciójából származó, NCO-tal azonosítottunk (*10. A ábra*).

$$2Au + HNCO = Au - NCO + Au - H \qquad (14)$$

A hőmérsékletemelés hatására egy kis intenzitású elnyelési sáv jelent meg 2305 cm^{-1}-nél, ami a Si–NCO felületi formával azonosítható, miközben a 2190 cm^{-1}-es Au–NCO-nak tulajdonítható sáv intenzitása csökkent. Ezáltal egyértelműen követhető az NCO vándorlása a fémről a hordozó felületére. A folyamat 573–623 K-en fejeződik be, amikor a 2190 cm^{-1}-es sáv végleg eltűnik a spektrumról, a 2305 cm^{-1}-es intenzitása pedig stabilizálódik. A *10. C ábra* is mutatja, hogy az aranymentes SiO_2 hordozó felületén is megjelenik a ~2305 cm^{-1}-es csúcs HNCO adszorpciót követően, de az intenzitása lényegesen kisebb, mint fém jelenlétében. Mindezekből arra következtethetünk, hogy a HNCO disszociatív adszorpciója főleg az Au felületen történik, ahonnan az izocianát a hordozóra vándorol és ott lokalizálódik.

Irodalomjegyzék

[1] M. L. Unland, *J. Cata.*, **31** (1973) 459.

[2] F. Solymosi, J. Kiss, *Surface Sci.* **104** (1981) 181.

[3] F. Solymosi, J. Kiss, *Surface Sci.* **108** (1981) 641.

[4] F. Solymosi, L. Völgyesi, J. Sárkány, *J. Catal.* **54** (1978) 336.

[5] F. Solymosi, T. Bánsági, *J. Phys. Chem.* **83** (1979) 552.

[6] F. Solymosi, J. Sárkány, *Appl. C.* **3** (1979) 68.

[7] F. Solymosi, L. Völgyesi, J. Raskó, *Z. Phys. Chem.***120** (1980) 79.

[8] J. Raskó, F. Solymosi, *J. Catal.* **71** (1981) 219.

[9] W. C. Hecker, A. T. Bell, *J. Catal.* **85** (1984) 389

[10] T. Bánsági, J. Raskó, F. Solymosi, *in „Proc. International Symposium on Spillover of Adsorbed Species"* (Elsevier, Amsterdam, 1983) 109.

[11] R. Dictor, *J. Catal.* **109** (1988) 89

[12] D. K. Paul, S. D. Worley, N. W. Hoffman, D. H. Ash, J. Gautney, *Chem. Phys. Lett.* **160** (1989) 559.

[13] M. L. Unland, *J. Catal.* **31** (1973) 459.

[14] M. F. Brown, R. D. Gonzalez, *J. Catal.* **44** (1976) 477.

[15] F. Solymosi, J. Kiss, J. Sárkány, *in "Proc., 7th International Vacuum Congress and 3rd International Conference on Solid Surfaces* (Vienna, 1977) 819.

[16] D. Lorimer, A. T. Bell, *J. Catal.* **59** (1979) 223.

[17] D. K. Paul, M. L. McKee, S. D. Worley, N. W. Hoffman, J. Gautney, *J. Phys. Chem.* **93** (1989) 4598.

[18] Y. Ukiso, S. Sata, G. Muramatsu, K. Yosida, *Catal. Lett.* **11** (1991) 177.

[19] Y. Ukiso, S. Sata, G. Muramatsu, K. Yosida, *Catal. Lett.* **16** (1992) 11.

[20] Y. Ukiso, S. Sata, A. Abe, K. Yosida, *Appl. Catal. B* **2** (1993) 147.

[21] D. L. Kondarides, T. Chafik and X. E. Verykios, *J. Catal.* **191** (2000) 147.

[22] D. L. Kondarides, T. Chafik and X. E. Verykios, *J. Cata1.* **193** (2000) 303.

[23] F. Solymosi, T. Bánsági, *J. Catal.* **202** (2001) 205.

[24] R. J. H. Voorhoeve, L. E. Trimble, *J. Catal.* **38** (1975) 80.

[25] R. J. H. Voorhoeve, C. K. N. Patel, L. E. Trimble, R. J. Kerl, *Science* **200** (1978) 761.

[26] G. Herzberg, C. Reid, *Discuss. Faraday Soc.* **9** (1950) 92.

[27] H. Celio, K. Mudalige, P. Mills, M. Trenary, *Surface Sci.* **394** (1997) 168.

[28] R. J. Gorte, L. D. Schmidt, B. A. Sexton, *J. Catal.* **67** (1981) 387.

[29] J. Kiss, F. Solymosi, *J. Catal.* **179** (1998) 277.

[30] K. L. Kostov, P. Jacob, H. Rauscher, D. Menzel, *J. Phys.Chem.* **95** (1991) 7785.

[31] K. L. Kostov, H. Rauscher, D. Menzel, *Surface Sci.* **287/288** (1993) 283.

[32] P. Jakob, *Chem. Phys. Lett.* **263** (1996) 607.

[33] J. H. Miners, A. M. Bradshaw, P. Gardner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1** (1999) 4909.

[34] J. Kiss, F. Solymosi, *Surface Sci.* **135** (1983) 243.

[35] E. Ozensoy, C. Hess, D. W. Goodman, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 8524.

[36] C. Hess, D. W. Goodman, E. Ozensoy, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 2759.

[37] H. F. J. Van't Blik, J. B. A. D. Van Zon, T. Huizinga, J. C. Vis, D. C. Koningsberger, R. Prins, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 3139.

[38] F. Solymosi, M. Pásztor, J. Phys. Chem. **89** (1983) 4783.

[39] F. Solymosi, M. Pásztor, *J. Phys. Chem.* **90** (1986) 5312.

[40] P. Basu, D. Panayotov, J. T. Yates, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 2074.

[41] D. A. Buchanan, M. E. Hernandez, F. Solymosi, J. M. White, *J. Catal.* **125** (1990) 456.

[42] A. Berkó, F. Solymosi, *J. Catal.* **183** (1999) 387.

[43] H. Arai, H. Tominaga, *J. Catal.* **43** (1976) 131.

[44] D. A. Belton, S. J. Schmieg, *J. Catal.* **144** (1993) 9.

[45] G. Veser, R. Imbihl, *Surf. Sci.* **269** (27) (1992) 465.

[46] J. Raskó, L. Völgyesi, M. Lancz, F. Solymosi, Proc. 8th Intern. Congr. Catal., Berlin, West, 1984. Vol. III., p. 671.

[47] D. K. Paul, S. D. Worley, N. W. Hoffmann, D. H. Ash, J. Gautney, *Surf. Sci.* **223** (1989) 509.

[48] R. Krishnamurthy, S. S. C. Chuang, M. W. Balakos, *J. Catal.* **157** (1995) 512.

[49] R. Krishnamurthy, S. S. C. Chuang, M. W. Balakos, *J. Phys. Chem. B* **99** (1995) 16727

[50] K. C. Taylor, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **35** (1993) 457.

[51] G. Vlaic, R. Di Monte, P. Fornasiero, E. Fonda, J. Kaspar, M. Graziani, *J. Catal.* **182** (1999) 378.

[52] R. Di Monte, P. Fornasiero, J. Kaspar, P. Rumori, G. Gubitosa, M. Graziani, *Appl. Catal. B: Environ.* **24** (2000) 157.

[53] J. Kaspar, P. Fornasiero, M. Graziani, *Catal. Today* **50** (1999) 285.

[54] M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M.J. Genet and B. Delmon, *J. Catal.* **144** (1993) 175.

[55] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi and S. Iijama, *J. Catal.* **115** (1989) 301.

[56] J. L. Margitfalvi, A. Fási, M. Hegedűs, F. Lónyi and N. Bogdanchikova, *Catal. Today* **72** (2002) 157.

[57] Jia, J. N. Kondo, K. Domen and K. Tamaru, *J. Phys. Chem. B.* **105** (2001) 3017.

[58] Guczi, D. Horváth, Z. Pászti, L. Tóth, Z.E. Horváth, A. Karacs, G. Pető, *J. Phys. Chem.* **104** (2000) 3183.

[59] Boccuzzi, A. Chiorino and M. Manzoli, *Surf. Sci.* **454-456** (2002) 942.

[60] Boccuzzi and A. Chiorino, *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 5414.

[61] Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, P. Lu, T. Akita, S. Ichikawa and M. Haruta, *J. Catal.* **202** (2001) 256.

[62] A. Debeila, N.J. Coville, M.S. Scurrell and G.R. Hearne, *Catal. Today* **72** (2002) 79.

[63] Qiu, R. Ohnishi and M. Ichikawa, *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 2620.

[64] Slama, R. Ohnishi, T. Shido and M. Ichikawa, *J. Catal.* **162** (1996) 169.

4. CO_2 ÉS H_2 KÖLCSÖNHATÁSA HORDOZÓS Re KATALIZÁTOROKON

4. 1. Bevezetés

A hordozós rénium nagy gyakorlati jelentőségű katalizátor, számos technológiai folyamatban széles körben alkalmazott, így a petróleum reformálásában is[1]. A Re oxigén tárolási képessége miatt a háromutas katalizátorok egyik legfontosabb alkotórésze[2-3]. Az utóbbi időben végzett vizsgálatokban a Re igen aktívnak mutatkozott 873–1073 K hőmérsékleten metán konverziójában benzollá[4,5]. A CH_4 aromatizációjában legjobb katalitikus hatást kifejtő Mo_2C/ZSM-5 katalizátorhoz hasonló tulajdonságokat mutat a Re/ZSM-5[6-12], ellentétben a Pt-tartalmú katalizátorokkal, amelyek csak a metán teljes bomlását katalizálják[13-17]. Több tanulmány bizonyítja, hogy a Re-hordozós katalizátorok hatékonyan katalizálják az alacsonyabb C-atomszámú alkánok aromatizációját, így az etánét, propánét, n-butánét[18,19] is. A szintézisgáz termelésben kisebb figyelmet fordítottak rá, bár a metán száraz reformálásában, magas hőmérsékleten hatékony katalizátornak bizonyult.

Az alább ismertetett kísérletek célja a hidrogén, a szénhidrogének (CH_4, C_2H_6) és a szén-dioxid között hordozós Re katalizátoron lejátszódó kölcsönhatás vizsgálata, amelyből választ kaphatunk az alábbi fontosabb kérdésekre:

(1) elősegítik-e a hidrogén és a szénhidrogének a szén-dioxid disszociációját, (2) befolyásolja-e az összetétel a CO kötődését a Re-hoz, hatással van-e a létrejött CO-kötés a Re-krisztallitok bomlására, (3) milyen új felületi forma alakul ki a CO_2-ot is tartalmazó gázkeverék reakciójában.

4. 2. Kísérleti körülmények

A szárított porkatalizátort 30 mm×10 mm méretű, 60 mg/cm^2 vastagságú önhordó (self supporting) lemezekké préseltük. Az infra-cellába helyezett minta előkezelését a következőképpen végeztük: a) felfűtöttük 573 K-re és 30 percig ezen a hőmérsékleten tartottuk oxigénben (100 Torr O_2); b) 573 K-en tartva a minta hőmérsékletét, leszívattuk az oxigént; majd c) 673 K-re H_2-ben (100 Torr H_2) felfűtve 60 percig redukáltuk. Bizonyos esetekben 973–1073 K-re emeltük a redukció hőmérsékletét. Végezetül a redukció hőmérsékletén 30 percig szívattuk a mintát. A minta fűtése 573 K-ről a redukció hőmérsékletére H_2 jelenlétében történt.

Az adszorpciós vizsgálatokat Biorad (Digilab. Div. FTS 155) spektrofotométerben végeztük, 128 spektrumfelvétel átlagából, 2 cm^{-1} felbontóképességet alkalmazva. A különbségi spektrumokat jelen esetben is a skálabeosztás megváltoztatása nélkül (f=1,0000) hoztuk létre.

4. 2. 1. A kísérletben használt anyagok

A vizsgálatokban használt 5% réniumtartalmú katalizátorokat az $(NH_4)_2ReO_4 \cdot 4H_2O$ (Merck) vizes oldatával történő impregnálással állítottuk elő. A hordozókat: Al_2O_3 (Degussa); SiO_2 (CAB-O-SIL, MS Scintran BHD); TiO_2 (Degussa P25) és MgO (DAB) telítés és szuszpendálás után 383 K-en levegőn szárítottuk.

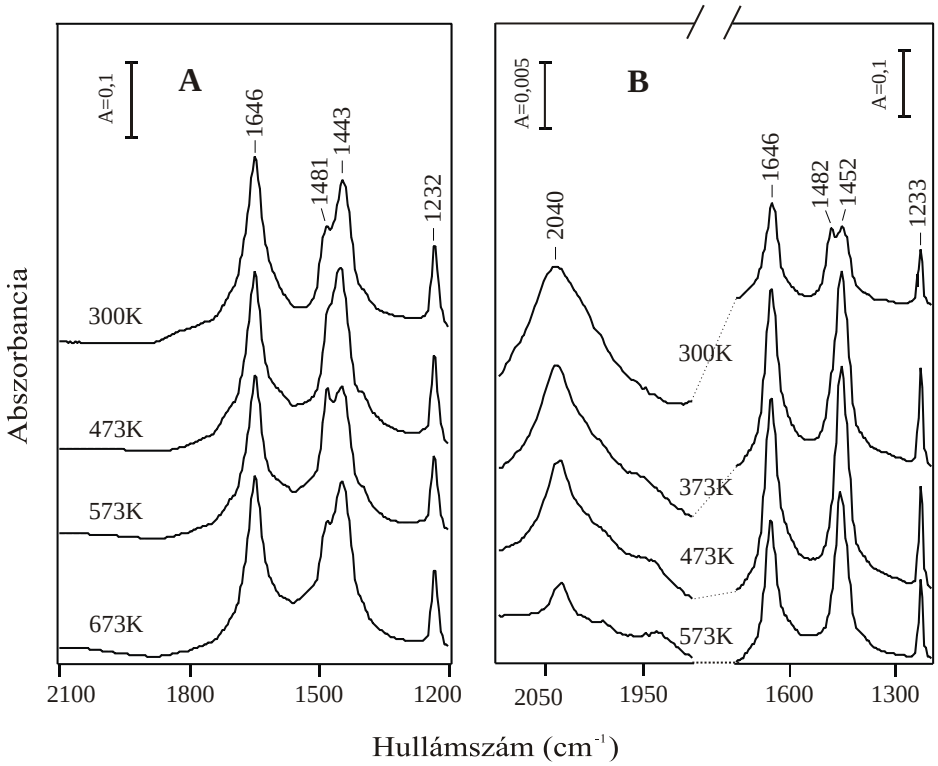
4. 3. A kísérleti eredmények ismertetése

4. 3. 1. CO_2 adszorpciója

Mivel a hidrogén elősegíti a CO_2 disszociációját (lásd következő fejezet), így a redukció során alkalmazott H_2 teljes mennyiségét el kellett távolítani a rendszerből, máskülönben a reaktortérben maradt H_2 hatására kialakuló CO megjelenése elkerülhetetlen.

673 K-en redukált Re/Al_2O_3 katalizátoron a CO_2 adszorpciója 2334, 1646, 1481, 1443 és 1232 cm^{-1}-nél adott elnyelési sávokat (*17. A ábra*), amelyek intenzitása csak enyhén csökkent a 300 K-es szívatással. 373–673 K-re emelve az adszorpciós hőmérsékletet új spektrális változást nem tapasztaltunk.

1073 K-en redukált Re/Al_2O_3 felületén hasonló kísérleti körülményekkel a már említett elnyelési sávok mellett egy új, gyenge intenzitású csúcs tűnt fel 2040 cm^{-1}-nél (*17. B ábra*).



17. ábra: 50 Torr CO_2 adszorpcióját követően 300 K–673 K adszorpciós hőmérsékleteken rögzített spektrumok 673 K-en (A) és 1073 K-en redukált Re/Al_2O_3 felületeken (B). Az adszorpció ideje minden egyes hőmérsékleten 15 perc.

Re/MgO-on 300 K-en ~2334, 1660-1670, 1450, 1543, 1310 és 1220 cm^{-1}-nél jelentek meg sávok.

Re/TiO_2-on 2334, 1667, 1582, 1438, 1378 és 1322 cm^{-1}-nél kaptunk sávokat CO_2 hatására, amelyek megjelenési helye független volt a hőmérséklettől.

Re/SiO_2 felületen csak egyetlen sáv tűnt elő 2334 cm^{-1}-nél.

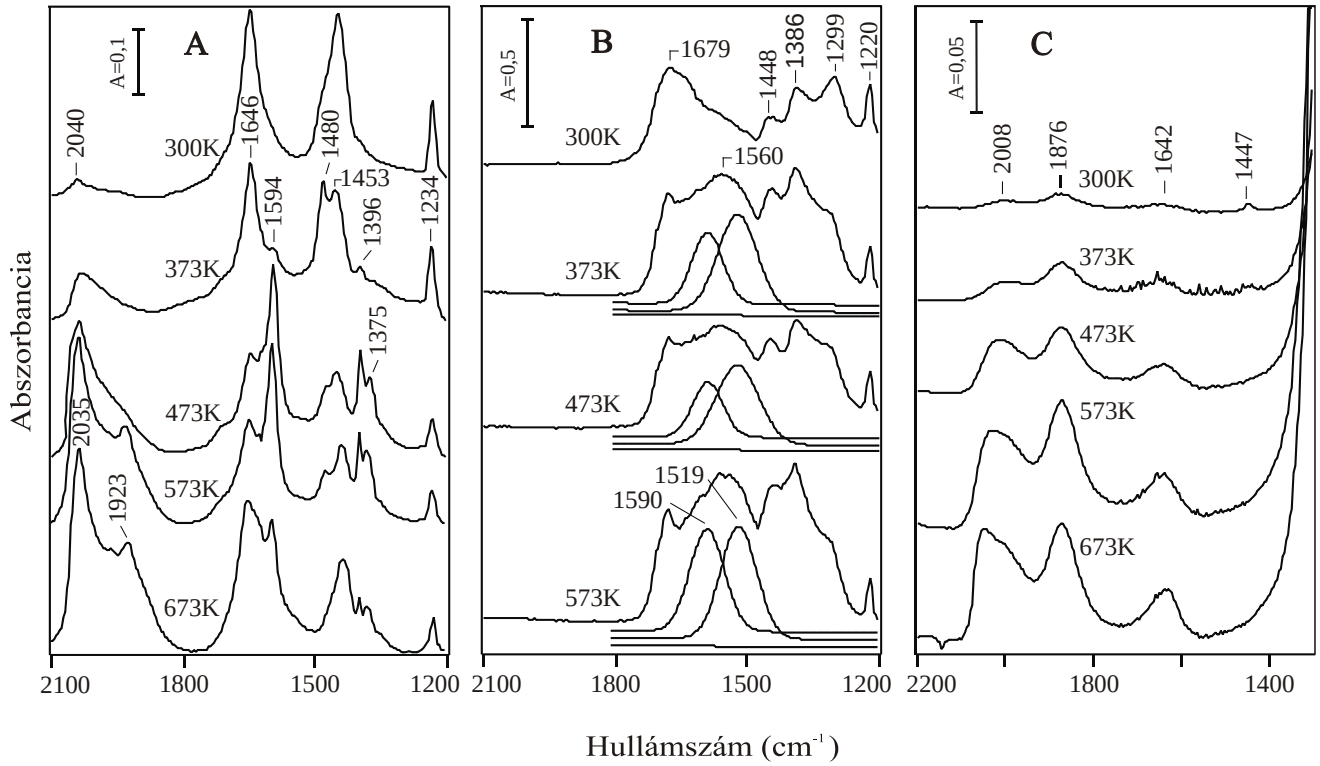
Szívatás hatására a 2334 cm^{-1}-es sáv a kísérletekben használt minden hordozott Re katalizátorokról eltűnt, a többi sáv megjelenésében változást nem tapasztaltunk.

