

MAGYAR KÉMIAI FOLYÓIRAT

81. évfolyam. 1975.

A nitrogén-monoxid alacsony hőmérsékletű redukciója SnO₂ + Cr₂O₃ katalizátoron

(Előzetes közlemény)

SOLYMOSI FRIGYES és KISS JÁNOS

Az utóbbi években az NO katalitikus kémiája iránt mind nagyobb érdeklődés nyilvánul meg. A vizsgálatok elsődleges célja alkalmas katalizátort és folyamatot találni a levegőszennyeződést okozó NO-nak nitrogénné történő átalakítására. Ez a cél azonban csak abban az esetben érhető el, ha az eddigieknél lényegesen többet tudunk az NO és a katalizátor közötti kölcsönhatás jellegéről és az NO katalitikus redukciójának mechanizmusáról. A jelen munkában a nitrogén-monoxid adszorpcióját és katalitikus redukcióját a tiszta és kevés króm(III)-oxiddal adalékolt ón-dioxidon tanulmányozzuk.

A kísérletekhez használt SnO₂-ot fémórnak salétromsavval történő oxidációjával állítottuk elő. A keletkezett Sn(OH)₄-ot 120 °C-on szárítottuk, 350 °C-on 3 óráig, majd 500 °C-on 5 óráig hevítettük. A dotálás az SnO₂-nak a Cr₂O₃ vizes szuszpenziójában történő alapos elegyítése után 110 °C, illetve 350 °C-on 3 óráig történő szárítással, valamint 900 °C-on 5 óráig tartó hevítéssel történt. E módszerrel előállított Cr₂O₃-dal adalékolt SnO₂ nagyobb vegyértékállapotú krómiont tartalmaz (a króm átlagos vegyértéke pl. az SnO₂ + 1% Cr₂O₃-ban 3,85). Méréseinkhez 1,5 g tablettatöredéket használtunk. A kinetikai vizsgálatokat zárt, cirkulációs rendszerben végeztük. A reaktor térfogata 277 cm³ volt. A reakcióelegy

25 Torr NO-ot és 25 Torr redukáló komponenst tartalmazott. A reakciót általában 70%-os konverzióig követtük.

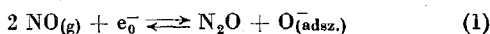
Az NO adszorpciója a 400 °C-on vákuumban aktivált SnO₂-on nagyon lassú, annak ellenére, hogy nincs kísérleti bizonyíték arra, hogy az adszorpció jelentős aktiválási energiát igényelne. Az adszorpciós izotermákat és az adszorpció sebességét 25–150 °C hőmérséklet-tartományban határoztuk meg. Az izotermák 8–50 Torr nyomástartományban Freundlich-típusúak voltak. Az adszorpciós hő átlagértéke $\Theta = 0,37$ -nél 9,0 kcal/mól-nak adódott. A monomolekulás borított-ságnak megfelelő NO mennyisége 18,6 $\mu\text{mól/g}$.

Az adszorpció kinetikáját az Elovich-egyenlet írja le. Az Elovich-görbék két szegmentből állnak, melyek két konzekutív adszorpciós folyamatra mutatnak. A kinetikai görbéken a törés viszonylag kis borított-ságnál ($\Theta = 0,085$ -nél) jelentkezik. Az adszorpció sebességének hőmérséklet-koeficiense pozitív. A részlegesen redukált SnO₂-on (a redukció szén-monoxiddal történt 400 °C-on 60 percig), az NO pillanatszerű adszorpciójának mértéke 100 °C-on háromszor, az adszorpció sebessége pedig ötször volt nagyobb, mint a nem redukált oxidon. Ezzel szemben az oxidált mintán (200 °C-on 60 percig oxigénben kezelt minta) az adszorpció sebessége közel százszor volt kisebb,

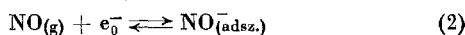
mint a 400 °C-on vákuumban aktivált SnO₂-on. Az aktivált SnO₂-on az előzetesen adszorbeált NO megnövelte a CO adszorpciójának mértékét, amit a felületen kialakult izocianátkomplex képződésével értelmezünk.

Lényegesen megnőtt az NO adszorpciójának sebessége és mértéke abban az esetben, ha az SnO₂-ot kevés Cr₂O₃-dal (1 mól%) adalékoltuk.

