B 1958

A NITROGÉN-MONOXID ÉS A SZÉN-MONOXID KÖLCSÖNHATÁSÁNAK VIZSGÁLATA HORDOZOTT NEMESFÉM KATALIZÁTOROKON

D O K T O R I É R T E K E Z É S

Irta

és a József Attila Tudományegyetem
Természettudományi Karához benyujtja

VÖLGYESI LÁSZLÓ
okl.vegyész

Készült: a MTA. Reakciókinetikai Tanszéki
Kutató Csoportjánál Szeged, 1981

Tartalomjegyzék

I. Bevezetés..... 4.oldal
II. Kisérleti rész.....18. "
1. Anyagok..... 18. "
2. Kisérleti módszerek..... 22. "
2.1. Infravörös spektrofotométerek..... 22. "
2.2. Vákumberendezés, cella, mintatartó és mozgató..... 23. "
2.3. Az infracella és a tömegspektrométer összekapcsolása..... 25. "
2.4. Magas hőmérsékletü infravörös cella..... 28. "
2.5. Zárt cirkulációs reaktor..... 29. "
III. Kisérleti eredmények ismertetése..... 29. "
1. Infravörösspektroszkópiai vizsgálatok..... 29. "
1.1. Az izocianátkomplex képződése hordozott Pt-katalizátoron..... 29. "
1.2. Az izocianátkomplex stabilitása hordozott Pt-katalizátoron..... 31. "
1.3. Az izocianátkomplex képződése és stabilitása hordozott Pd-,Rh-,Ir- és Ru-katalizátorokon.... 33. "
1.4. Az izocianát gázfázisu vándorlásának vizsgálata..... 38. "
A: Infravörös spektroszkópiai vizsgálatok..... 41. "
B: Termikus deszorpciós kisérletek..... 43. "
2. A nitrogén-monoxid katalitikus redukciójának vizsgálata..... 49. "

2.1. Hordozott Rh-katalizátoron..... 49.oldal
2.2. Hordozott Ir-katalizátoron..... 54. "
2.3. Hordozott Pt-katalizátoron..... 57. "
2.4. A katalizátorok aktivitásgsökkenésének vizsgálata..... 58. "
2.4.1. Rh/ TiO_2 ..... 58. "
2.4.2. Rh/ SiO_2 ..... 65. "
2.5. Izotópos kisérletek..... 67. "
IV. A kisérleti eredmények értelmezése..... 69. "
1. A hordozó hatása a felületi izocianátkomplex képződésére és stabilitására..... 69. "
2. Az izocianátképződés szerepe a NO-CO reakcióban..... 8o. "
V. Összefoglalás..... 87. "
VI. Irodalomjegyzék..... 89. "

I. Bevezetés

Az utóbbi években világszerte egyre égetőbb problémává vált a fokozódó környezetszennyeződés. Összetevői közül az egyik legártalmasabb a levegőszennyeződés, aminek forrásai közül a belsőégési motorokkal müködő autók forgalmának jelentős megnövekedése jelenti a legnagyobb veszélyt. Számos eredményt közöltek már eddig is az egyedi levegőszennyező komponensek, mint a CO, SO_2, aromás szénhidrogének és nitrogén-oxidok károsító hatásáról, amelyet már a jelenlegi, atmoszféránkban mért mennyiségben is kifejtenek.

Mivel az autók kipufogó gázában mindezek a termékek megtalálhatók, elsődlegessé vált, hogy a levegőszennyeződés megakadályozását éppen az autók kipufogó gázainak ezen káros anyagoktól való megtisztitásával kezdjék.

E célból az 1950-es évek második felében kezdték el azokat a kisérleteket, amelyek elsősorban arra irányultak, hogy a belsőégésü motorok porlasztási körülményeinek, az üzemanyag égési feltételeinek módositásával csökkentsék a levegőbe jutó szennyeződés mennyiségét.

Miután a motorok müszaki paramétereinek módositása csak véges lehetőséget szolgáltat, az 1960-as évek végére felismerték, hogy a hatásos környezetvédelem a mérgező komponensek mennyiségének további csökkentését kivánja meg: egy kisegitő berendezés szükséges, amely a nemkivá-

natos gázokat, megfelelő irányban és mértékben, katalitikusan átalakitja a kipufogó-rendszerben. Napjainkban a katalitikus átlakitóval foglalkozó szakértők azt a véleményt fogadják el, hogy a jelzett cél elérése érdekében a katalitikus átalakitó két katalizátort kell, hogy tartalmazzon:

1./ a levegő nitrogénjéből magas hőmérsékleten keletkező nitrogén-oxidok eltávolitására, üzemanyagban gazdag atmoszférában, redukáló katalizátort;

2./ az autók kipufogó gázában a nem tökéletes égés következményeként szintén jelenlevő szénhidrogének és szén-monoxid eltávolitására, üzemanyagban szegény atmoszférában, oxidáló katalizátort.

Ennél az un. "dual bed" rendszerü gáztisztitó-berendezésnél a motorból kilépő gázok az első egységbe jutnak, és a katalizátoron a nitrogén-oxidoknak a szén-monoxiddal és hidrogénnel /vagy szénhidrogénekkel/ történő redukciója megy végbe. Az innen kikerülő gázok levegővel feldusitva a második egységbe jutnak, ahol az alkalmazott katalizátor a szénhidrogének, a hidrogén és a szénmonoxid oxidációját segiti elő.

Annak ellenére, hogy a szén-monoxid és a szénhidrogének utánégetését biztositó katalizátorok és átalakitó berendezések kialakitása terén jelentős előrehaladás

SZEGED

történt /a szénhidrogének, ill. a szén-monoxid katalitikus oxidációjának vizsgálata napjainkra már a katalizis jól kimunkált, szinte önálló területét alkotja/, változatlanul nem megoldott a kipufogógázban szintén jelenlevő nitrogén-oxidok eltávolitása. A lemaradás oka elsősorban az, hogy ma még nem tudunk eleget a nitrogén-oxidok katalitikus átalakitásának folyamatairól. Éppen ezért alapvetően fontossá vált:

- a nitrogén-monoxid és a katalizátorfelület közötti kölcsönhatás alaposabb megismerése;
- a nitrogén-monoxid adszorpciója és deszorpciója törvényszerüségeinek megállapitása;
- a nitrogén-monoxid és a különböző gázok katalizátoron lejátszódó reakcióinak vizsgálata;
- az esetleges köztitermékek képződésének, stabilitásának, különböző gázokkal szembeni reakcióképességének megállapitása;
- a nitrogén-monoxid és a redukáló gázok közötti reakciókban hatásos, nemesfémet nem, vagy csak kis mennyiségben tartalmazó, viszonylag olcsó katalizátorok kialakitása.

A nitrogén-monoxid adszorpciójának, kemiszorpciós kötéstipusának tanulmányozására kitünő módszer az infravörös spektroszkópia. Ezen a területen Terenin és Roev munkái tekinthetők uttörő jellegüeknek. Eredményeik értelmezése-

kor abból indultak ki, hogy következtetni lehet az adszorpció során létesült kötések természetére, amennyiben az adszorbeált nitrogén-monoxidra jellemző infravörös sávokhoz tartozó hullámszámértékeket a szabad NO-molekula infravörös elnyelési sávjának hullámszámával ($1876\ cm^{-1}$) vetjük össze [1].

Összefoglaló értékeléseik alapján [2] bemutatjuk a N-O kötés vibrációs rezgéseire jellemző infravörös sávok poziciójét a nitrogén-monoxid átmeneti fémeken való kemiszorpciójának kötéstipusától függően (l. táblázat).

A nitrogén-monoxid tiszta fémeken történő adszorpcióját és deszorpcióját ultranagyvákuum-módszerekkel is tanulmányozták [3-14]. Megállapitották, hogy a NO a wolfrámon [3], a palládiumon [6] és a platinán [6, 7] 298 K-n ill. ennél alacsonyabb hőmérsékleten asszociativ módon adszorbeálódik, mig nikkelen [6] és ruténiumon [13] a disszociativ adszorpció az uralkodó 298 K-n és kis boritottságoknál. Champbell és White [14] munkájukban ugy találta, hogy a NO polikristályos ródiumon, 330 K-en nagy tapadási valószinüséggel kemiszorbeálódik. Nagyon kis boritottságnál disszociál, de a disszociáció valószinüsége a boritottság növekedésével lecsökken, s előtérbe kerül a molekuláris adszorpció.

1. táblázat.

A NO kemiszorpciós kötéstipusai

Kötés-tipus	A kötés jelképe	A kötés jellege	A kötésre jellemző hull.sz. tartomány [cm^{-1}]	A NO azon elektronjainak száma, amelyek részt vesznek a felülettel való kötésben
1.	-]NO^+	tisztán ionos	2100-2400	1
2.	-]‥ N ‖ O	koordinative	1910-2100	3
3.	-]:NO^+	ionos		3
4.	-]$=\overset{+}{N}=O$	kettős kötésü ionos	1810-1900	3
5.	]:NO	koordinativ	1710-1870	2
6.	]-N=O	kovalens	1600-1800	1
7.	+]NO^-	tisztán ionos	1510-1700	(-1)

Comrie és munkatársai ezzel a kérdéssel foglalkozva [7] már korábban hivatkoztak a NO disszociációjának aktiválási gátja és a legközelebbi üres helyek kapcsolatára. Champbell és White kimutatták, hogy a NO disszociációjának aktiválási gátja növekszik a boritottsággal. Valószinüsitik, hogy a boritottság növekedésével csökken annak lehetősége, hogy a NO disszociációjához szükséges két szomszédos üres aktiv hely rendelkezésre álljon.

Uchida és Bell legujabban közölt munkájukban [15] NO-ot adszorbeáltattak Ru/Al_2O_3 katalizátorra. Az ezt követő hőmérséklet-programzott deszorpció során N_2-t, valamint kis mennyiségben NO-ot, N_2O-ot mértek. Megállapitották, hogy a deszorbeált NO és N_2O a felületen előzetesen adszorbeált NO oxigénjének csak mintegy 10 %-át tartalmazza. A NO disszociativ adszorpciója nyomán a Ru-felületen kemiszorbeálódott oxigén még 900 K-en sem deszorbeálódott.

A nitrogén-monoxid katalitikus átalakitására a legmegfelelőbbnek a szén-monoxiddal történő redukció tünik, hiszen ezáltal a kipufogógáz két legártalmasabb komponense a környezet számára nem mérgező termékekké (N_2 és CO_2) alakul át. A katalitikus redukcióra irányuló kutatások eredményeinek összefoglalása előtt főbb vonalaiban vázoljuk a szén-monoxid, mint reakciópartner adszorpciós sajátságait.

A szén-monoxid adszorpciója során kialakuló kötések vizsgálatára az infravörösspektroszkópia alkalmas módszer. A spektrumokon észlelt sávok azonositásának egyik leginkább alkalmazott módszere, hogy az adszorbeált CO-ra jellemző sávokat a karbonil-komplexek karbonil-csoportjához rendelt sávokkal hasonlitják össze.
Blyholder [16] munkájából ismeretes, hogy a fémek karbonil-komplexeiben a fém és a CO közötti dativ σ -kötés kialakulása ugy történik, hogy a CO 3σ -pályáján levő elektronpár átlapolja a fém betöltetlen d-elektronpályáját. Ugyanakkor a fém betöltött d π pályájáról elektronok visszaadása is bekövetkezhet a CO betöltetlen π^* pályájára; ily módon a fém és a szénatom közötti dativ π -kötés alakul ki. Ennek létrejötte esetén a szénatom körüli elektronsürüség megnövekszik, miáltal a C-O kötés gyengül. A C-O kötés erősségének csökkenése az infravörös spektrumon ugy nyilvánul meg, hogy a gázfázisu CO-ra jellemző sávhoz viszonyitva a fémkarbonil-komplexek karbonil-csoportjához rendelhető elnyelési sáv kisebb hullámszámnál jelenik meg.

A szén-monoxid adszorpciós sajátságairól mélyreható információkat szolgáltat a fotoelektron-spektroszkópia is. Kimutatták [17-19], hogy a szén-monoxid adszorpciójakor disszociativ és asszociativ formákban kötődik. Somorjai és munkatársai megállapitották [20, 21], hogy

a szén-monoxid disszociációja elsősorban a Pt-egykristály nagy Miller-indexü felületein következik be, mig az alacsony indexü felületeken 298 K-en nem számottevő a CO-ligandum disszociációja. Rámutattak, hogy a szén-monoxid adszorpciója során karbonil- és karbid-formában is kötődik a felülethez.

A nitrogén-monoxidnak szén-monoxiddal történő katalitikus redukcióját elsők között Shelef [22, 23] tanulmányozta. Kisérletei során nagyszámu oxid és néhány nemesfém aktivitását vizsgálta a NO-CO, ill. CO-O_2 reakciókban, melynek során felvilágositást nyert a katalizátorok szelektivitására is. Részletesen tanulmányozta a tiszta Cr_2O_3 és az Al_2O_3 hordozóra felvitt Cr_2O_3 szerepét. Kisérleteinek egyik célja volt a katalizátor felületi oxidációs állapotának meghatározása a reakció alatt. Következtetései szerint a króm oxidációs száma +2 és +6 között változott, amely alátámasztja a redukciós és oxidációs lépések feltételezésének helyességét. A Cr_2O_3 katalizátor esetében kimutatható volt, hogy a nitrogén-monoxiddal történő reoxidáció a sebességmeghatározó részfolyamat, aminek következtében a felület átlagos oxidációs foka a reakció alatt kisebb, mint az alapállapotu oxidé. A felületi oxidációs és redukciós lépések ciklikusságát a tiszta SnO_2-on és a Cr_2O_3-dal adalékolt SnO_2-on is egyértelmüen kimutatták [23-25],

megadták a reakció lehetséges mechanizmusát [25].

A hordozóra felvitt nemesfémek is jó katalizátornak bizonyultak a NO-CO reakcióban. A NO-CO reakció alatt lejátszódó felületi történések tanulmányozása a hordozott nemesfém-katalizátorokon az utóbbi években került előtérbe. Unland [26-28] infravörös technikával tanulmányozta az Al_2O_3 hordozóra felvitt Pt, Pd, Rh, Ir és Rh katalizátorok redukált felületén a NO-CO reakciót. Sztöchiometrikus vagy CO-feleslegü NO-CO gázelegyet adszorbeáltatva, a minták infravörös elnyelési spektrumain uj sávokat észlelt 2260-2270 cm^{-1} és 2148 cm^{-1} hullámszámnál, amelyek a NO és CO egyedi adszorpciója során nem jelentkeztek. C^{13} és N^{15} izotópokkal jelzett CO, ill. NO alkalmazásával a hullámszámeltolódásból, valamint irodalmi adatok alapján a 2260-2270 cm^{-1} között megjelenő sávokat a kovalensen kötött felületi izocianátkomplexhez (-NCO), mig a 2148 cm^{-1}-s vagylagosan $(NCO)^-$ anionhoz illetve -CN formához rendelte. Felvázolt egy lehetséges reakcióutat az izocianát képződésére és bomlására;

$$Pt + NO + CO \longrightarrow Pt - NCO + O_{adsz} \qquad T > 573\ K$$

$$CO + O_{adsz} \longrightarrow CO_2$$

$$Pt - NCO + NO \longrightarrow Pt + N_2 + CO_2$$

Ugy vélte, hogy a felületi izocianát a NO-CO reakció köztiterméke, amelynek a hidrolizise - legalábbis

részben - felelős az autó kipufogógázok katalitikus átalakitásakor észlelt nem kivánatos ammóniaképződésért.

Bell és London [29] CuO/SiO_2 katalizátoron szintén tapasztalt izocianát-képződést. Véleményük szerint azonban az izocianát a NO-CO rekciónak nem köztiterméke, hanem melléktermék.

Intézetünkben végzett kisérletekkel [30] a felületi izocianátkomplexeknek H_2O-zel és H_2-nel történő reakciójakor Pd/Al_2O_3 katalizátor alkalmazásával sikerült infravörös spektrofotométerrel összekapcsolt tömegspektrométerrel NH_3-t azonositani, amely az első közvetlen bizonyiték azon nézet mellett, hogy a kipufogógázok katalitikus átalakitásakor az ammónia izocianátkomplex köztitermék keletkezésén keresztül is képződhet. Unland eredményeivel ellentétben kimutatták [37], hogy az izocianátkomplexek NO-felesleg alkalmazása esetében is képződnek, sőt oxidált felületen is kimutathatók. Mechanizmust javasoltak az izocianát 573 K-nél alacsonyabb hőmérsékleten történő képződésére [37, 38] és bomlására [39, 40]. Megadták az Al_2O_3-ra felvitt Pt [37], Pd [32], Ru [42], Rh [41, 44], Ir [45] katalizátorokon az izocianátképződés optimális paramétereit. Meghatározták az 1% Pt/Al_2O_3 katalizátoron a felületi izocianátkomplexek extinkciós koefficiensét, és rámutattak, hogy a felületi izocianátkomplexek száma

bizonyos esetekben meghaladja a felületi Pt-atomok számát [39-41].

Arai és Tominaga [33] Rh/Al_2O_3-on infravörös technikával tanulmányozta a NO és a CO egyedi adszorpcióját, és NO+CO gázelegyben az izocianát képződését. Eredményeik alapján arra következtettek, hogy az izocianátkomplexek képződéséhez ezen a katalizátoron nem szükséges a NO disszociativ kemiszorpciója. Szerintük $Rh<^{NO}_{CO}$ vegyeskomplexen keresztül is képződhet izocianát, oly módon, hogy abból CO_2 eltávozása után a visszamaradó atomos nitrogén reagál a gázfázisu CO-molekulával.

Niiyama és munkatársai [35] Pt/Al_2O_3 katalizátoron, áramlásos rendszerben vizsgálták a NO-CO reakciót, ugyanakkor infravörös abszorpciós mérésekkel az izocianát képződését is követték; ugy találták, hogy az izocianátsáv intenzitásának növekedésével párhuzamosan csökkent a katalizátor aktivitása. Ez alapján Rewick és Wise [31] álláspontjához hasonlóan ugy vélték, hogy az izocianát a NO-CO reakcióban katalizátor méreg.

Brown és Gonzalez Ru/SiO_2 katalizátoron végzett vizsgálatai [34] alapján feltételezi az izocianát Langmuir-Hinshelwood-mechanizmus szerinti képződését. Ők sem tartják szükségesnek ehhez a NO disszociativ kemiszorpcióját.

Az intézetünkben végzett kisérletek szerint Rh/Al_2O_3-on a N-O-kötés gyengülését a CO azáltal segiti elő, hogy a képződő $Rh<^{NO}_{CO}$ vegyeskomplexben a NO oxigénatomja kölcsönhatásba léphet egy szomszédos Rh-atommal, ill. az azon adszorbeált CO-dal, aminek következtében a N-O-kötés elszakad. Az igy képződő adszorbeált N-atom és a CO közötti reakcióban izocianát képződhet [48,51].

Ismeretes olyan vélemény [43] is, amely szerint az izocianátkomplexbe, annak képződésekor, a NO oxigénje épül be. Harrison és Thornton fenti véleményét kifejtve, az izocianátképződés első lépéseként, a CO disszociativ adszorpcióját jelölték meg. Szerintük a szénatomok és a NO kölcsönhatásában képződő fulminát (CNO) felületi forma gyürüs szerkezetü oxaziranil ($\overset{N-O}{\diagdown C\diagup}$) köztiterméken keresztül történő gyors izomerizációval alakulna át izocianáttá. Lehetségesnek tartják azonban az adszorbeált N-atom létrejöttét, miként azt a reakcióban szintén képződő N_2O képződésének utjára vonatkozóan javasolják.

Megemlitjük, hogy intézetünkben korábban nyert eredmények [37,41] szerint az előzetesen adszorbeált NO és a szén-monoxid közötti reakcióban is képződött felületi izocianátkomplex. Előzetesen adszorbeált CO és NO kölcsönhatása viszont nem eredményezte az izocianátkomplex képződését, amint az Harrison és

SZEGED

Thornton elképzelése alapján várható lenne.

A katalizátor felületén kialakuló NCO-on keresztül történő ammóniaképződés a NO katalitikus átalakitása szempontjából káros, hiszen az ammónia az oxigénben dus atmoszférában nitrogén-monoxiddá alakul vissza. Ezért igen fontos az izocianát-képződés és -stabilitás vizsgálata, ami alapján várható olyan katalizátor kialakitása, amelynek alkalmazásakor elkerülhető a nemkivánatos ammónia-képződés.

Napjainkban ujabb, reális lehetőségként merült fel a felületi izocianátkomplexek értékes intermedierekké alakithatósága. Erre a célra - az előbbivel ellentétben - azok a katalizátorok jöhetnek leginkább számitásba, amelyeken kedvezményezett az izocianátkomplexek képződése.

Voorhoeve és Trimble legujabb munkáikban az izociánsav, a karbamid és az ammónium-cianát képződését vizsgálták különböző katalizátorokon NO-H_2-CO gázelegyben képződött felületi izocianátból [46-48]. Azt találták - kutatócsoportunk eredményeire hivatkozva, - hogy az NH_3-képződéshez hasonlóan, közvetlen kapcsolat van az izocianátsáv legnagyobb intenzitásához tartozó hőmérséklet és az emlitett vegyületek képző-

dési maximumához tartozó hőmérséklet között.

A jelen munka közvetlen előzményeként végzett kvantitativ méréseink szerint bizonyos esetekben a felületi izocianát-csoportok száma többszörösen meghaladja a felületi platinaatomok számát [39-42]. Ezek az eredmények alátámasztják azt az elképzelést, hogy az izocianát-komplexeknek legalább egy része az aluminium-oxid hordozón helyezkedik el [32,36].
A közelmultban megfigyelték, hogy izocianátkomplexek képződhetnek nem csak fém-, hanem oxid-katalizátorokon is [38].

A fenti eredmények alapján valószinü, hogy az oxid-hordozók az eddigi megitéléshez képest nagyobb szerepet játszanak az izocianátkomplexek képződésében és reakcióiban. Kisérleteink megtervezésekor célul tüztük ki, hogy megvizsgáljuk a különböző hordozókra (TiO_2, MgO, Al_2O_3, SiO_2), felvitt nemesfém-katalizátorokon az izocianátkomplexek képződési és stabilitási viszonyait. Különös figyelmet kivánunk forditani a hordozó szerepének megfigyelésére, valamint annak felderitésére, hogy az izocianátkomplex hogyan vesz részt a NO-CO katalitikus reakcióban.

II. Kisérleti rész

1. Anyagok

A katalizátorok előállitásához a következő nemesfémsókat használtuk: $H_2PtCl_6.6H_2O$ (Reanal), $RuCl_3.3H_2O$ (Pierce), $RhCl_3.3H_2O$ (Pierce), $PdCl_2$ (Koch-Light) és $H_2IrCl_6.6H_2O$ (Pierce). Hordozóként Al_2O_3 (Degussa P 110 Cl), MgO (DAB 6), SiO_2 (Cab-O-sil), TiO_2 (Degussa P25) és ZnO (Kadox 25) oxidokat alkalmaztunk. A katalizátorokat itatásos módszerrel készitettük: a nemesfémsó 1 g-jának kétszer desztillált vizzel készitett 100 cm^3-es oldatából a készitendő katalizátor nemesfémtartalmának megfelelő mennyiséget kimértünk, és ezt folyamatos keverés mellett a számitott mennyiségü hordozó-oxidhoz adtuk. Keverés után 373 K-en 16 órán át infralámpa alatt száritottuk, majd a katalizátort achátmozsárban poritottuk és homogenizáltuk.

A katalizátorok néhány jellemző adatát az 2. és 3. táblázat tartalmazza.

A fémek diszperzitását O_2-H_2 titrálással határoztuk meg [49], a számitásokat a Boudart által javasolt egyenletekkel végeztük. A TiO_2-nak H_2-nel történő kismértékü redukciója miatt az M/TiO_2 katalizátorok diszperzitásértékeit nem lehetett pontosan meghatározni.

2. Táblázat

Hordozó	Pt mennyisége	Módszer	Pt-diszperzitás (%)	Fémfelület (m^2/g kat).	Átlagos fémrészecskeméret (nm)
Al_2O_3	0,5 M%	A	25,3	0,69	3,94
	(1,0 %)	B	25,6	0,71	3,31
SiO_2	0,5 M%	A	12,7	0,56	6,69
	(1,61 %)	B	16,0	0,72	5,20
MgO	0,5 M%	A	23,8	1,55	3,55
	(2,37 %)	A	23,9	1,56	3,54
TiO_2	0,5 M% (1,21 %)	A	(30,0)	(1,02)	(2,82)

(A): H_2 kemiszorpciója oxidált felületen 298 K-en;

(B): H_2 kemiszorpciója redukált felületen 298 K-en.

Egy Pt-atom helyigényére 0,089 nm^2-et vettünk.

3. táblázat

Katalizátor	Fém diszperzitása	Katalizátor	Fém diszperzitása
Rh/TiO_2	22,4 %	Ir/TiO_2	55,68 % (LTR) 11,8 % (HTR)
Rh/Al_2O_3	34,0 %	Ir/Al_2O_3	82,0 %
Rh/MgO	15,5 %	Ir/MgO	20,1 %
Rh/SiO_2	20,0 %	Ir/SiO_2	8,4 %

A finomra porított katalizátorokból préseléssel (163,8 MPa, 30s) 30 x 10 mm-es összefüggő, az infravörös fénysugár számára átlátszó, un. "self-supporting" (önhordó) lemezkéket készitettünk. A minta 20 mg/cm^2 vastagságu volt. A katalitikus reaktorban ezen lemezkék töredékeit vizsgáltuk.

A használt gázok közül a NO Matheson Co. gyártmányu, amelyet felhasználás előtt frakcionált desztillációval tovább tisztitottunk. A CO (MÁFKI) kereskedelmi tisztaságu volt, amelyet szárazjég-aceton hütőkeverékkel vizmentesitettünk. A H_2, O_2 és N_2 hazai gyártmányu és

kereskedelmi tisztaságu volt. Felhasználás előtt ezeket a gázokat is vizmentesitettük, a N_2-ből mangán-hidroxidos mosóval távolitottuk el az oxigénnyomokat.
A gázok tisztaságát tömegspektrometriás analizissel ellenőriztük.

A kisérletek többségében 5% NO, 10% CO és 85% N_2 összetételü gázelegyet használtunk.

Az izociánsavat 95%-os H_3PO_4 (Reanal) és telitett KOCN (Koch-Light)-oldat reakciójával [50] állitottuk elő 298 K-en a következő reakcióegyenlet szerint:

$$3\ KOCN + H_3PO_4 = 3HNCO + H_3PO_4$$

A telitett KOCN-oldatot folyamatos szivatás közben cseppegtettük a tömény foszforsav-oldatba. A képződött HNCO-gázt 193 K-es aceton-szárazjég-fürdővel hütött edényben fogtuk fel cseppfolyós állapotban. A vizgőzt és az esetlegesen képződött HCN-t P_2O_5-ról, ill. Ag_2O-ról történt desztillációval távolitottuk el. Az igy nyert izociánsavat cseppfolyós levegő hőmérsékletén tároltuk, a kisérletekhez izociánsav-gőzt használtunk, melynek tisztaságát az egyes mérések előtt tömegspektrometriás analizissel ellenőriztük.

2. Kisérleti módszerek

2.1. Infravörös spektrofotométerek

Az inframéréseket egy magyar gyártmányu Spektromom 2000 (MOM) kétsugaras, NaCl-optikás, és egy Specord 71 IR (Carl Zeiss, Jena) kétsugaras, NaCl-monokromátorral felszerelt spektrofotométerrel végeztük. A mérések alkalmával a teljes spektrumokat (5000-700 cm^{-1}) a Spektromom 2000 készülékkel végzett kisérletekben 15 perc alatt, a Specord 71 IR infravörös spektrofotométerrel történt vizsgálatoknál 8,8 perc alatt, - minden esetben az infravörös fényut hőmérsékletén (kb. 320 K) - vettük fel.

A Specord 71 IR készülékkel a spektrumok felvételi sebessége 1, vagy 5 $cm^{-1}.s^{-1}$ volt. A spektrumokat lineáris abszorpció-hullámszám-formában rögzitettük. A referens fényutban fénygyengitő ("attenuátor") alkalmazásával a spektrum alapvonalát az elnyelési sávok optimális érzékelhetőségének megfelelően változtattuk. A résprogram biztositotta, hogy a felvételek alatt a referens fényutban az energia állandó értéken maradjon. A készülék hullámszám-pontosságát 0,02 mm vastag polisztirol-fólia spektrumának felvételével ellenőriztük. A pontos csucspoziciók meghatáro-

zásakor a hullámszám-skálát négyszeresére nyujtottuk. A felvételi sebesség ebben az esetben 0,5 $cm^{-1}.s^{-1}$ volt. A pontos csucspoziciók meghatározásánál ± 5 cm^{-1}, egyébként ± 10 cm^{-1} volt a pontosság.

2.2. Vákuumberendezés, cella, mintatartó és mozgató

A vákuumberendezés rotációs és olajdiffuziós szivattyuból, cseppfolyós levegő hőmérsékletére hütött, Klinosorb 4 (Reanal) molekulaszürővel töltött fallékból, nyomásmérőkből állt, melyhez gáztároló lombikok csatlakoztak.

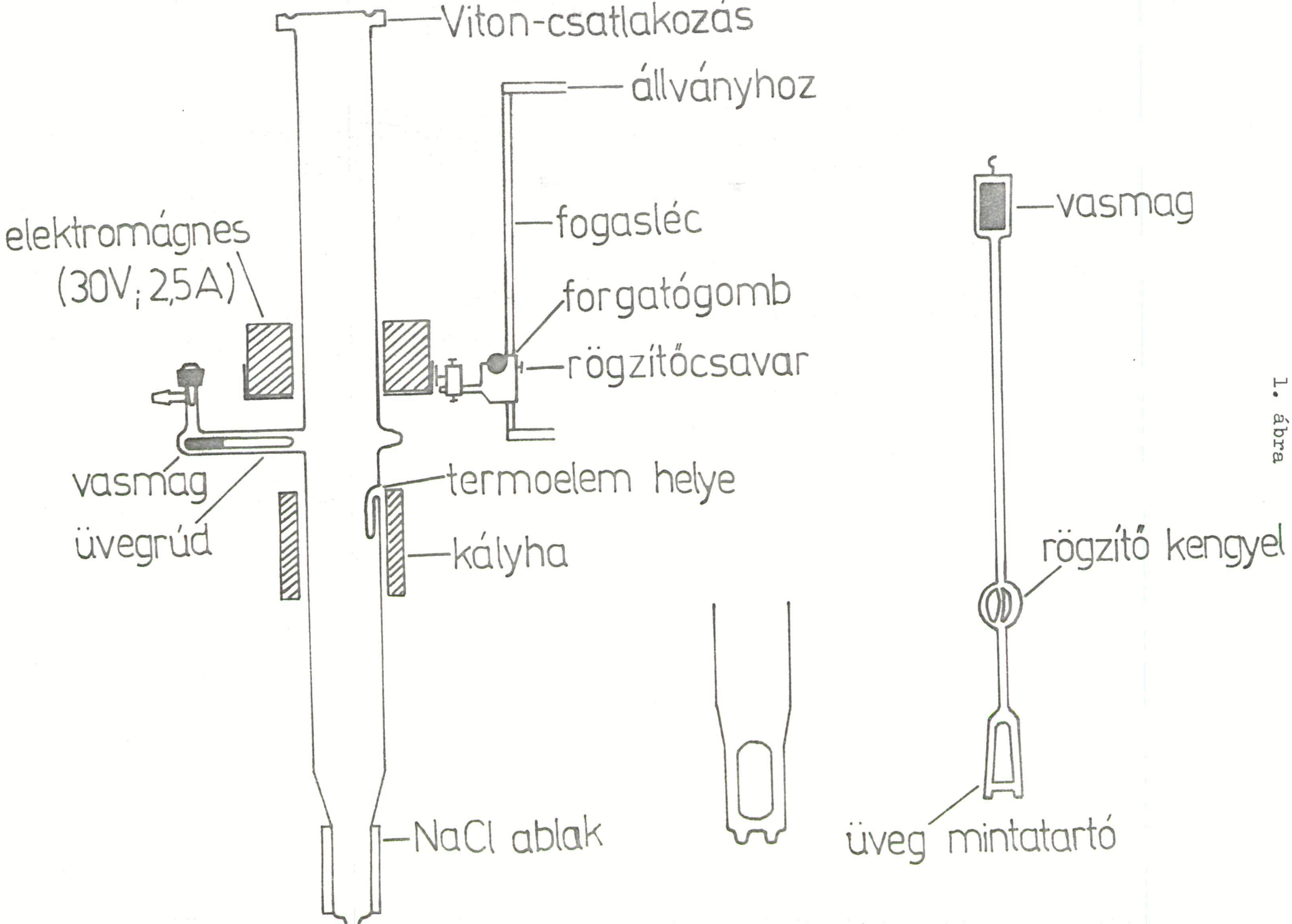
A vákuumberendezés segitségével 10^{-3} Pa vákuumot érhettünk el. A vákuumrendszerhez zsirmentes infravörös cella csatlakozott. A cella egyik végén ellapitott, ezen a részén párhuzamosra csiszolt és lezárt üvegcső. Az infravörös fény utjába eső részét NaCl-ablakkal, vákuumbiztos módon (Torr Seal-el) zártuk le. A NaCl-ablakok átengedték az infrasugarakat, a cella ezen része az infrakészülék mérősugarának utjában, arra merőlegesen volt elhelyezve. A másik végén zsirmentesen, Viton-gyürüvel csatlakozott a vákuumberendezéshez, egy kifagyasztó csapdán keresztül. A vákuumberendezésből esetlegesen származó

olajgőzöket cseppfolyós levegővel itt fagyasztottuk ki. Az infracella térfogata 717 cm^3 volt.