4. 3. 2. H_2 + CO_2 adszorpció

A *18. A ábra* a CO_2-hoz hozzákevert H_2 hatását mutatja a 673 K–en redukált Re katalizátorokon. Re/Al_2O_3-on a felületi karbonátokhoz tartozó sávok (1646, 1480, 1453, 1234 cm^{-1}) mellett 2040, 1594, 1396 és 1375 cm^{-1}-es hullámszámoknál jelentek meg új elnyelési sávok. Ezek intenzitása az adszorpciós idővel és a hőmérséklet emelésével nőtt, majd 573 K-en újabb sáv jelent meg 1928 cm^{-1}-nél. Meg kell említeni, hogy a hőmérsékletnövelés hatására 2873 cm^{-1}-nél egy kis intenzitású sáv is jelentkezett. Az alacsonyabb hullámszámtartományban a 300 K-es szívatást követően a kapott sávok intenzitása kismértékben csökkent.

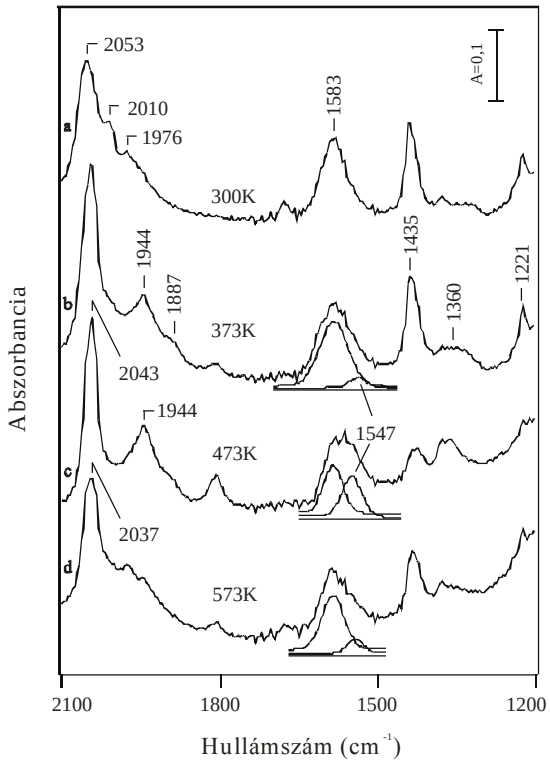
A H_2 + CO_2 együttes adszorpciója Rh/MgO katalizátorfelületen a spektrum CO-tartományában (1800–2100 cm^{-1}) nem okozott spektrális változást. Az alacsonyabb hullámszámoknál egy több komponensből álló széles adszorpciós sáv megjelenését észleltük az 1500 és 1650 cm^{-1} közötti tartományban. Felbontást követően két nagy intenzitású csúcsot különíthettünk el 1519 és 1590 cm^{-1}-nél (*18. B ábra*).

Re/SiO_2 felületen, 300 K-en a gázkeverék adszorpciójával gyenge intenzitású sávokat kaptunk 2008, 1876 cm^{-1}-nél. A hőmérséklet növelésével a sávok intenzitása nőtt és megjelenésükben kismértékű eltolódást tapasztaltunk (*18. C ábra*).



18. ábra: H_2 + CO_2 (1:1) gázelegy különböző hőmérsékleten, 15 percig tartó adszorpciója után szobahőmérsékleten felvett infravörös spektruma Re/Al_2O_3–on (A); Re/MgO–on (B); Re/SiO_2–on (C) (T_R = 673 K).

Hasonló vizsgálatokat végeztünk Re/TiO_2 felületen, amely lényegesen aktívabb katalizátornak bizonyult a CO_2 hidrogénezésében, mint a Re/Al_2O_3. Szobahőmérsékleten a H_2 + CO_2 felületi reakcióban 2053, 2010 és 1976 cm^{-1}-nél találtunk erős elnyelési sávokat. Az adszorpciós hőmérséklet emelése a 2053 cm^{-1}-es csúcs megjelenésében eltolódást okozott. A 2010 és 1976 cm^{-1}-es sávok eltűntek a spektrumról, és egy újabb megjelenését észleltük 1944 cm^{-1}-nél. Az alacsonyabb hullámszámtartományban, különösen 373–473 K hőmérsékleten az 1583 cm^{-1}-es sáv kiszélesedését észleltük. Felbontást követően egy nagyobb intenzitású 1585 cm^{-1}-es és egy gyenge intenzitású 1547–1550 cm^{-1} közötti sávot kaptunk. Ugyanezen a hőmérsékleten újabb kis intenzitású sávot észleltünk 1360 cm^{-1}-nél (*19. ábra*).



19. ábra: H_2 + CO_2 (1:1) adszorpciója során rögzített IR spektrumok 673 K-en redukált Re/TiO_2 felületen, különböző hőmérsékleteken.

Fontos megemlíteni, hogy az 1560–1595 és 1360–1395 cm^{-1}-es hullámszámok közötti sávok tiszta, Re nélküli oxid hordozókon H_2 + CO_2 gázkeverékben ugyanilyen körülmények között nem jelentek meg.

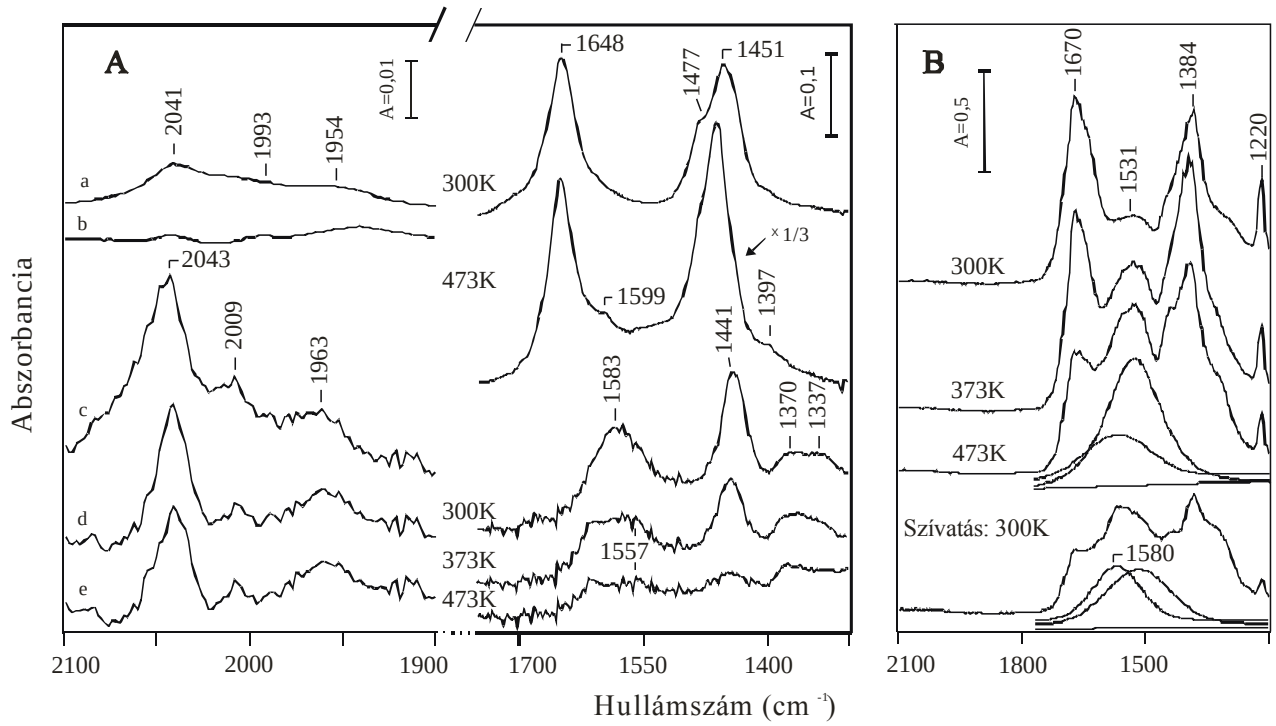
4. 3. 3. CH_4 + CO_2 adszorpció

A Re/Al_2O_3-on végrehajtott metán + szén-dioxid (1:1) szobahőmérsékletű reakciójában 2041 cm^{-1}-nél Re–on adszorbeálódott CO–ot azonosíthattunk. A *20. A ábrán* megfigyelhető, hogy az adszorpciós hőmérséklet emelésével a

300 K-en megjelent sávok intenzitásában gyengülés következik be. 473–573 K-en kis intenzitással új sávok jelentek meg 1599 és 1397 cm^{-1}-nél.

Re/TiO_2 mintán lényegesen intenzívebb elnyelési sávokat kaptunk. Egy nagyobb intenzitásút 2043 cm^{-1}-nél és két gyengébbet 2009 és 1963 cm^{-1}-nél. A kisebb hullámszámok tartományában egy széles elnyelési sávot találtunk 1583 cm^{-1}-nél, majd magasabb hőmérsékleten, ebből kiemelkedve egy újabb jelentkezett 1557 cm^{-1}-nél (*20. A ábra*).

673 K-en redukált felületű Re/MgO mintán adszorbeáltatott CH_4 + CO_2 gázkeverékben 373–473 K hőmérsékleten ~1580 cm^{-1}-nél formiáción vegyértékrezgéséhez rendelhető váll megjelenését tapasztaltuk (*20. B ábra*).



20. ábra: CH_4 + CO_2 (1:1) felületi kölcsönhatásban, 15 perces adszorpciós idő mellett, különböző hőmérsékleteken felvett infravörös spektrumok Re/Al_2O_3-on (A/a,b); Re/TiO_2-on (A/c-e) és Re/MgO-on (B) (T_R = 673 K).

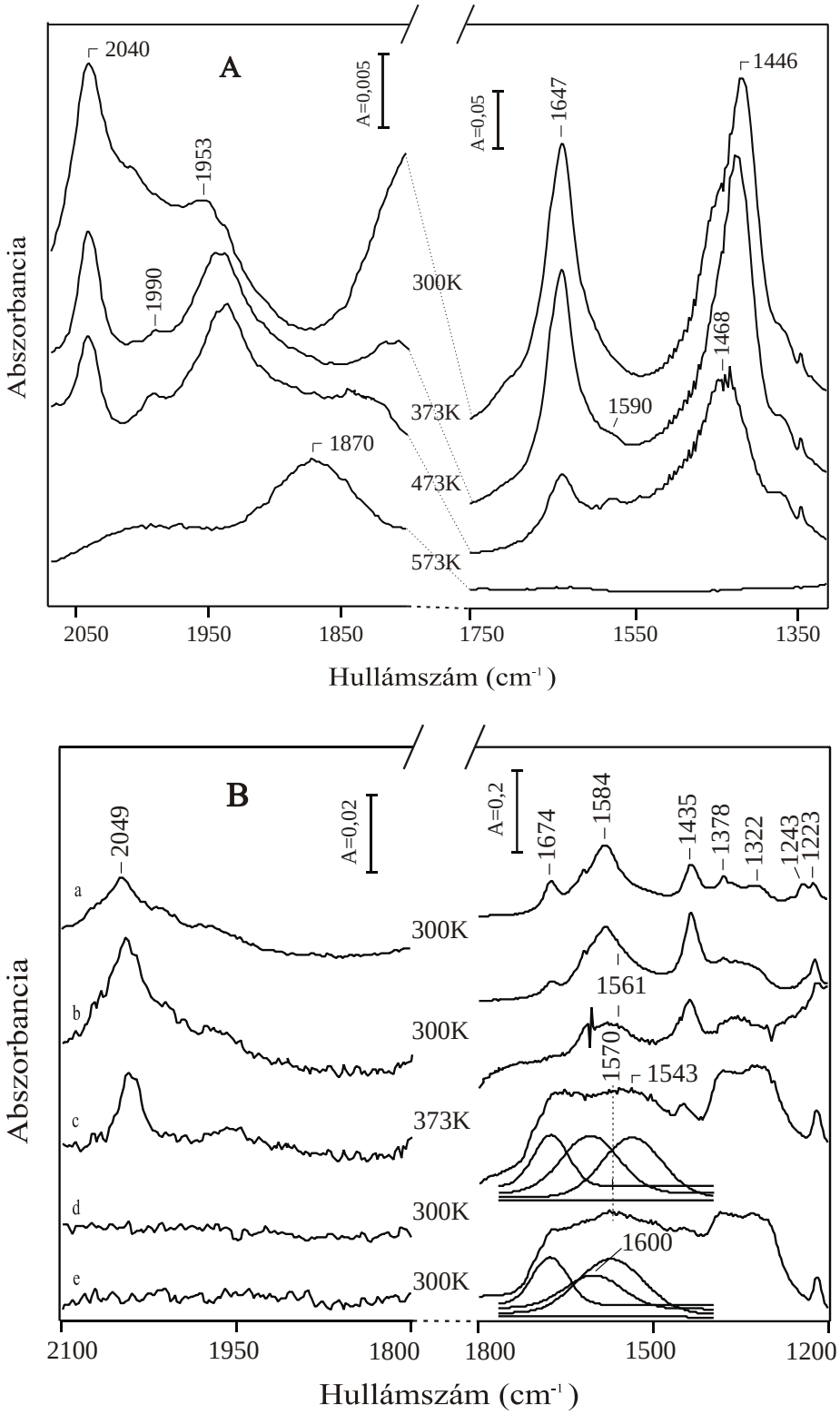
4. 3. 4. C_2H_6 + CO_2 adszorpció

A C_2H_6 + CO_2 gázkeverékben 300 K-en Re/Al_2O_3 mintán két abszorpciós sáv jelentkezett 2040 és 1953 cm^{-1}-nél; ezek közül a 2040 cm^{-1}-es sáv intenzitása a hőmérséklet emelésével csökkent. 373–473 K-en a kisebb hullámszámoknál 1590 cm^{-1}-nél egy gyenge abszorpciós sáv jelent meg (*21. A ábra*).

A *21. B ábra* mutatja, hogy hasonló körülmények között Re/TiO_2-on C_2H_6 + CO_2 jelenlétében 2049 cm^{-1}-nél nagyobb intenzitású sáv jelent meg, mint etán nélküli CO_2 adszorpciókor 300 K-en; 300–373 K-en 1561 cm^{-1}-nél egy váll mutatható ki.

Redukált felületű Re/MgO-on C_2H_6 + CO_2 gázreakcióban CO-ra utaló sáv nem jelentkezett, de ~1600 cm^{-1}-nél egyértelműen új spektrális változás figyelhető meg a különbségi spektrumokon. (*21. B ábra*).

C_2H_6 + CO_2 gázelegyet adszorbeáltatva Re/SiO_2-ra 373 K-en két új sáv mutatható ki, egy erősebb intenzitású 1871 cm^{-1}-nél és egy gyengébb 1987 cm^{-1}-nél.



21. ábra: C_2H_6 + CO_2 gázkeverék adszorpciójában rögzített IR spektrumok különböző hőmérsékleteken 15 perces adszorpciós idő mellett Re/Al_2O_3-on (A). CO_2 (B/a), C_2H_6 + CO_2 (B/b,c) adszorpció alatt rögzített IR spektrumok Re/TiO_2-on; valamint CO_2 (B/d) és C_2H_6 + CO_2 (B/e) adszorpciója Re/MgO-on (T_R = 673 K).

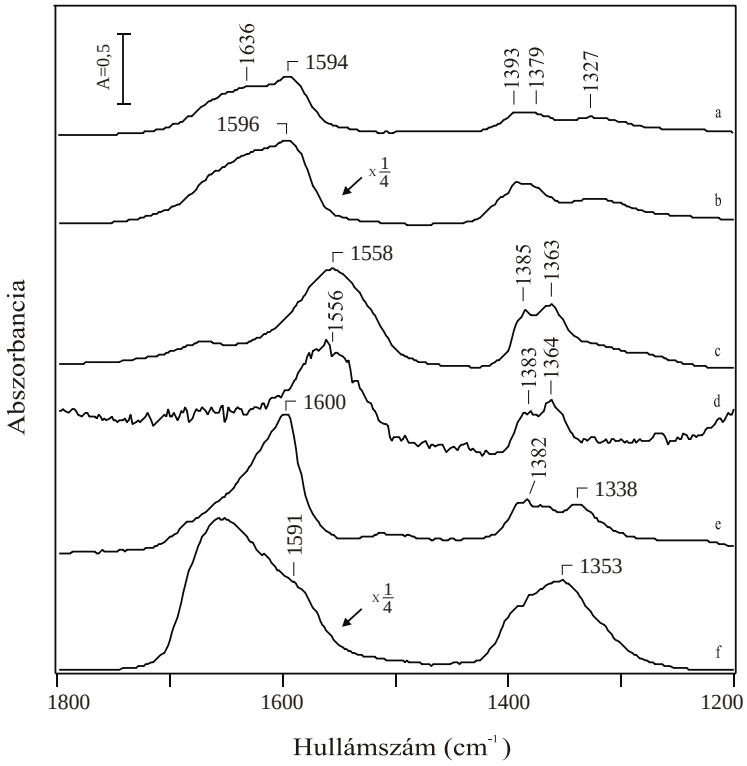
4. 3. 5. HCOOH adszorpciója közben rögzített spektrumok

Eredményeink alaposabb értelmezése végett a hangyasav adszorpcióját is megvizsgáltuk.

