

A FELÜLETI FORMÁK TANULMÁNYOZÁSA
INFRAVÖRÖS SPEKTROSKÓPIÁVAL A $\text{H}_2 + \text{CO}$ ÉS $\text{H}_2 + \text{CO}_2$
REAKCIÓKBAN

D o k t o r i é r t e k e z é s

Irta:

Dr. Demetrovicsné

Kocsis Mária

Készült:

MTA Reakciókinetikai Tanszéki Kutató Csoportnál

Szeged, 1982



Tartalomjegyzék

I.	Bevezetés	1. old.
II.	Kísérleti rész	11. old.
	1. Anyagok	
	1.1. Katalizátorok előállítása	11. old.
	1.2. A katalizátorok jellemző adatai	12. old.
	2. A kísérletben használt gázok	13. old.
	3. Mérési módszerek	
	3.1. Infravörös spektrofotométer	13. old.
	3.2. Vákuumberendezés, infra-cellák	14. old.
III.	A kísérleti eredmények ismertetése	16. old.
	1. CO adszorpciójának vizsgálata	
	1.1. CO adszorpció különböző hordozó- jú Rh katalizátorokon	16. old.
	1.2. Hidrogén hatása a CO adszorpcióra Rh/Al ₂ O ₃ katalizátoron	20. old.
	1.3. CO adszorpció oxidált felületen	22. old.
	1.4. A felületi szén hatása a CO-sávok helyzetére és a CO-adszorbeátumok stabilitására 1 % Rh/Al ₂ O ₃ -on	22. old.
	1.4.1. Az adszorbeált CO termikus sta- bilitása redukált felületű 1 % Rh/Al ₂ O ₃ katalizátoron	23. old.
	1.4.2. A CO adszorpciója különböző hőmérsékleten	24. old.



1.4.3. A felületi szén hatása a CO adszorpciójára és az adszorbeátumok stabilitására	25. old.
1.5. A CO magasabb hőmérsékletű adszorpciója során kialakult egyéb felületi formák	28. old.
2. A $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ kölcsönhatása során kialakult felületi formák vizsgálata	31. old.
2.1. A $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ alacsony hőmérsékletű kölcsönhatása Rh-katalizátorokon	31. old.
2.1.1. 5 % Rh/MgO	31. old.
2.1.2. 5 % Rh/ TiO_2	34. old.
2.1.3. 5 % Rh/ SiO_2	36. old.
2.1.4. 5 % Rh/ Al_2O_3	37. old.
2.2. A $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ kölcsönhatása a metánképződés körülményei között, hordozott Rh-katalizátorokon	42. old.
3. CO hidrogénezése hordozott Rh-katalizátorokon	44. old.
3.1. $\text{CO} + \text{H}_2$ alacsony hőmérsékletű kölcsönhatásának tanulmányozása	44. old.
3.2. A $\text{CO} + \text{H}_2$ reakcióban képződött felületi formák hordozott Rh-katalizátorokon	45. old.
3.2.1. $\text{CO} + \text{H}_2 + \text{N}_2$ gázáram alkalmazása során kialakult felületi formák	45. old.
3.2.2. D_2 -izotóppal végzett kísérletek	47. old.

3.2.3. Az adszorbeált formiát reakció- ja H_2 -nel	49. old.
4. A felületi formiátion tulajdonságainak részletes tanulmányozása	51. old.
4.1. A formiátionok adszorpció helye az oxid-hordozós Rh-katalizá- torokon	51. old.
4.2. Felületi formiát stabilitása kü- lönböző hordozójú Rh-katali- zátoron	53. old.
4.3. A CO hatása a felületi formiát stabilitására Rh/ Al_2O_3 -on	56. old.
4.4. A felületi formiát stabilitása a Rh-koncentráció függvényében	57. old.
4.5. Felületi formiát stabilitása H_2 jelenlétében Al_2O_3 hordozóra felvitt különböző nemesfém-ka- talizátorokon	58. old.
IV. A kísérleti eredmények értékelése	63. old.
Az adszorbeált CO sajátosságai	65. old.
A formiátion képződése, lokalizálódása a hordozott Rh-katalizátorokon	69. old.
A formiát reakcióképessége	74. old.
Összefoglalás	79. old.
Irodalom	81. old.

I. Bevezetés

A világ egyre növekvő energiaigénye miatt ismét előtérbe került a szén, mint energiahordozó; részint mint közvetlen energiaforrás (teljes elégetés), részint pedig mint a gázállapotú fűtőanyagok és egyéb szénhidrogének alapanyaga.

Az energiahordozóként és vegyipari alapanyagként is nagy jelentőségű kőolaj és földgáz kitermelése nehezen tudja a rohamosan növekvő igényeket kielégíteni. Ez magyarázza azt, hogy a CO és H_2 , valamint a CO_2 és H_2 gázelegyekből történő szénhidrogén szintézisek újból az érdeklődés középpontjába kerültek. Ezek régóta és sokat vizsgált reakciók, hiszen Sabatier már 1902-ben állított elő metánt $CO+H_2$ reakcióban, Ni katalizátoron (1).

Annak ellenére, hogy a szén elgázosítása, majd a képződött CO, CO_2 és H_2 gázelegy katalitikus átalakítása metánná nem olcsó eljárás (elsősorban a katalizátorok magas ára miatt), mégis már napjainkban állítanak elő ilyen módon szintetikus metánt (2). Jelentősége az energiahordozók árának emelkedésével valószínűleg nőni fog. A Federal Power Commission közlése szerint (3) az Egyesült Államokban 1895-re már 100 millió tonna szénből tervezik a CH_4 katalitikus előállítását.

Az energiaválság kirobbanása óta világszerte behatóan tanulmányozzák a CO hidrogénezését, a metán és egyéb szénhidrogének szintézisét (4-8).

A téma rendkívüli időszerűsége mellett a szóbanforgó reakciók újbóli vizsgálatát még az is indokolja, hogy az utóbbi öt évtizedben a kataliziskutatás számos új fogalommal, új módszerek bevezetésével gazdagodott. Ezeknek a segítségével az 1920-as évek hasonló vizsgálatainál pontosabb, összehasonlíthatóbb eredményeket nyerhetünk. E helyen az új fogalmak közül csak a fém diszperzitását (újabban: százalékos hozzáférhetőségét) említjük meg, amely segítségével a különböző katalizátorokon nyert eredmények összehasonlítása pontosabbá vált.

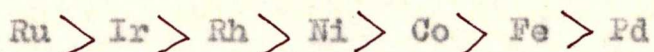
A fém százalékos hozzáférhetőségén a katalizátorok felületén lévő fématomoknak a katalizátor teljes fémmennyiségére vonatkoztatott %-os arányát értjük. Az azonos minőségű és mennyiségű fémet tartalmazó, de különbözőképpen készült katalizátorok felületén az előállítástól függően különböző mennyiségű fém található. Mivel a reakció feltételezhetően a felületi fématomokon játszódik le, sebességét egyértelműen csak a felületi fématomokra vonatkoztatva lehet megadni.

Vannice (9) a $\text{CO} + \text{H}_2$ reakcióját számos Al_2O_3 hordozóra felvitt fém-katalizátoron tanulmányozta, fő termékként CH_4 -t, kis mennyiségben etánt és propánt nyert. A használt katalizátorokon:



sorrendben csökkent a metánképződés sebessége egy felületi fématomra számolva. Korábban Fischer és társai (10) a $\text{CO} + \text{H}_2$ gázelegyből vizsgálták a CH_4 képződését ugyanezek a ka-

talizátorokon. Ok a következő sorrendet állították fel:

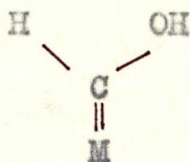


A két sorrend közötti eltérés az Ir nagy és a Fe kis százalékos hozzáférhetőségével magyarázható.

A $\text{CO} + \text{H}_2$ katalitikus reakció mechanizmusára vonatkozóan többféle elképzelés alakult ki. Számos bizonyíték van arra, hogy a reakció során a felület erősen kötődött CO-dal borított és a H_2 a még szabad fémhelyekre kötődik (4, 11). Ezt támasztja alá az a kísérleti tény is, hogy lineáris összefüggés van a CO adszorpciós hője és a CH_4 képződés sebessége között (12).

Kölbel és társai (13) adszorpciós vizsgálataik során a $\text{CO} + \text{H}_2$ gázelegyből jóval nagyobb megkötődést mértek, mint külön-külön adszorbeáltatva a reakciópartnereket, ami valamilyen adszorpciós komplex létezésére utal. Bármilyen összetételű gázelegyet adszorbeáltattak, mindig csak CO és H_2 volt a deszorpciós termék (1:2 arányban).

Több szerző a következő felületi komplex létezését tételezi fel (5,14-15):

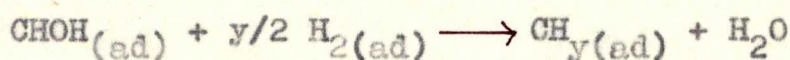
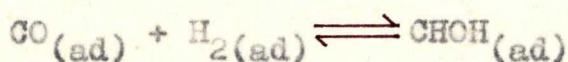
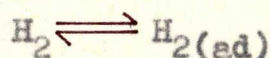
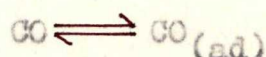


Blyholder és munkatársai (16) Ni katalizátor felületén C-OH kötést mutattak ki infravörös spektroszkópai módszerrel.

McKee (17) szerint a $\text{CO} + \text{H}_2$ reakcióban víz csak a CH_4 -al

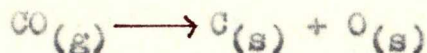
egyidejűleg keletkezik, ami a fent vázolt képződmény létezését tételezi fel.

Vannice (12) ezekkel összhangban a következő mechanizmust javasolta:

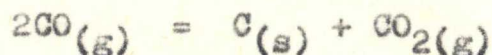


Sebességmeghatározó lépésként Van Hervijnen (18) az adszorbeált hidrogén és a felületi CO reakcióját, Vlaszenko (19) pedig a felületi komplex képződését tételezte fel.

Mások véleménye szerint a CH_4 felületi karbidon keresztül képződhet. A felületi karbid egyrészt a CO disszociációjából (20), másrészt diszproporcionálódásából (21) származik:



vagy:

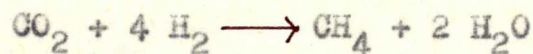


Wise és munkatársai Ni katalizátoron a diszproporcionálódást igazoló eredményeket nyertek, 553 K-en, impulzus módszerrel (22). Kísérleteik szerint hidrogén impulzusokat adva a felületen maradt szénre, CH_4 képződött. Williams és

munkatársai (23) Rh(111) felületen vizsgálták a $\text{CO} + \text{H}_2$ reakcióját. Ők kimutatták a felületi szenet, amely véleményük szerint a reakció körülményei között a CO disszociációjából származott és sokkal könnyebben hidrogéneződött CH_4 -é, mint a CO molekula. (Ezzel más szerzők korábbi következtetéseit is igazolták (24-26)). Bizonyítékokat sorakoztattak fel ugyanakkor, hogy a CO és a hidrogén között felületi komplex képződik, amelyen keresztül szénhidrogének képződésének egy másik útja is feltételezhető.

Viszonylag kisebb figyelmet fordítottak ez ideig a CO_2 katalitikus hidrogénezésére, holott számos országnak, így hazánknak is, nagyhozamú természetes CO_2 -forrásai vannak, melyek kihasználása szénforrásként igen nagy gazdasági jelentőségű lehetne.

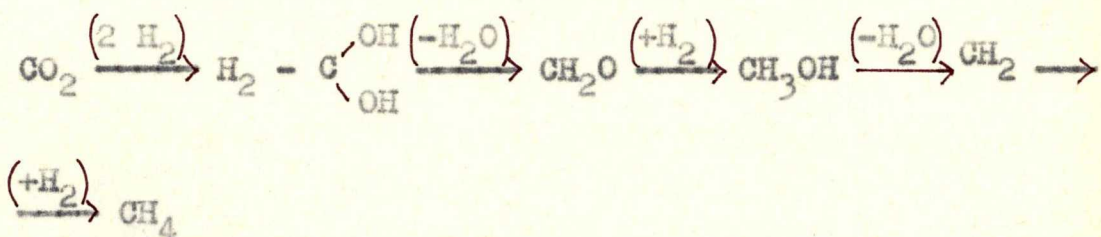
Az eddig elvégzett vizsgálatok szerint a hordozóra felvitt fémkatalizátorok a CO_2 hidrogénezésében is aktívnak bizonyultak. A Rh igen hatásos katalizátora ennek a reakciónak (28,29), jelenlétében túlnyomórészt CH_4 keletkezik. A CO_2 hidrogénezésének sebessége a Rh-katalizátorokon is jóval nagyobb, mint a CO hidrogénezéséé, függetlenül attól, hogy polikristályos (27) vagy Al_2O_3 hordozóra felvitt Rh-ot (28) használtak katalizátorként. A reakció aktiválási energiája pedig kisebb (67,0 kJ/mol), mint a $\text{CO} + \text{H}_2$ reakcióé (100,5 kJ/mol). A



reakció mechanizmusára is több, alapvetően különböző elképzelés alakult ki.

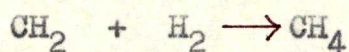
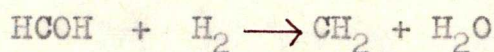
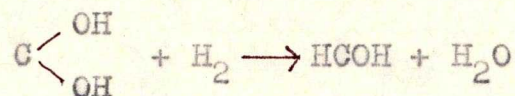
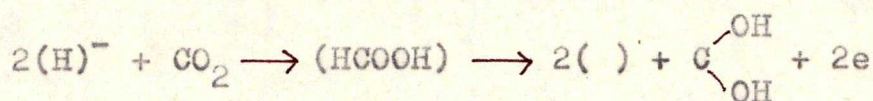
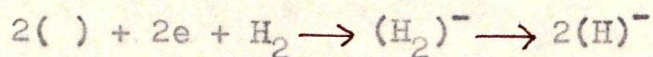
Bahr (29) egy CO-on keresztül lejátszódó folyamatot tételezett fel, melyet Ru katalizátoron végzett kísérleteivel (30) támasztott alá. Ezen elképzeléshez csatlakoztak Fe katalizátoron kapott eredményeik alapján Russel és munkatársai (31). Ellentmond ennek, hogy $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ reakcióban jóval nagyobb szelektivitással képződik CH_4 és a reakció alacsonyabb hőmérsékleten megy végbe azonos sebességgel, mint a CO hidrogénezése. A $\text{H}_2 + \text{CO}_2$ reakció mechanizmusát tehát nem lehet a $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}$ redukciós folyamatra, majd $\text{H}_2 + \text{CO}$ reakcióra egyszerűsíteni, bár a legutóbbi időkben is jelentek meg dolgozatok, melyek Ru/SiO₂-on a reakció ezen útját kívánják igazolni (31/a).

Más mechanizmust javasolt Medsford (32):



A reakciómechanizmust - kis módosítással - Pichler (33) is így írta le. Későbbi szerzők - ezzel egyetértve - a CO₂ adszorpciójának tulajdonítottak jelentős szerepet a reakcióban (34,35).

Vlaszenko és Juzefovics (5) Ni katalizátoron vizsgálta részletesen a CH₄ képződést CO₂+H₂ gázelegyből. Többféle módszert alkalmazva bizonyították, hogy a felületen atomosan adszorbeálódott hidrogén reagál a gáztérből jövő CO₂-al. Az általuk leírt mechanizmus:



() a katalizátor felületén szabad aktív helyet jelenti.

Meg kell jegyeznünk, hogy ez a mechanizmus nem ad magyarázatot különböző katalizátorokon a CO_2+H_2 reakció során észlelt CO képződésére.

Lényeges különbségként kell megemlítenünk, hogy a CO_2+H_2 katalitikus reakció igen nagy szelektivitással eredményez CH_4 -t, míg a $CO+H_2$ reakcióban jelentős mennyiségű nagyobb szénatomszámú szénhidrogének képződése is tapasztalható. Erre^a szelektivitásban mutatkozó különbségre, valamint a CO_2+H_2 reakció mechanizmusára Sexton és Somorjai a következő, kísérleti eredményeikkel alátámasztott magyarázatot adták (27):

A reakció körülményei között (csakúgy mint a $CO+H_2$ reakcióban) egy aktív szénréteg képződik, ám ebben az esetben a CO_2 részleges disszociációjából származó kemisorbeált oxigén diszpergálja a szénrészecskéket a felületen. Véleményük szerint egyrészt ez okozhatja a nagyobb CH_4 szelektivitást a $CO+H_2$ reakcióhoz képest; másrészt az atomos

oxigén a láncnövekedésért felelős helyeket foglalhatja el, ami szintén a legkisebb szénatomszámú szénhidrogén, a CH_4 képződésének kedvez. Az oxigén kulcsfontosságú szerepét ezzel is bizonyították, hogy kísérleteikben az oxigénes előkezelés a $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ reakció sebességét 673 K-en ötszörösré növelte. Azt a korábbi elképzelést igazolták tehát, hogy a $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ reakció is a felületen kialakult aktív szénen keresztül játszódik le, ennek hidrogéneződése CH_4 -á gyors (22,36). A reakció sebességét és a reakció útját a Rh-C kötődés szerkezete és tulajdonsága határozza meg.

A szén hidrogénezését ill. elgázosítását Tomita és társai (36) tanulmányozták. Az alkalmazott katalizátorok közül a Rh bizonyult az elgázosítás számára leghatásosabbnak.

Kutatócsoportunkban Al_2O_3 hordozóra felvitt nemesfém-katalizátorokon vizsgálták a CO_2 hidrogénezését (28). A méréseket a katalizátorok viselkedésének összehasonlítása érdekében ugyanolyan körülmények között végezték, mint korábban Vannice (9,12) a CO hidrogénezését. A hordozott nemesfémek egymástól jelentősen eltérő katalitikus hatást mutatnak. A reakció elsődleges hidrogénezett terméke minden esetben a CH_4 volt. A nemesfémek specifikus aktivitása a

$\text{Ru} > \text{Rh} > \text{Pt} > \text{Ir} > \text{Pd}$ sorban csökkent.

(A specifikus aktivitás az ún. "turnover number": az egy felületi fématomra vonatkoztatott reakciósebesség.)

Az 1. táblázatban néhány korábban nyert jellemző adatot foglaltunk össze a $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ és a $\text{CO} + \text{H}_2$ reakcióra:

1. táblázat

Katalizátor (5 súly % fémtartal- mú Al_2O_3)	% -os hoz- záférhe- tőség	N_{CH_4}	N_{CO_2}	E_{CH_4}	N_{CH_4}	N_{CO}	E_{CH_4}
		$\times 10^3$	$\times 10^3$	kJ/mol	$\times 10^3$	$\times 10^3$	kJ/mol
		$\text{CO}_2 + \text{H}_2$ reakció			$\text{CO} + \text{H}_2$ reakció		
Ru	3,6	194	194	67 $\pm 2,9$	181	325	101
Rh	30,2	113	113	67,7 $\pm 1,7$	13	17	100,4
Pt	16,2	2,3	21	73 $\pm 4,2$	2,7	3,4	70
Ir	64,1	1,3	1,5	80,7 $\pm 4,2$	1,8	2,6	70,7
Pd	19,1	0,9	1,1	97,5 $\pm 3,3$	12	13	82,4

N_{CH_4} ; N_{CO_2} ; N_{CO} = "turnover numbers",

$$\left[\frac{\text{Képződött (vagy elreagált) mol}}{\text{fématom} \times \text{sec}} \right] 548 \text{ K-en.}$$

Jelen munka célja, mélyebb bepillantást nyerni a CO_2 ill. CO és H_2 között a katalizátor felületén lejátszódó kölcsönhatás során végbemenő folyamatok természetébe. Infravörös spektroszkópiai méréseinket a néhány éve folyó kinetikai és adszorpciós vizsgálatokban nyert eredmények tették szükségesé. A CO_2 adszorpciós vizsgálatainak során a H_2 nagymértékű promotáló hatását találták (37). A $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ keverékből történt gázfelvétel a tiszta CO_2 -tól eltérően a hőmérséklet emelésével nőtt. Ezek az adatok felületi képződmény kialakulására utalnak. Részletesen tanulmányoztuk a reakcióban észlelt

felületi képződmények (CO, formiátion, szén) sajátságait, majd összehasonlítottuk ezen formák sajátságait a H_2 távollétében kialakult azonos adszorbeátumok tulajdonságaival. Vizsgáltuk reakcióképességüket és lehetséges szerepüket a katalitikus reakcióban.

Munkánk során túlnyomórészt a CO_2+H_2 és $CO+H_2$ reakció egyik legaktívabb katalizátorát, az oxid-hordozókra felvitt Rh-ot használtuk.

II. Kísérleti rész

1. Anyagok:

1.1. Katalizátorok előállítása.

A használt oxid-hordozók:

Al_2O_3 — Degussa P 110 Cl γ - Al_2O_3 ;

MgO — nagyfelületű DAB 6;

TiO_2 — Degussa RV 3402 (P 25) jelű, rutil-szerkezetű;

SiO_2 — Aerosil 200

A nemesfém tartalmú katalizátorokat az előbbi oxid-hordozóknak a megfelelő nemesfém-só oldatával történő impregnálásával állítottuk elő. A katalizátorok fémtartalma 0,3

1, ill. 5 súly % volt. A következő fém-sókat használtuk:

$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ — Reanal gyártmányú

H_2IrCl_6 — Pierce Inorganic B.V.

PdCl_2 — Koch-Light készítmény

$\text{RhCl}_3 \times 3 \text{H}_2\text{O}$ — Hicol gyártmányú

$\text{RuCl}_3 \times 3 \text{H}_2\text{O}$ — Koch-Light készítmény

Az impregnálás után a szuszpenziót 373 K-en beszárítottuk, majd achátmozsárban porítottuk. A finomra porított anyagból megfelelő nyomással (1670 kp/cm^2 , 30 sec), 30×10 mm-es összefüggő, az infravörös fénysugár számára átlátszó un. self-supporting lemezeket készítettünk. Az így elkészített katalizátorokat 673 K-en vákuumban 1,5 óráig szivattuk. A vizsgálatok előtt a mintát a következő, Unland által leírt módon (40,41) kezeltük elő: (Ahol ettől eltérünk, a kísérleti részben megemlítjük.)



- a) 673 K-en 30 percig 13,33 kPa O_2 -ben tartottuk,
- b) 673 K-en 15 percig szivattuk,
- c) 673 K-en 30 percig 13,33 kPa H_2 -el redukáltuk,
- d) 673 K-en 15 percig szivattuk.

Ezután hűtöttük a rendszert a kísérlet hőmérsékletére.

1.2. A katalizátorok jellemző adatai

A leggyakrabban alkalmazott katalizátorok jellemző adatait a 2. táblázatban gyűjtöttük össze.

A százalékos hozzáférhetőséget dinamikus impulzus módszerrel H_2 adszorpció segítségével, 298 K-en határoztuk meg (42,43,44).

2. táblázat

A katalizátorok jellemző adatai

	hordozó felülete	m^2/g	nemesfém tartalom	nemesfém súly%	nemesfém diszperzitás %
<u>Rh-katali- zátorok</u>					
Al_2O_3	100		5		30,2
			1		33,2
SiO_2	240		5		22,8
TiO_2	150		1		22,3
MgO	170		1		15,6
<u>Al_2O_3-ra felvitt ne- mesfémek</u>					
Ru			5		3,6
Pt			5		16,2
Ir			5		64,1
Pd			5		19,1

Ru/hordozók katalizátorok százalékos hozzáférhetősége viszonylag alacsony volt (5-6 %), de ez a Ru minták ismert sajátsága (45).

2. A kísérletben használt gázok

- CO_2 - A CO_2 gázt szén-savhó párologtatásával vittük be a rendszerbe, melyet szén-sav-aceton hűtőkeverékkel vízmentesítettünk. Az O_2 -t mangánhidroxidos mosóval távolítottuk el belőle.
- CO - A MÁFKI által szállított CO , melyet szén-sav-aceton hűtőkeverékkel vízmentesítettük.
- H_2 - A kereskedelmi forgalomban szokásos tisztaságú volt, melyet cseppfolyós levegővel hűtött 5A molekulaszűrővel tisztítottunk.
- O_2 - Kereskedelmi tisztaságú, vízkivonás az előzőekkel megegyező módon.
- N_2 - A N_2 -ből az oxigént mangánhidroxidos mosóval, a vizet cseppfolyós levegővel távolítottuk el.
- HCOOH - LOBA-CHEMIE (Ausztria) gyártmány 98-100 % HCOOH tartalmú, amit vízmentes CuSO_4 -ról történt desztillációval tisztítottuk (46). Gőznyomása 300 K-en ~ 6 kPa.

3. Mérési módszerek

3.1. Infravörös spektrofotométer

A spektrumokat NDK gyártmányú SPECORD 75 IR (Zeiss-Jena) kétsugaras, KBr-monokromátorral felszerelt spektrofotométerrel vettük fel. A felvételi sebesség 0,1-27 hullámszám/sec volt 4000 és 400 cm^{-1} hullámszám között. Az érzékenység nö-

velése érdekében a referens fényútba fénygyengítőt ("attenuátor"/ helyeztünk. A készülék felbontóképesége jobb, mint $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$. A készülék hitelesítését 0,02 mm vastagságú polisztirol hárttyával és 19,95 kPa CO-al töltött gáz-cellával végeztük. A spektrumokat lineáris abszorpció - hullámszám formában rögzítettük. A megfelelő résprogram beállításával biztosítottuk, hogy a felvétel alatt a referens fényútban az energia állandó értéken maradjon.

3.2. Vákuumberendezés, infra-cellák

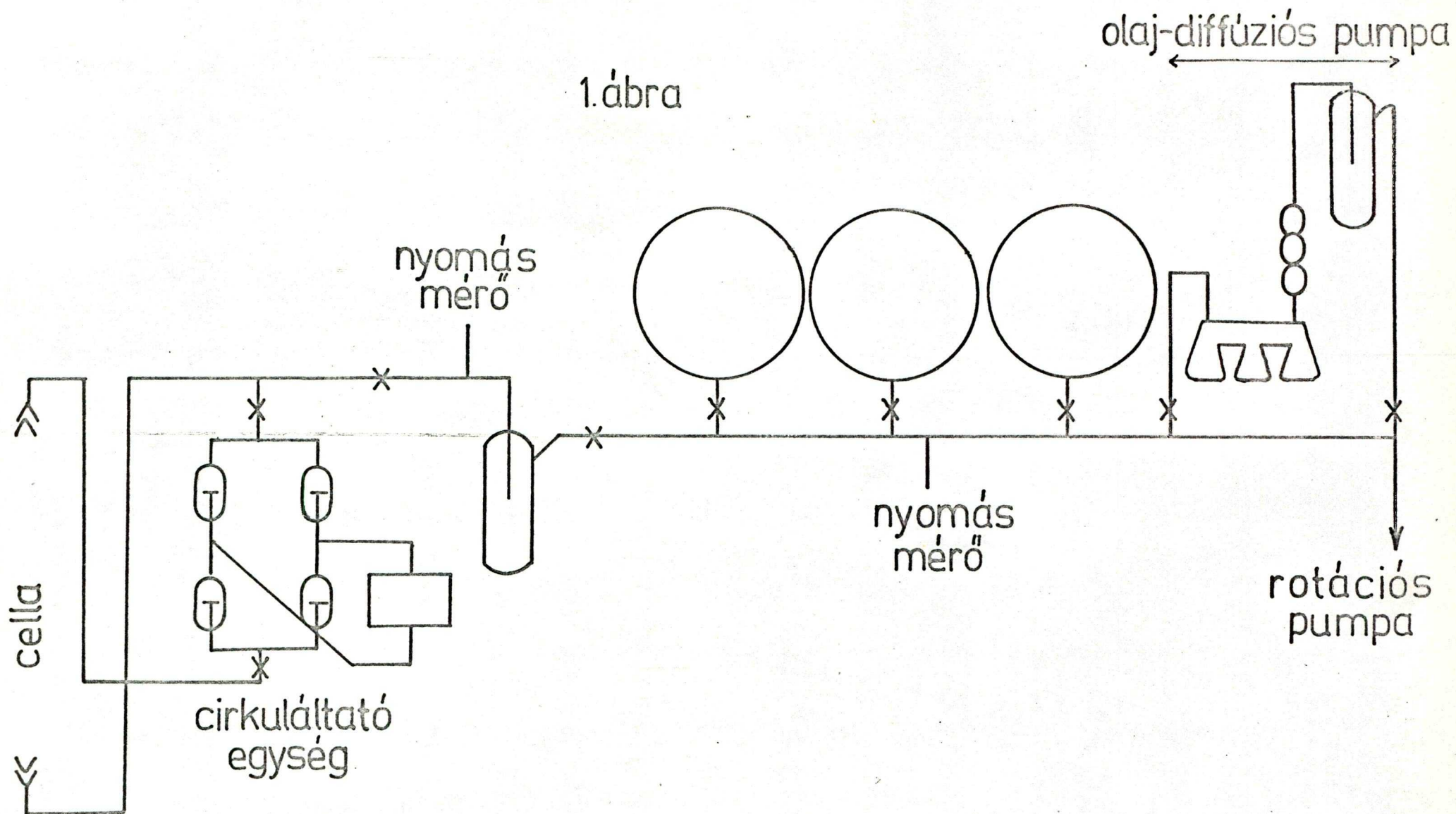
A vákuumberendezés rotációs- és olaj-diffúziós pumpából, nyomásmérő eszközökből, cirkulátorból áll, amelyhez gáztároló lombikok csatlakoznak.

1. ábra Az infravörös mérésekhez használt vákuumberendezés rajza

A kísérletekhez a felmerült igényeket kielégítő infra-cellákat alakítottunk ki. Közös tulajdonságaik: zsirmentesen, Viton-gyűrűvel csatlakoznak a vákuumberendezéshez, az infravörös fény útjába eső részük NaCl-ablakkal vákuumbiztos módon (Torr Seal, Elastosil E15) zárt.

A vizsgálatok kezdeti szakaszában Kiszeljov-típusú cella Karge (39) által módosított vákuum infracellát (I.) használtunk. A lemezkét az üvegből készült mintatartóba helyeztük. A mintatartó felső részén egy üvegbe forrasztott vascső volt. Ez lehetővé tette, hogy az egyenárammal táplált elektromágnessel, annak a cellán kívül történő mozgatásával,

1. ábra



a mintát a fényútból a kívülről fűthető részbe (és fordítva) vigyük, rövid időn belül. A mintatartó és a cella alsó része úgy volt kiképezve, hogy a tabletta az infrafelvételek során, valamint a kályhában reprodukálhatóan azonos helyzetbe került.

2. ábra I. Infracella és mintatartó rajza

"In situu" spektrumok felvételéhez alakítottuk ki a II. illetve III. típusú cellát. A cellatest a két típusnál azonos (3/a ábra). Az 1., 2. teflon csappal felszerelt kivezetést az áramlásos kísérletek megvalósítása céljából készítettük.

3. ábra a) cellatest,

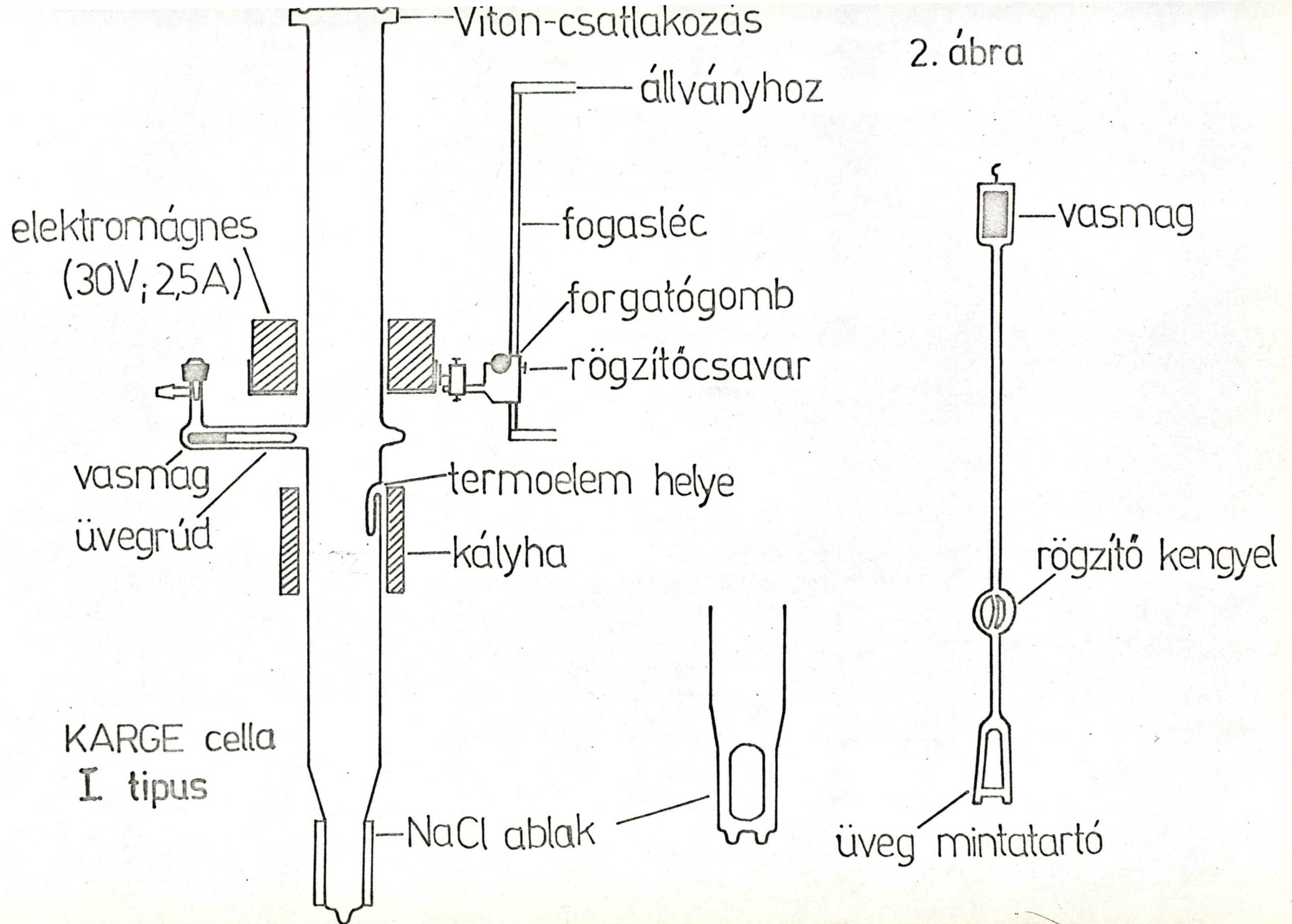
b) "magashőmérsékletű" betét, (II. típus)

c) "mélyhőmérsékletű" betét, (III. típus)

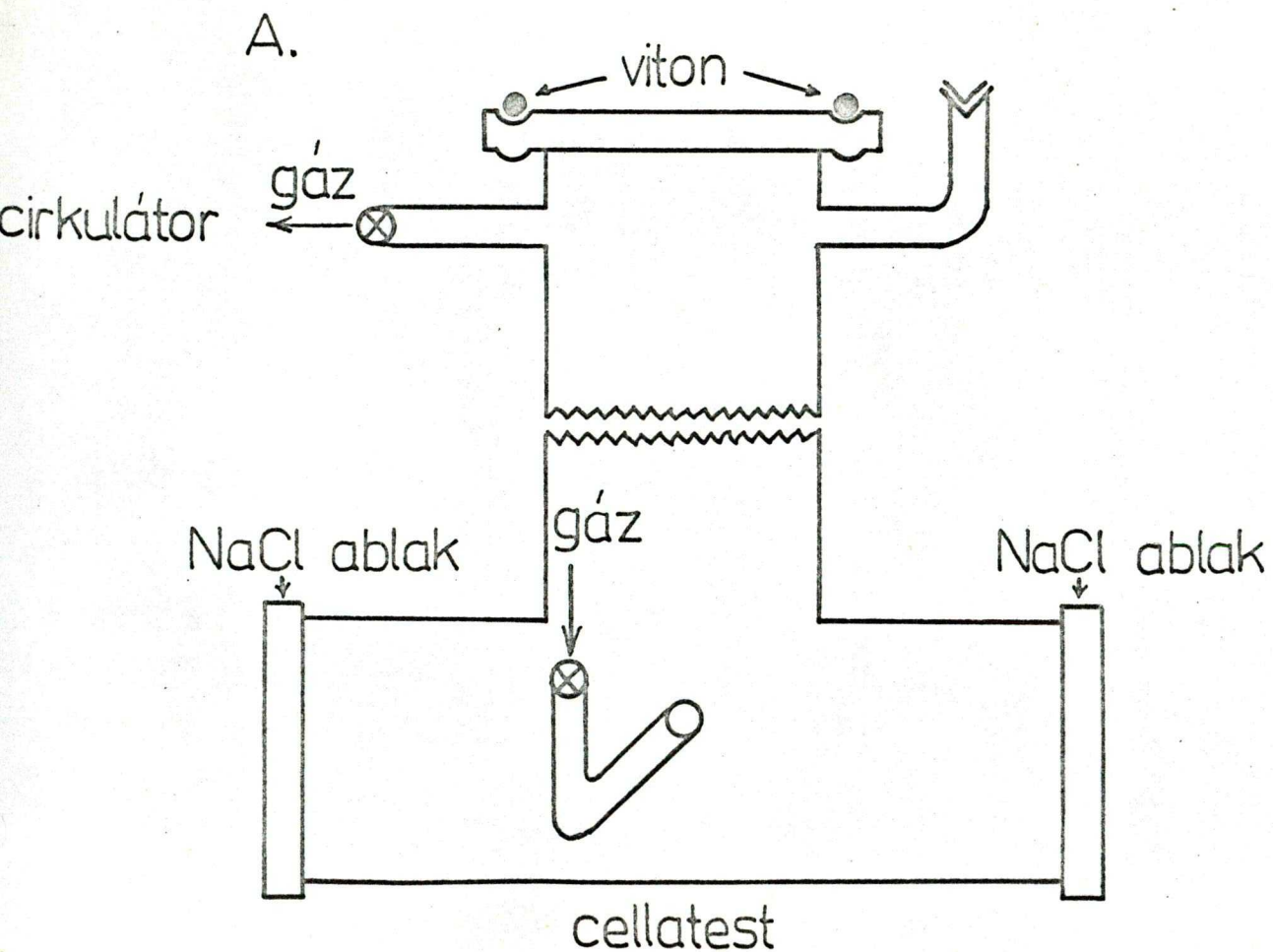
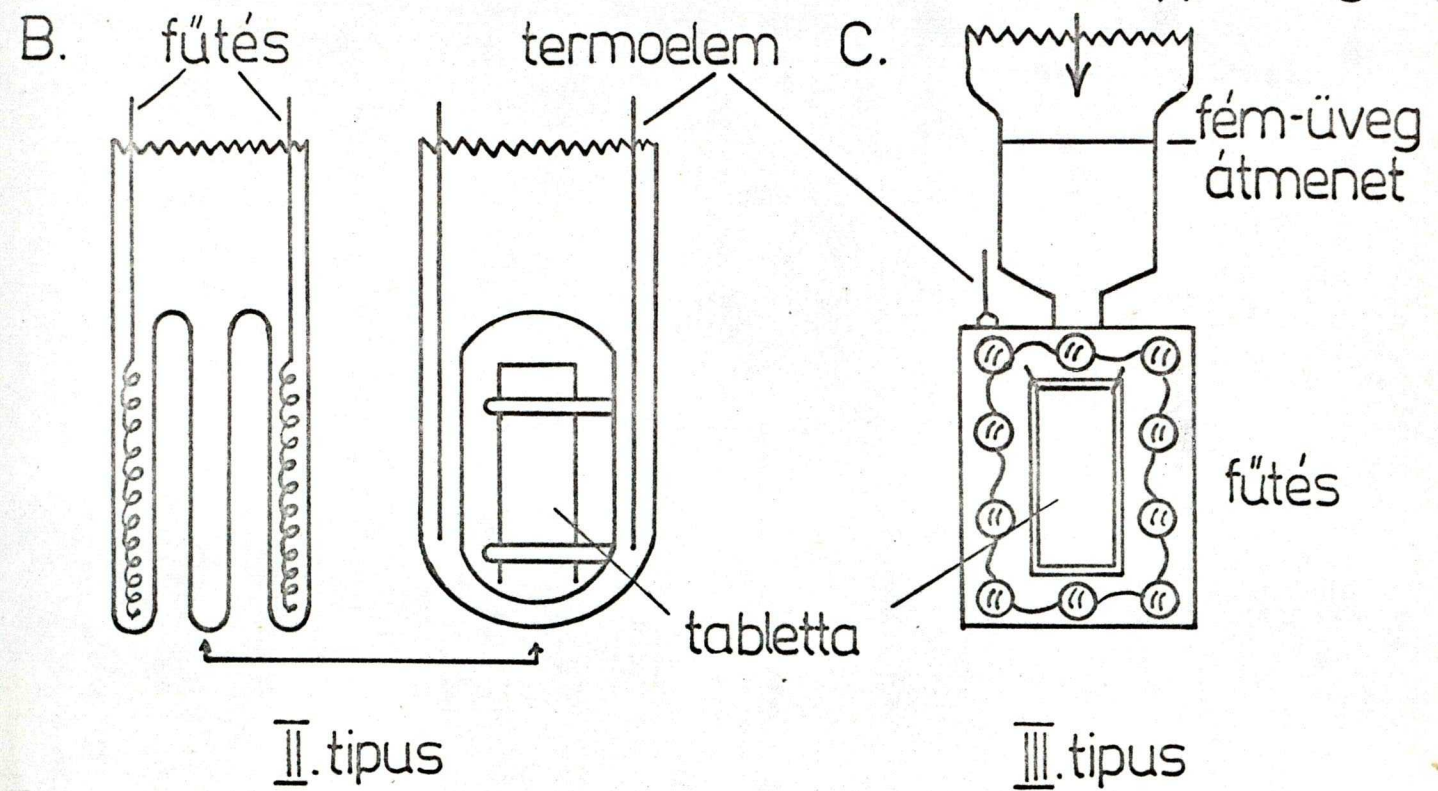
A II. típusú ún. "magashőmérsékletű" cella segítségével a vizsgálatok hőmérsékletén (alkalmazott maximális hőmérséklet 763 K) lehetett felvételeket készíteni.

Az ún. "mélyhőmérsékletű" cella betétje jó hővezető fémből (réz, ill. korr-acél) készült, ebben helyeztük el a mintát, a termoelemet és az előkezelések megvalósításához szükséges fűtő-, valamint hőfokszabályzó szálakat. A lemezkét cseppfolyós levegővel így kb. 140 K-ig tudtuk lehűteni; ebben az esetben vált lehetségessé, hogy mély hőmérsékleten is felvegyünk spektrumokat.

2. ábra



3. ábra



III. A kísérleti eredmények ismertetése

1. CO adszorpciójának vizsgálata

1.1. CO adszorpció különböző hordozójú Rh katalizátorokon

Az előzetesen redukált felületű lemezekéken a CO adszorpcióját először 300 K-en vizsgáltuk. A CO nyomását fokozatosan növeltük, $1,33 \times 10^{-3}$ -13,33 kPa értéktartományban.

A CO adszorpciója a tiszta oxid-hordozókon elenyésző mértékű a nemesfém tartalmú oxid-hordozós mintákéhoz képest; ezt egyrészt a mikromérlegben végzett kísérletek támasztják alá. Infravörös spektroszkópiai vizsgálataink is igazolják ezt az észlelést, hiszen adszorbeált CO-ra utaló abszorpciós sávokat nem találtunk a hordozóként alkalmazott oxidokon.

1 % Rh/MgO-on $2,66 \times 10^{-3}$ kPa hatására igen kis intenzitású ($\lg \frac{I_0}{I}$) elnyelési sávokat találtunk 2100 és 2029 cm^{-1} -nél, valamint egy nagyobbat 2052 cm^{-1} -nél. A CO nyomását 8×10^{-3} kPa-ra növelve, jelentős változás volt tapasztalható: a 2052 cm^{-1} -es sáv 2070 cm^{-1} -re tolódott, miközben mindhárom sáv intenzitása nőtt. 13,33 kPa-ig növelve a nyomást számottevő eltolódás már nem tapasztalható, a sávok intenzitásai viszont fokozatosan nőttek. 13,33 kPa CO adszorpciója után a sávok helyzete: 2096, 2073, 2030 cm^{-1} .

A kísérletet lezáró 300 K-en végzett szivattyúzás a 2073 cm^{-1} -es sáv 2065 cm^{-1} -ig történő eltolódását okozta. Az intenzitás csökkenés kismértékű (4. ábra).

4. ábra Különböző nyomású CO adszorpciója 1 % Rh/Mg-on
300 K-en. (Adszorpció idő 15 perc.)

Az alacsonyabb hullámszám-tartományban az adszorpció során 1510 és 1400 cm^{-1} -nél találtunk adszorpció sávokat, melyek Unidentát karbonátra jellemzőek. A különböző CO-sávok azonosítására a kísérleti eredmények értékelésénél térünk ki.

Az 1 % Rh/TiO₂ lemezke esetében $1,33 \times 10^{-2}$ kPa CO hatására 2108, 2070 és 2042 cm^{-1} -nél jelentek meg elnyelési sávok, melyek intenzitása kismértékben nőtt, hullámszámuk 4-6 cm^{-1} -rel csökkent a CO nyomásának 3,3 kPa-ig történő növelésével. Amikor a mintát 3,3 kPa CO-ban 373 K-re melegítettük, a 2100 cm^{-1} -es sáv 2096 cm^{-1} -re, a 2066 cm^{-1} -es 2060 cm^{-1} -re, a 2038 cm^{-1} -es 2032 cm^{-1} -re tolódott, és intenzitásaik is nőttek. Új, gyenge sáv jelent meg 2002 cm^{-1} -nél (5. ábra).

5. ábra CO adszorpció 300 K-en 1 % Rh/TiO₂-on: alap spektrum (1); $1,33 \times 10^{-2}$ kPa CO, 5 percig (2); 15 percig (3); $1,33 \times 10^{-1}$ kPa CO 25 percig (4); 1,33 kPa CO 25 perc (5); 3,33 kPa CO, 25 perc (6); 373 K-re hevítve.

1 % Rh/SiO₂-on 8×10^{-2} kPa CO 2098, 2066, 2048 és 1910 cm^{-1} -nél eredményezett sávokat. A nyomás 13,33 kPa-ig történt emelésével az intenzitás értékek csekély mértékben növekedtek. Az említetteken kívül más sávot nem találtunk. 300 K-en leszívva a rendszert, csak a 2070 cm^{-1} -es sáv változott, 2060 cm^{-1} -re tolódott (6. ábra).