A katalizátortablettát a gyémánt csiszolókoronggal megmunkált, megfelelően kiképzett üveg mintatartóba helyeztük, majd pedig a cellába. A mintatartó felső részén egy üvegbe forrasztott vascső volt. Ez lehetővé tette, hogy az egyenárammal táplált elektromágnessel, annak a cellán kivül történő mozgatásával a mintát a mérőrészből a fütött részbe, és forditva, vigyük rövid időn belül. Az infravörös elnyelési spektrumokat az infravörös fény hőmérsékletén, kb. 320 K-en vettük fel a reagáló gázok jelenlétében illetve vákuumban. A mintatartó és a cella alsó része ugy volt kiképezve, hogy a tabletta felvételek alkalmával reprodukálhatóan azonos helyre kerüljön. Ugyancsak reprodukálhatóan elhelyezhető volt a minta a füthető részben is.

Az infravörös cella és mintatartó rajza az 1. ábrán látható.

A katalizátortabletták előkezelését, a magasabb hőmérsékletü adszorpciót, a cella felső, füthető részében végeztük. A mérések előtt a tiszta katalizátorfelület kialakitása céljából a mintát O_2-nel a szennyeződések oxidálására, majd H_2-nel a felületi


Viton-csatlakozás
állványhoz
elektromágnes
(30V; 2,5A)
fogasléc
forgatógomb
rögzítőcsavar
vasmag
üvegrúd
termoelem helye
kályha
NaCl ablak
vasmag
rögzítő kengyel
üveg mintatartó

1. ábra

nemesfém-oxidréteg redukálása céljából kezeltük, a következők szerint [26]:

a.) 673 K-en 30 percen át, 13,3 kPa O_2-nel oxidálás,

b.) 673 K-en 15 perc szivatás,

c.) 673 K-en 30 percen át, 13,3 kPa H_2-nel redukálás,

d.) 673 K-en 15 perc szivatás.

A frissen készitett katalizátort - az előkezelést megelőzően - 673 K-en, 90 percen át szivattuk. Az ettől eltérő kezelést a szövegben jelezzük.

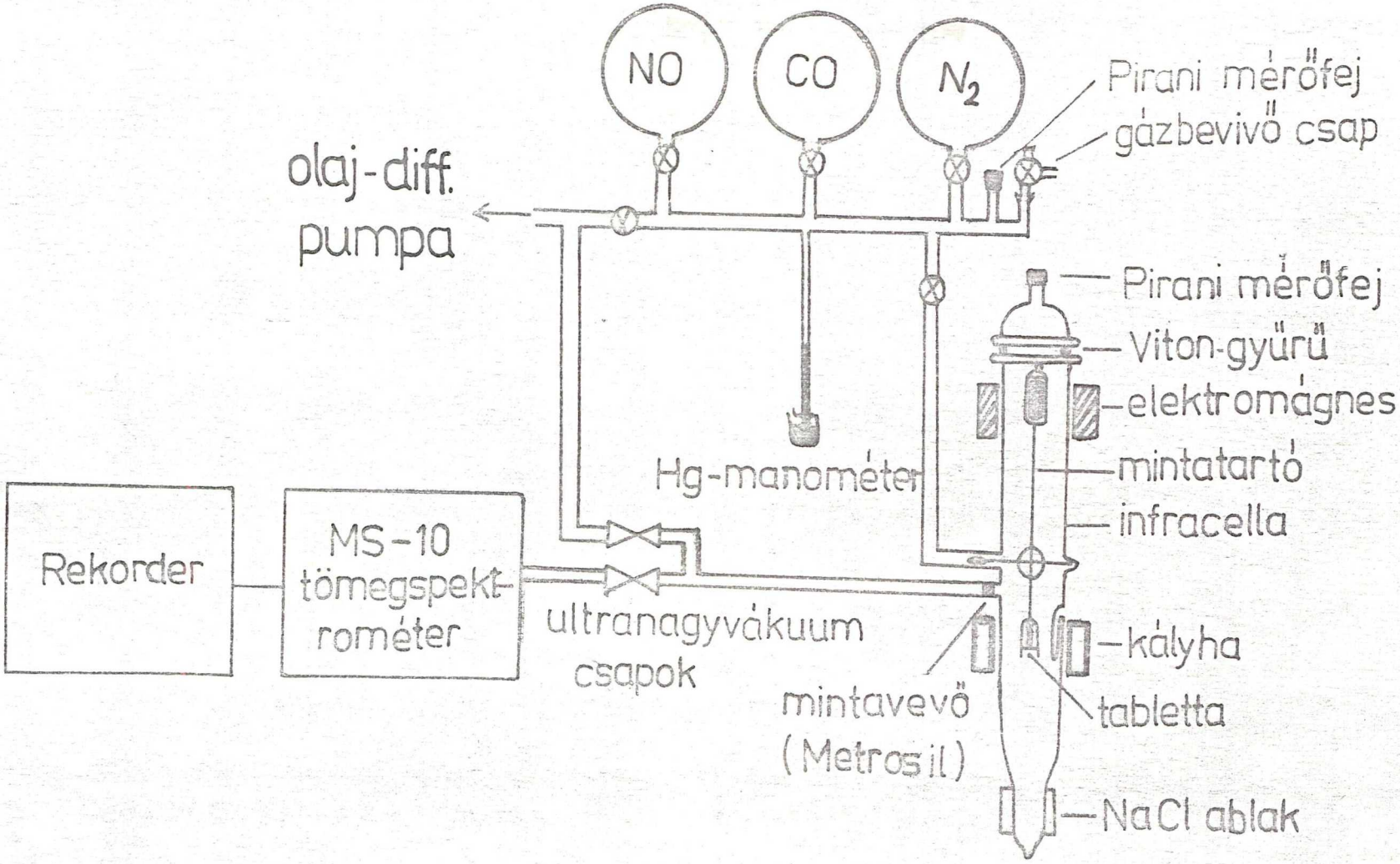
Az igy redukált felületre adszorbeáltattuk a reagáló gázokat. Az abszorpciós csucsokból az un. alapvonal-módszerrel (base line) koncentráció jellegü, esetünkben a felületi koncentrációval arányos lg T_o/T extinkció-értékeket számoltunk.

2.3. Az infracella és a tömegspektrométer összekapcsolása

Ezzel a kisérleti elrendezéssel lehetővé vált, hogy a katalizátor felületén bekövetkező változásokat és a gázfázis összetételének változásait egyidejüleg kövessük.

Az infravörös spektrofotometriás-tömegspektrometriás méréseket ugy végeztük, hogy az infracellát egy nagy áramlási ellenállással rendelkező porózusos anyagon (Metrosil) mint mintavevőn keresztül, egy ultranagyvákuum-szelep segitségével az MS 10 AEI tömegspektrométer ionforrásához kapcsoltuk. A mintavevő áteresztőképessége 2,0 $Pa.dm^3 s^{-1}$ volt (levegővel mérve). A tömegspektrometriás elemzéseket $1,12.10^{-17}$ J (70 eV) ionizációs feszültség alkalmazásával végeztük. A különböző, tömegspektrométerrel mért, ill. számitott főcsúcsokhoz tartozó jelek nagyságait az infracellában levő gáznyomásokra kalibráltuk. Igy a gáz főcsúcsának ismeretében meg tudtuk határozni az infracellában az adott gáz nyomását. A mennyiségi és minőségi elemzésre a következő m/e csúcsokat használtuk: 14, 16, 18, 22, 28, 30, 32, 44. Mivel a különböző molekulák és fragmentjeik esetenként azonos m/e értékeknél jelentkeztek, a mennyiségi értékeket adott számu egyenletből álló lineáris egyenletrendszer megoldása révén számitottuk. A szóbanforgó molekulák fragmentációit és a relativ érzékenységi faktorait a 4. táblázatban foglaltuk össze.

Az infracella és a tömegspektrométer összekapcsolását a 2. ábrán mutatjuk be.


NO
CO
N_2
Pirani mérőfej
gázbevivő csap
olaj-diff.
pumpa
Pirani mérőfej
Viton-gyűrű
elektromágnes
mintatartó
infracella
Hg-manométer
Rekorder
MS-10
tömegspekt-
rométer
ultranagyvákuum
csapok
kályha
tabletta
mintavevő
(Metrosil)
NaCl ablak

2. ábra

4. táblázat

A vizsgált vegyületek azonositási csúcsai és az N_2-re vonatkoztatott főcsúcsok relativ intenzitásai

$\frac{m}{e}$	N_2	NH_3	H_2O	CO_2	N_2O	NO	CO	Ar
14	6,52	1,55	1,3		11,0	6,8	1,3	
16		81,2	1,3	8,1	4,5	0,6	2,1	
17		110,0	25,2					
18			100,0					
22				1,0				
28	100,0			7,4	12,0		100	
30					28,0	100		
40								100,0
44				100,0	100,0			
Relativ érzé- kenységi faktorok	1	1,3	1,4	1,2	1,3	0,8	1,1	0,6

2.4. A magas hőmérsékletü infravörös cella

A bemutatott infravörös cellában a spektrumok felvételét megelőzően a katalizátor-tablettát a füthető részből a mérőrészbe /és viszont/ kellett mozgatni.
Ezt küszöböltük ki a magas hőmérsékletü cella kialakításával, melyben a gázok adszorpciója és az abszorpciós spektrumok felvétele azonos hőmérsékleten, az adszorpciós folyamatok megzavarása nélkül történhetett. A cella felépitését a 3. ábrán szemléltetjük.

3.ábra

A magas hőmérsékletü infravörös cella

A: a füthető mintatartó, melynek felső része Viton-csatlakozóval kapcsolódott a cellatesthez

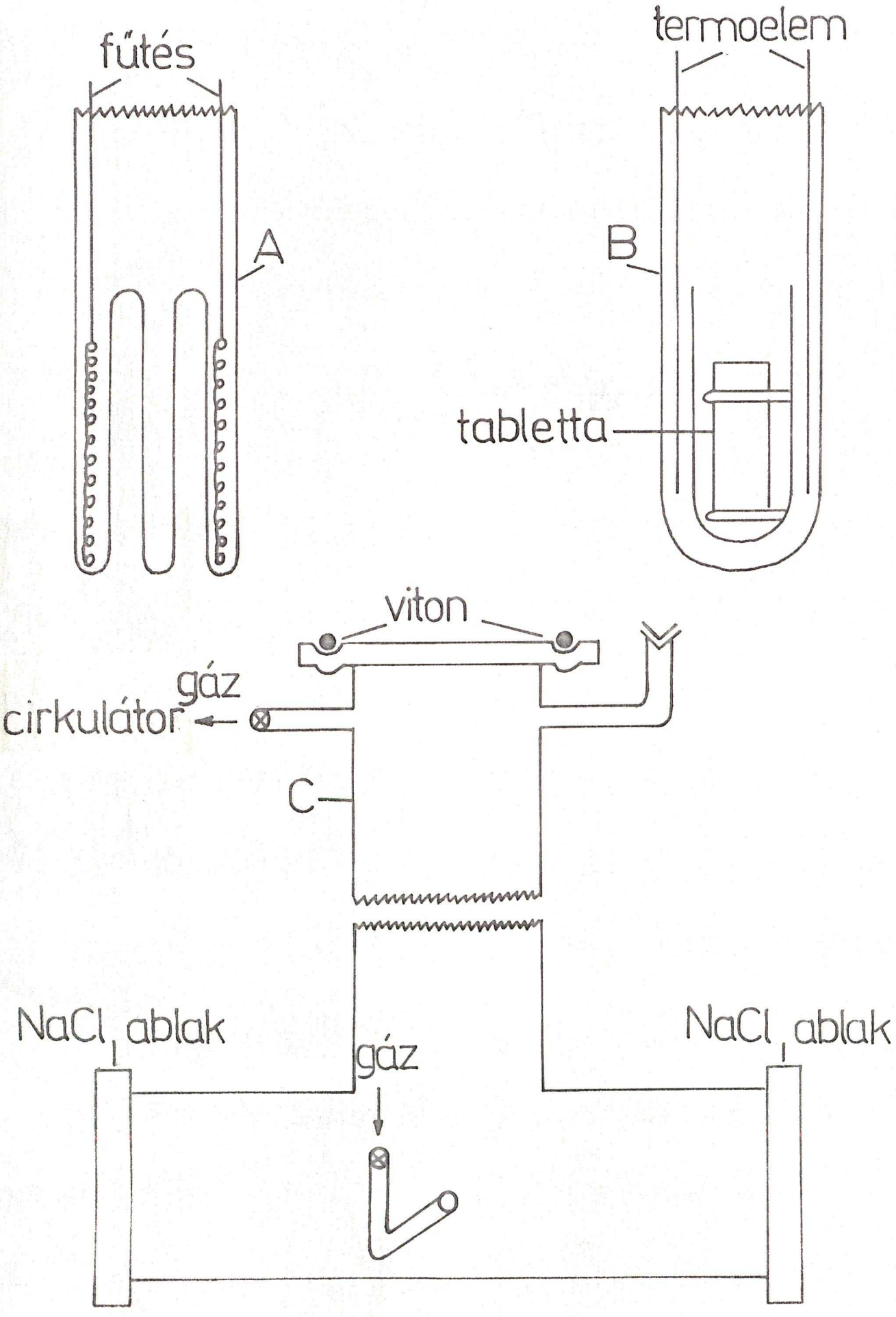
B: a füthető mintatartó középső elemének oldalnézete

C: a cellatest a NaCl-ablakokkal

A cella üvegből készült, a vákuumberendezéshez, a gázbevezető rendszerhez és a cirkulátorhoz zsirmentesen csatlakoztattuk.

József Attila Tudományegyetem Könyvtár SZEGED

3. ábra


fűtés
A
termoelem
B
tabletta
viton
gáz
cirkulátor
C
NaCl ablak
gáz
NaCl ablak

2.5. Zárt cirkulációs reaktor

A reaktor üvegből készült, melyben a gázok cirkulálását egy elektromágnessel mozgatott dugattyu és szelepek segitségével biztositottuk. A reaktor térfogata 162 cm^3 volt. A reaktorba az inframérésekhez használt tablettát, vagy tabletta-töredéket tettünk. Az infracella-tömegspektrométer-rendszer ismertetésében leirt módon a reaktort egy $6,9.10^{-2}$ $Pa.dm^3$ s^{-1} áteresztőképességü kapillárison át az MS-10 AEI tömegspektrométer ionforrásával kapcsoltuk össze.

III. A kisérleti eredmények ismertetése

1. Infravörösspektroszkópiai vizsgálatok

1.1. Az izocianátkomplexek képződése hordozott Pt-katalizátorokon

A redukált felületü hordozott Pt-katalizátorokon a NO és a CO gázelegyének (NO:CO=1:2, 13,33 ill. 6 kPa) adszorpciója 523 K-en a jellemző infravörös elnyelési sávok megjelenését eredményezte. Az észlelt sávok valószinü azonositását az 5. táblázatban közöljük.

5. táblázat

Katalizátor	Elnyelési sávok hullámszáma [cm^{-1}]				
Pt/TiO_2	2210	2150	2066	1630	1540
Pt/MgO	2240 2213	2140	2067		
Pt/Al_2O_3	2272 2240	2148	2080	1630	1470
Pt/SiO_2	2318	(2120)	2075		
Hozzárendelés	-NCO	$(CN)^-$	-CO	C=N	CO_3^{2-}

A reagáló gázelegy 2210-2318 cm^{-1} hullámszámtartományban intenziv elnyelési sávokat eredményezett. Ebben a hullámszám-tartományban abszorpciós sávokat sem az egyes reagáló gázok (NO, CO), sem a reakció termékei (N_2O, N_2, CO_2) adszorpciójakor nem kaptunk. A Pt-n végzett korábbi vizsgálatok alapján ezeket a sávokat feületi izocinátkomplexhez rendeljük.

A felületi izocianátkomplexhez rendelt sávok a hordozó minőségétől függően különböző hullámszámnál jelentkeztek: Pt/SiO_2-on 2318 cm^{-1}-nél, Pt/Al_2O_3-on 2272 és 2240 cm^{-1}-nél, Pt/MgO-on 2241 és 2213 cm^{-1}-nél, Pt/TiO_2-

-on pedig 2210 cm^{-1}-nél.

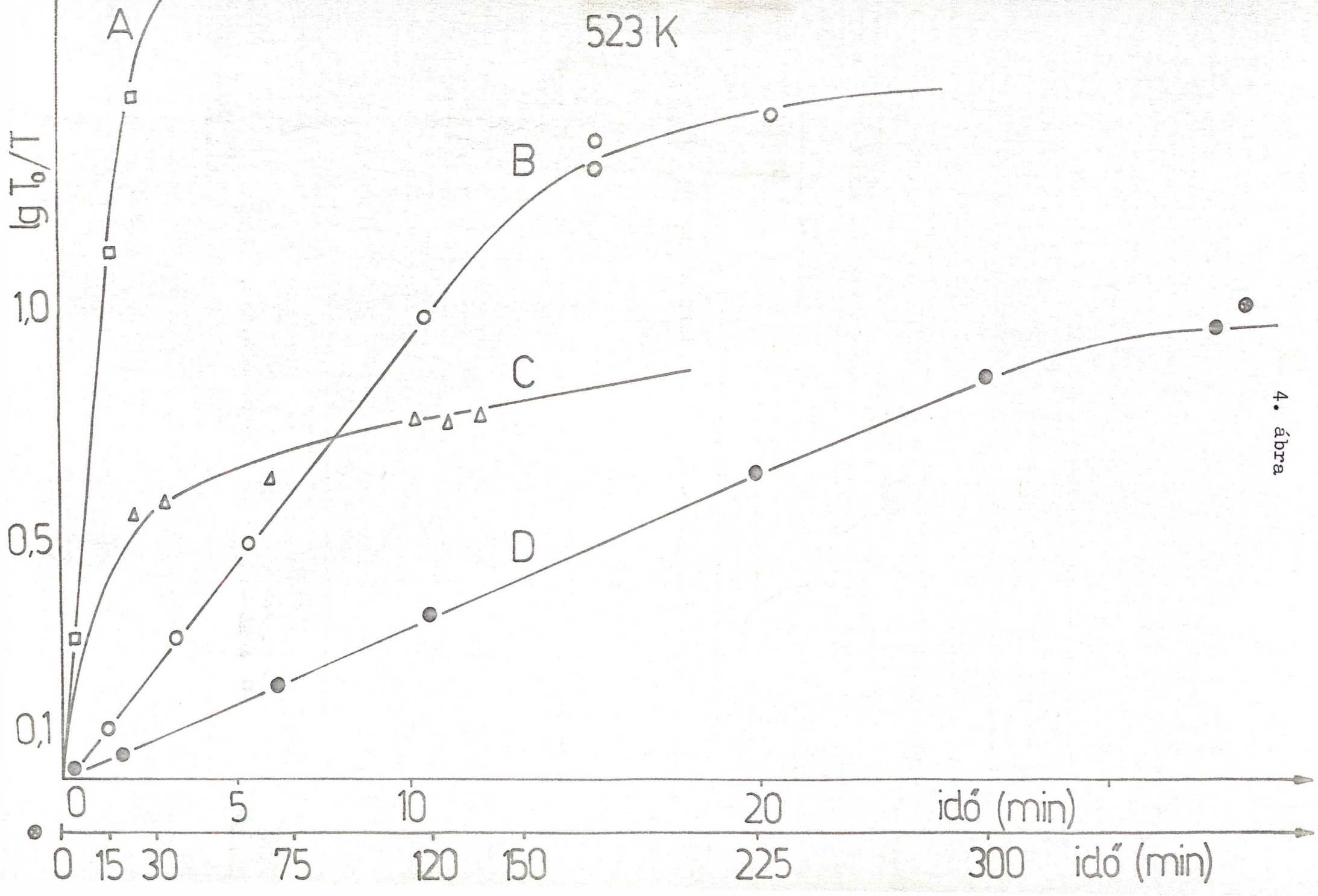
Az izocianátsávok intenzitásának változását az idő függvényében a 4. ábrán mutatjuk be. A felületi komplex képződésének sebességét a hordozó szintén befolyásolta: az izocianátra jellemző sáv gyorsan kifejlődött Pt/TiO_2--on, mig Pt/SiO_2-on a 2318 cm^{-1}-es sáv intenzitása rendkivül lassan növekedett.

A Pt/MgO esetében megfigyeltük, hogy az izocianátra jellemző sáv megjelenési helye a boritottság függvénye: a reakció kezdetén (kis boritottságnál) a sáv 2220--2227 cm^{-1}-nél jelentkezett, az idő előrehaladtával (nagy boritottságnál) 2241 cm^{-1}-re tolódott el, amint az 5. ábrán látható.

1.2. Az izocianátkomplex stabilitása hordozott Pt-katalizátorokon

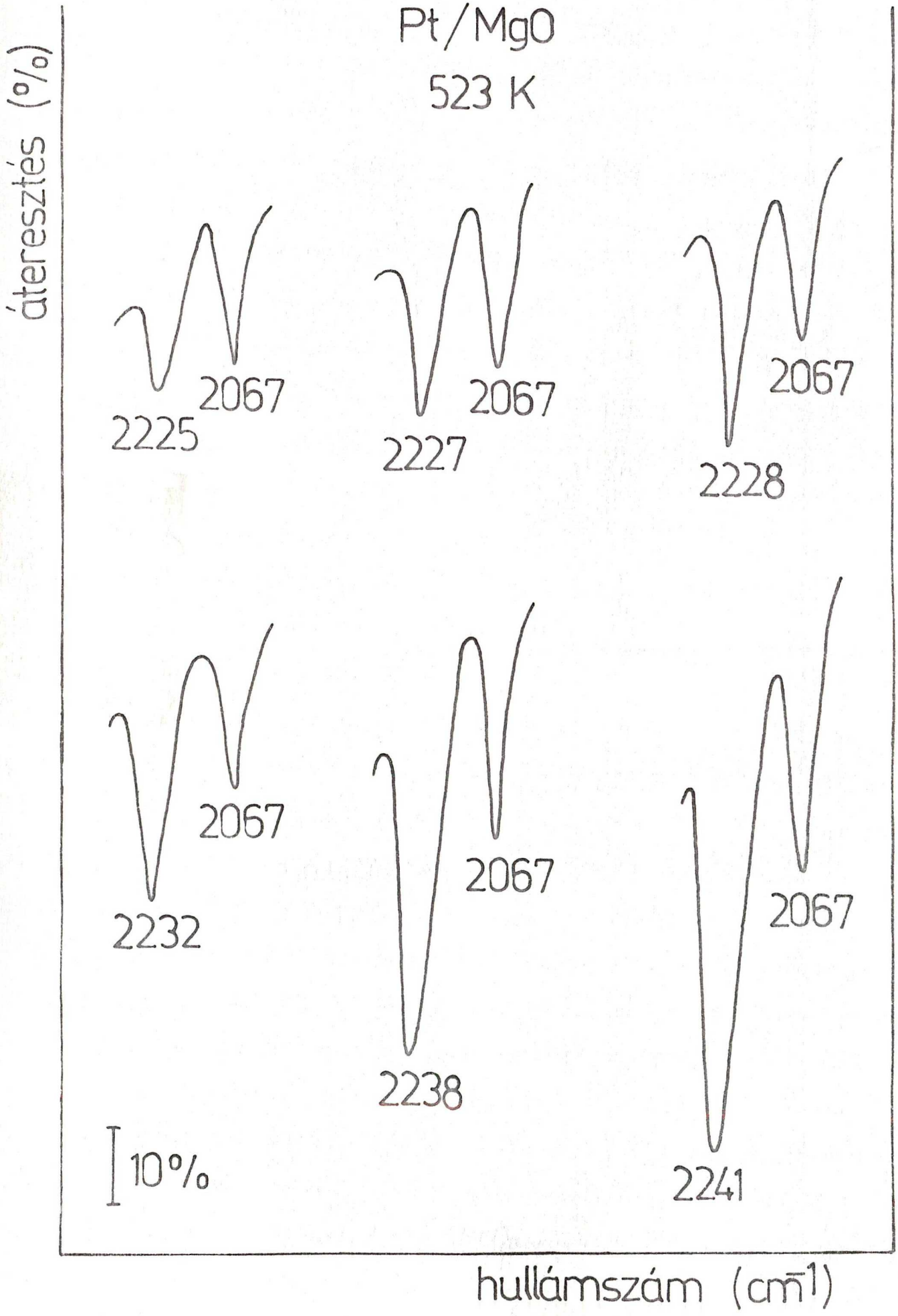
Az 523 K-en létrehivott, közel azonos intenzitásu izocionátsávok stabilitását állandó szivatás mellett 573, 623 és 673 K-en vizsgáltuk. Az izocianátsávok intenzitása az adott hőmérsékleteken végzett szivatás hatására csökkent. Az 573 és 673 K-en nyert eredményeinket a 6. ábrán mutatjuk be.

Az izocianátsáv intenzitásának csökkenése érzékenyen függött a hordozótól. Mig a Pt/TiO_2-on már 573

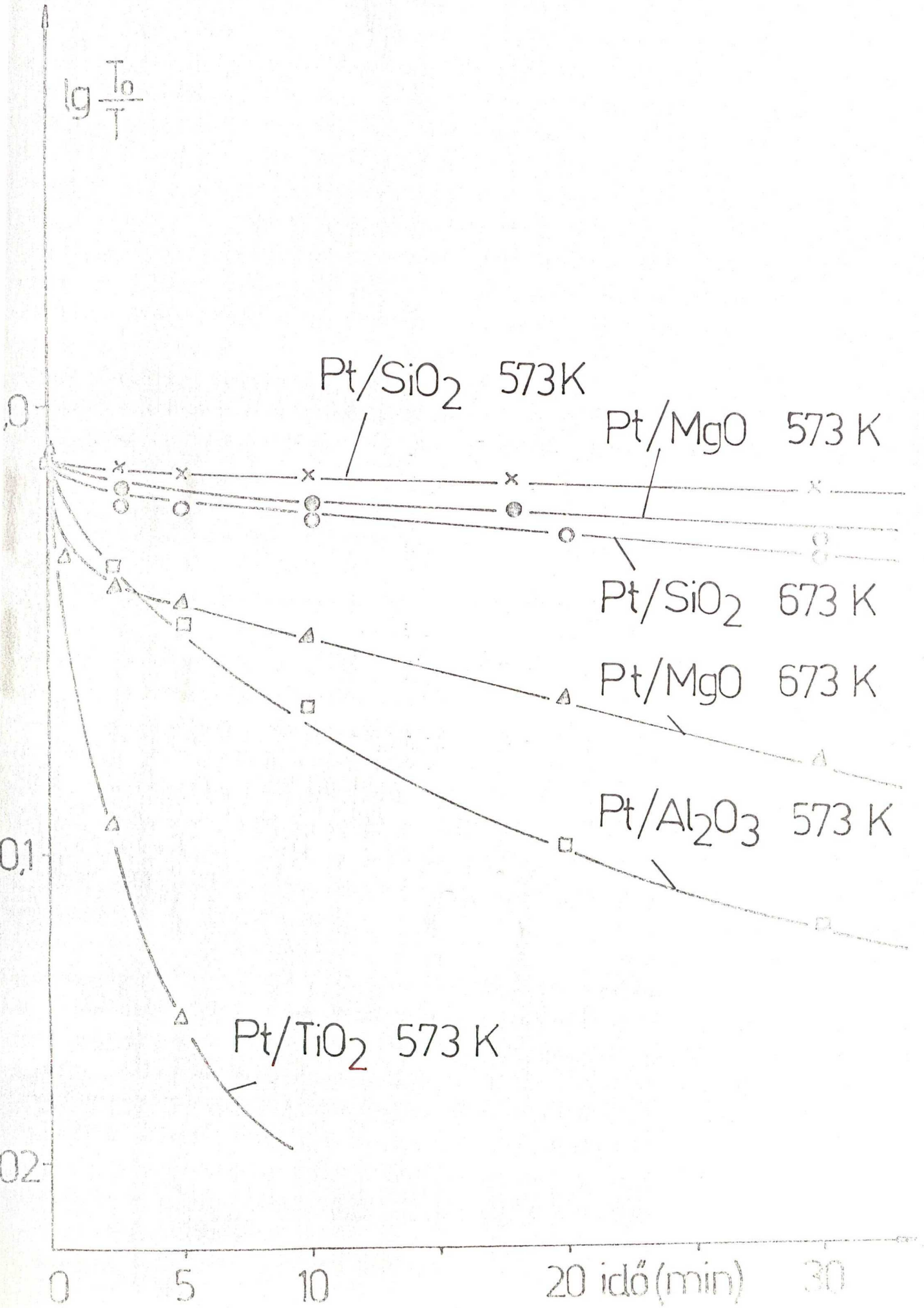

523 K
A
B
C
D
lg T₀/T
1,0
0,5
0,1
0
5
10
20
idő (min)
0
15
30
75
120
150
225
300
idő (min)

4. ábra

5. ábra


Pt/MgO
523 K
áteresztés (%)
2225
2067
2227
2067
2228
2067
2232
2067
2238
2067
2241
2067
10%
hullámszám (cm⁻¹)

6. ábra


lg I0/I
Pt/SiO2 573K
Pt/MgO 573 K
Pt/SiO2 673 K
Pt/MgO 673 K
Pt/Al2O3 573 K
Pt/TiO2 573 K
,0
0,1
02
0
5
10
20 idő (min)
30

K-en gyorsan lecsökkent, addig meglehetősen lassan csökkent a Pt/SiO_2-on, amelyen még 743 K-en szivatva sem tünt el.

Érdekes megfigyelésünk volt, hogy a 2148 cm^{-1}-es (Unland által nagylagosan -CN ill. $[NCO]^-$-anionnak tulajdonitott) sáv Pt/Al_2O_3-on. 573 K-en sem a képződés, sem a stabilitás vizsgálatánál nem jelentkezett. E sávot 623 ill. 673 K-n végzett szivatáskor észleltük.

A Pt/TiO_2 minta esetében ugy találtuk, hogy a szivatás hőmérsékletének növelésével a lemezke áteresztőképessége rohamosan csökkent; ez a jelenség valószinüleg a TiO_2 rácsoxigénjének a bomlási reakcióban való részvételével, ill. intersticiális Ti^{3+}-ionok képződésével [51] magyarázható.

A magasabb hőmérsékleten végzett szivatás hatására a Pt/MgO spektrumán jelentkező 2241 cm^{-1}-es sáv az izocianát felületi koncentrációjának csökkenésével párhuzamosan a kisebb hullámszámok felé tolódott el.

1.3. Izocianátkomplexek képződése és stabilitása a hordozott Pd, Rh, Ir és Ru-katalizátorokon

Az izocianátkomplexek képződését 523-673 K hőmérséklettartományban vizsgáltuk. A redukált katalizátorokra 6,66 kPa nyomású 5% NO, 10% CO, 85% N_2 tartalmú gázelegyet adtunk a reakció hőmérsékletén.