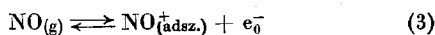
Az NO és a katalizátor közötti kölcsönhatás természetét elektromos vezetőképességi mérésekkel tanulmányoztuk. 250 gC alatt az NO mind a tiszta SnO₂, mind a Cr₂O₃-dal adalékolt SnO₂ vezetőképességét csökkenti, mely a következő adszorpciók reakciók lejátszódásával értelmezhető



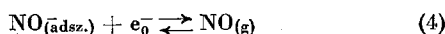
vagy



A reakciótér evakuálásakor ugyanazon a hőmérsékleten további vezetőképesség-csökkenést tapasztaltunk. Ez a viselkedés arra mutat, hogy a fenti adszorpciók folyamatok mellett lejátszódott az NO elektrondonor adszorpciója is,



mely részben kompenzálta az első két folyamatnak az ón-dioxid vezetőképességére gyakorolt hatását. Az a tény, hogy a minta szívatasakor az ón-dioxid elektromos vezetőképessége tovább csökkent arra enged következtetni, hogy az NO⁺(adsz.) gyengébben kötődik a felülethez, mint az O⁻(adsz.) és az NO⁻(adsz.) adszorbeátumok, és szívatas hatására elektronfelvétellel deszorbeálódik



Kinetikai méréseink szerint a tiszta SnO₂-on az NO redukciója szén-monoxiddal, hidrogénnel és etilénnel mérhető sebességgel csak 350 °C felett megy végbe. A króm-oxiddal adalékolt ón-dioxidon viszont az NO redukciója már 150–220 °C között lejátszódik. A katalitikus reakció szén-monoxidra és hidrogénre nézve zérusrendű, NO-ra pedig elsőrendű. Néhány kinetikai adatot a táblázatban tüntettünk fel.

A reakcióelegy és a katalizátor közötti kölcsönhatás tanulmányozásából kitűnt, hogy a nitrogén-monoxid redukciója gyengén redukált felületen megy végbe. Nézetünk szerint a vizsgált katalitikus reakciók leglassabb lépése a redukált centru-

Táblázat

Az NO katalitikus redukciójának kinetikai adatai

Reakció	SnO ₂ (5,81 m ² /g)		SnO ₂ + 1% Cr ₂ O ₃ (11,87 m ² /g)	
	k _{spec.} min ⁻¹ m ⁻² 400 °C-on	E kcal/mól	k _{spec.} min ⁻¹ m ⁻² 200 °C-on	E kcal/mól
NO + CO	2,4 · 10 ⁻³	36,6	5,3 · 10 ⁻³	18,2
NO + H ₂	2,7 · 10 ⁻³	15,2	4,5 · 10 ⁻⁴	15,2
NO + C ₂ H ₄	1,62 · 10 ⁻³	19,6	2,1 · 10 ⁻⁴	14,1

* NO : H₂ = 1 : 2

mok visszaoxidációja. A kevés króm-oxiddal adalékolt ón-dioxid nagy katalitikus hatását az ón-dioxid felületi rétegébe beépült krómionokhoz rendeljük, amelyek könnyen redukálhatók, illetve nitrogén-monoxiddal gyorsan visszaoxidálhatók.

Összefoglalás

A nitrogén-monoxid adszorpcióját és katalitikus redukcióját tanulmányoztuk tiszta és kevés króm(III)-oxiddal adalékolt ón-dioxidon. Megállapítottuk, hogy a króm-oxid-tartalmú ón-dioxid igen hatásos katalizátora a nitrogén-monoxid szén-monoxiddal, hidrogénnel és etilénnel történő alacsony hőmérsékletű redukciójában. A katalizátor nagy hatását az ón-dioxid felületi rétegébe beépült nagyobb vegyértékű krómionok könnyű redukálhatóságával és gyors visszaoxidációjával értelmeztük.

SnO₂—Cr₂O₃ as a catalyst for the low-temperature reduction of nitric oxide (Preliminary communication) F. Solymosi and J. Kiss

It was found that SnO₂ containing a small amount of Cr₂O₃ is a very active substance for the adsorption and catalytic reduction of NO pollutant with CO, H₂ and C₂H₄ at low temperatures. The high activity is attributed to the easily reducible and reoxidizable higher-valent chromium ions formed during the incorporation of Cr₂O₃ in the surface layer of SnO₂.

Szeged, Magyar Tudományos Akadémia Gázreakció-kinetikai Tanszéki Kutató Csoportja.
Érkezett: 1974. XI. 15.