

MAGYAR KÉMIAI FOLYÓIRAT

81. évfolyam. 1975.

A nitrogén-monoxid adszorpciója és katalitikus redukciója
ón-dioxid-katalizátoron*

SOLYMOSI FRIGYES és KISS JÁNOS

Az utóbbi években világszerte nagy figyelem fordítódik a környezet szennyeződésének megakadályozására. A környezetvédelem legfontosabb területe a levegőszennyeződés csökkentése. A kémiai üzemek és az autók által kibocsátott mérgező anyagok (szén-monoxid, szénhidrogének, nitrogén-oxidok stb.) eltávolításában nagy szerep jut az említett termékek katalitikus úton való átalakításának. Mivel a szén-monoxid és a szénhidrogének oxidációjáról nagyszámú kísérleti adat áll rendelkezésünkre, ezek katalitikus utánégetésének gyakorlati megvalósítása igen előrehaladott állapotban van. Az autók kipufogó gázban szintén jelenlevő NO katalitikus eltávolítása azonban még messze van a gyakorlatban használható formától, így ez a terület még jelentős kutatást kíván. Az elmaradás elsődleges oka, hogy rendkívül keveset tudunk a NO és a szilárd anyagok (oxidok és fémek) közötti kölcsönhatásról.

A NO eltávolításának egyik lehetséges módja a NO katalitikus elbontása. A különböző katalizátorokon eddig végzett mérések azonban azt mutatták, hogy a reakció sebessége még magas hőmérsékleten is rendkívül kicsi, így ez a reakció a gyakorlatban egyelőre nem alkalmazható. Megvalósíthatónak látszik viszont a második módszer: a NO-nak a kipufogó gázban szintén jelenlevő redukáló gázokkal, elsősorban a CO-dal katalitikus reakcióban történő eltávolítása.

Mivel eddigi vizsgálatokból kitűnt, hogy a NO redukciójában katalizátorok felületén lejátszódó oxidációs és redukációs lépések jelentős szerepet

játszanak¹⁻³, figyelmünket olyan katalizátorok kialakítására és vizsgálatára fordítottuk, amelyekben ezek a lépések különösen kedvezményezettek. Ebből a szempontból alkalmas katalizátornak látszott a kevés króm-oxiddal adalékolt ón-dioxid, melynek fizikai-kémiai sajátosságait a közelmúltban behatóan tanulmányoztuk^{4, 5}.

E témával foglalkozó előzetes közleményünkben bemutattuk, hogy a kevés Cr_2O_3 -t tartalmazó SnO_2 kitűnő katalizátora az NO-CO, NO-H₂ és NO-C₂H₄ reakcióknak^{6, 7}.

A jelen dolgozatban a NO és az SnO_2 közötti kölcsönhatásról és a tiszta SnO_2 által katalizált NO-CO reakció vizsgálatáról számolunk be. A Cr_2O_3 beépítésének hatását a reakció lefutására a következő közleményünkben ismertetjük.

Kísérleti rész

Anyagok

Az ón-dioxidot Merck granulált p. a. fémónnak koncentrált salétromsavban történő oldásával állítottuk elő. A képződött ón-hidroxidot kétszer desztillált vízzel savmentessé-

¹ M. Shelef and J. T. Kummer: Chem. Eng. Prog. Symp. Series, 67. 74. 1971.

² F. G. Dwyer: Cat. Rev., 6. 261. 1972.

³ K. Otto and M. Shelef: J. Catal., 12. 361. 1968.

⁴ Solymosi F., Hess A. és Bozsó F.: Magy. Kém. Folyóirat, 81. 81. 1975.

⁵ F. Solymosi and T. Bánsági: Proceedings of the 2nd International Conference on Space Engineering. D. Reidel Publ., Dordrecht-Holland, 1970. 145. o.

⁶ F. Solymosi, J. Kiss and F. Bozsó: Paper presented at Euechem Conference on the Role of Catalysis in Problem of Pollution, Santander, July 13-15, 1973.