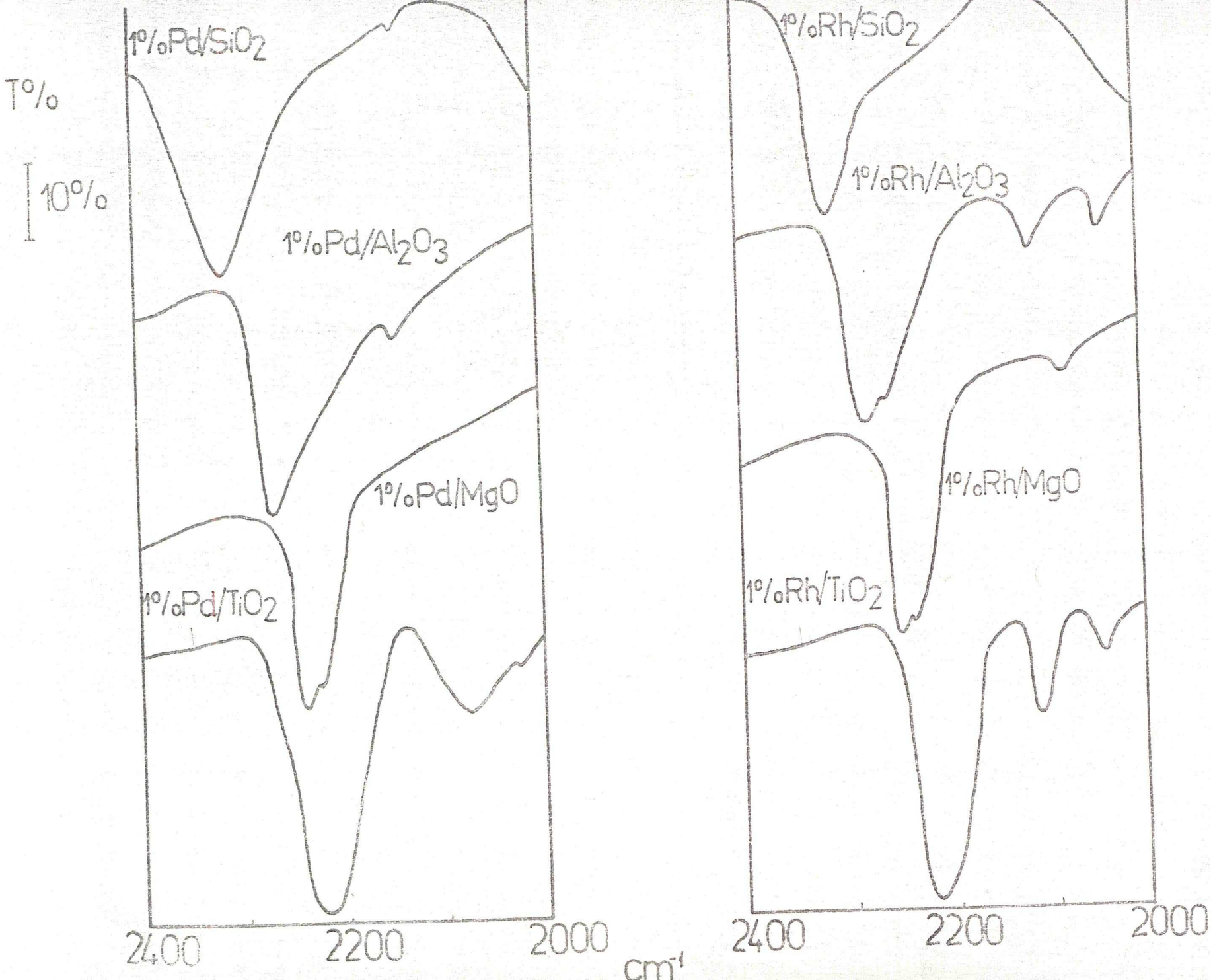
A kisérletekben rögzitett néhány jellemző spektrumot a 7. és 8. ábrán mutatunk be.

7. és 8. ábra

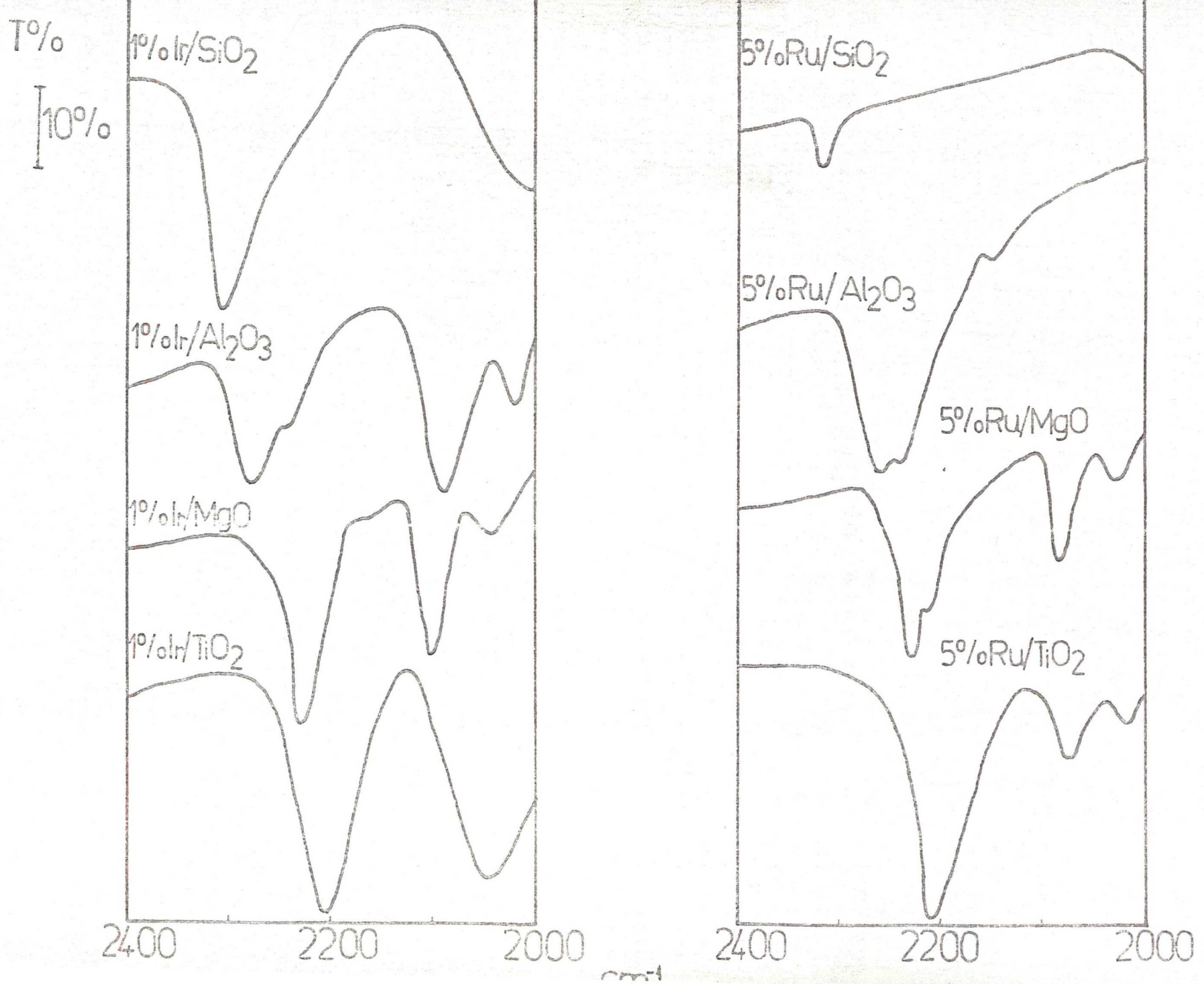
A redukált felületü katalizátorokon 6 kPa nyomású 5% NO, 10% CO, 85% N_2 tartalmú gázelegy 523 K-en történt adszorpcióját követően szobahőmérsékleten felvett infravörös spektrumok. A SiO_2 hordozójú katalizátorok esetében 573 K-en 16,0 kPa nyomású NO:CO = 1:2 arányú gázelegyet alkalmaztunk. A Ru/SiO_2 minta esetében a hőmérséklet 673 K volt.

A reagáló gázok (NO és CO), valamint a reakció termékei (CO_2, N_2O, N_2) a 2210-2317 cm^{-1} hullámszámtartományban nem eredményeztek új elnyelési sávokat. Figyelembe véve a jelzett gázokkal végzett kisérletek eredményeit, valamint a fém-izocianátok ismert frekvenciáit, a 2210-2317 cm^{-1} hullámszámtartományban megjelent új sávokat a felületi izocianátkomplexekhez rendeljük. A hozzárendelést megerősiti az a megfigyelés is, hogy az izocianát képződése után vizgőzt vezetve a cellába, az izocianátra jellemző sáv intenzitása jelentősen csökken, miközben tömegspektrométerrel a gázfázisban ammónia volt kimutatható.

A 6. táblázatban összegyüjtöttük a különböző hordozóra felvitt nemesfém-katalizátorokon észlelt izocianátsávok megjelenési


T%
10%
1%Pd/SiO2
1%Pd/Al2O3
1%Pd/MgO
1%Pd/TiO2
1%Rh/SiO2
1%Rh/Al2O3
1%Rh/MgO
1%Rh/TiO2
2400
2200
2000
cm-1

7. ábra


T%
10%
1%Ir/SiO2
1%Ir/Al2O3
1%Ir/MgO
1%Ir/TiO2
5%Ru/SiO2
5%Ru/Al2O3
5%Ru/MgO
5%Ru/TiO2
2400
2200
2000
2400
2200
2000
cm-1

8. ábra

helyét. A táblázatból látható, hogy a NO-CO reakció során képződött izocianátra jellemző sáv hullámszámát elsősorban a hordozó határozza meg, és csak kevésbé függ a nemesfémtől. Az izocianátsávok 2310-2318 cm^{-1} között jelentkeztek az M/SiO_2, 2227--2241 cm^{-1} között az M/MgO, 2264-2272 cm^{-1} tartományban az M/Al_2O_3 és 2210-2215 cm^{-1} hullámszámtartományban az M/TiO_2 katalizátorokon (M = nemesfém). A táblázatban feltüntettük a hordozóként alkalmazott tiszta oxidokon izociánsav adszorpciója során észlelt [52] NCO-sávokat is, melyeknek a megjelenési helye jól megegyezik a megfelelő oxidra felvitt nemesfém-katalizátoron a NO-CO reakcióban képződött izocianátkomplexhez rendelt sáv helyével.

Az izocianátkomplexek képződését szintén jelentősen befolyásolta a hordozó. A 9. ábrán képződésére jellemző értékeket tüntettünk fel.

9. ábra

Az izocianátsávok intenzitásai a 6 kPa nyomású 5% NO, 10% CO, 85% N_2 tartalmú gázelegyben a kölcsönhatás 5. percében 523 K-en különböző katalizátorokon. A SiO_2 hordozójú minták esetében a reakcióhőmérséklet 573 K, a NO:CO = 1:2 arányú gázelegy nyomása 16 kPa volt.

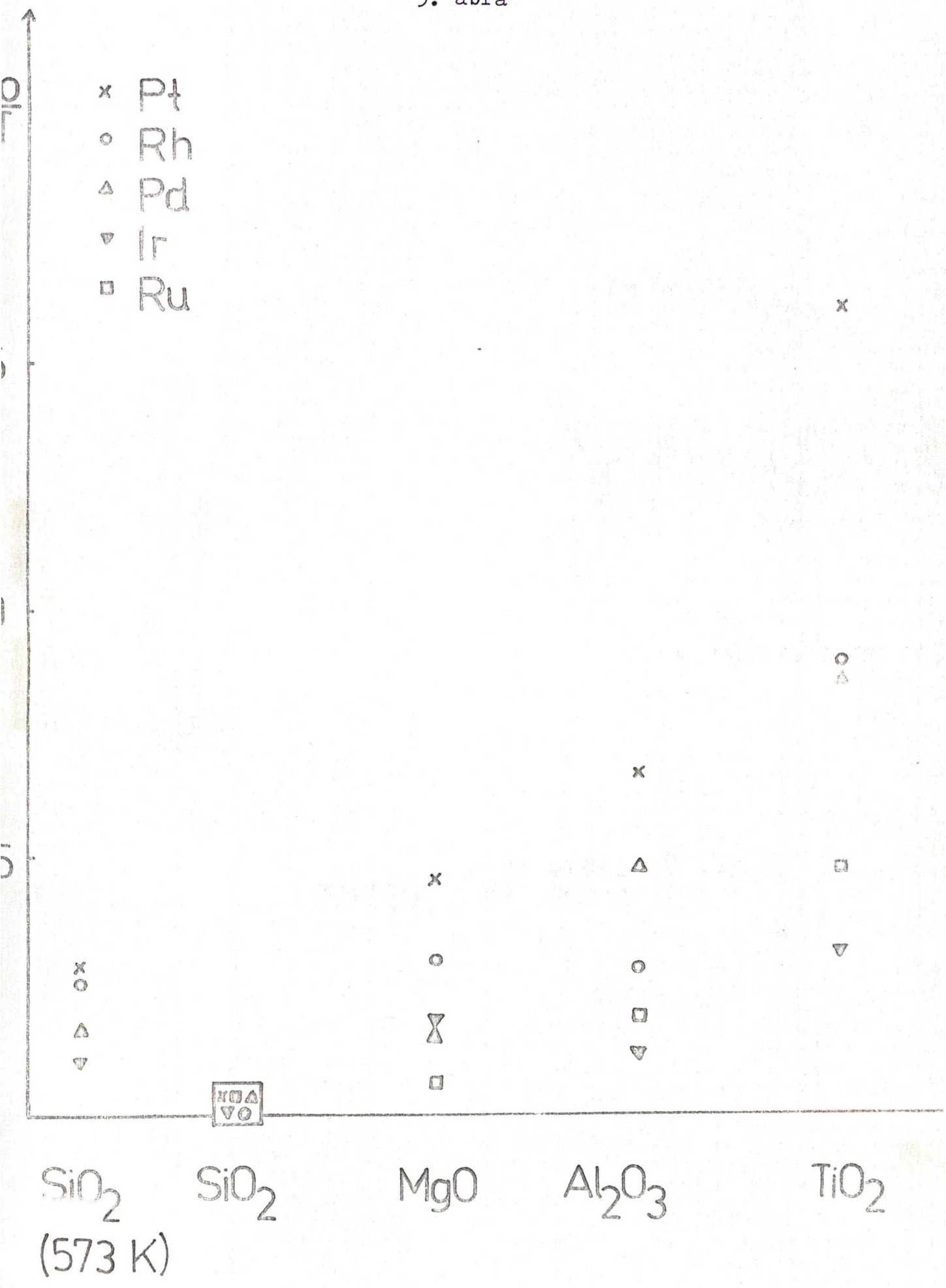
Bár az izocianát képződésének mértéke függött a nemesfémtől is, (pl. Ru-on kicsi a sáv intenzitása), és a hordozónak az izocianátsávok intenzitására gyakorolt hatása szintén változott a nemesfémtől függően; ezek a hatások kisebbek a hordozó anyagi

6. táblázat

A NO-CO reakció során képződött izocianátok infravörös elnyelési hullámszámai különböző katalizátorokon

Katalizátor / Hordozó	Pt (1%)	Pd (1%)	Rh (1%)	Ru (5%)	Ir (1%)	HNCO adszorpció
TiO_2 Degussa P25 150 m^2/g	2210	2215	2210	2210	2210	2212
MgO DAB 6 170 m^2/g	2227-2241 (2213)	2235 (2217)	2235 (2210)	2230 (2215)	2230	2223
Al_2O_3 Degussa P110 C1 100 m^2/g	2272 (2240)	2264 (2250)	2272 (2250)	2265 (2245)	2270 (2240)	2272
SiO_2 Cab-O-Sil 240 m^2/g	2318	2317	2315	2315	2310	2313

9. ábra



minőségének alapvető hatásához képest.

Általánosságban megállapithatjuk, hogy az izocianát gyorsan képződik az M/TiO_2 , viszont rendkivül lassan az M/SiO_2 katalizátorokon. Az M/SiO_2 katalizátorokon az izocianát képződésére vonatkozó kisérleteinket a későbbiekben részletesebben bemutatjuk.

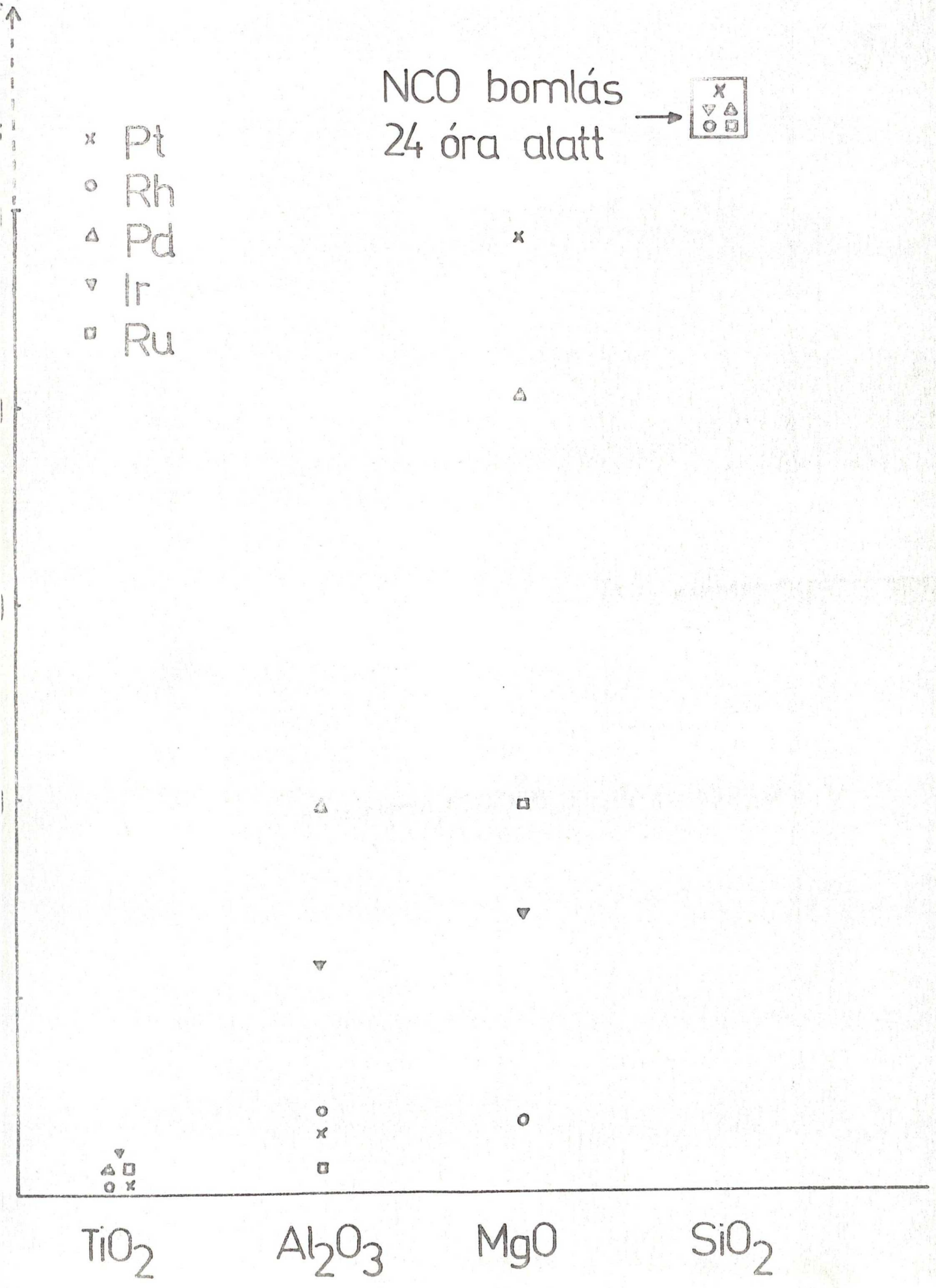
Az izocianátkomplexek stabilitásának vizsgálata céljából valamennyi katalizátoron azonos (E=0,76) intenzitású izocianátsávot hoztunk létre 523 K-en 6 kPa nyomású 5% NO, 10%CO, 85% N_2 tartalmú gázelegyben. (A SiO_2 hordozójú katalizátorokon képződött izocianátok stabilitásáról a későbbiekben még részletesebben beszámolunk). Az ily módon létrehozott izocianát stabilitását 573, 623 és 673 K-en tanulmányoztuk.

A szivatás hőmérsékletének növelésével az izocianátok bomlása gyorsabbá válik. A bomlás termékeiként tömegspektrométeres analizissel N_2-t, CO_2-ot és CO-ot azonositottunk. Korábbi munkánkkal [40] összhangban, CO_2-fejlődést csak a bomlás kezdetén tapasztaltunk. A CO_2-fejlődés megszünését követően a gázfázisban az N/CO arány megközelitőleg 1 volt. A 10. ábrán a különböző hordozójú Pt, Rh, Pd, Ir és Ru katalizátorokon képződött izocianátok stabilitását jellemző értékeket tüntettük fel.

10. ábra

Az izocianátsáv intenzitásának felére csökkenéséhez szükséges idő változása különböző nemesfém/hordozó katalizátorokon, 573 K-en, szivatás alatt.

lo. ábra



Az ábrából megállapitható, hogy az izocianát stabilitása a TiO_2 hordozójú katalizátorokon a legkisebb, mig a legnagyobb stabilitással a SiO_2 hordozójú katalizátorokon képződött izocianátkomplexek rendelkeznek. Látható, hogy noha az izocianát stabilitását befolyásolja a nemesfém, a stabilitás meghatározásában ismét a hordozó minősége a döntő tényező.

1.4. Az izocianát gázfázisú vándorlásának vizsgálata

Az előbbiekben bemutattuk a különböző hordozók (SiO_2, Al_2O_3, MgO, TiO_2) hatását a NO-CO reakcióban létrejöbő felületi izocianátkomplex keletkezésére és stabilitására Pt, Rh, Pd, Ir és Ru-katalizátorokon. Az izocianátkomplex nagy sebességgel képződött és bomlott az M/TiO_2-on, ugyanakkor más katalizátorokon, különösen az M/SiO_2 mintákon lényegesen lassabban. A hordozók alapvetően befolyásolták az izocianátkomplexhez rendelhető infravörös abszorpciós sáv helyzetét:

M/TiO_2-on 2210-2215 cm^{-1}-nél, M/MgO-on 2228-2241 cm^{-1}-nél, M/Al_2O_3-on 2264-2272 cm^{-1}-nél, M/SiO_2-on 2310-2318 cm^{-1}-nél jelent meg (M = a nemesfém).

Az infravörös cella és a tömegspektrométer összekapcsolásával végzett kvantitativ méréseink szerint [39,4o] bizonyos esetekben a felületi izocianátkomplexek száma felülmúlja a felületi Pt-atomok számát. Ezek az eredmények alátámasztják azt az elképzelést, hogy az izocianátkomplexeknek legalább egy része a hordozó-oxidon helyezkedik el [36].

Kisérleti eredményeink értelmezésekor (IV.1. fejezet) feltételeztük, hogy a nemesfémen képződött izocianát a hordozó akceptor helyeire vándorol és ott lokalizálódik.

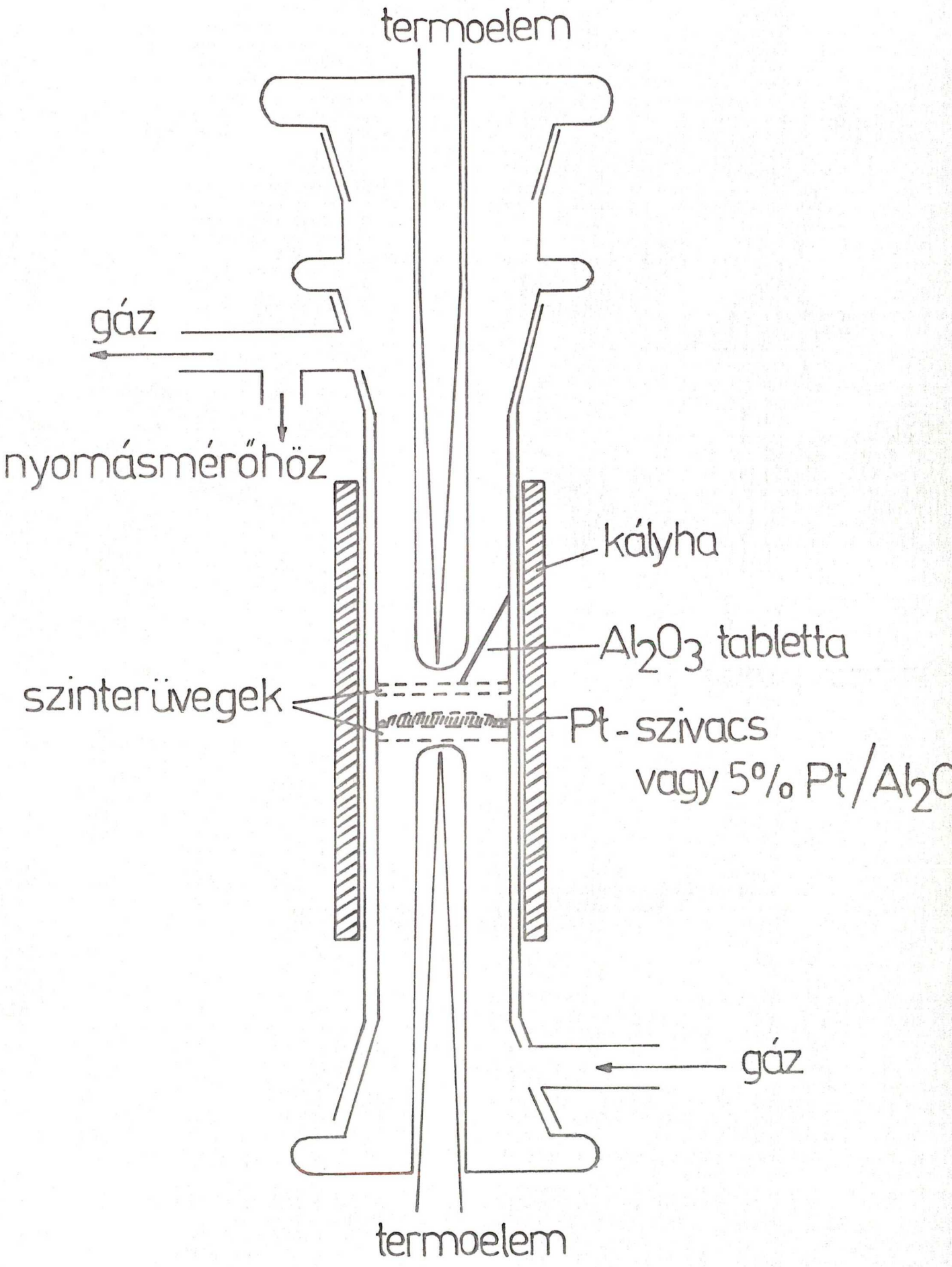
A közelmultban Teichner és munkatársai [53]"hidrogén-spillover" által aktivált Al_2O_3-on és MgO-on vizsgál-

ták az etilén hidrogénezését. Vizsgálataikhoz olyan reaktort épitettek,mely lehetővé tette a katalizátor/Ni,Pt/ és az oxid vákuumban is végrehajtható elkülönitését. Kisérleteikben hidrogént adszorbeáltattak 573 K-en a katalizátor - oxid rendszerre,majd a katalizátort elkülönitették. Az oxidot hidrogén-atmoszférában a reakció hőmérsékletére /298-573 K/ temperálták és etilént elegyitettek a hidrogénhez. Kimutatták, hogy ilyen előzmények után az etilén hidrogéneződése a vizsgált oxidokon már 298 K-en is számottevő mértékü. Analóg kisérletekben deutériumot használva infravörös abszorpciós spektroszkópiai módszerrel bizonyitották,hogy a katalizátor által aktivált hidrogén az Al_2O_3-ra vándorolt és azon megkötődött.

Teichner és munkatársai eredményei ismeretében felvetődött, hogy megvizsgáljuk, vajon az izocianát esetében kimutatható-e a gázfázison keresztül történő vándorlás,s ha igen, ez milyen mértékben járul hozzá az izocianátnak a hordozón való elhelyezkedéséhez. Ezen próbálkozásainkhoz olyan katalitikus reaktorokat épitettünk, melyek elrendezése lehetővé tette a katalizátor és az oxid elkülönithetőségét.

A 11. ábrán mutatjuk be a kisérleti berendezést,melyben a katalizátor és az oxid-tabletta között nincs közvetlen érintkezés.A reaktor lényegében egy kivülről fütheto üvegcső, melybe az alsó illetve felső részén a katalizátor ill. oxid elhelyezésére szolgáló,szinterüveggel "le-

11. ábra


termoelem
gáz
nyomásmérőhöz
kályha
Al_2O_3 tabletta
szinterüvegek
Pt-szivacs
vagy 5% Pt/Al_2O
gáz
termoelem

zárt" kisebb átmérőjü üvegcsöveket csatlakoztattunk. Ezeket ugy alakitottuk ki, hogy biztosithassuk a megfelelő hőmérséklet-mérést és szabályozását, valamint a gázok megfelelő cirkuláltathatóságát.

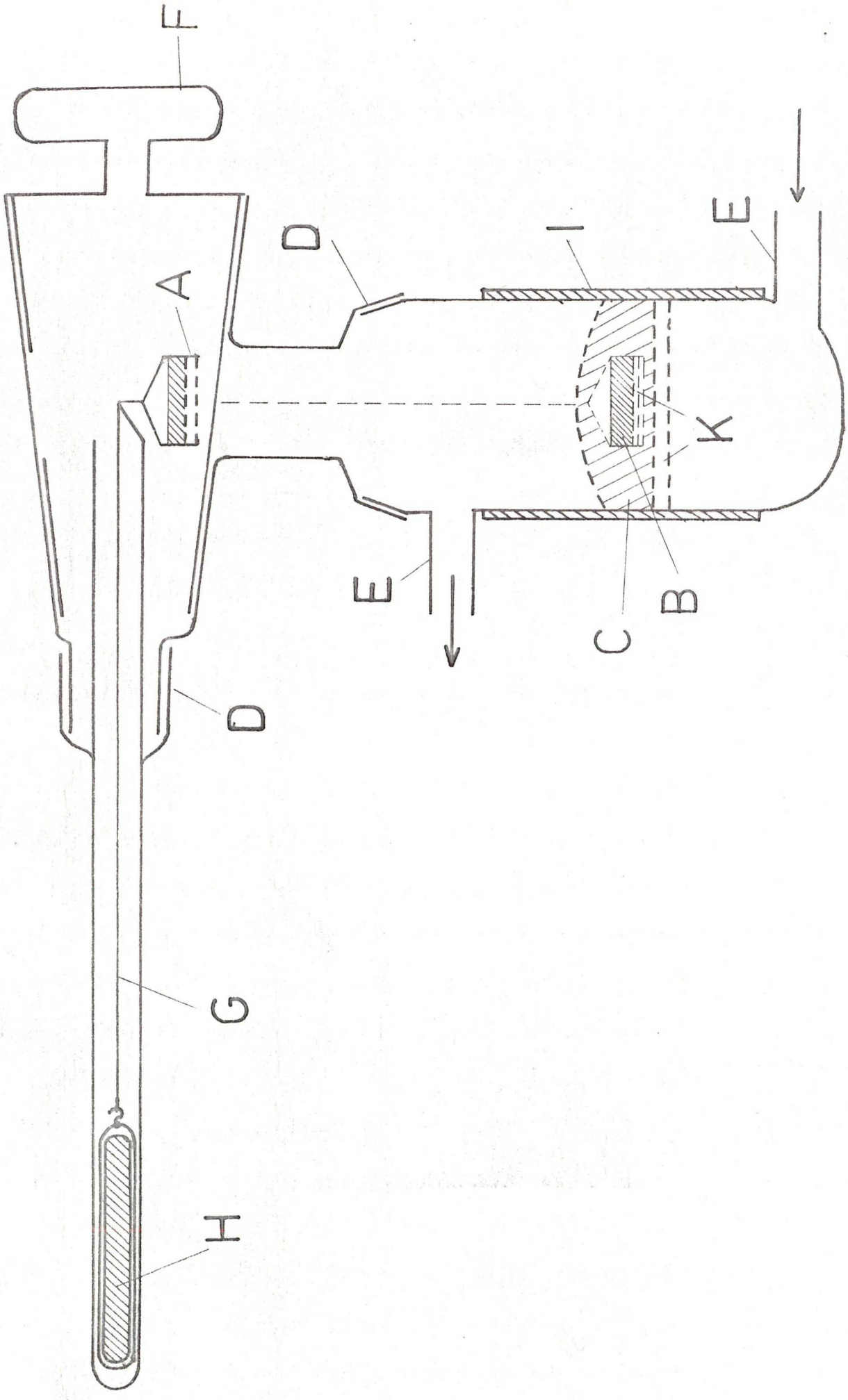
A 12. ábrán látható katalitikus reaktorban az adszorpciót követően termikus deszorpciós méréseket végeztünk. A katalizátort egy szinterüvegből készült edénykébe (az ábrán A jelzésü) helyeztük, melyet üvegszállal (G) egy üvegcsőbe forrasztott vasmaghoz (H) csatlakoztattunk. A vasmagot kivülről mágnessel mozgatva az F jelü csiszolatos üvegcsap megfelelő állásakor az edénykét a reaktor szinterüvegére engedhettük (B), illetve onnan a csaptesbe emelve elkülönithettük a reaktor szinterüvegére (K) helyezett oxidtól (C). A reaktort az E-vel jelölt részein cirkulátorhoz és egy mintavevő kapillárison át tömegspektrométerhez csatlakoztattuk. A készüléket a D jelzésü csiszolatos csatlakozók felhasználásával zártuk. A reaktort kivülről (I) fütöttük.