A HCOOH 300 K-es adszorpciója Re/Al_2O_3, Re/TiO_2 és Re/MgO katalizátorokon 1600–1558, 1393 és 1379 cm^{-1}-es hullámszámoknál adott elnyelési sávokat. A 300 K-en végrehajtott szívatás jelentéktelen változásokat okozott a spektrumokon. A fenti katalizátorokon adszorbeálódott réteg folyamatos szívatás melletti felfűtése (573 K felett) a már jelenlévő sávok intenzitásának csökkenéséhez vezetett, valamint új, gyenge abszorpciós sáv jelent meg 2020–2040 cm^{-1}-nél, ellentétben a Re/SiO_2 felületen kapott eredményekkel, ahol a hangyasav 300 K feletti adszorpciójával 1720 és 2040 cm^{-1}-nél találtunk elnyelési sávokat; a 1720 cm^{-1}-es sáv 300 K-es szívatással eltűnt a spektrumról.

Alacsonyabb hullámszámoknál a HCOOH adszorpciójakor hasonló spektrális változásokat kaptunk fém jelenlétében és fémet nem tartalmazó, tiszta hordozó esetén (*22. ábra*).

-



22. ábra: HCOOH 300 K-es adszorpcióját követő szívatás Re/Al_2O_3-on (a), Al_2O_3-on (b), Re/TiO_2-on (c), TiO_2-on (d), Re/MgO-on (e), MgO-on (f).

4. 4. A kísérleti eredmények értékelése

4. 4. 1. Az adszorbeált CO képződése

Az IR spektroszkópiai mérések eredményeinek értékelése előtt érdemes összefoglalni a Re–CO kölcsönhatás fő jellemzőit. A CO adszorpciójának infravörös vizsgálatával hordozott Re katalizátorokon számos tanulmány foglalkozik[21-25]. Ezeket összevetve lényeges eltéréseket tapasztalunk, amely két fő okra vezethető vissza. Az egyik, hogy a ReO_x teljes redukciója meglehetősen nehezen megy végbe és magas hőmérsékletet igényel[26-29]. A másik probléma, hogy a Re_x krisztallitok és a

CO közötti erős kölcsönhatásban a Re_x szétesik és Re-hoz köthető karbonil sávok jelennek meg[25]. Az új sávok Re-karbonil komplex vibrációs rezgésével azonosíthatók[30-33].

A szétesés nagymértékben függ a Re-krisztallitok méretétől, a CO adszorpciós hőmérsékletétől és idejétől[25]. Amennyiben a CO adszorpciója 1073 K hőmérsékleten redukált katalizátorfelületen 100 K-en következik be, amikor is a Re_x krisztallitok felbomlása még kizárható, két elnyelési sáv jelenik meg: a lineáris formához köthető 2020–2050 cm^{-1}-es (Re_x–CO); és a híd formához rendelhető 1860 cm^{-1}-es (Re_2–CO)[25]. A hőmérséklet emelése vagy a 300 K-es CO adszorpció új sávok megjelenéséhez vezet 2058, 2005 és 1960 cm^{-1}-nél, amely a Re_x klaszterek felbomlását és a $Re_2(CO)_{10}$ felületi kialakulására utal.

A hosszabb adszorpciós idő 300 K-en vagy magasabb hőmérséklet (373–473 K) új sávok megjelenését eredményezi 1920 és 2030 cm^{-1}-nél, amelyek a Re-trikarbonil, $Re(CO)_3$ jelenlétére utalnak[25].

4. 4. 2. A CO_2 disszociációjának szerepe

Az irodalomban meglehetős bizonytalanság van a CO_2-nak hordozott fémkatalizátorokon történő adszorpciója és disszociációja körül. A *17. ábra* egyértelműen mutatja, hogy a Re/Al_2O_3-on a CO_2 disszociációja igen kismértékű. A 673 K-en redukált felületre 300 K-en ráengedett CO_2 egy intenzív sáv megjelenését eredményezte 2234 cm^{-1}-nél, ami az adszorbeált CO_2-nak tulajdonítható, ezen kívül karbonáthoz rendelhető sávok jelentek meg 1646, 1481, 1443 és 1233 cm^{-1}-nél. A CO vegyértékrezgés tartományban még 573 K feletti hőmérsékleten sem történt spektrális változás. A gáz eltávolításával eltűnt

a 2334 cm^{-1}-es CO_2 sáv, de a szívatás a karbonátokra jellemző sávokban nem okozott változást. Magasabb, 1073 K hőmérsékleten redukált Re/Al_2O_3 felületen mutatható csak ki a CO_2 disszociációja, a 2040 cm^{-1}-es CO sáv megjelenésével. A keletkezett CO mennyisége azonban olyan kevés, hogy ez nem válthatja ki a Re_x krisztallitok szétszakadását és a Re-karbonil keletkezését.

Az adatok egyértelműen mutatják, hogy a hordozó változtatása nem befolyásolja a különböző karbonátok helyzetét.

4. 4. 3. A H_2 + CO_2 együttes adszorpciója és kölcsönhatása

A H_2 + CO_2 reakcióban Re/Al_2O_3 katalizátoron (T_R = 673 K) 300–473 K-en 2040, 1594, 1396 és 1375 cm^{-1}-es hullámszámoknál kaptunk spektrális változást. A hőmérséklet emelése ezen sávok intenzitásnak növekedéséhez vezetett, valamint a 2040 cm^{-1}-es sáv eltolódását segítette elő a 2035 cm^{-1}-re (*18. A ábra*).

Ezek szerint az adszorbeált hidrogén jelenléte elősegítette a CO_2 disszociációját, amit a 2022–2035 cm^{-1}-es Re_x–CO felületi formára jellemző sáv megjelenése bizonyít. Más Re-tartalmú katalizátorokat vizsgálva kissé eltérő eredményt kaptunk.

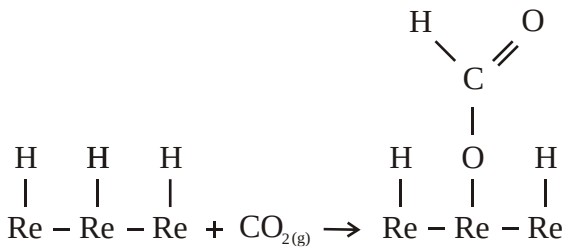
Re/TiO_2 felületen intenzív CO-ra utaló elnyelési sávokat mutattunk ki 2053, 2010 és 1976 cm^{-1}-nél, amelyek a Re_x krisztallitok szétbomlását és a Re-karbonil $Re_2(CO)_{10}$ kialakulását jelzik. Ezen felületi forma azonban 373 K-en és e feletti hőmérsékleteken Re $(CO)_3$-á alakul át, amit a 2037, 1944 cm^{-1}-es CO sávok kialakulása megerősít (*19. ábra*). A Re/TiO_2-on megjelenő nagy intenzitású sávok a Re és az n-típusú TiO_2 félvezető kötött létrejövő elektronos kölcsönhatásának tulajdonítható, aminek következményeként töltésvándorlás indul a TiO_2-ról a Re-ra[34].

Ez összhangban van korábbi megállapításokkal, miszerint a TiO_2-hordozott fémkatalizátorok jóval hatékonyabban vesznek részt a CO_2 aktiválásában és CO_2-ot tartalmazó gázkeverékek reakciójában, mint más hordozott katalizátorok[35,36], amire magyarázatot ad a részleges negatív töltésű $CO_2^{\delta-}$-ionok kialakulása[37].

673 K hőmérsékleten redukált Re/MgO mintán az adszorbeált CO-ra jellemző sávok mellett 1590 cm^{-1}-nél új spektrális változást tapasztaltunk (*18. B ábra*).

Re/SiO_2 katalizátoron 2008–2012 és 1876 cm^{-1}-nél jelentek meg kis intenzitású CO sávok, amelyek intenzitásnövekedése a hőmérséklet emelésével a *18. C ábrán* is jól megfigyelhető. 1594–1550 és 1360–1395 cm^{-1} körüli hullámszámoknál azonban nem kaptunk elnyelési sávokat, amely az aszimmetrikus és szimmetrikus rezgésű formiátcsoportok képződésére utalna [38-42].

A formiát felületi komplex képződése arra utal, hogy a disszociatív adszorpcióban képződött adszorbeált hidrogén reagál a gáztérből érkező CO_2-dal:



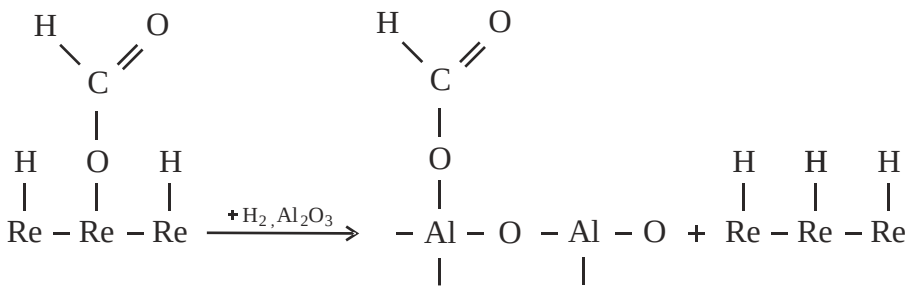
Az új felületi forma elhelyezkedésének megállapításakor figyelembe kell vennünk, hogy a) a Re mentes katalizátorokon H_2 + CO_2 gázkeverékben 300–573 K-en nem képződik formiát; b) a hangyasav adszorpciójakor mind Re/Al_2O_3-on, Re/MgO-on és Re/TiO_2-on, mind Re-ot nem tartalmazó oxidokon – hasonló hullámszámoknál – megjelenik a formiátra utaló elnyelési sáv (*2. táblázat*); c) SiO_2-on és Re/SiO_2-on sem a H_2 + CO_2, sem a HCOOH adszorpcióban nem alakul ki formiát.

Katalizátorok	$H_2 + CO_2$ adszorpció (cm^{-1})	HCOOH adszorpció (cm^{-1})	
Re/Al_2O_3	1594	1594	1596[a]
Re/TiO_2	1550	1558	1556[a]
Re/MgO	1590	1600	1591[a]
Re/SiO_2	-	-	-

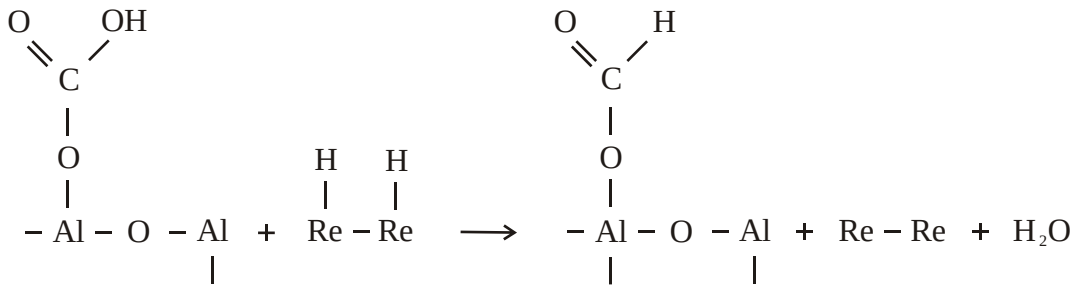
[a] Re mentes oxidokon

2. táblázat: Formiát csoportok aszimmetrikus rezgései $H_2 + CO_2$ és HCOOH reakcióban

Az eredményeket összegezve megállapíthatjuk, hogy a formiation a Re krisztallitokon alakul ki, majd átvándorol a hordozóra („spillover”) és ott stabilizálódik:



Elfogadható azonban az a feltételezés is, hogy a formiát-csoportok a hordozón keletkeznek és a Re-on aktiválódott hidrogén – amelyek a H_2-molekulák disszociációjából származnak – vándorol át a hordozóra és reagál az adszorbeált és aktivált szén-dioxiddal, amely valószínűleg karbonát vagy hidrogénkarbonát formájában kötődik a felülethez:



CO_2-dal telített karbonát tartalmú Re/Al_2O_3-ra 370–473 K-en hidrogént vezetve még nem alakul ki formiát. Az 573 K-en és e feletti hőmérséklet azonban már hozzájárul egy kis mennyiségű formiát keletkezéséhez.

Mivel Re/SiO_2 katalizátoron nem alakul ki formiátion[43-45], ez megerősíti azt a feltételezést, hogy az új felületi forma instabilis a Re felületén.

4. 4. 4. A szénhidrogének és a szén-dioxid együttes adszorpciója

Érdekes, hogy a CO_2 disszociációját már 300 K hőmérsékleten elősegíti a metán (*20. ábra*). A CO sávok intenzitása azonban meglehetősen kicsi, ami nem meglepő, hiszen a disszociációhoz nélkülözhetetlen az adszorbeált hidrogén. Mivel már 300 K-en mind a CH_4, mind a CO_2 gyengén kötődik a Re felületéhez, így a kettő közötti további reakció kizárható.

Etán + szén-dioxid hasonló körülmények között végbement adszorpciójakor 300 K-en 2040–2049 cm^{-1}-nél jelent meg lineáris CO-hoz köthető felületi forma. Magasabb hőmérsékleten a Re/SiO_2 kivételével minden Re-tartalmú oxid hordozón megjelent a formiátra jellemző elnyelési sáv.

Irodalomjegyzék

[1] F. G. Ciapetta, D. N. Wallace, *Catal. Rev.* **5** (1971) 67.

[2] K. C. Taylor, in: M. J. R. Anderson, M. Boudart (Eds.), *Catalysis Science and Technology*, **5**, Springer Verlag, Berlin, 1984, p. 119.

[3] F. K. Chong, J. A. Anderson, C. H. Rochester, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2** (2000) 5730.

[4] S. Liu, Q. Dong, R. Ohnishi, M. Ichikawa, *J. C. S. Chem. Commun.* (1997) 1445.

[5] S. Liu, L. Wang, Q. Dong, R. Ohnishi, M. Ichikawa, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **119** (1997) 241.

[6] D. W. Wang, J. H. Lunsford, M. P. Rosynek, *Top. Catal.* **3** (1996) 299.

[7] F. Solymosi, A. Szőke, *Catal. Lett.* **39** (1996) 157.

[8] F. Solymosi, J. Cserényi, A. Szőke, T. Bánsági, A. Oszkó, *J. Catal.* **165** (1997) 150.

[9] D. W. Wang, J.H. Lunsford, M. P. Rosynek, *J. Catal.* **169** (1997) 347.

[10] D. Ma, Y. Y. Shu, M. J. Cheng, X. D. Xu, X.H. Bao, *J. Catal.* **194** (2000) 105.

[11] L. Wang, L. Tao, M. Xie, G. Xu, *Catal. Lett.* **21** (1993) 35.

[12] F. Solymosi, A. Erdőhelyi, A. Szőke, *Catal. Lett.* **32** (1995) 43.

[13] R. A. van Santen, A. de Koster, T. Koerts, *Catal. Lett.* **7** (1990) 1.

[14] T. Koerts, M. J. A. G. Deelen, R.A. van Santen, *J. Catal.* **13** (8) (1992) 101.

[15] F. Solymosi, A. Erdőhelyi, J. Cserényi, *Catal. Lett.* **16** (1992) 399.

[16] A. Erdőhelyi, J. Cserényi, F. Solymosi, *J. Catal.* **141** (1993) 287.

[17] F. Solymosi, J. Cserényi, *Catal. Today* **21** (1994) 561.

[18] F. Solymosi, P. Tolmacsov, *Catal. Lett.* **93** (2003) 7.

[19] F. Solymosi, P. Tolmacsov, A. Széchenyi, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **147** (2004) 559.

[20] J. B. Claridge, M. L. H. Green, S.C. Tsang, *Catal. Today* **21** (1994) 455.

[21] C. R. Guerra, J. H. Schulman, *Surf. Sci.* **7** (1967) 229.

[22] J. B. Peri, *J. Catal.* **52** (1978) 144.

[23] C. Bolivar, H. Charcosset, R. Frety, M. Primet, L. Tournayen, *J. Catal.* **45** (1976) 163.

[24] M. Komiyama, T. Okamoto, Y. Ogino, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1984) 618.

[25] F. Solymosi, T. Bánsági, *J. Phys. Chem.* **96** (1992) 1349.

[26] A. N. Webb, *J. Catal.* **39** (1975) 485.

[27] Li Wang, W. K. Hall, *J. Catal.* **82** (1983) 177.

[28] H. C. Yao, M. Shelef, *J. Catal.* **44** (1976) 392.

[29] J. Okal, L. Kepinski, L. Krajczyk, W. Tylus, *J. Catal.* **219** (2003) 362.

[30] L. D. Morse, M. S. Wrighton, Aust. *J. Chem.* **25** (1972) 9.

[31] W. P. McKenna, B. E. Higgins, E. M. Eyring, *J. Mol. Catal.* **31** (1985) 199.

[32] Z. Zsoldos, A. Beck, L. Guczi, Structure and Reactivity of Surface. In Studies on *Surface Science and Catalysis*, vol. **48**, Elsevier, Amsterdam, 1989, p. 955.

[33] L. Guczi, A. Beck, Z. Zsoldos, S. Dobos, *J. Mol. Catal.* **56** (1989) 50.

[34] F. Solymosi, *Catal. Rev.* **1** (1968) 233.

[35] F. Solymosi, A. Erdőhelyi, T. Bánsági, *J. Catal.* **68** (1981) 371.

[36] F. Solymosi, I. Tombácz, J. Koszta, *J. Catal.* **95** (1985) 578.

[37] F. Solymosi, *J. Mol. Catal.* **65** (1991) 337.

[38] K. Hirota, K. Kuwata, T. Otaki, S. Arai, Proceedings of the Second International Congress Catalysis, Edition Technip, Paris, 1961, p. 809.

[39] W. M. H. Sachtler, J. Fahrenfort, Proceedings of the Second International Congress Catalysis, Editions Technip, Paris, 1961, p. 831.

[40] R. P. Eischens, W. A. Pliskin, Proceedings of the Second International Congress Catalysis, Editions Technip, Paris, 1961, p. 789.

[41] Y. Amenomiya, *J. Catal.* **57** (1979) 64.