⁷ F. Solymosi and J. Kiss: J. C. S. Chem. Comm., 13. 509. 1974.

* A dolgozat részét képezte a 15. International Combustion szimpóziumon (Tokio, 1974. augusztus 26-30.) elhangzott előadásnak.

gig mostuk, a szuszpenziót 110 °C-on szárítottuk, majd 500 °C-on 5 óráig bontottuk. Az oxid végső égetése 900 °C-on 5 óráig történt. Az oxid felülete 5,8 m²/g volt. Vizsgálatainkhoz három különbözőképpen előkezelt ón-dioxidot alkalmaztunk:

- 400 °C-on 60 percig vákuumban aktivált mintát,
 - 400 °C-on szén-monoxiddal 60 percig redukált oxidot,
 - 200 °C-on 60 percig oxigénnel oxidált katalizátort.
- A nitrogén-oxidot (Matheson Ltd.) a vizsgálatok előtt frakcionált desztillációval tisztítottuk. A tisztított minta tömegspektrometriás analízise szerint a gáz NO₂-ot és N₂O₃-ot nem tartalmazott. A szén-monoxidot koncentrált kénsav és hangyasav reakciójával állítottuk elő.

Mérési módszerek

A kinetikai vizsgálatokat zárt cirkulációs reaktorban (térfogata 277 cm³) végeztük. A kísérletekhez 1,5 g 8–10 db tablettatöredékből álló katalizátort használtunk. A reakció előrehaladását a nyomásváltozás mérésével követtük. A reakciótermékek analízisét esetenként a katalitikus reaktorhoz kapcsolt A. E. I. MS-10 tömegspektrométerrel végeztük. Az elektromos vezetőképességi méréseket a kinetikai reaktorban hajtottuk végre. A vizsgálatokhoz 8 mm átmérőjű 6–7 mm hosszúságú, 40 atm nyomással összepréselt tablettákat használtunk. Az adszorpciós méréseket Sartorius-vákuummikromérlegben végeztük.

A kísérleti eredmények ismertetése

1. A NO adszorpciója

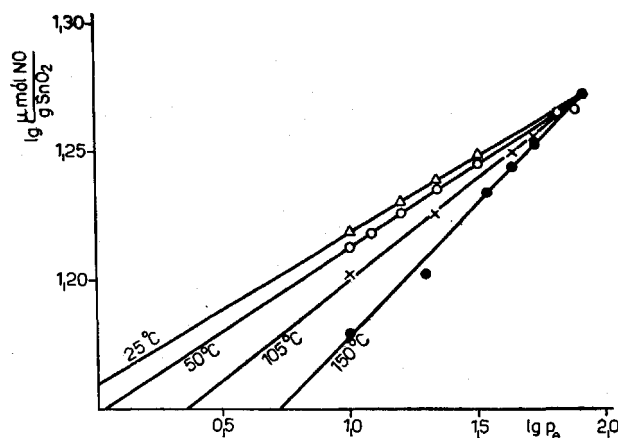
a) Freundlich-izotermák

A nitrogén-monoxid adszorpciója diamágneses oxidokon rendkívül lassú. Alumínium-oxidon például jelentős adszorpció játszódik le még 100 nap után is^{8, 9}. Bár az adszorpciós hő értéke meglehetősen kicsi volt, Solbakken⁸ arra a következtetésre jutott, hogy a NO adszorpciója az alumínium-oxidon kemisorpció folyamat. Mágneses mérések bizonyították, hogy a nitrogén-monoxid adszorpciója során elveszti paramágnesességét; a párosítatlan elektronja az alumínium-oxid elektronjával párosodik. A nitrogén-monoxid adszorpciója meglehetősen lassú volt a 400 °C-on aktivált ón-dioxidon is, annak ellenére, hogy nincs kísérleti bizonyítékunk arra, hogy a folyamat jelentősebb aktiválási energiát igényelne. Arra lehet következtetni, hogy az adszorpciós folyamatnak meglehetősen kicsi a preexponenciális tényezője. Az adszorpciós izotermákat és az adszorpció sebességét 25–150 °C hőmérséklet-tartományban határoztuk meg. Az adszorpciós adatok a vizsgált nyomástartományban (5–150 Torr) követték a Freundlich-egyenletet,

$$q = cp^{1/n}$$

(ahol q az adszorbeált NO mennyisége, p a NO nyomása, c és n pedig a hőmérséklettől függő állandók) amint ezt az I. ábrán feltüntetett adatok bizonyítják.