T%

4. ábra

alap

$2,66 \times 10^{-3}$ kPa

$8,00 \times 10^{-3}$ kPa

$1,33 \times 10^{-2}$ kPa

$6,66 \times 10^{-2}$ kPa

0,133 kPa

1,33 kPa

13,33 kPa

lesziv.
300K

2100

2052

2030

2070

2072

2032

2073

2032

2098

2096

2065

2029

cm⁻¹

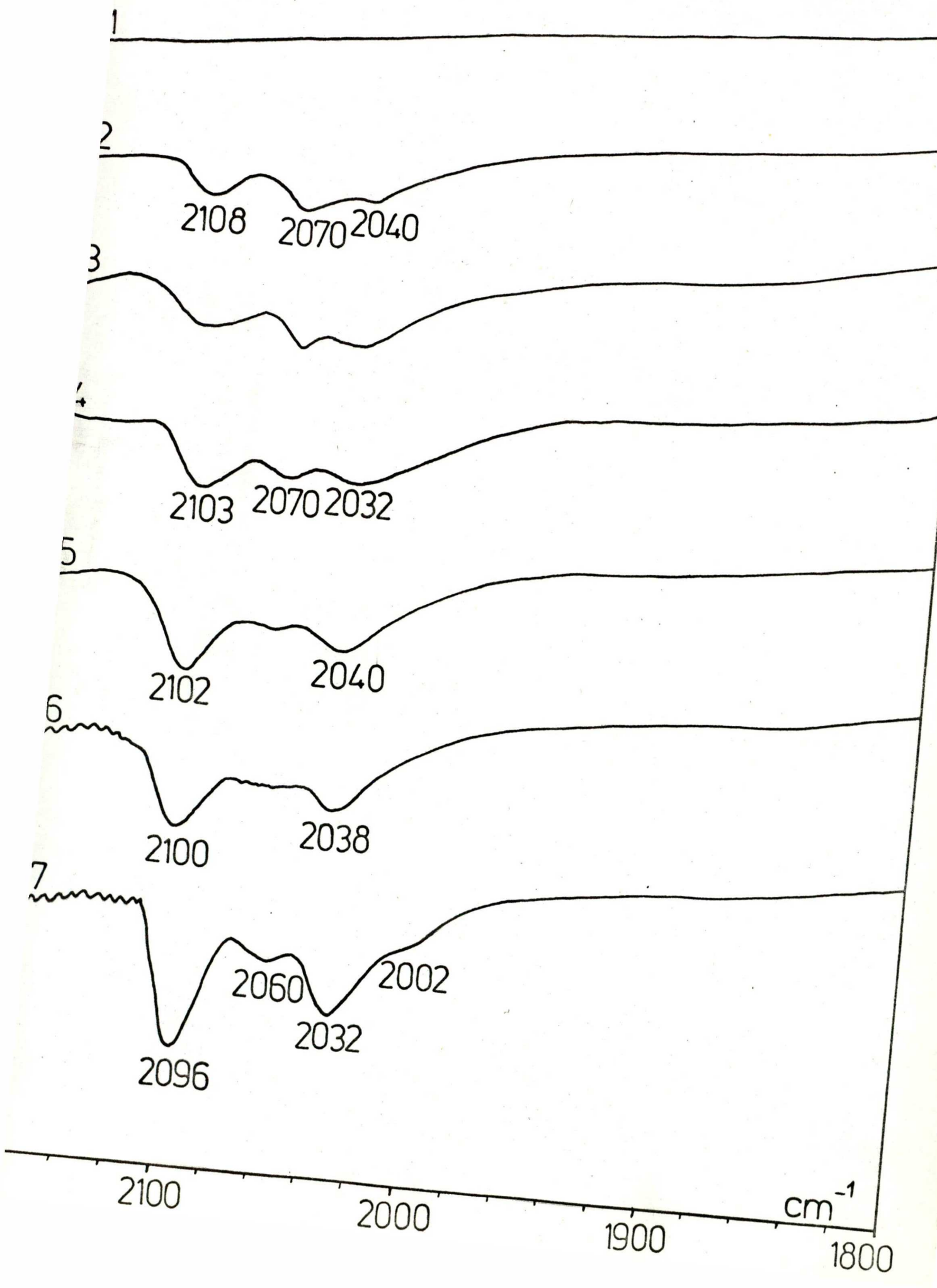
2100

2000

1900

1800

5. ábra



6. ábra CO adszorpció 1 % Rh/SiO₂-on. (A referens ágba SiO₂ lemezkét helyeztünk el, a SiO₂ hordozó saját elnyelési sávjainak kiegyenlítésére.)

Hasonló körülmények között 1 % Rh/Al₂O₃-on is megvizsgáltuk, hogy a CO adszorpciója milyen elnyelési sávokat eredményez a spektrumon. 2,66x10⁻³ kPa CO hatására 2103, 2070 és 2038 cm⁻¹-nél találtunk sávokat. 1,33x10⁻² kPa-ra növelve a nyomást, a 2105, 2072, 2040 cm⁻¹-nél jelentkező sávok intenzitása jelentős mértékben megnövekedett és 1870 cm⁻¹-nél széles új sáv észlelhető a spektrumon. A 7. ábrán látható, hogy a nyomást 13,33 kPa-ra növelve sem tapasztaltunk nagyobb változást. A spektrum a 300 K-en végzett szivatas következtében annyiban változott, hogy a 2074 cm⁻¹-es sáv összemosódott a 2038 cm⁻¹-es sávval, így a hullámszámot pontosan meghatározni nem tudtuk.

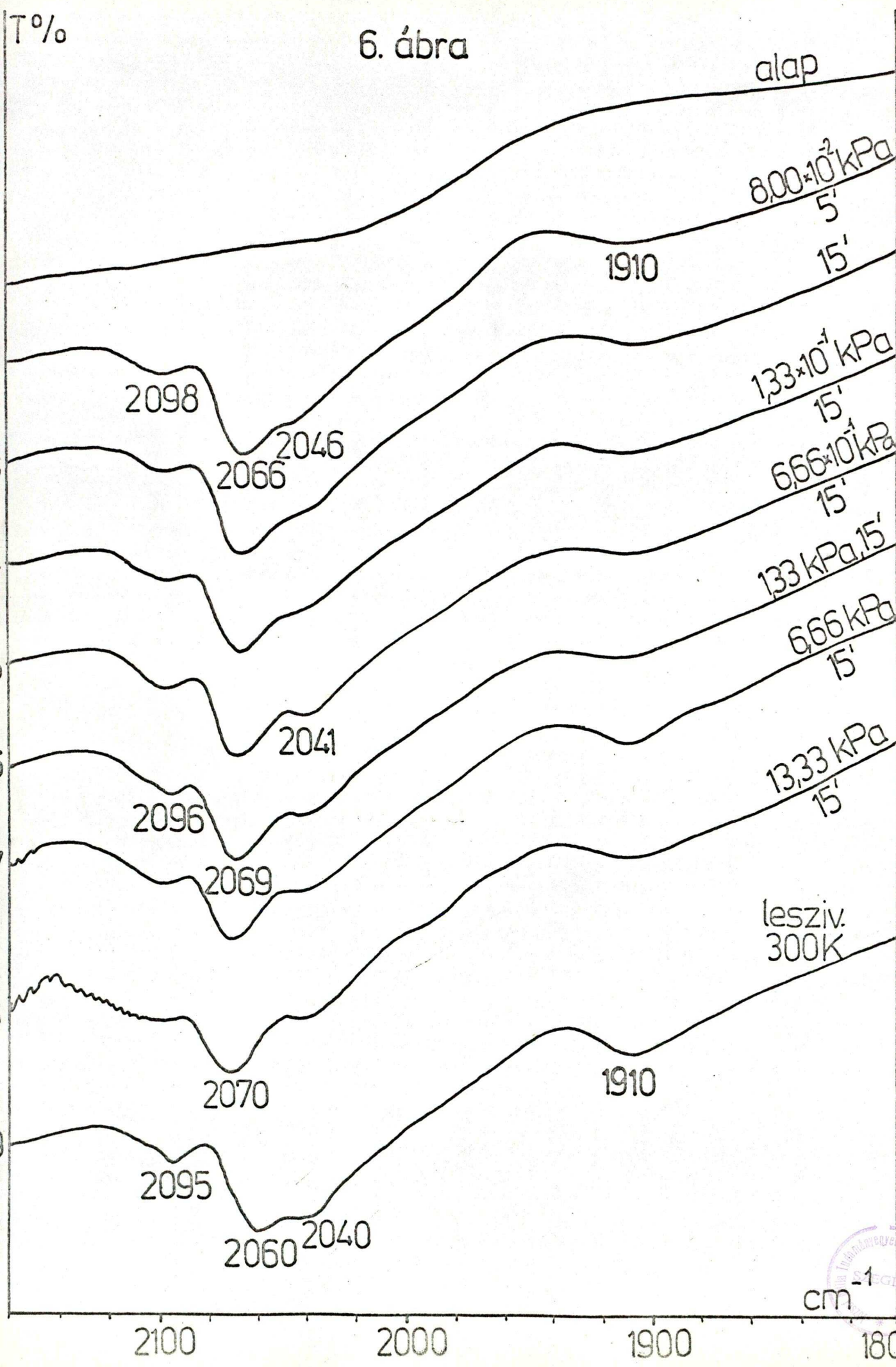
7. ábra 1 % Rh/Al₂O₃-on különböző nyomású CO adszorpciója 300 K-en. (15 perces adszorpció után felvett spektrumok.)

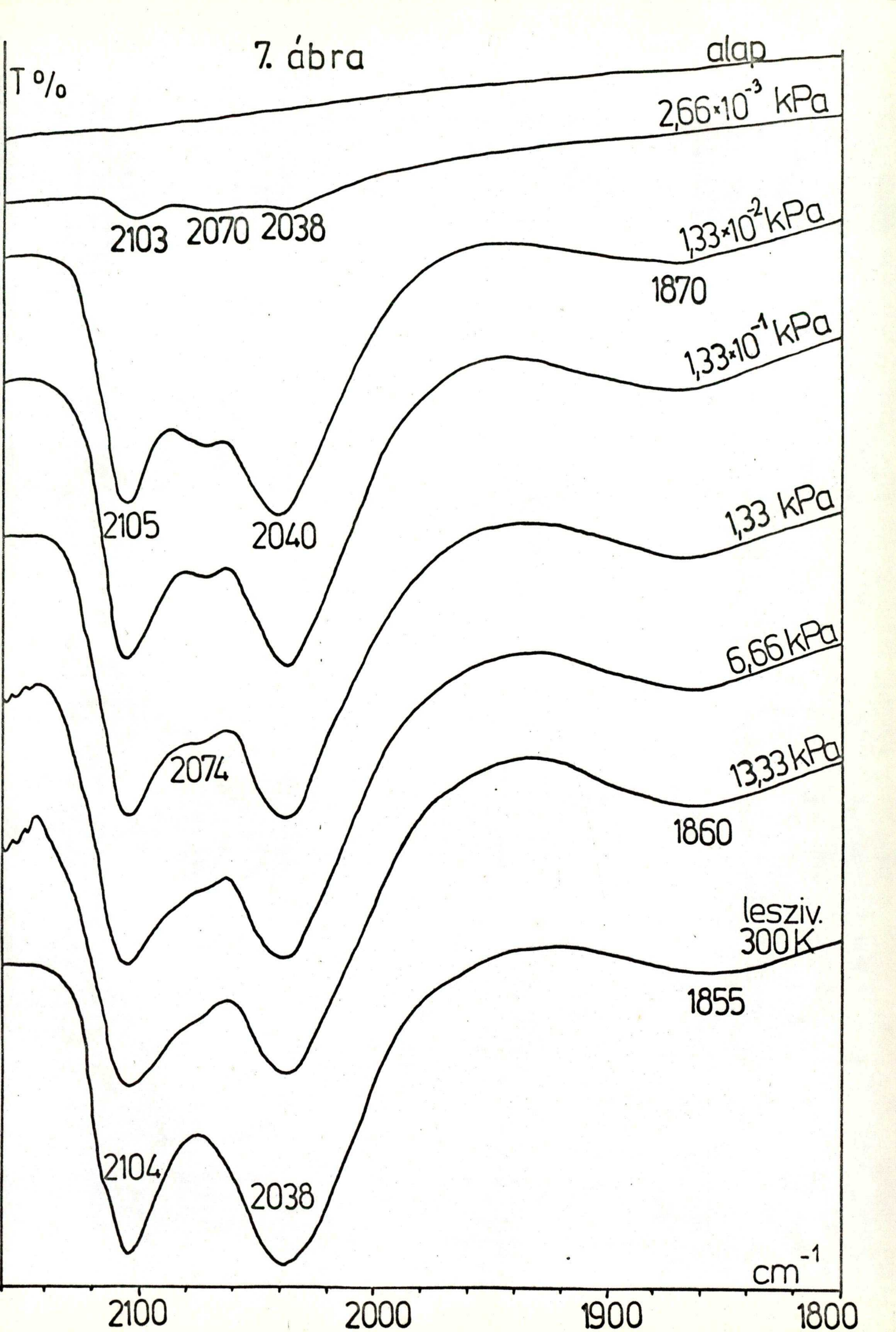
A nagyobb nyomású CO hatására igen kis intenzitású karbonát-sávokat találtunk 1630 és 1455 cm⁻¹-nél, amelyek a bidentát karbonáthoz (HCO₃⁻) rendelhetők.

A 3. táblázatban összefoglaltuk a különböző hordozójú 1 % Rh tartalmú lemezkék esetében a 300 K-en végzett CO adszorpció során észlelt sávok megjelenési helyeit.

T‰

6. ábra





3. táblázat

Rh/MgO	2100-2096 cm ⁻¹	2074-2070 cm ⁻¹	2032-2029 cm ⁻¹	-	1510 és 1400 cm ⁻¹ -nél kar- bonát sávok
Rh/TiO ₂	2108-2100 cm ⁻¹	2070-2066 cm ⁻¹	2042-2038 cm ⁻¹	-	-
Rh/SiO ₂	2098-2096 cm ⁻¹	2070-2066 cm ⁻¹	2046-2040 cm ⁻¹	1910 cm ⁻¹	-
Rh/Al ₂ O ₃	2105-2103 cm ⁻¹	2074-2070 cm ⁻¹	2040-2037 cm ⁻¹	1870-1850 cm ⁻¹	igen kis inten- zitású 1630 és 1455 cm ⁻¹

Annak érdekében, hogy kiderítsük, milyen hatással van a CO adszorpcióra a lemezke Rh-tartalma, néhány esetben különböző Rh-tartalmú (5,1 és 0,3 %) lemezkén is végeztünk kísérleteket. Azonos körülmények között - a várakozásnak megfelelően - az észlelt sávok intenzitásértéke az 5,1 és 0,3 % Rh tartalom szerint csökkent. A sávok helyzetében említésre méltó eltérést nem tapasztaltunk (8/a és 8/b ábrák).

8. ábra A különböző Rh tartalmú mintákon kialakult

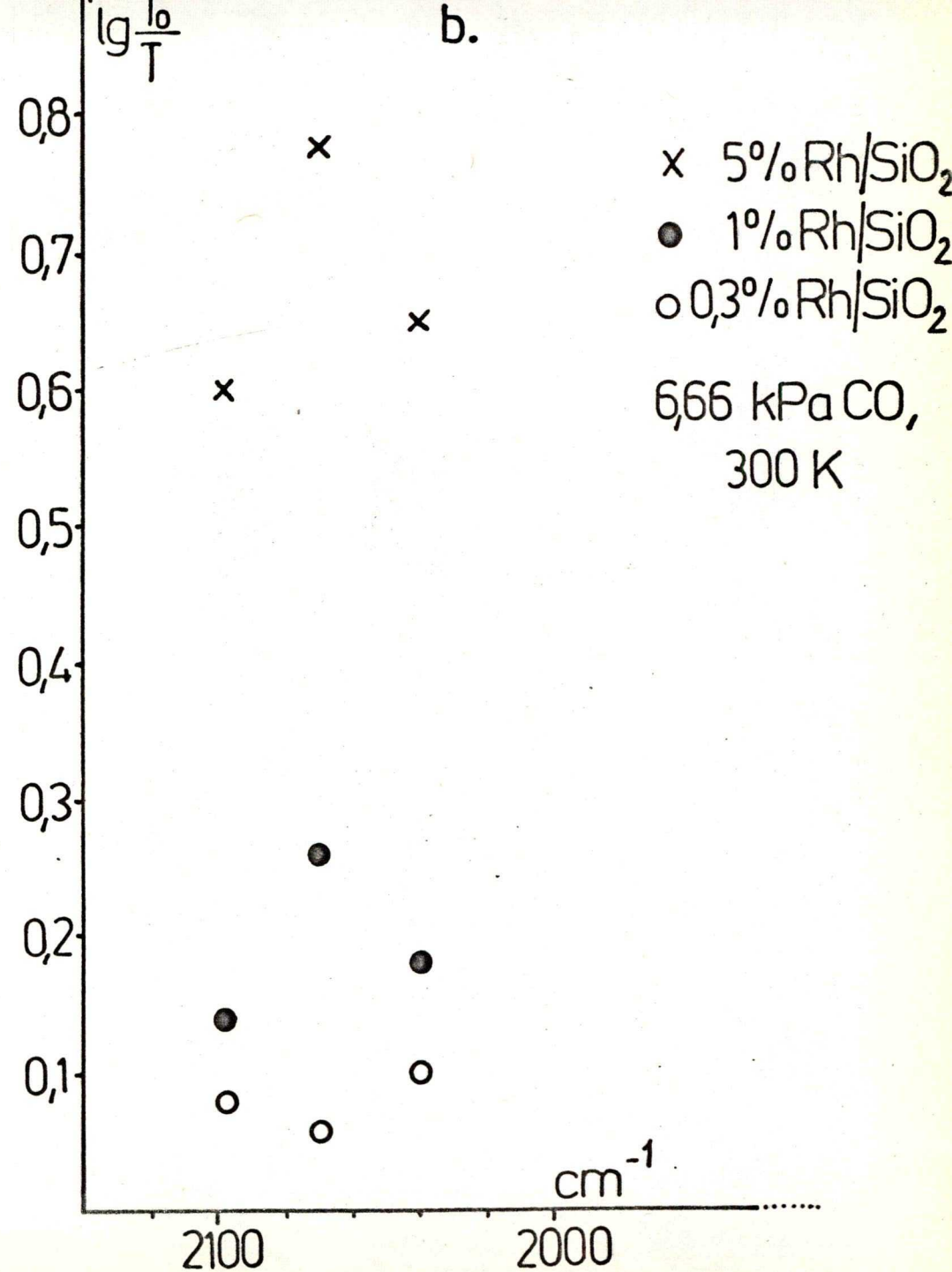
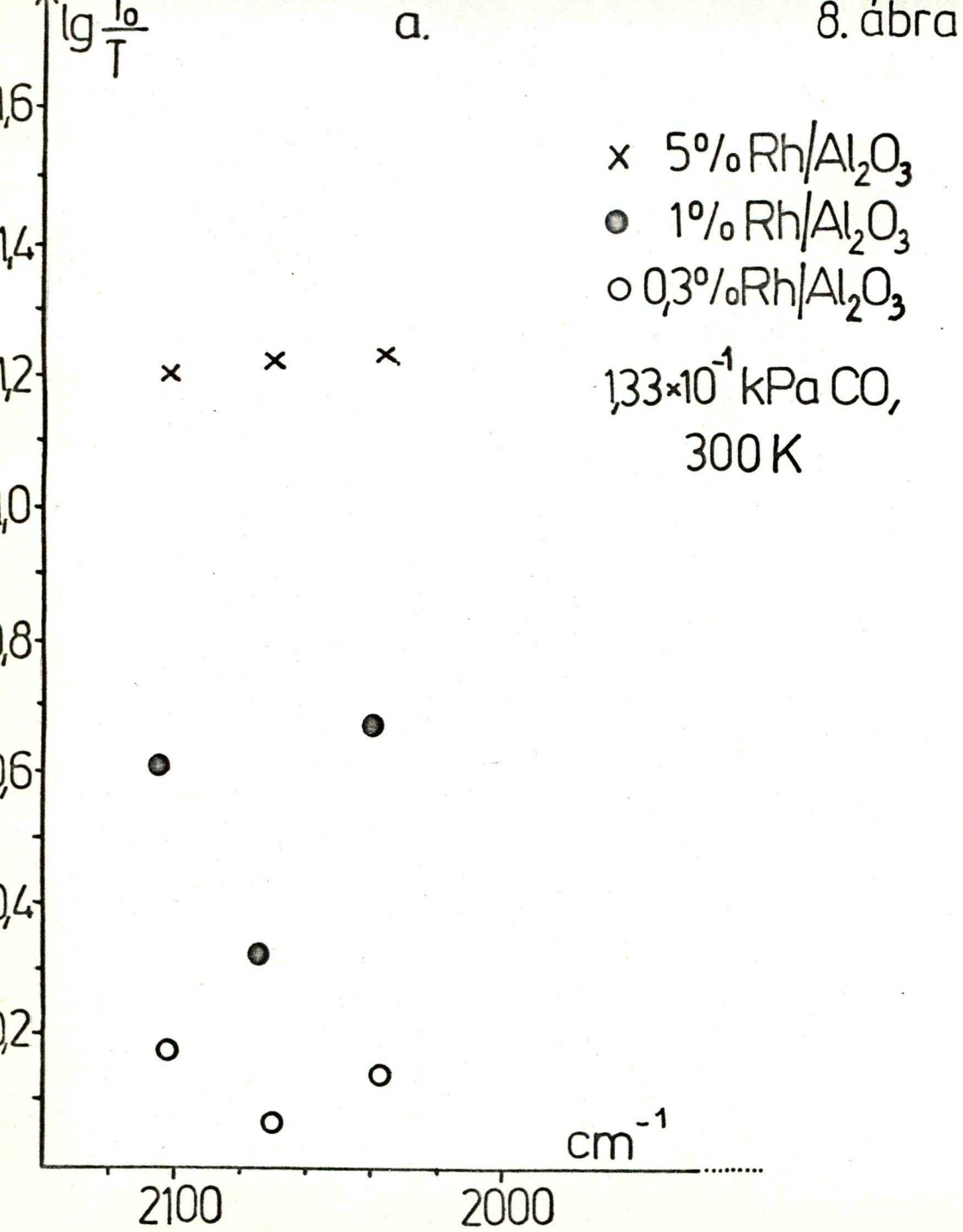
CO-adszorbeátumok hullámszám- és intenzitásértékei.

a) Al₂O₃ hordozó esetében

1 Torr CO (15 perc)

b) SiO₂ hordozót alkalmazva

50 Torr CO (15 perc)



1.2. Hidrogén hatása a CO adszorpcióra Rh/Al₂O₃ katalizátoron

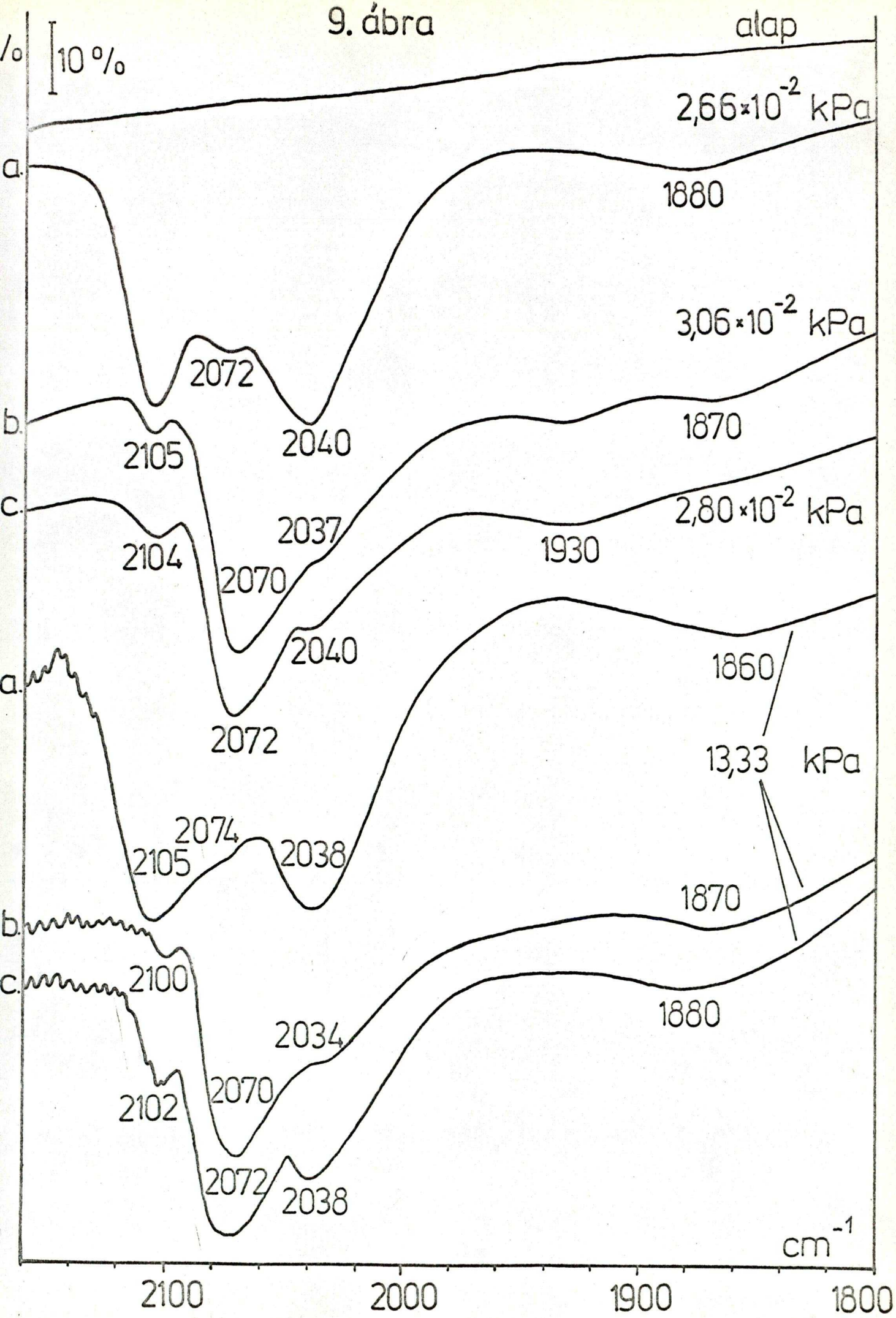
Mivel a CO adszorpciója során a legnagyobb intenzitású sávokat a Rh/Al₂O₃ mintákon kaptuk, a különböző hatások tanulmányozására az Al₂O₃ hordozóra felvitt Rh-katalizátorokat választottuk.

Először az **előzetesen** adszorbeált hidrogén hatását tanulmányoztuk.

A redukált lemezkét 673 K-en 6,66 kPa H₂-ben tartottuk 30 percig, majd a H₂-ben lehűtöttük és 300 K-en leszivattuk. Egy másik kísérletsorozatban a szokásos, 673 K-en végzett redukció után (ahol a redukáló H₂-t 673 K-en leszivattuk), a lemezkét 300 K-re hűtöttük, és ezen a hőmérsékleten adtunk rá H₂-t, majd leszivattuk. Ezek után különböző nyomású CO-t adtunk a lemezkére. Az eredményeket a 9. ábrán, két CO-nyomás esetében nyert spektrumok bemutatásával közöljük.

9. ábra CO adszorpció 300 K-en 1 % Rh/Al₂O₃-on: a 673 K-en végzett előkezelés után (a); 673 K-es H₂ preadszorpciót és H₂-ben való hűtést követően (b); 300 K-en történt H₂ preadszorpció után (c).

Megállapítható, hogy a hidrogénnel kezelt felületeken is megjelentek azok a sávok, amelyek a szokásos előkezelést követően a CO adszorpcióra jellemzőek voltak. A H₂ azonban nagymértékben csökkentette a 2105 és 2040 cm⁻¹-es elnyelési sávokhoz rendelhető CO-formák kialakulásának valószínűségét, mégpedig a 673 K-es hidrogénezés és H₂-ben való hűtés jobban, mint a 300 K-en történt preadszorpció. (A karbonátok sáv-



jának megjelenési tartományában ilyen körülmények között is csak igen kis intenzitású 1630 és 1455 cm^{-1} -es sávok mutathatók ki.)

A továbbiakban a hidrogén és a CO együttes adszorpcióját 300 K-en tanulmányoztuk. A gáztérben lévő CO és a H_2 arányának változtatásakor nyert néhány spektrumot a 10. ábrán mutatjuk be.

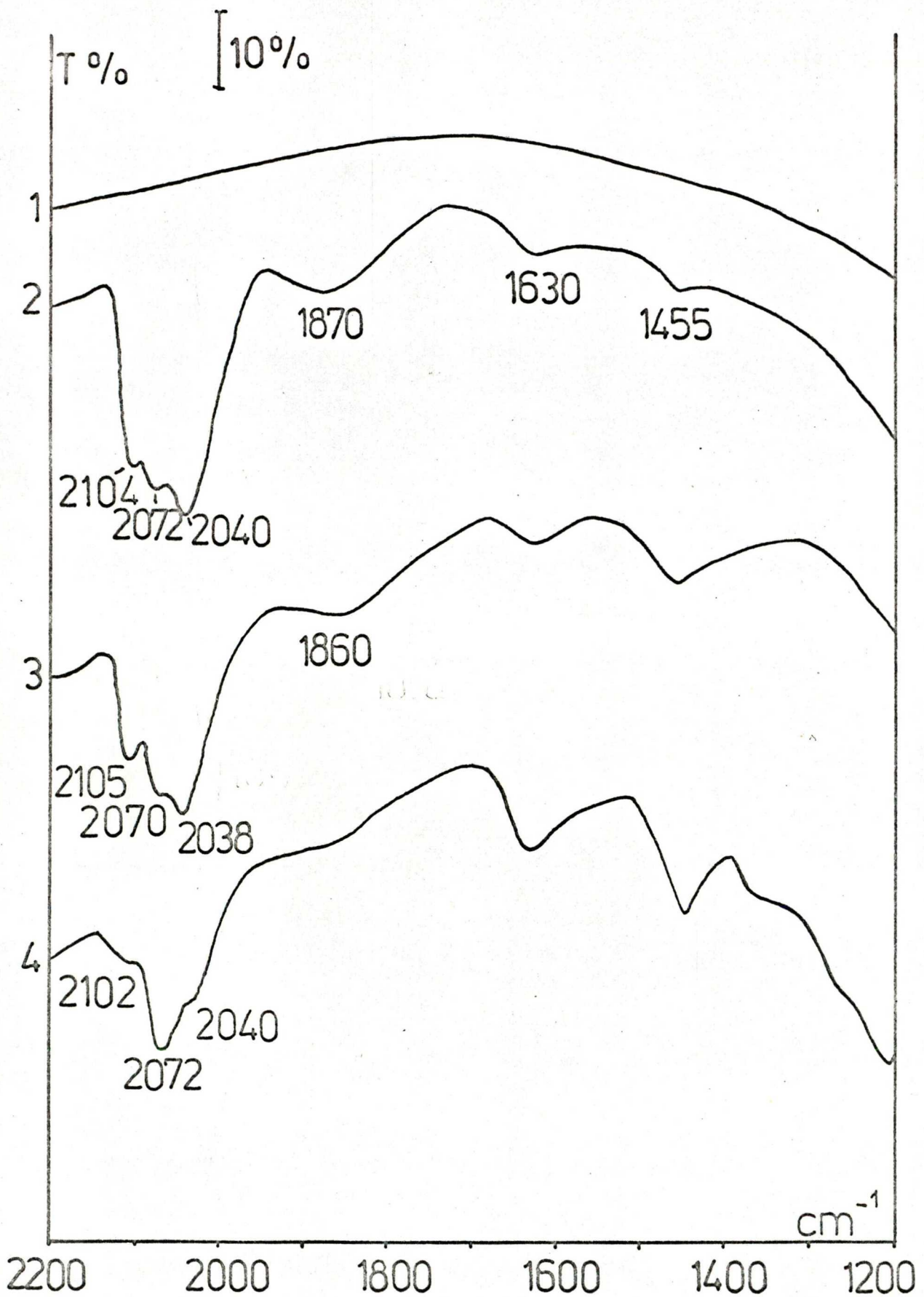
10. ábra $\text{CO} + \text{H}_2$ együttes adszorpciója 300 K-en, 1 % $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -on. A CO nyomása minden esetben 2,66 kPa, a hidrogéné pedig 0 kPa (2); 2,66 kPa (3); és 61,58 kPa (4).
(1) az alap spektrum.

Megfigyelhető, hogy az adszorbeált CO-ra jellemző sávok H_2 jelenlétében is megjelentek, de a 2104 és 2040 cm^{-1} -es sávok a hidrogén mennyiségének növekedésével csökkenő intenzitással. A H_2 jelenléte az 1870 cm^{-1} -es hullámszámú sávhoz rendelhető CO forma kialakulását is gátolja. Ezeket a csökkenéseket nem lehet a CO parciális nyomásának csökkenésével magyarázni, hiszen a korábbi kísérletekben, már igen kis CO-nyomásnál is ($1,33 \times 10^{-2}$ kPa) nagy intenzitású CO-sávokat találtunk.

A H_2 hatásának további bemutatására közöljük a következő adatokat:

Mivel a 2072 cm^{-1} -es sáv intenzitását a H_2 jelenléte gyakorlatilag nem befolyásolta, ennek a sávnak az intenzitását egységnek tekintve, a másik két sáv viszonyát ehhez az értékhez a következőkben adjuk meg:

10. ábra



	2104 cm^{-1}	2072 cm^{-1}	2040 cm^{-1}
2,66 kPa CO	0,81	1	1,23
2,66 kPa CO + 2,66 kPa H_2	0,65	1	1,16
2,66 kPa CO + 61,58 kPa H_2	0,36	1	0,72

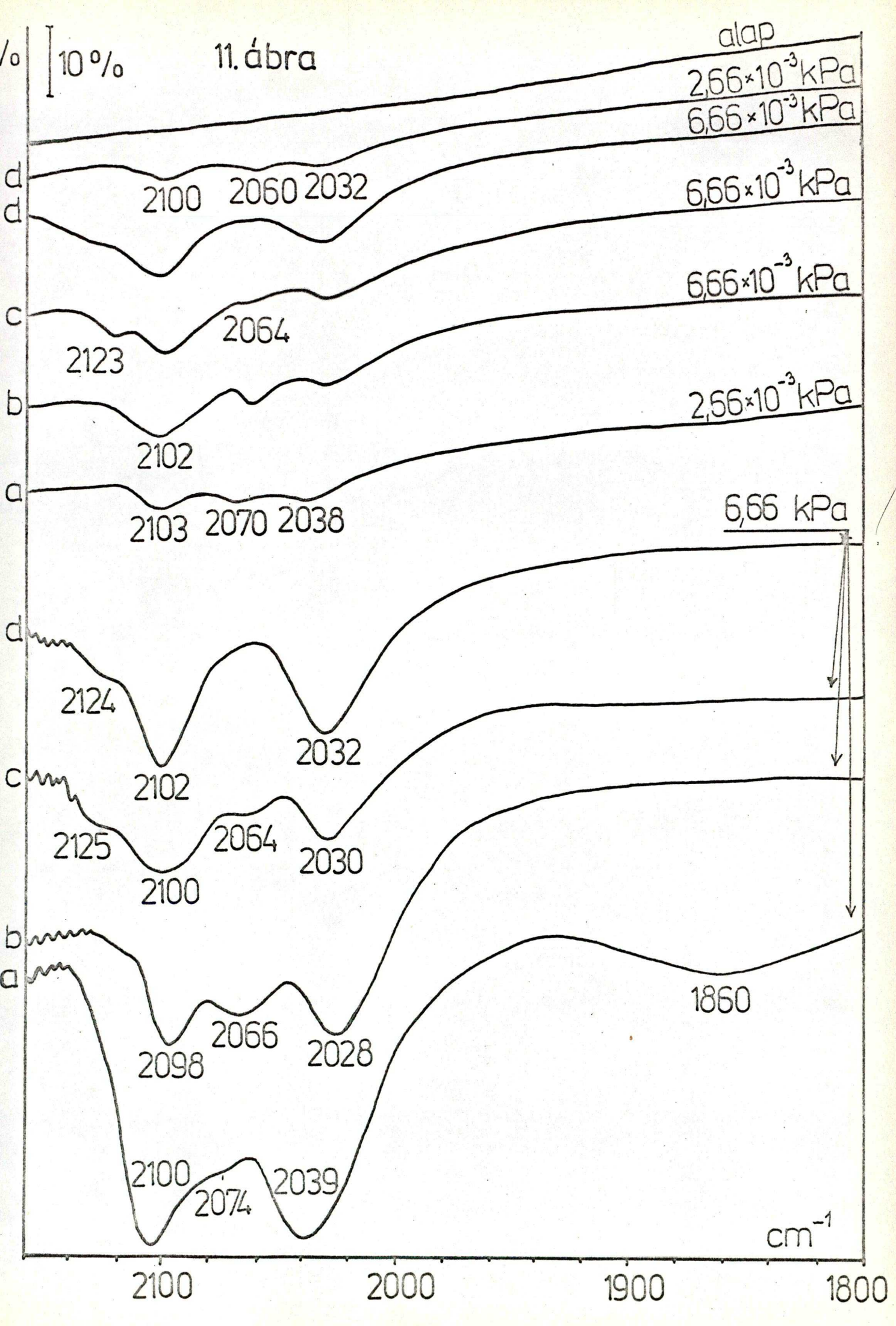
A CO-sávokra vonatkozó változásokon kívül meg kell említenünk a karbonát sávok (1630 , 1455 cm^{-1}) intenzitásának növekedését a hidrogén mennyiségének növelésével. Az 1630 és 1455 cm^{-1} hullámszámmértékek a bikarbonát HCO_3^- jellemző abszorpciós sávjaihoz rendelhetők.

1.3. CO adszorpció oxidált felületen

A 673 K -en végzett redukciót követően különböző hőmérsékleten $13,33 \text{ kPa O}_2$ -el kezeltük a felületet 30 - 30 percig, majd az oxigénes kezelés hőmérsékletén szivattuk a rendszert és vizsgáltuk, hogy az így nyert felületen a CO adszorpció milyen elnyelési sávokat okoz a spektrumon.

Amikor az oxigénes kezelést 300 K -en végeztük, 10^{-3} kPa CO adszorpciója 2102 , 2064 és 2032 cm^{-1} -nél okozott sávokat. A CO nyomását $6,66 \text{ kPa}$ -ig növelve a sávok intenzitása folyamatosan nőtt, és ennél a nyomásnál a sávok 2098 , 2066 és 2028 cm^{-1} -nél észlelhetők (11. ábra b spektrumai). A 673 K -en redukált mintához viszonyítva (11. ábra a spektrumai) nem jelentkezett 1860 cm^{-1} -es sáv, és a többi sáv is csökkent intenzitású.

11. ábra $1 \% \text{ Rh/Al}_2\text{O}_3$ lemezke különböző hőmérsékleten oxidált felületén CO adszorpció 300 K -en:



a spektrumok: 673 K-en végzett redukción
követően,

b spektrumok: 300 K-en oxidált,

c spektrumok: 573 K-en oxidált és

d spektrumok: 753 K-en oxidált felületeken.

Az 573 K-es oxidáció után $6,66 \times 10^{-3}$ kPa CO hatására 2100, 2064 és 2032 cm^{-1} -nél, valamint 2123 cm^{-1} -nél láthatók a spektrumon elnyelési sávok. Anyomást növelve sem jelent meg az 1860 cm^{-1} -es sáv, a 2064 cm^{-1} -es intenzitásnövekedése pedig elmaradt a 2100 és 2030 cm^{-1} -es sávoké mellett (11. ábra c spektrumai). A 753 K-en oxidált felületen a 2060 cm^{-1} -es sáv a $6,66 \times 10^{-3}$ kPa CO adszorpciójakor már nem észlelhető, a CO nyomását 6,66 kPa-ig növelve sem jelentkezett.

A karbonát-sávok tartományában említésre méltó változást nem észleltünk.

1.4. A felületi-szén hatása a CO-sávok helyzetére és a CO-adszorbeátumok stabilitására 1 % Rh/Al₂O₃-on

Csoportunkban folyó kinetikai mérések során (28) egyértelműen bizonyították, hogy a $\text{CO} + \text{H}_2$ ill. $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ katalitikus reakcióban a katalizátor felületén szénlerakódás történik. A felületi szén mennyiségét hidrogénes kezeléssel (CH_4 -képződés) és oxidációval (CO_2 -képződés) határozták meg. Megállapították, hogy adott körülmények között sokkal több szén keletkezik a $\text{CO} + \text{H}_2$, mint a $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ reakcióban, valamint azt is, hogy a felületi szén mennyisége és reakcióképessége je-



lentősen függ keletkezésének hőmérsékletétől és a H_2 -nel való továbbreakciójáig eltelt időtől.

Ebben a fejezetben azokról az infravörös vizsgálatokról számolunk be, melyeket a felületi szén CO adszorpcióját és a CO-adszorbeátumok stabilitását befolyásoló hatásának felderítésére végeztünk.

1.4.1. Az adszorbeált CO termikus stabilitása redukált felületű 1% Rh/ Al_2O_3 katalizátoron.

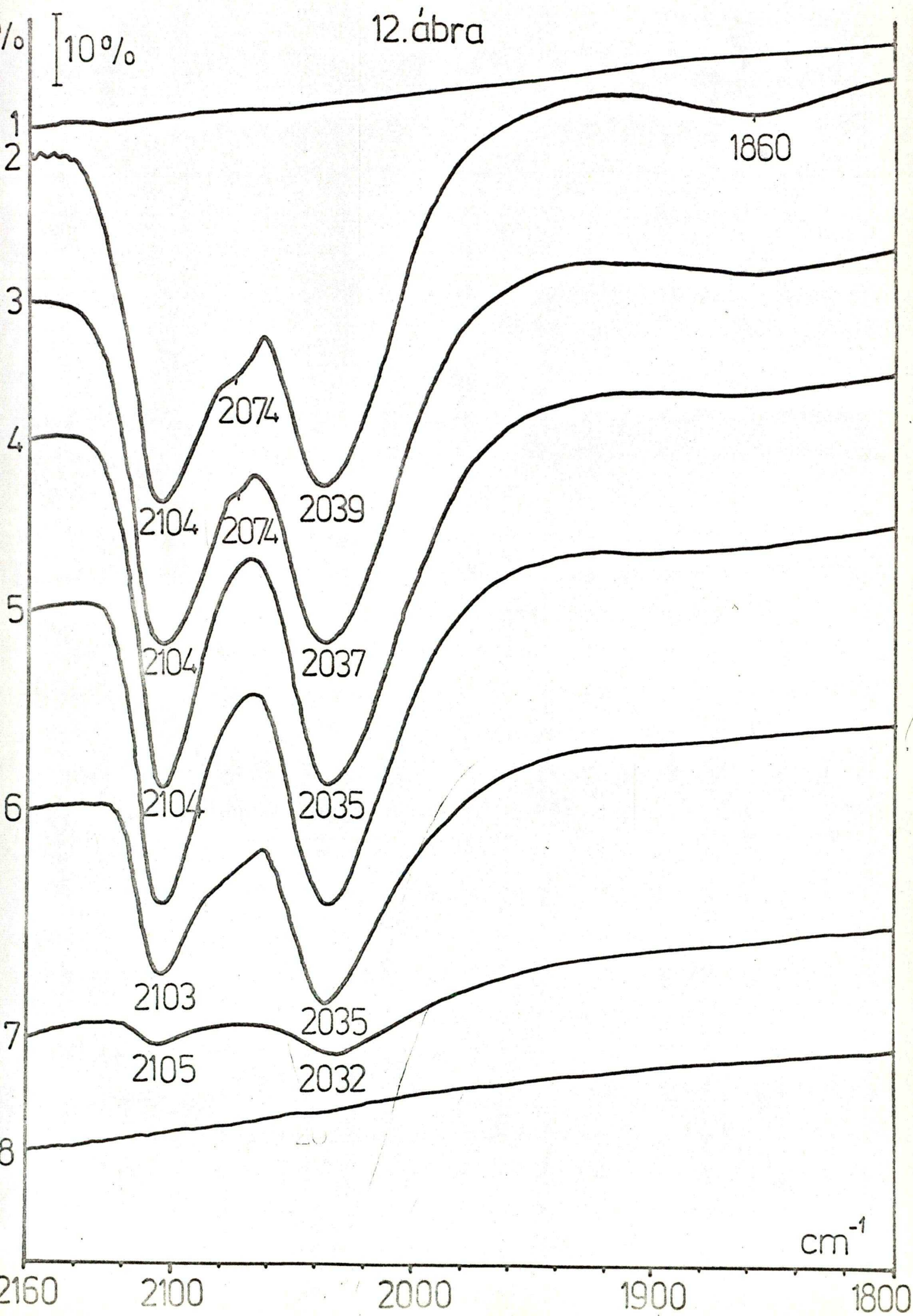
Kísérleteinket a 673 K-en redukált mintán a 300 K-en végzett CO-adszorpció során kialakult felületi formák stabilitásának vizsgálatával kezdtük.

Az eredményeket a 12. ábrán mutatjuk be.

12. ábra A "tisztá" felületű 1% Rh/ Al_2O_3 -on 300 K-en adszorbeálódott CO termikus stabilitásának vizsgálatai

alap (1); 6,66 kPa CO, 300 K-en, 15 percig (2), szivattva: 300 K (3), 373 K (4), 423 K (5), 473 K (6), 523 K (7) és 573 K (8)-en 30-30 percig.

300 K-en, CO jelenlétében felvett spektrumhoz (2. spektrum) viszonyítva, a 300 K-en végzett szivattás csökkentette az 1860 cm^{-1} -es sáv intenzitását (3. spektrum). 373 K-re emelve a hőmérsékletet, a 2074 cm^{-1} -es sáv (váll) és az 1860 cm^{-1} -es eltűnt, a spektrumokon már csak a 2104 és 2037 cm^{-1} -es sávok észlelhetők. Ezen sávok intenzitása a hőmérséklet további növelésével csökken, 573 K-en végzett szivattás után már nem észlelhetők.



A csökkenés mértékét () a következő képlet alapján számoltuk:

$$\alpha = \frac{E_0 - E}{E_0}$$

ahol: E_0 - 300 K-en leszivatott felület esetében felvett spektrumon a CO-sáv intenzitása: $lg \frac{I_0}{I}$
 E - az adott hőmérsékleten végzett szivatas utáni spektrum megfelelő sávjainak intenzitásértéke.

A felületen maradt anyagmennyiség az $1-\alpha$ különbséggel arányos. Ezen értékeket ábrázoltuk a 13. ábrán. A kezdőpont a 300 K-en végzett szivataáshoz tartozó érték.

13. ábra A különböző hőmérsékletű szivataáskor a felületen maradt CO-formák mennyiségének változása.

Jól látható, hogy a 2105-2103 és 2039-2032 cm^{-1} -es sávokhoz rendelhető CO-forma felületi koncentrációja azonos mértékben csökken.