[42] F. Solymosi, A. Erdőhelyi, T. Bánsági, *J. Chem. Soc. Trans.* **77** (1981) 2645.

[43] B. Imelik, J. Francosi-Rossetti, P. Sigli, *J. Chem. Phys.* **56** (1959) 1048.

[44] K. Hirota, K. Fueki, K. Shindo, Y. Nakai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **32** (1959) 1261.

[45] F. Solymosi, A. Erdőhelyi, *J. Catal.* **91** (1985) 327.

5. BUTIL – CSOPORT ADSZORPCIÓJA ÉS REAKCIÓJA Mo_2C KATALIZÁTOROKON

5. 1. Bevezetés

Az utóbbi évtizedekben egyre több közlemény foglalkozik a metán értékes vegyületekké történő alakítására alkalmas katalitikus eljárások kidolgozásával[1-3]. Jelentős előrelépést jelentett a Mo_2C/ZSM-5 katalizátor megjelenése, amely 80%-os szelektivitással, 10-15%-os konverzió mellett képes a metánt benzollá alakítani[4-11], és hatékonyan katalizálja az etán és propán aromatizációját[12-14]. Már tiszta ZSM-5 hordozón végbemegy az n-bután dehidrogénezése és krakkolása kis mennyiségű benzol keletkezése mellett, sőt Mo_2C hozzáadásával tovább növelhető a hozam és az aromatizáció szelektivitása[15-18]. A Mo_2C új utat jelenthet a bután aktiválásában, mivel az adszorbeált bután molekulákból felületi butil csoportok alakulhatnak ki, amelyek az aromatizáció (bezolképződés) kulcsszerepet játszó felületi formái.

Azzal a céllal, hogy megállapítsák a Mo_2C fontosságát az alkánok és szénhidrogén fragmentek (pl. CH_3, CH_2, C_2H_5, C_3H_5, stb.) aktiválásában és reakciójában Mo_2C/Mo (100) felületen vizsgálták a jódvegyületek adszorpcióját és disszociációját[19-23]. Korábbi kutatások igazolják, hogy 100–300 K-en a fémegykristály felületeken az alkil-jodidok disszociálnak a kiindulási molekulától függő alkil-csoportokat eredményezve[24-27]. Míg ez a megközelítés értékes információkat szolgáltat a Mo_2C/Mo (100) felületen kialakuló kötésekről és a C_xH_y fragmentek reakcóútjáról UHV körülmények között, addig alapos odafigyelést igényel, ha atmoszféra nyomáson, a fentiektől eltérő kísérleti körülmények mellett, hordozós katalizátorokon próbáljuk követni a katalitikus reakciót. A butil-jodid

disszociációjából származó butil-csoportok adszorpcióját és reakcióját vizsgáltuk hordozós Mo_2C katalizátorfelületeken, hasonló feltételek mellett, mint amilyeneket korábban UHV körülmények között alkalmaztak.

5. 2. Kísérleti körülmények

Méréseinkben 80 és 280 SiO_2/Al_2O_3 arányú ZSM-5 mintákat használtunk. A HZSM-5 zeolit előállításához NH_4-ZSM-5-ből indultunk ki, amelyet kalcinálás során 863 K-en 5 órán át levegőn hevítettünk. A kísérleteinkben Areosil gyártmányú szilika hordozót is használtunk. A butil-jodidot (Fluka) szívatás melletti többszöri kifagyasztással, szívatással és olvasztással tisztítottuk.

A hordozós Mo_2C katalizátorokat MoO_3/ZSM-5-ből és MoO_3/SiO_2-ból állítottuk elő, ezért először ammónium-heptamolibdát bázikus oldatával impregnáltuk a hordozókat. A szuszpenziót 373 K-en szárítottuk, majd 863 K-en 5 órán át karbidizáltuk. A karbidizálásnál Green és munkatársai[28] módszerét követtük, amelynek lényege a következő volt: a mintát 10% (v/v) C_2H_6/H_2 áramban fűtöttük fel szobahőmérsékletről 900 K-re 0,8 K/perc fűtési sebességgel, majd a katalizátort argonban szobahőmérsékletre hűtöttük. A karbidok passziválása 300 K-es 1 % O_2/Ar áramban történt. Mivel a Mo_2C mindig tartalmaz felületi szenet, ezért a mintát 873 K-en 60 percig H_2-ben redukáltuk, hogy a széntartalmú formákat eltávolítsuk.

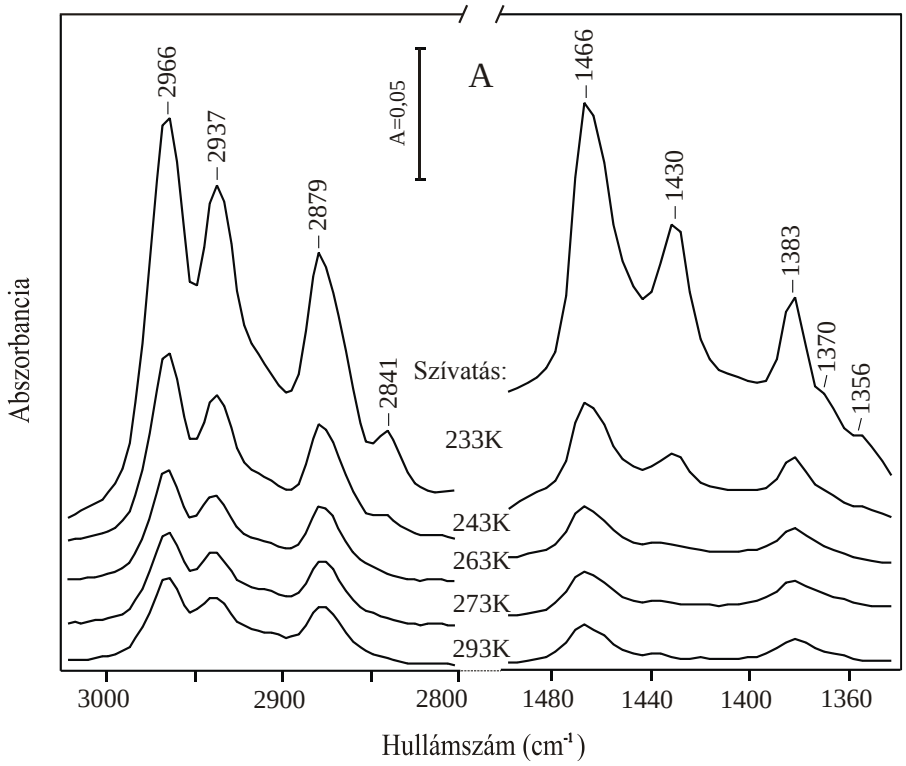
Az előállítási lépéseket XPS módszerrel követve 227,8–228,2 eV-os Mo($3d_{5/2}$) és 230,7–231,1 eV kötési energiájú Mo($3d_{3/2}$) állapot jelent meg, illetve egy 283,8 eV energiájú C(1s) csúcs. A kapott értékek megegyeztek azzal, amit a Mo_2C-nak tulajdonítottak[8,11,29].

Az infravörös spektrumokat FTIR (Bio-Rad 155) spektrométerrel ± 4 cm^{-1}-es felbontóképességgel 16 spektrumfelvétel átlagából rögzítettük. Jelen esetben is a különbségi spektrumokat értékeltük. A butil-jodidot zárt rendszerbe engedtük be. A szilárd katalizátorból 0,2 g mennyiséget használtunk fel önhordó lemezke készítéséhez. A keletkezett gáztermékeket tömegspektrométerrel vizsgáltuk.

5. 3. A kísérleti eredmények ismertetése

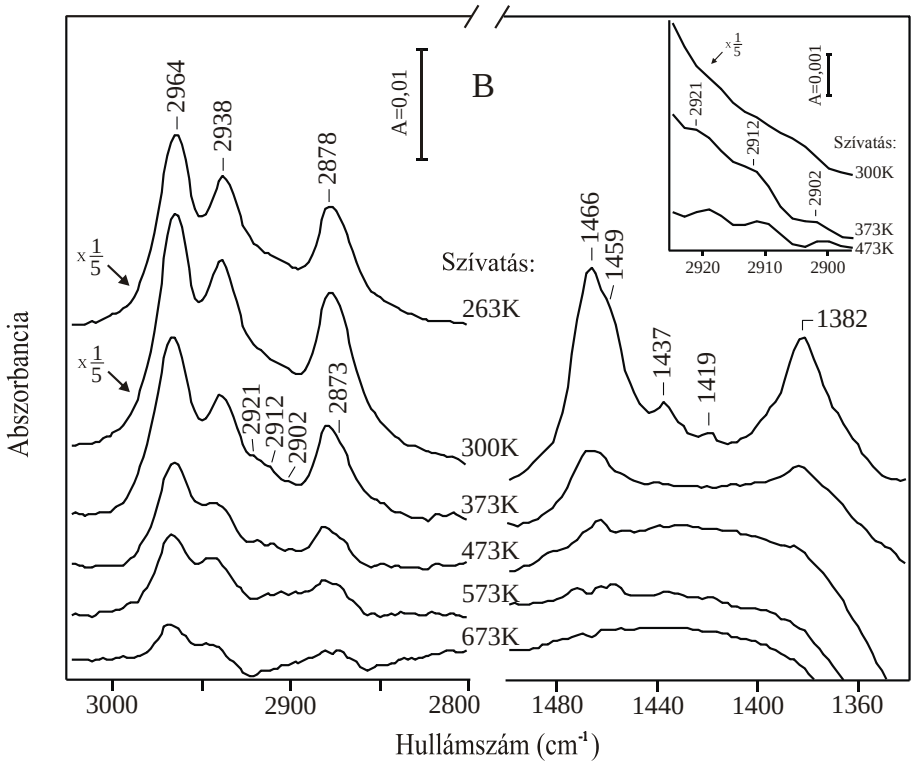
5. 3. 1. Az IR mérések eredményei

A butil-jodid adszorpcióját először a FTIR mérésekkel vizsgáltuk. A *23. A ábrán* 1,4% Mo_2C/SiO_2 mintán 1 Torr C_4H_9I 200–230 K-es adszorpcióját és az azt követő szívatás során megjelent elnyelési sávokat láthatjuk 2966, 2937, 2879, 2841, 1466, 1430, 1383, 1370 és 1356 cm^{-1}-nél. Magasabb hőmérsékletre fűtve a sávok intenzitáscsökkenésén kívül egyéb spektrális változást nem tapasztaltunk.



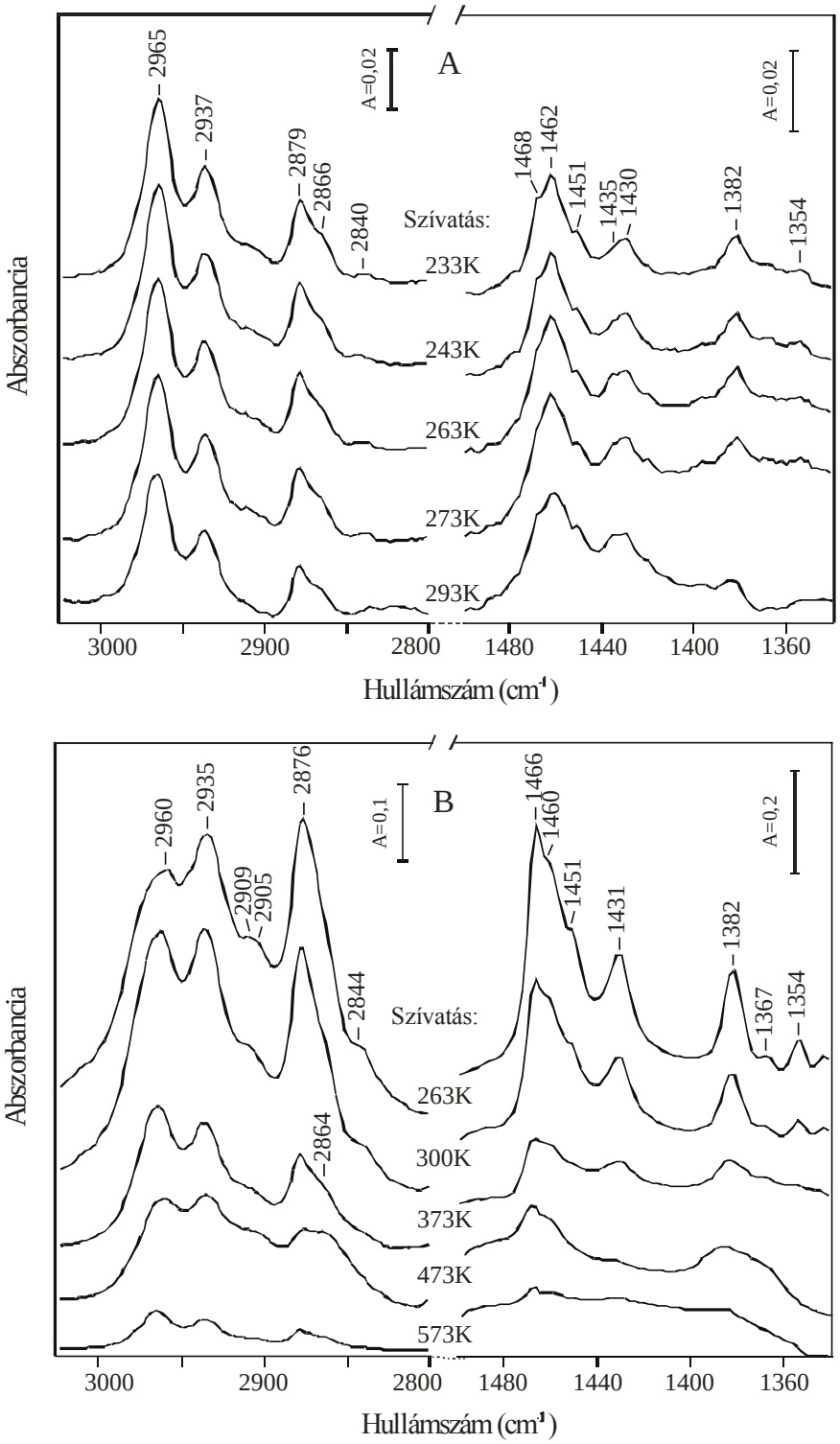
23.ábra: 1 Torr butil-jodid adszorpciója 1,4% Mo_2C/SiO_2 felületen 200 K-en, majd szívatás utáni felfűtés különböző hőmérsékleteken (A).

A következőkben a Mo_2C/SiO_2 mintát 1 Torr C_4H_9I-ban különböző hőmérsékleten 10 percig tartottuk, majd 10 perces szívatást követően 300 K-en rögzítettük a spektrumokat 300–373 K-en új sávok megjelenését észleltük 2921, 2912, 2902, 2873, 1459 és 1419 cm^{-1}-nél (*23. B ábra*). A hőmérséklet emelésével, 473 K-en a CH nyújtási és deformációs tartományban megjelent sávok intenzitás a nőtt, de a hőmérséklet további emelésével csökkenni kezdett. Tiszta SiO_2 hordozón hasonló körülmények között észlelt adszorbeált C_4H_9I sávok már a 373 K-es szívatással eltűntek a spektrumról.



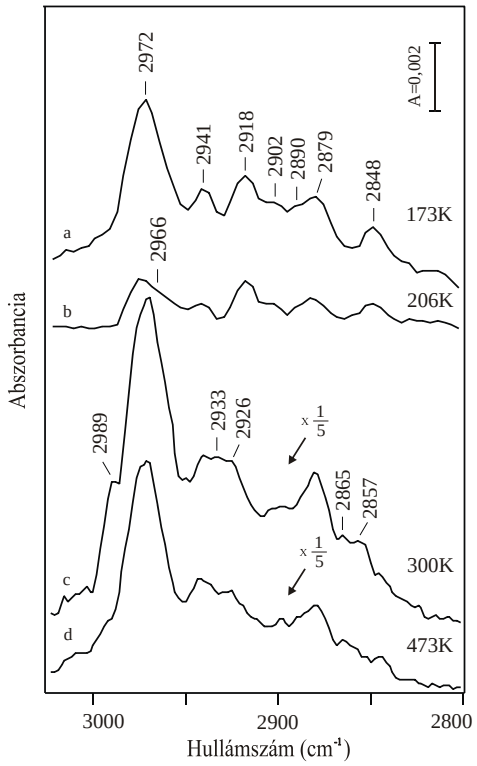
23.ábra: 1 Torr butil-jodid adszorpciójának infravörös spektruma 1,4% Mo_2C/SiO_2 felületen különböző hőmérsékleteken. A mintát az adszorpció hőmérsékletén leszívattuk, majd 300 K-en rögzítettük a spektrumokat(B).

1 Torr butil-jodid adszorpciója Mo_2C/ZSM-5 (80) katalizátoron 200–230 K-en hasonló eredményeket adott a Mo_2C/SiO_2 mintán tapasztaltakkal (*24. A ábra*). A hőmérséklet további emelése az intenzitások csökkenéséhez vezetett (*24. B ábra*).



24. ábra: 1 Torr butil-jodid adszorpciója 1,4% Mo_2C/ZSM-5 (80) felületen 200 K-en, majd szívatás utáni felfűtés különböző hőmérsékleteken (A). 1 Torr butil-jodid adszorpciójának infravörös spektruma 1,4% Mo_2C/ZSM-5 (80) felületen különböző hőmérsékleteken. A mintát az adszorpció hőmérsékletén leszívattuk, majd 300 K-en rögzítettük a spektrumokat (B).

A következő mérésekben az 1-butén és a Mo_2C/SiO_2 kölcsönhatását vizsgáltuk T ≥ 173 K hőmérsékleten: 1 Torr 1-butén 173–206 K-en végzett adszorpciója után 2972, 2966, 2941, 2918, 2902, 2879, 2848, 1465, 1443, 1417 és 1380 cm^{-1}-nél kaptunk elnyelési sávokat. A szívatás hőmérsékletének emelésével a megjelent sávok intenzitása csökkent (*25. ábra*). 200–250 K közötti hőmérsékleteken új sávok megjelenését nem tapasztaltuk, de 300–373 K-en 2933, 2926, 2865, 2857 cm^{-1}-es hullámszámoknál új sávok jelentkeztek (*25. ábra*).