A Freundlich-izoterma legfontosabb paramétereit az I. táblázatban foglaltuk össze. A mono-



1. ábra
A NO adszorpciójának Freundlich-izotermái

1. táblázat

A Freundlich-izoterma jellemző adatai

Aktivált SnO₂

T, °C	n	H _m , kcal/mól	c		q _m	P _m , Torr
			μmól/g			
25	16,6	9,7	36,25		18,6	64
50	13,87	8,8	34,5			
105	12,5	9,2	32,2			
150	10	8,3	30,75			

Redukált SnO₂

T, °C	n	H _m , kcal/mól	c		q _m	P _m , Torr
			μmól/g			
25	46,3	27,3	42,3		46,87	112
50	39,0	25,0	41,7			
100	31,1	23,0	40,4			

q_m a monomolekuláris borítottsághoz szükséges NO mennyisége μmól/g-ban.

P_m a monomolekuláris borítottsághoz szükséges egyenlő nyomás.

A q_m értéket a Freundlich-izotermák metszéspontjából határoztuk meg. Az ehhez tartozó abszcisszaérték a p_m.

molekuláris adszorpciós réteg kialakulásához a számítások szerint 18,6 μmól/g nitrogén-monoxid szükséges. A monomolekuláris borítottsághoz tartozó nyomás értéke 64 Torr-nak adódott. A Freundlich-egyenlet c és n koefficiensei a hőmérséklettel csökkennek, hasonlóképpen, mint azt már Shelef más oxidfelületeken tapasztalta^{10–13}. Az adszorpciós hő értékeit, H_m-et az n exponensből számítottuk ki $\theta = 0,37$ borítottságnál. Az átlag adszorpciós hő értékére 25–150 °C között az aktivált ón-dioxidon 9 kcal/mól értéket kaptunk. Megemlítjük, hogy hasonlóan kis értéket kapott

⁸ A. Solbakken and L. H. Reyerson: J. Phys. Chem., 66. 365. 1972.

⁹ A. Solbakken and L. H. Reyerson: J. Phys. Chem., 64. 1903. 1960.

¹⁰ K. Otto and M. Shelef: J. Catal., 14. 226. 1969.

¹¹ M. Shelef and K. Otto: J. Catal., 18. 184. 1970.

¹² M. S. Gandhi and M. Shelef: J. Catal., 24. 241. 1972.

¹³ M. S. Gandhi and M. Shelef: J. Catal., 28. 1. 1973.

Shelef is az átmenetifém-oxidokon, 5,1 kcal/mól-t a Cr₂O₃/Al₂O₃-on, 3,5 kcal/mól-t a Fe₂O₃-on, 8,6 kcal/mól-t a NiO-on és 5,1 kcal/mól-t a CuO-on.

Előzőekkel hasonló méréseket végeztünk a szén-monoxiddal 400 °C-on részlegesen redukált ón-dioxidon is. A nitrogén-monoxid adszorpciója a redukált felületen sokkal erősebb, amint ezt az adszorpciós hő megnövekedett értéke (a H_m átlagértéke 25,1 kcal/mól) és az adszorbeálódott NO lassú deszorpciója is bizonyítja.