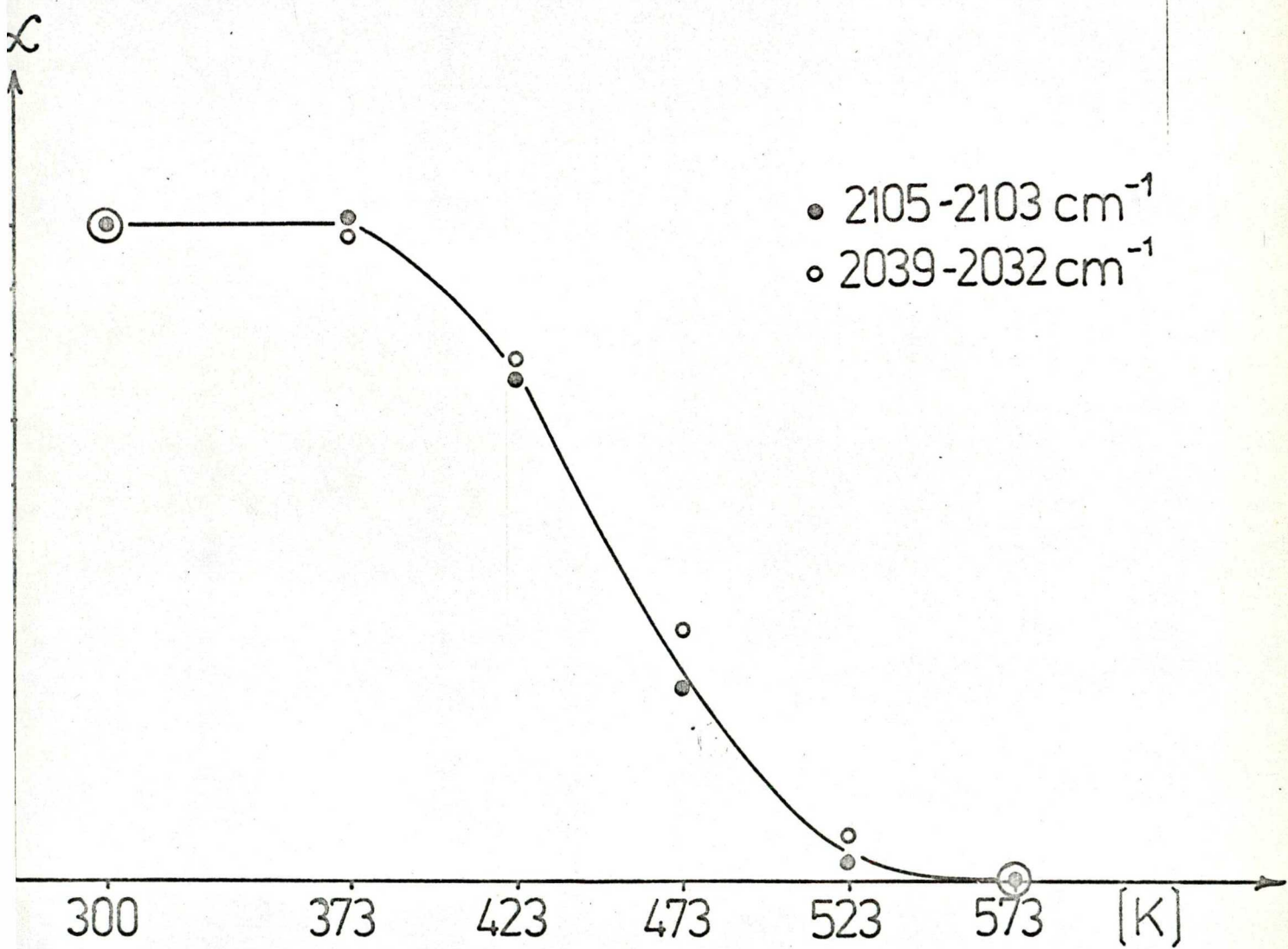
A vizsgálatok során új elnyelési sávot nem találtunk.

1.4.2. A CO adszorpciója különböző hőmérsékleten

Ezekben a kísérletekben a 673 K-en redukált mintán 6,66 kPa CO-ot adszorbeáltattunk 30-30 percig különböző hőmérsékleten, majd a spektrumokat CO-ban 300 K-re való hűtés után vettük fel. A spektrumokat a 14. ábrán mutatjuk be.

14. ábra 6,66 kPa CO adszorpciója 673 K-en redukált 1%

13. ábra



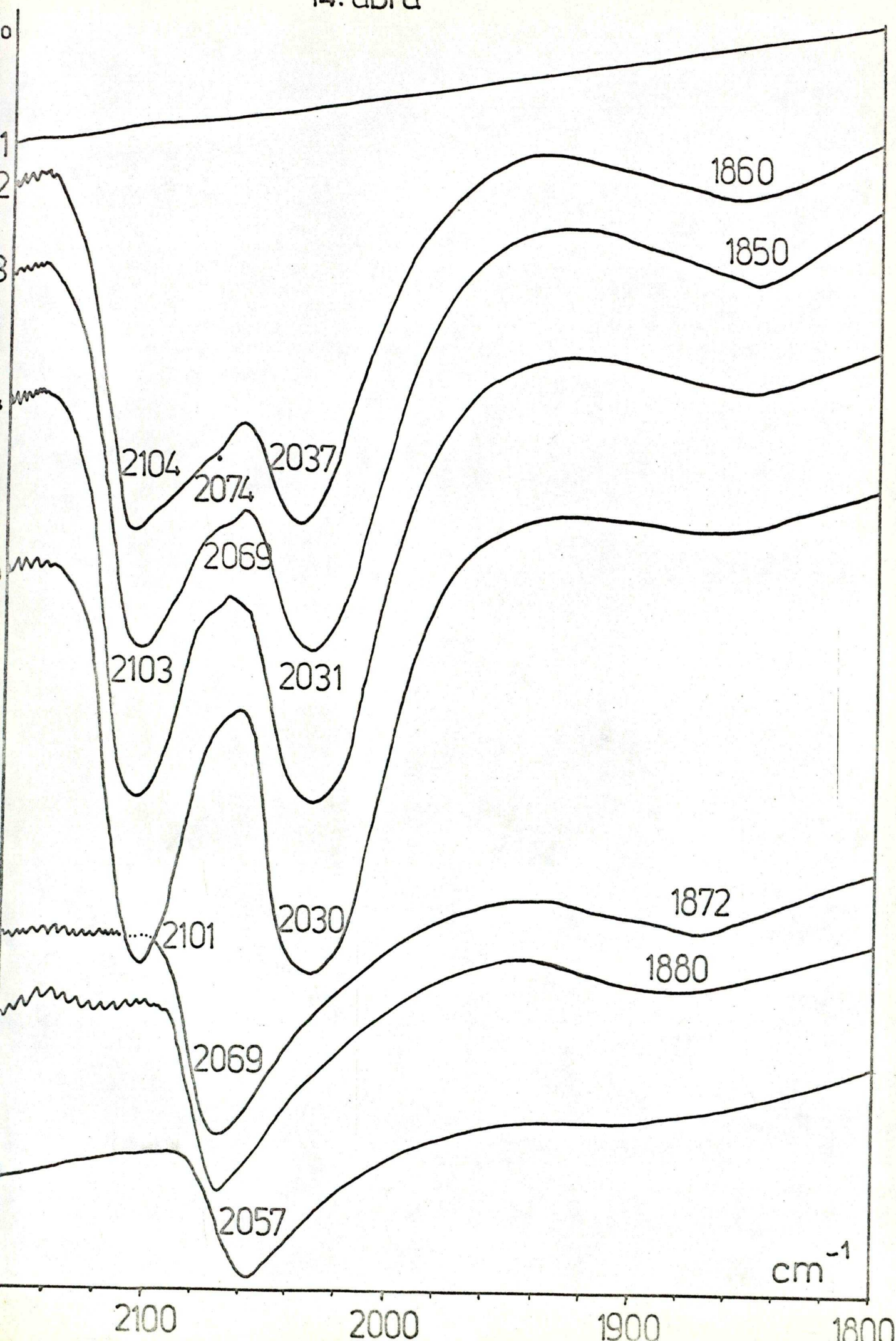
Rh/Al₂O₃-on. Alap (1), 300 K (2), 373 K (3), 423 K (4), 473 K (5), 523 K (6) és 573 K (7)-en 30-30 percig, majd 573 K-en végzett szivatas után (8).

A 300 K-en végzett CO-adszorpció során rögzített sávok közül a 373 K-en végzett adszorpciót követően, a 2074 cm⁻¹-es váll 2069 cm⁻¹-re tolódott, míg a többi sáv (2103, 2031 és 1850 cm⁻¹) intenzitása nőtt. A hőmérsékletet 423 K-re emelve, már nem észlelhető a 2069 cm⁻¹-es váll, csökkent az 1850 cm⁻¹-es intenzitása, viszont tovább nőtt a most 2104 és 2030 cm⁻¹-esé. 473 K-nél jelentős változást ebben a tartományban nem tapasztaltunk, annál inkább 523 K-en. Elűnt a nagyintenzitású 2104 és 2030 cm⁻¹-es sáv és 2069 cm⁻¹-nél új sáv jelentkezett, melynek helyzete és intenzitása a további hőmérsékletnövelés hatására változatlan maradt. Az ezt követő szivatas (573 K) hatására a 2069 cm⁻¹-es sáv a 2057 cm⁻¹-re tolódott el.

1.4.3. A felületi szén hatása a CO adszorpciójára és az adszorbeátumok stabilitására

A felületi szenet úgy hoztuk létre, hogy a 673 K-en redukált mintán 473, 523 és 573 K-en 13,33 kPa CO-ot cirkuláltattunk 60 percig, majd ugyanezek a hőmérsékleteken kiszivattuk a CO-ot. Ezt követően a CO adszorpcióját 300 K-en vizsgáltuk, a CO nyomása függvényében. Az adszorbeátumok stabilitását az 1.4.1. fejezetben leirt módon tanulmányoztuk.

14. ábra



A CO magasabb hőmérsékleten való cirkuláltatása és az ezt követő szivatus után felvett spektrumokat a 15. ábrán mutatjuk be.

15. ábra 673 K-en redukált 1% Rh/Al₂O₃ spektruma (1), 13,33 kPa CO-ot cirkuláltatva 60 percig, majd leszivattva: 473 K-en (2), 523 K-en (4) és 573 K-en (6). Majd ezen felületekre 6,66 kPa CO-ot adszorbeáltatva szobahőmérsékleten (3,5,7).

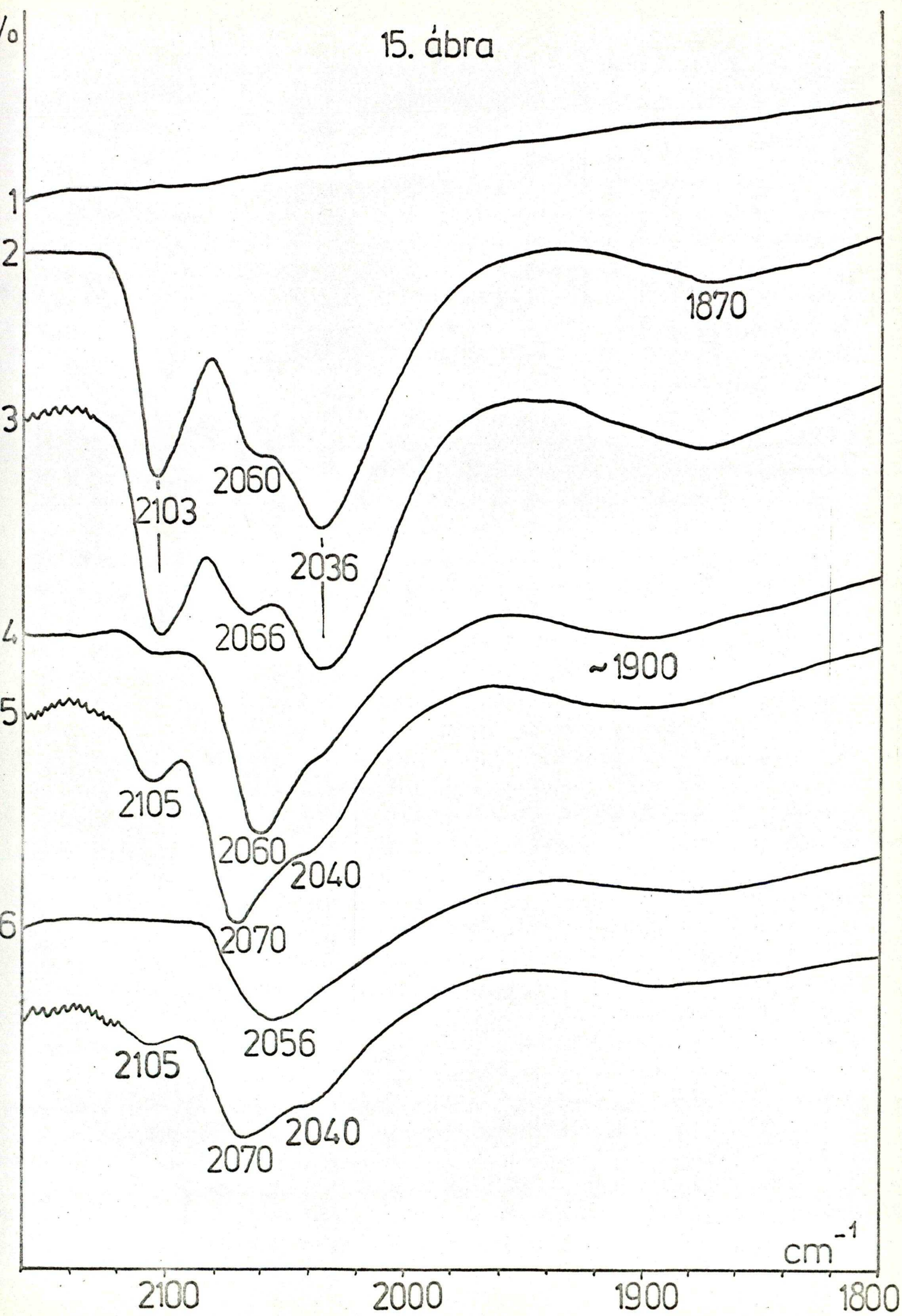
A 473 K-en történt CO-cirkuláltatást és szivattást követően a spektrumon 2103, 2060, 2036, valamint 1870 cm⁻¹-nél láthatók sávok (15. ábra, 2. spektrum). Ezt a spektrumot a 473 K-en végzett CO-adszorpció spektrumával összehasonlítva jelentős változást jelent a 2060 cm⁻¹-es sáv jelenléte, valamint a 2103 és 2036 cm⁻¹ hullámszámmal sávot okozó felületi CO-formák koncentrációjának csökkenése.

523 K-en szenezve a felületet e változások még jelentősebbé váltak (15. ábra, 4. spektrum), az 573 K-es kezelést követően már csak a 2056, valamint a 1880 cm⁻¹-es abszorpciós sáv észlelhető.

Mindhárom hőmérsékleten végzett szenezés után 6,66 kPa CO-otadtunk a mintákhoz (15. ábra, 3., 5. és 7. spektrum).

A 300 K-en végzett CO-adszorpció során még az 573 K-en szenezett felületen is ki tudott alakulni a 2100 és 2035 cm⁻¹-es sáv, bár intenzitásuk igen kicsi. Ha a "tiszta" felületen meghatározott intenzitásértékeket egységnyi-nek tekintjük, a szenezés hőmérsékletének emelésével az utóbb említett két sáv intenzitásértékei a következő mértékben csökkennek:

15. ábra



473 K	523 K	573 K
0,52	0,20	0,11

A "tisztta" felületen 2074 cm^{-1} -nél megjelenő sávnak szenezett felületen megfelelő 2060 cm^{-1} -es sáv esetében pedig:

473 K	523 K	573 K
1,15	1,15	0,68

Tehát az előző két sáv egyértelmű csökkenését tapasztaltuk, míg az utóbbi; 473 és 523 K-en kezelt felületen nagyobb intenzitást ért el, mint "tisztta" felületen, de 573 K-en szenezve a felületet már kisebb intenzitással jelentkezett.

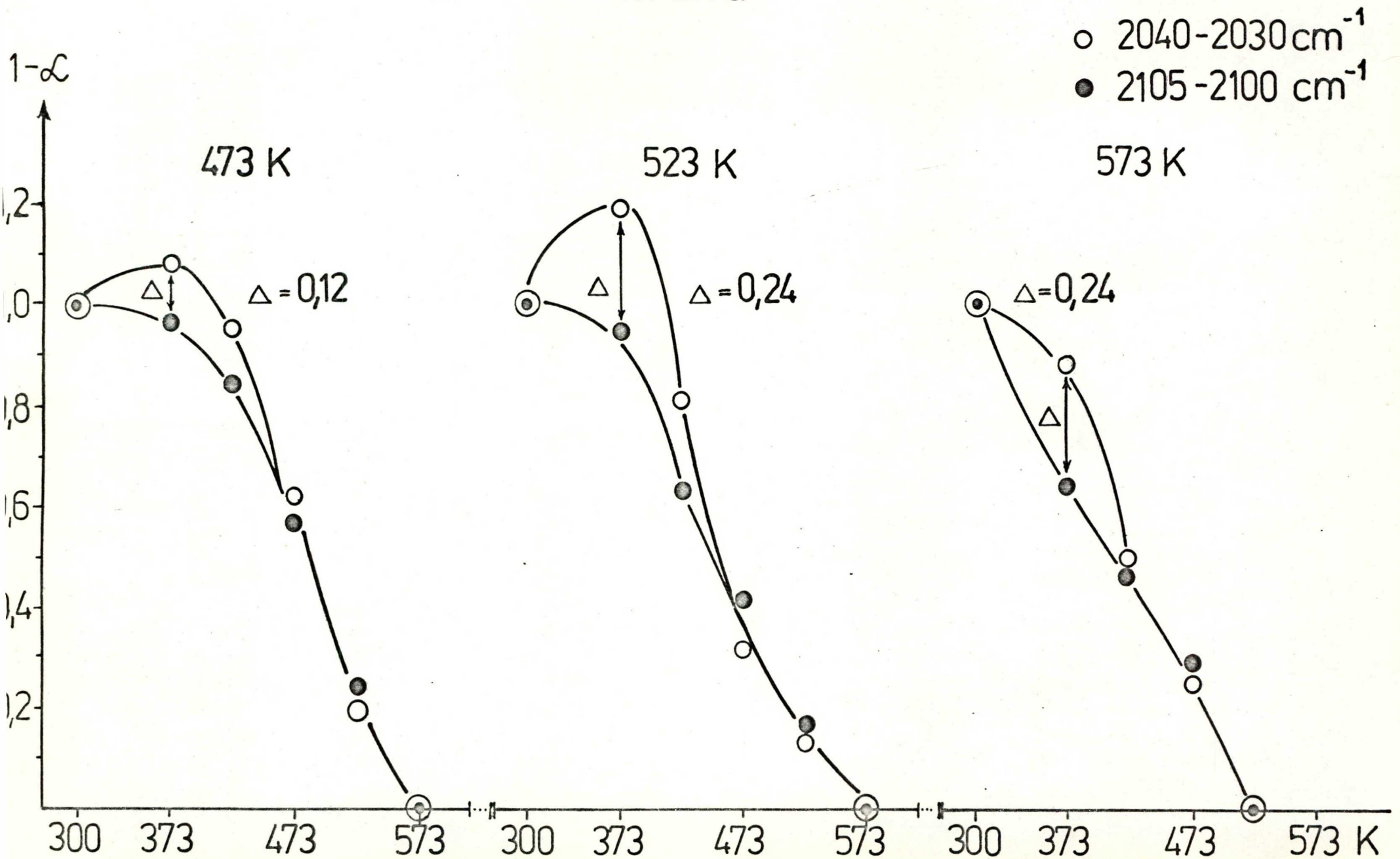
300-573 K hőmérséklettartományban vákuumban vizsgáltuk a szenezett felületen kialakult CO-formák stabilitását.

A 16. ábrán a felületen maradt anyagnennyiséggel arányos $(1-\alpha)$ -értékeket tüntettük fel a hőmérséklet függvényében.

16. ábra Különböző hőmérsékleten szenezett felületen kialakult CO-formák stabilitása a hőmérséklet függvényében.

A "tisztta" felületre vonatkozó azonos ábrával (13. ábra) összehasonlítva szembetűnő a $2040\text{-}2030\text{ cm}^{-1}$ -es sávot okozó forma felületen maradt mennyiségének látszólagos növekedése 373 K-en. Ezt a látszólagos növekedést azzal értelmezzük, hogy 373 K-en az eredetileg $2066\text{-}2070\text{ cm}^{-1}$ -nél jelentkező sáv a kisebb hullámszámok felé tolódott el, így e-

16. ábra



zen a hőmérsékleten a $2040\text{--}2030\text{ cm}^{-1}$ -es sáv intenzitásának pontos meghatározása bizonytalan.

1.5. A CO magasabb hőmérsékletű adszorpciója során kialakult egyéb felületi formák

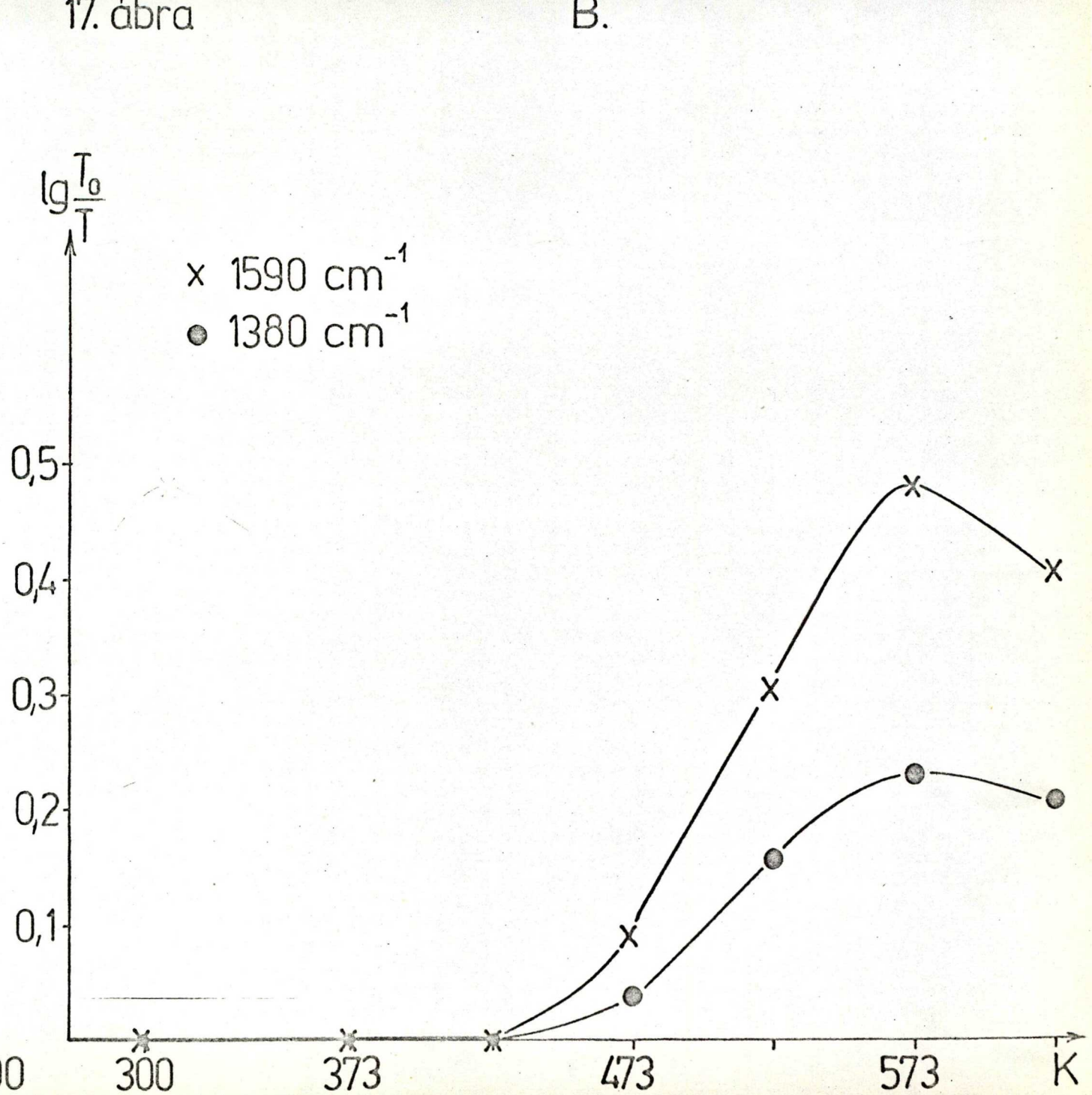
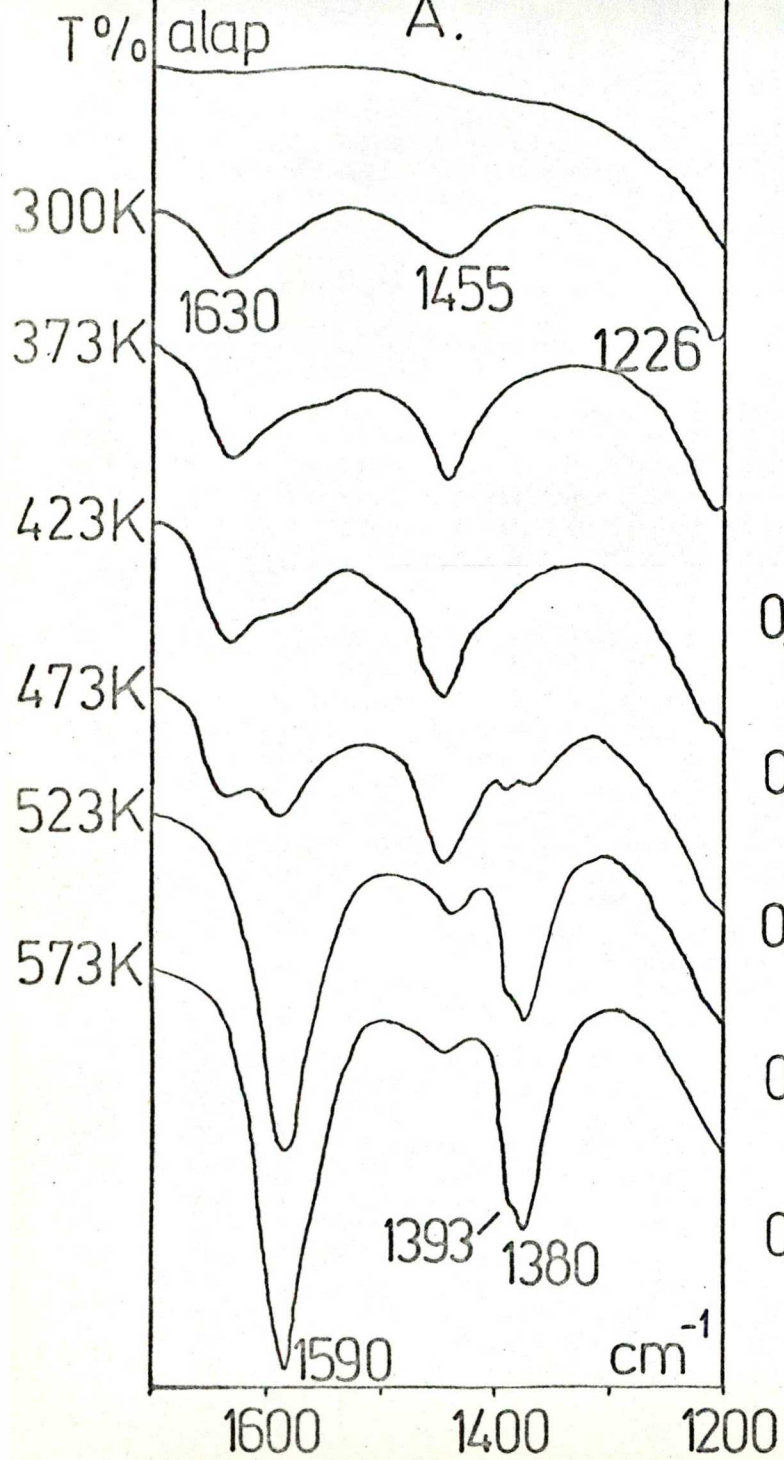
A 300 K-en végzett CO-adszorpció eredményei között megemlítettük, hogy a kisebb hullámszámtartományban 1630 és 1455 cm^{-1} -nél észleltünk karbonáthoz rendelhető sávokat. Az előző fejezetekben ismertetett kísérletekben az adszorbeált CO-sávok mellett további változásokat észleltünk a spektrum kisebb hullámszámtartományában is, amelyekről ebben a fejezetben szólnunk.

Amikor a mintát $6,66\text{ kPa}$ CO-ban 423 K -re hevítettük, 1600 cm^{-1} -nél egy váll jelent meg, ami 473 K -en már önálló sávként észlelhető (17. ábra).

17. ábra Rh/ Al_2O_3 -on mintán $6,66\text{ kPa}$ CO adszorpciója különböző hőmérsékleten 30-30 percig.

- a) a különböző hőmérsékleten végzett CO-adszorpció során felvett spektrumok;
- b) az 1590 és 1380 cm^{-1} -es sávok intenzitásértékei a CO-adszorpció hőmérsékletének függvényében.

Az új elnyelési sáv helye $1590\text{--}1596\text{ cm}^{-1}$; megjelenésével párhuzamosan 1393 és 1380 cm^{-1} -nél is jelentkezett új sáv. Az új sávokkal azonosítható képződmények kialakulása 573 K -ig kedvezményezett, hiszen 623 K -re emelve a hőmérsékletet már a sávok intenzitásának csökkenését tapasztaltuk.



A későbbiek során közöljük majd az 1590 és 1380 (1393) cm^{-1} -es sávok azonosítása céljából végzett HCOOH adszorpció során nyert eredményeinket, melyek igazolták, hogy ezek az elnyelési sávok az adszorbeált formiátionokhoz rendelhetők.

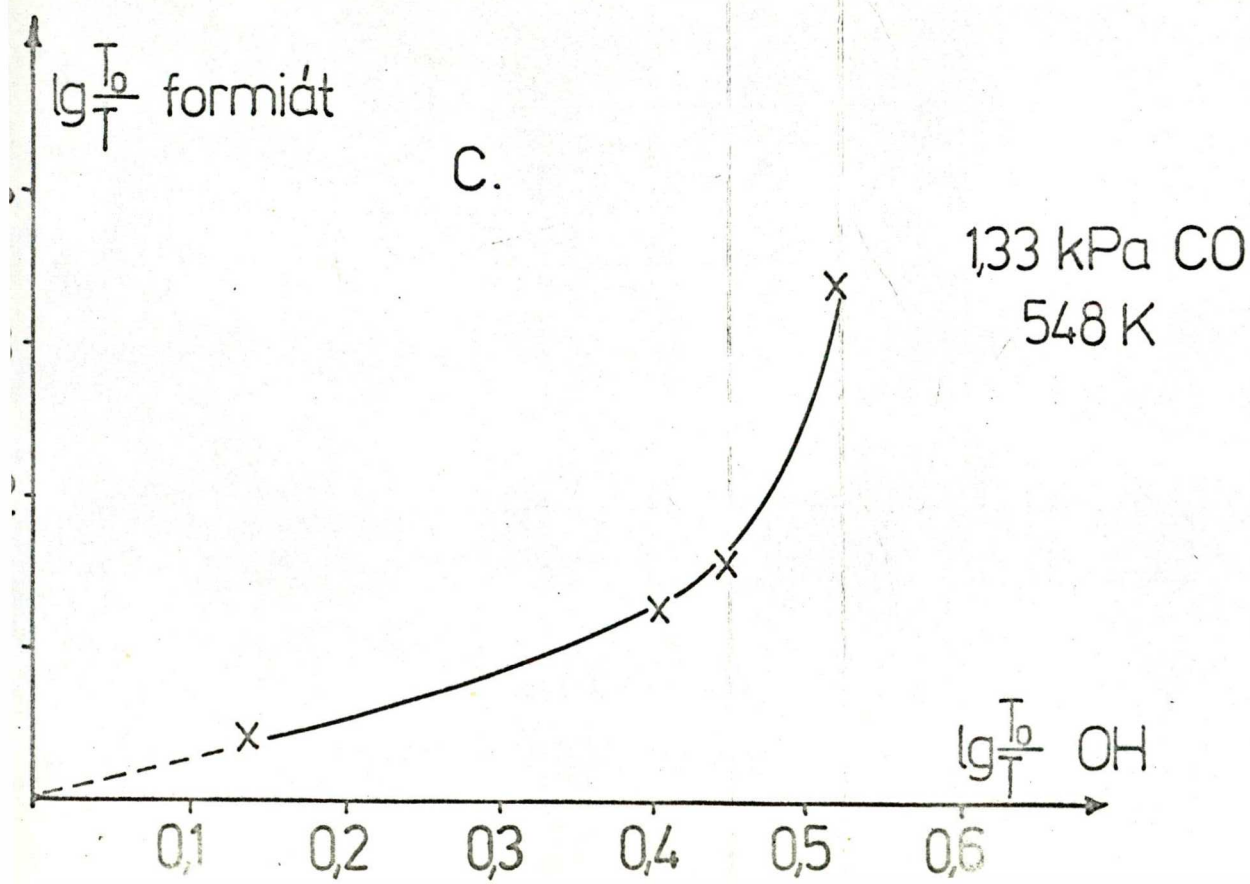
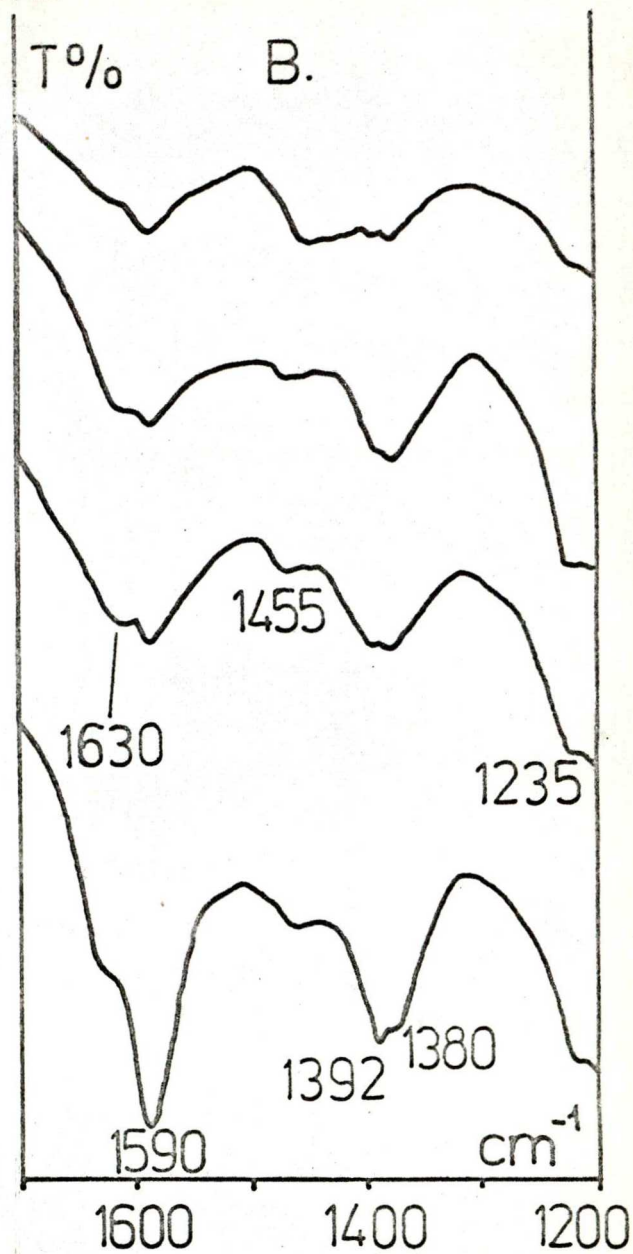
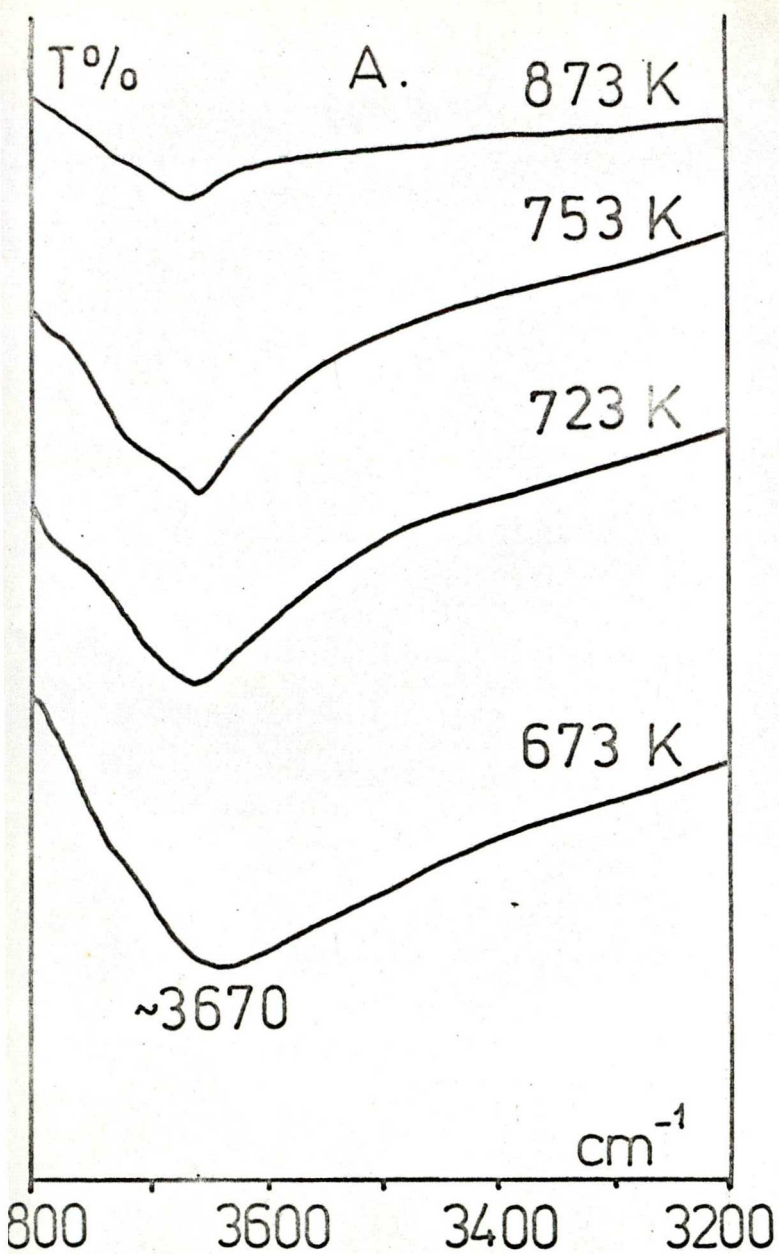
Abból a feltételezésből kiindulva, hogy a CO adszorpciója során észlelt formiátképződéshez a felületi OH jelenléte a szükséges, a következő kísérletsorozatot végeztük el:

Először 673 K-en redukált felületre a $\text{CO} + \text{H}_2$ reakció optimális hőmérsékletén, 548 K-en, adtuk rá az 1,33 kPa CO -ot, és 10 perces adszorpció után vettük fel a spektrumot. Ugyanezt ismételtük meg olyan felületen is, amit a 673 K-es redukció után 723, 753 és 873 K-en 60 percig még továbbszivattunk (18. ábra).

18. ábra $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ minta esetében a különböző hőmérsékletű 60 perces szivatóást követően az OH -tartományról rögzített spektrumok (A), majd ezen felületeken 1,33 kPa CO -ból 548 K-en kialakult formiát- és karbonát sávok (B). Felületi OH -sáv intenzitása és a formiátion 1590 cm^{-1} -es sávja intenzitásértékeinek összefüggése (C).

Megállapítható, hogy a szivatóás hőmérsékletét növelve csökken a felületi OH -hoz rendelhető 3670 cm^{-1} -es sáv intenzitása, és ezzel párhuzamosan csökken az 548 K-en 1,33 kPa CO hatására kialakuló formiátion elnyelési sávjaként azonosított 1590 cm^{-1} -es sáv intenzitása is. Megjegyezzük,

18. ábra



hogy minden esetben 2070 cm^{-1} -nél van egy elnyelési sáv, amely a kísérlet során kialakuló felületi CO-ra jellemző.

Al_2O_3 hordozó esetében is megvizsgáltuk, hogy 548 K-en képződik-e formiát a CO adszorpciója során. Ebben az esetben kétféle felületen végeztük a kísérleteket: a 673 K-en redukált mintán, valamint $2,66 \times 10^{-1}\text{ kPa H}_2\text{O}$ 300 K-en végzett adszorpciója után nyert felületen.

Mindkét esetben találtunk formiácionra jellemző elnyelési sávot, ám mind a "tisztá", mind a vízzel kezelt Al_2O_3 -on a formiácionra jellemző 1590 cm^{-1} -es sáv igen kis intenzitású. Adszorbeált CO-ra jellemző sávot ezekben a kísérletekben nem találtunk a spektrumokon.

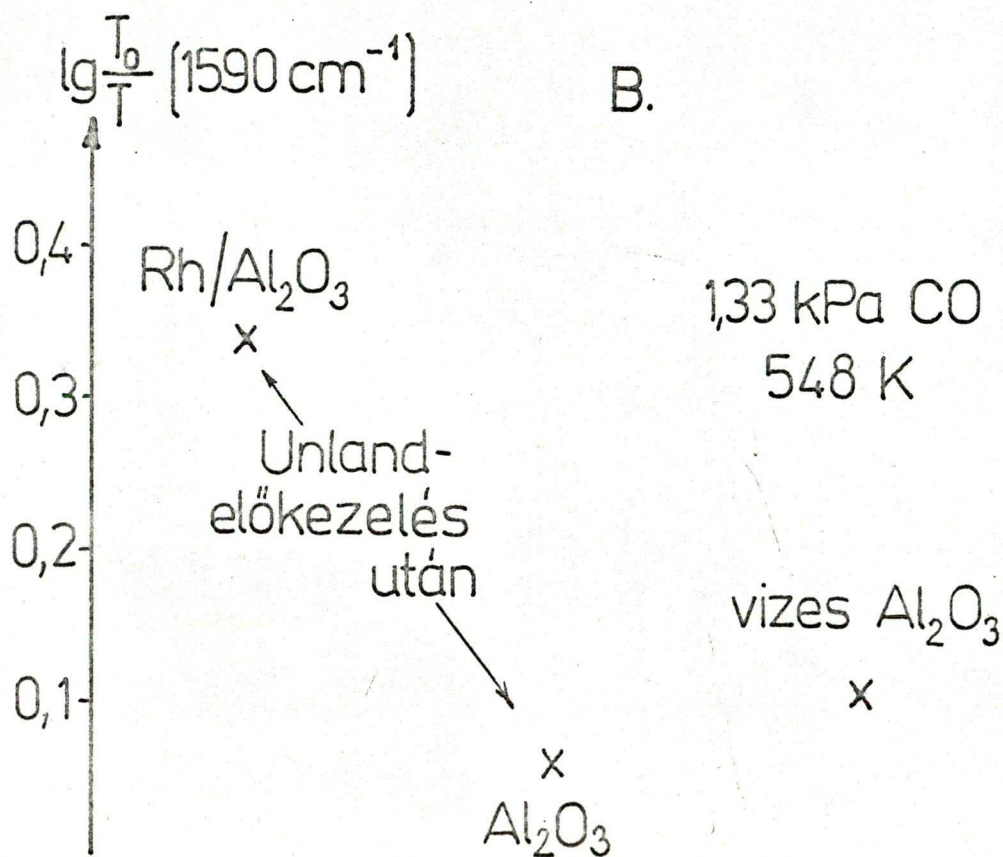
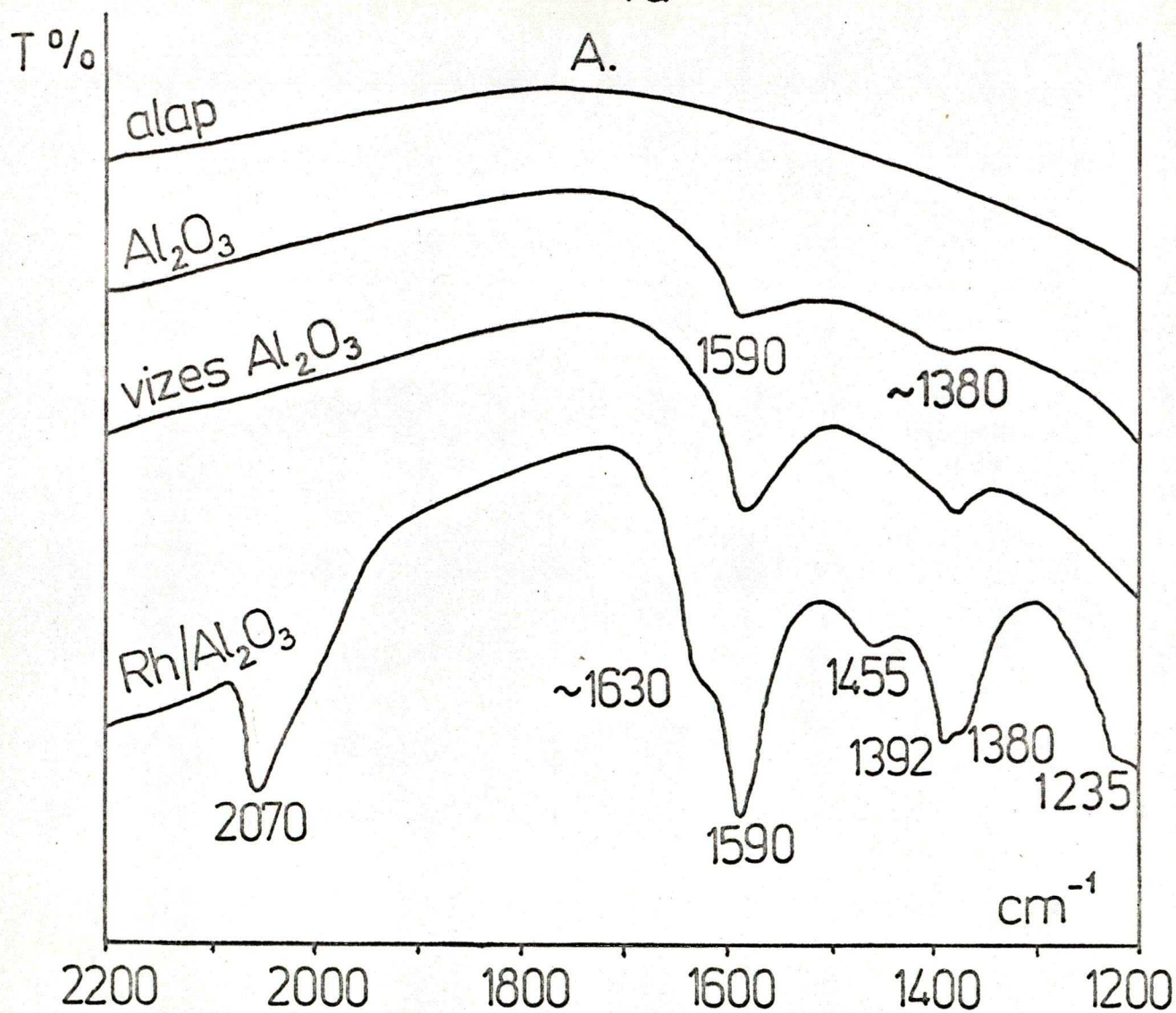
Mint a 19. ábra mutatja, Rh/ Al_2O_3 -on 3,5-szer nagyobb intenzitású sáv alakul ki, mint a tiszta hordozón, azonos körülmények között (19. ábra).

19. ábra 1,33 kPa CO 548 K-en 10 percig

- A) CO adszorpciója különböző felületen 548 K-en;
- B) az 1590 cm^{-1} -es sáv intenzitásai az előbbi spektrumokon.