Kisérleteinkben katalizátorként Engelhard Industries gyártmányú Pt-szivacsot (99,99% Pt) és 5% Pt/Al_2O_3-ot használtunk. Ez utóbbit Degussa P110 Cl Al_2O_3-nak H_2PtCl_6-tal való impregnálásával készitettünk, homogenizálás után 373 K-en 16 órán át száritottuk. A Pt diszperzitását (9,1%) O_2-H_2-es titrálással határoztuk meg [41].

A mérések előtt a katalizátorokat és az Al_2O_3-ot a következőképpen kezeltük:

a) 673 K-en 90 percig szivattuk,

12. ábra



b) 673 K-en 13,3 kPa oxigénben tartottuk 30 percen át,

c) 673 K-en 30 percig szivattuk,

d) 673 K-en 13,3 kPa nyomású hidrogénben 30 percig redukáltuk,

e) 673 K-en 30 percig szivattuk.

Vizsgálatainkat infravörös abszorpciós spektroszkópiai (Specord 75 IR spektrofotométerrel) illetve termikus deszorpciós módszerrel végeztük.

A.) Infravörös vizsgálatok

A 11.ábrán látható cirkulációs reaktor alsó szinterüvegére 5 g Pt-szivacsot vagy 0,5 g 5% Pt/Al_2O_3-ot, a felsőre 60mg-os Al_2O_3 -tablettákat helyeztünk. A kisérleti eljárás során a szokásos oxigénes és hidrogénes előkezelés után 573 K-en 10.66 kPa nyomású NO:CO=1:2 arányú gázelegyet engedtünk a reaktorba, s mintegy 70 percen át cirkuláltattuk. A NO-CO reakció lejátszódását jelen kisérletekben a rendszerhez kapcsolt higanymanométerrel ellenőriztük.

A reakció lejátszódását követően a reaktort szobahőmérsékletre hütöttük, leszivattuk, nagytisztaságú nitrogénnel atmoszféra nyomásúra töltöttük, megbontottuk és kivettük az Al_2O_3-tablettát, amelyet nitrogén-atmoszférában az infravörös cellába helyeztünk. Az infravörös spektrumokat az infravörös fény hőmérsékletén a - cellát előzetesen leszivatva - - vettük fel.

A kisérletek eredményeit a 13.ábrán összefoglalva mutatjuk be, ahol A: az Al_2O_3-tabletta (alap)spektruma,

B: a Pt-szivacs felett elhelyezett Al_2O_3 infravörös spektruma a reakciót követően,

C: Ugyanezen tabletta spektruma 473 K-en történt 10 perces szivatás után,

D: 473 K-en 60 perces szivatás után,

E: 573 K-en 5 perces szivatás után,

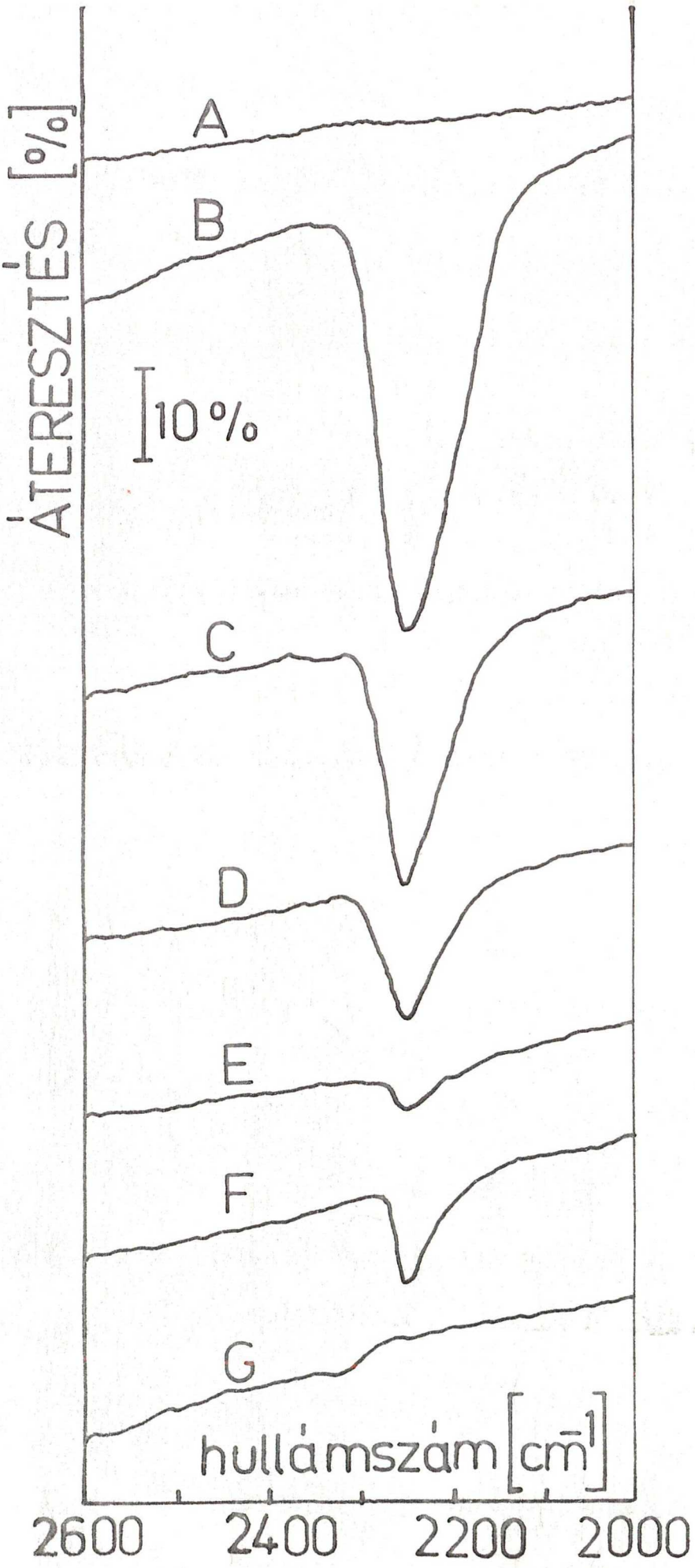
F: az 5% Pt/Al_2O_3 felett elhelyezett Al_2O_3-tabletta spektruma a reakciót követően,

G: az Al_2O_3-tabletta infravörös spektruma abban az esetben, amikor a NO-CO gázelegy beengedésekor csak az Al_2O_3-tabletta volt a reaktorban.

Az ábrán látható spektrumok azt mutatják, hogy a katalizátor térbeli elválasztása ellenére a katalitikus reakció lejátszódásával párhuzamosan izocianáthoz rendelhető sáv jelentkezett az Al_2O_3-tablettán. E sáv stabilitása összhangban van a korábbi, az izocianát termikus stabilitására vonatkozó tapasztalatokkal. Az ábra "G"-vel jelzett spektrumán izocianátra jellemző sáv nem látható. Ez esetben a katalitikus reakció sem játszódott le.

Megemlitjük, hogy az Al_2O_3 tablettán az izocianátsáv az egyes kisérleteinkben eltérő intenzitással jelentkezett. A katalitikus reakciót oxigénes és hidrogénes előkezelés nél-

13. ábra



kül megismételve azt találtuk, hogy az kisebb mértékben játszódott le. Ezzel egyidejüleg az Al-NCO sávja is kisebbnek bizonyult.

B.) Termikus deszorpciós kisérletek

Méréseinket a 12. ábrán bemutatott reaktorban végeztük. A kisérletek során a reaktor szinterüvegére kb. 4-5 mm vastagságban Al_2O_3-port tettünk. Erre ráengedtük az 5% Pt/Al_2O_3 katalizátort tartalmazó szinterüvegből készült edénykét, amelyet Al_2O_3-porral beboritottunk. 200 mg 5% Pt/Al_2O_3 tablettatöredéket, valamint 700 mg Al_2O_3-port használtunk minden esetben. Az anyagok behelyezését követően szobahőmérsékleten leszivattuk a rendszert, majd 703 K hőmérsékletre fütöttük a reaktort. E hőmérsékleten 3 órán át szivattuk. Ezt követően 703 K-en 13,33 kPa nyomású oxigénben tartottuk 30 percen át, 60 percig szivattuk, 13,33 kPa nyomású hidrogénben tartottuk 120 percen át, 60 percig szivattuk,végül 573 K-re hütöttük a reaktort folyamatos szivatás közben.

A fentiekben leirt előkezelés után három kisérletsorozatot végeztünk, melyek során az Al_2O_3-ról deszorbeálódó gázokat tömegspektrométerrel analizáltuk.

1. Termikus deszorpció a NO előzetes adszorpcióját követően

Az 573 K hőmérsékletü reaktorba 20 kPa nyomású nitrogén-monoxidot engedtünk, melyet 8 órán át cirkuláltattunk. Ezt követően szobahőmérsékletre hütve leszivattuk a reaktort, az 5% Pt/Al_2O_3-ot tartalmazó edénykét a katalizátor elkülö-

nithetőségét biztositó üvegcsapba emeltük, amelyet ezután zártunk.

A szinterüvegen lévő Al_2O_3-port 5 órán át szivattuk, majd a szivatást megszüntetve 703 K-re fütöttük. A gáztér összetételét a termikus deszorpció során tömegspektrométerrel analizáltuk, amely a következőnek adódott:

38,68 µmól NO, 3,27 µmól N_2 és 1,27 µmól N_2O

A kisérletet megismételve az Al_2O_3 mennyiségét 700 mg-ról 850 mg-ra növeltük. Ez esetben

51,02 µmól NO, 3,07 µmól N_2 és 1,56 µmól N_2O

deszorbeálódott.

Az ellenőrző kisérletben, melynek során a katalizátor helyett is Al_2O_3-port helyeztünk a reaktorba

7,09 µmól NO, 0,85 µmól N_2, és 0,43 µmól N_2O

deszorbeálódott a NO előzetes adszorpciója eredményeként.

E három adatsort szemrevételezve, megállapithatjuk, hogy az 5% Pt/Al_2O_3 katalizátor adszorpció alatti jelenléte számottevő adszorpciós többletet eredményezett az Al_2O_3-on. A kisérleteketovábbi tanulsága, hogy a deszorpció során mért NO, mennyisége az Al_2O_3-por mennyiségétől is függött.

2. Termikus deszorpció CO-adszorpciót követően

A kisérletek során 13,33 kPa nyomású szén-monoxidot adszorbeáltattunk az előbbiekben leirt módon az 5% Pt/Al_2O_3+ $+Al_2O_3$ rendszerre.

A deszorpció során a gáztérben CO és CO_2 jelentkezett. Érdekesnek tünik az a megfigyelés, mely szerint az egyes

kisérletben már használt Al_2O_3-por ismételt alkalmazása esetén kevesebb CO, ill. CO_2 deszorbeálódik.

Az eredményeket az alábbi 7. táblázatban foglaltuk össze:

Kisérlet	Al_2O_3-por	Deszorbeálódott CO (µmol)	Deszorbeálódott CO_2 (µmol)
Deszorpció Al_2O_3-ról (az adszorpció alatt jelen volt az 5% Pt/Al_2O_3	használatlan	4,14	0,72
	az előző mérésben használt	3,29	0,38
Deszorpció Al_2O_3-ról /ellenőrző kisérletek/	használatlan	4,33	0,58
	az előző mérésben használt	3,48	0,48
Deszorpció 5% $Pt/Al_2O_3+Al_2O_3$-ról	használt	4,79	0,95

A táblázat adataiból kitünik, hogy a katalizátor adszorpció(reakció) alatti jelenléte lényegében nem befolyásolta az Al_2O_3-ról deszorbeálódott CO mennyiségét.

3. A NO és a CO együttes adszorpcióját követő termikus deszorpció

A nitrogén-monoxid és szén-monoxid együttes adszorpciójakor 20 kPa nyomású gázelegyüket alkalmaztuk, melyben

mennyiségük NO:CO=1:2 arányú volt. A kisérlet többi paramétere és az eljárás azonos volt az előbbiekkel.

A termikus deszorpció termékeit és azok mennyiségi viszonyait az alábbi, 8. táblázatban tüntettük fel.

8. táblázat

20 kPa nyomású NO:CO=1:2 gázelegy adszorpcióját követő termikus deszorpció Al_2O_3-ról

Kisérlet	A kisérletben használt Al_2O_3-por	deszorbeátumok		
		CO (µmol)	CO_2 (µmol)	NO (µmol)
Deszorpció Al_2O_3-ról (az adszorpció alatt jelen volt az 5% Pt/Al_2O_3)	használatlan	7,86	7,3	0,055
	az előző kisérletben használt	4,73	4,91	0,051
Deszorpció Al_2O_3-ról (ellenőrző kisérlet)	használatlan	6,72	7,15	0,02
	az előző kisérletben használt	4,4	2,2	0,058

A táblázat adataiból kitünik, hogy a nitrogén-monoxid és a szém-monoxid együttes adszorpcióját követően a deszorpciós termékek között nem szerepelt sem N_2, sem N_2O. Ugyancsak feltünő, hogy a nitrogén-monoxid egyedi adszorpcióját köve-

tően egy nagyságrenddel több CO_2, és mintegy másfélszer több CO deszorbeálódott. Jelen esetben ugyancsak megfigyelhető, hogy az egy kisérletben már használt Al_2O_3 ismételt alkalmazásakor a deszorbeátumok mennyisége kisebb, mint a friss Al_2O_3 esetében.

Az infravörös spektroszkópiai és a termikus deszorpciós módszerrel nyert adatainkat összevetve megállapitható, hogy a katalizátornak a hidrogénes redukció valamint az adszorpció (reakció) alatti jelenléte megnövelheti az oxidon az adszorpció mértékét. Ez a tapasztalat összhangban van Teichner és munkatársai már emlitett eredményeivel; miszerint a hidrogén - spillover nyomán az oxid aktiv adszorpciós centrumainak száma megnövekedett.

Az infravörös módszerrel végzett kisérletekben az Al_2O_3 tabletta spektrumán izocianáthoz rendelhető sávot tapasztaltunk. Ezt megelőzően a reakció alatt az oxid a katalizátorral csak a gázfázison keresztül érintkezhetett. Katalizátor távollétében a NO-CO reakció nem játszódott le, az oxidon izocianát nem képződött.

A kutatócsoport eddigi eredményei szerint az izocianát gázfázisban mint létképes gyök nem mutatható ki még ultranagyvákuumban sem [54]. Igy nem valószinü, hogy a katalizátor-

ról a gázfázison át gyökként vándorolna az oxidra. Az NCO--csoportot dimer formában sem tudtuk kimutatni. Felmerülhet, hogy az aktivált hidrogén jelenléte esetén magán az oxidon is képződhetett izocianát. Ennek azonban ellene szól az a tapasztalatunk, hogy a nitrogén-monoxid disszociációját Al_2O_3-on még 703 K-en is tulságosan kismértékünek találtuk. A NO disszociációjának hiányában az izocianátképződésre is alkalmas aktiv helyek megléte erősen vitatható.

Kisérleteink alapján elfogadhatóbbnak tünik az a feltételezés, hogy a katalizátorról az izocianát a viszonylag stabil HNCO formában a gázfázison át is vándorolhat. Ez a folyamat hozzájárulhat az izocianátnak a hordozó oxidon történő megkötődéséhez. Ezen elképzelésünk összhangban van Zsdan és munkatársai [55] ujabb eredményeivel, melyek azt mutatták, hogy a Pt-katalizátorról végzett termikus deszorpció során 673 K-nél magasabb hőmérsékleten is jelentkezik hidrogénhez rendelt deszorpciós csúcs.

Vizsgálatainkat tájékozódó jellegünek tekintjük, a kérdés tisztázása érdekében további erőfeszitések szükségesek.

2. A nitrogén-monoxid katalitikus redukciójának vizsgálata

Az izocianátkomplexeknek a NO-CO reakcióban betöltött szerepét illetően különböző vélemények ismeretesek. Mig eredetileg a NO-CO reakció köztitermékének tekintették [28], az ujabb adatok azt sugallták, hogy a katalizátorok aktivitása csökkenésének egyik lehetséges okozója [35 , 56].

Az emlitett kérdések tisztázása érdekében először néhány hordozott nemesfémkatalizátoron tanulmányoztuk a NO-CO reakciót. E vizsgálatok eredményeitől függően jelöltük ki azokat a katalizátorokat, amelyek tulajdonságai lehetővé tették a fenti kérdésekre adandó válaszok megfogalmazásához szükséges eredmények elérését.

Kisérleteinket a zárt cirkulációs reaktorban végeztük. A katalizátorminták előállitását és előkezelését ugyanúgy végeztük, mint az infravörös vizsgálatokban.

Kisérleteinkben 2 kPa nyomásu, NO:CO = 1:2 arányú, higitógázt nem tartalmazó gázelegyet alkalmaztunk. A reakció gázfázisú termékeit folyamatos mintavétel mellett tömegspektrométerrel analizáltuk.

2.1. Hordozott Rh-katalizátorok

A NO katalitikus redukciójának sebessége az alkalmazott hordozó minőségétől (TiO_2, MgO, Al_2O_3, SiO_2) függött. A reakció termékeiként CO_2-ot, N_2O-ot és N_2-t azonositottunk, a termékek felsorolása szerint csökkenő mennyiségben. A gáz-

fázis összetételének változását a 14. ábrán szemléletetjük.

14. ábra

A NO-CO reakció termékei mennyiségének változása az idő függvényében.

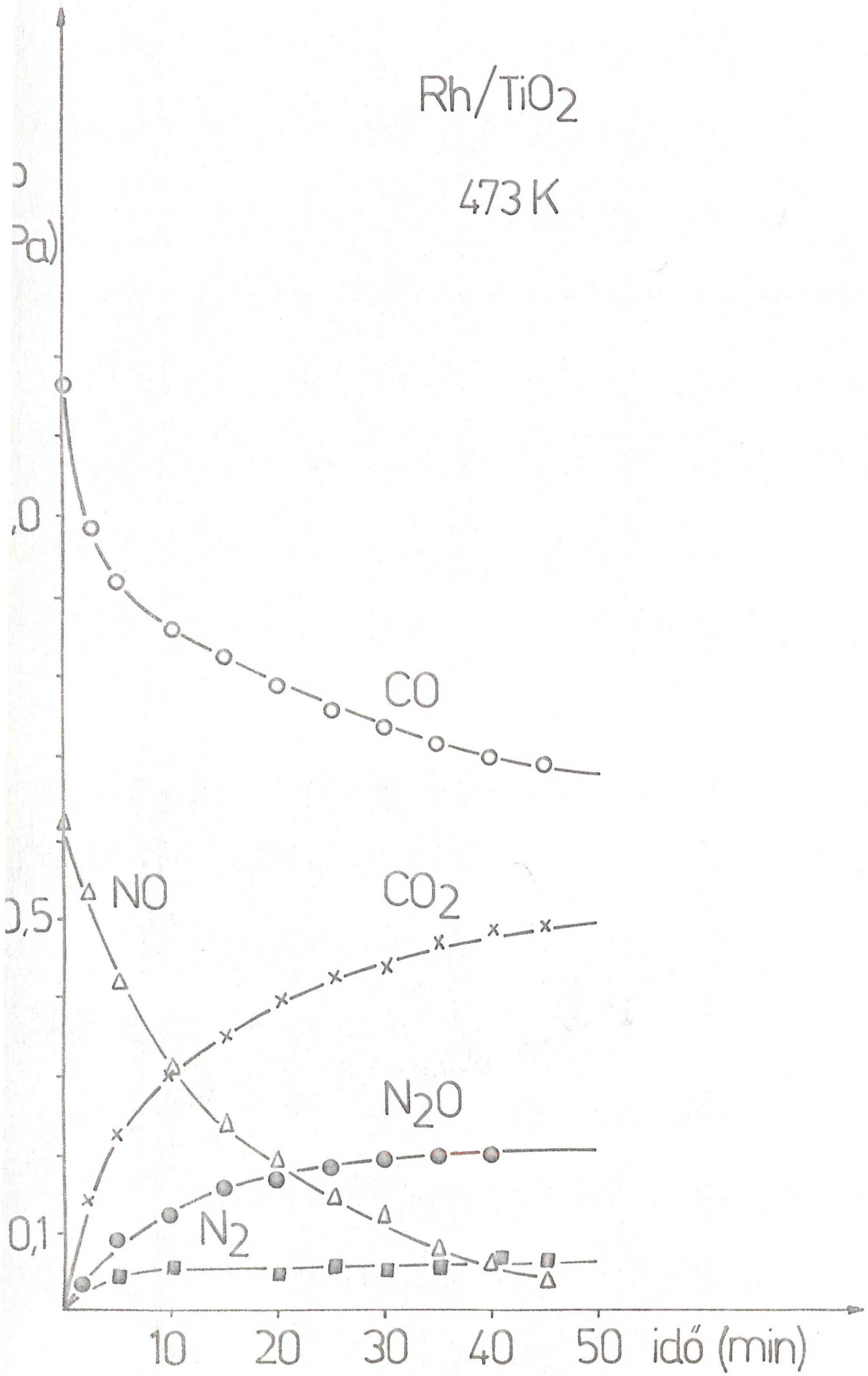
Megvizsgáltuk, hogy miként alakul a katalizátor aktivitása, amikor az egyes mérések között nem végeztünk előkezelést, hanem a reakció hőmérsékletén 15-15 percig szivattuk a mintát. A katalitikus reakciót mindegyik mérés során 40 percen át követtük. Eredményeinket a 15. ábrán mutatjuk be.

15. ábra

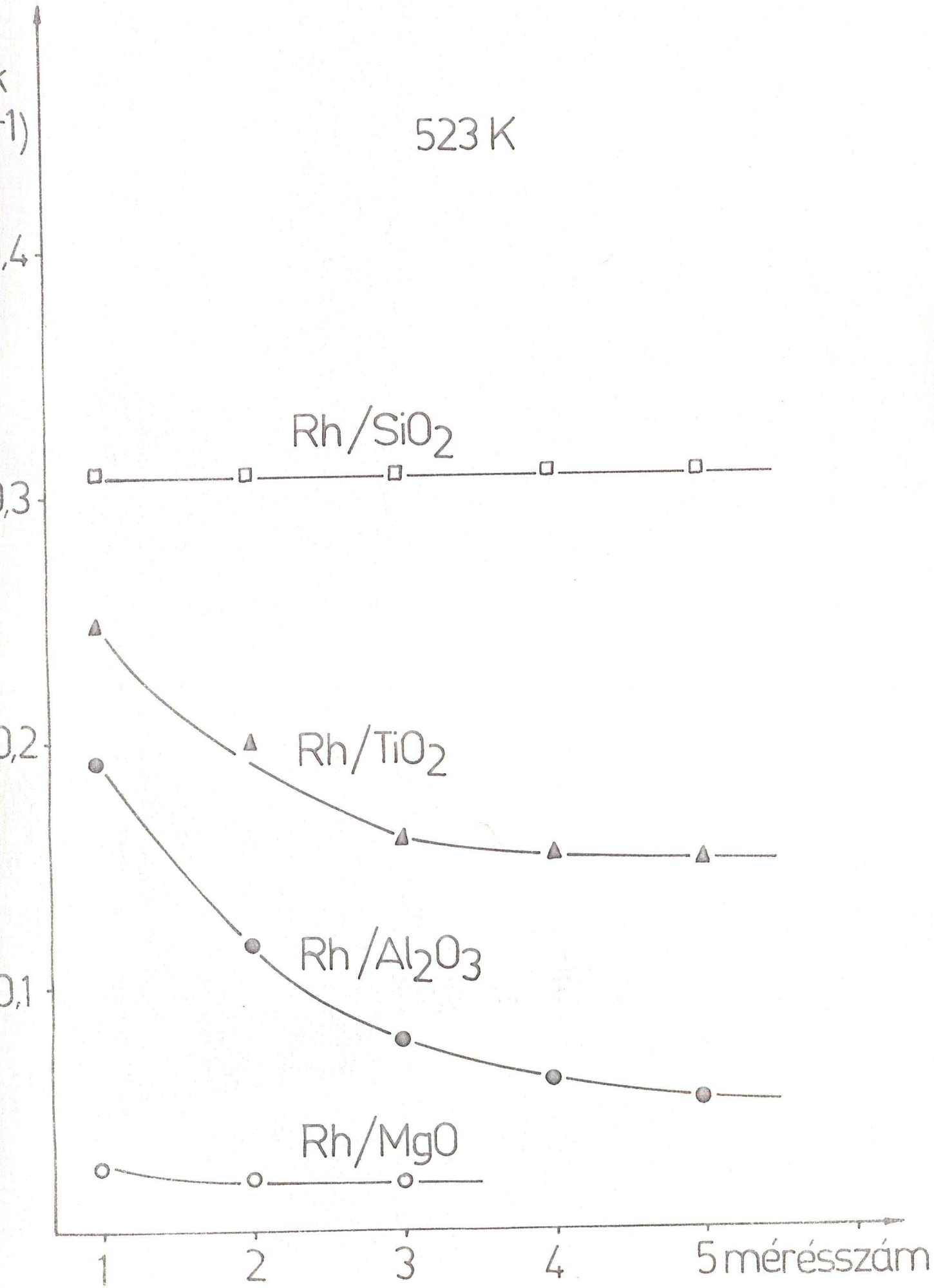
A különböző hordozójú katalizátorok aktivitásának változása a NO-CO reakció többszöri lejátszódása során.

A NO-CO reakciót irodalmi adatok [23] alapján NO-ra vonatkozóan kinetikailag elsőrendünek feltételeztük, így a katalizátorok aktivitását a NO fogyása alapján számolt elsőrend szerinti, esetünkben látszólagos sebességi együttható alapján hasonlitottuk össze. A 15. ábra adataiból kitünik, hogy a hordozó jelentősen befolyásolta a katalizátorok aktivitását. A legaktivabbnak a Rh/SiO_2, legkevésbé aktivnak a Rh/MgO katalizátor bizonyult. A különböző hordozójú katalizátorok aktivitásának megbizhatóbb összehasonlitása érdekében a kisérleti részben felsorolt diszperzitás-adatok alapján az ábrán szereplő k-értéket a hozzáférhető Rh-atomok szám-

14. ábra



15. ábra



hoz viszonyitottuk. A számoláshoz felhasznált adatokat és a specifikus k-értékeket a 9. táblázatban foglaljuk össze.

9. táblázat

Katalizátor		Rh/SiO_2	Rh/TiO_2	Rh/Al_2O_3	Rh/MgO
D L%I		20,0	22,4	34,0	15,5
Hozzáférhető Rh-atomok száma		$7{,}05 \cdot 10^{17}$	$7{,}86 \cdot 10^{17}$	$11{,}94 \cdot 10^{17}$	$5{,}42 \cdot 10^{17}$
k	kezdeti aktivitás	0,31	0,24	0,19	0,025
	állandósult aktivitás	0,31	0,15	0,05	0,018
$k_{sp} = \frac{k[min^{-1}]}{Rh\text{-atom}}$	kezdeti aktivitás	$43{,}9 \cdot 10^{-20}$	$30{,}9 \cdot 10^{-20}$	$16{,}1 \cdot 10^{-20}$	$4{,}6 \cdot 10^{-20}$
	állandósult aktivitás	$43{,}9 \cdot 10^{-20}$	$19{,}3 \cdot 10^{-20}$	$4{,}2 \cdot 10^{-20}$	$3{,}3 \cdot 10^{-20}$

Jósvai Attila Tudományegyetem Könyvtára * SZEGED

A hordozótól függően eltérést találtunk a katalizátorok aktivitásának a reakció többszöri megismétlésekor bekövetkező változásában. A Rh/SiO_2 és a Rh/MgO katalizátorok aktivitása gyakorlatilag nem változott, míg a Rh/Al_2O_3 és a Rh/TiO_2 katalizátoroké jelentősen csökkent, 4-5 kisérlet után állandósuló értéket ért el.

A reakció teljes mértékü lejátszódásakor végzett analizis alapján összevetettük a reakciótermékek mennyiségét: a N_2O/N_2 arány Rh/SiO_2 esetében 1,5 értékünek bizonyult, az arány a mérések számának növelésével nem változott. A Rh/MgO katalizátoron ez a hányados 2,3, ami ugyancsak állandónak bizonyult. A Rh/Al_2O_3 , miután az aktivitás csökkenéssel párhuzamosan az N_2O/N_2 hányados 1,5-ről 1,9-re növekedett. Nagyobb mértékben változott ez az arány a Rh/TiO_2 esetében 473 K-en, amikor az első reakció után észlelt 5 körüli értékről 2,3-re csökkent.

16. ábra

A N_2O/N_2 hányados változása a reakció többszöri megismétlése során.

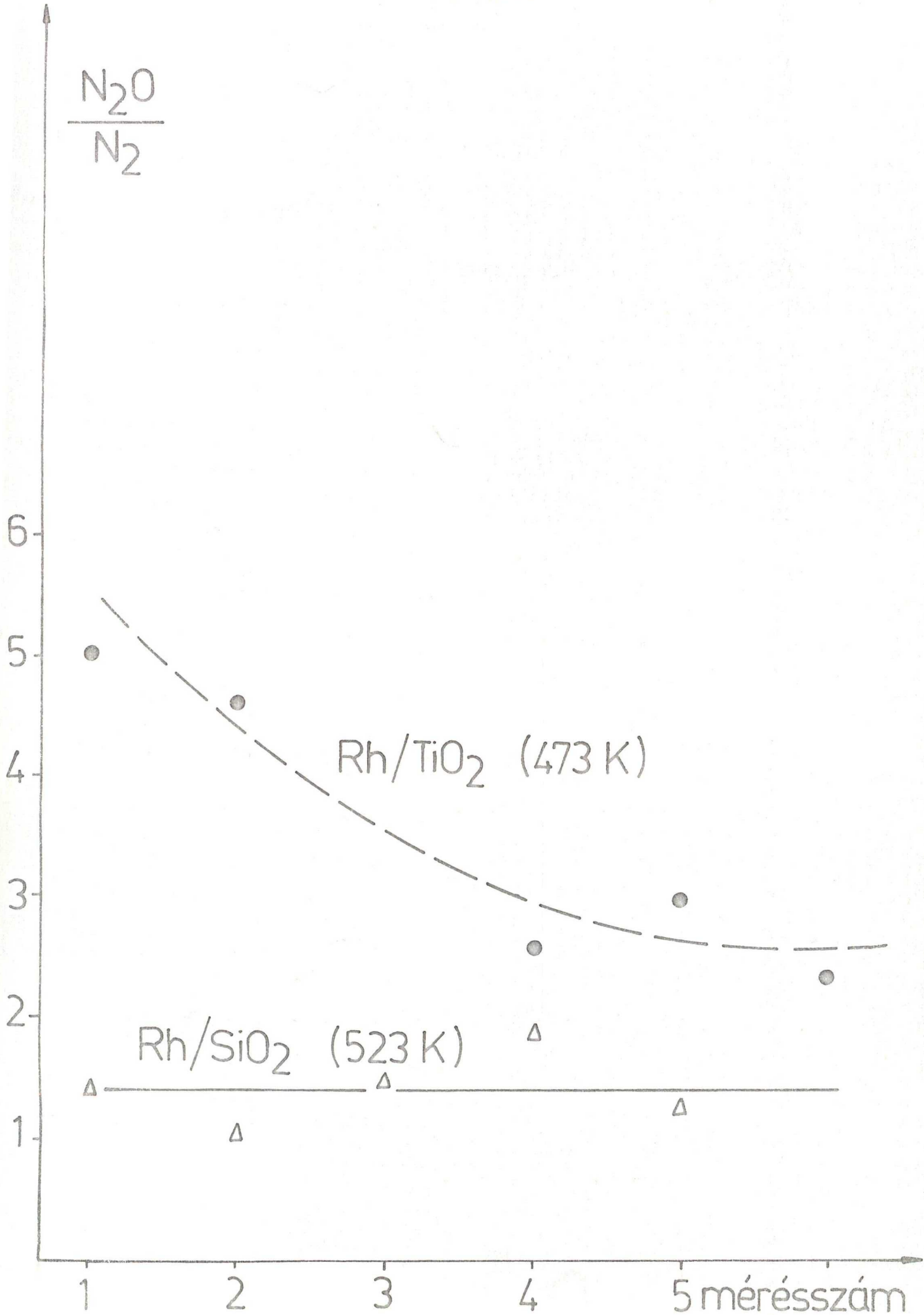
Az állandósult aktivitást elért katalizátorokon megvizsgáltuk a reakció hőmérsékletfüggését 473-548 K hőmérséklettartományban. Eredményeinket a 17. ábrán mutatjuk be.