b) Az adszorpció kinetikája

A nitrogén-monoxid kemisorpciójának kinetikáját 25–150 °C között vizsgáltuk 10 Torr nyomásnál. A kísérleti eredményeket az Elovich-egyenlet integrált formájával értékeltük,

$$q = (2,3/\alpha) \lg(t + t_0) - (2,3/\alpha) \lg t_0$$

ahol $t_0 = 1/\alpha$ az integrációs állandó. Mivel t_0 sokkal kisebb, mint t , a fenti egyenlet a következő formában írható:

$$q = (2,3/\alpha) \lg t - (2,3/\alpha) \lg t_0$$

Mint a 2. ábrán látható, az Elovich-egyenlet két szakaszból álló függvényt adott. A függvény töréspontja a hőmérséklet emelésével nagyobb borítottságok felé tolódik el. A töréspont egyik lehetséges oka az, hogy a felületen két különböző jellegű adszorpciós hely található. Az Elovich-egyenlet alapján számított állandók értékeit a 2. táblázatban közöljük. A táblázat adataiból kitűnik, hogy a NO pillanatszerű adszorpciója növekszik a hőmérséklettel. Az α_1 értéke gyorsan csökken a hőmérséklettel, jelezvén, hogy az adszorpció hőmérsékleti koeficiense pozitív. α_2 értéke a hőmérséklettel nem változik.

A részlegesen redukált ón-dioxidon a nitrogén-monoxid pillanatszerű adszorpciója jelentősen nagyobb, mint a vákuumban aktivált mintán és a hőmérséklet növelésével szintén nő. Az Elovich-függvények hasonló jellegűek, mint az előző esetben. Az α koeficiens értéke kisebb, mint az aktivált ón-dioxidon, ami arra mutat, hogy a NO adszorpciójának sebessége a redukált felületen nagyobb. Az α_1 értékei itt is csökkennek a hőmér-

2. táblázat

Az Elovich-egyenlet jellemző adatai

T, °C	Aktivált SnO ₂			
	q_0 , $\mu\text{mól/g}$	α_1	α_2	Θ
		$(\mu\text{mól/g})^{-1}$		
25	0,8	4,45	0,35	0,036
50	0,91	3,45	0,47	0,053
105	1	2,1	0,46	0,057
150	1,16	1,6	0,46	0,047

T, °C	Redukált SnO ₂			
	q_0 , $\mu\text{mól/g}$	α_1	α_2	Θ
		$(\mu\text{mól/g})^{-1}$		
25	1,9	4,1	0,13	0,042
50	2,35	1,3	0,14	0,081
105	3,15	0,76	0,15	0,115

q_0 a pillanatszerűen adszorbeált NO mennyisége.

Θ az Elovich-görbék töréspontjához tartozó borítottság értéke

séket növelésével. Nem találtunk jelentős különbséget az α_2 -értékek között.

A nitrogén-monoxid adszorpciójának vizsgálatát megkíséreltük az oxidált ón-dioxid-felületen is. A nitrogén-monoxid adszorpciója ezen a felületen rendkívül csekély és lassú.

A különböző ón-dioxid-felületeken meghatározott adszorpciós sebességek összehasonlítására közöljük a 3. táblázatot, amely 0,065-es borítottságoknál számított sebességértékeket tartalmazza.

3. táblázat

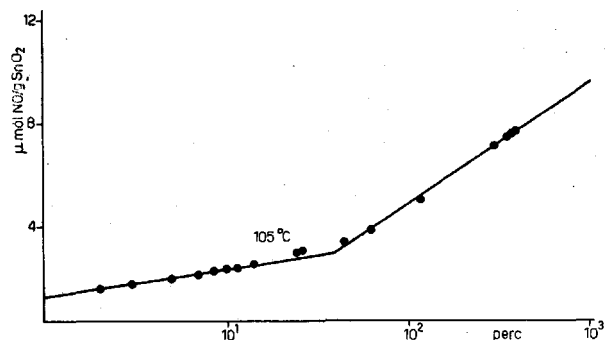
A NO-adszorpció sebessége SnO₂-on $\Theta = 0,065$ -nél