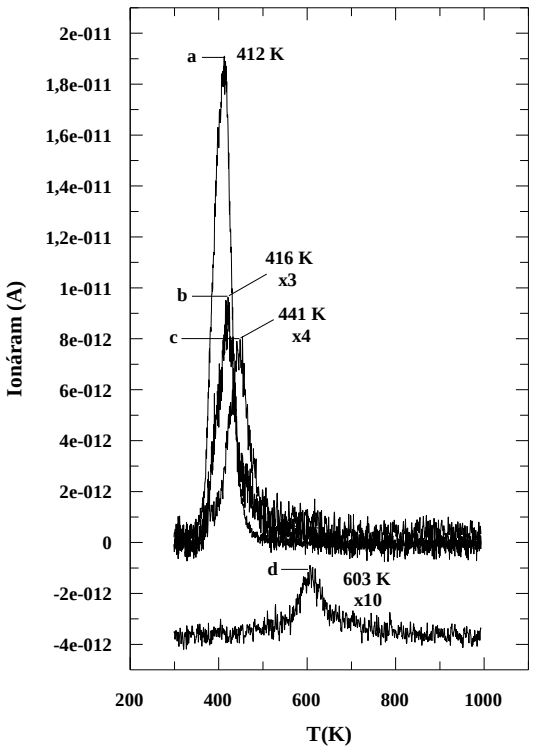


25. ábra: 1 Torr 1-butén adszorpciójának infravörös spektruma 1,4% Mo_2C/SiO_2 felületen különböző hőmérsékleteken. 173 K-es (a) és 206 K-es (b) szívatás után felvett spektrumok.

5. 3. 2. Termikus deszorpciós vizsgálatok

Az IR spektrumok rögzítésével párhuzamosan ebben a kísérletsorozatban hőmérséklet-programozott deszorpciós spektroszkópia (TPD) segítségével a C_4H_9I adszorpciójában keletkezett termékek deszorpcióját követtük különböző katalizátorfelületeken.

A Mo_2C/ZSM-5 mintára 300 K-en 10 Torr C_4H_9I-ot engedtünk be, majd, a reaktortérfogatot 10 percig szívattuk és a katalizátort 35 K/perces lineáris fűtéssebesség mellett 1000 K-ig fűtöttük. A *26. ábra* bemutatja a butil-jodid deszorpcióját (57-es tömegszám), amely ~360 K-en kezdődött, és maximumát 412 K-en találtuk. Butén (43-as tömegszám, T_p = 416 K), bután (58-as tömegszám, T_p = 441 K) termékek mellett xilol (106-es tömegszámú, T_p = 603 K) megjelenését is észleltük. Számításba véve a tömegspektrometriás eredményeket, megállapíthatjuk, hogy a butén, bután, xilol intenzitása nagyobbnak bizonyult a butil-jodid fragmentációjából számított eredményeknél, tehát ezek a butil-jodid adszorpciója során keletkezett termékek.



26. ábra: Termikus deszorpciós spektrumok 10 Torr butil-jodid 300 K-en végzett adszorpciója után 1,4% Mo_2C/ZSM-5(80) felületen. Butil-jodid (a), butén (b), bután (c), xilol (d).

A tiszta ZSM-5 (80) és a butil-jodid kölcsönhatásából kapott TPD spektrumokon jóval kevesebb deszorbeált bután és butén mutatható ki.

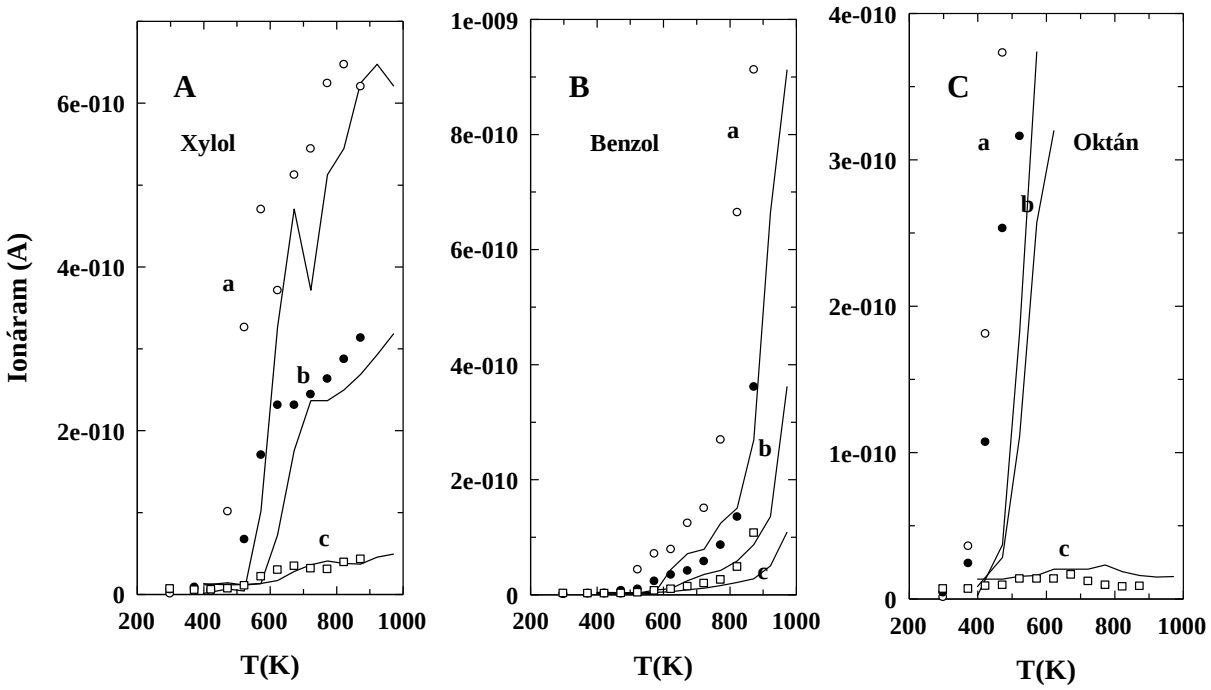
5. 3. 3. A C_4H_9I bomlása

10 Torr butil-jodid 300 K-es adszorpcióját követő, C_4H_9I-ban történő fokozatos felfűtés mellett ZSM-5 (80)-on 373 K hőmérsékleten kezdett csökkenni a C_4H_9I nyomása és ezzel együtt hidrogén, butén és a 44-es tömegszámú propán megjelenését észleltük. 473 K-en xilén, 573 K-en benzol képződött, ami a butén mennyiségi csökkenésével járt együtt.

373 K felett oktán (71-es tömegszám), metán és etán deszorpciós termékeket mutattunk ki, valamint a hőmérséklet emelése egyértelműen elősegítette a xilol és a benzol képződését.

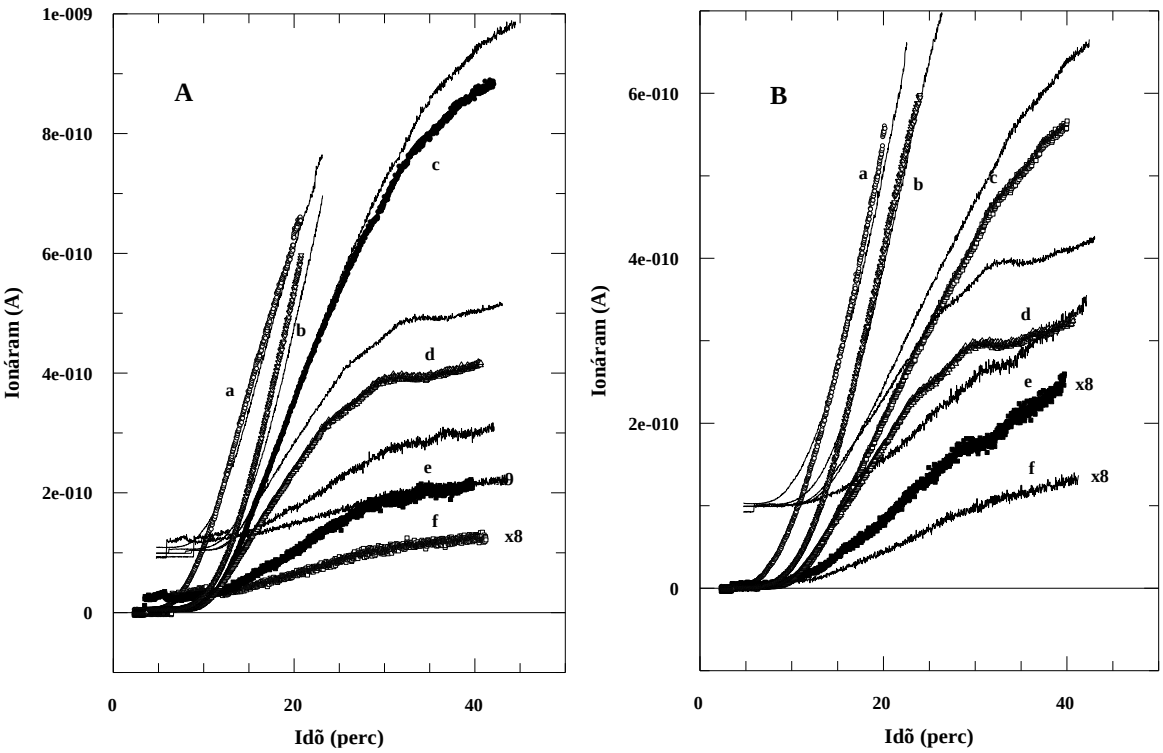
A 2% Mo_2C tartalmú ZSM-5 (80) tartalmú katalizátor jelentős hatást gyakorolt a butil-jodid reakciójára, különösen a H_2 keletkezését segítette elő. A Mo_2C jelenléte előnyösen hatott az oktán, oktén, oktadién képződésére, valamint alacsonyabb hőmérsékleten és nagyobb mennyiségben képződött xilol és benzol.

Érdekes eredményeket kaptunk a Mo_2C/SiO_2 és a butil-jodid kölcsönhatásából. Korábbi tanulmányok a SiO_2-ot, ellentétben a ZSM-5 hordozóval, inaktívnak minősítették, különösen az n-bután aromatizációjában[18]. A tiszta SiO_2 csak igen kis mértékben segítette elő a C_4H_9I bomlását, viszont a Mo_2C/SiO_2 katalizátoron 423 K felett butén és bután képződés mellett xilol, benzol, oktán is keletkezett, természetesen sokkal kisebb mennyiségben, mint a ZSM-5 zeolit felületén. A termikus deszorpció során a különböző katalizátorfelületeken keletkezett termékeket a *27. ábrán* foglaltuk össze.



27. ábra: Xilol (A), benzol (B), oktán (C) képződése 10 Torr butil-jodid reakcióban 1,4% Mo_2C/ZSM-5(80) (a), ZSM-5(80) (b) és 1,4% Mo_2C/SiO_2 (c) felületeken folyamatos hőmérsékletemelés mellett.

Néhány mérést végeztünk 773 K-en, izoterm körülmények között. Ezen a hőmérsékleten a butil-jodid bomlása rendkívül gyorsan végbemegy, de az aromatizáció katalizátor nélkül nem következik be. Ebben a méréssorozatban is látszik a Mo_2C jelenlétének promotáló hatása. A ZSM-5 (80) és ZSM-5 (280) minták katalitikus hatásfokát összehasonlítva megállapítható, hogy a ZSM-5 (80)-as minden esetben hatékonyabb. A *28. ábrán* az is egyértelműen megfigyelhető, hogy a Mo_2C/SiO_2 katalizátoron az aromatizáció és a C_8 vegyületek keletkezése nagyságrendekkel kisebb mennyiségben megy végbe, mint a ZSM-5 hordozót tartalmazó katalizátoroknál.



28. ábra: Xilol (A), benzol (B) képződés 1,4% Mo_2C/ZSM-5(80) (a), ZSM-5(80) (b), 1,4% Mo_2C/ZSM-5 (280) (c), ZSM-5(280) (d), 15% Mo_2C/SiO_2 (e), 1,4% Mo_2C/SiO_2 (f) katalizátorokon 10 Torr butil-jodid reakcióban 773 K-en.

5. 4. A kísérleti eredmények értékelése

5. 4. 1. Az IR vizsgálatok

A *3. táblázatban* összegyűjtöttük a butil-jodid Mo_2C tartalmú katalizátorokon 200–230 K-es adszorpcióját követően megjelent adszorbeált C_4H_9I vibrációs rezgéseihez rendelhető IR sávokat.

Folyamatos szívatás mellett 275–293 K-re fűtve az adszorbeált felületet, a sávok elhelyezkedésében nem történt változás. Mindezek a megállapítások arra

utalnak, hogy sem disszociáció, sem reakció nem következett be a felületen. Ez a megállapítás azonban ellentétben áll a Mo_2C/Mo (100) kristályon kapott XPS mérés adataival, ahol a C_4H_9I disszociációja 200–300 K-en bekövetkezik, amit azonban a nagy felbontóképességű elektron-energiaveszteségi spektroszkópia (HREELS) eredményei nem támasztanak alá[33]. A HREELS hiányossága a spektrométer alacsony felbontóképességének tulajdonítható, amely nem alkalmas a különbségek kimutatására. Mivel az adszorbeált C_4H_9I és C_4H_9 vibrációs sávjai hasonló hullámszámoknál jelennek meg, a 220–300 K-en hőkezelt felületen FTIR-val nem tudunk különbséget tenni közöttük. Az alacsonyabb C atomszámú alkil-jodidok esetében ez a megkülönböztetés már könnyen megtehető[19-23]. Magasabb, 275–300 K hőmérsékleten 20–30 perces butil-jodid adszorpciókor Mo_2C katalizátorok felületén már kimutatható spektrális változás. Az új, 2902 és 2912 cm^{-1}-nél megjelent sávok adszorbeált butilidinre utalnak, amelyeket 1-butén és Mo_2C katalizátorok kölcsönhatásakor mutattunk ki.

3.táblázat: Különböző C_4-vegyületek abszorpciós sávjai és vibrációs rezgése

Azonosítás	Ar-mátrix/ C_4H_9I IR, 20 K[30]	SiO_2/C_4H_9I IR, 200 K	$Mo_2C/SiO_2/C_4H_9I$ IR, 200-233 K	Pt/SiO_2/1-butén IR, 300 K[31]	(4×4)-C/Mo(110)/izobutén HREELS 150 K[32]	Pt(111) t-butilidin RAIRS 270 K[31]	(4×4)-C/Mo(110)/butilidin HREELS 300 K[32]
$\nu_{as}(CH_3)$ és $\nu_{as}(CH_2)$	2972(ne)	2964	2965	2960	2943		
$\nu_s(CH_2)$	2943(ne)	2937	2937, 2911	2932, 2920			
$\nu_s(CH_2)$	2884(e)	2879	2879	2890			
$\nu_s(CH_2)$	2872(e)	2868	2871	2875	2874	2934	2936
$\nu_s(CH_3)$	2847(e)	2840	2841			2874	2875
$\delta_{as}(CH_3)$	1469(e)	1466	1466	1480			
$\delta_{as}(CH_3)$		1461	1461				
$\delta(CH_2)$	1445(gy)			1450			1441
$\delta(CH_2)$	1435(gy)	1430	1430		1434		
$\delta(CH_2)$	1430(e)			1408			
$\delta_s(CH_3)$		1382	1383, 1369, 1355	1380, 1352	1353	1377	1366
$\tau(CH_2)$	1288(e)					1331	
$\tau(CH_2)$	1260(k)						1238
$\gamma(CH_2)$	1250(ne)		1200	1330		1110	1035
$\nu(CC)$	1014(gy)		1033		1035		
$\nu(CC)$	992(gy)						852
$\nu(CC)$	966(gy)				960		

5. 4. 2. A butil-jodid reakciói

Az ultranagy-vákuum (UHV) technika segítségével Mo(100) egykristályokon létrehozott Mo_2C rétegen gyengén kötődő butil-jodidot ($T_a \approx 100$ K) mutattak ki két, jól elkülöníthető deszorpciós csúccsal (T_p = 160 és 280 K)[33]. Az erősen adszorbeált formák disszociációja 140–300 K-en következik be és a butil-csoportok dehidrogénezésen és hidrogénezésen mentek keresztül butént (T_a = 246 és 322 K) és butánt (T_p = 246–290 K) eredményezve. A deszorbeálódó gázban nagyobb C atomszámú CH-ek és és aromás vegyületek – benzol, toluol, xilol – nem mutathatók ki. A butil-csoportok kapcsolódásával létrejövő C_8-as vegyületek csak nyomnyi mennyiségben mutathatók ki. Magasabb (T_a = 300 K) adszorpciós hőmérséklet mellett ugyanazon gáztermékek alakultak ki, de a butil-jodid deszorpciója nem következett be. A C_4H_9 felületi reakciójában kialakuló C_xH_y fragmentek a HREEL spektrumaival és 550–600 K-en hidrogén felszabadulásával egyértelműen jellemezhetők.

Kísérleteinkben hordozott Mo_2C katalizátorokkal, az előbbinél nagyobb nyomás mellett dolgoztunk A TPD spektrumok mutatják, hogy adszorbeált C_4H_9I jelenlétében egy deszorpciós csúcsot különíthettünk el (T_p = 412 K).

A Mo_2C/Mo(100) egykristályon kapott eredmények fényében sem 300 K-en, sem ennél magasabb hőmérsékleten nem vártuk a disszociálatlan C_4H_9I megjelenését Mo_2C felületen. Valószínűbbnek tűnik, hogy a butil-jodid legnagyobb része a ZSM-5 felületéhez kötődik, mivel a butil-jodid deszorpciós csúcsait tiszta ZSM-5 felületen is ki tudtuk mutatni. Ezt a feltételezést támasztotta alá a Mo_2C/SiO_2 katalizátoron végzett mérés, mivel lényegesen kevesebb mennyiségű deszorbeált C_4H_9I keletkezett,

mint hordozott ZSM-5 felületeken. Mo_2C mentes SiO_2 felületen nem maradt elnyelési sáv a butil-jodid adszorpciót követő 300 K-es szívatás után.

A TPD mérésekkel követhető, hogy 400 K felett butén és bután keletkezik, ami adszorbeált C_4H_9I disszociációjára és butil-csoportok megjelenésére utal:

$$C_4H_9I - I_{(a)} = C_4H_9 + I_{(a)}$$

A butil-csoportok diszproporcionálódásával képződik butén és bután:

$$2C_4H_{9(a)} = C_4H_{8(a)} + C_4H_{10(g)}$$

Emellett számolnunk kell a butil-csoportok dehidrogéneződésével:

$$C_4H_{9(a)} = C_4H_{8(a)} + H_{(a)}$$

ami butén és H_2 lépződéséhez vezet.