17. ábra

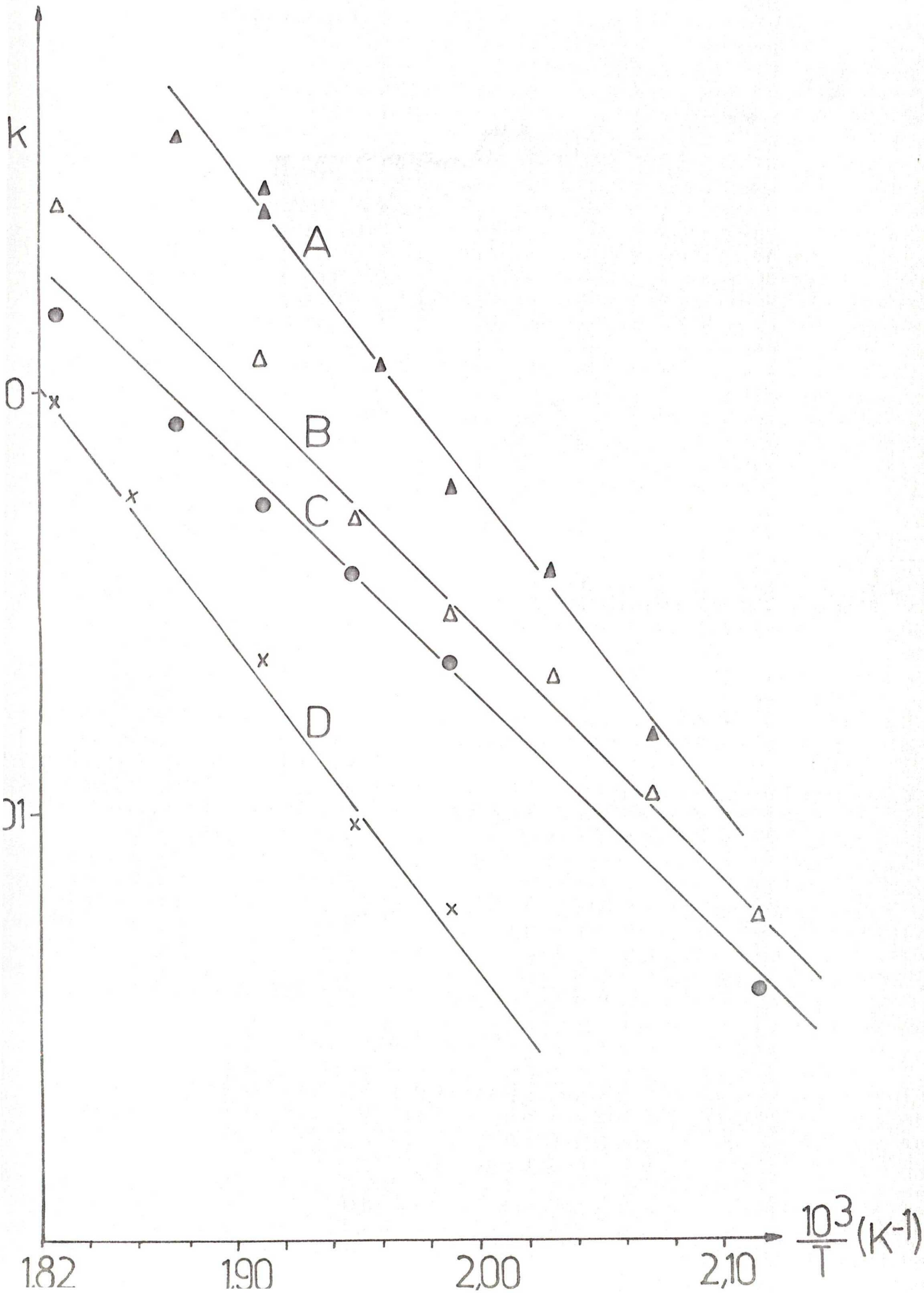
A NO katalitikus átalakulásának hőmérsékletfüggése

A:Rh/SiO_2, B:Rh/TiO_2, C:Rh/Al_2O_3, D:Rh/MgO

16. ábra



17. ábra



Kiszámitottuk a reakció látszólagos aktiválási energiáját, melynek értékére hordozótól függően a következők adódtak:

	Rh/TiO_2	Rh/Al_2O_3	Rh/MgO	Rh/SiO_2
kJ/mól	112,0± 7,8	108,8±9,7	145,5±8,6	145,0± 8,2

Megjegyezzük, hogy ellenőrző méréseink szerint a hordozóként alkalmazott oxidokon a vizsgált hőmérséklettartományban nem, vagy csak 10%-os NO-átalakulásnál (TiO_2-on) kisebb mértékben játszódott le a NO-CO reakció.

2.2. Hordozott Ir-katalizátorok

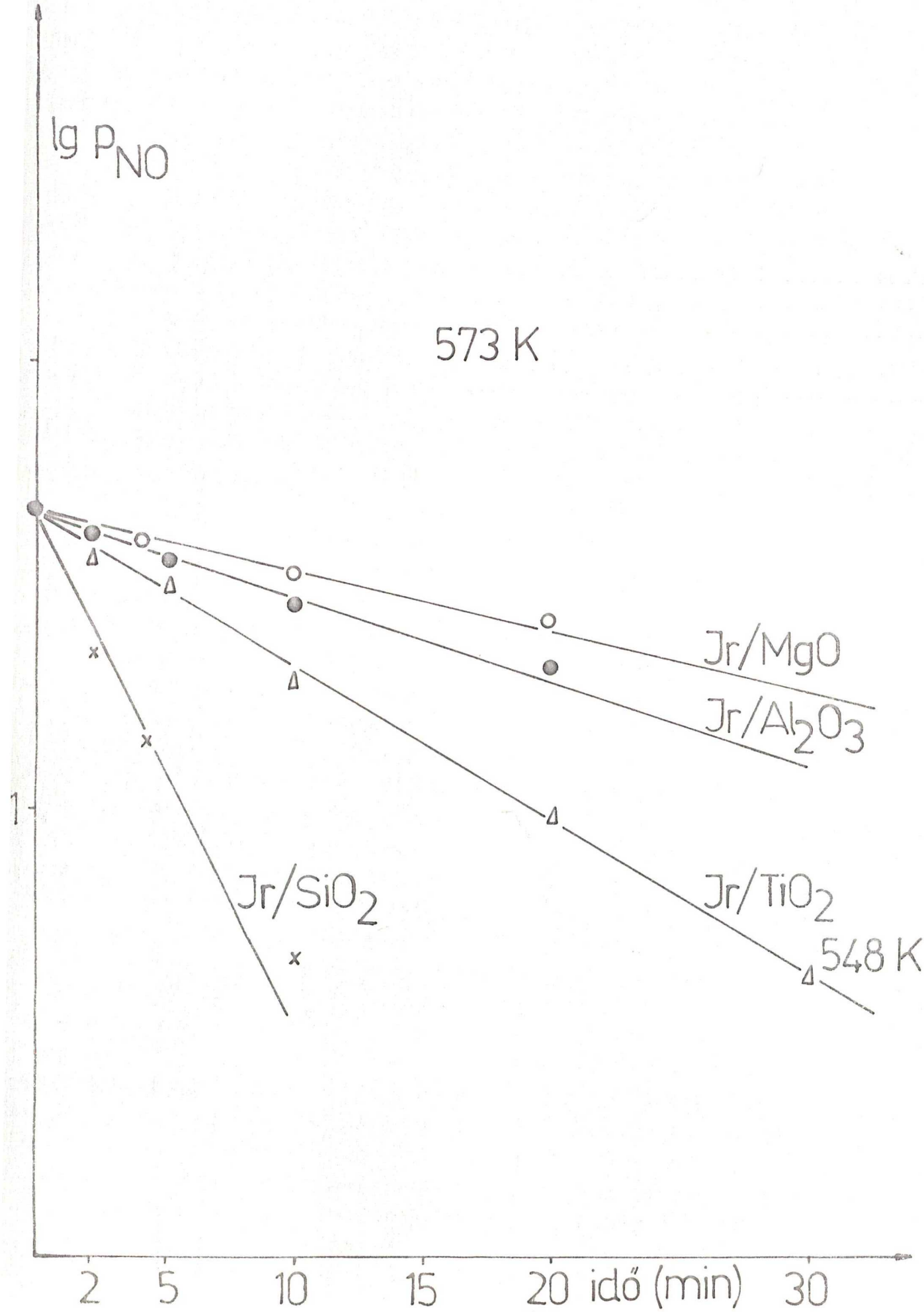
A reakció lejátszódását Ir/TiO_2 mintán 548 K-en, Ir/MgO, Ir/Al_2O_3 és Ir/SiO_2 mintákon pedig 573 K-en követtük. Méréseink szerint a reakció a katalizátor hordozójától függően az $Ir/MgO < Ir/Al_2O_3 < Ir/TiO_2 < Ir/SiO_2$ sorrend szerint növekvő gyorsasággal játszódott le (18.ábra).

18. ábra

A nitrogén-monoxid nyomása logaritmusának változása a reakció alatt az idő függvényében.

A hordozott Ir-katalizátorok körül az Ir/TiO_2-on tanulmányoztuk részletesebben a kisérleti körülmények hatását.

18. ábra

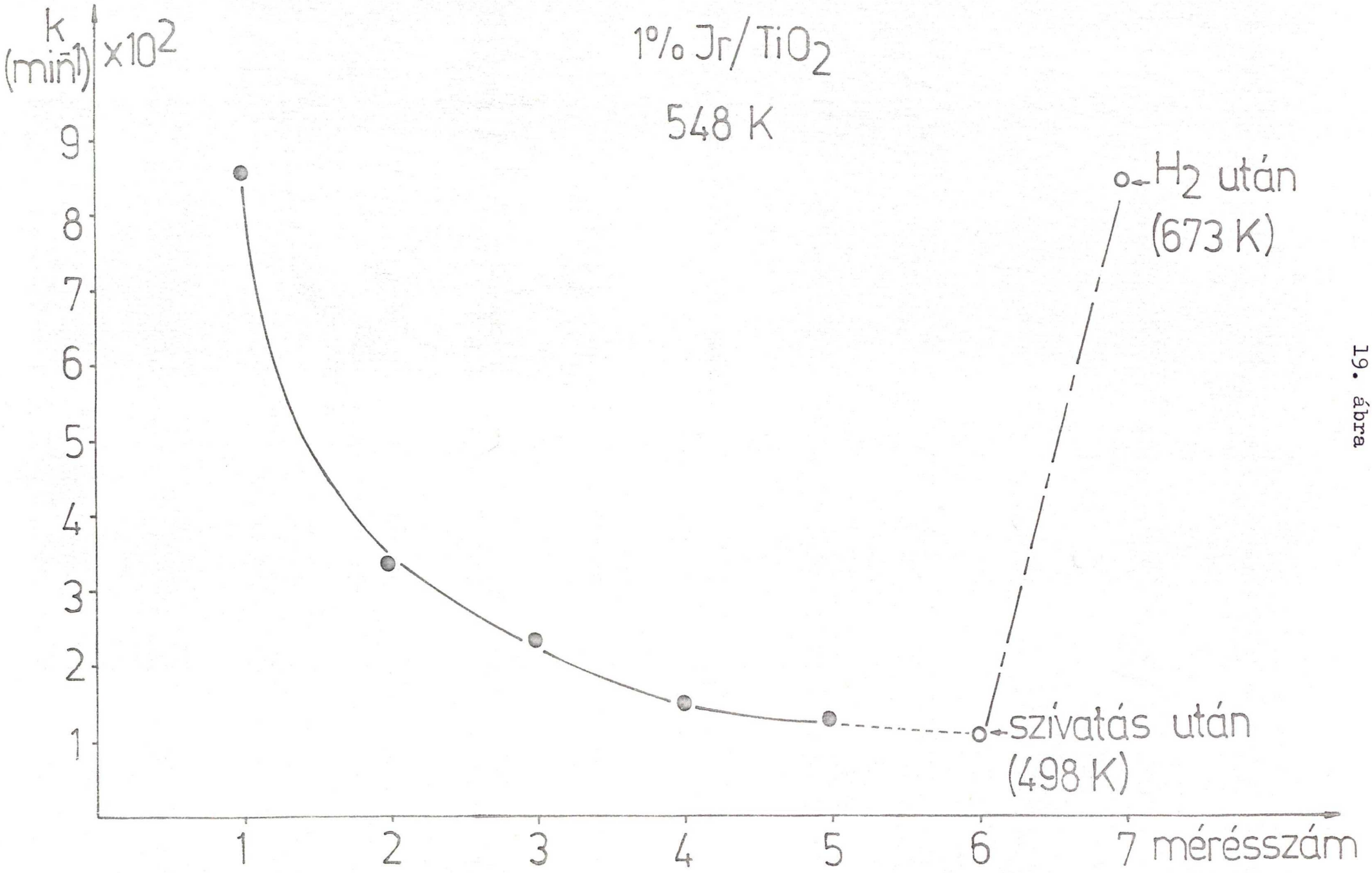

lg P_{NO}
573 K
Jr/MgO
Jr/Al_2O_3
Jr/TiO_2
548 K
Jr/SiO_2
1
2
5
10
15
20
idő (min)
30

A NO-CO reakció többszöri megismétlése során a katalizátor aktivitása jelentősen lecsökkent, amit a 19. ábrán láthatjuk. Az 5. mérést követően a katalizátort 598 K-re fütöttük, 30 percen át szivattuk, 548 K-re visszahütöttük, majd ismét ráengedtük a reagáló gázelegyet. A mérés eredménye azt bizonyitotta, hogy a katalizátor aktivitása nem növekedett a magasabb hőmérsékletü szivatás hatására, sőt valamelyest csökkent.

E kisérleti tapasztalat különösen érdekes, hiszen a Kutatócsoport korábbi eredményei [57] szerint az 1% Ir/TiO_2 katalizátoron 598 K-en 30 perces szivatás hatására az izocianátkomplex teljes mértékben elbomlott. 673 K-en a szokásos módon H_2-nel kezelve a katalizátort annak aktivitása megnövekedett, pontosan az első mérés során mutatott aktivitást kifejtve (o-val jelölt pont).

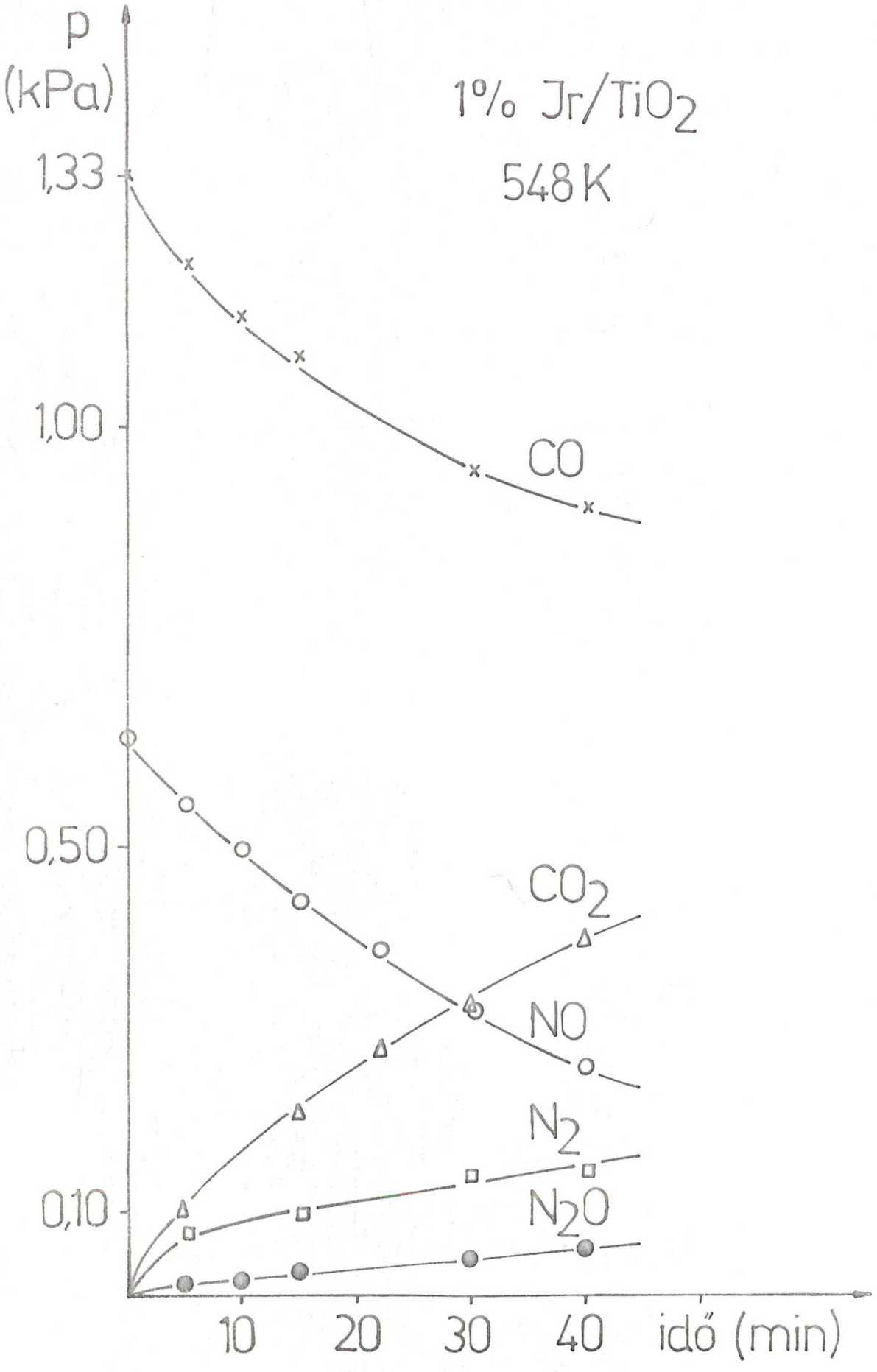
A reakció termékei CO_2, N_2és N_2O. A N_2O/N_2 arány 0,6-0,4 közöttinek adódott a reakció többszöri megismétlése során. A gázfázis összetételének reakció alatti változását szemléltetjük a 2o.ábrán.

Korábbi kisérleteink már jelezték, hogy a katalizátor redukciójának hőmérséklete befolyásolja a katalizátor aktivitását. A következőkben azokat az eredményeket ismertetjük, melyeket a különbözőképpen előkezelt Ir/TiO_2-on nyertünk a NO-CO reakció vizsgálatakor.


k (min⁻¹) x10²
1% Jr/TiO₂
548 K
H₂ után (673 K)
szivatás után (498 K)
9
8
7
6
5
4
3
2
1
1
2
3
4
5
6
7 mérésszám

19. ábra

2o. ábra


P
(kPa)
1,33
1,00
0,50
0,10
1% Jr/TiO2
548 K
CO
CO2
NO
N2
N2O
10
20
30
40
idő (min)

E kisérletekben a katalizátor redukcióját többféle módon végeztük el.

a.) Az alacsony hőmérsékletü redukció (LTR) során a frissen készitett tabletta töredékét 298 K hőmérsékletről indulva 5 K/min felfütési sebesség mellett 13,33 kPa nyomású hidrogénben 473 K-re fütöttük és ezen a hőmérsékleten tartottuk 60 percen át. Ezután 463 K-re hütöttük, 15 percen át szivattuk, majd szivatás közben a reakció hőmérsékletére, 548 K-re fütöttük.

b.) A magas hőmérsékletü redukciós (HTR) eljárás szerint a katalizátort 673 K-en 13,33 kPa nyomásu oxigénben tartottuk 30 percen át, 15 percen át szivattuk, szivatás közben 773 K-re fütöttük, 15 percen át szivattuk, 773 K-en 13,33 kPa nyomású hidrogént cirkuláltattunk rajta 60 percen át, majd újabb 30 percig 53,32 kPa nyomású hidrogénben tartottuk, és ebben 723 K-re hütöttük. 723 K-en 30 percen át szivattuk, végül szivatás közben a reakció hőmérsékletére, 548 K-re hütöttük. A kétféle előkezelés hasonló volt a Tauster és munkatársai [58] ill. Vannice [59] által javasolthoz.

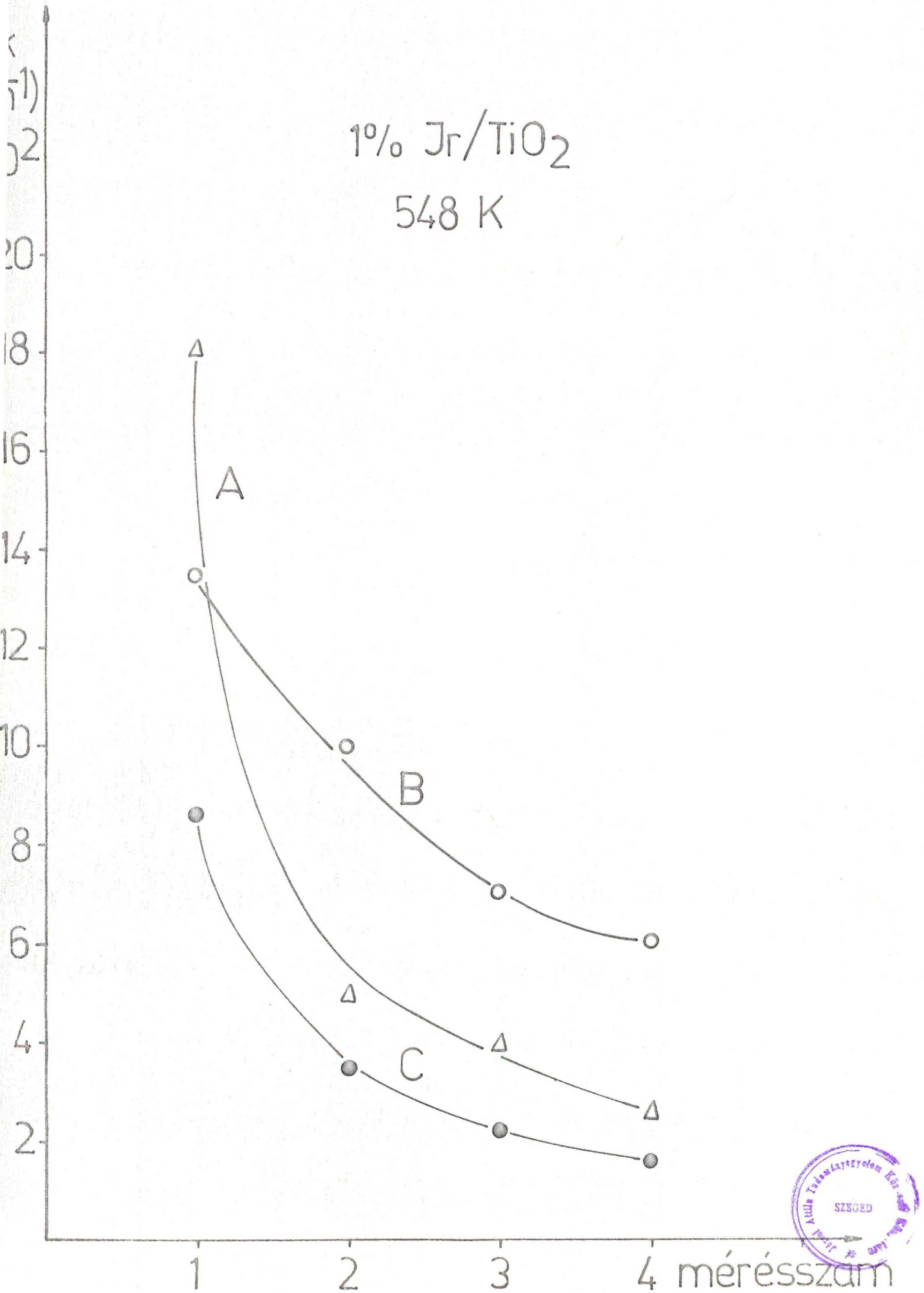
548 K-en 2 kPa nyomású NO:CO=1:2 arányú gázelegy alkalmazásakor a katalizátor aktivitása a redukciós eljárástól függően a

HTR > LTR > szokásos redukció sorrend szerint változott.

Az eredményeket a 21. ábrán rajzoltuk fel, ahol "A" a HTR, "B" az LTR, "C" a szokásos redukció utáni görbe.

A katalizátorok aktivitása a mérések számának előkeze-

21. ábra



lése nélküli növelésével csökkent. A második méréstől kezdődően az aktivitások sorrendje az előbbitől különbözött:

LTR > HTR > szokásos redukció

A katalizátorok redukciója hőmérsékletének hatásáról kisérleteink alapján azt állapithatjuk meg, hogy a legnagyobb kezdeti aktivitást a HTR, a tartósan nagyobb aktivitást az LTR kezelés eredményezte. A katalizátor redukciójának hőmérséklete méréseink szerint nem befolyásolta az N_2O/N_2 arányt.

Tájékozódó jelleggel megvizsgáltuk egy NO-feleslegü, 2,0 kPa nyomású, NO:CO=2:1 arányú gázelegy reakcióját is. Megállapitottuk, hogy a nagyobb NO-tartalmu gázelegy reakciója lassabban játszódott le, továbbá, hogy a katalizátor aktivitása ezuttal is csökkent a reakció többszöri megismétlése során. A reakcióban CO_2, N_2O és kis mennyiségben N_2 képződött.

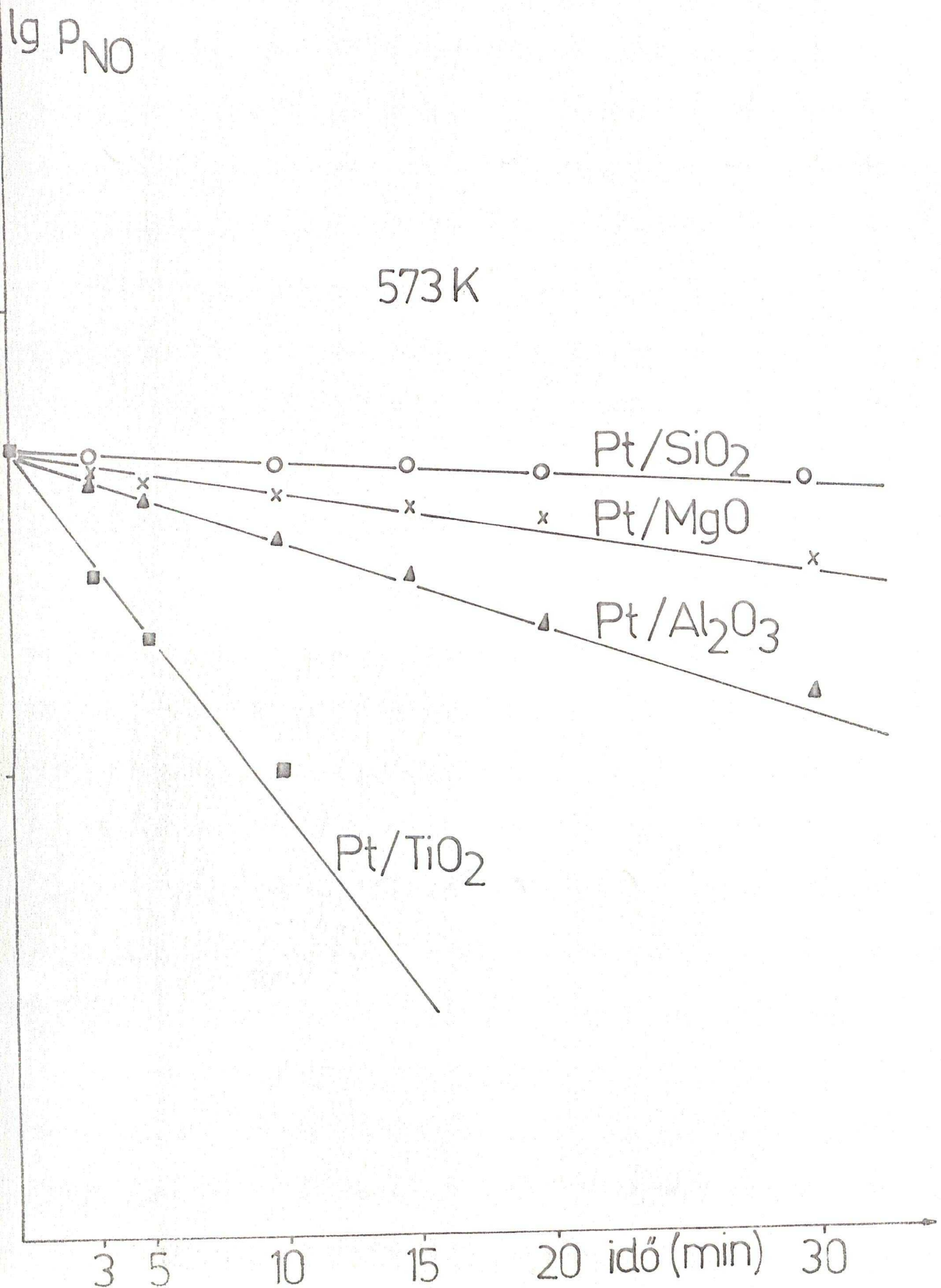
2.3.Hordozott Pt-katalizátorok

A hordozó minőségétől függetlenül a reakció termékeiként CO_2-ot, N_2O-ot és N_2-t azonositottunk. A reakció sebességét jelentősen befolyásolta a hordozó minősége. A leggyorsabban a TiO_2, mig leglassabban a SiO_2 hordozójú katalizátoron játszódott le a reakció, amit a 22.ábra alapján látható.

22. ábra

A nitrogén-monoxid nyomása logaritmusának változása az idő függvényében a reakció alatt.

22. ábra



A gázfázis összetételének változását Pt/MgO esetében a 23.ábrán szemléltetjük.