T, °C	Oxidált, $\frac{w}{\mu\text{mól/g min}}$	Aktivált, $\frac{w}{\mu\text{mól/g min}}$	Redukált, $\frac{w}{\mu\text{mól/g min}}$
25		0,0516	
50		0,266	0,36
100	0,0070	0,730	3,28
150		1,300	

c) A NO adszorpciójának irreverzibilitása

Reverzibilis adszorpciót csak az oxidált felületen találtunk. Az aktivált felületen a NO adszorpciója kismértékben irreverzibilis volt. A Freundlich-izoterma felvétele után 105 °C-on a két óráig tartó folyamatos szívatas hatására az adszorbeált NO-nak 75%-a távolítható el. 200 °C-on két óras szívatas után az adszorbeált mennyiségnek kevesebb, mint 15%-a maradt az aktivált felületen.

Meghatároztuk az irreverzibilitás mértékét az Elovich-függvények első és második szakaszában. Az aktivált felületen 105 °C-on az Elovich-függvények törése előtt adszorbeálódott NO 85%-a erősen kötődik a felülethez. A második szakaszban adszorbeálódott mennyiségnek csak 30%-a kötődik irreverzibilisen az oxidhoz.

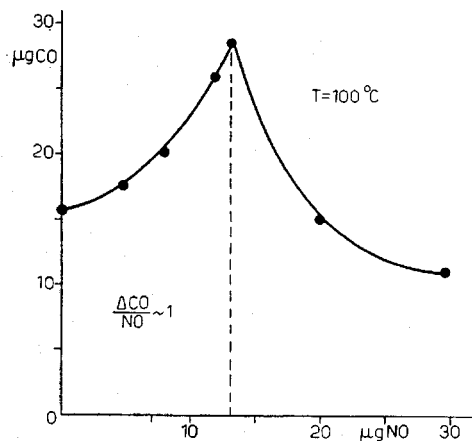


2. ábra

A NO adszorpciójának Elovich-függvényei az aktivált ón-dioxidon 105 °C-on 10 Torr NO-nyomásnál

d) Együttes adszorpció és promotált adszorpció

A NO + CO együttes adszorpcióját 100 °C-on tanulmányoztuk a 400 °C-on vákuumban kezelt ón-dioxidon. Az 1 : 1 molarányú gázkeverék adszorpciójának mértéke közel 10-szer volt nagyobb, mint a gázok külön-külön végzett adszorpciójaker talált értékek összege. A további vizsgálatokból kitűnt, hogy az előzetesen adszorbeálódott nitrogén-monoxid megnöveli a CO adszorpciójának sebességét és mértékét is. Ennek bemutatására közöljük a 3. ábrát. Az előzetesen adszorbeálódott



3. ábra

A CO adszorpciója aktivált SnO₂-on, 100 °C-on, az előzetesen adszorbeálódott NO mennyiségének függvényében

nitrogén-monoxid és a promotált szén-monoxid adszorpciójának a viszonya megközelíti az 1-et, látszólag azt jelezvén, hogy a felületi komplex azonos számú NO- és CO-molekulából áll. A szén-monoxid promotált adszorpciója azonban csak az előzetesen adszorbeálódott NO meghatározott értékéig, kb. 13 µg-ig ($\theta = 0,03$) nő, ezután csökken, sőt az adszorbeálódott NO mennyiségének további növelésével kevesebb szén-monoxid adszorbeálódik, mint a tiszta felületen. A 13 µg-os érték jól megközelíti azt a NO-mennyiséget, amely a hasonló kísérleti körülmények között erősen kötődött a katalizátor felületéhez.

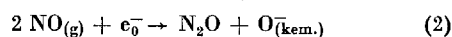
Fontosnak látszik annak megemlítése, hogy az előzetesen adszorbeálódott CO a NO adszorpcióját gyakorlatilag nem befolyásolta és az oxidált felületen az előzetesen adszorbeálódott NO a szén-monoxid adszorpcióját nem segítette elő.