A C_4H_9 összekapcsolódásával oktán is képződhet:

$$2C_4H_{9(a)} = C_8H_{18(a)}$$

A fent említett eljárásokban a Mo_2C promotáló hatását a gázfázisú C_4H_9I és a Mo_2C tartalmú katalizátorok kölcsönhatása során észleltük, amit (*26., 27. ábra*) elsősorban az aromás vegyületek (xilol, benzol) mennyiségi növekedése jelzett. A Mo_2C elősegítette a C–I kötések hasadását, valamint a szénhidrogén fragmentek kapcsolódását és reakcióját, ami az aromatizációhoz vezetett. Összehasonlítva

a keletkezett xilol és benzol mennyiségét a különböző Si/Al arányú ZSM-5 hordozók felületén, a *28. ábra* spektrumain láthatjuk, hogy az alacsonyabb Si/Al tartalmú zeolit aktívabb katalizátornak bizonyult.

NH_3 adszorpciójával meghatároztuk a savasságot, hiszen az erős savas jelleg hozzájárul a kisebb molekulájú szénhidrogének aromatizációjához. ZSM-5 (80) hordozónál 9,79-es, míg ZSM-5 (280)-ra 1,32-es értéket kaptunk. Ez arra enged következtetni, hogy a folyamatok könnyen végbemennek a Mo_2C/ZSM-5 határfelületein, azaz a Mo_2C részecskék és a ZSM-5 zeolit Brönsted-savas centrumok közti kölcsönhatásban.

Mo_2C/SiO_2-on még nagyobb Mo_2C tartalom mellett is csak korlátozott mértékben ment végbe a termékek átalakulása (*27., 28. ábra*), ami a xilol és benzol mennyiségét tekintve különösen érvényes. Az n-bután reakciójában az aromatizáció még ennél is kisebb mértékben ment végbe[18]. Mivel a SiO_2 nem tartalmaz Brönsted-savas centrumokat - valamint ilyen helyek akkor sem képződnek, amikor a MoO_3-ból Mo_2C-ot állítunk elő - feltételezhetjük, hogy az aromatizáció nem a Brönsted savas helyeken játszódik le. Valószínűnek tartjuk, hogy a SiO_2 Lewis savhelyeivel kölcsönhatásban levő Mo_2C részecskék az aromatizáció aktív helyei.

Irodalomjegyzék

[1] D. M. Bibby, C. D. Chang, R. F. Howe, S. Yurchak, eds., Methane Conversion, in Studies on *Surface Science and Catalysis* **36** (Elsevier, Amsterdam, 1988)

[2] Y. Ono, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **34** (1992) 179.

[3] J. H. Lunsford, *in Proceedings of 10th International Congress in Catalysis*, L. Guczi, F. Solymosi, P. Tétényi, eds., (Akadémiai Kiadó, Budapest, 1993) 103.

[4] L. Wang, L. Tao, M. Xie, G. Xu, J. Huang, Y. Xu, *Catal. Lett.* **21** (1993) 35.

[5] Y. Xu, L. Wang, M. Xie, X. Gou, *Catal. Lett.* **30** (1995) 135.

[6] F. Solymosi, A. Erdőhelyi, A. Szőke, *Catal. Lett.* **32** (1995) 43.

[7] F. Solymosi, A. Szőke, J. Cserényi, *Catal. Lett.* **39** (1996) 157.

[8] F. Solymosi, J. Cserényi, A. Szőke, T. Bánsági, A. Oszkó, *J. Catal.* **165** (1997) 150.

[9] D. W. Wang, J. H. Lunsford, M. P. Rosynek, *Topics in Catal.* **3(4)** (1996) 299.

[10] J. H. Lunsford, M. P. Rosynek, D. W. Wang, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **107** (1997) 257.

[11] D. W. Wang, J. H. Lunsford, M. P. Rosynek, *J. Catal.* **169** (1997) 347.

[12] F. Solymosi, A. Szőke, *Appl. Catal. A* **166** (1998) 225.

[13] F. Solymosi, R. Németh, *Catal. Letts.* **62** (1999) 197.

[14] F. Solymosi, R. Németh, L. Óvári, L. Egri, *J. Catal.* **195** (2000) 316.

[15] S. Yuan, S. B. Derouane-Abd Hamid, Y. Li, P. Ying, Q. Xin, E.G. Derouane, C. Li, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **180** (2002) 245.

[16] F. Solymosi, R. Németh, A Széchenyi, *Catal. Letts.* **82** (2002) 213.

[17] S. Yuan, S.B. Derouane-Abd Hamid, Y. Li, P. Ying, Q. Xin, E. G. Derouane, C. Li, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **184** (2002) 257.

[18] F. Solymosi, A. Széchenyi, *J. Catal.* in press.

[19] F. Solymosi, L. Bugyi, A. Oszkó, I. Horváth, *J. Catal.* **185** (1999) 160.

[20] F. Solymosi, L. Bugyi, A. Oszkó, *Catal Letters* **57** (1999) 103.

[21] L. Bugyi, A. Oszkó, F. Solymosi, *Surf. Sci.* **516** (2002) 74.

[22] L. Bugyi, A. Oszkó, F. Solymosi, *Surf. Sci.* **519** (2002) 139.

[23] L. Bugyi, A. Oszkó, F. Solymosi, *Surf. Sci.* **539** (2003) 1.

[24] B. E. Bent, *Chem. Rev.* **96** (1996) 1361.

[25] F. Zaera, Acc. *Chem. Res.* **25** (1992) 260.

[26] F. Solymosi, *J. Mol. Catal.* A **131** (1998) 121.

[27] F. Zaera, *Catal. Lett.* **91** (2003) 1.

[28] A. J. Brungs, A. P. E. York, J. B. Claridge, C. Márquez-Alvarez, M. L. H. Green, *Catal. Lett.* **70** (2000) 117.

[29] L. Leclercq, M. Provost, H. Pastor, J. Grimblot, A. M. Hardy, L. Gengembre, G. Leclercq, *J. Catal.* **117** (1989) 371.

[30] A. J. Barnes, H. E. Hallam, J. D. R. Howells, G. F. Scrimshaw, *J. Chem. Soc. Faraday II.* **69** (1973) 738.

[31] M. A. Chesters, C. De La Cruz, P. Gardner, E. M. McCash, P. Pudney, G. Shahid, N. Sheppard, *J. Chem. Soc. Faraday Trans* **86** (1990) 2757.

[32] J. Eng, B. Fruhberger, J. G. Chen, B. E. Bent, *Catal. Lett.* **54** (1998) 133.

[33] L. Bugyi, A. Oszkó, F. Solymosi, *Surf. Sci. in press*

[34] L. Óvári, F. Solymosi, *J. Catal. A: Chem.* **207** (2004) 35.

6. AZ ETANOL ADSZORPCIÓJA ÉS FELÜLETI REAKCIÓI KÜLÖNBÖZŐ KATALIZÁTOROKON

6. 1. Bevezetés

A fosszilis energiahordozó-források belátható időn belüli várható kimerülése, ezek árainak napjainkban észlelhető szeszélyes változása miatt egyre nagyobb igény mutatkozik alternatív energiaforrások felderítésére. Az alternatív energiaforrások közül a hidrogén tűnik a legjobb választásnak, hiszen az elégetésével nyert energia mellett a környezetre nem veszélyes végtermék (víz) képződik[1-4].

A hidrogén előállítása napjainkban még nem gazdaságos; a H_2-termelés gazdaságossá tételéhez elsősorban olyan olcsó anyagokat kell találni, amelyek lehetőleg megújuló formában képződnek. A metanol és az etanol a fenti szempontból előnyös: mindkét alkohol előállítható megújuló természetes anyagokból. Az alkoholokból történő hidrogén-előállítás hatékony katalizátorainak kialakításához szükséges az alkoholok adszorpciójakor képződő felületi formák azonosítása és ezek további reakcióinak tanulmányozása. Ebből a célból olyan katalizátorokat választottunk, amelyek várakozásaink szerint helyettesíthetik az eddig használt drága (általában nemesfémeket tartalmazó[1-8]) katalizátorokat.

A felületi formákat infravörös spektroszkópiai módszerrel tanulmányoztuk, a felületi reakcióban keletkező termékeket hőmérséklet programozott deszorpciós (TPD) módszerrel azonosítottuk; kísérletet tettünk a felületi formák változása és a gázfázisú termékek megjelenése közötti összefüggések felderítésére.

6. 2. Az etanol adszorpciója során képződött felületi formák IR vizsgálata

6. 2. 1. ZSM-5 hordozós katalizátorok

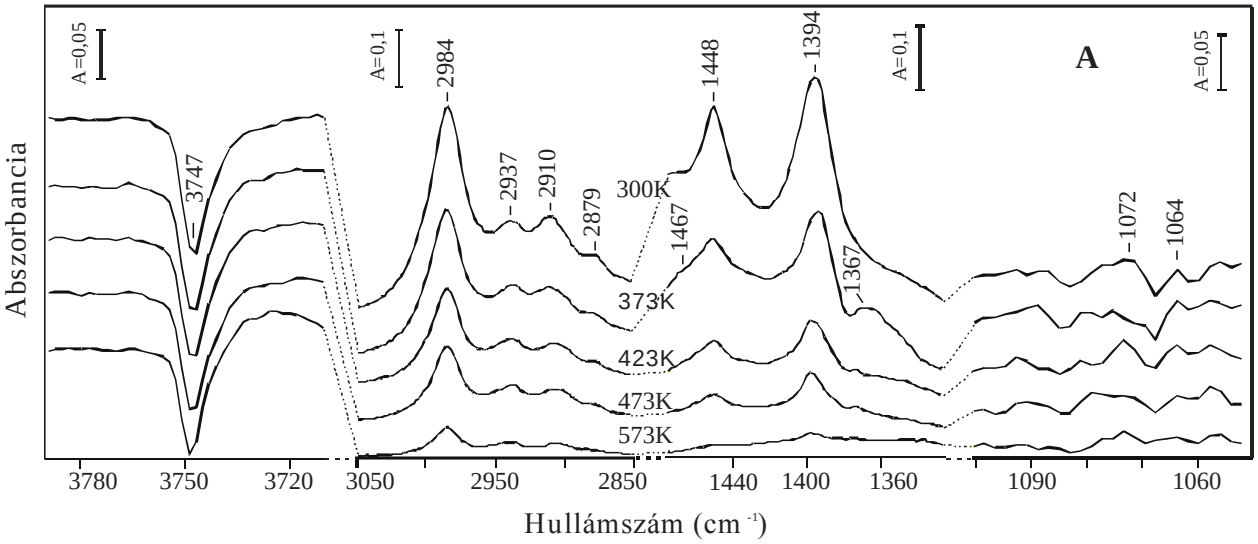
Kísérleteinket a 873 K-en redukált ZSM-5 (SiO_2 : Al_2O_3 = 80) mintán kezdtük. 1,5 Torr C_2H_5OH 300 K-en 10 percig tartó adszorpciója, majd 300 K-en végzett 15 perces szívatás után az adszorbeált etanol CH_3-csoportjának aszimmetrikus (2984 cm^{-1}) és szimmetrikus (2879 cm^{-1}), valamint CH_2-csoportjának aszimmetrikus (2937 cm^{-1}) és szimmetrikus (2910 cm^{-1}) vegyértékrezgéseinek megfelelő sávok mellett 1448 cm^{-1}-nél a CH_3 aszimmetrikus torziós, 1394 cm^{-1}-nél pedig a CH_3 szimmetrikus torziós rezgéseihez tartozó sávokat észleltük. A 3747 cm^{-1}-nél jelentős negatív elnyelés, valamint a ~3400 cm^{-1}-nél észlelt széles sáv a ZSM-5 OH-csoportján keresztül hidrogén-híddal kötődő molekuláris C_2H_5OH adszorpció létrejöttére utal. A spektrum 2200–1800 cm^{-1}-es tartományában adszorbeált CO-ra jellemző sávot nem találtunk, azaz 300 K-en az etanol bomlása nem következett be. Bár a ZSM-5 áteresztőképessége 1300 cm^{-1} alatti tartományban meglehetősen kicsi, ily módon az ebben a tartományban jelentkező sávok kimutathatósága bizonytalan, az adatok alapos kezelésével 1072 cm^{-1}-nél és 1064 cm^{-1}-nél a felülethez két ponton kötődő (bidentát) etoxid-csoport (CCO) rezgésének aszimmetrikus és szimmetrikus módusát sikerült kimutatnunk. Ez azt bizonyítja, hogy az etanol disszociációja (protonra és etoxidra) 300 K-en végbemegy ezen a felületen (*29. A ábra*).

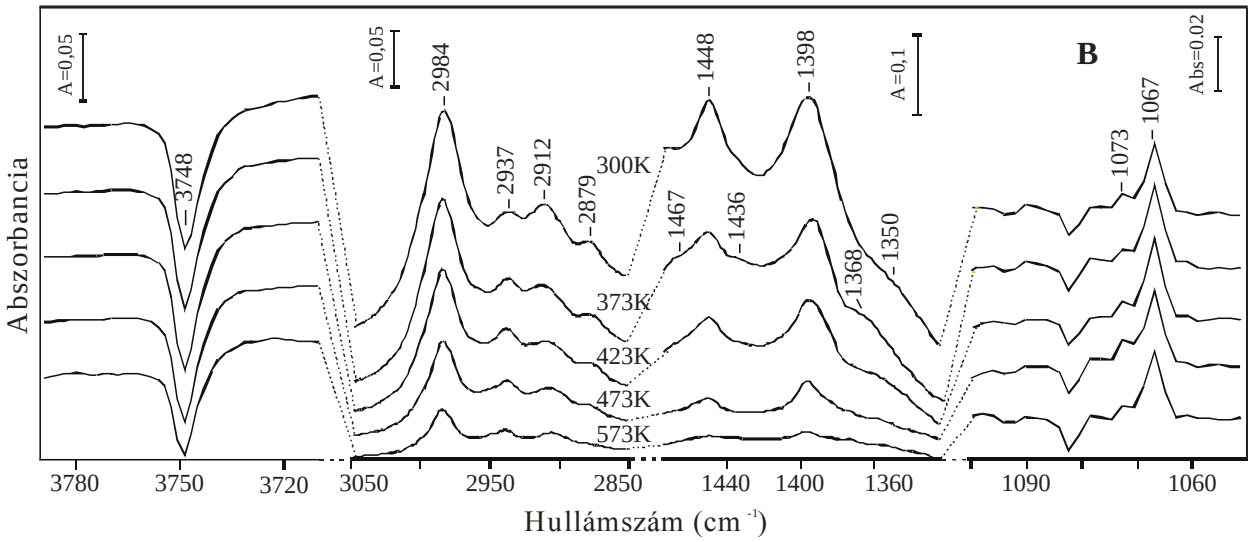
A sávok azonosításait a *4. táblázatban* gyűjtöttük össze.

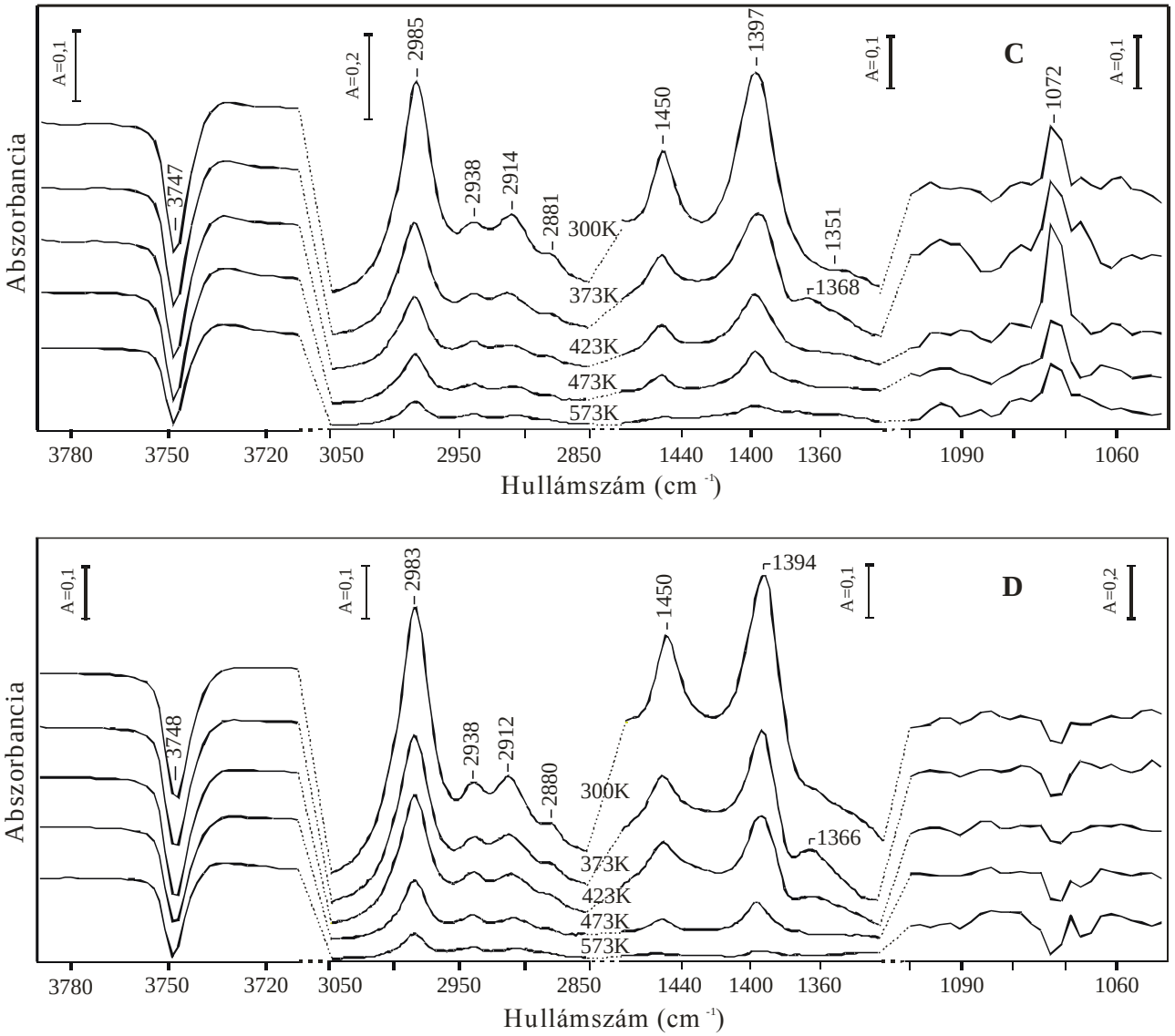
A felsorolt sávok mellett még 1728 és 1670 cm^{-1}-nél adszorbeált krotonaldehidhez rendelhető sávokat[5-7], illetve 1587 cm^{-1}-nél felületi acetáttal azonosítható[8] sávot észleltünk. (Ezeket nem tüntettük fel külön ábrán.)