Ezekből az eredményekből figyelemreméltónak tartjuk azt az észlelésünket, hogy tiszta Al_2O_3 -on is képződik formiácion a CO 548 K-en végzett adszorpciója során. Az a tény, hogy vizes kezelés után az Al_2O_3 -on nagyobb mennyiségben képződik formiácion, a felületi OH-csoportok jelentőségére utal. Szembetűnő, hogy a Rh jelenléte megnöveli a felületi formiácionnak a CO adszorpciójakor képződött mennyiségét.

19. ábra



2. A CO_2+H_2 kölcsönhatása során kialakult felületi formák vizsgálata

2.1. A CO_2+H_2 alacsony hőmérsékletű kölcsönhatása hordozott Rh-katalizátorokon

2.1.1. 5% Rh/MgO

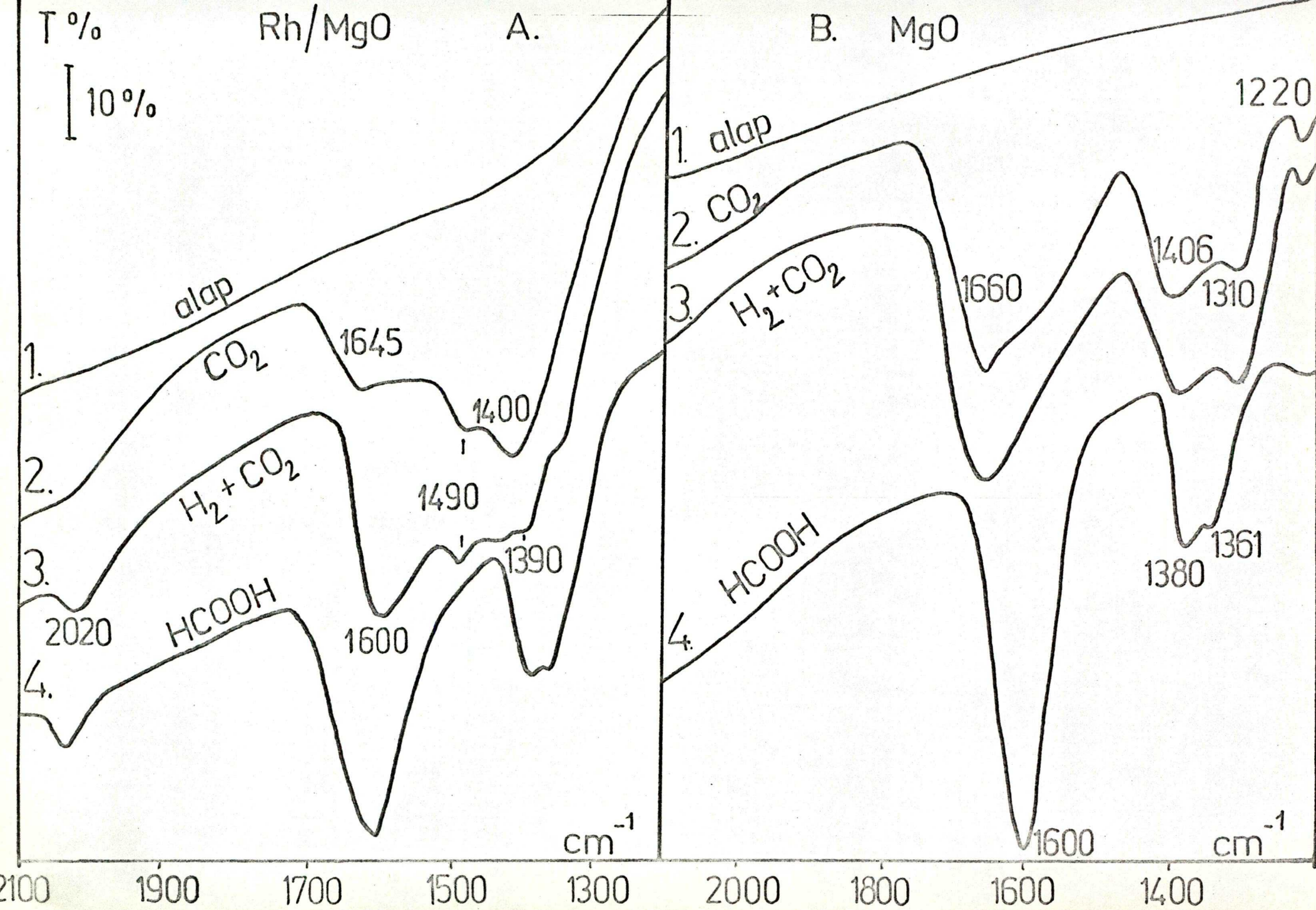
A CO_2 adszorpciójakor (3,3 kPa) 300-373 K-en, a Rh/MgO felületén kialakult karbonát elnyelési sávjai 1645, 1490 és 1400 cm^{-1} hullámszámnál jelentek meg. Hasonló sávokat találtunk a Rh-mentes MgO hordozón is.

Jelentős változás következett be a spektrumon H_2 jelenlétében (3,3-3,3 kPa), azaz CO_2+H_2 keverék együttes adszorpciójakor. Kis intenzitású elnyelési sáv jelent meg 2020-2030 cm^{-1} -nél, mely a CO vegyértékrezgéseként azonosítható (20. ábra); intenzitása 300-423 K hőmérséklet-tartományban közel állandó volt. 1600-1610 cm^{-1} -nél egy nagy intenzitású sáv jelent meg és két kisebb, 1345 és 1390 cm^{-1} -nél. Ezeknek a sávoknak az azonosításához további, később ismertetésre kerülő kísérleteket végeztünk.

20. ábra A Rh/MgO és MgO-on adszorbeált CO_2 , CO_2+H_2 keverék és HCOOH szobahőmérsékleten felvett spektrumai

(A) Rh/MgO: alap (1), 13,3 kPa CO_2 300 K-en (2), CO_2+H_2 (2,66-2,66 kPa) 373 K-en (3), 6,66 Pa HCOOH 373 K-en (4).

(B) MgO: alap (1), 2,66 kPa CO_2 300 K-en (3), CO_2+H_2 (2,66-2,66 kPa) 373 K-en (3), 5,33 Pa HCOOH 373 K-en (4).



Az említett új sávok intenzitása nőtt a $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ keverék nyomásának, valamint az adszorpció hőmérsékletének és időtartamának növelésével.

21. ábra A $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ felületi kölcsönhatása során Rh/MgO-on kialakult 2020, 1600 és 1390 cm^{-1} -es sávok intenzitásának változása az adszorpció idő és a gázkeverék nyomásának függvényében.

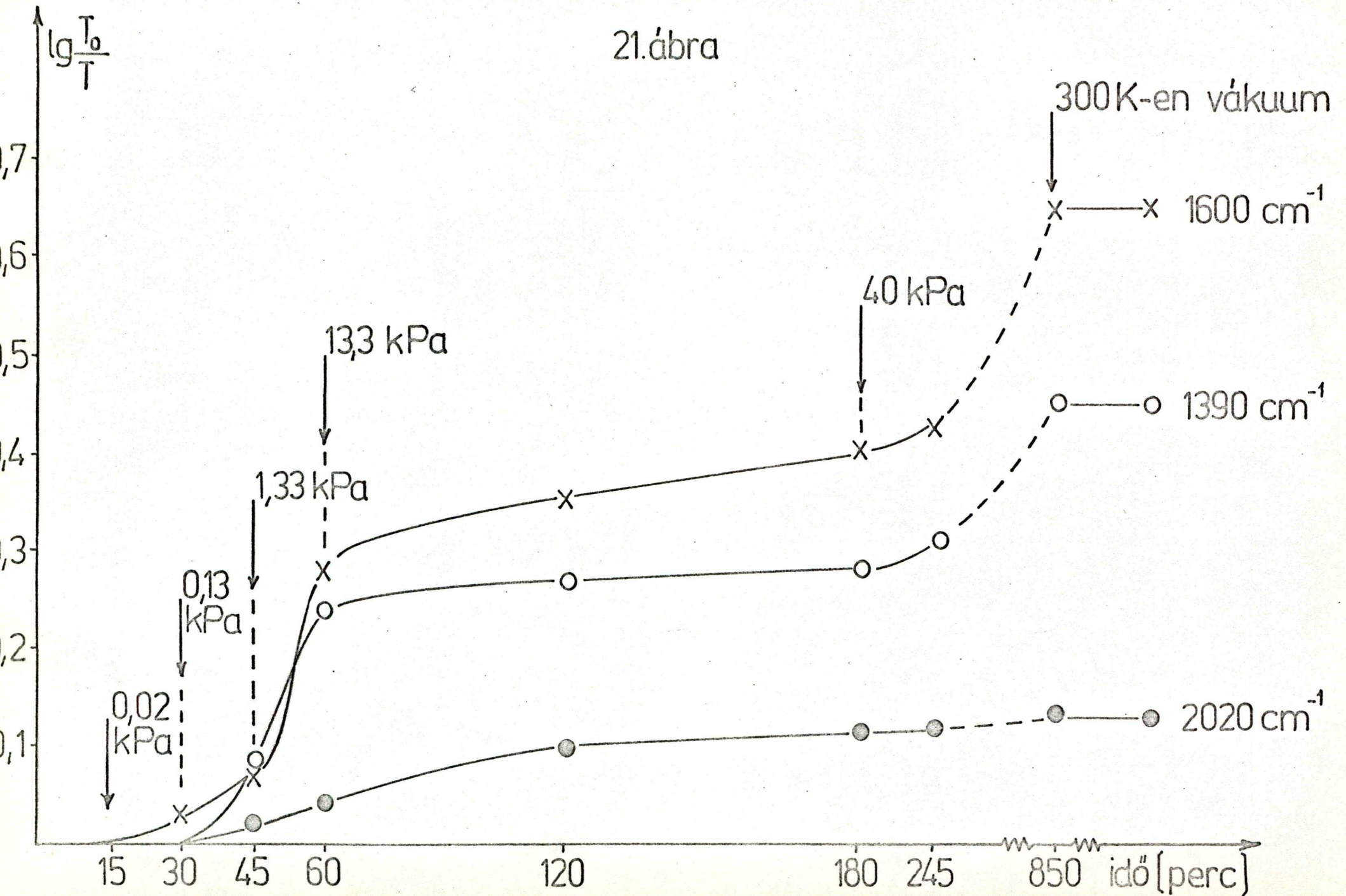
A fentieken kívül $2915\text{--}2920 \text{ cm}^{-1}$ -nél is észleltünk egy kis intenzitású elnyelési sávot.

Hasonló vizsgálatokat végeztünk a tiszta MgO hordozón is. MgO esetében 573 K-ig nem észleltünk új elnyelési sávokat, még 40 kPa $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ keverék adszorpciója során sem.

A spektrum 2000 cm^{-1} alatti tartományában jelentkező sávok azonosítása céljából vizsgáltuk a hangyasav adszorpcióját Rh/MgO-on. A cellába 6,7 Pa HCOOH -t engedtünk, az infravörös spektrumokon egy nagy intenzitású sáv jelent meg 1600 cm^{-1} -nél és két kisebb 1350 és 1394 cm^{-1} -nél (20. ábra). A sávok intenzitása nem változott, ha 300 K-en leszávtuk a rendszert. 373 K-en a CO vegyértékrezgés tartományában 2036 cm^{-1} -nél kis intenzitású sávot találtunk. Az 1600 cm^{-1} -es sáv a kezdeti csökkenés után 573 K körüli hőmérsékleten igen stabilis. Hasonló spektrumokat kaptunk, amikor a tiszta MgO hordozóra adszorbeáltattunk hangyasavat. Ez esetben a 2036 cm^{-1} -nél lévő elnyelési sáv nem jelent meg (20. ábra).

A fenti eredmények alapján megállapítható, hogy a $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ kölcsönhatása során a Rh/MgO felületén formiátion keletkezik. Az eredmények kvantitatív értékelése céljából meghatá-

21. ábra

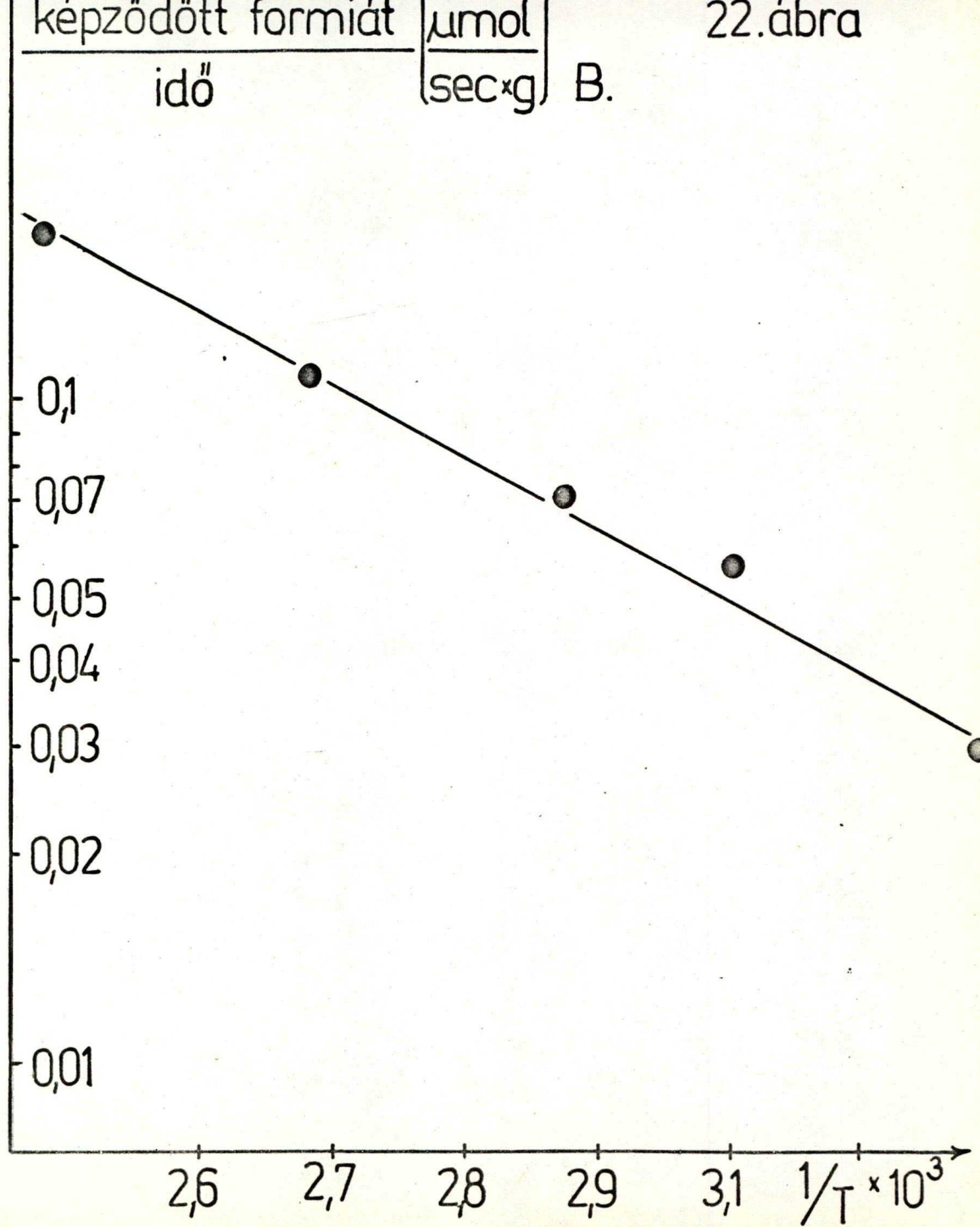
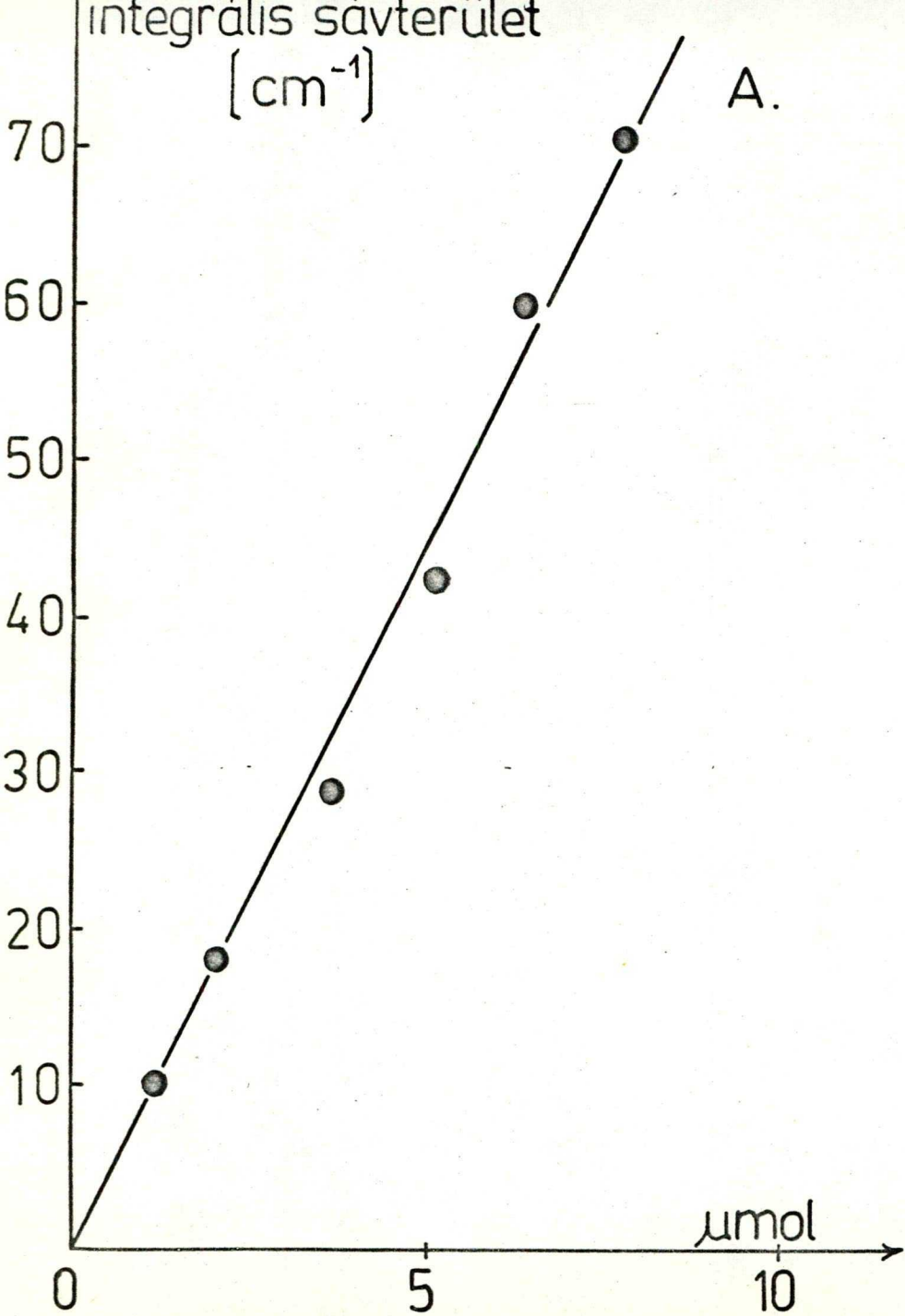


roztuk a katalizátoron levő formiátió abszorbanciája és felületi koncentrációja közötti összefüggést. Ezekben a kísérletekben különböző mennyiségű hangyasavat adszorbeáltattunk a MgO-on 300 K-en, 5-10 percig, majd a gyengén kötött hangyasavat szakaszosan kiszivattuk a cellából. A felületi formiátiónt 693 K-en teljesen elbontottuk és a keletkező gáztermékek mennyiségét (70% CO, 30% CO₂) gázkrómatográffal határoztuk meg. Amint a 22. ábrán látható, lineáris összefüggést találtunk az 1600 cm⁻¹-es sáv abszorbanciája és a mért formiát mennyisége között.

22. ábra (A) A MgO-on adszorbeálódott formiátió 1600 cm⁻¹-es sávjának integrális abszorbanciája és a formiátió felületi koncentrációja közötti összefüggés.

(B) A CO₂+H₂ felületi kölcsönhatásában képződött formiátió Arrhenius-diagramja a Rh/MgO-on.

Ezen összefüggés alapján kiszámítottuk a Rh/MgO felületén lejátszódó CO₂+H₂ kölcsönhatás során keletkezett formiátió mennyiségét. Ez az érték 373 K-en a telítésnél 106 μmol/g katalizátor volt. Ez azt jelenti, hogy a Rh/MgO-on a formiátiók száma kb. 7,1-szer nagyobb, mint a százalékos hozzáférhetőségből kiszámítható felületi Rh atomok száma. A CO₂+H₂ közötti kölcsönhatásból származó formiátió képződésének kezdeti sebességéből a formiátió képződésének látszólagos aktiválási energiájára 22,9 kJ/mol értéket számítottunk ki (22. ábra).



Megvizsgáltuk az adszorbeált CO_2 és H_2 (gáz) kölcsönhatását is. A 23. ábra spektrumai mutatják, hogy a preadszorbeált CO_2 -ra H_2 -t vezetve csökken az 1650 cm^{-1} -es, hidrokarbonáthoz rendelhető sáv intenzitása és egyidejűleg gyenge, a formiátionhoz rendelhető elnyelési sáv jelenik meg 1600 cm^{-1} -nél.

23. ábra A Rh/MgO-on preadszorbeált CO_2 és a H_2 kölcsönhatása 373 K-en. Spektrumok: alap (1), 26,6 kPa CO_2 adszorpciója után szivattva 10 percig, 373 K-en (2), 6,66 kPa H_2 adszorpciója ezen a felületen 5 percig (3), 20 percig (4), 90 percig (5), 10 perces szivattás után (6).

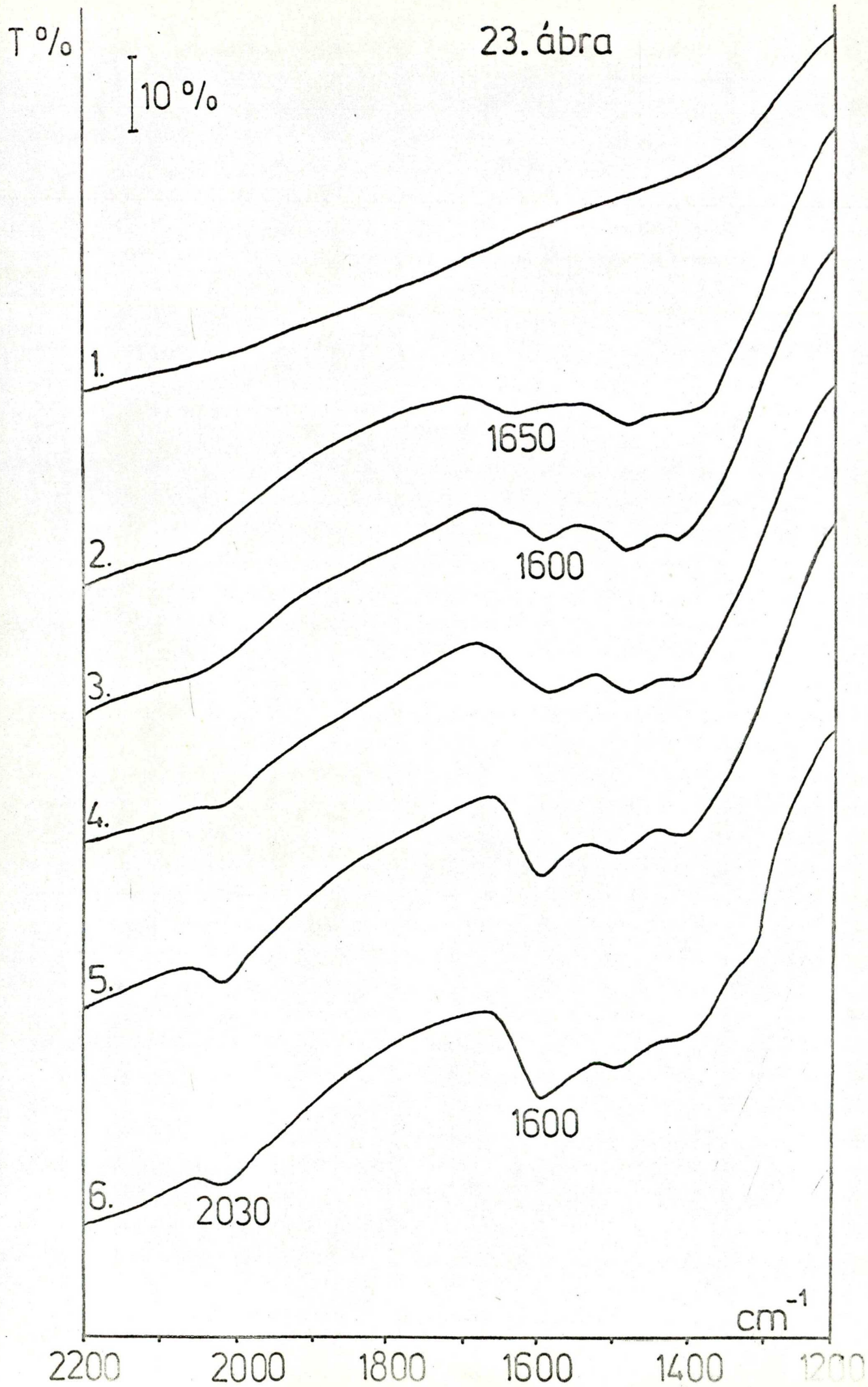
2.1.2. 5% Rh/TiO₂

A CO_2 adszorpciójakor a Rh/TiO₂-on 1432 és 1587 cm^{-1} -nél találtunk elnyelési sávokat (24. ábra), amelyeket a TiO₂-on kialakult karbonáthoz rendelhetünk. A sávok intenzitása csökkent az adszorpció hőmérsékletének növelésével.

$\text{CO}_2 + \text{H}_2$ keveréket adszorbeáltatva a Rh/TiO₂-on, 300-373 K-en, a minta áteresztőképessége olyan mértékben lecsökkent, hogy a kapott spektrumok gyakorlatilag nem értékelhetők.

Ennek oka feltehetőleg az, hogy a TiO₂-ot a gázelegyenben jelenlévő H_2 redukálja.

A HCOOH adszorpciója során Rh/TiO₂-on és TiO₂-on 1580 és 1368 cm^{-1} -nél intenzív sávok jelentek meg, amelyeket a kialakult felületi formiátionhoz rendelhetünk (24. ábra). A magasabb hullámszámtartományban igen kis intenzitású 2920 cm^{-1} -es sáv volt látható.

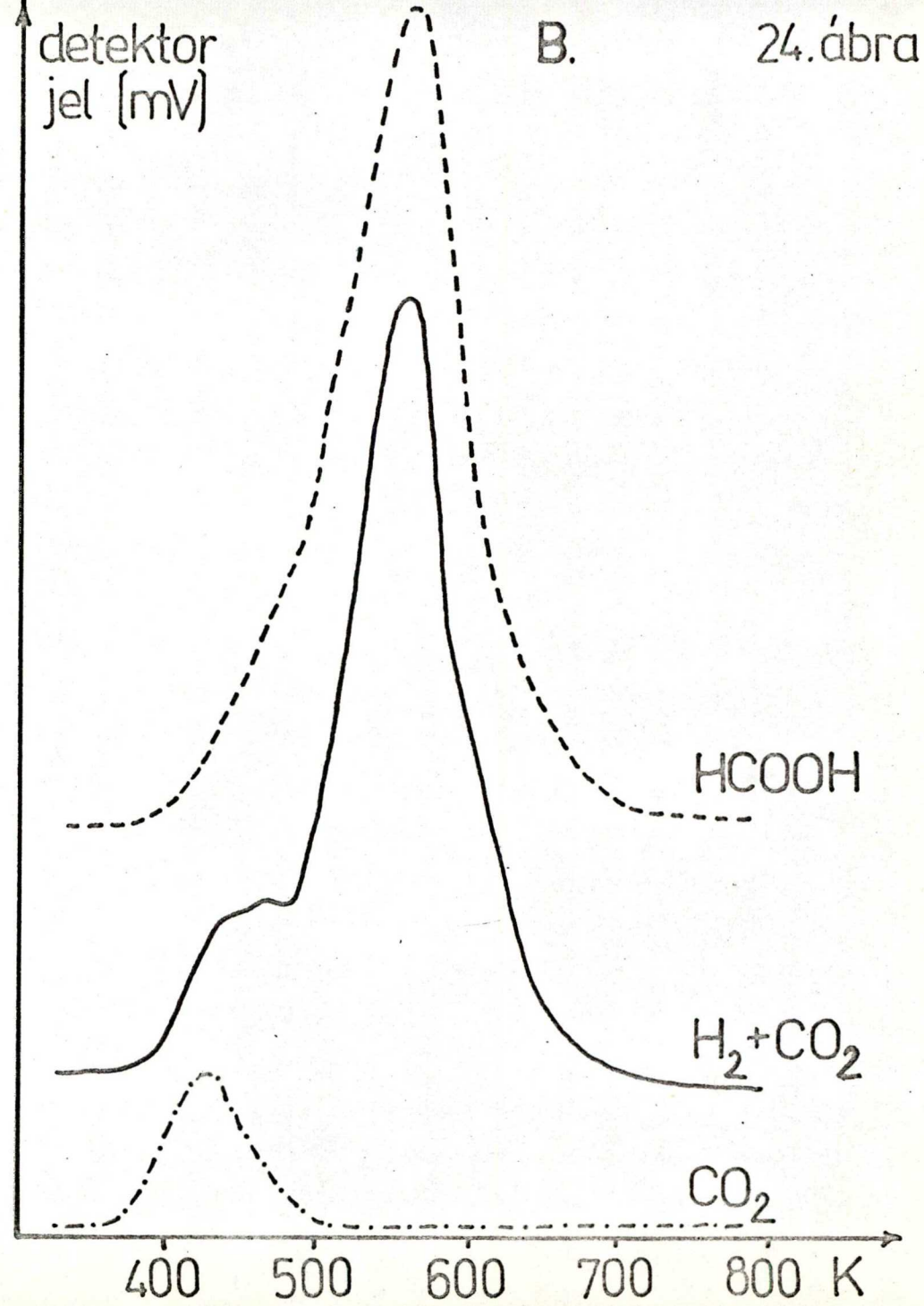
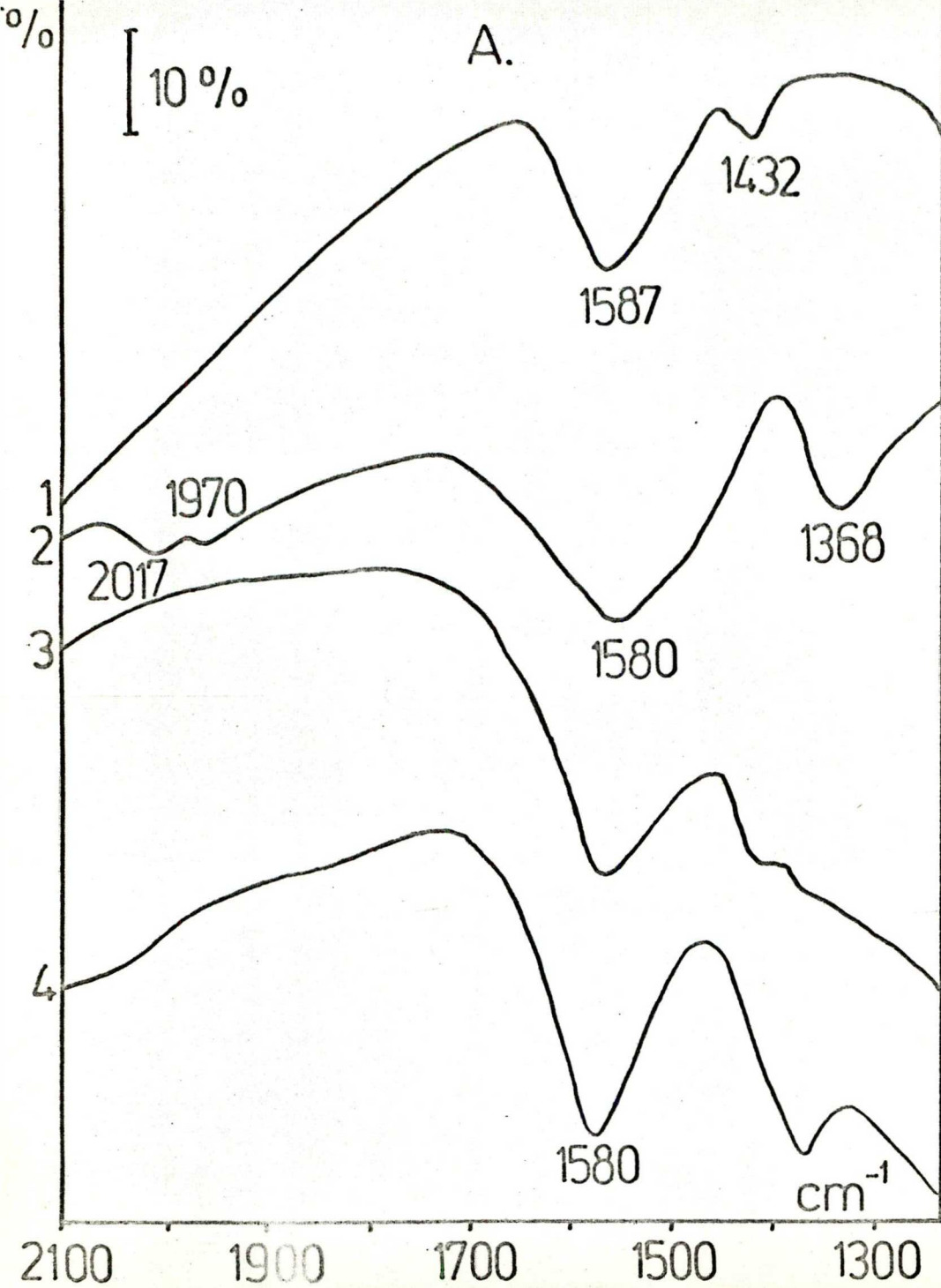


24. ábra (A) A Rh/TiO₂-on és TiO₂-on 300 K-en adszorbeált CO₂ és HCOOH infravörös spektrumai. 3,3 kPa CO₂ Rh/TiO₂-on (1), 1,33 Pa HCOOH Rh/TiO₂-on (2), 13,3 kPa CO₂ TiO₂-on (3), 66,5 Pa HCOOH TiO₂-on (4).

(B) A Rh/TiO₂-on adszorbeált CO₂, H₂+CO₂ (1:1) és HCOOH hőmérséklet - programozott - deszorpciós spektruma He-áramban. A felvételi hővezetőképességi detektor alkalmazásával történt.

Mivel az infravörös spektrumok a fentebbi okok miatt értékelhetetlenek voltak, a CO₂+H₂ kölcsönhatásában Rh/TiO₂-on képződött formiácion kimutatására érzékeny kémiai analízist végeztünk (46). Ezen kísérletben 0,5 g Rh/TiO₂ jelenlétében 373 K-en 10 óráig reagáltattuk a 40 kPa nyomású gázkeveréket. A mintát ezután háromszor desztillált vízben forraltuk 3 órán át. Az oldatban sikerült formiációt kimutatni. A következő kísérletekben, amikor tiszta TiO₂-ra CO₂+H₂ gázelegyet, vagy Rh/TiO₂-ra csak CO₂-ot adszorbeáltattunk, a kémiai analízis nem mutatott ki formiációt.

A formiácion képződésének további bizonyítékát szolgáltatják a hőmérséklet - programozott - deszorpciós kísérletek. A tiszta CO₂ deszorpciós görbéjének maximuma 363 K körül van. A CO₂+H₂ gázelegy adszorpciója után a CO₂ magasabb hőmérsékleten is deszorbeálódik, sőt CO, CH₄ és H₂O is keletkezik. Mint a 24. ábrán látható, Rh/TiO₂-on az adszorbeált hangyasav és a CO₂+H₂ keverék adszorpcióját követően felvett deszorpciós spektrumok jól megegyeznek (24. ábra).



2.1.3. 5% Rh/SiO₂

2,66 kPa CO₂ adszorpciója 300-423 K között ezen a mintán csak gyenge sávokat eredményezett 3550 és 2340 cm⁻¹-nél. 300 K-en leszívva a rendszert a sávok eltűntek, jelezve, hogy a CO₂ csak nagyon gyengén kötődött a SiO₂-hoz.

Ezek a sávok CO₂+H₂ (6,7 kPa) adszorpciójakor 298 K-en a spektrumon nem jelentek meg. A hőmérsékletet 373 K-re emelve viszonylag erős elnyelési sáv jelent meg 2030 cm⁻¹-nél. A sáv intenzitása nagyobb volt, mint az előző Rh-mintákon és idővel a nagyobb hullámszámok felé tolódott el (25. ábra). Új sávokat még akkor sem észleltünk, amikor 40 kPa CO₂+H₂ keveréket 24 órán át adszorbeáltattunk a mintán. 300 K-en szívva, a spektrumon változás nem történt.

25. ábra A Rh/SiO₂-on és a SiO₂-on adszorbeált CO₂+H₂ (1:1) és HCOOH infravörös spektrumai. (Az alapspektrumot kivontuk a spektrumokból.)

133 Pa HCOOH 300 K-en, SiO₂-on (1), 186 Pa HCOOH 300 K-en, Rh/SiO₂-on (2), az előzőt leszívva 373 K-en (3), CO₂+H₂ (6,66-6,66 kPa) 373 K-en, Rh/SiO₂-on (4).

6,7 Pa nyomású HCOOH-t adszorbeáltatva a Rh/SiO₂-on, 300 K-en, egy erős sáv jelent meg 2040 cm⁻¹-nél és egy gyengébb 1875 cm⁻¹-nél. 40-187 Pa HCOOH hatására új elnyelési sávot észleltünk 1720 cm⁻¹-nél.

Megjegyezzük, hogy ugyanitt találtunk tiszta SiO₂-ra adszorbeáltatva HCOOH-t, így az 1720 cm⁻¹-es sávot a SiO₂-on molekulárisan kötött HCOOH-hoz rendelhetjük.

$\tau\%$

25. ábra

10%

2.

2040

1720

3.

1900

4.

2040

2030

cm^{-1}

2200

2000

1800

1600

1400



A HCOOH nyomásának növelése az 1720 cm^{-1} -es sáv intenzitásának növekedését eredményezte, de a 2040 és 1875 cm^{-1} -es sávokra csak kis hatással volt. 300 K -en leszívva a rendszert, az 1720 cm^{-1} -nél levő sáv eltűnt, de a 2040 cm^{-1} -es intenzitása változatlan maradt. A formiátióra jellemző sáv $1580\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ -nél még akkor sem jelent meg, ha a HCOOH nyomását $1,3\text{ kPa}$ -ra növeltük.

A Rh/SiO_2 -on csak nagyon alacsony hőmérsékleten sikerült formiációt kimutatni. A 26. ábrán látható, hogy Rh/SiO_2 -on 143 K -en a hangyasav adszorpciója során a spektrumon erős elnyelési sávok jelentek meg 1598 és 1370 cm^{-1} -nél, amelyek nagy valószínűséggel formiátió képződésének tulajdoníthatók.

26. ábra A Rh/SiO_2 -on és a SiO_2 -on HCOOH alacsony hőmérsékletű adszorpciójakor nyert infravörös spektrumok.

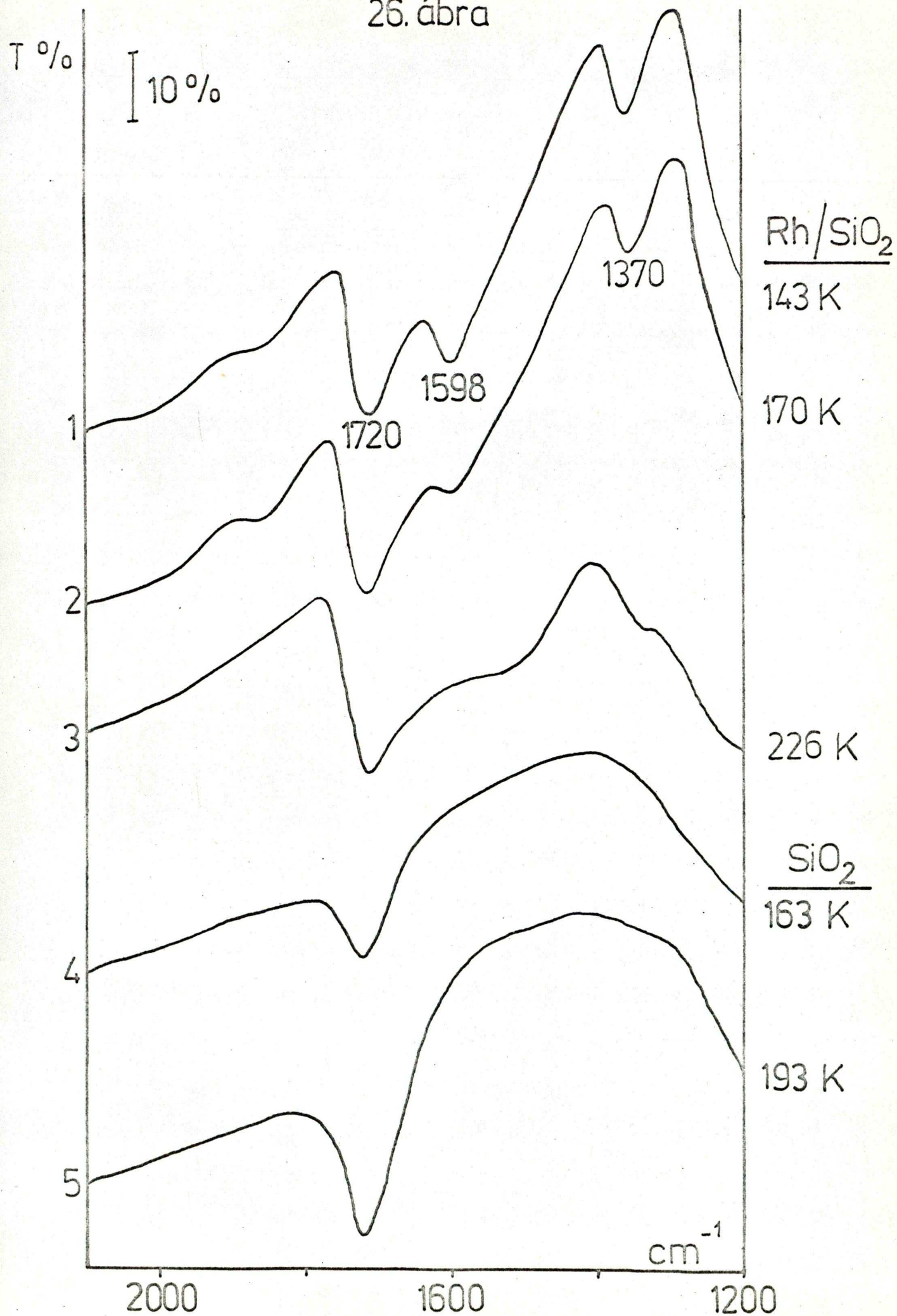
Ezek a sávok $170\text{--}190\text{ K}$ -ig stabilisak, ennél magasabb hőmérsékleten viszont eltűnnek. Meg kell jegyezni, hogy Rh távollétében, azaz tiszta SiO_2 -on, ilyen sávok nem jelentek meg a spektrumokon, még alacsony hőmérsékleteken sem.

2.1.4. 5% $\text{Rh/Al}_2\text{O}_3$

Redukált felületű $\text{Rh/Al}_2\text{O}_3$ mintán $3,3\text{ kPa CO}_2$ -t adszorbeáltattunk 300 és 373 K -en. A felvett spektrumon $1625\text{--}1640$, 1436 és 1230 cm^{-1} hullámszámnál abszorpciós sávok jelentek meg, melyek a felületi karbonát képződéséhez rendelhetők (27. ábra).

A sávok intenzitása csak kismértékben függött az ad-

26. ábra



szorpció hőmérsékletétől és idejétől. Al_2O_3 -on a CO_2 adszorpciója után az előzőekkel megegyező infravörös spektrumot kaptunk.

A CO_2 adszorpciója után CO-ra utaló elnyelési sávot ilyen kis nyomáson (3,3 kPa) nem észleltünk, ami arra utal, hogy a CO_2 ilyen körülmények között nem disszociál.