2. A NO és CO adszorpciójának követése elektromos vezetőképeségi mérésekkel

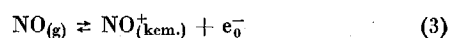
A NO és az SnO₂ közötti elektromos kölcsönhatás természetének megismerése érdekében néhány elektromos ellenállásmérést végeztünk a nitrogén-monoxid adszorpciója közben. A NO alacsony ionizációs potenciálja, 9,5 V, lehetővé teszi, hogy a NO-molekula nitrozoniumion, NO⁺, formában adszorbeálódjék. A nitrogén-monoxid azonban, elektronszerkezetéből adódóan, nitrozilion, NO⁻, képződése közben elektronfelvétellel is

képes. A gázállapotú NO elektronaaffinitása 0,65 eV¹⁴.

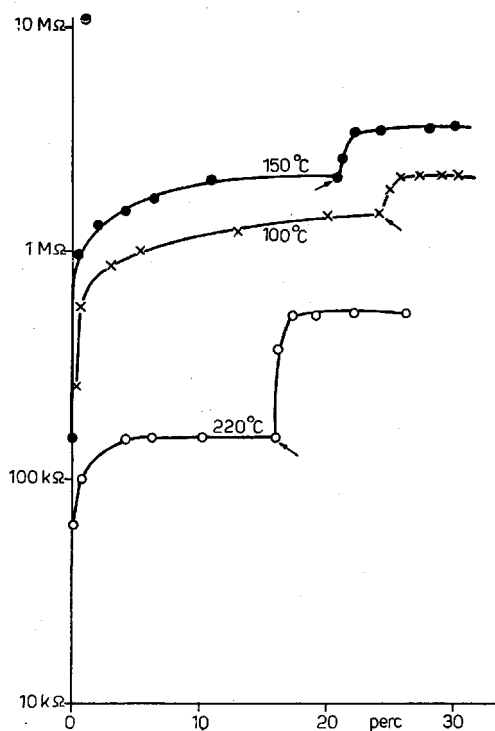
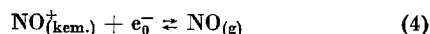
A 4. ábrán közölt mérési eredmények szerint a NO-adszorpció hatására az aktivált ón-dioxid elektromos ellenállása nő, ami negatív töltésű adszorbátumok képződésével magyarázható a következő egyenletek szerint:



Meglepő és eddig általunk sohasem tapasztalt jelenség, hogy a mérőcella szívatásakor, ugyanazon hőmérsékleten, az ón-dioxid elektromos ellenállása kismértékben tovább nőtt. Ez a viselkedés azt jelzi, hogy a fenti adszorpciók mellett, a nitrogén-monoxid egy része a párosítatlan elektronjának az oxid felületére való átadásával pozitív töltésű ionként is adszorbeálódik



A NO adszorpciójának ez a módja a NO-nak a cellába történő bevezetésekor részlegesen kompenzálta az elektronakceptor jellegű adszorpciók folyamatok hatását. A NO-nak ez az utóbbi adszorpciója azonban jelentősen gyengébb az előzőeknél, a minta szívatásakor a NO_(kém.) deszorbeálódik a felületről



4. ábra

A NO adszorpciójának és az ezt követő szívatásnak a hatása az aktivált ón-dioxid elektromos ellenállására. A nyíl a minta szívatásának kezdetét jelzi

¹⁴ J. A. D. Stockdale, R. N. Compton, G. S. Hurst and P. W. Reinhardt: J. Chem. Phys., 50. 2176. 1969.

ennek eredményeként az ón-dioxid elektromos ellenállása tovább nő. Kvalitatíve hasonló viselkedést tapasztaltunk magasabb hőmérsékleten, 300 °C-ig. 300 °C felett a NO⁺ képződését az elektromos vezetőképességi mérések már nem jelezték.