2.4.A katalizátorok aktivitáscsökkenésének vizsgálata

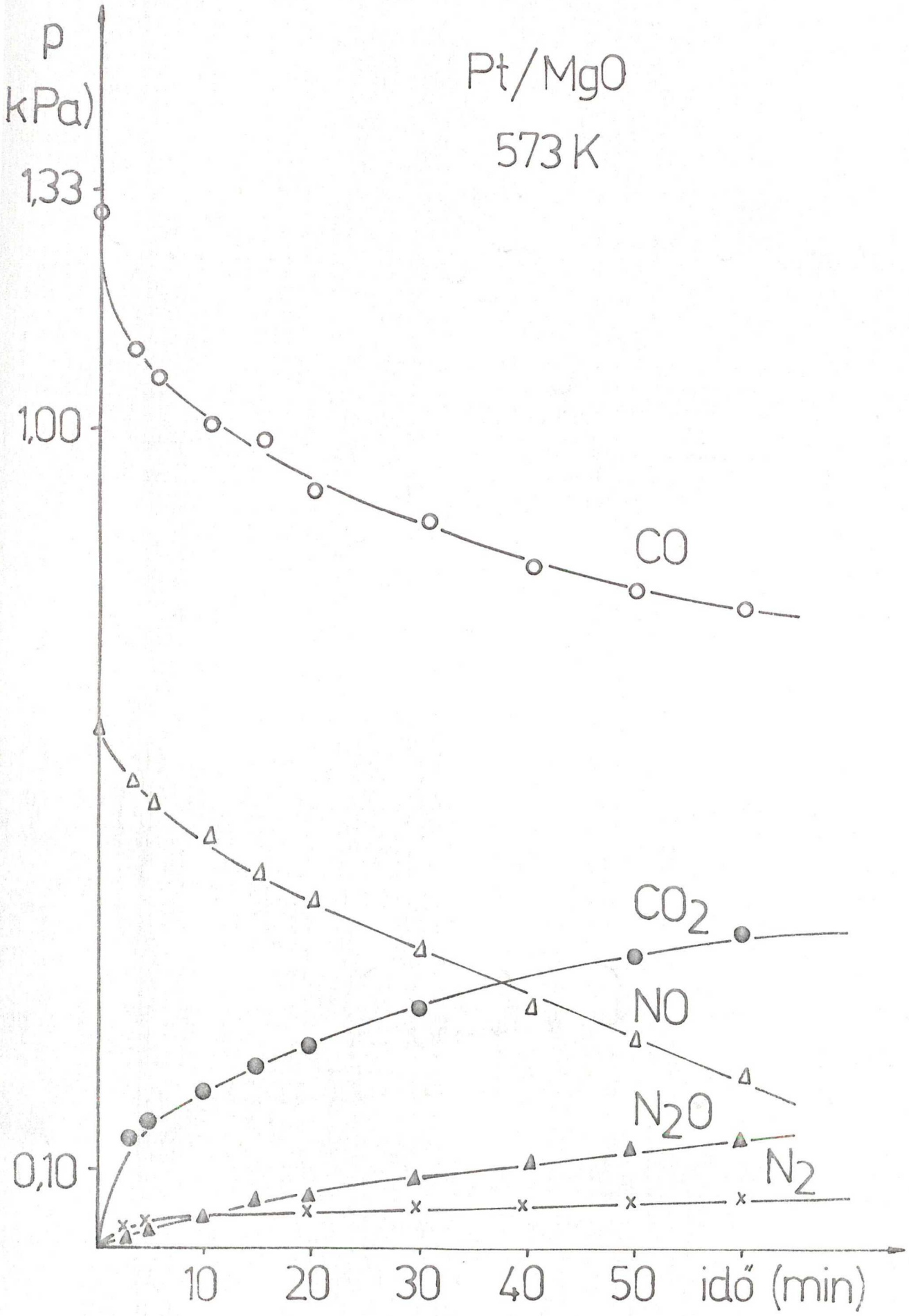
Kísérleteink elsődleges célja az NCO-formáknak a Rh-katalizátor aktivitása csökkenésében játszott szerepe részletesebb vizsgálata a Rh/TiO_2 és Rh/SiO_2 katalizátorokon. Ezek a minták nagyon eltérő tulajdonságokat mutattak az izocianát képződésében. A Rh/TiO_2-on az izocianát gyorsan képződött, viszont nagyon instabilisnak bizonyult. Ezzel ellentétben Rh/SiO_2-on az NCO képződés nagyon lassú volt, de a létrejött izocianát igen stabilis.

A NO-CO reakció lejátszódását illetően ugyancsak nagy eltérést találtunk. A Rh/TiO_2 aktivitása jelentős csökkenés után állandósult, mig a Rh/SiO_2 katalizátor aktivitása nem változott a reakció többszöri megismétlése során.

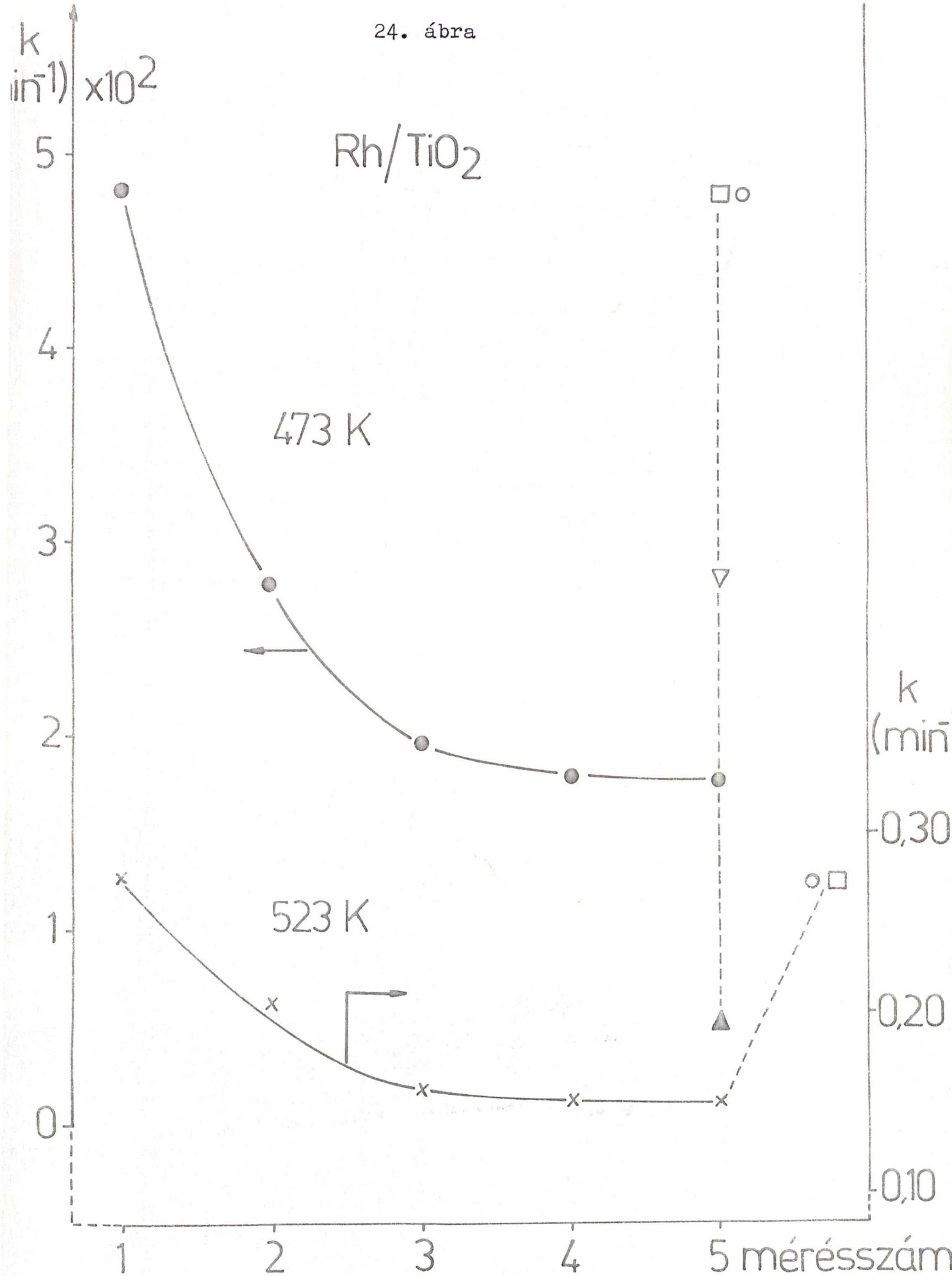
2.4.1. Rh/TiO_2

Amint a 15.ábrán már bemutattuk, a Rh/TiO_2 minta aktivitása a reakció többszöri megismétlésekor 523 K-en jelentősen csökkent. Az állandósult aktivitást az 5. mérés során érte el. Az aktivitása 473 K-en nagyobb mértékben, mintegy a negyedére csökkent. Ez látható a 24.ábrán. Az 5. mérés után a katalizátort szivatás közben fütöttük 673 K-re és ezen a hőmérsékleten 30 percig szi-

23. ábra


p
kPa)
Pt/MgO
573 K
1,33
1,00
0,10
CO
CO2
NO
N2O
N2
10
20
30
40
50
idő (min)

24. ábra


k
(min⁻¹) x10²
Rh/TiO₂
473 K
523 K
k
(min⁻¹)
0,30
0,20
0,10
0
1
2
3
4
5
1
2
3
4
5 mérésszám

vattuk. Ez a kezelés a katalizátor eredeti aktivitását nem állitotta vissza (az ábrán ▽ -el jelölt pont). Az 5. kisérletet követő, 673 K-en történő H_2-es (O jelzésü pont), vagy O_2 és H_2-es (□) kezelés azonban visszaállitotta a katalizátor eredeti aktivitását. Érdekes tapasztalat, hogy ugyanilyen előzmények után a 673 K-en történő oxigén kezelés hatására a katalizátor aktivitása lecsökkent (▲).

Abból a célból, hogy a reakció alatt a katalizátor felületén lejátszódó változásokról pontosabb képet nyerjünk, azonos körülmények között infravörös spektroszkópiai méréseket végeztünk a kisérleti részben leirt cirkulációs, magas hőmérsékletü infra-cellában. Az eredményeket a 25.ábrán mutatjuk be.

25. ábra

A magas hőmérsékletü cirkulációs IR-cellában felvett spektrumok

A: alapspektrum 473 K-en,

B: 2 kPa nyomású NO:CO=1:2 arányú gázelegyben 473 K-en 15 percig, ill. 30 percig (C)

D: 473 K-en 20 percen át szivatva,

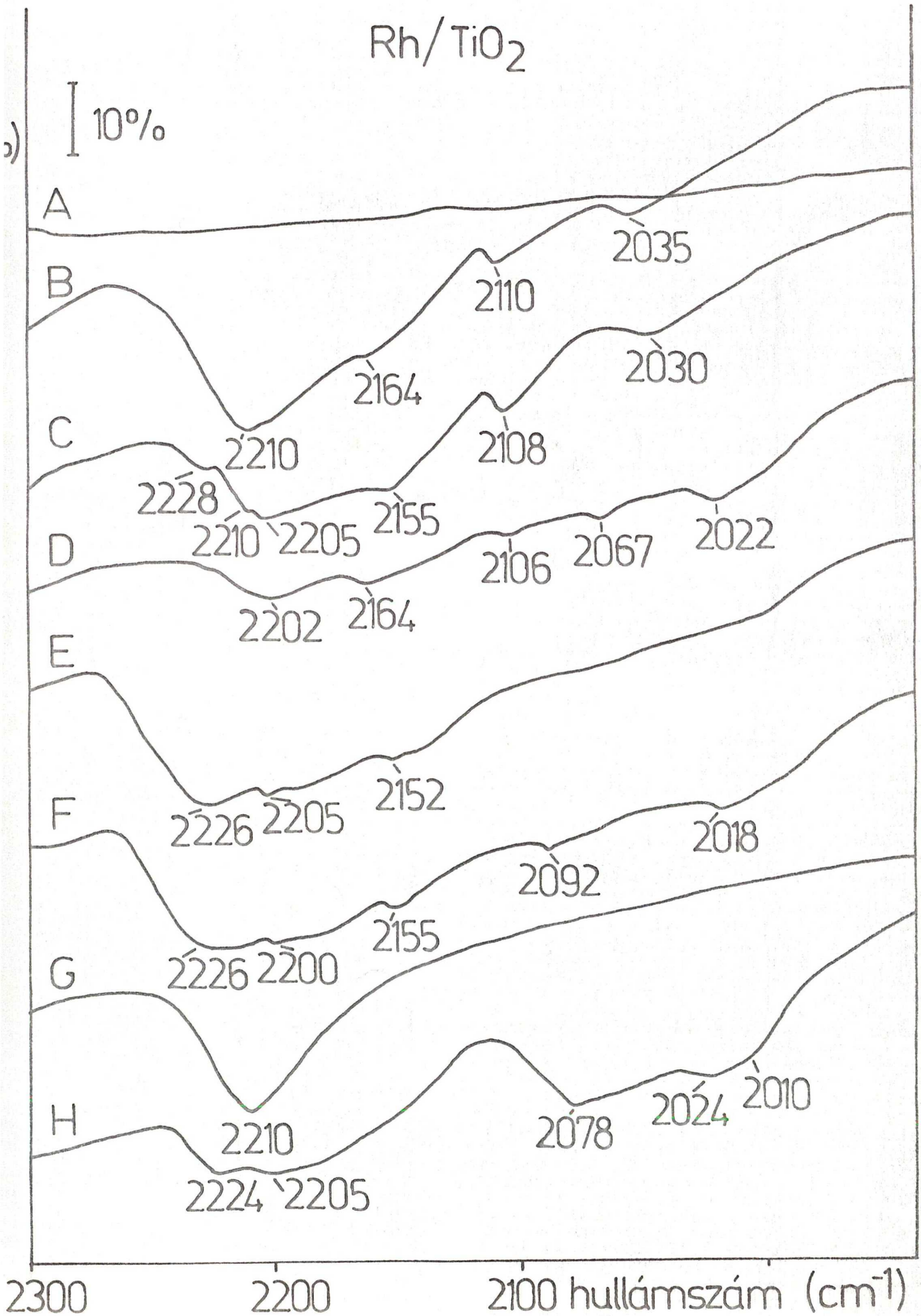
E: redukált felületre 473 K-en 0,4 kPa C_2N_2 adszorpciója 15 percen át,

F: 473 K-en leszivatva,

G: redukált felületre 0,4 kPa nyomású HNCO adszorpciója 373 K-en

H: 473 K-en leszivatva

25. ábra


Rh/TiO2
10%
A
B
C
D
E
F
G
H
2035
2110
2164
2030
2210
2108
2228
2210
2205
2155
2106
2067
2022
2202
2164
2226
2205
2152
2018
2092
2226
2200
2155
2210
2078
2024
2010
2224
2205
2300
2200
2100 hullámszám (cm-1)

A 2210 cm^{-1} hullámszámú izocianátra jellemző intenziv sáv már az első mérés során megjelent. Intenzitása kezdetben növekedett, de a reakció vége felé csökkent. Ezzel párhuzamosan 2205 cm^{-1}-nél megjelent egy sáv ($Rh\langle^{C\equiv N}_{O}$ [6 o]), melynek intenzitása a reakció végén meghaladta az izocianátsáv intenzitását. E sávok intenzitásának maximuma ugyanaz maradt a további néhány kisérlet során. A reakció vége felé 2228 cm^{-1}-nél is találtunk kis intenzitásu elnyelési sávot. Még további három sávot tudtunk kimutatni, melyek intenzitása a mérések számával nem változott. A 2165-2155 cm^{-1} hullámszám tartományban megjelenőt a Rh-C≡N, a 2110-2106 ill. 2022 cm^{-1} hullámszámú sávpárt pedig a $Rh\langle^{CO}_{CO}$ formához rendeljük [33]. Amikor a mintát a katalitikus vizsgálatoknál emlitett szivatásnak vetettük alá 473 K-en, az izocianátsáv eltünt, összhangban a Rh/TiO_2-on képződött izocianát viszonylagos instabilitásával. A spektrumok új sávként a 2067 cm^{-1} hullámszámú Rh-CO forma jelentkezett (D görbe) a szivatás hatására.

Amint a 25. ábrán látható, az adszorbeált szén-monoxidra és a cianid csoportra jellemző sávok 473 K-en észlelhetők a spektrumokon az izocianátsáv eltávolitása után is.

A 25.ábrán az E ill. F jelü spektrumokat a C_2N_2 adszorpciójakor ill. az adszorpciót követő szivatáskor rög-

zitettük 473 K-en. E spektrumokból kitünik, hogy a C_2N_2 adszorpciója az izocianátnál jóval stabilisabb felületi formákat eredményez.

A G jelü spektrumon a HNCO adszorpciójakor megjelent izocianátsáv látható, mely 473 K-en szivatva eltünt, miközben 2224, 2205, 2078, 2024 és 2010 cm^{-1}-nél cianid-, illetve szén-monoxid-sávok jelentek meg (H).

Megemlitjük, hogy a korábbi eredményekkel [52]. összhangban 2180-2190 cm^{-1} hullámszámtartományban nem találtunk Rh-NCO-ra utaló elnyelési sávot.

A következő kisérletekben az infravörös kisérletek eredményeiből kiindulva megvizsgáltuk különböző gázok előzetes adszorpciójának a katalizátor aktivitására gyakorolt hatását. Az egyes, (0,4 kPa nyomásu) gázok preadszorpciója a reakció hőmérsékletén történt. A HNCO, HCN és C_2N_2 hatását a 26. ábrán szemléltetjük.

26. ábra

A katalizátor aktivitásának változása a reakció többszöri megismétlésekor 473 K-en

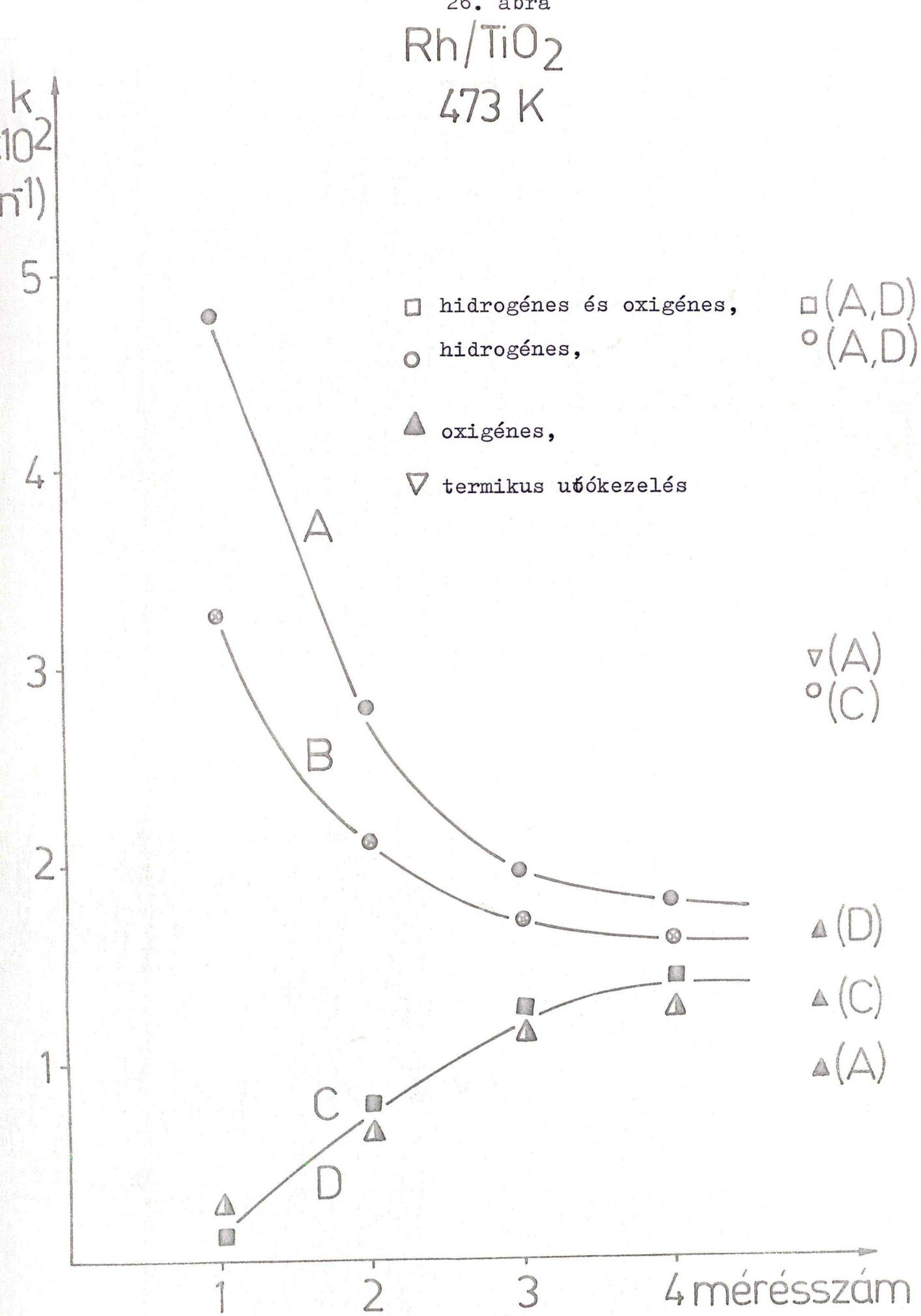
A: redukált mintán (•),

B: redukált mintán HNCO (⊗),

C: redukált mintán HCN (■),

D: redukált mintán C_2N_2 (▲) preadszorpció után

26. ábra


Rh/TiO2
473 K
k
10^2
n^-1)
5
4
3
2
1
hidrogénes és oxigénes,
hidrogénes,
oxigénes,
termikus utókezelés
□(A,D)
○(A,D)
▽(A)
○(C)
▲(D)
▲(C)
▲(A)
A
B
C
D
1
2
3
4 mérésszám

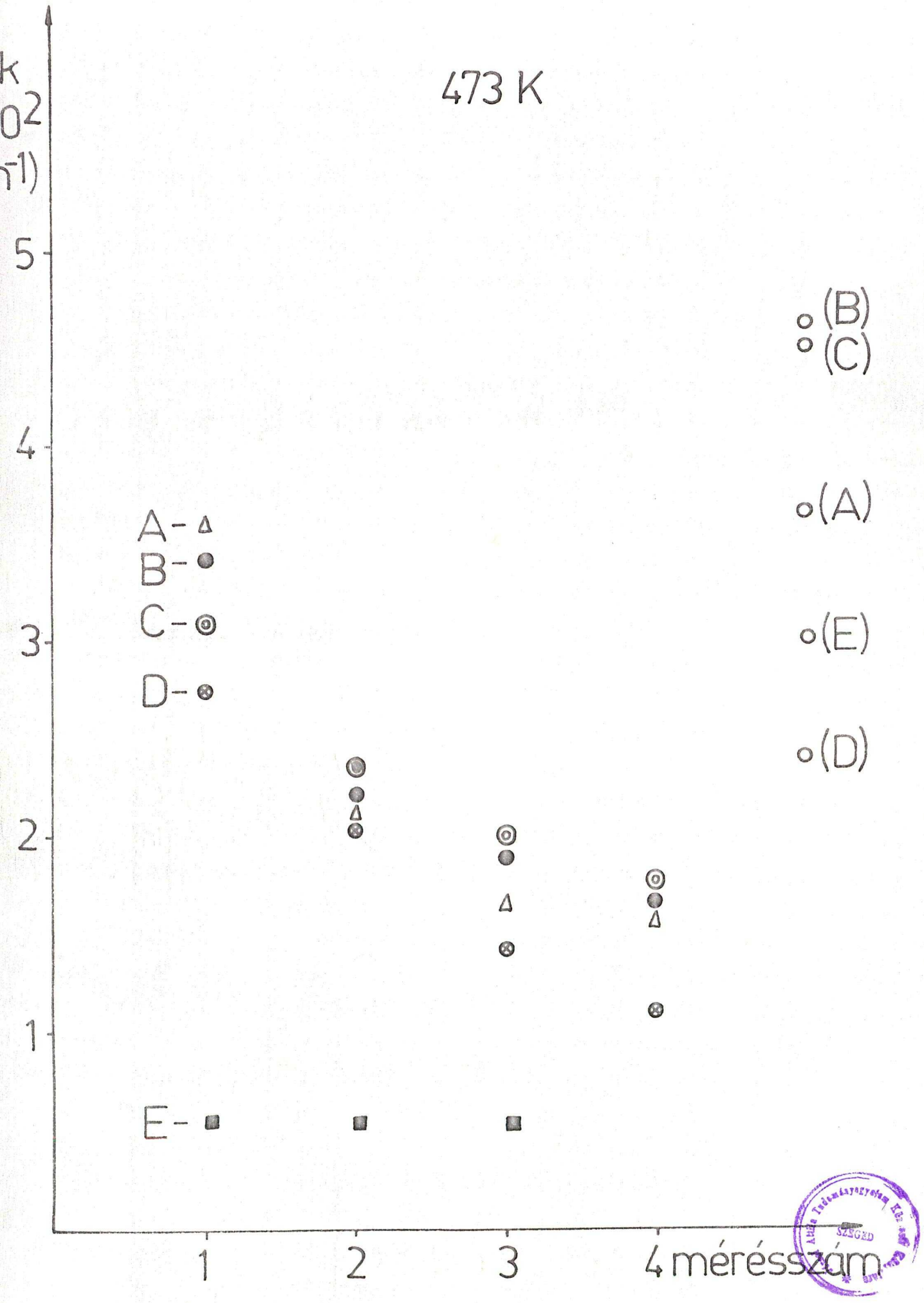
Az ábrából kitünik, hogy a HNCO-nak a reakció elötti adszorbeáltatása nem okozott jelentősen nagyobb aktivitáscsökkenést, mint amit a tiszta felületen megfigyeltünk. A redukált mintát HCN-al vagy C_2N_2-al kezelve azonban egy nagyságrenddel kisebb aktivitást tapasztaltunk az ezt követő mérés során. A további mérések során azonban a minta aktivitása fokozatosan növekedett, és elérte az állandósult aktivitásra jellemző értéket. Érdekes, hogy a C_2N_2-el, vagy HCN-al kezelt minták aktivitását a 673 K-en végzett oxidálás (13,3 kPa O_2 30 perc) nem növelte meg (▲), a hidrogénes kezelés után is kisebb (○) volt a szokásosnál.

A HNCO preadszorpcióját követő aktivitás csökkenés után viszont hidrogénnel regenerálható volt a katalizátor. Az 27.ábrán további kezelések hatását mutatjuk be.

27. ábra

A: 673 K-en 20,0 kPa nyomásu NO:CO=1:2 gázeleggyel,
B: 673 K-en 2,66 kPa nyomású NO-dal,
C: 473 K-en 13,33 kPa nyomású O_2-nel,
D: 473 K-en 13,33 kPa nyomású H_2-nel,
E: 673 K-en 13,33 kPa nyomású O_2-nel kezelt minták aktivitásának változása
○: 673 K-en H_2-es utókezelés /regenerálás/

27. ábra



Az ábrán megfigyelhető, hogy a fenti kezelések közül csak a 673 K-en végrehajtott oxidálás eredményezte a katalizátor aktivitásának (redukált felületen tapasztalthoz viszonyitva) erőteljes csökkenését.

A már ismertetett kezelések egy részének hatását 523 K-en is megvizsgáltuk. Eredményeink a 473 K-en végzett kisérletek eredményeivel azonosak (28. ábra).

28. ábra

A katalizátor aktivitásának változása a reakció többszöri megismétlése során 523 K-en

A: redukált mintán,

B: CO,

C: HNCO,

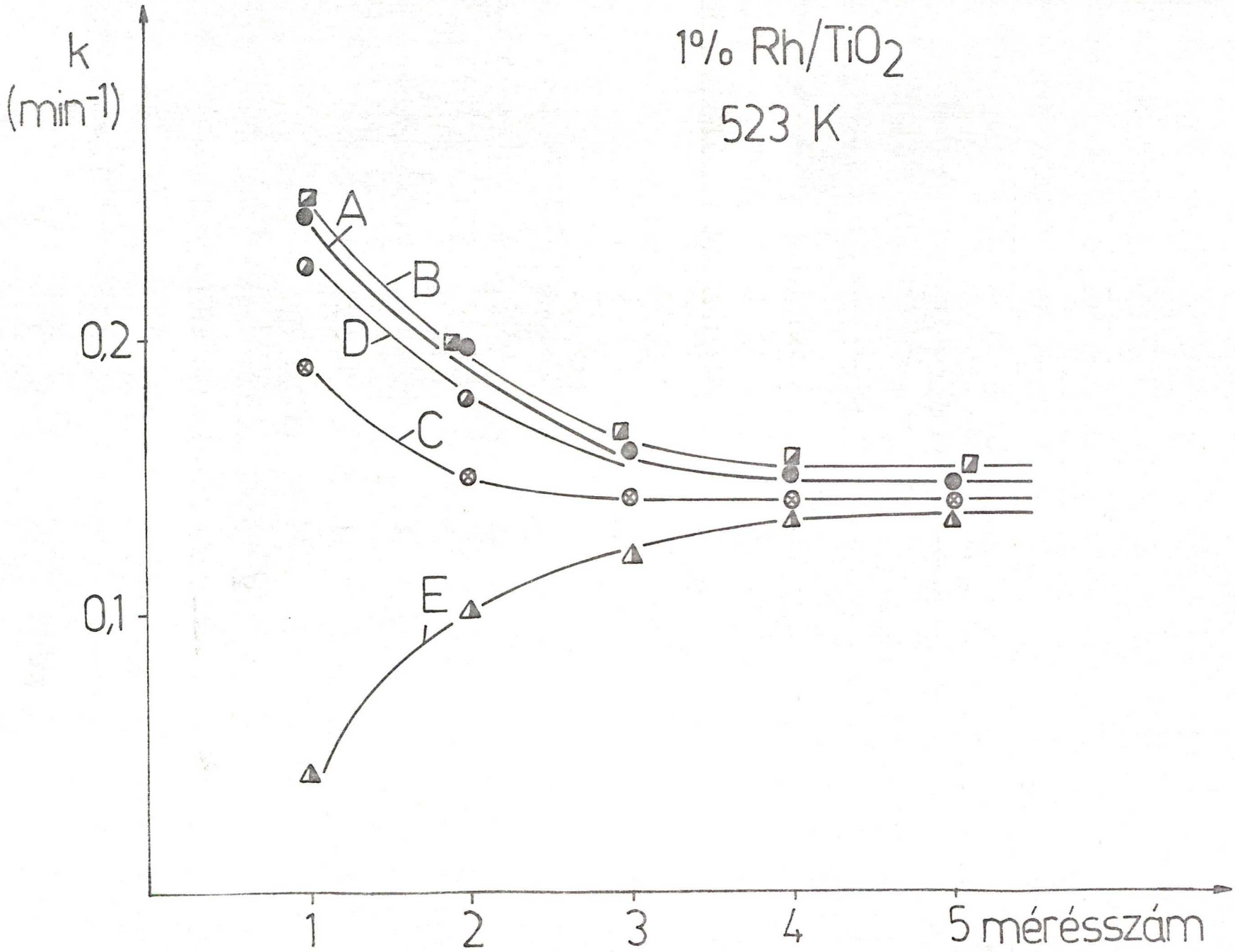
D: HNCO (298 K-en),

E: C_2N_2 preadszorpció után.

A 28. ábrán is láthatóan az izociánsav reakció előtti adszorpciójának hőmérséklete némileg módositotta a katalizátor aktivitás változásának menetét, de alapvető változást nem okozott.

A 28. ábrán a B jelü görbe azt mutatja, hogy a szén-monoxid előzetes adszorbeáltatása gyakorlatilag nem befolyásolta a katalizátor aktivitását.

A tiszta szén-monoxid és a hordozott Rh-katalizátorok kölcsönhatásakor az ábra B jelü görbéje előtti



28. ábra

kezeléssel hasonló körülmények között CO_2-képződést figyeltünk meg. Ennek mértékét a 29. ábrán szemléltetjük.

29. ábra

Az 1,33 kPa nyomású szén-monoxidból fejlődött CO_2 mennyiségének változása az idő függvényében különböző hőmérsékleteken. A képződött CO_2-molekulák számát az ábrán (a diszperzitás adat alapján) a hozzáférhető felületi Rh-atomok számához viszonyitottuk.