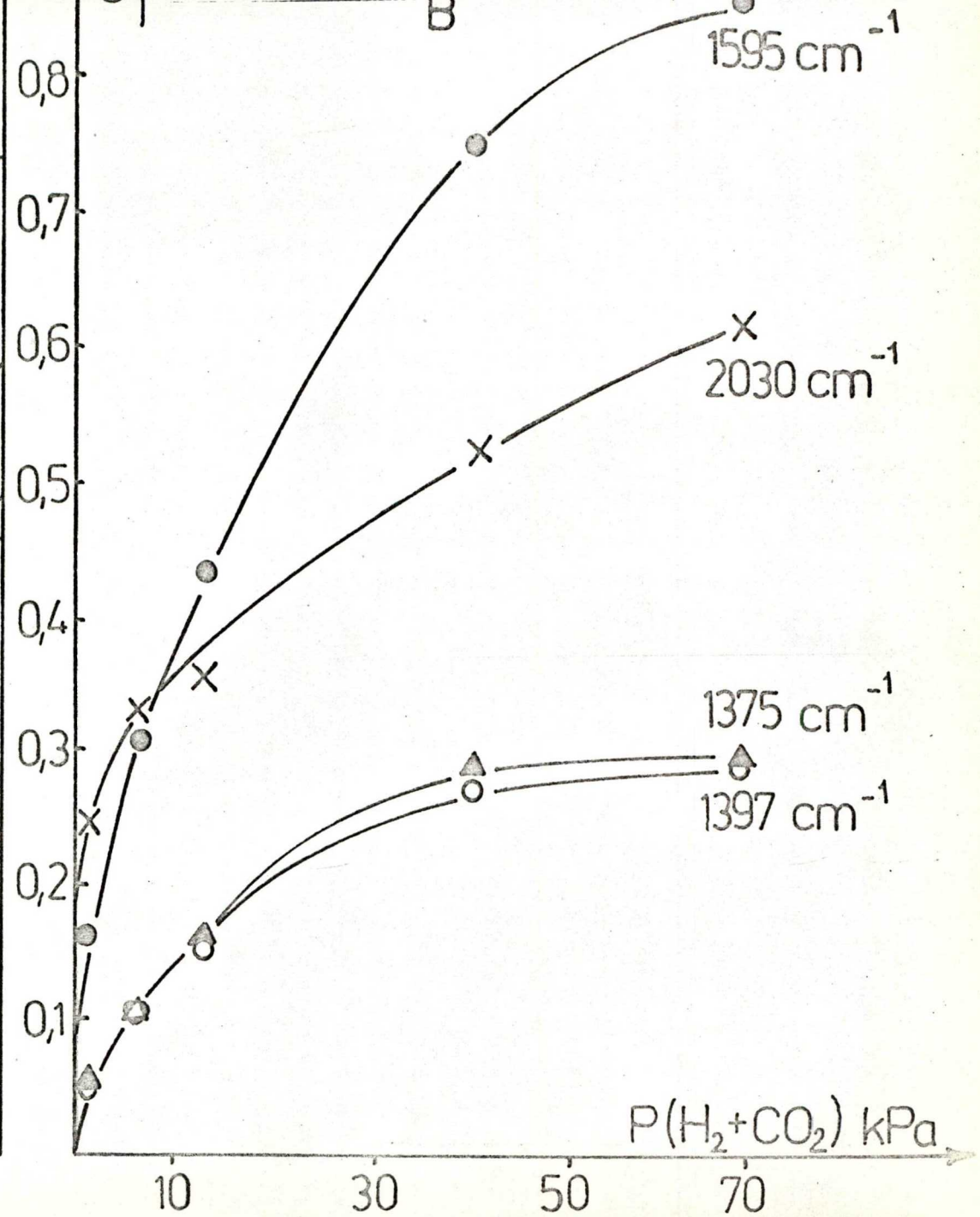
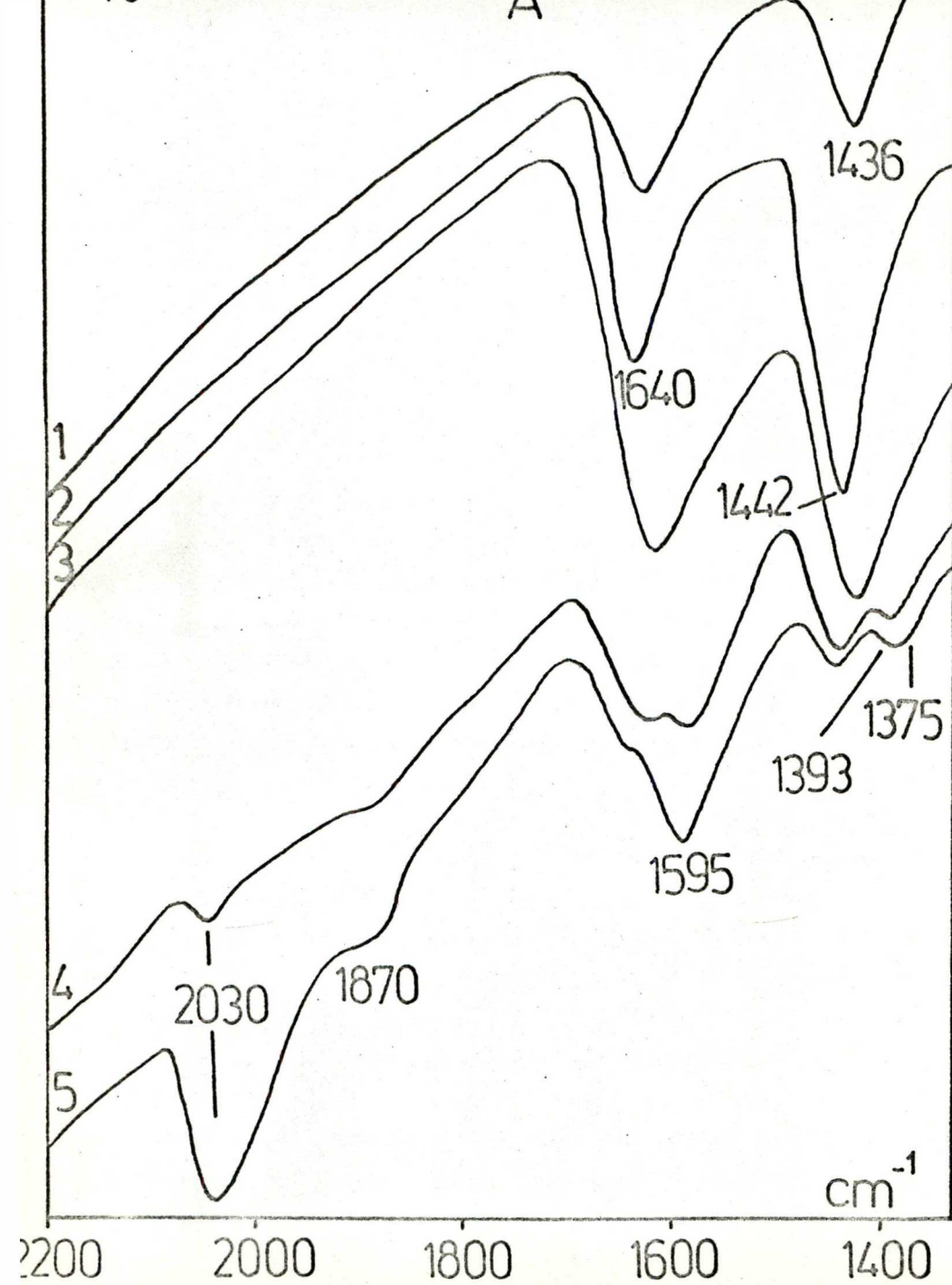
27. ábra (A) A $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ és az Al_2O_3 adszorbeált gázok infravörös spektruma

- (1) 3,32 kPa CO_2 300 K-en $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -on,
- (2) 3,32 kPa CO_2 300 K-en Al_2O_3 -on, (3) 39,9 kPa H_2+CO_2 gázelegy 373 K-en Al_2O_3 -on,
- (4) 6,64 kPa H_2+CO_2 gázelegy 300 K-en $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -on, (5) 6,64 kPa H_2+CO_2 gázelegy 373 K-en $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -on.

(B) A H_2+CO_2 közötti felületi kölcsönhatás eredményeként megjelenő új elnyelési sávok intenzitásának változása a H_2+CO_2 (1:1) gázelegy nyomásának függvényében, $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -on 373 K-en. Az ábrán az abszorpciós sávok - adott körülmények között - állandó intenzitásértékeit tüntettük fel.

A H_2 adszorpcióját 300 és 673 K között vizsgáltuk, de új abszorpciós sávok nem jelentek meg $1000\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ hullám-számtartományban.

3,3 kPa H_2 és 3,3 kPa CO_2 keverékét 300 és 373 K-en adszorbeáltatva a katalizátorra, az infravörös spektrumokon a következő változásokat észleltük. Már az adszorpció kezdetén

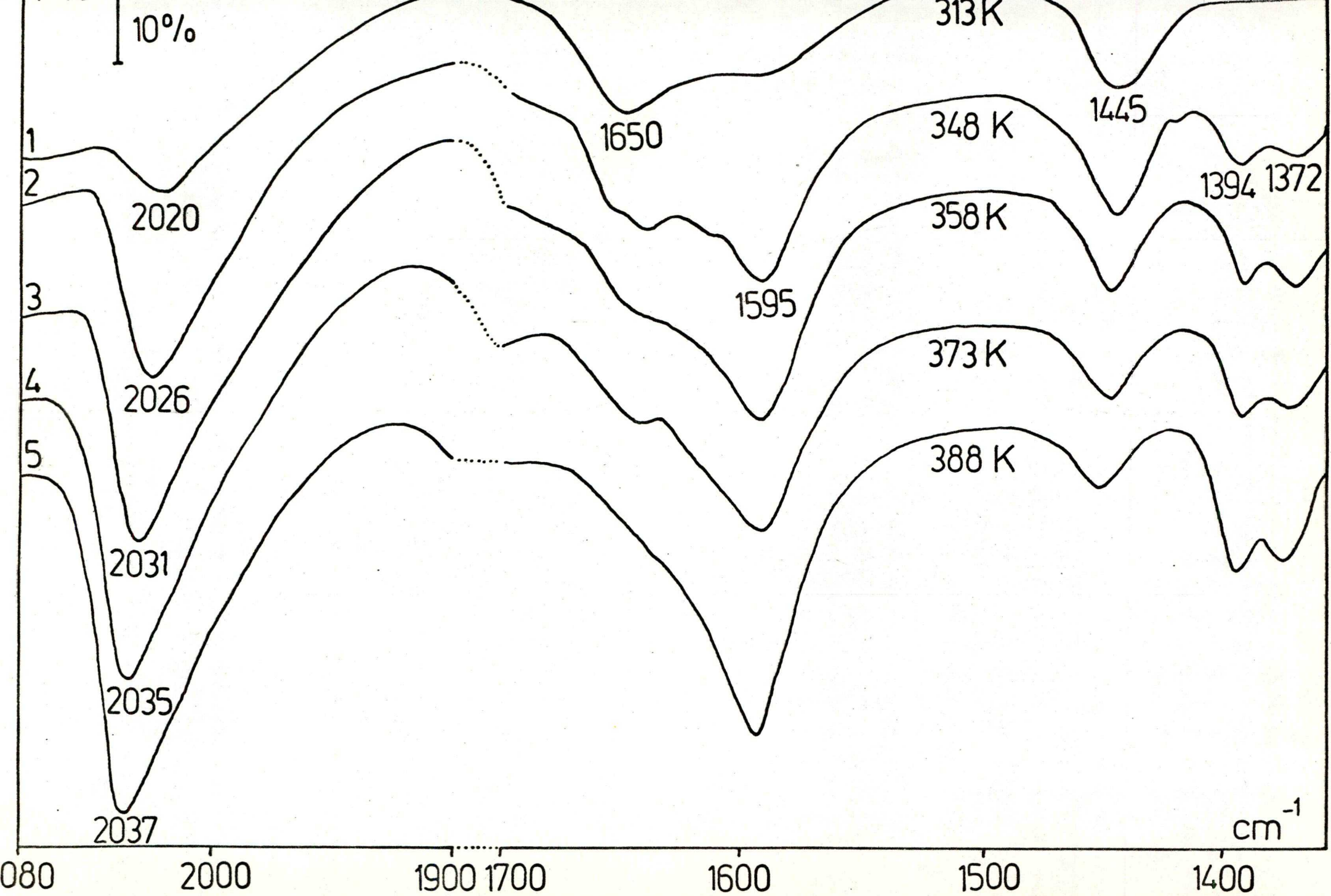


új abszorpciós sávok jelentek meg 2020-2039 és 1870 cm^{-1} hullámszámnál (27. ábra). A kisebb hullámszámtartományban 1595, 1393, 1375 cm^{-1} -nél találtunk elnyelési sávokat. A fentieken kívül 2914 cm^{-1} -nél egy nagyon gyenge sávot észleltünk. Az abszorpciós sávok intenzitása a gázkeverék nyomásának és az adszorpció idejének növelésével lassan nőtt (27. ábra). Az adszorpció hőmérsékletének növelésével a 2020 és 2039 cm^{-1} közötti sáv intenzitása 388 K-ig nőtt, de tovább emelve a hőmérsékletet a sáv intenzitása csökkent. Ezzel ellentétben a többi új sáv intenzitása az adszorpció hőmérsékletének növelésével egészen 573 K-ig nőtt, ugyanekkor a felületi karbonáthoz tartozó sávok intenzitása fokozatosan csökkent (28. ábra).

28. ábra 5,32 kPa $\text{H}_2 + \text{CO}_2$ (1:1) gázelegy különböző hőmérsékleten Rh/ Al_2O_3 -on 5 percig tartó adszorpciója után 300 K-en felvett infravörös spektrumok. A mintát az infravörös spektrum felvétele előtt az adszorpció hőmérsékletén szivattuk le.

Meg kell említeni, hogy a fenti sávok a tiszta Al_2O_3 hordozón ugyanilyen körülmények között nem jelentek meg. Amikor azonban a gázkeverék nyomását 39,9 kPa-ra, az adszorpció hőmérsékletét pedig 473-673 K-re növeltük, akkor az infravörös spektrumon az új abszorpciós sávok a hordozó esetében is megfigyelhetők voltak.

Amikor a Rh/ Al_2O_3 felületét CO_2 -dal telítettük 300 K-en,



majd rövid ideig tartó szivatas után 6,6 kPa H_2 -t engedünk a készülékbe, a felvett spektrumon a formiát-csoportra utaló abszorpciós sáv nem jelent meg. 373 K-en viszont - bár a karbonát abszorpciós sávjainak intenzitása (1630 és 1457 cm^{-1} -nél) a szivatas után csak $1/3$ -a a 300 K-en észlelt értéknek - gyenge intenzitású sávok jelzik a formiát kismértékű képződését.

A következőkben megkíséreltük kiszámítani a H_2+CO_2 alacsony hőmérsékletű kölcsönhatásában keletkező felületi formiát mennyiségét. Számításunkhoz felhasználtuk Amenomiya (47) eredményeit, aki összefüggést állapított meg az 1590 cm^{-1} -nél található elnyelési sáv abszorbanciája és az alumínium-oxidhoz kapcsolódó formiátion mennyisége között. Az összefüggés alapján kiszámítottuk a különböző hőmérsékleten képződött formiátionok felületi koncentrációját. Annak érdekében, hogy kiküszöböljük az infravörös spektrum felvétele közben előálló kismértékű formiátképződést, a reakció hőmérsékletén, a felvétel előtt, néhány percig szivattuk a rendszert.

Feltételezve, hogy a formiátion képződése a ródiumon történik, a kezdeti sebesség kifejezhető a "turnover number", $N_{\text{formiát}}$, a felületi fématomokra vonatkoztatott sebesség alapján (4. táblázat).

A sebességi adatok hőmérsékletfüggéséből - 313 és 388 K között - meghatároztuk a formiátképződés látszólagos aktiválási energiáját, amely $17,6\text{ kJ/mol}$ -nak adódott. Ez az érték jelentősen kisebb, mint amit Amenomiya kapott a tiszta Al_2O_3 -on, 473 és 573 K között ($83,7\text{ kJ/mol}$).

4. táblázat

A felületi formiáció képződése különböző
hőmérsékleteken

Hőmérséklet K	5 perc alatt képződött for- miáció mennyisége; $\mu\text{mol/g}$	$N_{\text{formiát}}$ $\times 10^3; \text{sec}^{-1}$
313	34,82	0,79
330	68,55	1,55
348	76,27	1,73
358	94,28	2,14
373	99,76	2,27
388	148,31	3,37

$$N_{\text{formiát}} = \text{"turnover number"} = \left(\frac{\text{képződött molekulák}}{\text{fémhelyek száma} \times \text{sec}} \right)$$

$$E = 4,2 \pm 0,5 \text{ kcal/mol} = 17,6 \pm 2,1 \text{ kJ/mol}$$

Hogy megkönnyítsük eredményeink értelmezését, - az e-
lőzőekkel azonos körülmények között a HCOOH adszorpcióját
is megvizsgáltuk.

A HCOOH adszorpciójakor nagy intenzitású abszorpciós
sávok jelentek meg 1585 és 1380 cm^{-1} hullámszámnál, mind a
 $\text{Rh/Al}_2\text{O}_3$, mind a tiszta Al_2O_3 -on. Egy nagyon gyenge sávot
találtunk még $2914\text{--}2921 \text{ cm}^{-1}$ -nél is. A $\text{Rh/Al}_2\text{O}_3$ -os mintánál
 373 K felett egy gyenge intenzitású elnyelési sáv jelent meg
 2030 cm^{-1} hullámszámnál (29. ábra).

29. ábra Az adszorbeált hangyasav infravörös spektruma Rh/Al₂O₃-on (A) és Al₂O₃-on (B).

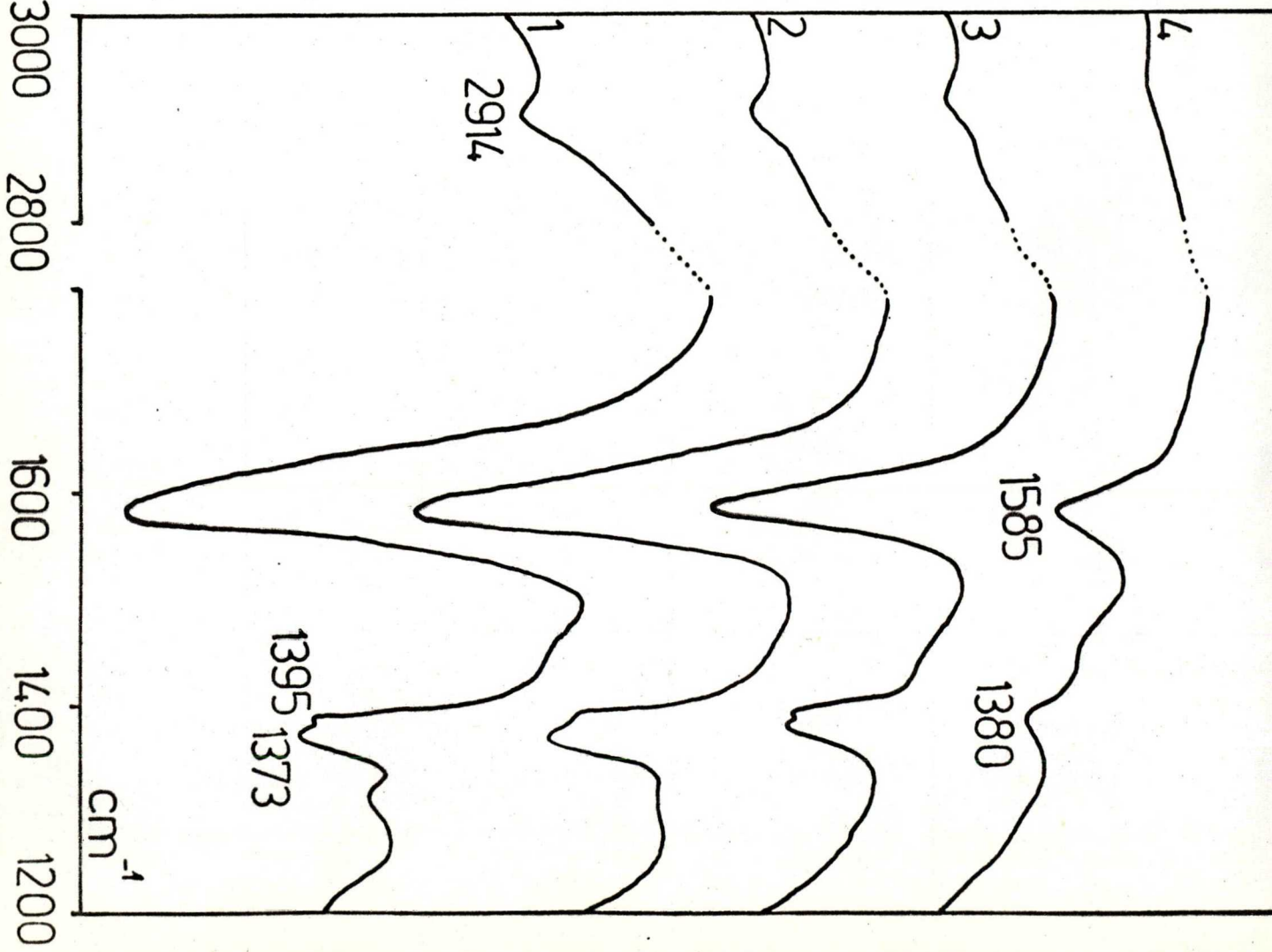
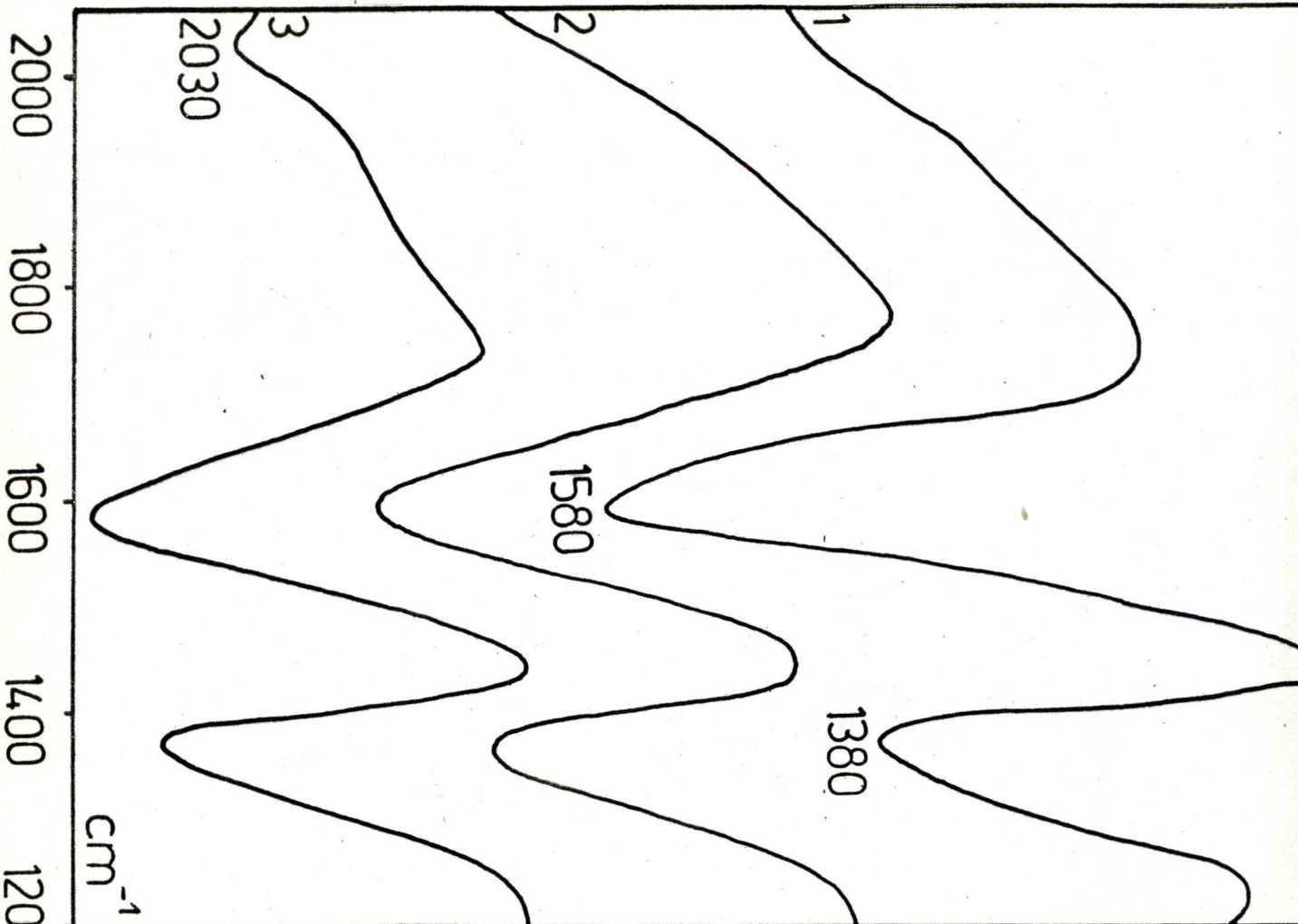
- (A) (1) 300 K-en 30 percig, (2) 373 K-en 10 percig, (3) 573 K-en 10 percig. A HCOOH kezdeti nyomása 19,9 Pa.
- (B) (1) 300 K-en 30 percig, (2) 473 K-en 15 percig, (3) 573 K-en 15 percig, (4) 673 K-en 15 percig. A HCOOH kezdeti nyomása 8,6 Pa.

Ha összehasonlítjuk ezeket a spektrumokat a H₂+CO₂ gáz-elegy adszorpciójakor (Rh/Al₂O₃-on) felvett spektrumokkal, arra következtethetünk, hogy a H₂+CO₂ kölcsönhatása során formiát-csoportok képződnek.

2.2. A CO₂+H₂ kölcsönhatása a metánképződés körülményei között, hordozott Rh-katalizátorokon

Csoportunkban végzett kinetikai mérések adatai szerint a Rh-katalizátorok esetében a CO₂ hidrogénezése metánná 443-543 K hőmérséklettartományban 100 %-os szelektivitással, nagy sebességgel játszódik le. Megvizsgáltuk, hogy ilyen körülmények között az infravörös spektroszkópiai módszerrel milyen információkat nyerhetünk a CO₂+H₂ reakcióról. A CO₂:H₂=1:4 arányú gázkeveréket áramlásos készülékben 25 ml/perc áramlási sebességgel vezettük át a lemezekén.

Rh/MgO katalizátoron 523 K-en a gázkeverék hatására már a reakció kezdetén (5 perc) 2035 cm⁻¹-nél megjelent az adszorbeált CO sávja, valamint nagy intenzitással az 1600 cm⁻¹-es formiát sáv, és 1487 cm⁻¹-nél az unidentát karbonát elnyelési sávja. Utóbbiak asszimmetrikus párjai 1400 cm⁻¹-nél jelentkeztek.



30. ábra $\text{CO}_2:\text{H}_2=1:4$ keverékben felvett spektrumok, 523 K-en Rh/MgO katalizátoron: alap (1), 5 perc (2), 10 perc (3), 20 perc (4), 30 perc (5), 60 perc (6).

Megállapítható tehát, hogy CO_2+H_2 kölcsönhatása során észlelt különböző felületi képződményekhez rendelt sávokon kívül a reakció körülményei között sem jelent meg új sáv.

Rh/SiO₂ esetében - akárcsak az alacsony hőmérsékletű kölcsönhatás során - csak a CO-tartományban észleltünk elnyelési sávot, a hőmérséklettől és a reakcióidőtől csaknem függetlenül 2030-2033 cm^{-1} -nél, állandó intenzitással.

31. ábra Rh/SiO₂ katalizátoron nyert spektrumok $\text{CO}_2:\text{H}_2=1:4$ gázkeveréket átvezetve: 463 K-en 10 percig (1), 60 percig (2), 523 K-en 10 percig (3), 60 percig (4) és 573 K-en 10 percig (5), 60 percig (6).

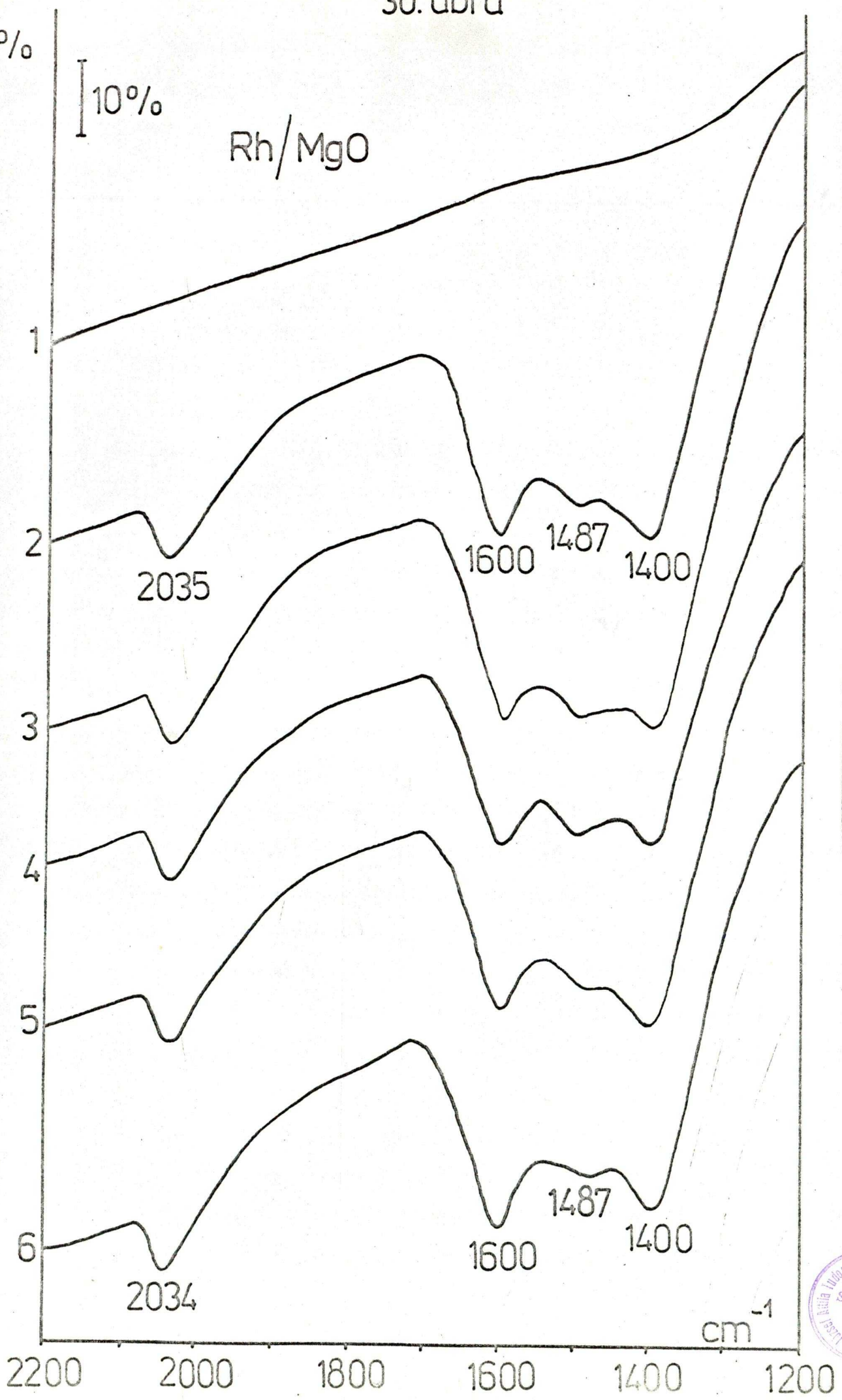
A CO_2+H_2 reakció hőmérséklettartományában sem tudunk a Rh/TiO₂ mintáról értékelhető spektrumokat felvenni az áteresztőképesség nagymértékű csökkenése miatt.

Amikor Rh/Al₂O₃ katalizátoron vezettük át a $\text{CO}_2:\text{H}_2=1:4$ arányú keveréket, 443 K-en, a spektrumon 2026, 1596, 1392 és 1380 cm^{-1} -nél találtunk abszorpciós sávokat, valamint egy gyenge sávot 2920 cm^{-1} -nél. A sávok helyzete és intenzitása a 90 perces reakcióidő alatt az 5. percben rögzített értéken maradt. A kísérletet 523 K hőmérsékleten megismételve, hasonló spektrumokat kaptunk.

T %

10%

Rh/MgO



Rh/SiO₂

31. ábra

T %

10%

alap

1

2030

2

2033

3

2032

1918

4

2032

5

2031

6

2031

cm⁻¹

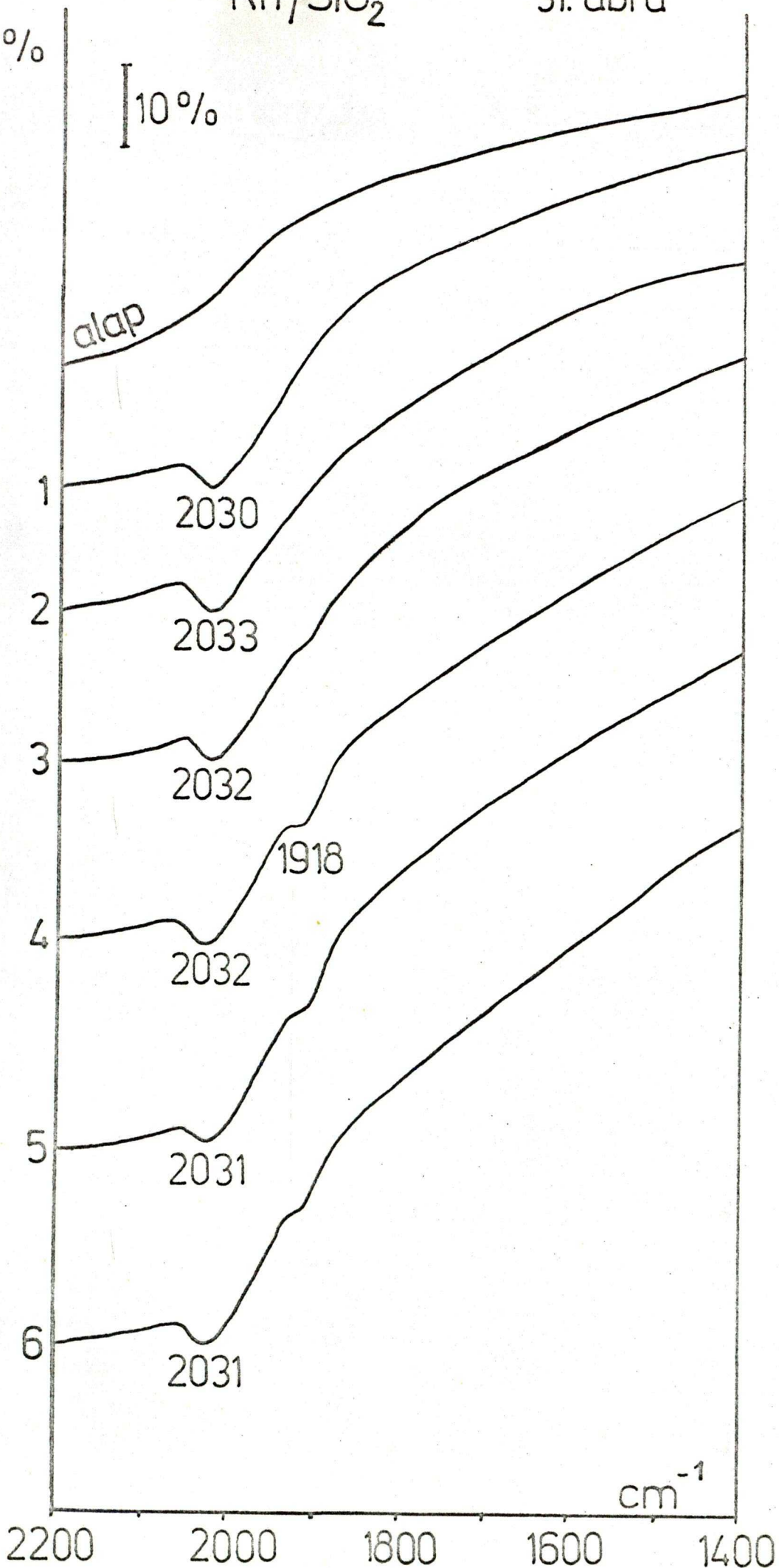
2200

2000

1800

1600

1400



32. ábra Rh/Al₂O₃-on a CO₂:H₂=1:4 gázkeverék hatására 443 és 523 K hőmérsékleten kialakult formiátionokhoz rendelt 1596 cm⁻¹-es sáv intenzitásértékei az idő függvényében (A).

A két kísérlet kezdeti és végállapotában rögzített spektrumok (B).

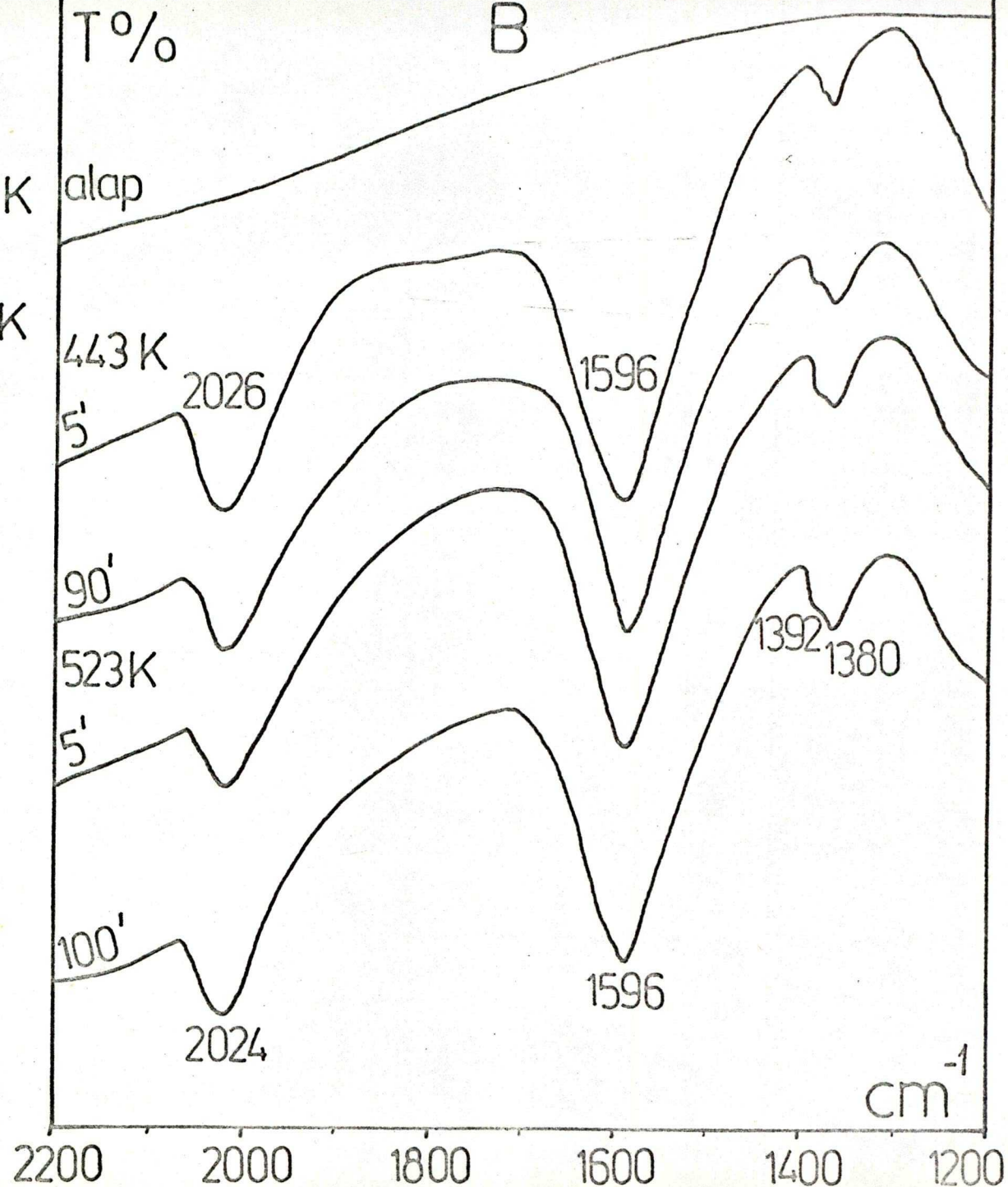
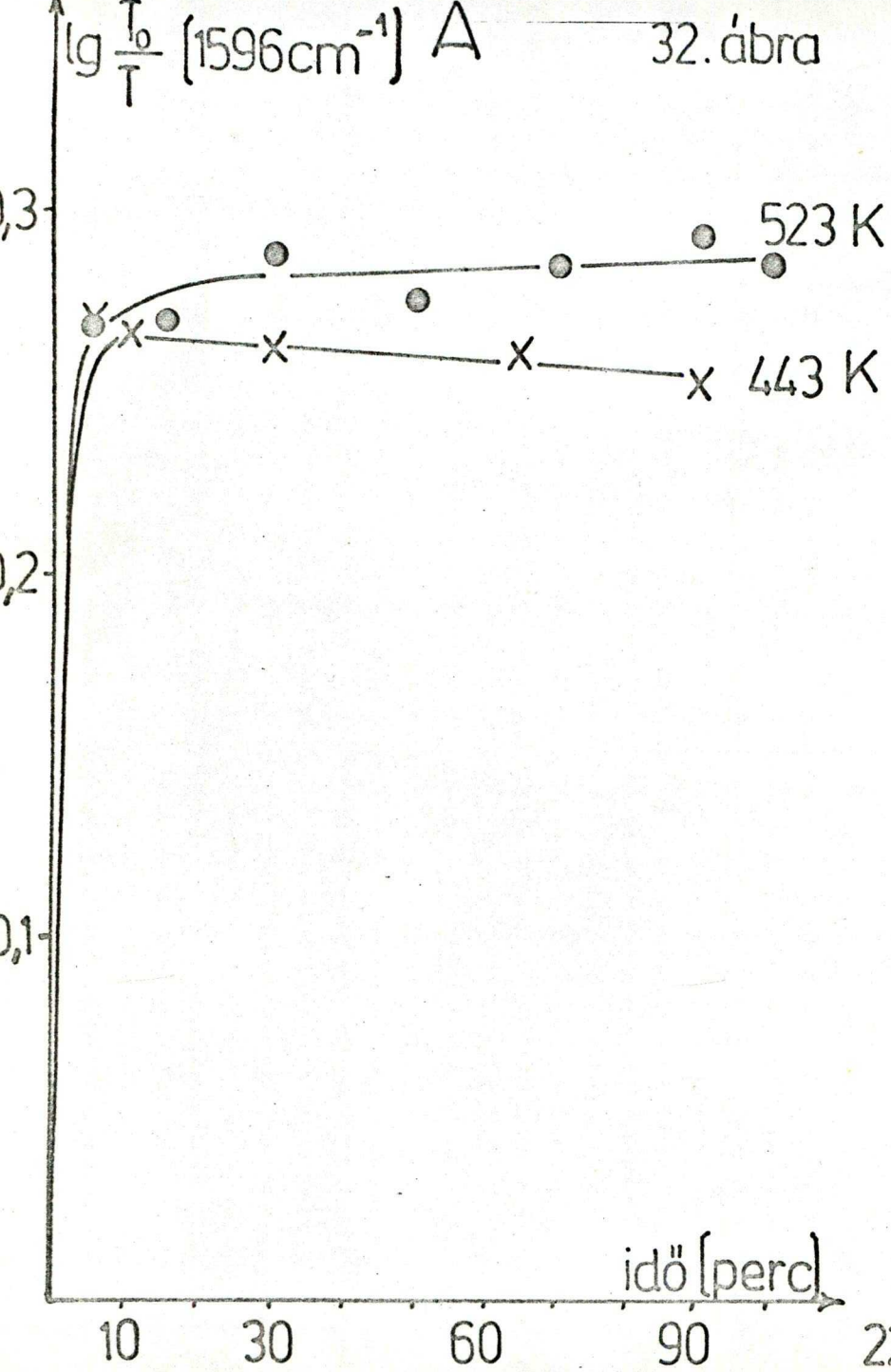
Az 1596 cm⁻¹-es formiát sáv intenzitása az 5 perckor elért érték közelében maradt mindkét esetben.

3. CO hidrogénezése hordozott Rh-katalizátorokon

3.1. CO+H₂ alacsony hőmérsékletű kölcsönhatásának tanulmányozása

A CO egyedi adszorpciója során nyert infravörös spektroszkópiai eredményekről az 1. fejezetben számoltunk be. Megállapítottuk, hogy hordozott Rh-katalizátorokon a CO 300 K-en végzett adszorpciójakor - a hordozó minőségétől gyakorlatilag függetlenül - három nagyobb intenzitású (2100, 2070 és 2040 cm⁻¹) és egy kisebb intenzitású (1900-1850 cm⁻¹) CO elnyelési sáv jelentkezett a spektrumon. Bemutattuk, hogy 300 K-en a CO és H₂ együttes adszorpciója Rh/Al₂O₃-on a H₂ parciális nyomásának növekedtével csökkent a 2100 és 2040 cm⁻¹-es CO-sávok intenzitása (10. ábra).

300 K-ről 373 K-re 2,66-2,66 kPa CO+H₂ gázkeverékben hevítve a Rh/Al₂O₃-ot, a 2100 és a 2038 cm⁻¹-es sávok intenzitásának további csökkenését észleltük. A 2070 cm⁻¹-es sáv pedig 2055 cm⁻¹-re tolódott (33. ábra). Új felületi képződményre utaló sáv csak 30 perc elteltével jelentkezett, 1594



és 1380 cm^{-1} -nél, miközben a hidrokarbonát 1630 és 1455 cm^{-1} -es sávjainak intenzitása csökkent. 423 K -en az idő növelésével eltűntek a felületről a 2100 és 2038 cm^{-1} -es sávok, a 2070 cm^{-1} -es sáveltolódás folytatódott 2050 cm^{-1} -re. Nőtt a formiátsávok intenzitása, karbonátot pedig már 30 percnél nem tudtunk kimutatni.

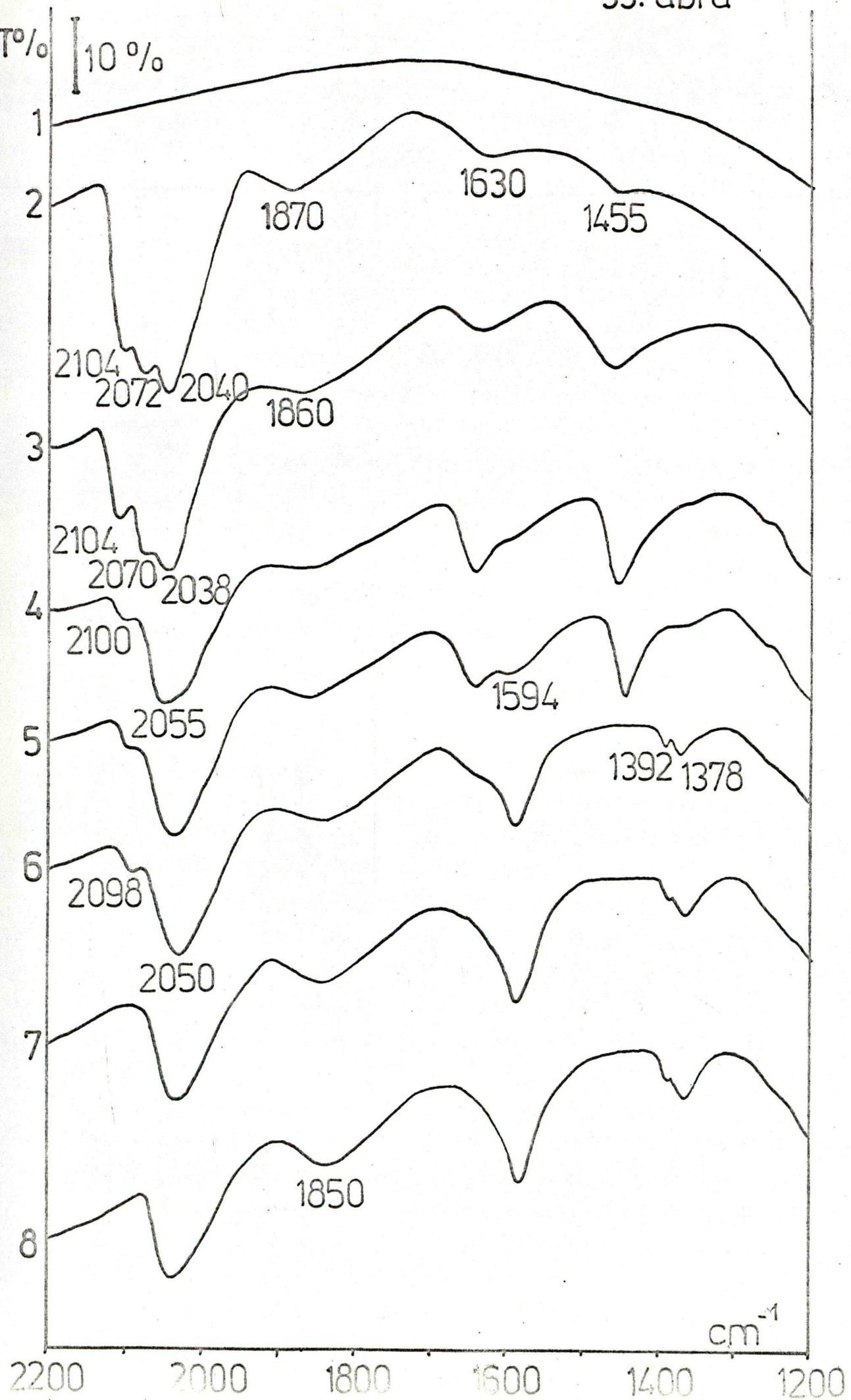
33. ábra $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ minta felületéről rögzített spektrumok a $\text{CO}+\text{H}_2$ kölcsönhatásának vizsgálata során: alap (1), $2,66\text{ kPa CO}$ 300 K -en, 30 perc (2), $2,66\text{ kPa CO}$ és $2,66\text{ kPa H}_2$ 300 K -en, 30 perc (3), majd felfűtve a keverékben 10 percig (4), 30 percig (5). Végül 423 K -en 10 (6), 30 (7) és 60 percig (8).