Amikor a NO-ot a katalizátorok felületére dózisokban adagoltuk (25 Torr NO-dózisokat használtunk), már a második dózis hatása különbözött az elsőétől. Az első ellenállás-növekedés mértéke kisebb volt, mint az első NO-dózisokor, míg a második mértéke nagyobb. A harmadik dózis bevezetésekor a minta ellenállása először csökkent, szívátás hatására azonban az ellenállás nagyobb lett, mint a harmadik dózis bevezetése előtt, bizonyítván, hogy a NO bevezetésekor mindkét típusú kemisorpció folyamat lejátszódott, de a NO⁺ képződésének hatása meghaladta a NO⁻ és az O⁻ képződésének hatását. További NO-dózis hatására a minta ellenállása ismét csökkent, a gáz kiszívásakor az ón-dioxid ellenállása azonban már alig haladta meg a dózis beadagolása előtti értéket. Nagyon valószínűnek látszik, hogy ebben az esetben már a negatív töltésű adszorbátumok képződése nagyon csekély az előző dózisokhoz és az NO⁺ képződéséhez képest.

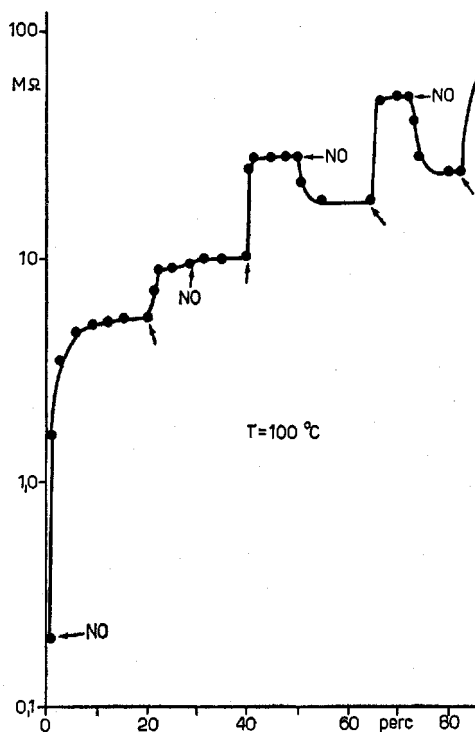
Ez a kísérletsorozat meggyőzően mutatja, hogy az aktivált ón-dioxid felületén a negatív töltésű adszorbátumok képződéséhez szükséges aktív helyek száma meglehetősen korlátozott. Ha az ón-dioxidot 400 °C-on nem aktiváltuk, hanem csupán az adszorpció kísérlet hőmérsékletén szívattuk (25–150 °C), a minta ellenállása csak kismértékben csökkent a NO bevezetésekor. Ebből arra lehet következtetni, hogy az ón-dioxid

az aktiválási folyamat alatt részlegesen redukálódott, és a redukált centrumok felelősek a NO⁻ és az O⁻ képződéséért.

Néhány tájékoztató jellegű tömegspektrometriás analízist végeztünk az ón-dioxid felületéről deszorbeálódó gázok összetételének megállapítása érdekében. Kísérleteink előtt a nitrogén-monoxidot az aktivált ón-dioxidon 100 °C-on 60 percig adszorbeáltattuk, a gázállapotú és gyengén kötött NO-ot leszívtuk (5 perc) és a mintát ugyanezen hőmérsékleten 60 percig tartottuk. A 100 °C-on deszorbeálódó gázokban NO-ot (30%), N₂-t (40%) és N₂O-ot (28%) találtunk. A minta felfűtésekor vákuumban 180 °C-on a deszorbeálódó termékek csak NO-ot (80%) és N₂-t (20%) tartalmaztak, míg 240 °C-on NO (36%), N₂ (53%) és O₂ (11%) volt a gáz összetétele. A minta további melegítésekor 320 °C-ra, majd 360 °C-ra, csak a N₂ és az O₂ parciális nyomása nőtt. 320 °C-on a N₂ és O₂ mólaránya 3, 360 °C-on pedig 1 volt.