A mintát ezután különböző hőmérsékleten 10 percig szívattuk, majd 300 K-re visszahűtve felvettük a spektrumokat (*29. A ábra*). A kezelés hőmérsékletének emelésével a CH kötések vegyérték- és deformációs rezgéseihez rendelhető sávok intenzitásai csökkentek, de még az 573 K-en végzett kezelés után is – igen kis intenzitással – jelentkeztek. A H-híd kötésre jellemző széles sáv 423 K-es hőkezelés után tűnt el, jelezve az ilyen formában adszorbeált etanol teljes deszorpcióját a felületről. A bidentát etoxidra jellemző sávok még 573 K-es kezelés után is kimutathatóak. Adszorbeált CO-ra jellemző sávot nem tudtunk kimutatni a spektrumokon, ami arra mutat, hogy az etanol CO-ra történő bomlása 573 K-ig nem következik be ZSM-5 katalizátoron. Az 1728 cm^{-1}-es sáv 423 K-es, az 1670 cm^{-1}-es sáv pedig csak az 573 K-es hőkezelés hatására tűnt el. Az acetáthoz rendelhető 1587 cm^{-1}-es sáv még az 573 K-en végzett hőkezelés után is észlelhető volt a spektrumon. 373 K-en végzett hőkezelés után 1367 cm^{-1}-nél acetaldehid C–H torziós rezgéséhez rendelhető sávot[5-7] észleltünk, ami igen kis intenzitással még az 573 K-en végrehajtott hőkezelés után is jelentkezett.

Amikor a ZSM-5-re Mo_2C-ot (*29. B ábra*), ZnO-ot (*29. C ábra*), valamint Ga-ot (*29. D ábra*) vittünk fel, az így nyert katalizátorokon az etanol adszorpciója (300 K-en) és az ezt követő magasabb hőmérsékleten végzett hőkezelés nagyon hasonló eredményekhez vezettek, mint a tiszta ZSM-5-ön nyert adatok. Ez az észlelésünk azt valószínűsíti, hogy az etanol adszorpciója, az adszorpcióban képződött felületi formák további reakciói a hordozóként szereplő ZSM-5 felületén játszódnak le.


A
A=0,05
A=0,1
A=0,1
A=0,05
Abszorbancia
3747
2984
2937
2910
2879
1448
1394
1467
1367
1072
1064
300K
373K
423K
473K
573K
3780
3750
3720
3050
2950
2850
1440
1400
1360
1090
1060
Hullámszám (cm -1)

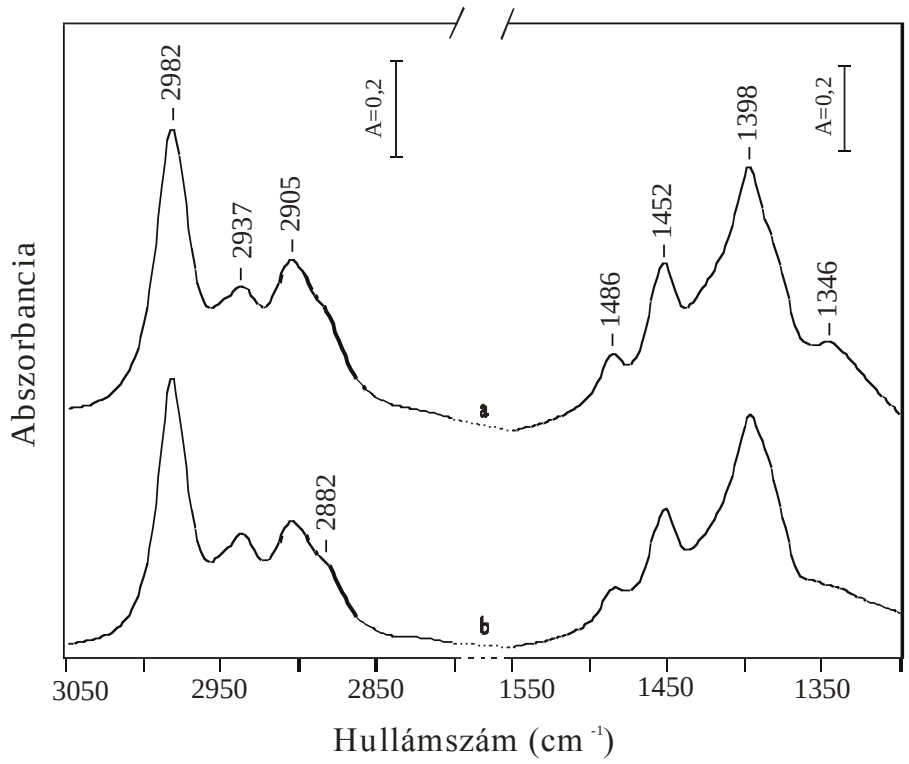

B
A=0,05
A=0,05
A=0,1
Abs=0.02
Abszorbancia
3748
2984
2937
2912
2879
1448
1398
1467
1436
1368
1350
1073
1067
300K
373K
423K
473K
573K
3780
3750
3720
3050
2950
2850
1440
1400
1360
1090
1060
Hullámszám (cm -1)



29. ábra: 1,5 Torr C_2H_5OH 300 K-es adszorpcióját követő szívatás különböző hőmérsékleteken (A) ZSM-5 (80), (B) 2% Mo_2C/ZSM-5 (80), (C) 2% ZnO/ZSM-5 (80), (D) 2% Ga/ZSM-5 (80) felületen.

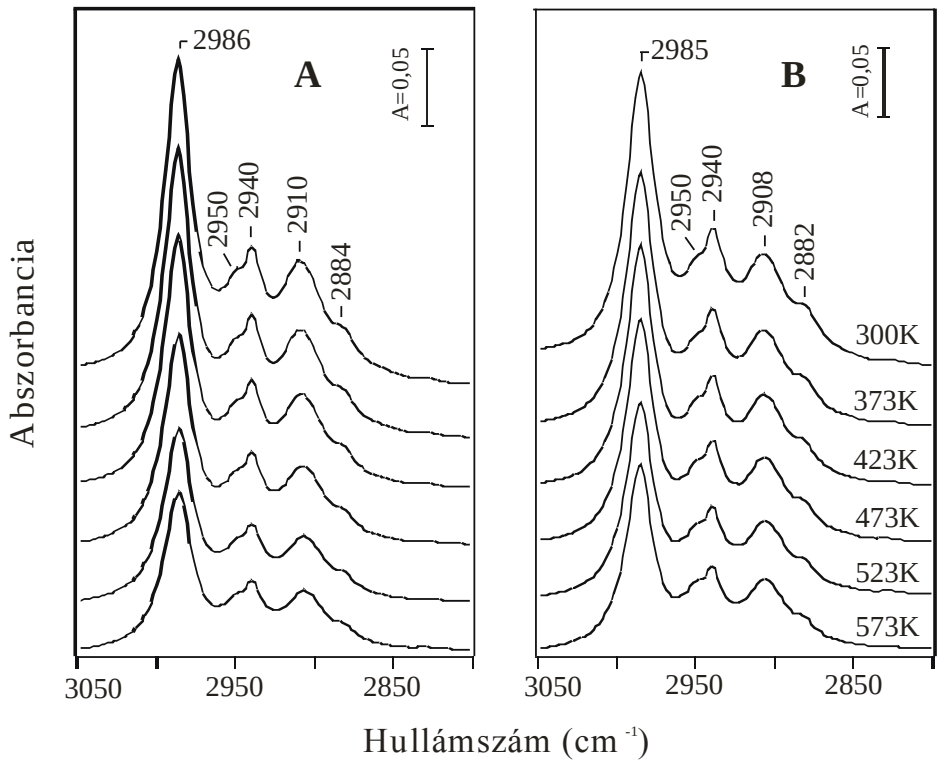
6. 2. 2. SiO_2 hordozós katalizátorok

Az etanol (1,5 Torr) adszorpciója 300 K-en gyakorlatilag azonos spektrumokat eredményezett SiO_2-on és 2% Mo_2C/SiO_2-on (*30. ábra*).



30. ábra: 1,5 Torr etanol adszorpciója 300 K-en SiO_2-on (a)és 2% Mo_2C/SiO_2-on (b).

A sávok közül azonos hullámszámoknál jelentkeztek a SiO_2-hordozós katalizátorokon, mint a ZSM-5 által hordozott katalizátorokon (*4. táblázat*). A SiO_2- ill. a ZSM-5 hordozós katalizátorok jellemzői között abban találtunk lényeges eltérést, hogy a SiO_2-hordozós katalizátorokon az etanol 300 K-en végzett adszorpciója során képződött (a ZSM-5 hordozós katalizátorokon kialakult felületi formákkal azonos) adszorpciós formák lényegesen stabilabbak, mint azt ZSM-5–hordozott katalizátorokon észleltünk (*31. ábra*). A SiO_2–hordozós katalizátorokon még 573 K-en végzett hőkezelés után is észleltünk a C–H vegyérték- ill. torziós rezgéseihez rendelhető sávokat.



31. ábra: SiO_2 (A) és 5% Mo_2C/SiO_2 (B) infravörös spektrumai 1,5 Torr, 300 K-es etanol adszorpciót követő szívatás utáni különböző hőmérsékleteken.

6. 2. 3. CeO_2

Néhány mérést CeO_2-on is végeztünk; az előbbihez nagyon hasonló sávokat észleltünk a CH_3CH_2OH adszorpciója során (*4. táblázat*). Egyetlen eltérést 1109 cm^{-1}-nél a monodentát $CH_3CH_2O_{(a)}$ felületi formára jellemző sávot mutattunk ki CeO_2 esetében, amely sáv az előbbi katalizátorokon nem jelentkezett.

4.táblázat: Az etanol adszorpciójakor észlelt sávok (cm^{-1}) és azonosításaik.

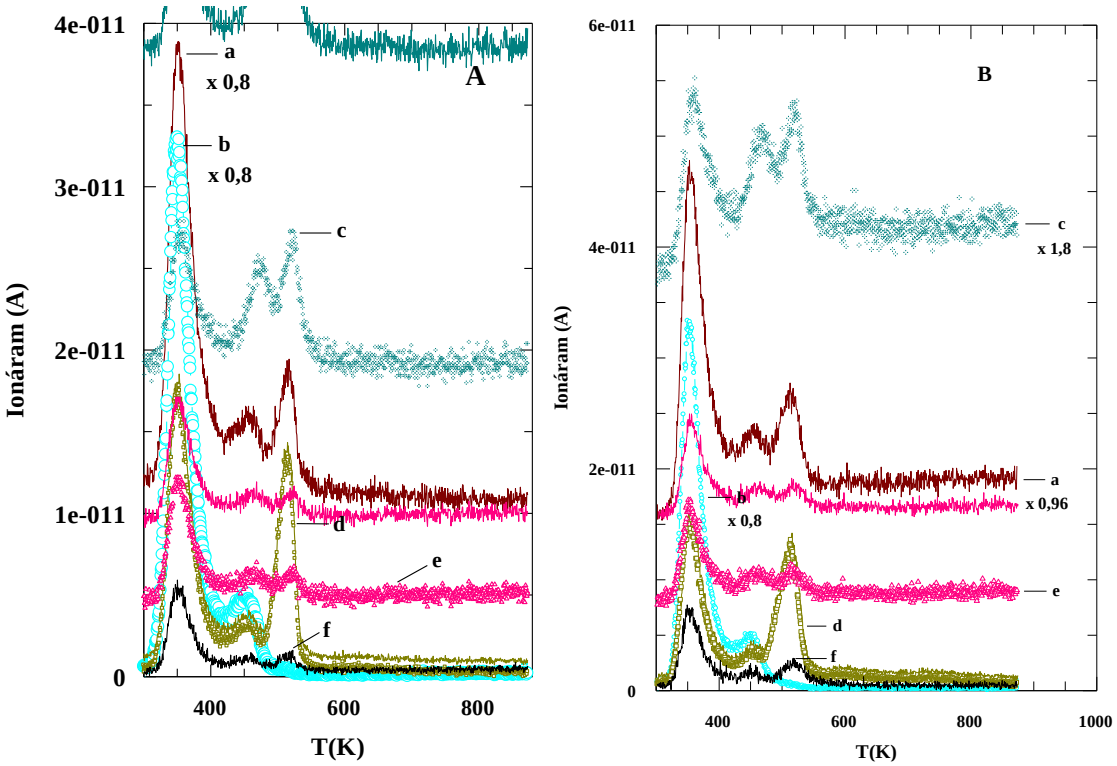
Azonosítás	ZSM-5	2% Mo_2C /ZSM-5	2% ZnO/ZSM-5	2% Ga/ZSM-5	SiO_2	2% Mo_2C/ SiO_2	CeO_2
$\nu_{as}(CH_3)$	2984	2984	2985	2983	2982	2982	2965
$\nu_{as}(CH_2)$	2937	2937	2938	2938	2937	2937	2930
$\nu_s(CH_2)$	2910	2912	2914	2912	2905	2905	-
$\nu_s(CH_3)$	2879	2879	2881	2880	-	2882	2868
$\delta_{as}(CH_3)$	1448	1448	1450	1450	1452	1452	1450
$\delta_s(CH_3)$	1394	1398	1397	1394	1398	1398	1382
ν(CCO) monodentát	-	-	-	-	-	-	1109
ν_{as}(CCO) bidentát	1072	1073	1072	-	-	-	1065
ν_s(CCO) bidentát	1064	1067	-	-	-	-	1052

A CeO_2-on az etanol adszorpciója (300 K) során kialakult felületi formák stabilitása a ZSM-5 hordozós katalizátorokon észleltekhez hasonló volt: 573 K-en végzett hőkezelés után a C-H vegyérték- és deformációs rezgéshez rendelhető sávok csak nagyon kis intenzitással jelentkeztek a spektrumokon.

6. 3. Hőmérséklet programozott deszorpciós kísérletek

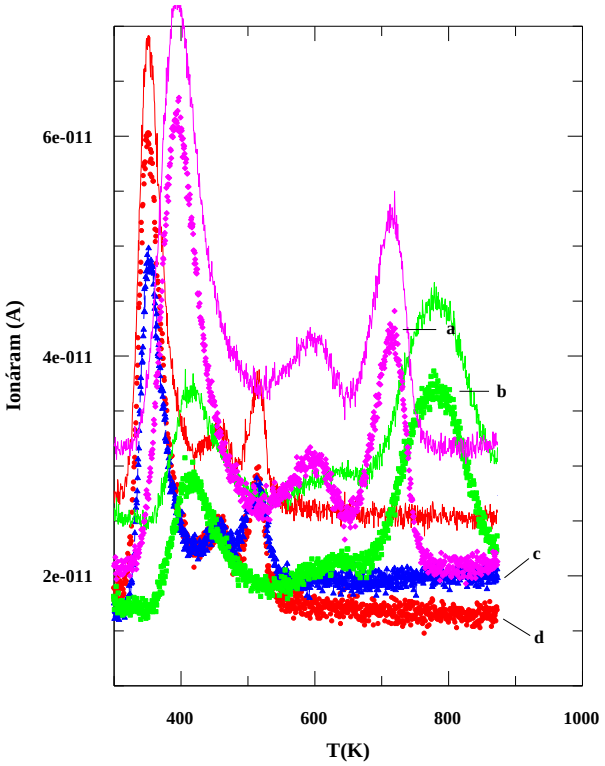
Minden redukált katalizátoron 300 K-en 15 percig etanolt áramoltattunk (20 ml/perc), majd 300 K-en 15 percig tartó He-os öblítéssel (20 ml/perc) tisztítottuk meg a rendszert a nem adszorbeálódott etanoltól. Ezután He-áramban (20 ml/perc) a mintát 20 K/perc sebességgel felfűtöttük és a gázfázisba került termékeket tömegspektrométerrel (QMS 422-Balzers) határoztuk meg.

A *32. ábrán* a ZSM-5 (A) ill. a 2% Mo_2C/ZSM-5 (B) mintán végzet kísérletekben nyert görbéket rajzoltuk fel. A keletkezett termékek minősége, csúcsmaximumainak értéke azonos volt, függetlenül attól, hogy ZSM-5 vagy 2% Mo_2C/ZSM-5 volt a vizsgált katalizátor.



32. ábra: Termikus deszorpciós spektrumok 300 K-en végzett etanol áramoltatás után (A) ZSM-5 (80) és (B) 2% Mo_2C/ZSM-5 (80) felületen. Hidrogén (a), etanol (b), víz (c), etilén (d), metán (e), acetaldehid (f).

A *33. ábrán* tüntettük fel a különböző ZSM-5 hordozós katalizátorokon észlelt H_2 hőmérséklet programozott deszorpciós görbéket. A ZSM-5 és a 2% Mo_2C/ZSM-5 katalizátor esetében H_2-képződésben észlelt első csúcshoz (360 K) viszonyítva 400–410 K-en volt észlelhető az első H_2 TPD csúcs 2% ZnO/ZSM-5 és 2% Ga/ZSM-5 katalizátorokon.