Az adszorbeált CO -sávokra vonatkozóan hasonló eredményre jutottunk a többi oxid-hordozós Rh -mintán is. Eltéresként azonban meg kell említeni, hogy formiátionokra jellemző sávot 423 K -ig nem találtunk a többi lemezke spektrumán.

3.2. A $\text{CO}+\text{H}_2$ reakcióban képződött felületi formák hordozott Rh -katalizátorokon

3.2.1. $\text{CO}+\text{H}_2+\text{N}_2$ gázáram alkalmazása során kialakult felületi formák

Áramlásos körülményeket kialakítva, a magashőmérsékletű infra-cellában végeztük a kísérleteket, $\text{CO}:\text{H}_2:\text{N}_2=1:3:20$ arányú gázkeveréket 72 ml/perc sebességgel vezettünk át a rendszerünkön.



A 34. ábrán a $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -ról 473-548 K-en felvett spektrumokat mutatjuk be. Az adszorbeált CO elnyelési tartományában 2040 és 1850 cm^{-1} -nél jelentek meg sávok. Ezek helye a hőmérséklettől gyakorlatilag függetlennek bizonyult, intenzitásuk viszont változott a hőmérséklet és a reakcióidő változásával. Az alacsonyabb hullámszámtartományban egy nagy intenzitású 1595 és két kisebb 1393 és 1380 cm^{-1} -es sáv jelezte a formiátion kialakulását a felületen. Ezek intenzitása 473 K-en időben nőtt, amikor viszont 523 K-re, vagy még magasabb hőmérsékletre emeltük a minta hőmérsékletét, csökkent.

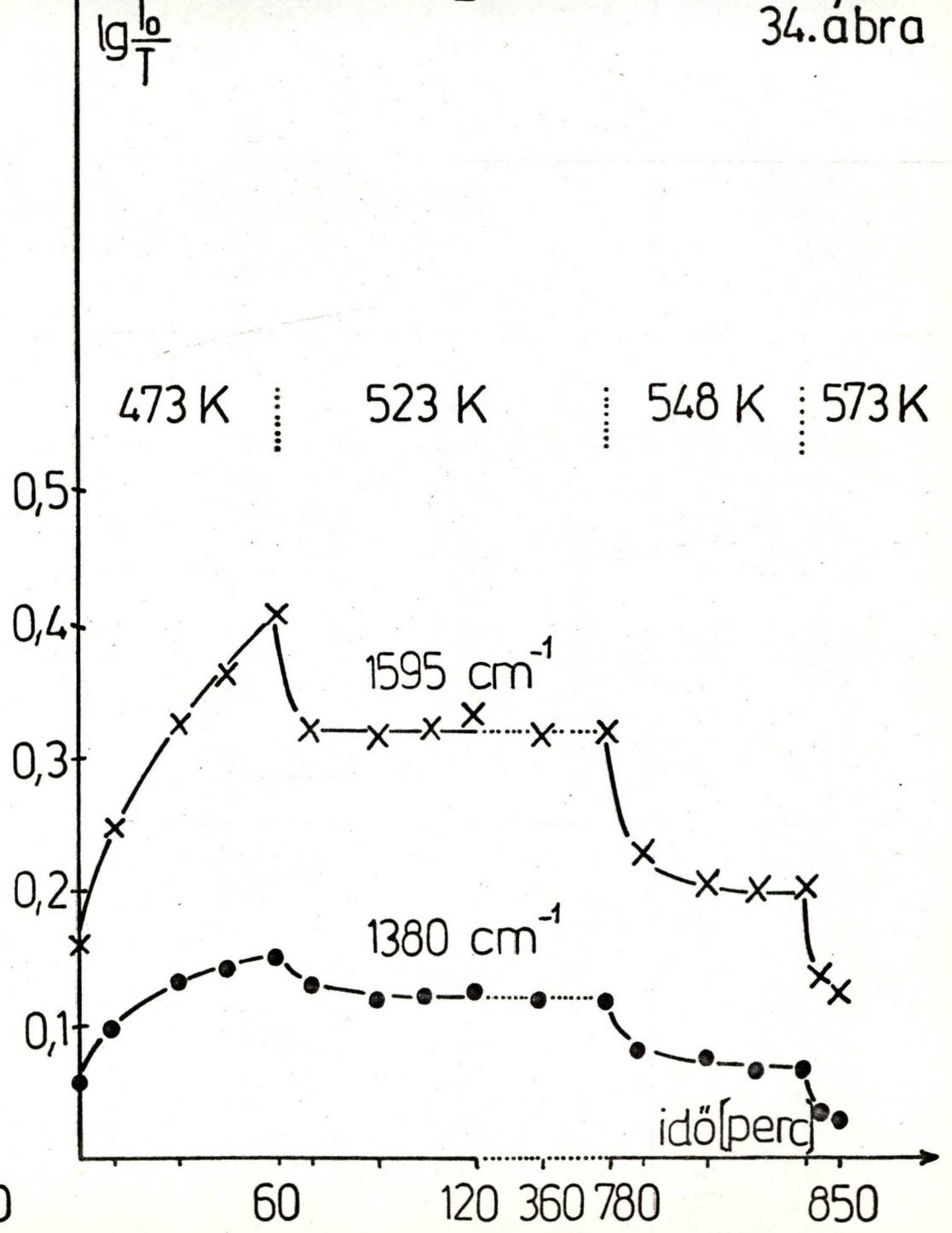
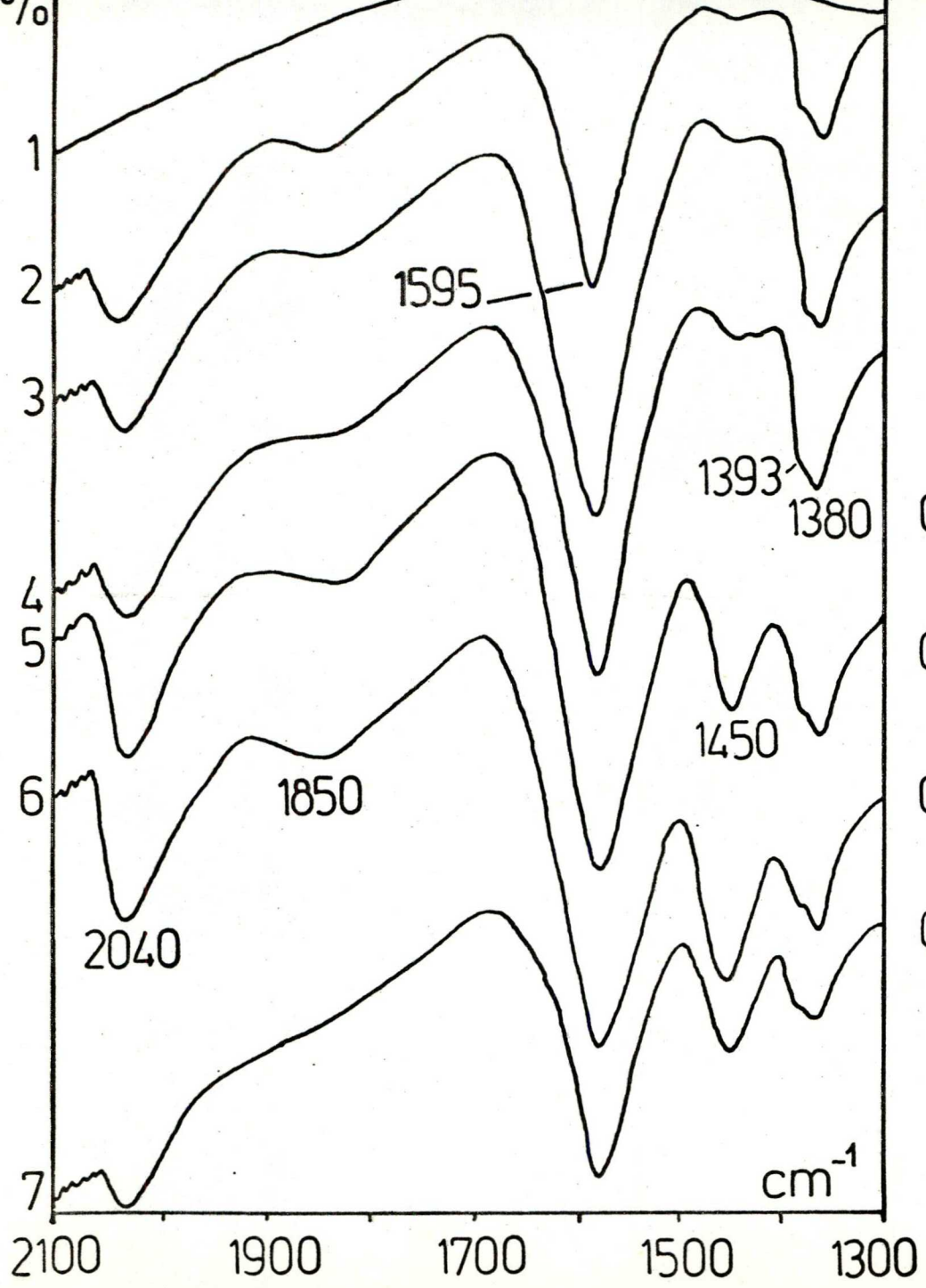
34. ábra A $\text{H}_2 + \text{CO}$ reakció során felvett infravörös spektrumok $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -on. A $\text{CO}:\text{H}_2:\text{N}_2$ aránya 1:3:20 volt, a gázáram sebessége 72 ml/perc.

(A) Alap (1), 473 K-en 10 percig (2), 60 percig (3), 523 K-en 10 percig (4), 360 percig (5), 780 percig (6); 548 K-en 60 percig (7).

(B) A formiát sávok (1595 és 1380 cm^{-1}) intenzitásának változása az idő és a hőmérséklet függvényében.

Amikor megszüntettük a CO és a H_2 áramlását, s a min-tán csak N_2 áramlott át, minden sáv intenzitása fokozatosan csökkent. Ha csak a CO-t zártuk le és $\text{H}_2 + \text{N}_2$ keverék áramlott tovább, a csökkenés gyors és nagymértékű volt.

Rh/MgO esetében is két adszorbeált CO-ra jellemző sávot találtunk: 2045 és 1910 cm^{-1} -nél. A reakció előrehalad-



tával és a hőmérséklet emelésével a 2045 cm^{-1} -es sáv 2030 cm^{-1} -re tolódott, intenzitásváltozás nélkül. 1600 cm^{-1} -nél nagy intenzitású sáv jelezte a formiácion kialakulását a felületen, amely a $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -nál leírt viselkedést mutatta. Amikor a gázelegybe hangyasavat injektáltunk be, a formiácion sávjainak intenzitása ideiglenesen megnőtt, de hamarosan visszaállt a beadás előtt mért értékre.

Rh/SiO_2 -on formiácionra utaló sávokat nem tudtunk kimutatni, csak az adszorbeált CO 2050 és 1884 cm^{-1} -es sávjait.

Rh/TiO_2 katalizátoron is megkíséreltünk hasonló mérést végrehajtani. Hasonlóan a korábbiakhoz, az áteresztőképesség nagymérvű csökkenését tapasztaltuk, így a spektrumok értékelhetetlenek voltak.

3.2.2. D_2 -izotóppal végzett kísérletek

Azon célból, hogy kiderítsük, a $\text{CO}+\text{H}_2$ gázkeverékből képződött formiácion a CO hidrogéneződési reakcióban résztvesz-e, vagy inaktív felületi forma, izotópkicserélődési vizsgálatot végeztünk. Összehasonlításként megvizsgáltuk a formiát reakcióképességét a H_2 -el szemben is. Ezeket a kísérleteket zárt cirkulációs készülékben végeztük.

A $\text{CO}:\text{H}_2=1:1$ keverék 473 K -en 60 percig reagált a katalizátorral, majd a gázkeveréket kiszivattuk és $\text{D}_2:\text{CO}=1:1$ keverékre cseréltük. A $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -on nyert eredményeket a 35. ábrán közöljük.

35. ábra Izotópkicserélődés $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -on.

Alap (1) leszívva a katalizátort a $13,33\text{ kPa}$ $\text{CO}+\text{H}_2$ keverék 473 K -en, 60 percig történt cirkuláltatása után (2).

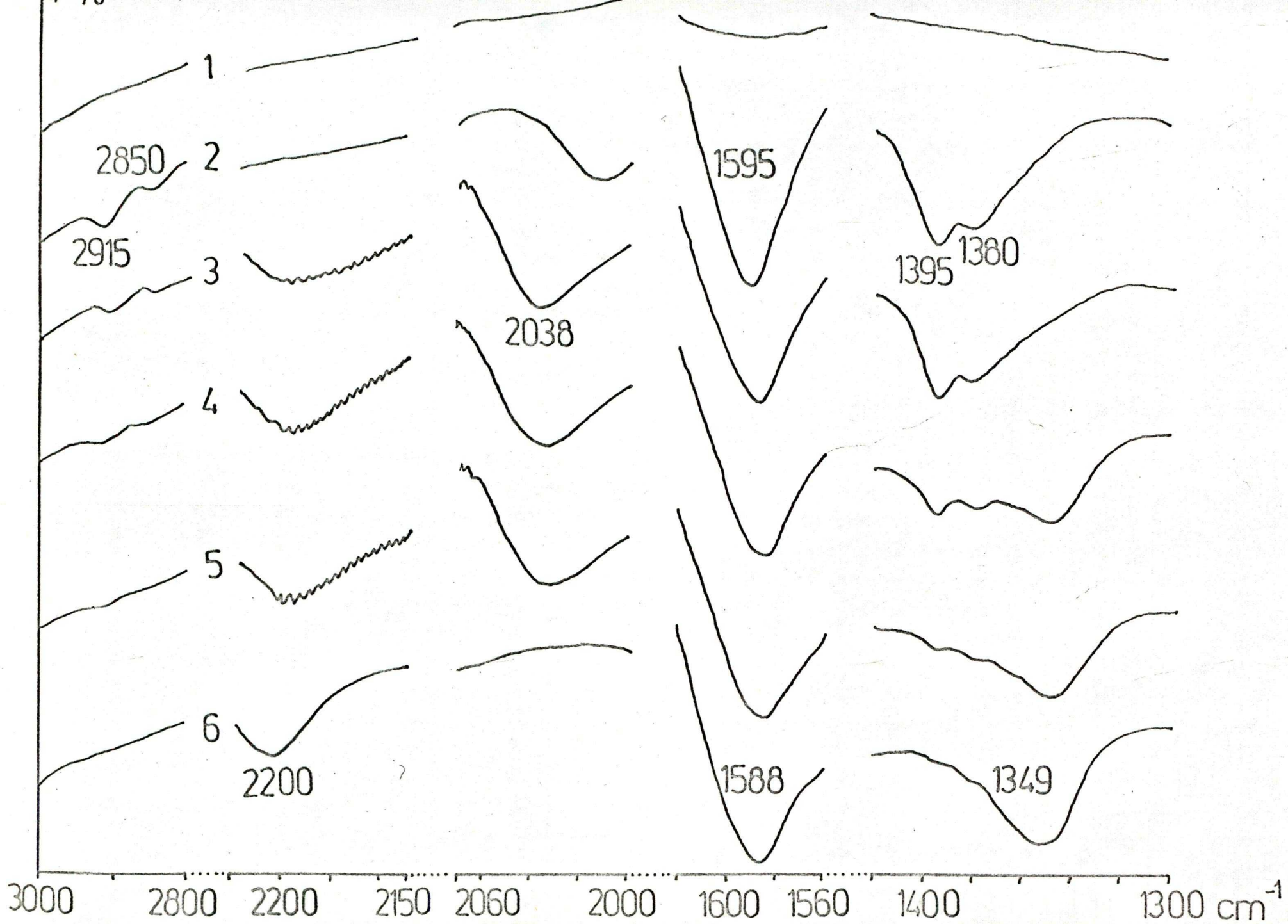
523 K-en 13,33 kPa $\text{CO} + \text{D}_2$ cirkuláltatása ezen a mintán 5-25 percig (3), 55-75 percig (4), és 80-100 percig (5); 473 K-en leszivatva (6).

Lényeges változást csak 30 perc után észleltünk a spektrumon, a 2915, 2850 és 1395 cm^{-1} -es sávok intenzitása (melyek a formiátion (HCOO^-) CH-rezgésével azonosíthatók), nagyon kis értékre csökkent. A formiát 1595 és 1380 cm^{-1} -es sávjainak intenzitása közel állandó értékben maradt, de 1588 és 1349 cm^{-1} -re tolódtak el. A gázfázis eltávolítása után jelentkezett 2200 cm^{-1} -nél egy új sáv és egy gyenge 2098 cm^{-1} -es sáv is.

Hasonló változásokat tapasztaltunk, mikor $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -on hangyasavat adszorbeáltattunk, majd alaposan leszivatva a rendszert $\text{D}_2 + \text{CO}$ keveréket vezettünk át a lemezkén 473 K, vagy 523 K-en.

Amikor a redukált felületű $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -on $\text{D}_2 + \text{CO}$ reakcióban állítottunk elő felületi formiátot, a sávok helye: 2200, 2098, 1583 és 1347 cm^{-1} volt, melyek a DCOO^- formához rendelhetők. A CO sávja 2030 cm^{-1} -nél jelent meg. Ezután a $\text{CO} + \text{D}_2$ keveréket $\text{CO} + \text{H}_2$ -re cseréltük. 473 K-en 60 perc elteltével olyan sávokat mutattunk ki, mint mikor a $\text{H}_2 + \text{CO}$ keveréket vezettük a tiszta $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ mintára.

Ugyanezen kísérleteket Rh/MgO -on is elvégeztük. Az eredményeket a 36. ábra mutatja. A $\text{CO} + \text{H}_2$ keveréket $\text{CO} + \text{D}_2$ -ra cserélve a $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ esetében leírtakhoz hasonló változásokat észleltünk. Megjegyezzük, hogy Rh/MgO -on D_2 jelenlétében 1030 cm^{-1} -nél új, jól kimutatható sávot találtunk.



36. ábra Izotóp kicserélődés Rh/Mg-on.

Alap (1), leszívatta a katalizátort a 13,33 kPa $\text{CO} + \text{H}_2$ keverék 473 K-en 60 percig történt cirkuláltatása után (2). 523 K-en 13,33 kPa $\text{CO} + \text{D}_2$ cirkuláltatása ezen a felületen 15-30 percig (3) és 45-65 percig (4).

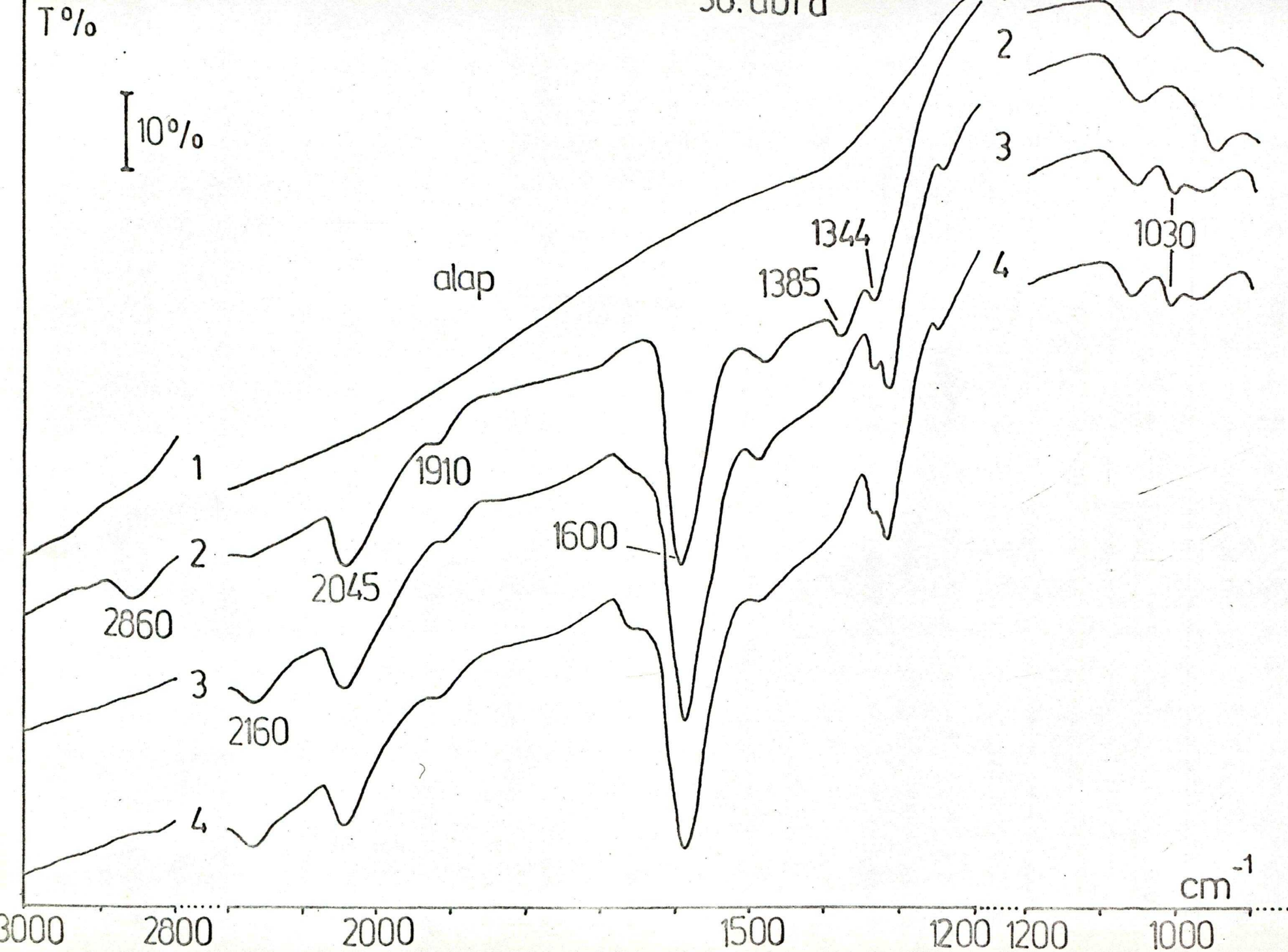
Hangsúlyozni szeretnénk, hogy 473 K alatti hőmérsékleteken a $\text{CO} + \text{H}_2$ -t $\text{CO} + \text{D}_2$ -ra cserélve (vagy hangyasavas felületre $\text{CO} + \text{D}_2$ -t adva) nem, vagy csak igen csekély változásokat tudtunk az infravörös spektrumokon kimutatni, akár Rh/ Al_2O_3 -t, akár Rh/MgO-t használtunk.

3.2.3. Az adszorbeált formiát reakciója H_2 -el

A kísérletekhez egy igen kis térfogatú infravörös cellát alakítottunk ki. A cella kis térfogata biztosította, hogy a spektrum felvétele után a cellában összegyűlt gázne-mű termékek beadagolása a gázkromatográfba impulzusszerű legyen.

A kísérletek első szakaszában Rh/ Al_2O_3 -lemezkére 300 K-en HCOOH -at adszorbeáltattunk, majd a cellát 300 K-en leszivattuk. Ezután a mintára H_2 -t vezettünk.

423 K-en H_2 jelenlétében a formiát sávok intenzitásának nagymértékű csökkenését tapasztaltuk, gázkromatográffal kimutattuk, hogy CH_4 képződött. Hangsúlyoznunk kell, hogy ez 423 K-en, azaz jóval a CO hidrogéneződési reakciójának hőmérséklete alatt történt, amikor az adszorbeált formiát-ion bomlása még igen kicsi.



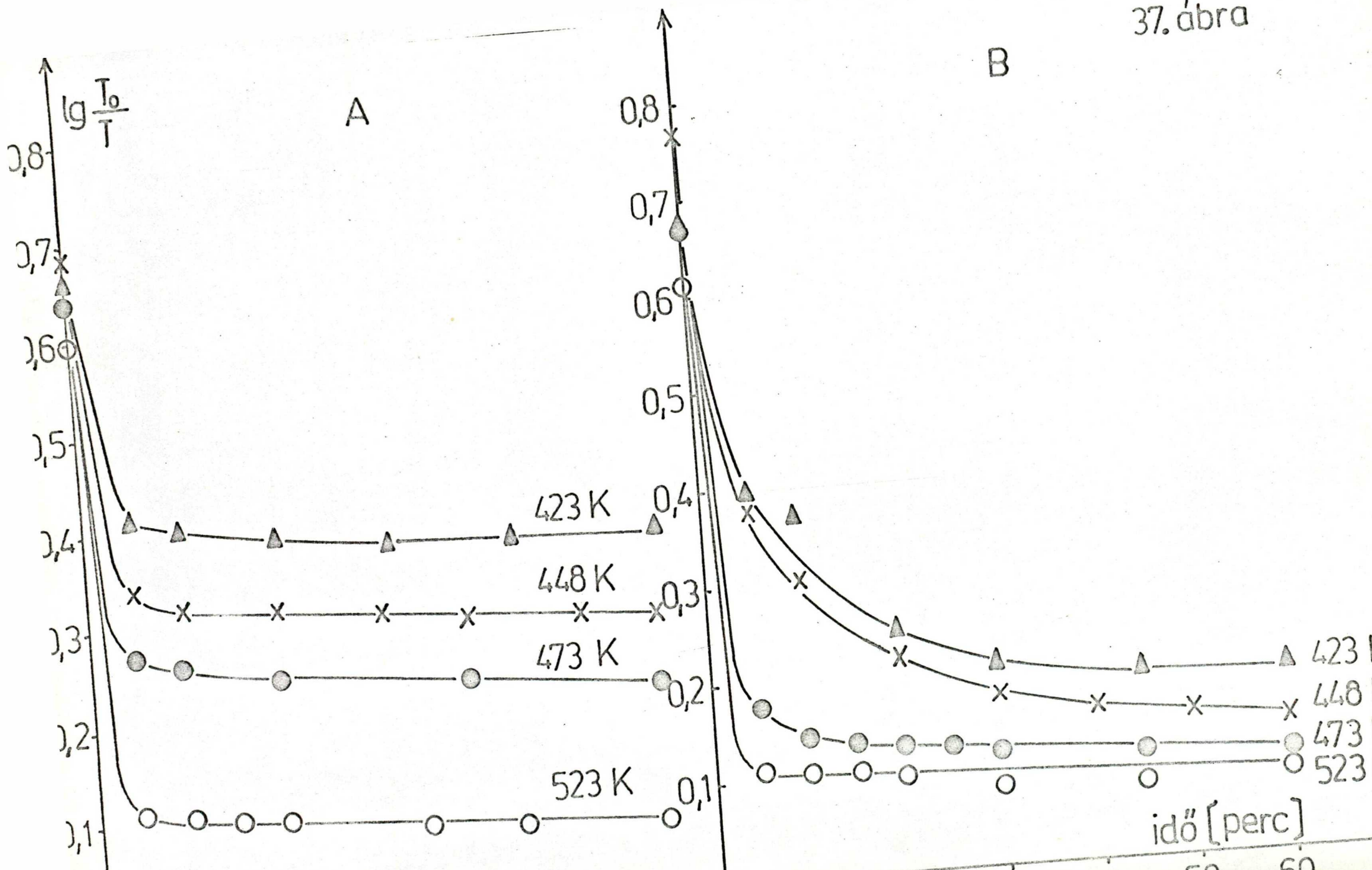
Rh/MgO-on is hasonló eredményekhez jutottunk, de a formiát CH_4 -á alakulásának konverziója ez esetben kisebb.

Meghatároztuk Rh/Al₂O₃-on az adszorbeált formiát viselkedését H_2 jelenlétében a CO hidrogéneződés reakcióhőmérsékletén (473-523 K) is. A felületi formiátiont hangyasav 300 K-en végzett adszorpciójával hoztunk létre; a célát ez esetben 373 K-en szivattuk le. Követtük a formiát-sávok intenzitásváltozását és gázkromatográffal analizáltuk a termékeket. Összehasonlítás végett megvizsgáltuk a formiátion stabilitását He-áramban is, azonos körülmények között (37. ábra).

37. ábra Az 1595 cm^{-1} -es formiát sáv intenzitásának változása különböző hőmérsékleten. (A) He-áramban, (B) H_2 -áramban.

A felületi formiát stabilitása ebben a hőmérséklettartományban He-áramban kisebb, mint 423 K-en, és a H_2 is jóval nagyobb hatású. Ezekben az esetekben (473 K felett) is mutattunk ki CH_4 -t a gázkromatográfiás analízis során, de azt találtuk, hogy a formiátionoknak csak kb. 1-5 %-a alakul CH_4 -á.

A formiátion stabilitását részletesebben is megvizsgáltuk a többi hordozós Rh katalizátoron, de megnéztük további nemesfém/Al₂O₃ mintákon is. Ezekről az eredményekről a következő fejezetben számolunk be.



4. A felületi formiácion tulajdonságainak részletes tanulmányozása

4.1. A formiácionok adszorpciós helye az oxid-hordozós Rh-katalizátorokon

A korábbi fejezetekben többször említettük az azonosítás céljából végzett HCOOH adszorpciós kísérleteket hordozós Rh-on. Vizsgáltuk azt is, hogy a tiszta hordozókon a hangyasav milyen elnyelési sávokat eredményezett. Megállapítottuk: a formiácion sávjai a tiszta hordozókon és a megfelelő Rh-tartalmú mintákon ugyanott jelentek meg, a Rh jelenléte a sávok helyzetét nem befolyásolta.

A 300 K-en végzett hangyasav adszorpciója során észlelt sávok helye:

<u>Rh/MgO ill. MgO</u>	<u>Rh/TiO₂ ill. TiO₂</u>	<u>Rh/Al₂O₃ ill. Al₂O₃</u>
(20. ábra)	(24. ábra)	(29. ábra)
2920-2860	2920	2914, 2850
1600	1580	1596-1585
1394-1380	-	1395
1360-1350	1368	1380

Mint említettük, a Rh/SiO₂ ill. SiO₂ az előzőektől eltérő sajátosságú, a hangyasav 300 K-en végzett adszorpciója ezeken a felületeken csak fizikailag kötődött HCOOH-ra utaló sávot (1720 cm⁻¹) eredményezett, felületi formiácion csak a Rh/SiO₂-on tudott kialakulni mély hőmérsékleten (170-190 K-ig).

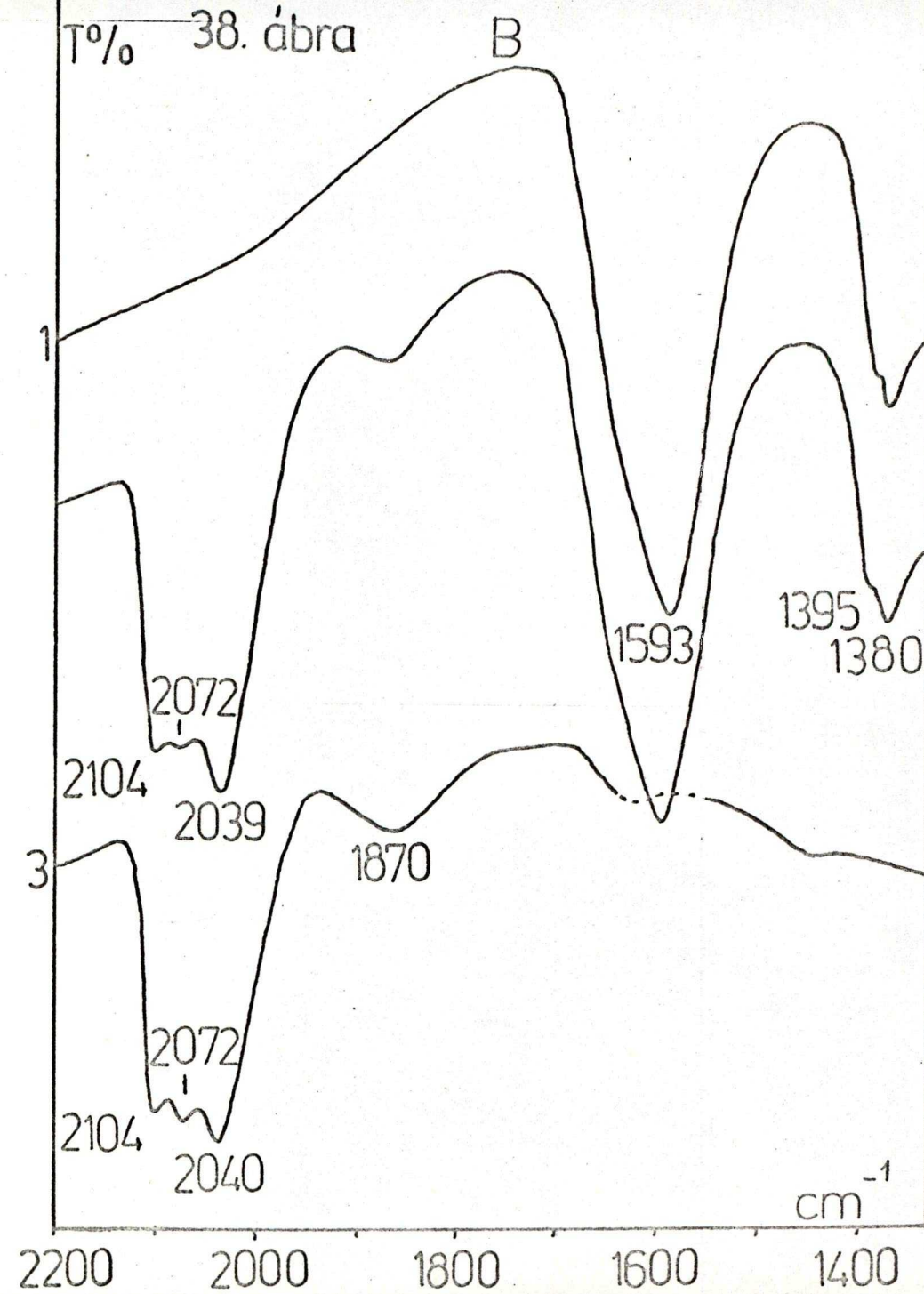
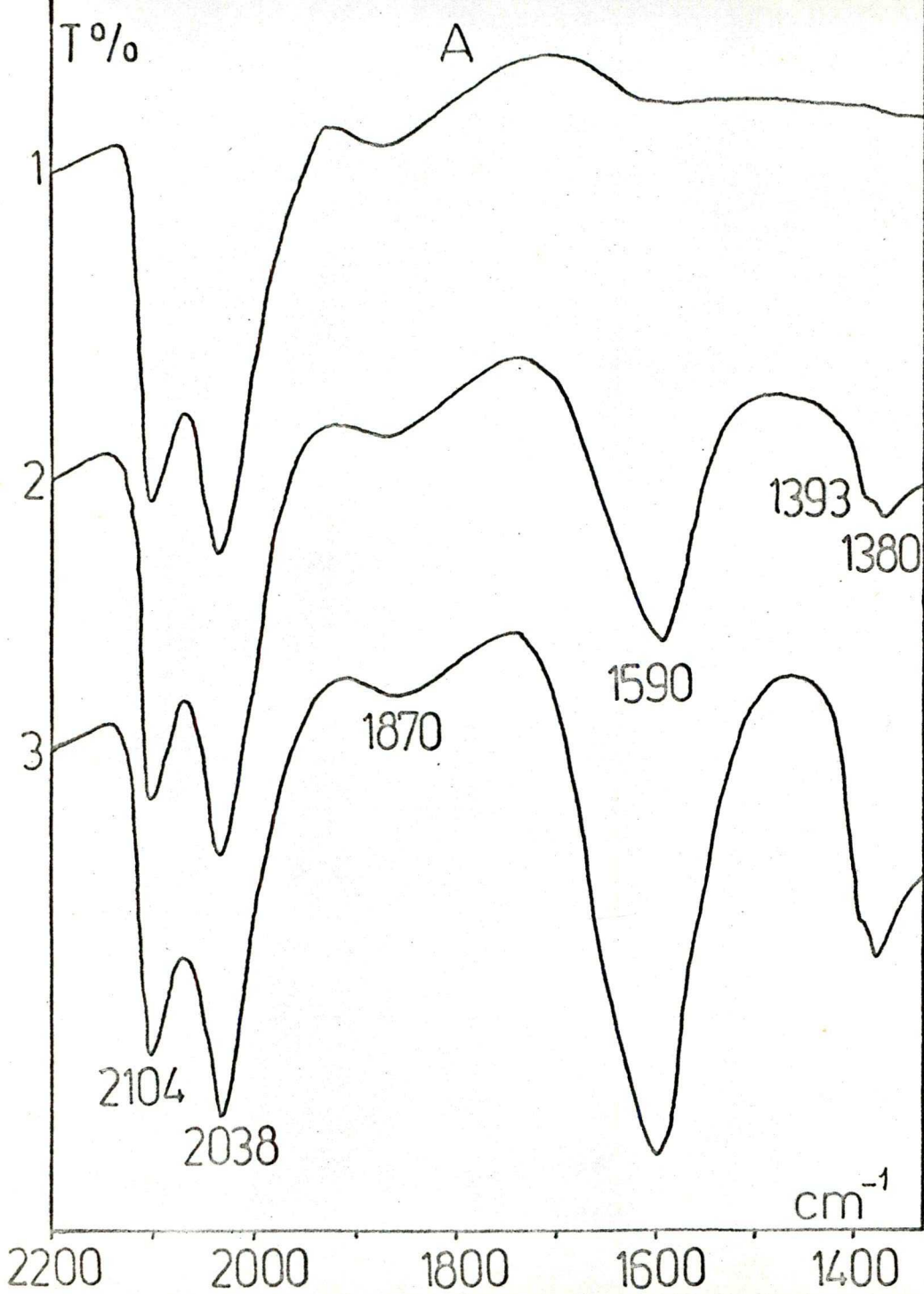
Ezekből az adatokból kitűnik, hogy a formiácionok valószínűleg a hordozón helyezkednek el. A következő kísérletsorozat is ezt a feltevést látszik igazolni:

$\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátoron vizsgáltuk meg, hogy az adszorbeált CO - amely a Rh-hoz kötődik - hogyan befolyásolja a HCOOH adszorpcióját, illetve az adszorbeált formiátion hat-e valamilyen módon a CO adszorpcióra.

A 673 K-en redukált mintán $1,33 \times 10^{-1}$ kPa CO-ot adszorbeáltattunk 300 K-en, majd leszivattuk a rendszert. Ekkor a spektrumokon 2104, 2068 és 2038 cm^{-1} -nél nagy, 1870 cm^{-1} -nél kis intenzitású CO-sávokat találtunk. Erre a felületre adtuk rá a hangyasavat 300 K-en. Már 4×10^{-3} kPa HCOOH hatására megjelentek a formiátionhoz rendelt sávok 2914, 1590, 1395 és 1380 cm^{-1} -nél, ám a spektrumon a CO sávok hullámszáma és intenzitásértéke változatlan maradt. A HCOOH nyomását $1,33 \times 10^{-2}$ kPa-ra növelve a formiát-sávok intenzitása nőtt, a CO elnyelési sávjai továbbra is változatlanok.

38. ábra $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$

- (A) CO preadszorpciót követő HCOOH adszorpció
(1) $1,33 \times 10^{-1}$ kPa CO (300 K, 15 perc) után leszivatva, (2) 4×10^{-3} kPa HCOOH és $1,33 \times 10^{-2}$ kPa HCOOH 300 K-en, 15-15 perc
- (B) HCOOH preadszorpciót követő CO adszorpció
(1) $6,66 \times 10^{-2}$ kPa HCOOH (300 K, 15 perc) után leszivatva, (2) $1,33 \times 10^{-1}$ kPa CO-ban 300 K-en, 15 percig, (3) tiszta felületen 300 K-en 15 percig adszorbeált $1,33 \times 10^{-1}$ kPa CO.



A következő kísérletsorozatban először $6,66 \times 10^{-2}$ kPa HCOOH -t adszorbeáltattunk a lemezkére, majd szivítás után $1,33 \times 10^{-1}$ kPa CO -t engedtünk be a cellába. A 15. percben felvett spektrumon nagy intenzitású 2104, 2070, 2039, valamint egy kis intenzitású 1870 cm^{-1} -es CO -sáv jelezte az adszorbeált CO -ot. A formiát-sávok intenzitása és helye nem változott. A CO -sávok intenzitása és helye jó egyezést mutat a formiátmentes felületről $1,33 \times 10^{-1}$ kPa CO -ban 15 perc után rögzített spektrum elnyelési sávjaival.

4.2. Felületi formiát stabilitása különböző hordozó- jú Rh-katalizátoron

Rh/SiO_2

A HCOOH 300 K-en végzett adszorpciója során Rh/SiO_2 -on nem tudtunk formiátióhoz rendelhető elnyelési sávokat kimutatni. Mély hőmérsékleten (140 K) ezen a mintán is jelentkezett formiátióra jellemző sáv, de már 190 K-en eltűnt, és csak a fizikailag kötődő HCOOH sávja volt észlelhető a spektrumon. Mivel tiszta SiO_2 hordozón még ilyen alacsony hőmérsékleten sem észleltük a formiátió képződését, valószínű, hogy a hangyasav SiO_2 -on nem disszociatív adszorbelódik. Valószínű továbbá, hogy a Rh/SiO_2 -on talált formiátiók a Rh atomokhoz kötődnek, de ez a felületi forma 190 K-től nem stabilis.

Rh/TiO_2

Rh/TiO_2 -on a HCOOH adszorpció során a többi mintához viszonyítva jelentősen kisebb formiát-sávokat tudtunk kimutatni. Ezt ismét a Rh/TiO_2 áteresztőképessége csökkenésé-

vel kell magyaráznunk. Ez a zavaró tényező a további vizsgálatokat megnehezítette.

TiO₂-on a formiácion sávjainak változását 523 K-ig követhettük.

A felületi formiátot hangyasav 300 K-en végzett adszorpciójával alakítottuk ki, majd szivatas után 40 ml/perc áramlási sebességgel hidrogént vezettünk át a rendszeren. A hőmérsékletet fokozatosan emelve követtük a formiácion 1580 cm⁻¹-es sávjának intenzitásváltozását. A bomlás mértékét mutatjuk be a 39. ábrán. Ezen rögzítettük a vizsgált hőmérséklettartományban a He-áram és a szivatas hatását is.

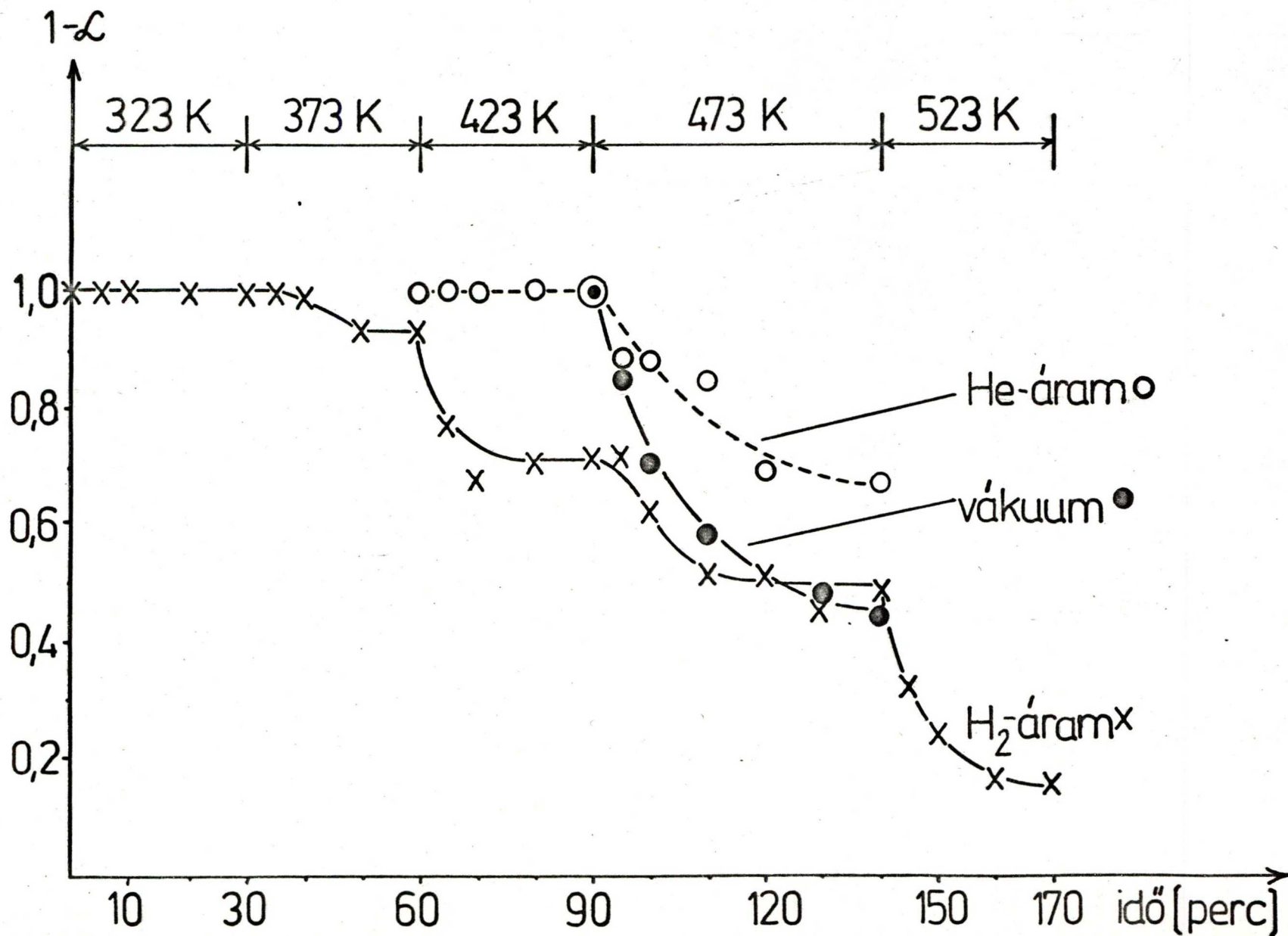
39. ábra 1,33x10⁻¹ kPa HCOOH hatására 300 K-en a TiO₂-on kialakult formiácion 1580 cm⁻¹-es sávjának (1- α) értéke különböző hőmérsékleten H₂-áramban (x), He-áramban (o) és szivatas (•) hatására.

Rh/MgO

Először MgO hordozón vizsgáltuk meg a felületi formiát stabilitását. 473 K-ig a szivatas nem, a 40 ml/perc sebességgel áramló H₂ pedig csak csekély mértékben csökkentette az 1600 cm⁻¹-es formiát sáv intenzitását.

Ezt követően Rh/MgO lemezkén HCOOH 300 K-en végzett adszorpciójával állítottunk elő felületi formiátot, majd szivatas (300 K) után He- ill. H₂-áramban különböző hőmérsékleten követtük a formiácion 1600 cm⁻¹-es sávjának intenzitásváltozását (40. ábra). Megjegyezzük, hogy a He-áram

39. ábra



és a szivatas egyforma mértékű változást okozott a formiát-sáv intenzitásában.

40. ábra Rh/MgO lemezkén kialakított felületi formiát 1600 cm^{-1} -es sávjának intenzitása (a kiindulási értékhez viszonyítva) különböző hőmérsékleten He- és H_2 -áramban.