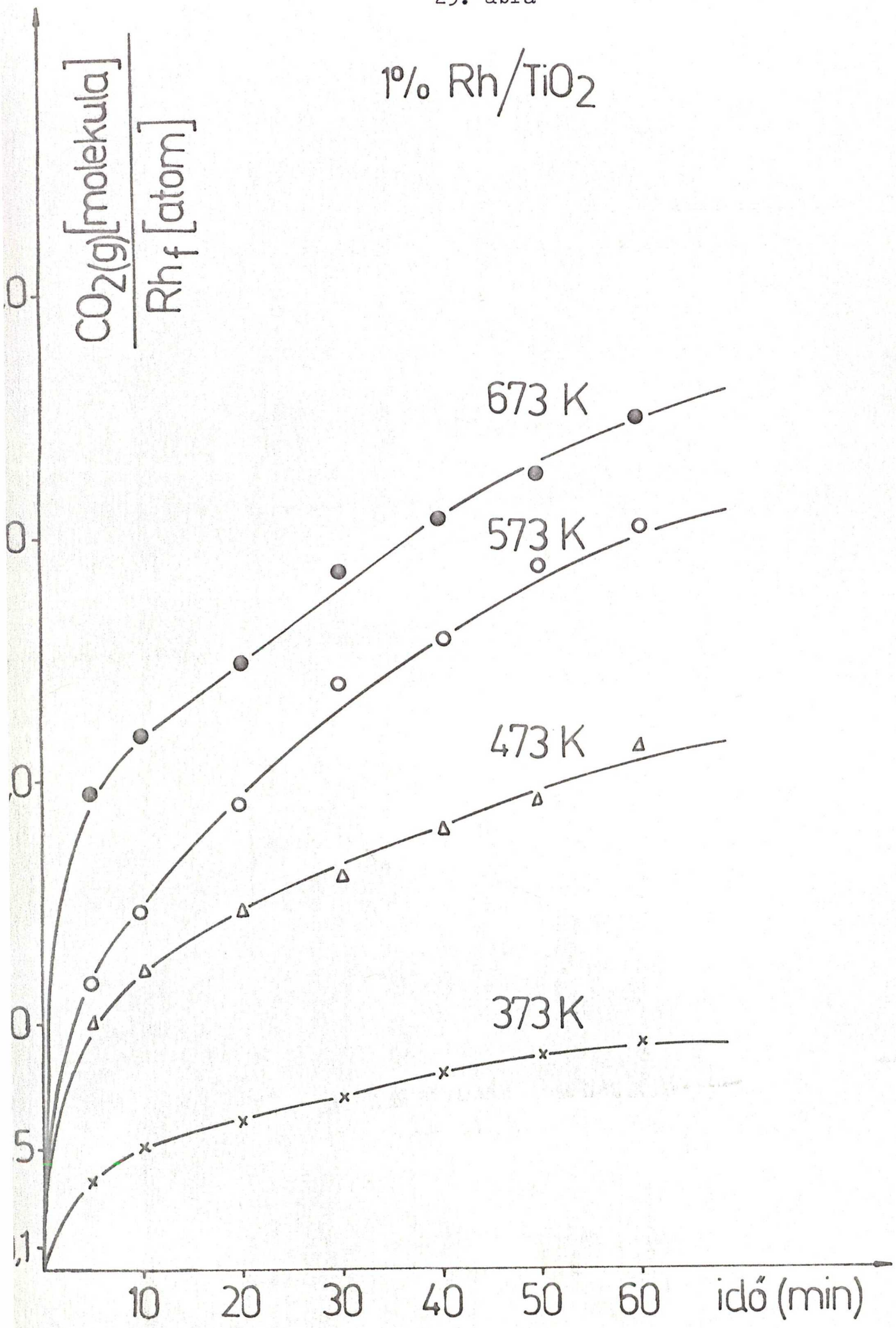
A 29.ábrából kitünik, hogy a gázfázisban megjelent CO_2 mennyisége a hőmérséklettől erősen függött. 473 K feletti hőmérsékleteken a CO_2-molekulák száma meghaladja a hozzáférhető Rh-atomok számát. Ellenőrző kisérletünk szerint a tiszta TiO_2-on hozzávetőlegesen annyi CO_2 képződött 673 K-en, mint amennyi az 1% Rh/TiO_2-on 373 K-en.

A katalizátort leszivatás után 673 K-en hidrogénnel kezelve a gázfázisban metánt mutattunk ki.

Megemlitjük még, hogy Rh/SiO_2 és Rh/Al_2O_3 katalizátorokon a hasonló kisérletek alapján végzett számolások eredménye szerint 373-673 K hőmérséklettartományban a képződött CO_2 molekulák száma a hozzáférhető felületi Rh-atomok számának mintegy 10-70 %-a.

A CO és a különböző hordozott katalizátorok kölcsönhatását jelenleg kutatócsoportunkban is behatóan vizsgálják [61].

29. ábra


1% Rh/TiO2
CO2(g)[molekula] / Rhf[atom]
673 K
573 K
473 K
373 K
10
20
30
40
50
60
idő (min)

2.4.2. Rh/SiO_2

A Rh/TiO_2 katalizátoron végzett kisérletekhez hasonlóan a Rh/SiO_2-on is megvizsgáltuk a redukált mintára adszorbeáltatott gázoknak az infravörös spektrumokra és a katalizátor aktivitására gyakorolt hatását. Eredményeinket a 30. és a 31. ábrán mutatjuk be.

30. ábra

A magas hőmérsékletü cirkulációs IR-cellában felvett spektrumok:

A: a 673 K-en redukált minta spektruma (alap)

B: 2 kPa nyomású NO:CO=1:2 arányú gázelegyben

C: 16 kPa nyomású NO:CO=1:2 gázelegyben 30 percen át

D: 1,33 kPa nyomású CO adszorpciója 10 percen át

E: a CO-adszorpciót követően 30 percig szivatva

F: 0,4 kPa nyomású C_2N_2 30 perces adszorpciója után

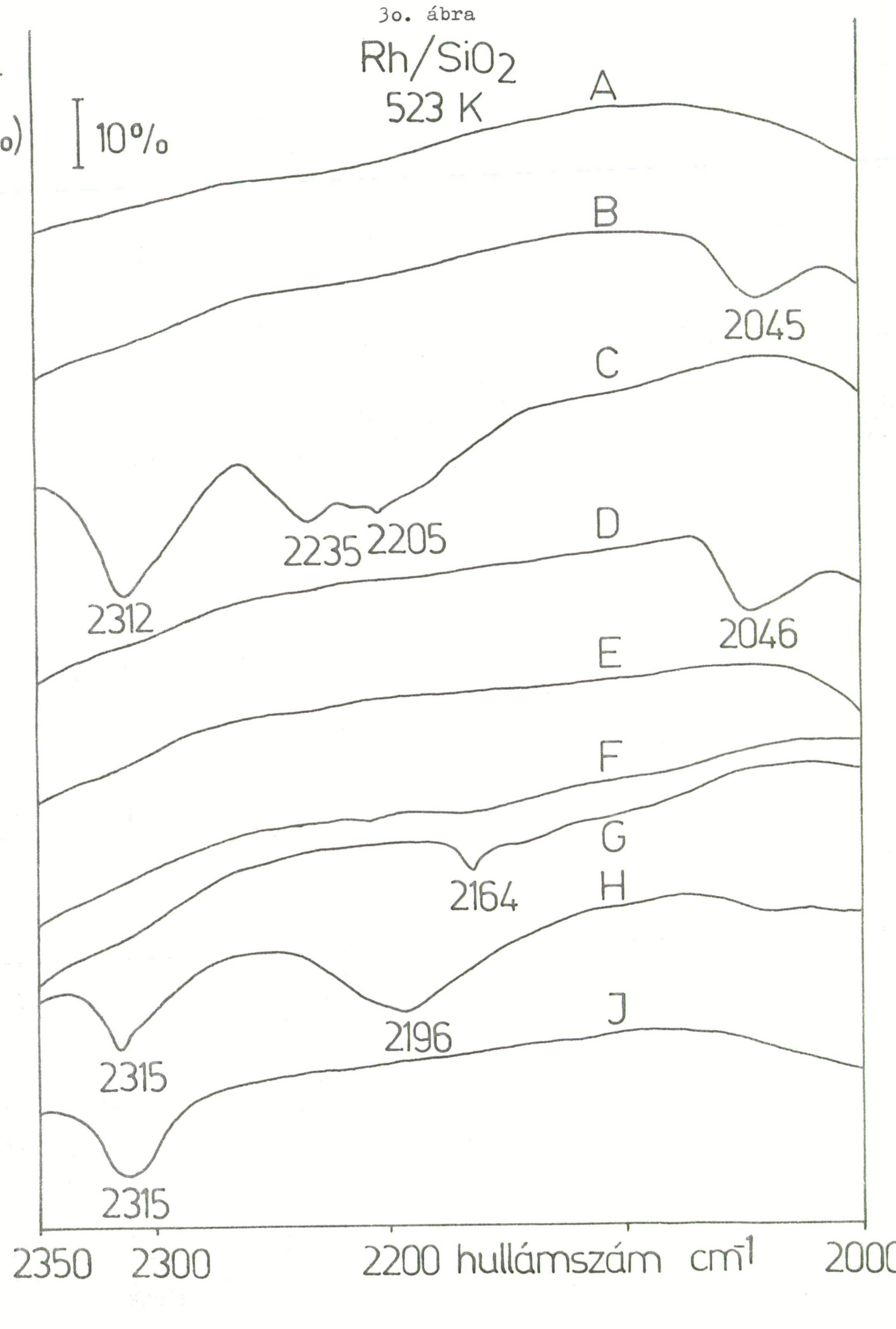
G: 1,33 kPa nyomású C_2N_2 adszorpciójakor

H: 0,4 kPa nyomású HNCO-gőz adszorpciójakor 373 K-en

I: a HNCO-adszorpciót követően 523 K-en leszivatva

A 30.ábrán bemutatott spektrumokból láthatóan 523 K-en a tiszta CO és a 2 kPa nyomású gázelegy adszorbeáltatásakor 2045-2046 cm^{-1} hullámszámnál elnyelési

3o. ábra


Rh/SiO2
523 K
10%
A
B
2045
C
2235
2205
2312
D
2046
E
F
G
2164
H
2196
J
2315
2315
2350
2300
2200 hullámszám cm-1
2000

sávot regisztráltunk (B és D spektrumok), melyet a Rh--CO formához rendelünk. Láttuk, hogy e sáv 523 K-en 30 perces szivatás után (E) nem jelentkezett.

A reagáló gázok 16 kPa nyomású elegyének adszorpciójakor CO-ra utaló sávot nem találtunk a (C) spektrumon. Megjelent viszont a 2312 cm^{-1} hullámszámu izocianátsáv, továbbá 2235 és 2205 cm^{-1} hullámszámoknál cianid--csoportokra utaló sávokat rögzitettünk.

C_2N_2 adszorpciójakor az F ill. G spektrumokon láthatóan csak a dicián gáznyomásának növelésekor jelent meg elnyelési sáv 2164 cm^{-1}-nél, melyet a Rh-C≡N formához rendelünk.

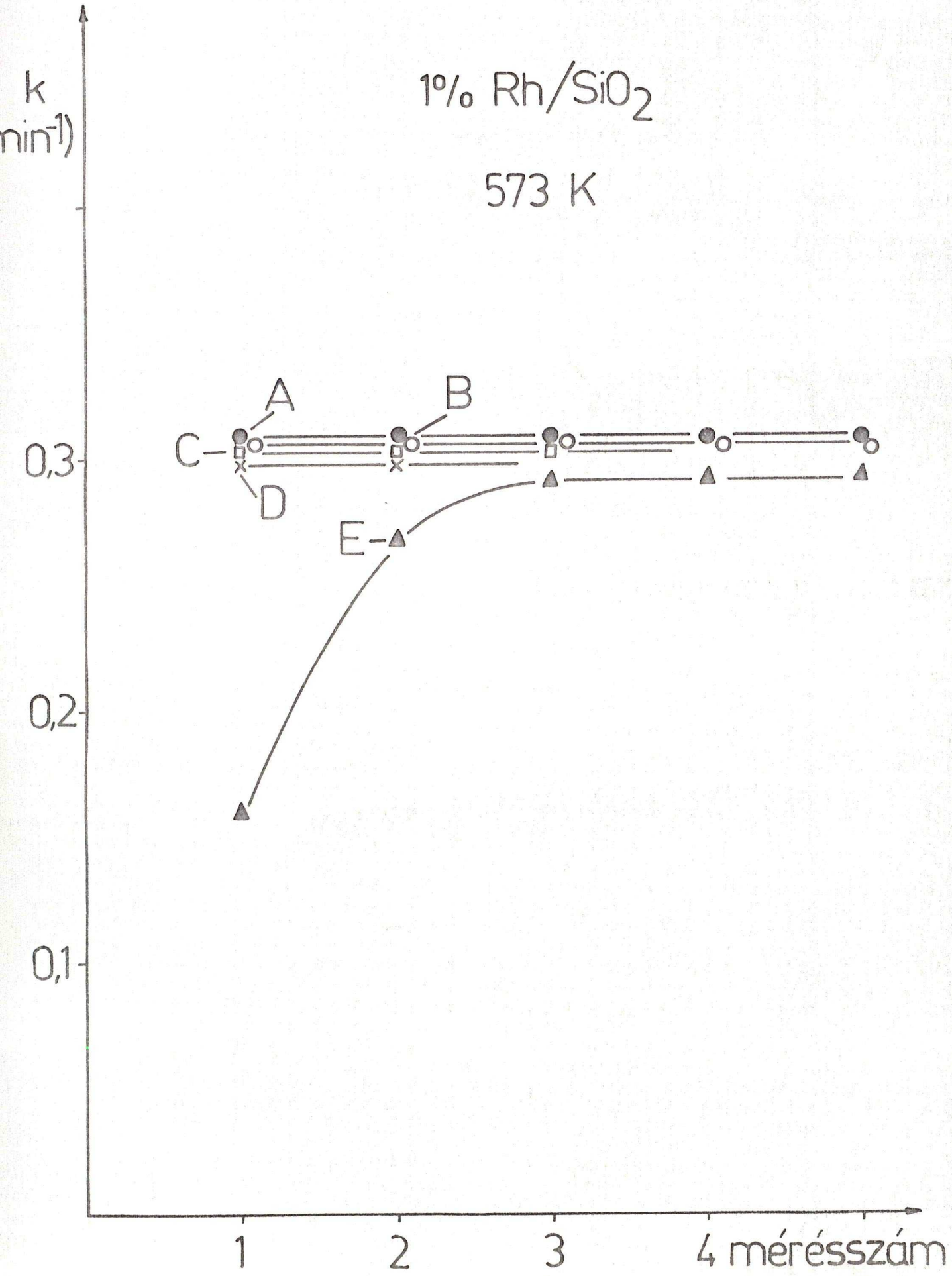
Az izociánsav 373 K-en adszorbeáltatva 2315 cm^{-1}-nél Si-NCO, 2196 cm^{-1}-nél pedig Rh-NCO formához rendelt sávokat eredményezett. Korábban bemutatott eredményeinkkel összhangban a 2196 cm^{-1}-hullámszámú sávot 523 K-en szivatáskor már nem tudtuk kimutatni, mig a Si-NCO stabilnak mutatkozott.

31.ábra

A katalizátor aktivitásának változása különböző gázok előzetes adszorpciója hatására; A: redukált minta, B: NO(673 K-en), C: HNCO, D: O_2, E: C_2N_2, előzetes adszorpciója után.

Az ábrából látható, hogy a katalizátor aktivitását

31. ábra



a diciános kezelés csökkentette. Ez a változás azonban a mérések számának növelésével fokozatosan megszünt. Megemlitjük még, hogy a C_2N_2 és a Rh/SiO_2 minta kölcsönhatásakor a gázfázisban HCN-ot mutattunk ki.

2.5. Izotópos kisérletek

Annak érdekében, hogy a felületi izocianátkomplexeknek a NO-CO reakcióban való részvételéről adatokat nyerjünk, HNCO előzetes adszorpciója után $C^{13}O$:NO=1:2 gázelegyet engedtünk a katalizátorokra.

Az 1% Rh/Al_2O_3 (250 mg) katalizátoron nyert eredményeinket a 32. ábrán mutatjuk be.

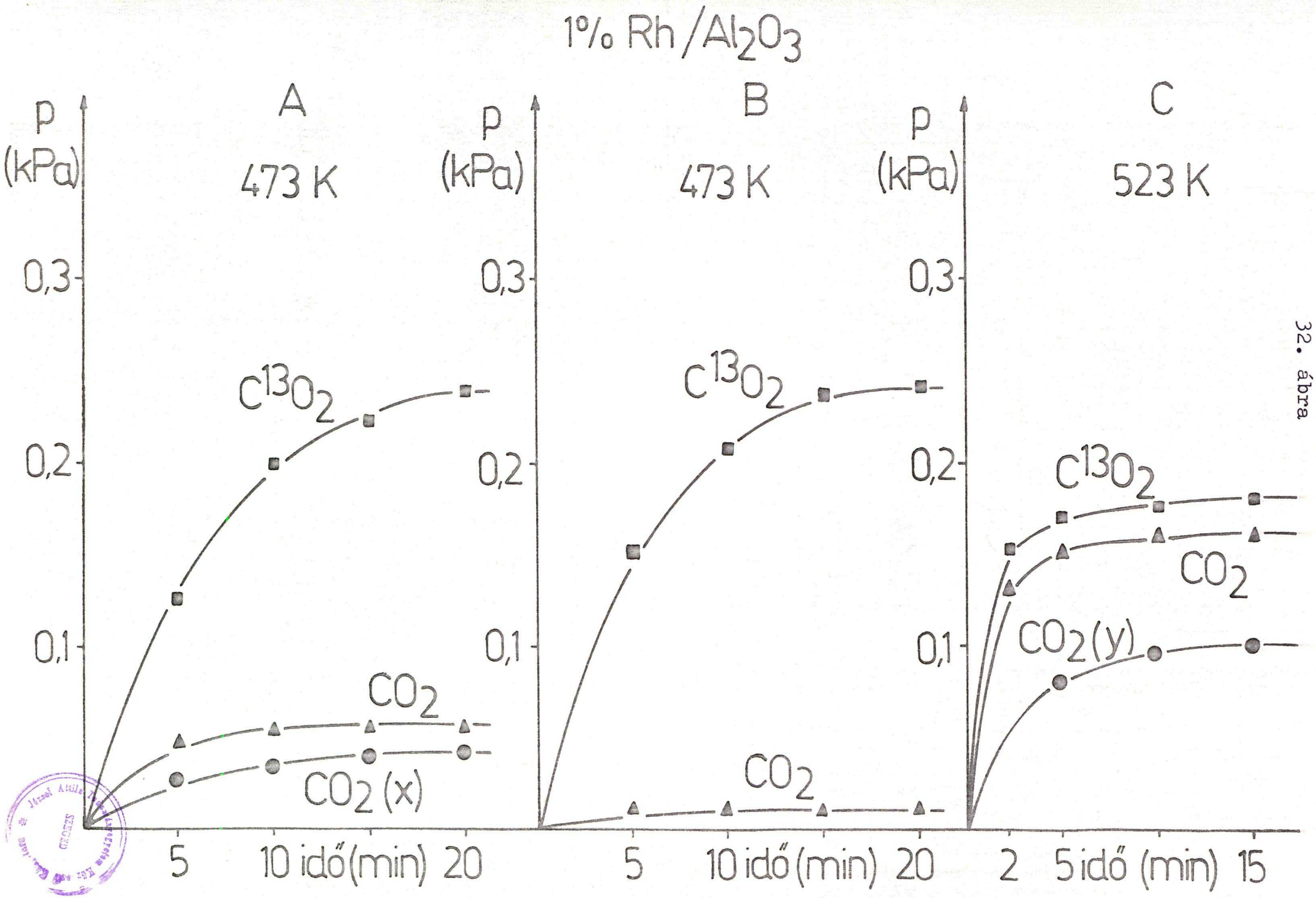
32. ábra

A HNCO előzetes adszorpcióját követően 2 kPa nyomású $C^{13}O$:NO=1:2 gázelegy reakciójában fejlődött jelzett és nem jelzett CO_2 mennyiségének változása a reakció során.

A 32. ábra "A" részében a CO_2(x) jelü görbe a HNCO adszorpcióját követő termikus deszorpció (ellenörző kisérlet) során mért CO_2-ot jelöli.

A 32. ábra "B" részében látható görbéket akkor nyertük, amikor az izotópos gázelegy reakciójának lejátszódása után leszivattuk a mintát és ismételten lejátszódtattuk a NO-$C^{13}O$ reakciót.

A 32. ábra "C" részében az 523 K-en nyert görbéket láthatjuk, ahol a CO_2(Y) jelü görbe az ellenőrző deszorpciós kisérletben talált pontokat tartalmazza.


1% Rh/Al2O3
A
473 K
B
473 K
C
523 K
p (kPa)
0,3
0,2
0,1
C13O2
CO2
CO2 (x)
CO2 (y)
5
10 idő (min) 20
2
5 idő (min) 15

32. ábra

A bemutatott ábrát megfigyelve ugy véljük,hogy 473 K-en az izotópos gázelegy reakciójának lejátszódásakor a CO_2 azon mennyisége,melyet a reakcióban részt vevő adszorbeált HNCO-ból származtathatunk,nem jelentős. Az 523 K-en végzett kisérletben annyi CO_2-ot mértünk az izotópos gázelegy reakciójakor,mint amennyit az ellenőrző termikus deszorpciós kisérletben magasabb hőmérsékleten nyertünk.

A kisérleti adatokat összegezve azt állapitjuk meg, hogy az izotópos gázelegy reakciója teljes mértékben lejátszódhat 473 K-en anélkül, hogy az előzetesen a felületre vitt izocianátkomplex nagyobb része elbomlana vagy elreagálna.

Az 1%Rh/SiO_2 katalizátoron, amint már láttuk, a NO-CO reakció könnyen lejátszódott. A reakció során izocianátkomplexek nehezen képződnek, viszont a létrejött izocianát rendkivül stabilis. Az ezen a katalizátoron 523 K-en végzett izotópos kisérleteink azt mutatták, hogy miközben a $C^{13}O$-NO reakció lejátszódik, a gázfázisban CO_2 nem jelentkezik. Ez arra utal, hogy a HNCO-adszorpcióval a felületre vitt izocianátkomplex nem vett részt a reakcióban.

A kisérleti eredmények értelmezése

1. A hordozó hatása a felületi izocianátkomplex képződésére és stabilitására

Az infravörösspektroszkópiai vizsgálatokból kiderül, hogy a hordozók nagymértékben befolyásolják a felületi izocianátkomplexhez rendelt infravörös abszorpciós sáv helyzetét, hatással vannak annak képződésére és stabilitására.

A különböző katalizátorokon az izocianáthoz rendelt abszorpciós sávok hullámszámai a hordozótól függően a következők voltak:

M/TiO_2	M/MgO	M/Al_2O_3	M/SiO_2
2210-2215 cm^{-1}	2228-2241 cm^{-1}	2264-2272 cm^{-1}	2310-2318 cm^{-1}

ahol M = nemesfém (Pt, Pd, Rh, Ir, Ru).

Mielőtt a "hordozóhatás" szempontjából értelmeznénk ezeket az eredményeket, szeretnénk röviden foglalkozni a nemesfém diszperzitásának lehetséges hatásával.

A NO adszorpciójakor megfigyelték, [62] hogy a hordozóra felvitt Pt-n irreverzibilisen adszorbeálódott NO vibrációs frekvenciája részecskeméretfüggő: minél nagyobb a részecskeméret, annál kisebb a ν_{NO} vibrációs frekvencia. Az eredmények értelmezésekor feltételezték, hogy a fémrészecskék atomjai kollektiven vesznek részt az adszorpciós kötés kialakitásában és az adszorbeált NO^+ π^*-lazító pályájára történő elektron-visszaadás ("back-donation") mértéke a krisztallitok kollektiv sajátságaitól függ.

Megvizsgálva az aluminium-oxid hordozóra felvitt Pt részecskeméretének hatását az izocianát képződésére, azt találták, [41] hogy a Pt diszperzitásának növelésével az izocianátsáv helyzete a nagyobb frekvenciák felé tolódott el. Ez az eltolódás azonban viszonylag kismértékü: 9-30%-os diszperzitás-tartományban a sohasem volt 15 cm^{-1}-nél nagyobb.

A jelen munkában használt katalizátorok diszperzitásainak különbsége a fentinél kisebb volt, ennek ellenére a felületi izocianáthoz rendelt abszorpciós sáv helyzetének változása a hordozóval, sokkal nagyobb mértékünek bizonyult: a $\Delta\nu^*$ elérte a 108 cm^{-1}-et.

Ezek alapján úgy gondoljuk, hogy a különböző hordozókra felvitt nemesfém diszperzitásának változása nem lehet elsődleges oka az izocianátsáv helyzetében megfigyelt nagy eltolódásnak.

Megkisérelhetjük értelmezni az eredményeket a "hordozóhatás" szempontjából. Több esetben bebizonyosodott, hogy a fém és az oxidok - különösen a félvezető oxidok - közötti kémiai és elektromos kölcsönhatások következtében a fém sajátságai megváltoznak, aminek hatására módosulnak a fém kemiszorpciós és katalitikus sajátságai [63].

Parravano egy korábbi munkájában [64] rámutatott, hogy a fém és a hordozó közötti elektronkölcsönhatások a kémiailag leginkább inertnek tekintett anyagok között is lejátszódnak.

Mivel a NO, CO és valószinüen az NCO-kötés is nagyon érzékeny a fémfelület elektronszerkezetére, várható, hogy a különböző

elektromos tulajdonságú hordozók változást idéznek elő a hordozott fém elektromos sajátságaiban is, amely befolyásolja a fémnek a CO-val, NO-val és az NCO-val létrejött kötését.

Figueras és munkatársai [65] nemrég azt találták, hogy a CO-sáv helyzete majdnem ugyanott volt a MgO-ra, Al_2O_3-ra és SiO_2-ra felvitt Pd-on. A CO hullámszámának egy $\Delta\nu^* = 40\text{-}50$ cm^{-1}-es eltolódását figyelték meg a nagyobb frekvenciák felé viszont akkor, amikor elektron-akceptor-helyeket tartalmazó hordozókat használtak. Ez az eltolódás az elektronoknak a palládiumtól a CO felé történő visszaadása mértékének csökkenését mutatja. A talált hatást a fém és a hordozók oxidált helyei közötti elektromos kölcsönhatás alapján értelmezték, amely befolyásolja a palládium elektronállapotát.

A fenti eredményekkel megegyezően a jelen munkában használt hordozók viszonylag kis hatással voltak az adszorbeált CO-hoz tartozó sáv helyzetére. Igy nem valószinü, hogy az NCO hullámszámának a hordozó természetétől függő nagy változását a nemesfémnek a hordozóval való kölcsönhatása következtében befolyásolt elektromos sajátságok változásával lehetne magyarázni.

Nézetünk szerint valószinübb, hogy a ν^*_{NCO} nagy eltolódásának az az oka, hogy az izocianát-formátumok nem a nemesfémen, hanem a hordozón helyezkednek el. A következő megfigyelések és eredmények látszanak alátámasztani ezt a feltételezést.

1.) Dalla Betta és Shelef kimutatták, [36] hogy az adszorbeált CO-ra jellemző csúcs alatti terület gyakorlatilag független attól, hogy a felületet előzőleg CO-dal vagy NO és CO gázelegyével kezelték. Feltételezve, hogy a Pt felülete mindkét esetben CO-dal közel teljesen boritott, a NO és CO gázelegyének adszorpciójakor megfigyelt intenziv izocianátsávot az aluminium-oxidon adszorbeált izocianátnak tulajdonitották.

2.) A Pt/Al_2O_3-on létrehozott izocianátkomplex bomlástermékeinek kvantitativ meghatározásakor azt találták, hogy a felületi izocianát mennyisége jelentősen felülmúlta a felületi Pt-atomok számát [4o]. Ebből azt a következtetést vonták le, hogy a platinán képződött izocianát (vagy annak egy része) átvándorolt a platináról a hordozóra.

3.) Ezt a magyarázatot igazolni látszik az a tény is, hogy a tiszta szilicium-dioxidon más módon létrehozott izocianát abszorpciós maximuma 2313 cm^{-1}-nél van [66], mig a tiszta magnézium-oxidon 2232 cm^{-1}-nél [67]. Az izociánsav adszorpciója a hordozó-oxidokon ugyancsak teljesen megegyező hullámszámoknál eredményezett elnyelési sávokat, mint amelyeknél a hordozott nemesfém-katalizátorokon nyertünk NO és CO gázelegyének adszorpciójával [52].

4.) A hordozott nemesfém-katalizátorokon képződő izocianát stabilitását jelentősen befolyásolta a hordozó. Ezzel szemben a 2066-2080 cm^{-1} között talált lineáris kötésü CO stabili-

tása csak csekély mértékben változott a hordozó minőségével. Az izocianát stabilitásában mutatkozó különbség mértéke a különböző hordozójú katalizátorokon olyan nagy volt, hogy ezt nehéz lenne a "hordozóhatásnak" tulajdonitani. Az eredmények jellemző vonása, hogy az izocianát gyorsan elbomlott az M/TiO_2 katalizátorokon már 573 K-en, ugyanakkor meglehetősen stabil volt M/SiO_2 katalizátorokon. Ez utóbbi esetekben még 723 K-en sem lehetett elérni az izocianát teljes mértékü elbomlását.

Valószinü, hogy az izocianát stabilitását a hordozott fém mennyisége és diszperzitása is befolyásolja, jelen esetben azonban az izocianát stabilitása a hordozótól függően akkor is különbözött, amikor a nemesfém diszperzitása majdnem azonos volt.

Az izocianátkomplexek stabilitására a felületen jelenlevő adszorbeátumok is hatással lehetnek. Kiemelkedő szerepet játszhat e tekintetben a kemiszorbeált oxigén (pl. Pt-O), amely a nitrogén-monoxid disszociációjakor képződik, s amely reagálhat az NCO-csoportokkal [40]. Kimutatták, hogy amikor a Pt-O felületi formátumokat CO-val előzőleg elreagáltatták, az izocianát stabilitása nagymértékben megnőtt. Az a tény, hogy az izocianát bomlásakor nagy mennyiségü CO_2-ot detektáltunk, azt mutatja, hogy az N-O csoportok minden mintán jelen voltak. Az adszorbeált oxigén hatásának kizárása érdekében az izocianát bontása előtt a Pt-O csoportokat CO-val redukáltuk. Ez a ke-

zelés az izocianát stabilitását jelen esetben is befolyásolta, de minőségileg a kép ugyanaz maradt.

Az M/TiO_2 katalizátorokon az izocianát stabilitása a legkisebb volt. Ebben az esetben valószinü, hogy az izocianátnak a TiO_2 felületi oxigénjével történő reakciója is hozzájárul az izocianát megfigyelt instabilitásához.

Az a tény, hogy az izocianát a legstabilabb az M/SiO_2 katalizátorokon volt, összhangban van a Si-NCO nagy stabilitásával [66].

Bár az izocianát stabilitását a különböző katalizátorokon befolyásolta a hordozott fém természete, a lényeges faktor mégis a hordozó milyensége.

Nézetünk szerint az izocianát stabilitásában mutatkozóó nagy különbségek legvalószinübb oka az, hogy az izocianát a hordozón helyezkedik el, és amikor az összes többi faktor közel azonos, akkor stabilitását elsősorban a hordozó kémiai sajátságai határozzák meg. A CO stabilitásának a hordozó természetétől való relativ érzéketlenségéből viszont azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a CO a nemesfémhez kötődik.

A fenti megfontolások alapján felmerül a kérdés: mi a fém szerepe a felületi izocianátkomplex kémiájában? Az a tény, hogy NO és CO gázelegyében nemesfém távollétében egyik hordozón sem tudtunk izocianátot kimutatni, azt mutatja, hogy az izocianát képződésében a nemesfémnek jelentős szerepe van. (Redukált felületü MgO esetében megjelent a spektrumon 2230

cm^{-1} hullámszámnál egy kis intenzitású elnyelési sáv [44]. További vizsgálatok szükségesek annak eldöntésére, hogy e sáv megjelenése fém-szennyeződéseknek tulajdonitható, vagy pedig a MgO felülete tartalmazott kis mennyiségben az izocianát képződéséhez alkalmas helyeket).

A Kutatócsoport korábbi közleményeiben részletesen foglalkoztak az izocianátkomplexek képződésének lehetséges mechanizmusával [41]. Arra a következtetésre jutottak, hogy az első lépés a NO-nak a nemesfémen végbemenő disszociációja. Bizonyos esetekben ezt a folyamatot elősegitheti a CO, a NO és CO között átmenetileg létrejövő molekuláris komplex révén. A következő lépés az adszorbeált atomos N és a gázfázisú CO izocianátot eredményező reakciója.