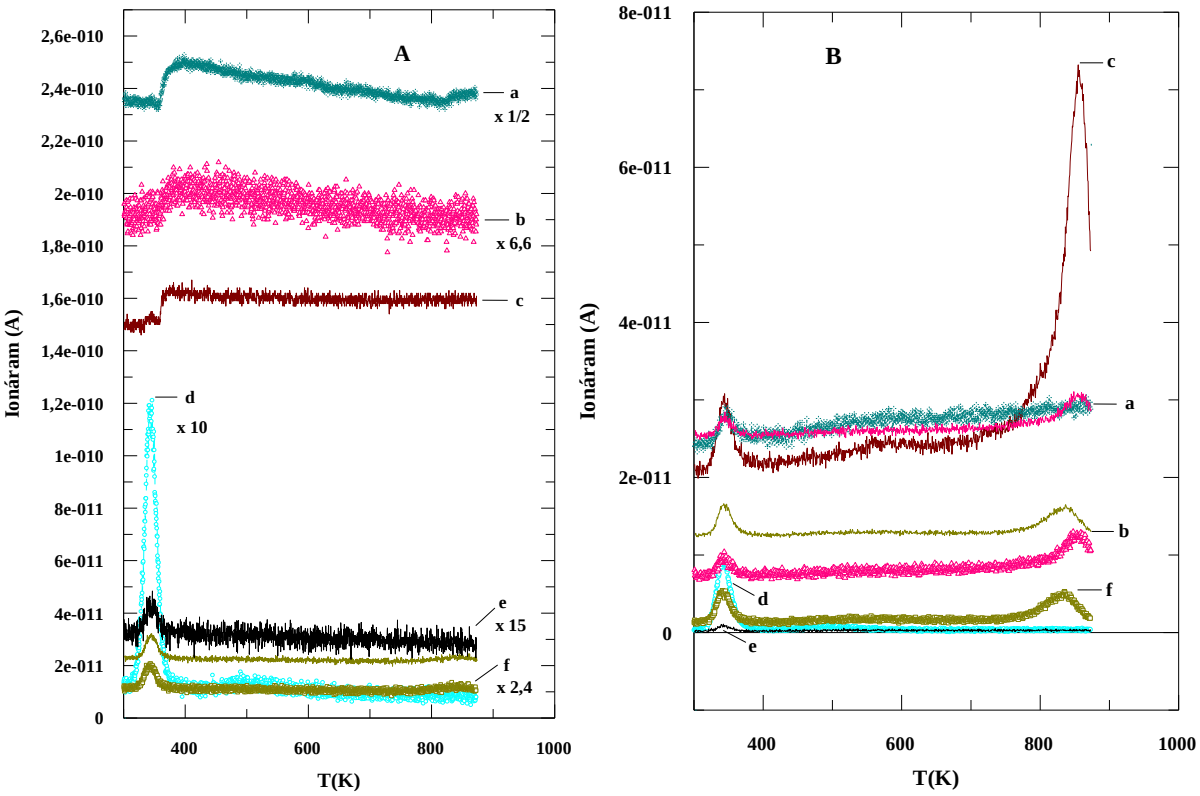


33. ábra: H_2 képződés hőmérséklet programozott deszorpciós görbéi (a) Ga/ZSM-5 (80), (b) ZnO/ZSM-5 (80), (c) Mo_2C/ZSM-5 (80), (d) ZSM-5 (80) katalizátorfelületeken.

ZSM-5 és 2% Mo_2C/ZSM-5 esetében a H_2-képződés még 460 és 510 K-nél mutatott kis maximumokat; 2% Ga/ZSM-5 estében 600 és 700 K-nél, 2% ZnO/ZSM-5-on 790 K-nél észleltünk még H_2-képződést.

A SiO_2 és a 2% Mo_2C/SiO_2 katalizátor alkalmazásakor rögzített TPD görbéket a *34. ábrán* gyűjtöttük össze. Szembetűnő különbség, hogy a viszonylag alacsony hőmérsékletű (~350 K) H_2-képződés SiO_2-on nem észlelhető, 2% Mo_2C/SiO_2 esetében viszont jóval kisebb mértékű, mint 2% Mo_2C/ZSM-5-ön. 800 K fölött 2% Mo_2C/SiO_2-on H_2-képződés mellett észleltük a metán és az etilén megjelenését is a gáztérben.

Megjegyezzük, hogy minden egyes katalizátoron a H_2 és az acetaldehid deszorpciós csúcsai a kísérleti hibahatárokon belül egybeestek.



34. ábra: Etanol bomlása során rögzített TPD görbék SiO_2 (A) és 2% Mo_2C/SiO_2 (B) katalizátorok felhasználásakor. Víz (a), metán (b), hidrogén (c), etanol (d), acetaldehid (e), etilén (f).

6. 4. A kísérleti eredmények értékelése

Az etanol 300 K-en végzett adszorpciójakor észlelt 3750 cm^{-1} körüli negatív elnyelés, valamint a 3400 cm^{-1} körüli széles sáv azt bizonyítja, hogy az etanol a felületi OH protonjával való kölcsönhatás révén, hidrogénhíd-kötés kialakulásával molekulárisan adszorbeálódik a vizsgált katalizátorok felületén. A H-híd kötésre jellemző széles elnyelés (~3400 cm^{-1}) 423 K-en és ennél magasabb hőmérsékleten végzett hőkezelés hatására eltűnt a spektrumokról.

A hőmérséklet programozott deszorpciós kísérletekben 360–415 K hőmérséklettartományban – etanol deszorpciója mellett – H_2 és acetaldehid megjelenését észleltük a gáztérben. Az előbbiek alapján úgy véljük, hogy 360–415 K-en maximumot mutató hidrogén a H-híddal molekulárisan adszorbeált etanol bomlásából származik:

$$C_2H_5OH = C_2H_4O_{(a)} + H_2 \qquad (1)$$

A bidentát (és a CeO_2 esetében monodentát és bidentát) etoxid-csoportokra jellemző sávok megjelenése a 300 K-en végzett adszorpció során azt jelzi, hogy az etanol disszociációja már 300 K-en lejátszódik a vizsgált katalizátorokon. Az etoxid stabilitása a hordozó anyagi minőségétől függ.

423 K felett molekulárisan adszorbeált etanolra jellemző sávokat már nem találtunk a spektrumokon. Ezért valószínűnek tartjuk, hogy 473 K felett a hőmérséklet programozott deszorpciós kísérletekben észlelt H_2-képződés az etoxid-csoport bomlásának a következménye. Ezt a feltételezést látszik alátámasztani az etoxid-csoport infravörös spektroszkópiával felderített stabilitási és a magas hőmérsékletű H_2 TPD csúcsok megjelenésének azonos hőmérséklettartománya.

Az infravörös spektrumokon krotonaldehidre és acetátra jellemző sávokat is észleltünk. Úgy véljük, hogy mindkét adszorbeátum az etanol dehidrogéneződésében keletkezett acetaldehidből képződik.

A krotonaldehid az acetaldehid β-aldol kondenzációjában képződik[6,7]:

$$2CH_3CHO = CH_3CH{=}CHCHO_{(a)} + H_2O \qquad (2)$$

az acetát pedig az acetaldehid és a hordozó OH-jának reakciójában[9]:

$$CH_3CHO + OH = CH_3COO_{(a)} + H_2 \qquad (3)$$

A (2)-(3) reakció az infravörös spektrumok szerint már 300 K-en végbemegy. A (2) reakció szerint keletkező víz mellett, a víz az etanol és az etoxid dehidratációjában is képződhet:

$$C_2H_5OH_{(a)} = C_2H_4 + H_2O \qquad (4)$$

$$C_2H_5O_{(a)} + H_{(a)} = C_2H_4 + H_2O \qquad (5)$$

ami hozzájárul az észlelt H_2O TPD görbékhez.

A (4) és az (5) reakcióban keletkező etilén TPD görbéje nagy hasonlóságot mutat a víz TPD görbéjével.

Egy nemrég megjelent közleményben[10] az etanol bomlását és aromatizációját ugyanazokon a ZSM-5 alapú katalizátorokon vizsgálták, mint az itt bemutatott katalizátorok. Megállapították, hogy az etanol dehidratációjában keletkező etilén a kiindulási molekulája a 773–973 K hőmérséklettartományban észlelt, benzolt, toluolt és xilolt eredményező aromatizációnak.

Az itt bemutatott TPD görbék szerint az etilén 600 K-ig képződik a ZSM-5 alapú katalizátorokon, azaz kisé kérdéses az a feltételezés, hogy 773–973 K-en az etilén felületi trimerizációja (a benzolképződés legegyszerűbb útja) végbemenne.

Az irodalmi utalásokkal[5-7,11] összhangban valószínűbbnek tűnik, az acetaldehid β-aldolizációjában ((2) reakció) képződött krotonaldehid és egy újabb acetaldehid reakciójában:

$$CH_3CH{=}CHCHO_{(a)} + CH_3CHO = CH_3CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CHO_{(a)} + H_2O \qquad (6)$$

2,4-hexadienal képződik, amelynek CH_3-csoportja a katalizátor aktív helyén C-H kötésszakadást szenved, majd egy molekulán belüli ciklizáció és víz képződése mellett benzol keletkezik.

Úgy véljük, hogy a 2,4-hexadienal ciklizációját feltételező magyarázat jobban összhangban van az itt bemutatott eredményekkel és közleményben közölt adatokkal[10], mint az etilén köztiterméken át történő benzolképződésre vonatkozó javaslat[10].

A (3) reakció szerint képződő felületi acetát a

$$CH_3COO_{(a)} = CH_{3(a)} + CO_{2(g)} \qquad (7)$$

$$CH_{3(a)} + OH_{(a)} = CH_4 + O_{(a)} \qquad (8)$$

reakcióegyenlet alapján a metán és CO_2 képződéséért tehető felelőssé.

Irodalomjegyzék

[1] C. Diagne, H. Idriss, A. Kiennemann, *Catal. Commun.* **3** (2002) 565.

[2] J. Raskó, A. Hancz, A. Erdőhelyi, *Appl. Catal. A: General* **269** (2004) 13.

[3] E. C. Wanat, K. Venkataraman, L. D. Schmidt, *Appl. Catal. A: General* **276** (2004) 155.

[4] J. Raskó, M. Dömök, K. Baán, A. Erdőhelyi, *Appl. Catal. A: General* **299** (2006) 202.

[5] J. Raskó, T. Kecskés, J. Kiss, *Appl. Catal. A: General* **287** (2005) 244.

[6] J. Raskó, J. Kiss, *Appl. Catal. A: General* **287** (2005) 252.

[7] J. Raskó, J. Kiss, *Catal. Lett.* **101** (2005) 71.

[8] A. Erdőhelyi, J. Raskó, T. Kecskés, M. Tóth, M. Dömök, K. Baán, *Catal. Today* **116** (2006) 367.

[9] R. Barthos, A. Széchenyi, F. Solymosi, *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 21816.

[10] M. Dömök, M. Tóth, J. Raskó, A. Erdőhelyi, *Appl. Catal. B.: Environmental* megjelenés alatt.

[11] A. Yee, S. J. Morrison, H. Idriss, *J. Catal.* **191** (2000) 30.

7. ÖSSZEFOGLALÁS

Oxidhordozós arany katalizátorokon tanulmányoztuk a nitrogén-monoxid (NO) és a szén-monoxid (CO) adszorpcióját, disszociációját és reakcióját Fourier traszform infravörös spektroszkópiai (FTIR) módszer és tömegspektrometria segítségével. 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. 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. 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. Az Au/SiO_2 mintán alacsony hőmérsékleten végzett reakció, illetve a HNCO adszorpciója során észlelt 2185–2195 cm^{-1}-es sávot az Au–NCO felületi formához rendeltük.

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.

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.

A CO_2, valamint a H_2 + CO_2, CH_4 + CO_2 és C_2H_6 + CO_2 gázkeverékek adszorpcióját különböző oxidokra (Al_2O_3, TiO_2, MgO és SiO_2) felvitt Re katalizátorokon FTIR módszerrel tanulmányoztuk. 673 K-en redukált Re/Al_2O_3-on nem észleltük a CO_2 disszociációját, az 1073 K-en redukált mintán azonban a CO_2 disszociációját bizonyító spektrális változásokat mutattuk ki. A H_2 hozzáadása minden katalizátoron elősegítette a CO_2 disszociációját, amit a 2053–2022 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. Formiátra jellemző sávok Re/SiO_2-on nem jelentkeztek. 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.

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

FTIR spektroszkópiával és tömegspektrometriával tanulmányoztuk a butil-jodid adszorpcióját és reakcióit Mo_2C/ZSM-5 és Mo_2C/SiO_2 katalizátorokon. 200–230 K-en végzett adszorpcióban molekulárisan adszorbeált butil-jodidra jellemző sávokat észleltünk. Magasabb adszorpciós hőmérsékleten adszorbeált buténra és butilidinre jellemző sávok is megjelentek. 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. A Mo_2C jelenléte mind a ZSM-5-ön, mind a 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.

Az etanol ZSM-5, SiO_2 és CeO_2 hordozós katalizátorokon végrehajtott adszorpciójának FTIR és TPD vizsgálatából arra következtettünk, hogy az etanol főleg a hordozókon kötődik és disszociál. A korábban feltételezett, az C_2H_4 trimerizációján alapuló aromatizációs termék-képződés helyett adataink alapján inkább a krotonaldehid és az acetaldehid (az etanol adszorpciójakor mindkét vegyület jelenlétét kimutattuk) reakcióján keresztül történő benzol-képződést valószínűsítettünk.

8. SUMMARY

The adsorption, dissociation and reaction of NO with CO has been investigated on supported Au catalysts. The main method was FTIR spectroscopy. Although very limited dissociation of NO was observed on reduced Au catalyst, catalytic tests showed that all the samples used effectively catalyse the NO+CO reaction above 573 K. By means of FTIR spectroscopy several new absorption bands have been detected on the Au samples, the positions of new bands depended on the nature of the support. It was 2212 cm^{-1} for Au/TiO_2 2220–2230 cm^{-1} for Au/MgO 2256 cm^{-1} for Au/Al_2O_3 and 2305 cm^{-1} for Au/SiO_2. These bands were attributed to the asymmetric stretch of NCO attached to the oxides. This idea was strengthened by the results obtained following HNCO adsorption on supports alone which gave the same absorption bands. It was demonstrated and assumed that NCO species is formed on Au crystallites, and then migrates from the Au onto the acceptor sites of support where it is accumulated and stabilized. The Au–NCO species was characterized by an absorption band at 2185–2195 cm^{-1} produced by the low temperature adsorption of HNCO on Au/SiO_2.

For clarifying the contradiction appeared in the literature we have studied the spectral parameters of NCO formed in the NO + CO reaction and in the dissociative adsorption of HNCO on Pd/SiO_2. We have assigned the band due to Pd–NCO (2183 cm^{-1}) and to Si–NCO (2305 cm^{-1}) excluding the possibility that the band at 2258 cm^{-1} appeared in the NO + CO reaction on Pd(111) single crystal surface at 600–650 K is due to Pd–NCO surface species.

It was shown that when the reaction between NO and CO set in two absorption bands appeared in the FTIR spectra of Rh/CeO_2 at 2180 and 2210 cm^{-1},

which were not observed following the adsorption of reactants and products. Adsorption of HNCO on pure CeO_2 at 200 and 300 K yielded the same spectral features suggesting that these bands belong to adsorbed isocyanate, NCO, species bonded to the CeO_2. These results suggest that the spillover process of NCO from the Rh onto support proceeds even in the case of CeO_2 used as a solid oxidizer in the three way catalyst. NCO attached to ceria reacts with H_2O resulting in the release of NH_3.

The adsorption of CO_2 on Re supported by Al_2O_3, TiO_2, MgO and SiO_2 have been investigated by FTIR spectroscopy. The dissociation of CO_2 was not experienced on the Re/Al_2O_3 reduced at 673 K, it occurred, however, on the sample reduced at 1073 K. Addition of H_2 to CO_2, initiated the dissociation on all catalysts as indicated by CO bands at 2053–2223 cm^{-1}. Besides, new spectral features were developed at 1600–1550, 1395 and 1365 cm^{-1} attributed to formate species. This assumption was confirmed by the adsorption of HCOOH vapor on these solids. No bands due to formate were detected on Re/SiO_2. Adding methane and ethane to CO_2 also led to the appearance of CO bands, the intensities of which were much less compared to the H_2 + CO_2 co-adsorption. The formation of formate also occurred to a small extent. No formate was detected following the co-adsorption of CO_2-containing gas mixture on the supporting oxides alone. It was assumed that the formate species identified in the surface interactions is located on the support, where it is stabilized.

The adsorption and reactions of butyl iodide on Mo_2C/ZSM-5 and Mo_2C/SiO_2 have been investigated by means of FTIR spectroscopy and mass spectrometry. Adsorption bands observed following the adsorption of butyl iodide at 200–230 K corresponds well to the vibrations of molecularly adsorbed C_4H_9I. At higher adsorption temperatures bands due to the adsorbed butene and butylidyne

also appeared. From the comparison of the adsorption and desorption characteristics determined on pure and Mo_2C-containing ZSM-5 it was concluded that the majority of butyl iodide is attached to ZSM-5. The presence of Mo_2C on ZSM-5 and SiO_2, however, enhanced the rate of the decomposition, promoted the coupling of butyl species and catalyzed the formation of xylene and benzene. It was assumed that Mo_2C interacting with the acidic sites of the support is the active center for the latter processes.

FTIR and TPD studies of ethanol adsorption on ZSM-5, SiO_2 and CeO_2 supported catalysts revealed that ethanol bonds and dissociates primarily on the supports. From the data it was concluded that the formation of aromatics in the surface reactions of ethanol occurs via the reaction between crotonaldehyde and acetaldehyde (both detected) rather than in the trimerization of ethylene (previously suppose).

9. PUBLIKÁCIÓS LISTA

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.

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.

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

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.

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.

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.

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.

A Ph. D. értekezéshez kapcsolódó előadások:

1. Interaction and reaction of NO + CO on supported Au catalyst

EuropaCat-VI

Innsbruck, Austria 31 August – 4 September 2003

F. Solymosi, T. Bánsági, **T. Süli Zakar**

Köszönetnyilvánítás

Szeretném megköszönni az elmúlt években hozzám közel állók irántam tanúsított türelmét és szakmai segítségét.

Köszönettel tartozom témavezetőmnek, Dr. Solymosi Frigyesnek, a Magyar Tudományos Akadémia rendes tagjának a közvetlen irányításért, a sok tanácsért és a tudományos szemlélet kialakításában nyújtott nagy segítségért.

Köszönet illeti Dr. Kiss János tudományos tanácsadót, az MTA Reakciókinetikai Kutatócsoport vezetőjét, aki lehetővé tette számomra, hogy abban a laboratóriumban dolgozhassak, ahol egy követendő kutatói magatartásformával ismerkedhettem meg.

Hálás vagyok minden munkatársamnak, mivel a velük folytatott beszélgetések és szakmai vitáink, az ő segítségük, gyakran kétkezi munkájuk hozzájárult ahhoz, hogy a technikai nehézségeken túllépjek. Szeretném mindannyiuknak megköszönni, hogy jóindulatúan kritikus észrevételeikkel megpróbáltak közelebb vinni a jelenségek értelmezéséhez.