Az ábráról leolvasható, hogy a vizsgált hőmérsékleteken a H_2 hatása rendre meghaladja a He-ét. Feltételezve, hogy a He-ban mért adatok a formiátion saját termikus bomlására jellemzőek, arra következtethetünk, hogy H_2 -áramban a formiát saját bomlása mellett még további felületi reakció okozza a formiátra jellemző sáv fokozottabb mértékű eltűnését.

Megjegyezzük, hogy a formiát-sáv intenzitásának csökkenése mellett H_2 -áramban már 373 K-en, He-áramban csak 423 K-en 2036 cm^{-1} -nél adszorbeált CO-ra jellemző sáv észlelhető.

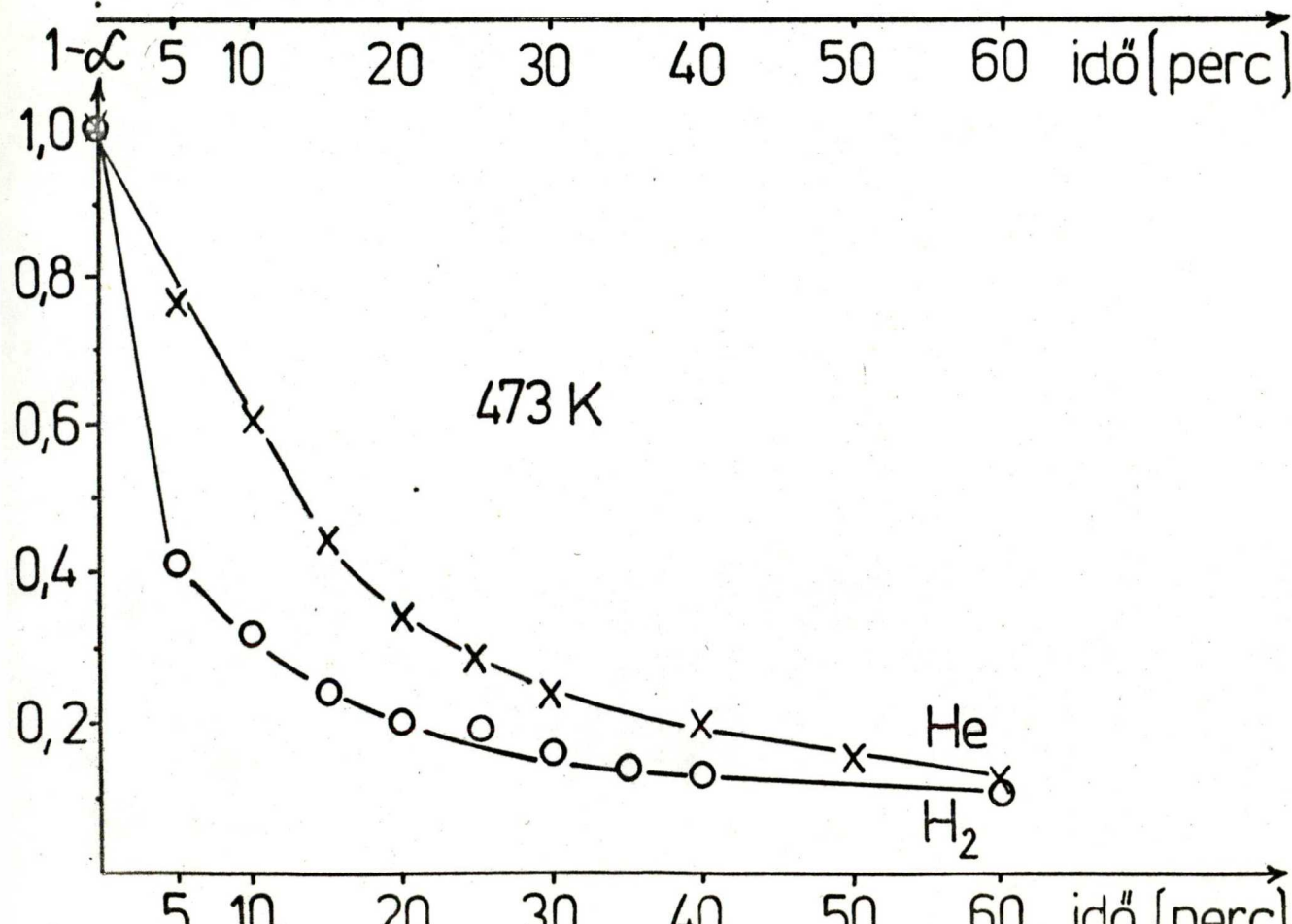
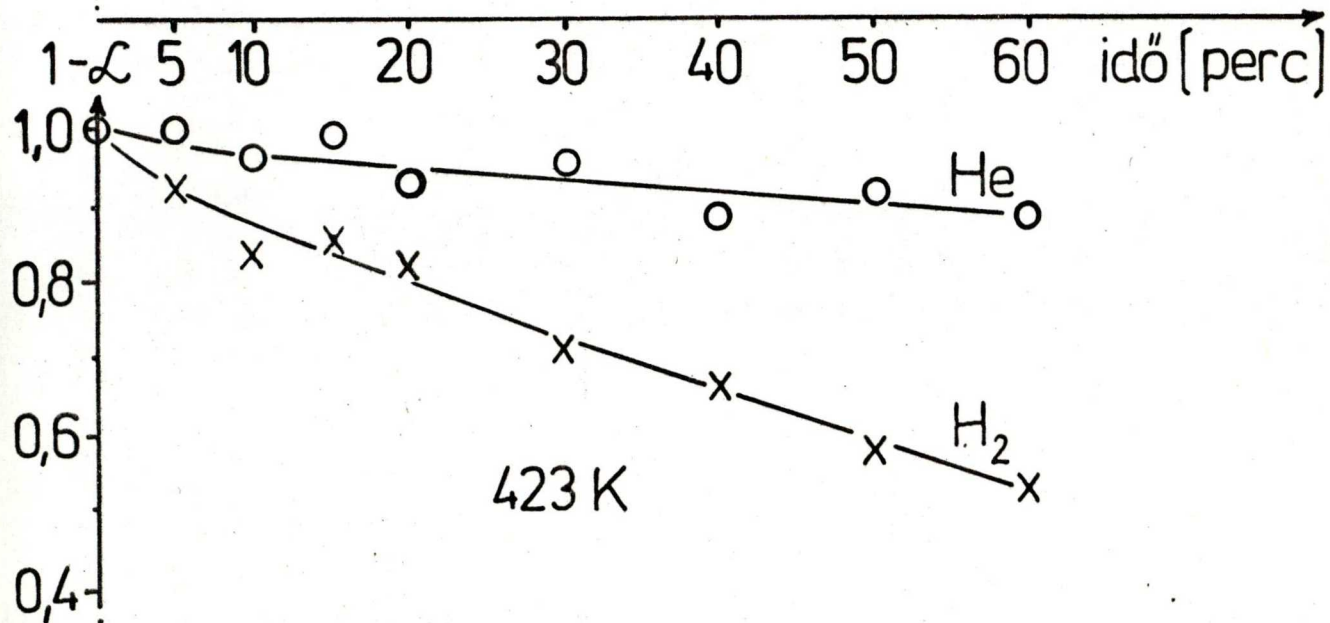
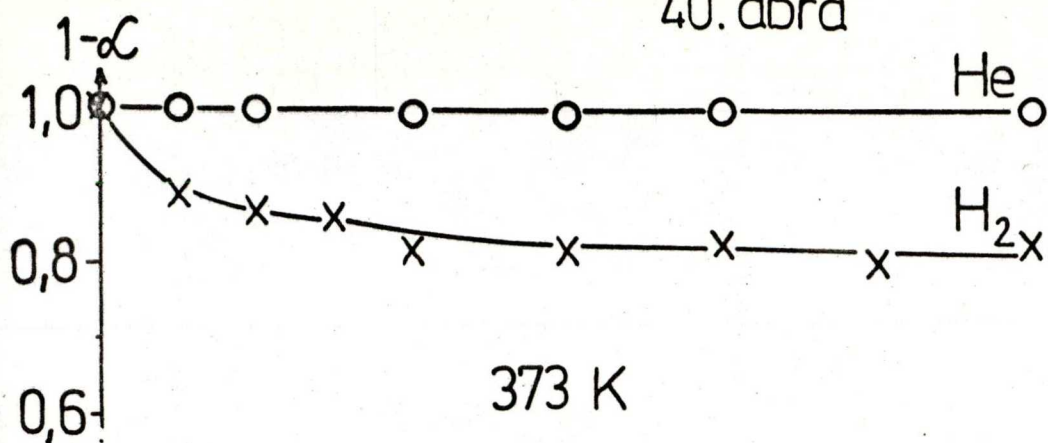
Rh/Al₂O₃

Tiszta Al_2O_3 hordozón a felületi formiátion H_2 - és He-áramban 523 K-ig stabilisnak bizonyult.

A Rh/ Al_2O_3 -ra vonatkozó 41. ábrán látható, hogy a H_2 -áram és a szivatas során észlelt intenzitáscsökkenés között 423 K-en van a legnagyobb különbség (41. ábra).

41. ábra Rh/ Al_2O_3 lemezkén 1×10^{-1} kPa HCOOH adszorpciójával 300 K-en kialakított felületi formiát 1596 cm^{-1} -es sávjának, valamint a 2045-2020

40. ábra



cm^{-1} -es sáv intenzitásváltozása különböző hőmérsékleteken, szivatas (•) és H_2 -áram (x) hatására.

Az ábrán feltüntettük a HCOOH adszorpcióját követő kezelések során a spektrumokon megjelenő adszorbeált CO -sáv intenzitásváltozását is. Ez a sáv a hőmérséklet emelésével egyre kisebb hullámszámnál jelent meg:

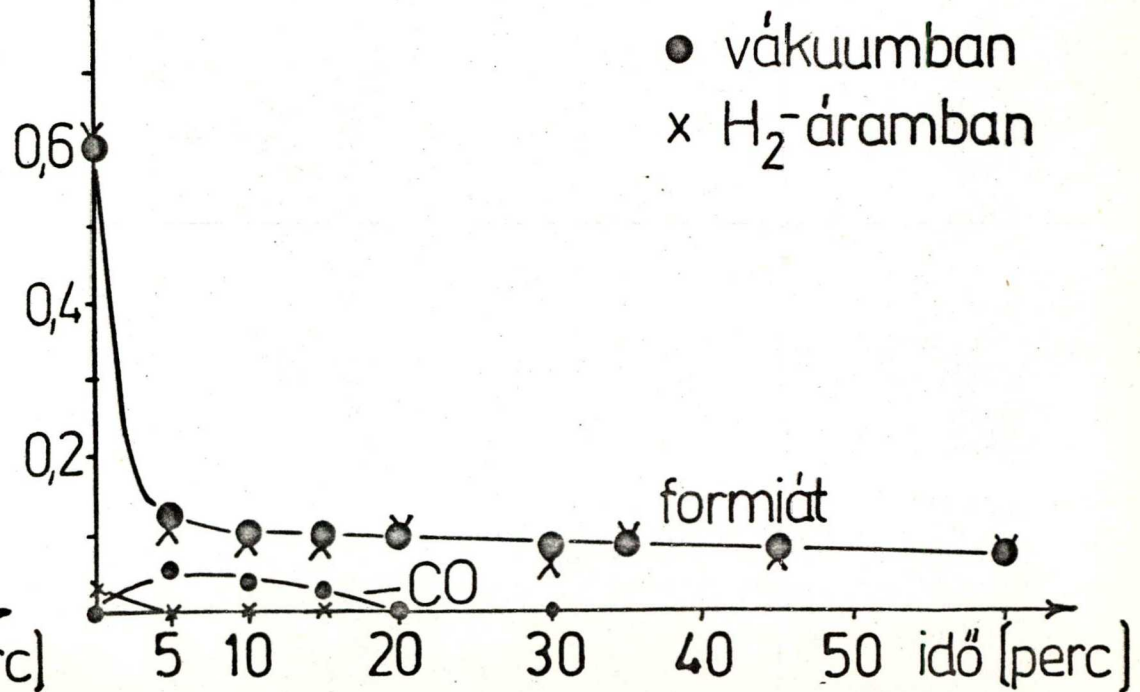
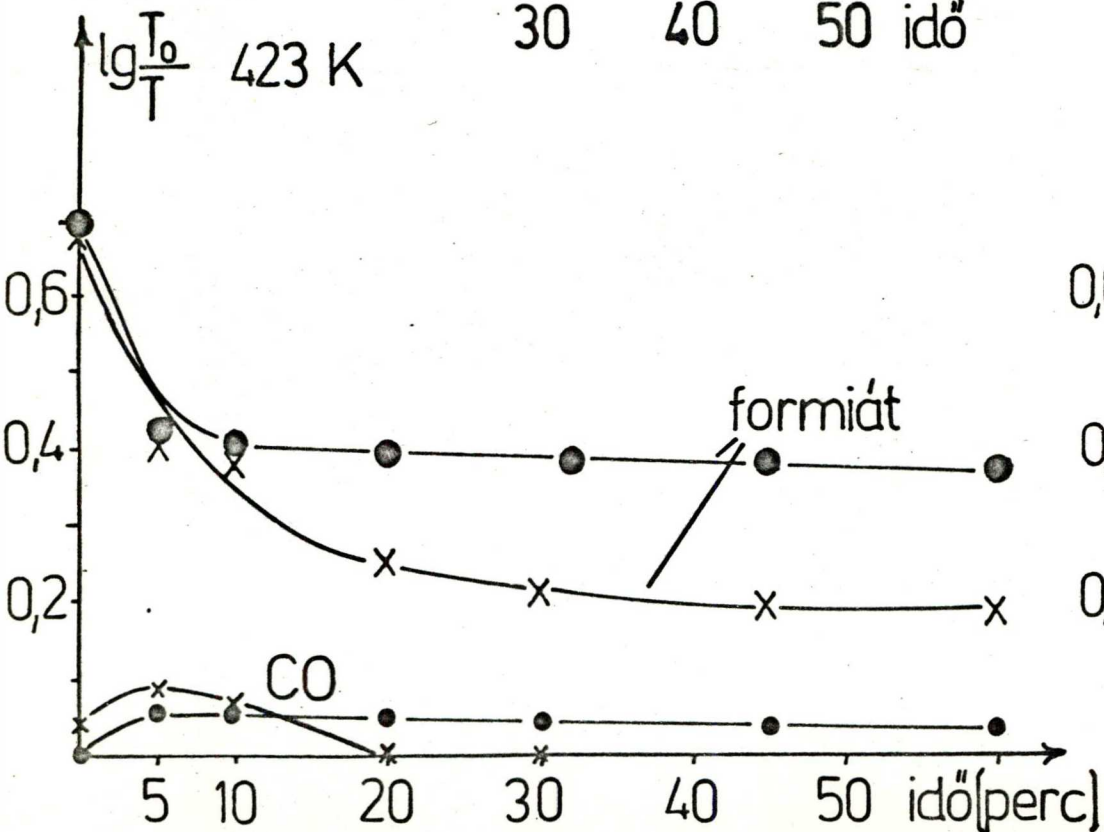
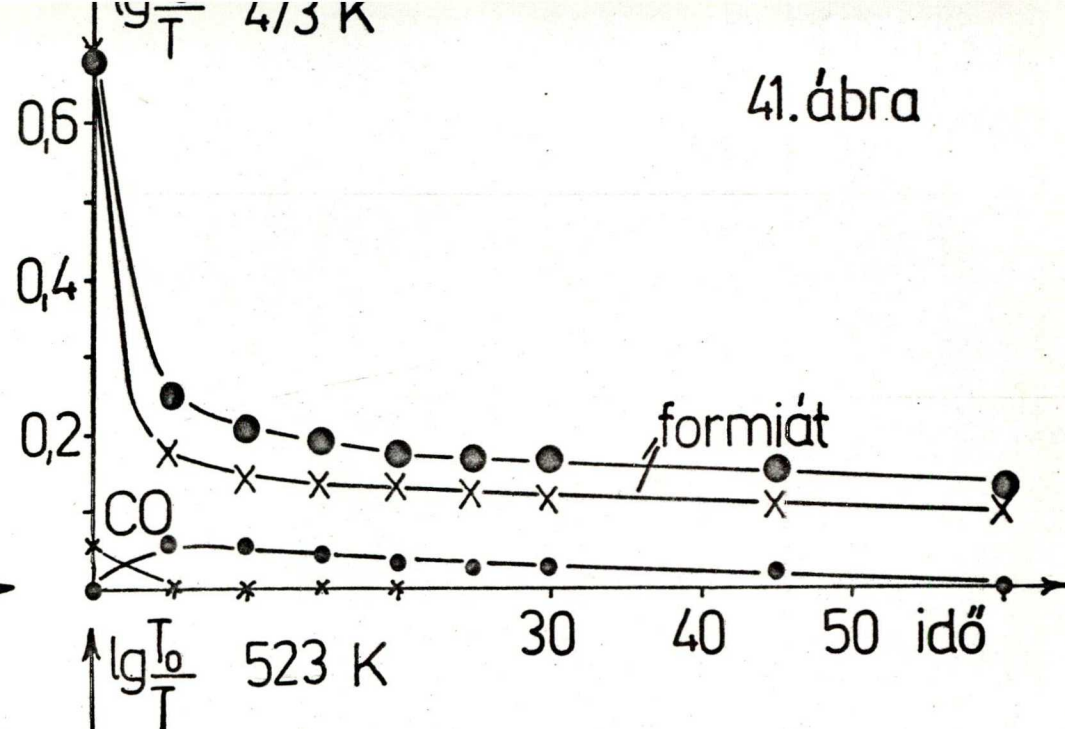
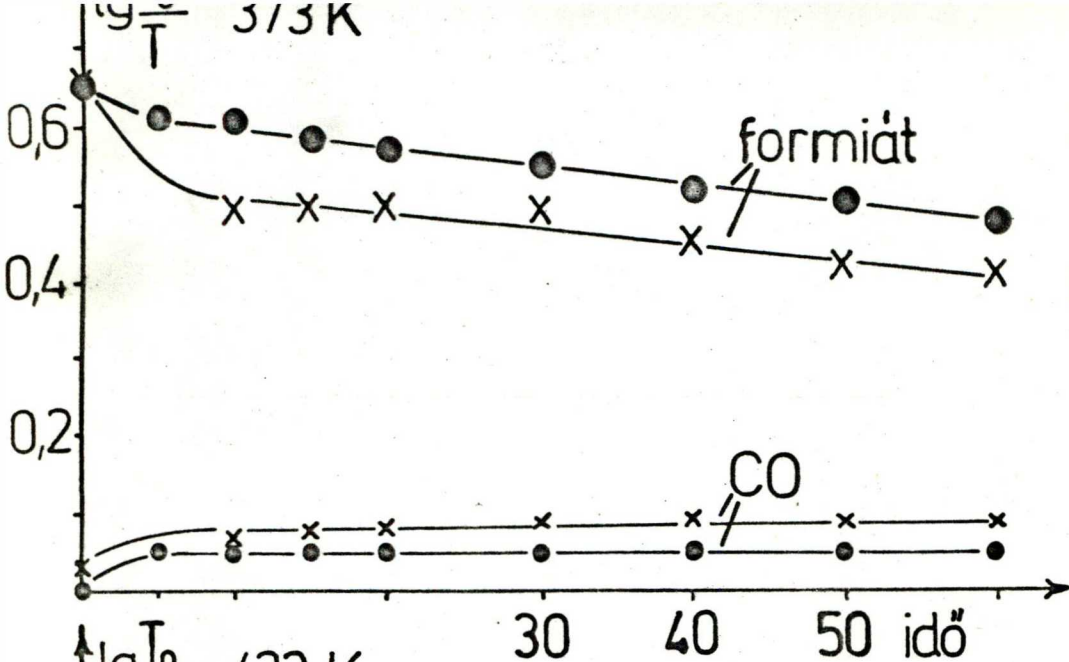
373 K:	2045 cm^{-1} ,
423 K:	2036 cm^{-1} ,
473 K:	2030 cm^{-1} ,
523 K:	2020 cm^{-1} .

Ez a sáv H_2 -áramban 423-523 K-en csak a reakció kezdeti szakaszában észlelhető. Szivatással szemben stabilisabbnak mutatkozott.

4.3. A CO hatása a felületi formiát stabilitására

$\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -on

Az előkezelések után a $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ mintákra először 1×10^{-1} kPa hangyasavat adszorbeáltattunk 300 K-en. A rendszer leszivatása után két hőmérsékleten (423 és 523 K-en) követtük a formiát-sávok intenzitásának változását vákuumban, valamint 20 kPa CO jelenlétében. Megvizsgáltuk azt is, milyen hatást érünk el, ha az adszorbeált formiátióhoz 423 ill. 523 K-en 20 kPa CO -ot adunk, és ezt követően vizsgáljuk a formiát stabilitását vákuumban. Eredményeinket a 42. ábrán mutatjuk be.



42. ábra A felületi formiát 1595 cm^{-1} -es sávjának intenzitásváltozása $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátor esetében 423 (A) és 523 K-en (B).

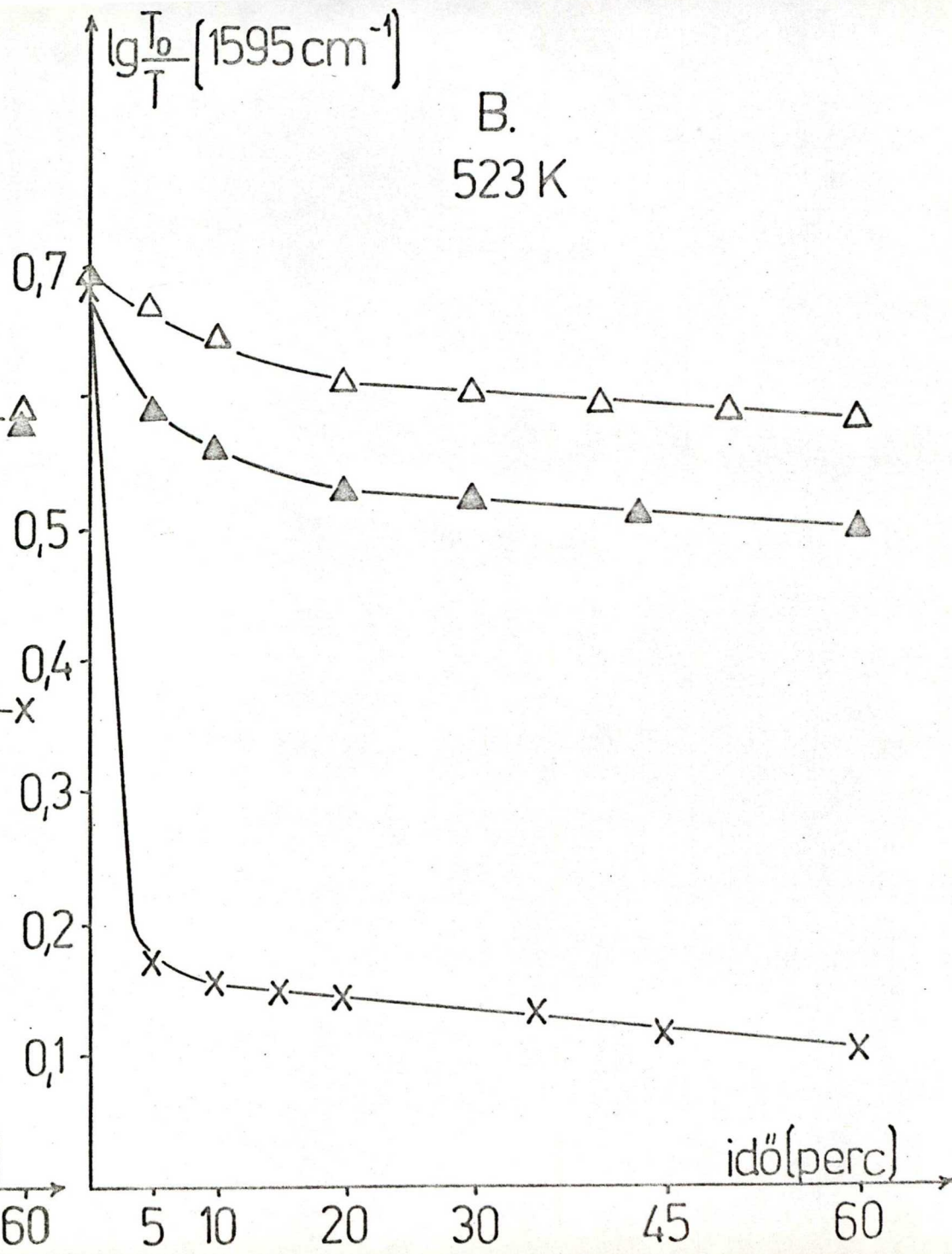
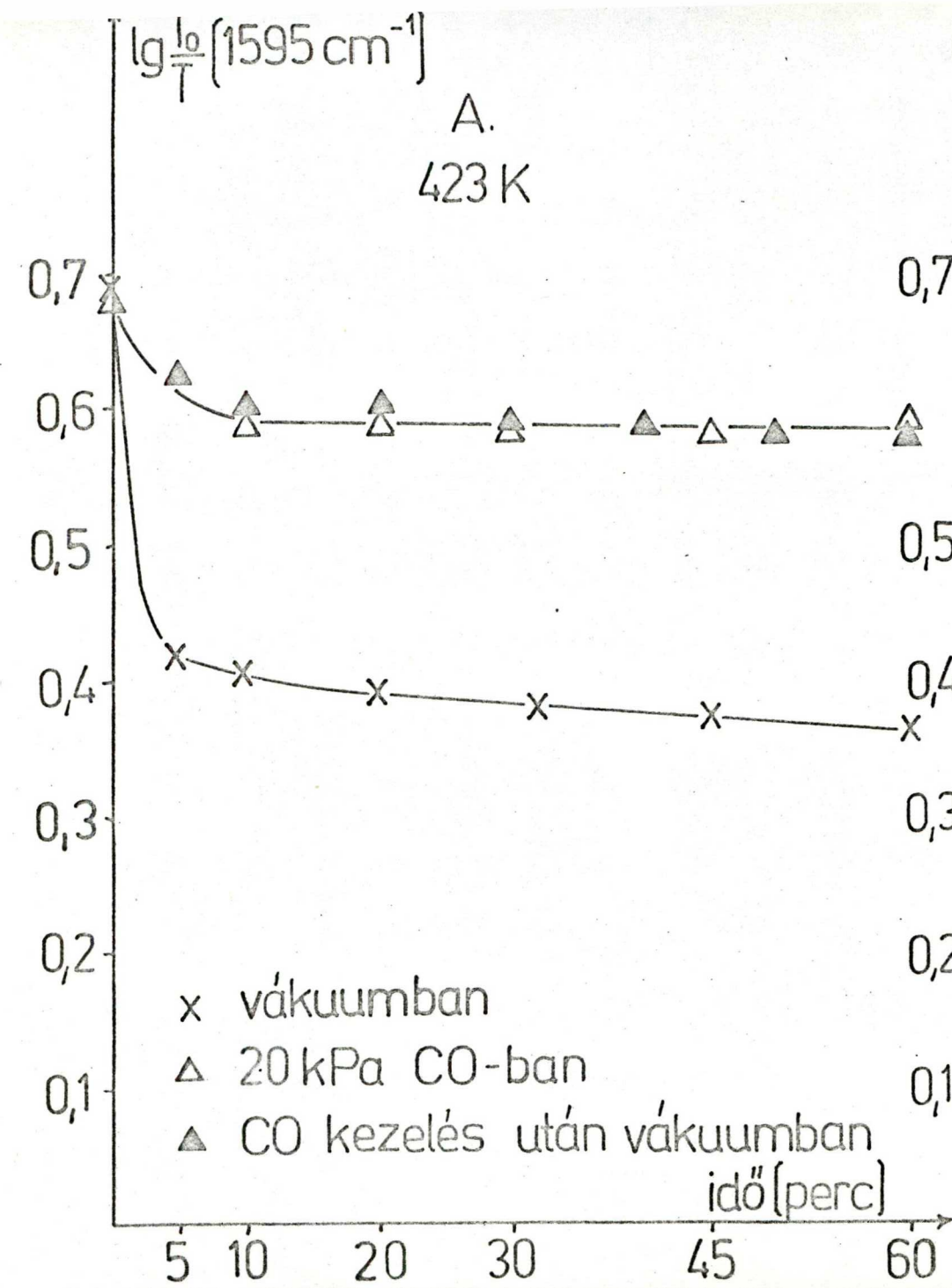
Mindkét hőmérsékleten a CO jelenlétében a formiát stabilisabbnak mutatkozott, mint vákuumban. Mivel a CO kezelés után és a CO jelenlétében felvett intenzitásgörbe 423 K-en egybeesik, megállapíthatjuk, hogy az adszorbeált CO a felelős a stabilitás megnövekedéséért, valószínűleg azért, hogy elfoglalja a Rh atomokat. Az 523 K-en látható eltérés azzal magyarázható, hogy ilyen magas hőmérsékleten már a Rh-CO kötésformák egy része deszorbeálódik, így a felületi Rh-helyek egy része szabaddá válik.

4.4. A felületi formiát stabilitása a Rh-koncentráció függvényében

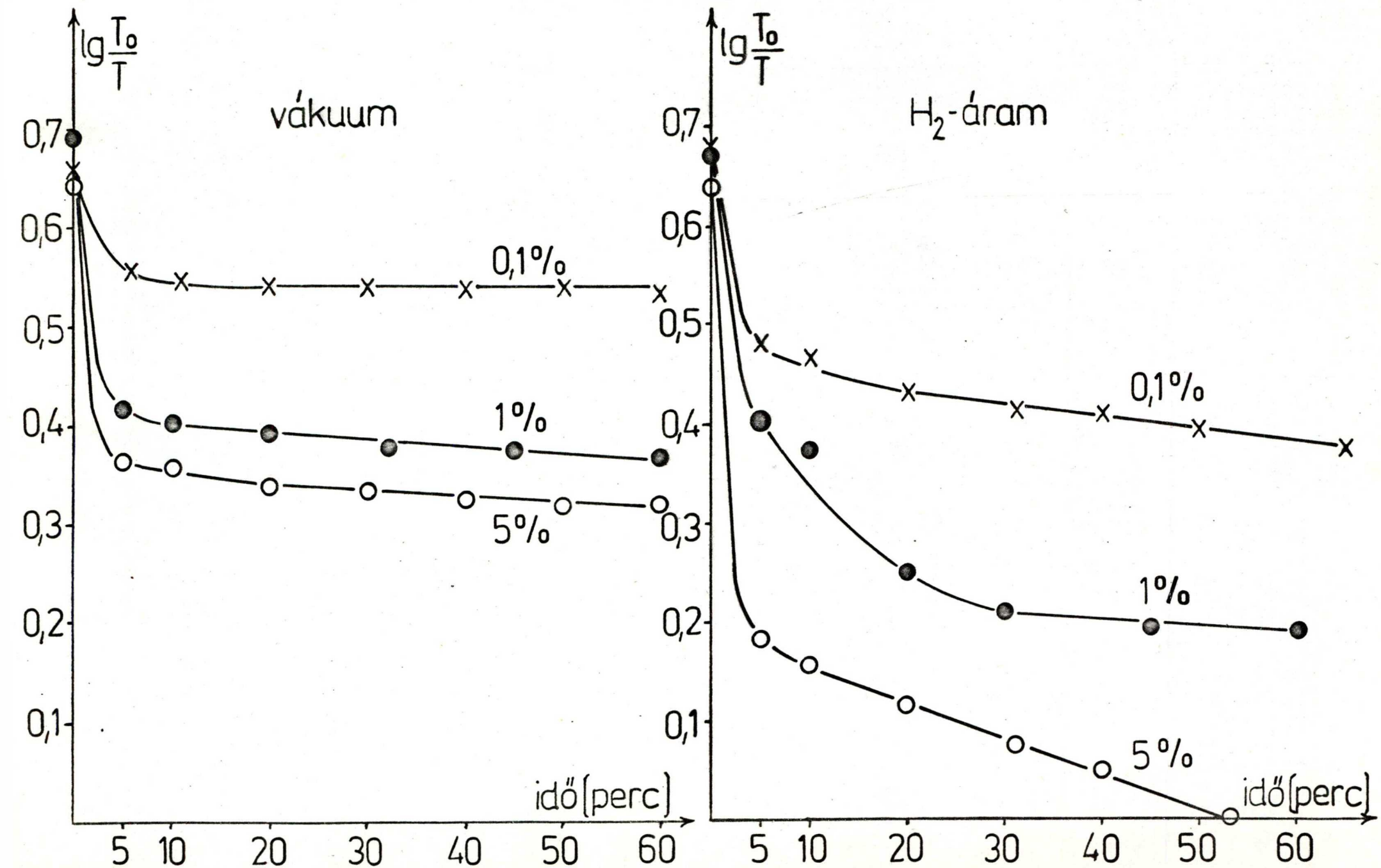
Az előzőekből megállapítható, hogy a formiát bomlásának mértéke a katalizátor Rh mennyiségétől is valószínűleg függ. Ennek kísérleti ellenőrzéséhez 0,1; 1 és 5 % Rh-tartalmú mintákat készítettünk, és 423 K-en vizsgáltuk a formiát stabilitását vákuumban ill. H_2 -áramban (43. ábra).

43. ábra 423 K-en vákuumban és H_2 -áramban (25 ml/perc) az 1590 cm^{-1} -es formiát sáv intenzitásának változása különböző Rh-tartalmú/ Al_2O_3 katalizátorokon.

Az ábráról látható, hogy a katalizátor Rh-tartalmának növekedésével a formiát stabilitása csökken.



43. ábra



A bomlás során a magasabb hullámszámtartományban is különbségeket észleltünk. Míg 5% Rh/Al₂O₃ mintán már a HCOOH adszorpció során kialakult egy 2045 cm⁻¹-es adszorbeált CO-ra utaló sáv, addig az 1% Rh/Al₂O₃-on csak a 423 K-re történt hevítéskor, vagy 300 K-en a H₂-t bevezetve, jelent meg ez a sáv. A 0,1 % Rh/Al₂O₃ lemezke esetében semmilyen körülmények között sem találtunk a formiát-sávokon kívül más sávot.

A 2045 cm⁻¹-es sáv (5 % Rh/Al₂O₃) 423 K-en vákuumban 2030 cm⁻¹-re tolódott; 2040 cm⁻¹-re a hidrogén-áramban 300 K-en, 2040 cm⁻¹-nél jelentkezett, H₂-ben 423 K-re hevítve a lemezkét, 2025 cm⁻¹-re tolódott el.

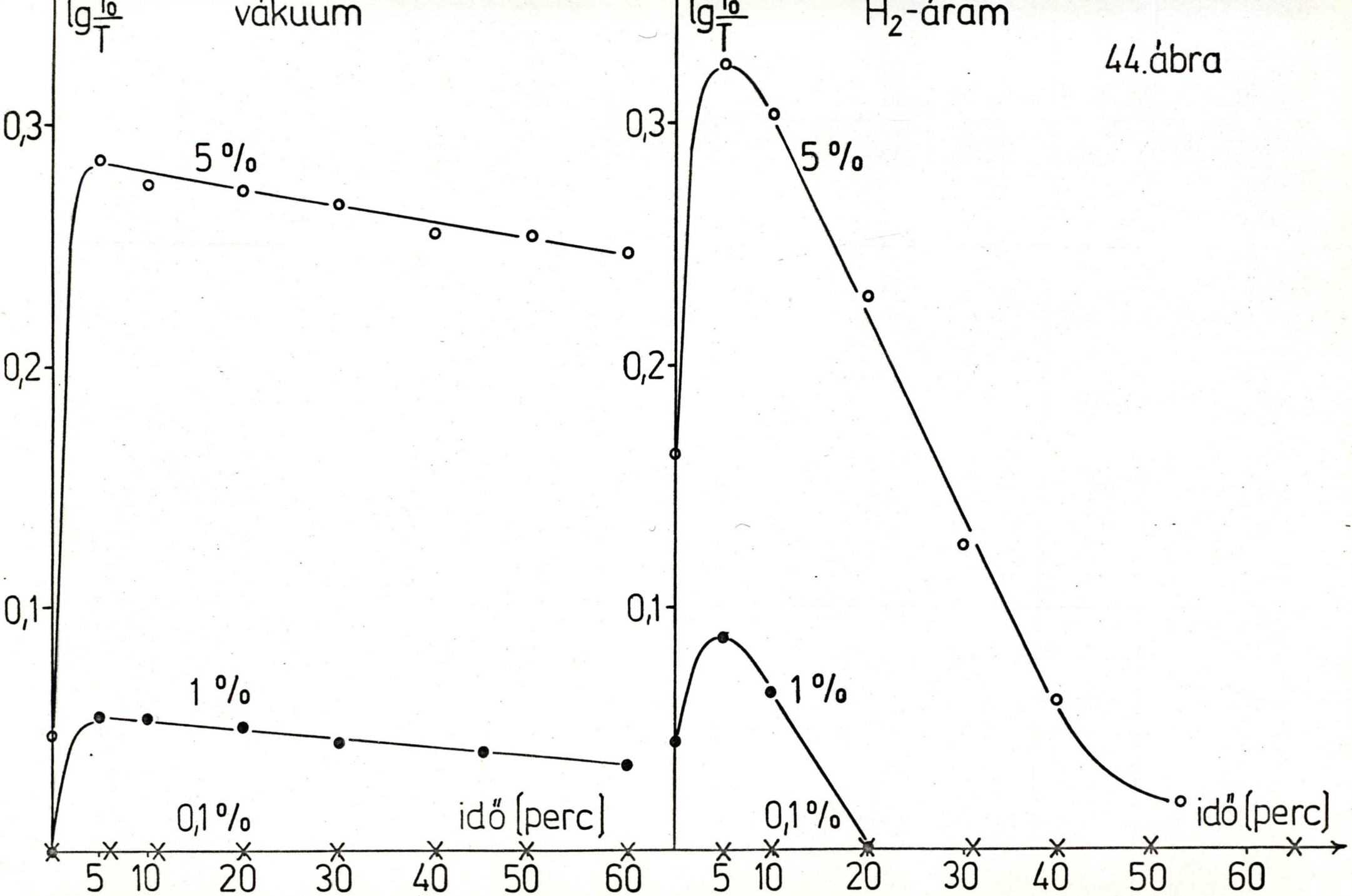
1 % Rh/Al₂O₃-on a megfelelő körülmények között jelentkező 2036 cm⁻¹-es sáv 423 K-en a H₂-áram hatására 2030 cm⁻¹-nél észlelhető.

44. ábra A CO sávok intenzitásának alakulása 423 K-en vákuumban és H₂-áramban.

A 2914 és 1380 cm⁻¹-es formiát-sávok változása azonos az 1590 cm⁻¹-es sáv változásával.

4.5. Felületi formiát stabilitása H₂ jelenlétében Al₂O₃ hordozóra felvitt különböző nemesfém-katalizátorokon

Az Rh-nak a felületi formiát stabilitásában játszott jelentős szerepe miatt célszerűnek tűnt, hogy kísérleteinket a többi nemesfémre is kiterjesszük.



Összehasonlítás végett először Al_2O_3 -on adszorbeáltattunk hangyasavat 300 K-en, majd (hogy a magasabb hőmérséklet okozta bomlást a H_2 hatásától elválaszthassuk), 473 K-en vákuumban tartottuk a mintát. Ezután 6,66 kPa H_2 jelenlétében emeltük a hőmérsékletet, 300 K-től 533 K-ig. Az adszorpció során kialakult 1595 és 1386 cm^{-1} -es formiát-sávok intenzitása 473 K-ig nem változott (sem vákuumban, sem H_2 -ben), 473 K felett kismértékű csökkenés látható.

45. ábra Al_2O_3 hordozón kialakított felületi formiát sávjainak intenzitásváltozása a 473 K-es bomlás után 6,66 kPa H_2 -ben (15-15 percig).

Mikor áramló H_2 -ben (25 ml/perc) vizsgáltuk 523 K-ig a H_2 hatását Al_2O_3 -on - mint a 46. ábrán látható - nem változott a sávok intenzitása.

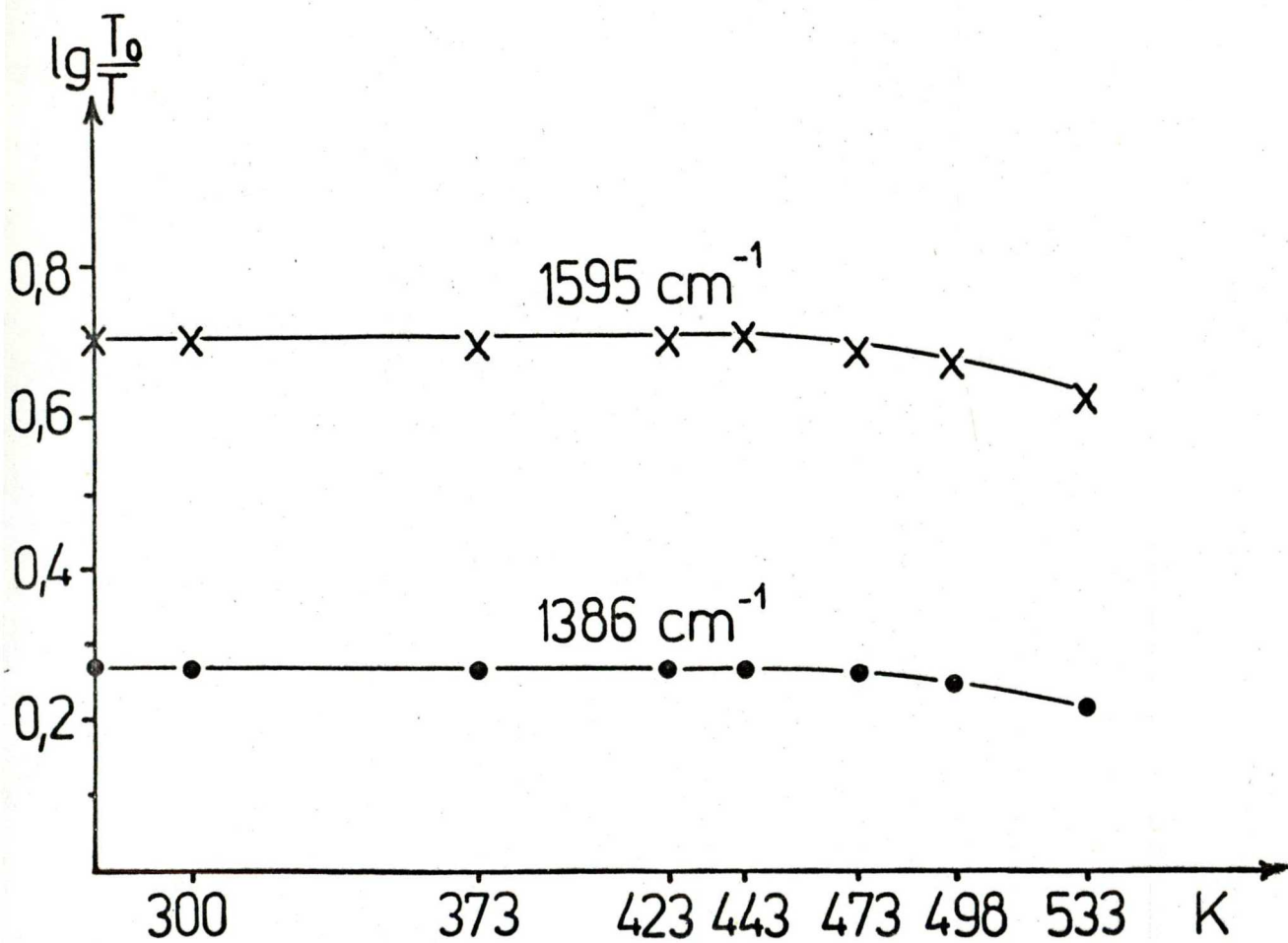
46. ábra A formiát sávok intenzitása különböző hőmérsékleten H_2 -áramban (15-15 percig).

Ez utóbbi kísérlettel azonos módon $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátoron is megvizsgáltuk a formiát-sávok intenzitásának változását, és ezeket is a 46. ábrán tüntettük fel.

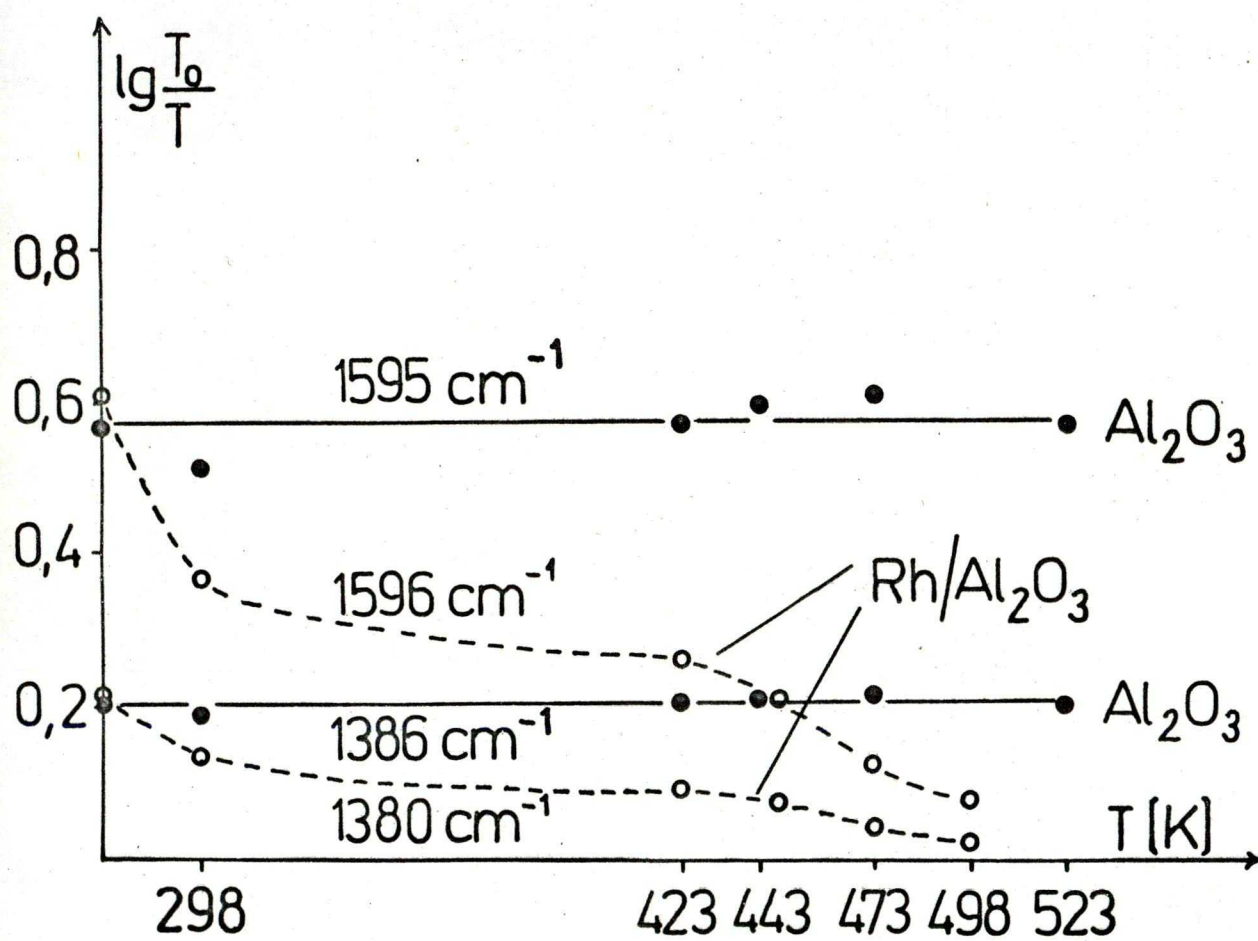
Az ábráról leolvasható, hogy $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -on a formiátion elnyelési sávjainak intenzitása a H_2 -áram hatására már 300 K-en is csökkent, a csökkenés 423 K-től egyre erőteljesebb.