Elfogadva, hogy az izocianát képződésének mindegyik fontos lépése (a NO disszociációja, az adszorbeált N-atomok rekombinációja, az adszorbeált N-atomok reakciója NO-dal vagy CO-dal, deszorpciós folyamatok stb.) a nemesfémen (változó mértékben) játszódik le, a jelen munka eredményeinek tükrében úgy tünik, hogy az izocianát a nemesfémről átvándorol a hordozóra. Mindazonáltal az izocianátkomplexek mennyiségi meghatározására irányuló kisérleteink azt sugallják, hogy a hordozó nem tekinthető végtelen "reservoir"-nak. Valószinübbnek látszik, hogy - Lorimer és Bell [56] feltevésével összahangban - az izocianát a hordozón a nemesfém körül, mintegy szigeteken helyezkedik el.

A rendelkezésre álló adatok alapján nehéz többet mondani a hordozón levő izocianát előfordulásának lehetséges módjairól. Néhány megfigyelésünk azonban feltétlen említésre érdemes.

Ezek közül a legfontosabb az, hogy a hordozó nemcsak az izocianátsáv hullámszámát és stabilitását befolyásolja, hanem jelentős hatással van az izocianát képződésére is. Meglepő, hogy a nemesfém hatását tulkompenzálja a hordozó. Általánosságban megállapithatjuk, hogy az izocianátképződés mértéke a hordozótól alapvetően függően az alábbi

$$M/SiO_2 < M/Al_2O_3 < M/MgO < M/TiO_2$$

sorrend szerint növekedett.

Amint ezt már a fentiekben kifejtettük, valószinütlennek tünik, hogy a "hordozóhatás" jelen esetben oly nagy lenne, hogy e jelenséget annak tulajdonithatnánk. Az a tény, hogy az izocianát gyorsan képződik M/TiO_2-on és rendkivül lassan M/SiO_2 katalizátorokon, összhangban van azzal a nézettel, hogy a hordozónak a nagyobb ionos és elektromos vezetőképessége elősegiti az adszorbeált formátumok felületi vándorlását [68]. Esetünkben is kézenfekvőbbnek látszik, hogy legalábbis az M/SiO_2 felületeken, az NCO-csoportok diffúziója a meghatározó folyamat az izocianátsávok intenzitásának időbeli növekedésében.

Az M/SiO_2 katalizátorok kivételével nem volt más izocianátsáv, amelyet nemesfém-izocianátnak tulajdonithatnánk. Ez

a tapasztalat egyrészt azt sugallja, hogy a NO disszociációjából származó nitrogén-atomok lehetnek a vándorló formátumok. Ezen feltevésnek azonban ellene szól az a tapasztalat, [72] miszerint a nitrogénatomok erősen kötődnek a nemesfémeken. Másrészről, könnyebben elfogadható, hogy az izocianát vándorol a hordozóra anélkül, hogy a nemesfémen kimutatható mennyiségben felhalmozódna. Ezzel kapcsolatosan a továbbiakban Davydov és Bell [69] korábbi, az izocianát hordozón való elhelyezkedésére vonatkozó megjegyzésével szeretnénk foglalkozni. Az adszorbeált NO és a gázfázisú CO között Ru/SiO_2-on 298 K-en lejátszódó reakcióban Davydov és Bell 2180 cm^{-1}-nél IR-sávot észleltek, amelyet a Ru^+-NCO^- csoport aszimmetrikus rezgéséhez rendeltek.

A Dalla Betta és Shelef [36] által javasolt értelmezéssel szemben, mely szerint az izocianát inkább a hordozón található, Davydov és Bell két okból is fenntartásokat közölt. Az egyik ellenvéleményük az volt, hogy az izocianátkomplexek képződéséhez szükségszerü a fémfelület jelenléte, mivel a tiszta SiO_2-dal végzett kisérletekben izocianátképződés nem észlelhető.

A másik ellenvetésük szerint a 298 K-en képződött izocianát felületi diffúziós koefficiense kicsi, ami miatt nem várható, hogy 298 K-en a fémről a hordozóra vándoroljon.

Véleményünk szerint egyik ellenvetésük sem mond ellent annak a magyarázatnak, hogy a hordozott fémkatalizátorokon a NO-CO reakcióban képződött izocianát a hordozón lokalizálódik. Ami a fémre vonatkozó megfontolásunkat illeti, kétségkivül a fém-komponens jelentős szerepet játszik az izocianát képződésében, de ez nem zárja ki az izocianátvándorlás lehetőségét a fémről a hordozóra.

Második ellenvetésüket illetően hangsúlyozzuk, hogy az a sáv, amelyet Ru^{+}-NCO^{-} formához rendeltek, sokkal kisebb frekvenciánál jelentkezett, mint ahol általában az izocianátnak tulajdonitott sáv észlelhető a hordozott nemesfémeken, különösen a SiO_2-on hordozott nemesfémeken. Itt jegyezzük meg, hogy a HNCO 298 K-en végzett adszorpciója hordozott nemesfémeken [52] 2180-2190 cm^{-1}-nél IR-sáv megjelenését okozta a spektrumon, ami megerősiti feltételezésünket, hogy a NO és a CO között 298 K-en lejátszódó felületi reakcióban képződött izocianát magán a Ru-on lokalizálódik, és ebben az esetben a vándorlás egyáltalán nem játszódik le.

Az a tény, hogy a nemesfémen kötött NCO-csoportra jellemző sávot elsősorban Ru esetében, és alacsony hőmérsékleten észleltük, összhangban van azokkal a kisérleti tapasztalatokkal, hogy a NO disszociációjának vizsgálatakor a Ru-ot találták a legaktivabb nemesfémnek. Az adszorbeált nitrogénatomok nagy felületi koncentrációja teszi lehetővé az izocianát képződését, és lassú diffúziója a SiO_2-on

eredményezi, hogy az izocianát 298 K-en a Ru-on marad. Az 573 K-en végzett kisérleteinkben viszont a Ru/SiO_2-on jelentkezett az izocianátra jellemző másik sáv is 2313 cm^{-1}-nél, jóllehet megjelenéséhez nagyobb nyomású NO+CO gázelegy alkalmazása volt szükséges.

A Davydov és Bell által közölt spektrumok tanulmányozásából azt a következtetést vontuk le, hogy esetükben is lejátszódik az izocianát vándorlása a Ru-ról a SiO_2-ra. Amikor a NO adszorpcióját követően a Ru/SiO_2 katalizátort CO jelenlétében 567-673 K-re fütötték, Davydov és Bell azt észlelték, hogy a 2180 cm^{-1}-es sáv intenzitása csökkent, és egy új elnyelési sáv jelentkezett 2300 cm^{-1}-nél. Kisérleteikben a 2300 cm^{-1}-es sávot előidéző felületi forma 773 K-ig stabilisnak bizonyult szivatással szemben. Ez a tény nagyon jól megegyezik azzal a tapasztalatunkkal, hogy a SiO_2 hordozó alkalmazásakor észlelt 2310 cm^{-1}-es izocianátsáv minden esetben igen stabilis volt, és ez arra mutat, hogy az alacsonyabb hőmérsékleten a Ru-on képződött izocianát magasabb hőmérsékleteken a hordozóra vándorolt.

2. Az izocianátképződés szerepe a NO-CO katalitikus reakcióban

Kisérleti eredményeink azt bizonyitják, hogy reakció lejátszódása során a katalizátor felületén olyan változások következtek be, melyekkel párhuzamosan a katalizátor aktivitása csökkent, majd állandósult. A csökkenés mértéke a nemesfémtől és a hordozótól is függött.

Niiyama és munkatársai [35] Pt/Al_2O_3 katalizátor esetében megfigyelték, hogy az izocianátsáv intenzitásának növekedésével párhuzamosan csökkent a katalizátor aktivitása. A katalizátor aktivitásának csökkenését a fémfelület csökkenésének tulajdonitották, amelyet a Pt-NCO csoportok felhalmozódása okoz. Véleményük szerint a felületi izocianát a NO-CO reakcióban katalizátormérgek.

Az ujabb munkák [39,4o] azonban azt mutatják, hogy az NCO formák nem a platinán, hanem a hordozón helyezkednek el, és az izocianátsáv (2265 cm^{-1}) nem a Pt-NCO,amint azt Niiyama és munkatársai vélték, hanem az Al-NCO formához tartozik. Ez az eredmény ellentétes Niiyama és munkatársai értelmezésével.

A Pt-katalizátor aktivitás csökkenését ujabban Lorimer és Bell [56] vizsgálta. Ők szintén összefüggést találtak a katalizátor dezaktiválódása és az NCO csoportok képződése között. Elfogadva azt az elképzelést, hogy az NCO csoportok a hordozón helyezkednek el, azt javasolták, hogy a katalizátorok aktivi-

tásának csökkenése a Pt-krisztallitok közelében a hordozón felhalmozódó izocianát és cianid csoportok szerepének tulajdonitható, amennyiben befolyásolják a Pt-krisztallitok elektromos sajátságait.

Az izocianátképződésnek a NO-CO reakcióban betöltött szerepét az infravörös spektroszkópiai, valamint a katalitikus vizsgálatok eredményei alapján részletesebben a Rh/TiO_2 és a Rh/SiO_2 katalizátorokon vizsgáltuk. E két katalizátor kiválasztását az izocianátképződésben, valamint a katalitikus reakcióban mutatott eltérő viselkedésük indokolta.

Kisérleteinkben a reakció hőmérsékletén felvett infravörös spektrumokat összevetettük a katalizátornak a NO-CO reakcióban kifejtett aktivitásával. A kétféle módszerrel nyert adatok alapján a különböző kezelések, kemiszorbeátumok lehetséges hatásai a következők:

A.

1./ A Rh/TiO_2 mintán a NO-CO reakció lejátszódása során 2210 cm^{-1} (Ti-NCO), 2228 cm^{-1} és 2205 cm^{-1} ($Rh\langle^{C\equiv N}_{O}$), 2155 cm^{-1} (Rh-C≡N), valamint 2108-2110 és 2030-2035 cm^{-1} hullámszámoknál találtunk elnyelési sávokat, melyek közül az izocianátsáv már a mérés közben kisebb lett, 473 K-en szivatva pedig eltünt. Ezzel párhuzamosan a katalizátor aktivitása is csökkent. Nagyon fontos észlelés, hogy a katalizátor aktivitása tovább csökkent a 473 K-en végzett szivatás hatására, pedig ez a szivatás - az IR-spektrumok tanusága szerint - a felületről eltüntette az

izocianátot. A minta aktivitásának csökkenésekor a cianid és a szén-monoxid sávok a szivatás alatt is jelen voltak a spektrumon. A fentiekhez hasonlóan Ir/TiO_2 mintán is ugy találtuk, hogy a katalitikus aktivitás akkor is tovább csökkent, amikor az egyes kisérletek közti szivatás hőmérséklete az IR-spektrumok szerint biztositottakaz izocianát teljes mértékü elbomlását.

2./ C_2N_2 ill. HCN előzetes adszorpciója hatására a katalizátor aktivitása kb. egy nagyságrenddel lecsökkent, majd a reakció többszöri lejátszódtatásakor az állandósuló aktivitásig növekedett. Ezzel párhuzamosan az infravörös spektrumokon 2226, 2205 és 2155 cm^{-1} hullámszámnál cianid-sávokat rögzitettünk, melyek szivatással szemben stabilisnak bizonyultak.

3./ Izociánsav előzetes adszorpciója a katalizátor aktivitását lényegesen nem befolyásolta. A HNCO-adszorpció a korábbi eredményekkel [52] összhangban 2210 cm^{-1} hullámszámnál eredményezett csak elnyelési sávot. Ez a sáv szivatás hatására eltünt, viszont cianid és szén-monoxid sávok észlelhetők voltak a spektrumon.

Megemlitjük, hogy néhány esetben megfigyeltük a HNCO adszorpciója alatt a gázfázis összetételének változását. Pt-szivacson HNCO adszorpciójakor az izociánsav hőmérséklettől is függő, nagymértékü nyomáscsökkenését figyeltük meg 573-673 K hőmérséklettartományban, amellyel egyidejüleg CO, CO_2 és N_2 jelent meg a gáztérben.

Pt/Al_2O_3 katalizátoron és Al_2O_3-on szintén az izociánsav

nyomásának csökkenését tapasztaltuk, amivel párhuzamosan CO_2, CO és N_2 jelent meg a gáztérben. A HNCO adszorpcióját követően leszivattuk a mintát, majd ismét engedtünk rá izociánsav-gőzt. Ekkor a HNCO nyomáscsökkenése lényegesen kisebbnek bizonyult, miként a gázfázisban megjelenő CO_2, CO és N_2 mennyisége is. Ezek a tájékozódó kisérletek arra utalnak, hogy az izociánsav adszorpciójakor a felületi megkötődés nyomán az izociánsav bomlása, sőt reakciói is lejátszódhatnak.

B.

1./ Rh/SiO_2 mintán a reagáló gázelegyben csak a Rh-CO sávját tudtuk kimutatni. A katalizátor aktivitása a reakció többszöri lejátszódásakor sem csökkent.

2./ NO és CO nagyobb nyomású elegyében 2312 cm^{-1}-es (Si-NCO) valamint 2235 és 2205 cm^{-1}-es ($Rh\langle^{C\equiv N}_{O}$) sávokat észleltünk. E kezelés hatására a katalizátor aktivitásában csökkenés állt elő.

3./ C_2N_2 adszorpciójakor csak abban az esetben tapasztaltunk infravörös sávot 2164 cm^{-1}-nél (Rh-C≡N), amikor a C_2N_2 nyomását 1,33 kPa-ra növeltük. A katalizátor aktivitása a C_2N_2 előzetes adszorpciója hatására jelentősen lecsökkent, majd a reakció többszöri lejátszódásakor megnövekedett.

4./ Izociánsav adszorpciója 373 K-en 2315 cm^{-1}-nél (Si-NCO) valamint 2196 cm^{-1}-nél (Rh-NCO) eredményezett sávokat, melyek körül a 2196 cm^{-1}-es 473 K-en eltünt, a 2315 cm^{-1} hullámszámu viszont stabilisnak mutatkozott. A katalizátor aktivitását e kezelés nem befolyásolta.

E két eltérő tulajdonságu katalizátoron összevetett kisérleti adatok alapján nagyon valószinütlennek tünik, hogy az izocianát lenne az okozója a katalizátorok aktivitása csökkenésének.

A $C^{13}O$ izotóp szén-monoxiddal végzett kisérleteink alapján ugy véljük, eredményeink azt az elképzelést támasztják alá, mely szerint az izocianát a NO-CO reakciónak nem köztiterméke.

Felmerülhet a kérdés, hogy vajon az infravörös spektrofotométer eléggé érzékeny-e az izocianátkomplexek kimutatására. Az izocianátsáv Pt/Al_2O_3 katalizátoron meghatározott abszorpciós együtthatójára [39,4o] alapozott számolás eredménye szerint a felületi izocianátkomplex, ha mennyisége eléri a hozzáférhető Pt-atomok 1-2%-át, már kimutatható. Valószinü, hogy a vizsgált minták esetében is ≈2% ez az érték. Jelen kisérleteinkben a spektrofotométer érzékenységét ordinata dehnung+hozzákapcsolásával néhány tized %-ra csökkentettük.

Amint a közölt ábrákon látható, a szén-monoxidra utaló infravörös sávok a Rh/TiO_2-on jelen voltak az izocianátsáv eltávolitása után is 473 K-en. Az adszorbeált CO azonban véleményünk szerint nem okozhatja a katalizátor aktivitáscsökkenését, mert a minta aktivitása a CO előzetes adszorpciója után ugyanaz volt Rh/TiO_2-on, és a lecsökkent aktivitású katalizátorról eltávolitva a CO-sávokat, nem következett be aktivitás-változás. Ezek a kisérletek egyuttal arra is utalnak, hogy a katalizátor és a szén-monoxid kölcsönhatásakor más szerzők [21, 7o] véleményével megegyezően nem zárható ki a katalizátor felületére történő

+ kiterjesztő, nyujtó

szénlerakódás. Kisérleteink szerint a szénlerakódás a katalizátorok aktivitása csökkenésének nem lehet okozója.

A cianid-csoporthoz rendelt sávok megjelenése és stabilitása, valamint a katalitikus aktivitás közti összefüggés viszont arra utal, hogy a cianid-csoportok jelentős szerepet játszanak a katalizátorok aktivitáscsökkenésében. Az a tapasztalat, hogy a cianid-csoportoknak tulajdonitott infravörös sávok a Rh/TiO_2, és a Rh/SiO_2 mintákon azonos hullámszámnál jelentkeztek, összhangban van e sávok Rh-C≡N ill. $Rh\langle^{C\equiv N}_{O}$ felületi formákhoz rendelésével.

Amint a katalitikus aktivitás és az infravörös spektrumok összevetésekor már láttuk, aktivitáscsökkenés csak cianid-sávok jelenlétében volt megfigyelhető. A Rh/SiO_2-on a C_2N_2 adszorpcióját követően a katalizátor aktivitásának csökkenését a 2164 cm^{-1} hullámszámú, Rh-C≡N formához rendelt elnyelési sáv jelenléte esetén megfigyelhettük akkor is, amikor a 2315 cm^{-1} hullámszámú izocianátsáv, valamint a 2226 és 2205 cm^{-1}-es cianid sávok egyáltalán nem voltak kimutathatók. Ez a tapasztalat arra enged következtetni, hogy az aktivitáscsökkenést a Rh-C≡N formák egyedüli jelenléte is okozhatja.

A NO katalitikus redukciója során azt tapasztaltuk, hogy a katalizátorok aktivitását elsősorban a hordozó minősége (TiO_2, SiO_2, Al_2O_3, MgO) határozta meg.

Több esetben bebizonyosodott, hogy a fém és az oxidok, különösen a félvezető oxidok közötti kémiai és elektromos kölcsönhatások következtében a fém sajátságai megváltoznak és ennek következtében módosulnak a fém kemiszorpciós és katalitikus sa-

játságai [63].

Tauster és munkatársai [58] TiO_2 hordozóra vitt Ru, Rh, Pd, Os, Ir és Pt katalizátorokon végzett vizsgálataikban rámutattak, hogy a nemesfém és hordozó fémionjai között erős kölcsönhatás létezik. Feltételezték egy $TiPt_3$ fémvegyület kialakulását.

Legujabban Munuera és munkatársai [71] Rh/TiO_2 minta esetében kimutatták, hogy a katalizátor előállitása során a Rh-atomok Ti^{3+} ionokkal kerülnek erős kölcsönhatásba, melynek során közvetlen Rh-Ti kötés alakul ki. Ugyanakkor a Rh/SiO_2 minta esetében az ilyen kölcsönhatást nem valószinüsitik.

Az a tapasztalatunk mely szerint a Rh/TiO_2 minta katalitikus aktivitása a magas hőmérsékletü oxigénes kezelést követően kicsinek bizonyult, összhangban van a fenti szerzők eredményeivel. Másik érdekes eredményünk, miszerint a Rh/SiO_2 katalizátor aktivitása 523 K feletti hőmérsékleteken meghaladta a Rh/TiO_2 minta aktivitását, ugyancsak összhangban van Munuera és munkatársai eredményeivel.

A hordozóknak a katalitikus aktivitásra gyakorolt hatása értelmezéséhez további, mélyreható, a fém és a hordozó kölcsönhatását részletesen feltáró vizsgálatok szükségesek.

Összefoglalás

Megvizsgáltuk a különböző hordozók / SiO_2,MgO,Al_2O_3 és TiO_2/ hatását a NO-CO katalitikus reakcióban létrejövő felületi izocianátkomplex keletkezésére és stabilitására Pt-, Pd-, Rh-, RU és Ir-katalizátorokon. Kisérleteinket tömegspektrométerrel összekapcsolt infravörös spektrofotométerrel végeztük.

Az izocianátkomplex nagyon nagy sebességgel képződött az M / TiO_2-on, mig más katalizátorokon, különösen az M / SiO_2-on lényegesen lassabban. A hordozók alapvetően befolyásolták az izocianáthoz rendelhető infravörös abszorpciós sáv helyzetét: M / TiO_2-on 2210-2215 cm^{-1}-nél, M / MgO-on 2225-2241 cm^{-1}-nél, M / Al_2O_3-on 2264-2272 cm^{-1}-nél, M / SiO_2-on 2310-2318 cm^{-1} hullámszámnál jelentkezett.

A hordozó jelentős hatást fejtett ki az izocianátkomplex stabilitására is. Mig az izocianát az M / TiO_2-on már 573 K-en nagyon gyorsan elbomlott,addig az M / SiO_2-on még 673 K-en is meglehetősen stabilisnak mutatkozott. Ez utóbbi tény összhangban van a felületi Si-NCO nagy stabilitásával.

Az eredmények értelmezésében arra a következtetésre jutottunk, hogy a fémen képződött izocianát gyorsan átvándorol a hordozóra,tulajdonságait tehát alapvetően a hordozó határozza meg. A megfigyelt jelenség a "spillover-hatásnak" egy különleges esetét képezi.

Az izocianátképződésnek a NO-CO reakcióban betöltött szerepe vizsgálatához tömegspektrométerhez kapcsolt zárt cir-

kulációs infracellát használtunk. Kisérleteinkben a reakció hőmérsékletén felvett infravörös abszorpciós spektrumokat összevetettük a katalizátornak a NO-CO reakcióban kifejtett aktivitásával. A Rh/TiO_2 és a Rh/SiO_2 minták jelentősen eltérő viselkedést mutattak nem csak az izocianát képződésében és stabilitásában, hanem a katalitikus reakcióban is. A Rh/TiO_2 katalizátor aktivitása a NO-CO reakció egymás utáni többszöri megismétlése során számottevően csökkent, mig a Rh/SiO_2 minta aktivitása azonos körülmények között nem változott. E két kontakton megvizsgáltuk, hogy különböző gázok (NO, CO, HNCO, HCN, C_2N_2) előzetes adszorpciója hatására miként alakul a katalizátoroknak a NO-CO reakcióban kifejtett aktivitása. Az izociánsav előzetes adszorpciója a katalizátorok aktivitását lényegesen nem befolyásolta. A HCN, illetve a C_2N_2 előzetes adszorpciója hatására a katalitikus aktivitás kb. egy nagyságrenddel lecsökkent.

A két eltérő tulajdonságu katalizátoron összevetett kisérleti adatok alapján nagyon valószinünek tünik, hogy az izocianát lenne az okozója a katalizátorok aktivitása csökkenésének. A cianid-csoporthoz rendelt infravörös sávok megjelenése és stabilitása, valamint a katalitikus aktivitás közti összefüggés viszont arra enged következtetni, hogy a cianid-csoportok jelentős szerepet játszhatnak a katalizátorok aktivitáscsökkenésében.

Irodalomjegyzék

1. L.Roev, A.Terenin, Opt. Spektroskop., 7, 750. 1959.
2. L. Roev, A.Alexeyev: Elementary Photoprocesses in Molecules, B.S. Neporent, ed., English Translation, Consultants Bureau, New York, 1968. 280.
3. J.T. Yates, T.E. Madey, J.Chem.Phys., 45, 1623. 1966.
4. R.M. Lambert, C.M. Comrie, Surf. Sci., 46, 61. 1974.
5. H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers, E.E. Latta, Faraday Discuss. Chem. Soc., 58, 116. 1974.
6. G. Ertl, Surf. Sci., 47, 86. 1975.
7. C.M. Comrie, W.H. Weinberg, R.M. Lambert, Surf. Sci., 57, 619. 1976.
8. G. Broden, T.N. Rhodin, G. Brucker, R. Benhow, Z. Hurych, Surf. Sci., 59, 593. 1976.
9. E. Miyazaki, I. Yasumori, Surf. Sci., 57, 755. 1975.
10. H. Conrad, G. Ertl, J. Kuppers, E.E. Latta, Surf. Sci. 65, 235. 1977.
11. G. Pirug, H.P. Bonzel, J. Catal., 50, 64. 1977.
12. H.P. Bonzel, G. Pirug, Surf. Sci., 62, 45. 1977.
13. R. Ku, N.A. Gjostein, H.P. Bonzel, Surf. Sci., 64, 465. 1977.
14. C.T. Campbell, J.M. White, Applications of Surf. Sci., 1, 347. 1978.
15. M. Uchida, A.T. Bell, J. Catal., 60, 204. 1979.
16. G. Blyholder, J.Phys. Chem., 68, 2772. 1964.
17. S.J. Atkinson, C.R. Brundle, M.W. Roberts, Discussions Faraday Soc., 48, 62. 1974.

18. J.T. Yates, T.E. Madey, N.E. Erickson, Surf. Sci., 43, 257. 1974.

19. K. Kishi, M.W. Roberts, J.Chem. Soc. Faraday I. 71, 1715. 1975.

20. G.A. Somorjai, O.W. Blakely, Nature, 258, 580. 1975.

21. Y.Iwasana, R. Mason, M. Textor, G.A. Somorjai, Chem. Phys. Letters, 44, 468. 1976.

22. M. Shelef, K. Otto, H. Gandhi, J. Catal., 12, 361. 1968.

23. K. Otto, M. Shelef, J. Catal., 14, 226, 1969.

24. F. Solymosi, J. Kiss; Paper presented at 15th International Combustion Symposium, Tokyo, 1974.

25. F. Solymosi, J. Kiss, J. Catal., 54, 42. 1978.

26. M.L. Unland, Science, 179, 567. 1972.

27. M.L. Unland, J. Phys. Chem., 77, 1952. 1973.

28. M.L. Unland, J. Catal,, 31, 459. 1973.

29. J.W. London, A.T. Bell, J. Catal., 31, 32, 1973.
31, 96. 1973.

30. F. Solymosi, J. Sárkány, Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 3, 297. 1975.

31. R.T. Rewick, T.H. Wise, J. Catal., 40, 301. 1975.

32. F. Solymosi, J. Sárkány, in "Proceedings of the V. Ibero--American Symposium on Catalysis, 1976. Lisboa"

33. H. Arai, H. Tominaga, J. Catal., 43, 131. 1976.

34. M.F. Brown, R.D. Gonzalez, J. Catal., 44, 477. 1976.

35. H. Niiyama, M. Tanaka, J. Iida, E. Echigoya, Bull. Chem. Soc., Japan, 49, 2047. 1976.

36. R.A. Dalla Betta, M. Shelef, J. Mol. Catal., 1, 431. 1976.

37. F. Solymosi, J. Sárkány, A. Schauer, J. Catal., 46, 297. 1977.

38. F. Solymosi, J. Raskó, J. Mol. Catal., 3, 405. 1977.

39. Völgyesi L., Diplomamunka, Szeged, 1977.

40. F. Solymosi, J. Kiss, J. Sárkány: Proc. 3rd Intern. Cong. Solid Surfaces, Vienna 1977, p. 819.

41. Sárkány J. L., Doktori értekezés, Szeged, 1977.

42. F. Solymosi, J. Raskó, J. Catal., 49, 240. 1977.

43. P.G. Harrison, E.W. Thornton, J.C.S. Faraday Trans. I., 11, 2604. 1978.

44. F. Solymosi,J. Raskó; J. Catal., 93. 000.1980.

45. F. Solymosi, J. Sárkány, Applications of Surface Sci.,

46. R.J.H. Voorhoeve, L.E. Trimble, J. Catal., 251. 1978.,

47. R.J.H. Voorhoeve, C.K.N. Patel, L.R. Trimle, R.J. Kerl, Science, 200. 761. 1978.

48. R.J.H. Voorhoeve, L.E. Trimble, D.J. Freed, Science, 200. 759. 1978.

49. H. Fürst and G. Weidenbach, Chem. Techn. / Berlin / 15. 589. 1963.
M. Boudart and J. E. Benson: J. Catal., 4. 704. 1965.

50. R. A. Ashby, R. L. Werner: J. Mol. Spectrosc., 18. 184. 1965.

51. T. Iwaki, M. Komuro, K. Hirosawa and M. Miura: J. Catal., 39. 324. 1975.

52. F. Solymosi and T. Bánsági: J. Phys. Chem., 83. 552. 1979.

53. D. Bianchi, G.E.E. Gardes, G.M. Pajonk and S.J. Teichner: J. Catal., 38. 135. 1975.
J. Catal., 33. 145. 1974.

54. F. Solymosi and J. Kiss, Surf. Sci., 106. 000. 1981.

55. Zhdan, P.A. személyes közlés

56. D. Lorimer and A.T. Bell, J. Catal., 59. 223. 1979.

57. F. Solymosi and J. Raskó: J. Catal., 63. 217. 1980.

58. S.J. Tauster, S.C. Fung and R.L. Garten: J. Amer. Chem. Soc., 100. 170. 1978.

59. M. A. Vannice and R. L. Garten: J. Catal., 56. 236. 1979.

60. W. Müller-Litz und H. Hobert Z.Phys.Chem./Berlin/236.84.1967.

61. Solymosi F., Tombácz I., Erdőhelyi A.; közlés alatt

62. M. Primet, J.M. Basset, E. Garbowski, M. V. Mathieu: J. Amer. Chem. Soc., 97. 3655. 1975.

63. F. Solymosi: Catal. Rev., 1. 233. 1967.

64. Parravano, G.; J. Catal., 18. 320. 1970.

65. F. Figureas, R. Gomez, N. Primet: Adv. in Chem. Series, Number, 121. 480. 1973.

66. B.A. Morrow, I.A. Cody: J.C.S. Faraday I., 71.1021.1975.

67. D.D. Eley, G. M. Kiwanuka, C. H. Rochester; J.C.S. Faraday I., 70. 1099. 1974.

68. E. Keren, A. Soffer: J. Catal., 50. 43. 1977.

69. A.A. Davydov, A. T. Bell: J. Catal., 49. 345. 1977.

70. I. G. Mc. Carty and H. Wise: J. Catal., 57. 406. 1979.

71. V. Rives-Arnau and G. Munuera: Appl. Surf. Sci., 1980.

72. J. Kiss, A. Berko and F. Solymosi: 8th Intern. Vac. Congr. and Intern. Conf. on Solid Surfaces 1980. Vol. 1. p. 514.

A doktori értekezés anyagából megjelent közlemények jegyzéke.

1.) The Effect of the Support on the Formation and Stability of Surface Isocyanate on Platinium.
F. Solymosi, L. Völgyesi and J. Sárkány J. of Catalysis 54. 336-344. 1978.

A hordozók hatásá a felületi izocianát komplex képződésére és stabilitására.
Solymosi Frigyes, Völgyesi László és Sárkány János Magyar Kémiai Folyóirat 85. 278-283. 1979.

2.) The Effect of Different Supports on the Formation and Reactivity of Surface Isocyanate on Pd, Ir, Ru and Rh.
F. Solymosi, L. Völgyesi and J. Raskó Z.Phys.Chem. Neue Folge 120. 79-87. 1980.

A hordozók hatása a felületi izocianát képződésére és reakcióképességére Pd, Ir, Ru és Rh katalizátorokon
Solymosi Frigyes, Völgyesi László és Raskó János
Magyar Kémiai Folyóirat 87. 23-27. 1981.

3.) Solymosi Frigyes, Völgyesi László, Raskó János: Reduction of NO by CO over Supported Iridium Catalysts.
Symposium on Automobile Exhanst Catalysis.
Az Amerikai Kémiai Társaság Konferenciája Washington (USA) 1979.

4.) F. Solymosi and L. Völgyesi: The Problem in the Desactivation of Rhodium Catalysts in the NO-CO Reaction közlés alatt.

Köszönetem fejezem ki Dr. Solymosi Frigyes c. egyetemi tanárnak, a kémiai tudományok doktorának, a Kutató Csoport vezetőjének, hogy biztositotta számomra a disszertáció elkészitéséhez szükséges feltételeket, a témát, a kisérletek megtervezésében, valamint értékelésében a segitő, sokoldalu irányitást.

Köszönetet mondok Dr. Bánsági Tamásnak a kémiai tudományok kandidátusának, Dr. Raskó Jánosnak, Dr. Kiss Jánosnak, Dr. Erdőhelyi Andrásnak, Dr. Tombácz Imrének és Kocsis Máriának a munkámmal kapcsolatos hasznos elméleti és gyakorlati segitségükért.

Köszönet illeti Takács Ferencné technikust a kisérletek előkészitésében kifejtett tevékenységéért.