A következő kísérletsorozatban az 5 % Ru, Rh, Pd, Ir, Pt/ Al_2O_3 lemezkék 673 K-en végzett redukciója után 1×10^{-1} kPa hangyasavat adszorbeáltattunk a mintákon 300 K-en, szivatas (300 K) után a lemezkéket 473 K-en 30 percig tartottuk vá-

45. ábra



46. ábra



kuumban. A H_2 -áram (25 ml/perc) hatását először 300 K-en, majd 473 K-en vizsgáltuk.

47. ábra Az 1585-1596 cm^{-1} -es sáv intenzitásának változása 5 % Ru, Rh, Pd, Ir, Pt/ Al_2O_3 katalizátorokon formiát+ H_2 reakció közben.

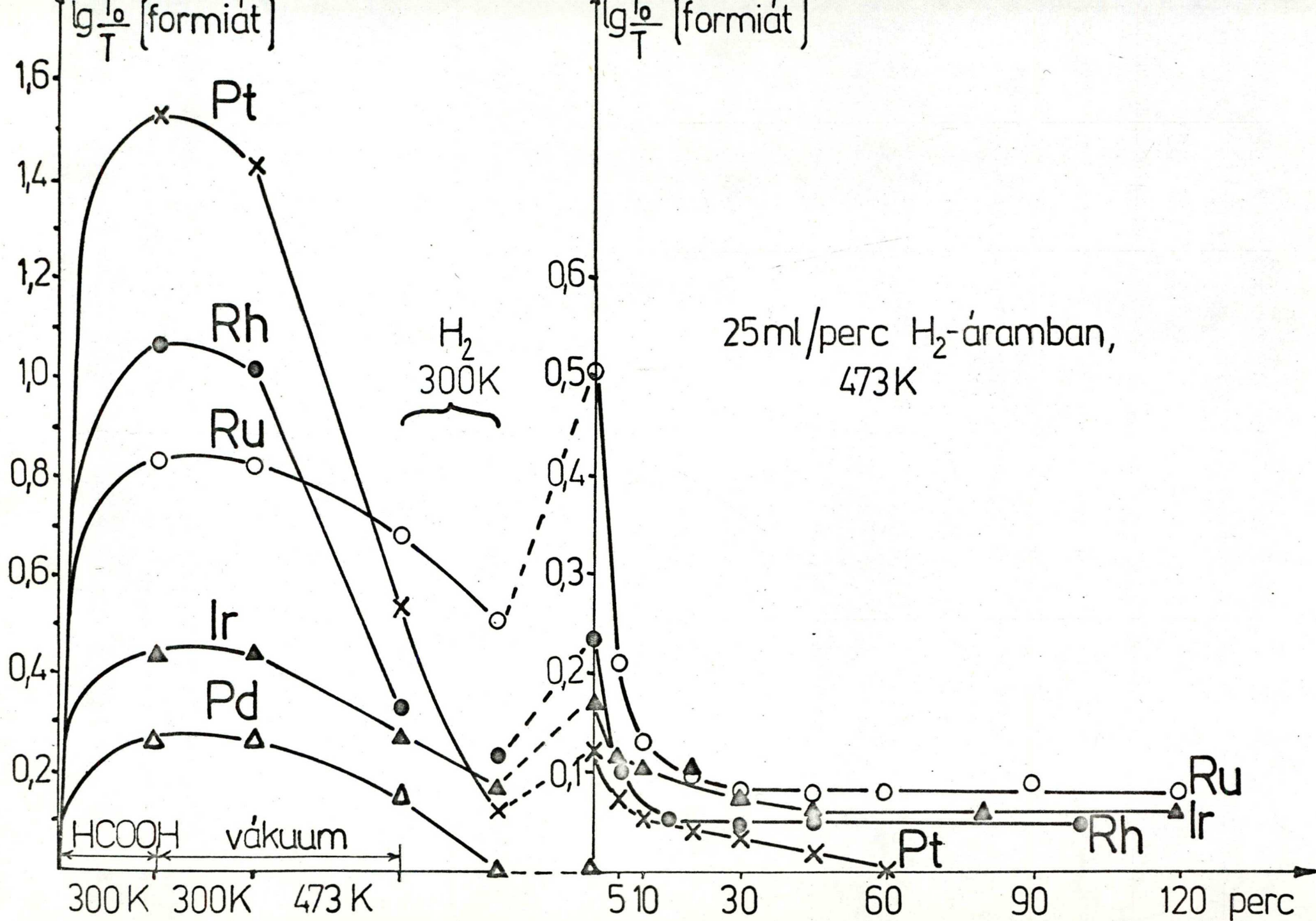
A HCOOH adszorpciókor a különböző katalizátorokon eltérő intenzitást értünk el az azonos körülmények ellenére. (Külön meg kell említeni a Pd/ Al_2O_3 -ot, melyen még nagyobb nyomású HCOOH is csak kis formiát sávot eredményezett.) A Pd minta kivételével 2900 cm^{-1} -nél mindegyik esetben gyenge sávot észleltünk, amelyek a 473 K-es bontás során eltűntek. 300 K-en kizivátva a hangyasavat Rh/ Al_2O_3 esetében 2040 cm^{-1} -nél is látható sáv a spektrumon. Pt és Ir/ Al_2O_3 -on pedig 473 K-en alakult ki 2020 (Ir) és 2058 (Pt) cm^{-1} -nél adszorbeált CO-ra jellemző abszorpciós csúcs.

H_2 -t vezetve a rendszerbe, már 300 K-en csökkent a formiát-sávok intenzitása, a Pd/ Al_2O_3 spektrumáról pedig teljesen eltűnt a sáv. A lemezeket 473 K-re a H_2 -áramban fűtve a formiát-sávok intenzitása rohamosan csökkent.

Abból a célból, hogy a nemesfémek hatását a felületi formiát stabilitására össze tudjuk hasonlítani, kiszámítottuk a használt katalizátorok felületegységére eső fém-atomszámát (5), az

$$s = \frac{m_t \times 0,05 \times D \times 1000}{A} \quad \text{összefüggéssel,}$$

ahol:



- m_t - a tablettá felületegységnyi tömege;
0,05 - nemesfém-tartalma;
D - a nemesfém %-os hozzáférhetősége;
A - a nemesfém atomtömege.

Az adott időintervallumban mért intenzitásváltozás és a felületi fématomszám (s) hányadosát számítottuk ki ezután és ezt az adatsort fogadtuk el az összehasonlítás alapjául. Adatainkat az 5. táblázatban gyűjtöttük össze.

Ezek alapján az Al_2O_3 hordozóra felvitt nemesfémek a felületi formiát stabilitására a következő hatásossági sorrendet mutatják:

$Pd \gg Ru > Pt \gg Rh > Ir.$

5. táblázat

s	473 K-en 30 per- cig bontva	Áramló H ₂ -ben 473 K-en 300 sec	$\frac{(lg \frac{T}{T_0})}{s \times idő} \times 10^4$	Áramló H ₂ -ben [✱] 473 K, 2700 sec	$\frac{(lg \frac{T}{T_0})}{s \times idő} \times 10^4$	I S
	$(lg \frac{T}{T_0}) 1590 \text{ cm}^{-1}$	$(lg \frac{T}{T_0}) 1590 \text{ cm}^{-1}$		$(lg \frac{T}{T_0}) 1590 \text{ cm}^{-1}$		
Ru 0,178	0,6770	0,2090	87,640	0,0809	12,403	
Rh 1,467	0,3263	0,0982	5,183	0,0473	0,704	
Pd 1,795	0,1434	-	-	-	-	
Ir 1,667	0,2709	0,1170	3,073	0,0585	0,472	
Pt 0,415	0,5296	0,0700	36,916	0,0151	4,592	

✱ a 2700 sec-t azért választottuk, mert itt már megközelítőleg
leállt az intenzitáscsökkenés (lásd 45. ábra).

IV. A kísérleti eredmények értékelése

A hordozott Rh-katalizátorokon lejátszódó $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ ill. $\text{CO} + \text{H}_2$ kölcsönhatás és reakció során kialakuló felületi formák tanulmányozása infravörös spektroszkópiai módszerrel a 6. táblázatban összefoglalt kísérleti eredményeket szolgáltatja. A táblázatban feltüntettük az infravörös spektrumokon észlelt sávokat, ezek azonosítását és megjelenésük körülményeit.

A táblázatban foglalt eredményekből magyarázatot nyerhetünk a Kutatócsoportban korábban végzett adszorpciós vizsgálatok adataira. Az adszorpciós kísérletek szerint a $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ (1:1) gázkeverék adszorpciójakor alacsony hőmérsékleten (373 K-ig) a gázfelvétel nagymértékben meghaladta a tiszta gázok adszorpciójának összegét. Infravörös vizsgálataink segítségével megállapítottuk: a $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ gázkeverékből már 300 K-en felületi formiáció és adszorbeált CO alakul ki. Az adszorpciós vizsgálatokban észlelt nagy gázfelvételnek tehát e felületi formák kialakulása az oka.

E felületi formák infravörös spektroszkópiai vizsgálata sok olyan adatot szolgáltatott, melyek a felületi formák sajátosságainak megismerésében döntő jelentőségűek.

A következőkben az egyes felületi formákra vonatkozó eredményeinket értelmezzük.

6. táblázat

hullámszám (cm^{-1})	azonosítás	Megjelenésének körülményei
2920-2914 és 2860-2850	CH rezgés HCOO^- -ban	HCOOH adszorpció H_2+CO_2 300 K-től H_2+CO 423 K-től
2108-2096 2080-2060 2046-2037	$\text{M} \begin{array}{l} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{CO} \end{array}$ iker szerkezet aszim. rezgés $\text{M}-\text{CO}$ lineáris szerk. $\text{M} \begin{array}{l} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{CO} \end{array}$ iker szerkezet szim. rezgés	CO adszorpció 473 K-ig
2050-2020	$\text{M} \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagdown \text{CO} \end{array}$ ill. $\text{M} \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagup \text{CO} \end{array}$	H_2+CO_2 300 K-től H_2+CO 473 K-től HCOO^- bomlása során
1900-1850	$\text{M} \begin{array}{l} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{CO} \end{array}$ híd szerk.	CO adszorpció H_2+CO_2 és H_2+CO
1600-1585 1395-1380 1380-1350	$\text{H}-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$ - formiátion aszim. rezgés CH rezgés HCOO^- -ban $\text{H}-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$ - formiátion szim. rezgés	HCOOH adszorpció CO 473 K felett H_2+CO_2 300 K-től H_2+CO 423 K-től
1650-1630 π , 1455-1436 és 1230-1220	HCO_3^- hidrokarbonát	CO adszorpció H_2+CO_2 423 K-ig H_2+CO 423 K-ig
1660-1645 és 1270-1220 1510-1487 és 1406-1390	$\text{M} \cdots \text{O} \cdots \text{O} \cdots \text{C}=\text{O}$ bidentát karbonát $\text{M} \cdots \text{O} \cdots \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$ unidentát karbonát	CO_2 adszorpció H_2+CO_2 még 523 K-en H_2+CO is létképes

π TiO_2 hordozó esetében a hidrokarbonát megfelelő sávja: 1587 cm^{-1}

Az adszorbeált CO sajátosságai:

A $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ ill. a $\text{CO} + \text{H}_2$ gázkeverékek és a lemezek felülete közötti kölcsönhatásban $2050\text{--}2020\text{ cm}^{-1}$ és $1900\text{--}1850\text{ cm}^{-1}$ hullámszámtartományban észleltük az adszorbeált CO-ra jellemző elnyelési sávokat.

Ezek értelmezéséhez a tiszta CO-gáz adszorpciójának vizsgálata volt szükséges, amely egyértelműen bizonyította, hogy a hordozott Rh felületén (a hordozótól csaknem függetlenül) háromféle adszorbeált CO alakul ki:

- az iker-szerkezetű $\text{Rh} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \text{CO} \end{smallmatrix}$, melynek elnyelési sávjai $2108\text{--}2096$ és $2046\text{--}2037\text{ cm}^{-1}$ -nél észlelhetők;
- a lineáris Rh-CO, melynek elnyelési sávja $2080\text{--}2060\text{ cm}^{-1}$ -nél jelentkezett;
- és a híd-forma ($\text{Rh} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \text{CO}$), mely $1900\text{--}1850\text{ cm}^{-1}$ -nél okoz széles sávot.

A tiszta oxid-hordozókon ebben a tartományban a CO adszorpció nem eredményezett elnyelési sávokat, ez azt bizonyítja, hogy a CO a Rh-hoz kötődik.

Számos közlemény foglalkozik a CO adszorpciójával, különös figyelmet szentelve az iker-szerkezet képződésének. Garland (48) szerint a nagy %-os hozzáférhetőséggel jellemzett Rh teszi lehetővé a szerkezet kialakulását. Prinet és munkatársai (49,50) azonban azt látták kísérleteik által igazolva, hogy a CO disszociációja és az ezt követő oxidáció során képződött Rh^+ -ionhoz kapcsolódik a két CO-molekula. J. Yates és munkatársainak (51) véleménye: az iker-szerkezet az atomosan diszpergált Rh-atomokon alakul ki. D. Yates és

munkatársai (52) pedig az iker-CO kialakulását a kétdimenziójú Rh-szemcsék élein és sarkain tételezik fel.

Kísérleteink szerint az előzetes oxidáció növeli, míg az előzetesen adszorbeált, vagy CO-dal együttesen jelenlévő hidrogén csökkenti az iker-szerkezet kialakulásának valószínűségét. Ezek az eredmények a Primet-féle (49,50) elképzelést látszanak alátámasztani.

A $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ kölcsönhatás és a $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ ill. $\text{CO} + \text{H}_2$ reakció során a spektrumokon nem találtunk iker-szerkezetre jellemző sávokat. Összehasonlítva ezen spektrumokat a CO egyedi adszorpciójakor felvettekkel, kitűnik, hogy a híd-szerkezetű CO sávja ugyanazon hullámszámtartományban észlelhető, míg a lineárisan kötött CO-ra jellemző elnyelési sáv kisebb hullámszámmal ($2050\text{--}2020\text{ cm}^{-1}$) jelentkezett.

Az iker-szerkezet hiányát nem lehet a CO kis felületi koncentrációjának tulajdonítani, hiszen a CO egyedi adszorpciójakor már egészen kis CO nyomásnál ($0,1\text{ Pa}$) kimutatható volt. Valószínűbb, hogy a jelenlévő hidrogén akadályozza meg kialakulását.

Ha Primet elgondolását követjük, a $\text{Rh} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix}$ kialakulásának elmaradása a Rh^+ -ion hidrogénnel való redukciójával magyarázható.

Valószínűbbnek tartjuk azonban, hogy a nagy főlőslegben jelenlévő H_2 az iker-szerkezet kialakulása szempontjából aktív Rh-helyeken kötődik, ezáltal akadályozva a $\text{Rh} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix}$ felületi forma képződését. Ezt tűnik alátámasztani azon megfigyelésünk is, hogy a $\text{H}_2 + \text{CO}_2$ gázelegyet a rendszerből kiszivattva majd CO-ot adszorbeáltatva a felületre, 300 K -en, az iker-szerkezetre utaló sávok szintén megjelentek.

Az a tény, hogy a $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ reakcióban kialakuló lineárisan kötött CO sávja kisebb hullámszámmal jelent meg, szintén a hidrogén jelenlétével értelmezhető. A CO olyan Rh-hoz ^(kapcsolódik.) melyhez már hidrogén kötődött; feltételezésünk szerint így a $\text{Rh} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{CO} \end{smallmatrix}$ ill. $\text{Rh} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ felületi formák alakulnak ki. A kemisorbeálódott H-atom elektront ad át a ródiumnak, növelve az elektron "back donation"-t a ródiumról a CO lazító π^* pályájára, ami a ν_{CO} csökkenését eredményezi. Ezzel párhuzamosan nő a Rh-C és csökken a C-O kötések erőssége, azaz nő a CO-disszociáció valószínűsége.

Elméleti számítások szerint (51) azonban ez a hidrogén-perturbáció okozta eltolódás nem lehet nagyobb, mint 10 cm^{-1} hidrogénatomként, tehát az általunk észlelt $\sim 30 \text{ cm}^{-1}$ -es hullámszám-csökkenésben még további tényezőknek kell szerepet játszani.

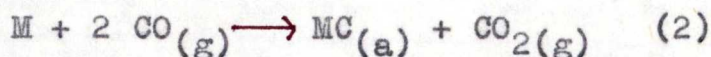
A $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ és $\text{CO} + \text{H}_2$ reakciókban a felületen szénlerakódás történik (22,38,53). A szénlerakódás szintén megváltoztathatja a fém elektroneloszlását, mégpedig az előző hatással megegyező irányú eltolódást okozva a CO elnyelési sáv hullámszámban (54).

Ennek ellenőrzésére végeztük el azokat a kísérleteket, amelyekben a CO adszorpciójának vizsgálata előtt a CO 473, 523 és 573 K-en végzett cirkuláltatásával hoztunk létre a vizsgált lemezek felületén szén.

Korábbi kísérleteink bizonyítják, hogy 300 K-en a CO adszorpció:

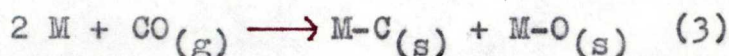


során szénlerakódásra utaló spektrális változások nem történtek. 450 K fölött viszont a gáztérben CO_2 -ot tudtunk kimutatni, ami a



diszproporcionálódási folyamat lejátszódásával értelmezhető.

Ilyen hőmérsékleteken a CO disszociatív adszorpciója sem zárható ki:



Ennek alátámasztására megemlítjük, hogy Wentrick és társai (22) megállapították, hogy a Ni felületén a CO disszociáció energetikailag kedvezményezett.

Véleményünk szerint kísérleteinkben a (2) és (3) reakció szerint képződhetett a felületi szén.

A szénlerakódás - vizsgálataink szerint - csökkentette a CO adszorpció mértékét, a CO adszorbeátumok stabilitását, valamint a lineáris CO-formának megfelelő abszorpciós sáv eltolódását okozta a kisebb hullámszámok felé. Ezen hatások a felület szenezése hőmérsékletével párhuzamosan észrevehetőbbé váltak.

Megemlítjük még, hogy a "szenezést" követő CO adszorpció során az iker-szerkezethez rendelhető elnyelési sávok egyre kisebb intenzitást értek el a felületi szén mennyiségének növekedtével.

Ezekből az eredményekből arra következtethetünk, hogy a $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ ill. $\text{CO} + \text{H}_2$ gázkeverékek és a hordozott Rh-katalizátorok közötti kölcsönhatásban kialakuló adszorbeált lineáris CO-forma jellemző sávjának eltolódásáért az adszorbeált hidrogén és a felületi szénlerakódás együttesen tehető felelőssé.

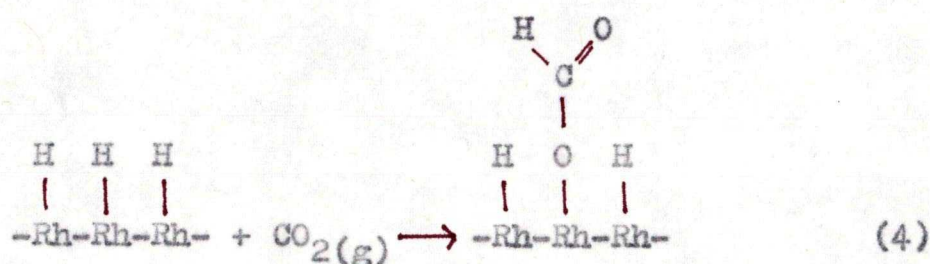
A metánképződésért felelős felületi formákra vonatkozóan az adatok közvetett módon mutatnak rá, hogy a reakció körülményei között felületi szén alakul ki, aminek hidrogénezése jelentheti a metánképződés egyik lehetséges útját.

A formiácion képződése, lokalizálódása a hordozott Rh-katalizátorokon

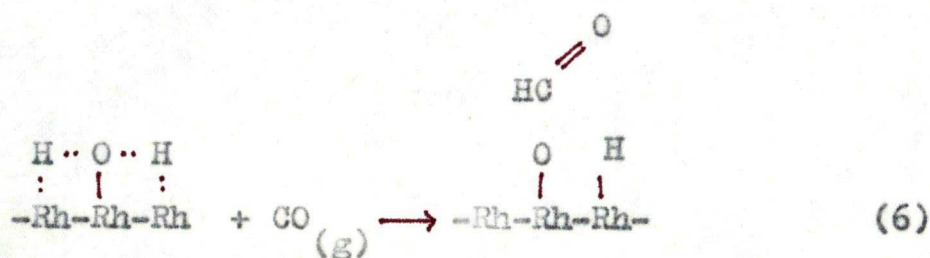
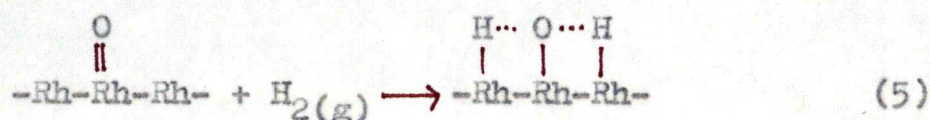
A $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ és $\text{CO} + \text{H}_2$ reakciókban a hordozott Rh-katalizátorok felületéről készített spektrumokon formiácionhoz rendelhető sávokat találtunk 2920-2850, 1600-1585, 1395-1380 és 1380-1350 cm^{-1} hullámszámtartományokban, melyek pontos azonosítását a 6. táblázatban megadtuk. A sávok megjelenési helye a hordozó minőségétől csak igen kis mértékben függött. A sávok azonosítását hangyasav adszorpcióval is megerősítettük. A $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ gázkeverékből már 300 K-en, míg a $\text{CO} + \text{H}_2$ keverékből csak 423 K fölött észleltük e sávok kialakulását.

Kísérleteink szerint a formiácion a tiszta hordozón (Al_2O_3) is képződik $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ keverékben, bár jóval magasabb hőmérsékleten, mint Rh jelenlétében; pl. Al_2O_3 esetében csak 573 K felett észleltük e sávokat jóval kisebb intenzitásokkal, mint Rh/ Al_2O_3 -on.

A Rh valószínű szerepe a formiát képződésében egyrészt az lehet, hogy aktiválja a H_2 -molekulákat, és ez az aktiv adszorbeált hidrogén reagál a gáztérből érkező CO_2 -dal:

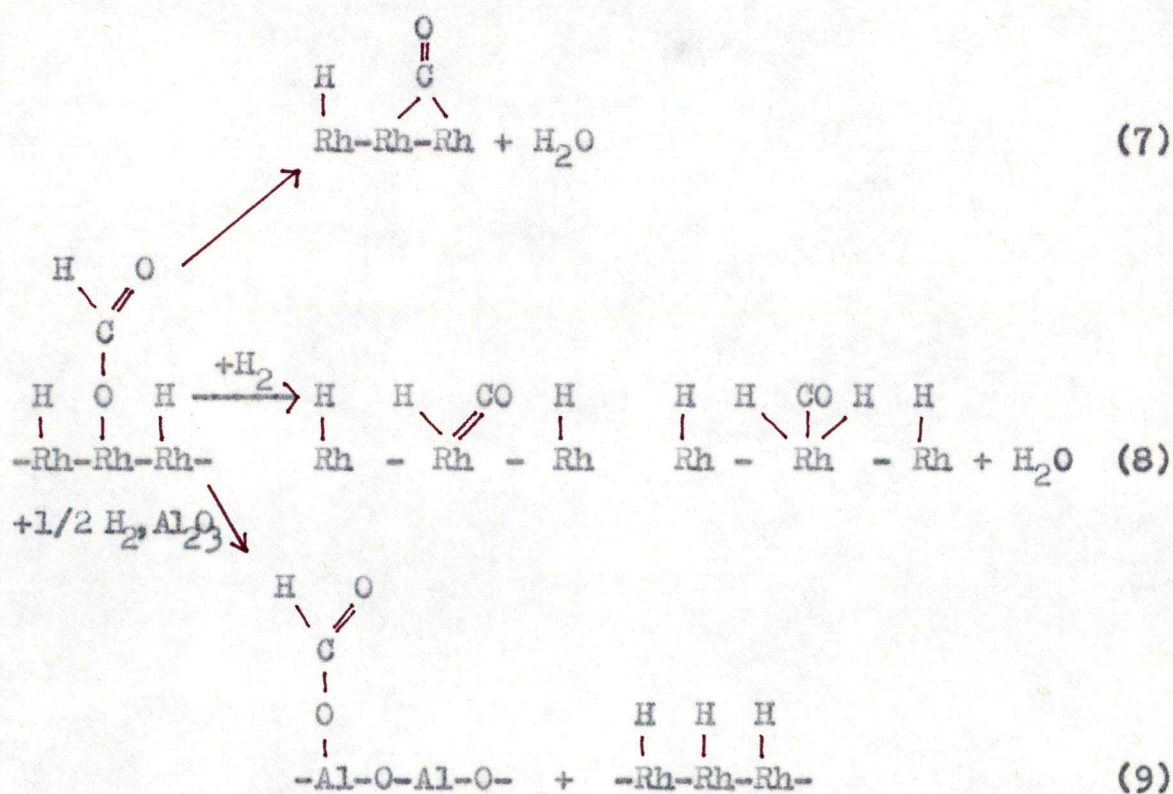


A $\text{CO} + \text{H}_2$ reakcióban a Rh-on történő formiátképződést csak a (3)-as disszociációs lépés feltételezésével lehet értelmezni:



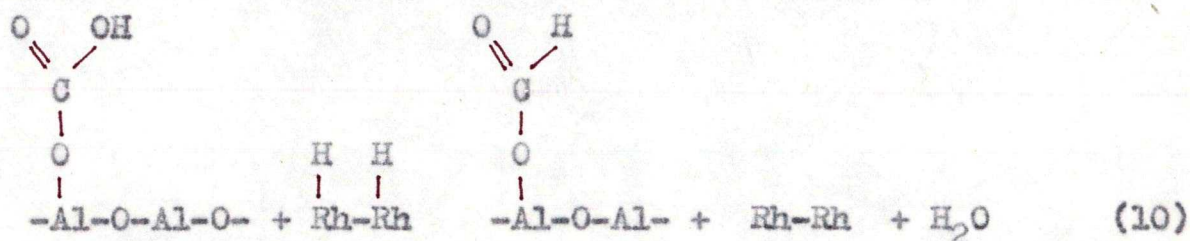
A gázfázis analízise során kimutatható volt, hogy a Rh már 373 K-en katalizálja a hangyasav bomlását (CO , H_2O , H_2 és CO_2 képződésével), míg a tiszta Al_2O_3 hordozón a hangyasav bomlása csak 473 K felett észlelhető.

Ez alapján valószínű, hogy a Rh-on kialakult formiát igen instabilis, jelentős része a képződése után elbomlik / (7) és (8) egyenletek/, ill. átvándorol a hordozó (Al_2O_3) akceptor helyeire / (9) egyenlet/:



A formiátion bomlásának reakcióegyenletei (7. és 8. egyenlet) közül a H_2 segítségével lejátszódó 8. reakciót igazolják kísérleteink: a HCOOH adszorpciója során - különösen magasabb hőmérsékleteken - a H-nel perturbált lineáris CO-formára jellemző sáv észlelhető.

Az előbbieket mellett jelentős észlelésünk, hogy a formiátion magán a hordozón (Rh nélkül) is képződik, bár jóval magasabb hőmérsékleten, mint Rh jelenlétében. Ez alapján valószínűbb annak feltételezése, hogy a formiátion a fém/hordozó határfelületén, vagy magán a hordozón képződik. Ebben az esetben a Rh szerepét a formiátképződésben úgy értelmezhetjük, hogy Rh-on képződő aktív hidrogénatomok a határfelület akceptor helyeire vándorolnak és reagálnak a valószínűleg hidrokarbonát formában kötődött CO_2 - ill. CO-dal a következő reakcióséma szerint (pl. Al_2O_3 esetében):



Az utóbbi elképzelés alátámasztására megemlítjük, hogy CO_2 preadszorpciót követően a H_2 hatására 373 K felett formiátion kialakulását jelző sávokat észleltünk a spektrumokon ($\text{Rh/Al}_2\text{O}_3$ és Rh/MgO felületeken). A CO_2 a Rh (de általában a fémek) felületén nem, vagy alig kötődik, tehát a CO_2 preadszorpciója és a gáztér leszívása után a katalizátor felületén a CO_2 bizonyosan a hordozón között formában van jelen. A $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ kölcsönhatás vizsgálatánál $\text{Rh/Al}_2\text{O}_3$ -on pedig a formiát sávok növekedtével párhuzamosan a hidrokarbonáthoz rendelt 1650 és 1445 cm^{-1} -es sávok intenzitásának csökkenését figyelhettük meg.

A Rh-nak a formiátképződésben játszott szerepére vonatkozó fenti két elképzelés közül tehát azt a magyarázatot tartjuk valószínűbbnek, hogy a Rh-on aktivált hidrogén és a hordozón hidrokarbonát formában adszorbeált CO_2 közötti kölcsönhatás vezet elsősorban a formiátion kialakulásához a hordozón.

A formiátion hordozón való lokalizálódására kísérleteinkből még a következő észlelések mutatnak:

- 1.) A hangyasav adszorpcióját hordozott Rh-on és tiszta hordozókon vizsgálva azt találtuk, hogy a formiátion sávjai az összetartozó mintákon (Al_2O_3 -

-Rh/Al₂O₃, MgO-Rh/MgO, stb.) azonos hullámszámnál találhatók.

- 2.) A formiátion felületi koncentrációjának kvantitatív meghatározása is alátámasztja ezt a következtetést, ugyanis pl. Rh/MgO mintán 373 K-en CO₂+H₂ gázelegyben a telítési szakaszban a formiát-csoportok száma kb. 7-szer akkora, mint a felületi Rh-atomok száma (55).
- 3.) A Rh/SiO₂-on 300-473 K hőmérséklettartományban tanulmányozva a HCOOH adszorpcióját, nem tudtunk formiátiont kimutatni (a CO₂+H₂ ill. CO+H₂ reakciókban sem). Ugyanezt találtuk, ha a ródiomot Pt, Pd, Ir, vagy Ru-ra cseréltük. Megállapítottuk, hogy SiO₂-on a HCOOH molekulárisan és csak kis mértékben adszorbeálódik. Ez a molekulárisan adszorbeált HCOOH - elnyelési sávja 1720 cm⁻¹-nél van - aránylag gyengén kötődött a Rh/SiO₂ és a tiszta SiO₂ felületén; 300 K-en végzett szivattással könnyen eltávolítható. Mivel nincs okunk annak feltételezésére, hogy a hangyasav adszorpciója alapvetően eltérne a többi oxid-hordozóra felvitt Rh-on, a Rh/SiO₂-on nyert eredmények fényében arra következtethetünk, hogy a formiátion a Rh-on már 300 K-en sem lehet stabilis.
- 4.) További bizonyítéknak tűnik az a kísérleti eredmény is, hogy a CO preadszorpció (melynek során az adszorbeált CO feltételezhetően elfoglalja a

felületi Rh-atomok jelentős hányadát) nem csökkentette a HCOOH adszorpció mértékét és a formiátionokhoz rendelhető sávok helyzetére sem volt hatással. Ez megfordítva is igaz: a HCOOH preadszorpciót követően a CO sávok helye és intenzitása megegyezett a tiszta felületen történt CO adszorpció eredményeként létrejött CO sávok helyével és intenzitásával.

A formiát reakcióképessége

A formiát szerepének tanulmányozása döntő fontosságú a $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ és $\text{CO} + \text{H}_2$ reakció mechanizmusának felderítése szempontjából.

Az a tény, hogy a fenti két reakcióban a reakció hőmérséklettartományában a formiát felhalmozódik a felületen (a rá jellemző sáv intenzitása ugyanis a reakció alatt viszonylag nagy, csaknem állandó) azt sugallja, hogy csak egy mellékterméke és nem egy fontos köztiterméke a CH_4 képződésének.

A felület infravörös spektroszkópiai és a gázfázis gázkromatográfiás vizsgálatának kombinációja során nyert eredményeink szerint azonban úgy tűnik, hogy a formiát az eddig feltételezettnél jelentősebb szerepet játszik a CH_4 képződésében. Az eredményeink szerint ugyanis a felületi formiátion hidrogénnel 300–473 K között metánná reagál.

A felületi formiát reakcióképességére utal az az észlelésünk, hogy amikor a $\text{CO} + \text{H}_2$ reakcióban hoztunk létre Rh/ Al_2O_3 és Rh/MgO-on formiátot, majd a keveréket $\text{D}_2 + \text{CO}$ -ra

cseréltük, a spektrumokon a deuterált formiát sávjai jelentek meg, amelyek intenzitása folyamatosan nőtt a megfelelő H-tartalmú sávok intenzitásának csökkenésével párhuzamosan.

A formiát reakcióképességét befolyásoló tényezőkről a H_2 -el szembeni viselkedésének tanulmányozásából nyertünk újabb adatokat.

Míg a tiszta hordozón $HCOOH$ adszorpcióval létrehozott felületi formiátion H_2 -áramban igen stabilisnak bizonyult, 473 K-ig, addig Rh, vagy más nemesfém jelenlétében a H_2 -áram már 300 K-en is jelentősen csökkentette a formiát-sávok intenzitását. Ebből arra következtetünk, hogy a Rh-nak (ill. az egyéb nemesfémeknek) döntő szerepe van a formiát+ H_2 reakcióban. Véleményünk szerint a H_2 a nemesfémen aktiválódik és ez az aktivált hidrogén képes reakcióba lépni a formiátionnal.

Ezt a feltételezést látszik bizonyítani az az eredményünk is, hogy amikor az aktív Rh-helyekre CO-ot adszorbeáltattunk (vagy előzetes CO-adszorpcióval, vagy a H_2 -áramba CO-ot juttattunk), a $HCOOH$ adszorpciójával létrehozott formiát stabilitása H_2 -nel szemben ugrásszerűen megnőtt.

Az eddig leírt értelmezések alapján választ nyerhetünk a $CO+H_2$ és a CO_2+H_2 reakciók között mutatkozó különbségekből adódó kérdésekre is. A két reakció közötti különbségek közül e helyen a következőket említjük meg: azonos körülmények között, ugyanazon katalizátor esetében a $CO_2+H_2 \rightarrow CH_4$ reakció gyorsabb és kisebb aktiválási energiát igényel, mint a $CO+H_2 \rightarrow CH_4$ reakció.

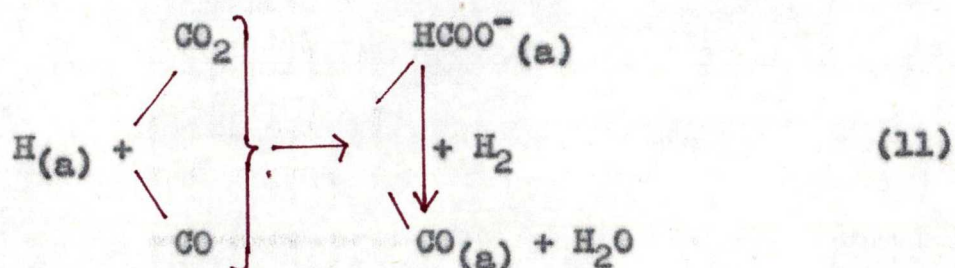
Mindkét reakcióban a H_2 aktiválását feltételezzük döntő reakciólépésként; ez a reakciólépés a Rh-on (ill. nemesfémén) játszódik le.

A CO döntő mennyiségben a fémen, a CO_2 döntő mennyiségben a hordozón adszorbeálódik. A $CO+H_2$ reakcióban tehát a hidrogén aktiválására képes fémhelyek jelentős részét adszorbeált CO (H_2 -nel perturbált) foglalja el. A CO_2+H_2 reakcióban a fémen kialakuló CO (H-nel perturbált) formák koncentrációja az előbbinél jóval kisebb, így a hidrogén aktiválására képes fémhelyek jóval nagyobb számban vannak jelen.

A két reakció jellemzőiben mutatkozó különbségek véleményünk szerint a reakció körülményei között rendelkezésre álló, a hidrogén aktiválására képes fémhelyek koncentrációja közötti különbségre vezethető vissza.

Az e témával foglalkozó irodalmak döntő többsége a felületi szén hidrogénezését jelöli meg a metánképződés reakciójaként. A kutatócsoportunkban végzett kinetikai mérések (55) szerint a hidrogénhez való kémiai aktivitás szempontjából legalább kétféle szén alakul ki a felületen. Megállapították, hogy a két szén-típus mennyiségi aránya (amely függ létrejöttének körülményeitől, valamint képződésük és hidrogénnel való továbbreagálásuk közt eltelt időtől) döntően befolyásolja a CH_4 képződés sebességét és az aktiválási energia nagyságát.

A felületi szén képződésére a következő séma írható fel:



szén képződése. A kisebb felületi szén-koncentráció miatt, ebben az esetben a felületi szén hidrogénezése gyors, nincs lehetőség a szén felhalmozódására, így öregedésére sem.

Megállapítható tehát, hogy a felületi szén vonatkozásában is a $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ reakció lehet valószínűleg a kedvezményezettebb.

Összefoglalás

A szénhidrogének katalitikus szintézise a $\text{CO} + \text{H}_2$ ill. $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ gázkeverékekből a súlyos energiagondok miatt került előtérbe. A kutatás számára legfontosabb feladat, hogy a katalitikus szintézisben aktív, előnyösen használható katalizátorokat alakítsa ki. Ez az oka annak, hogy a jól ismert Fischer-Tropsch szintézist ($\text{CO} + \text{H}_2$ reakció) új, a régivel hatásosabb katalizátorokon vizsgálják. Meglepő, hogy az alacsonyabb hőmérsékleten nagy sebességgel lejátszódó és kisebb aktiválási energiát igénylő $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ reakcióra mindez ideig kevés figyelmet fordítottak.

Hatásos új katalizátorok kialakításához elengedhetetlenül szükséges a fenti reakciókban a katalizátor felületén kialakuló felületi formák ismerete. Kísérleteinkben az említett reakciókban leghatásosabbnak tartott oxid-hordozókra felvitt Rh-katalizátorokat alkalmaztuk. Infravörös spektroszkópiai módszerrel tanulmányoztuk ezen katalizátorok felületén a $\text{CO} + \text{H}_2$ ill. a $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ reakciókban kialakult felületi formákat.

Munkánkat a CO egyedi adszorpciójának vizsgálatával kezdtük. Megállapítottuk, hogy a hordozó minőségétől gyakorlatilag függetlenül a következő adszorbeált CO-formák alakulnak ki: iker-szerkezetű ($\text{Rh} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix}$), lineáris ($\text{Rh}-\text{CO}$) és híd-forma ($\text{Rh} \begin{smallmatrix} \text{Rh} \\ \text{Rh} \end{smallmatrix} \text{CO}$).

A $\text{CO} + \text{H}_2$ gázelegy adszorpciója során észlelt spektrális változásokból arra következtettünk, hogy a hidrogén jelen-



léte a katalitikus reakció körülményei között megakadályozza az iker forma kialakulását. Ugyanakkor a lineáris formára jellemző sáv ($2060-2074\text{ cm}^{-1}$) a kisebb hullámszámok felé tolódik el. A sáveltolódást a $\text{Rh}-\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{CO} \end{smallmatrix}$ ill. $\text{Rh}-\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ felületi komplexek kialakulásával értelmeztük.

A CO_2 egyedi adszorpciójának vizsgálatából megállapítottuk, hogy disszociációja csak magas hőmérsékleten és nagy CO_2 nyomás alkalmazásával mutatható ki.

A CO_2+H_2 gázelegy adszorpciója során már 300 K -en megjelent a H_2 -el perturbált lineáris CO -ra jellemző sáv. Ezzel egyidőben a spektrum kisebb hullámszámú tartományában ($1580-1600$ és $1380-1390\text{ cm}^{-1}$) formiátion $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ rezgésére jellemző sávokat mutattunk ki, $2915-2920\text{ cm}^{-1}$ -nél pedig a CH rezgésre jellemző igen gyenge sáv észlelhető.

Részletes vizsgálatokkal kimutattuk, hogy a formiátion viszonylag gyorsan elreagál a hidrogénnel, így a katalitikus reakcióban felületi formiátionon keresztül is képződhet szénhidrogén.

Irodalom

- (1) P. Sabatier and J.B. Senderens: Acad. Sci. Paris 134. 514 (1902).
- (2) M.K. Buder, O.N. Terichow and D.J. Goerz, Jr.: J.J.A.S.A. Proc. Ser. 6. 245 (1979).
- (3) Federal Power Commission, National Gas Supply and Demand 1971-90, Staff Report No2, February (1972) p. 96.
- (4) P.H. Emmett (ed): Catalysis Vol 4. Reinhold, New York (1956).
- (5) V.M. Vlaszenko, G.E. Juzefovics: Uspehi himii 38. 1622 (1969).
- (6) G.A. Mills, F.W. Steffgen: Catal. Rev., 8. 159 (1973).
- (7) M.A. Vannice: Catal. Rev. - Sci. Eng., 14. 153 (1976).
- (8) V. Ponec: Catal. Rev. - Sci. Eng., 18. 151 (1978).
- (9) M.A. Vannice: J. Catal. 37. 449 (1975).
- (10) F. Fischer, H. Tropsch, P. Diltthey: Brennst. Chem. 6. 265 (1925).
- (11) M.E. Dry, T. Shingles, L.J. Boshoff: J. Catal. 25. 99 (1972).
- (12) M.A. Vannice: J. Catal. 37. 462 (1975).
- (13) H. K6lbel, G. Patschke, H. Hammer: Z. Phys. Chem. 48. 145 (1966).
- (14) H.H. Stroch: "Advances in Catalysis" 1. 115. Academic Press, New York (1948).

- (15) R.B. Anderson, L.J. Hofer, H.H. Storch: Chem. Ing. Techn. 30. 560 (1958).
- (16) G. Blyholder, L.D. Neff: J. Catal. 2. 138 (1963).
- (17) D.W. McKee: J. Catal. 8. 240 (1967).
- (18) T. Van Hervijnen, H. Van Doseburg, W.A. De Jong: J. Catal. 28. 391 (1973).
- (19) V.M. Vlaszenko, G.E. Juzefovics, M.T. Rusov: Kinet. Katal. 6. 611 (1965).
- (20) H.H. Madden, J. Küppers, G. Ertl: J. Chem. Phys. 58. 3041 (1973).
- (21) M. Baker, Mc D., E.K. Rideal: Trans. Faraday Soc. 51. 1597 (1955).
- (22) P.R. Ventrcek, B.J. Wood, H. Wise: J. Catal. 43. 363 (1976).
- (23) E.D. Williams, P.A. Thiel, W.H. Heinberg, J.T. Yates, Jr.: J. Chem. ^{Phys.} 72. 3496 (1980).
- (24) D.J. Dwyer, G.A. Somorjai: J. Catal. 52. 291 (1978).
- (25) J.A. Rabo, A.P. Risch, M.L. Pontsma: J. Catal. 53. 295 (1978).
- (26) T.E. Madey, D.W. Goodman, R.D. Kelley: J. Vacuum Sci. Techn. 16. 433 (1979).
- (27) B.A. Sexton, G.A. Somorjai: J. Catal. 46. 167 (1977).
- (28) F. Solymosi, A. Erdőhelyi: J. Mol. Catal. 8. 471 (1980).
- (29) H.A. Bahr: Ges. Abhandl. Kenntnis Kohle 8. 219 (1929).
- (30) F. Fischer, T. Bahr, A. Mansel: Brennst. Chem. 16. 466 (1935).

- (31) L.E. Cratty, W.W. Russel: J. Amer. Chem. Soc. 80. 767 (1958).
- (32) E. Zagli, J.L. Falconer: J. Catal. 69. 1 (1981).
- (33) S. Medsford: J. Chem. Soc. 123. 1452 (1923).
- (34) H. Pichler: Brennst. Chem. 24. 39 (1943).
- (35) J. Nicolai, M. d'Hont, J.C. Jungers: Bull. Soc. Chim. Belg. 55. 160 (1946).
- (36) G.G. Binder, R.R. White: Chem. Eng. Progr. 46. 563 (1950).
- (37) A. Tomita, N. Sato, Y. Tamai: Carbon 12. 143 (1974).
- (38) A. Erdőhelyi: doktori disszertáció, JATE, Szeged, 1977.
- (39) R.A. Dalla Betta, M. Shelef: J. Catal. 48. 111 (1977).
- (40) H.G. Karge: Z. Physik. Chem., N.F. 76. 133 (1971).
- (41) M.L. Unland: J. Catal. 31. 459 (1973).
- (42) M.L. Unland: J. Phys. Chem. 77. 1952 (1973).
- (43) G. Weidenbach, H. Fürst: Chem. Technol. 15. 589 (1963).
- (44) J.E. Benson, M. Boudart: J. Catal. 4. 704 (1965).
- (45) F. Solymosi, L. Völgyesi, J. Sárkány: J. Catal. 54. 336 (1978).
- (46) K.C. Taylor: J. Catal. 38. 299 (1975).
- (47) G. Munuera: J. Catal. 18. 19 (1970).
- (48) Y. Amenomiya: Appl. Spectrosc. 32. 484 (1978).
- (49) A.C. Yang, C.W. Garland: J. Phys. Chem. 61. 1504 (1959).
- (50) M. Primet: Trans. Faraday Soc. I., 74. 2570 (1978).
- (51) N. Kaufherr, M. Primet, M. Dufaux, C. Naccache: C.R. Acad. Sc. Paris, 286. 131 (1978).

- (52) J.T. Yates, T.M. Duncan, S.D. Worley, R.W. Vaughan:
J. Chem. Phys., 70. 1219 (1979).
- (53) D.J.C. Yates, L.L. Murell, E.B. Prestridge: J. Catal.,
57. 41 (1979).
- (54) F. Solymosi, I. Tombácz, M. Kocsis: J. Catal., köz-
lésre elfogadva.
- (55) R.A. Dalla Betta, M. Shelef: J. Catal., 40. 173 (1975).
- (56) F. Solymosi, A. Erdőhelyi, T. Bánsági: J. Chem. Soc.
Faraday Trans. I. 77. (1981).

Köszönetemet fejezem ki Dr. Solymosi Frigyes c. egyetemi tanár, akadémikusnak, hogy a vezetése alatt álló Kutató Csoportban a disszertációm elkészítését lehetővé tette, valamint aktív irányításáért a kísérletek megtervezésében és értékelésében.

Ezúton is köszönetet mondok Dr. Raskó János tudományos munkatársnak sokoldalú szakmai segítségéért. A csoporttól való távozásom után az adminisztrációs ügyek magára vállalásával jelentős mértékben segítette elő disszertációm elkészítését és benyújtását.

Köszönöm Dr. Erdőhelyi András és Dr. Bánsági Tamás tudományos munkatársak elméleti és gyakorlati téren nyújtott támogatását.

Köszönet illeti Takács Ferencné technikust a kísérletek lelkiismeretes, gondos előkészítéséért.