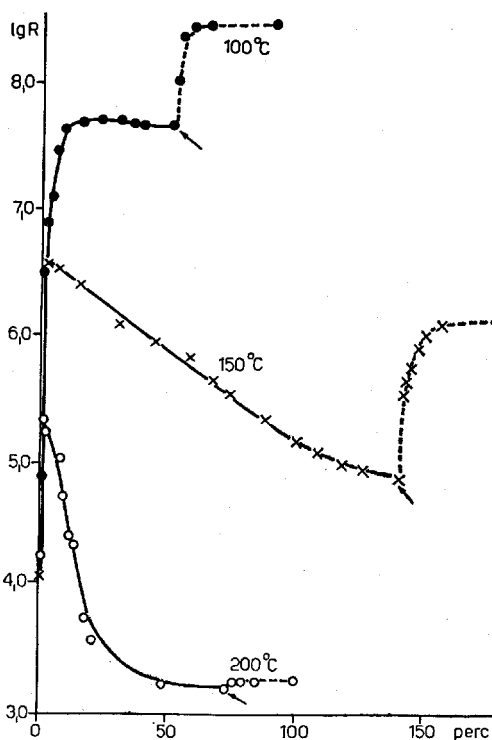
Az eredményekből arra következtethetünk, hogy a NO egy része disszociatív adszorbeálódik az aktivált felületen és a disszociáció mértéke a hőmérséklettel nő. Bár az aktivált ón-dioxidon a legerősebben kötött adszorbátum az oxigén — nagyon valószínű, hogy O⁻-ion formában —, kísérleteink alapján nem lehet kizárni azt a lehetőséget sem, hogy az átmenetileg képződött NO⁻-ion szintén hozzájárult az ón-dioxid elektromos ellenállásának megnöveléséhez.

Amikor a NO + CO 1 : 1 arányú keverékét 100 °C-on adszorbeáltattuk az aktivált mintára, az elektromos ellenállás-növekedés valamivel nagyobb volt, mint NO alkalmazásakor, annak ellenére,



5. ábra

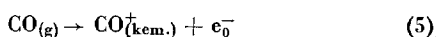
A NO-dózisok (25 Torr) hatása az aktivált SnO₂ elektromos ellenállására 100 °C-on



6. ábra

A NO : CO 1 : 1 mólarányú keverékének hatása az aktivált SnO₂ elektromos ellenállására

hogy a CO egyedül az ón-dioxid ellenállását az alábbi egyenlet szerint csökkenti

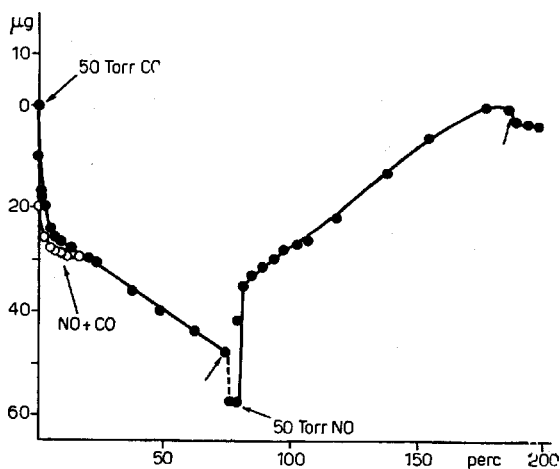


A cella szívatasakor a minta ellenállása tovább nőtt. Méréseink eredményeit a 6. ábrán mutatjuk be. 150–250 °C hőmérséklet-tartományban a helyzet valamivel megváltozott; a minta ellenállása a gázkeverék bevezetésekor először nőtt, majd csökkent, végül állandó értéket ért el. 250 °C felett a kezdeti ellenállás-növekedés nem jelentkezett. A katalitikus reakció hőmérséklet-tartományában, 390–440 °C között, az ón-dioxid elektromos ellenállása kb. egy nagyságrenddel csökkent és a katalitikus reakció lejátszódásáig ezen az értéken maradt. Hasonló viselkedést figyeltünk meg NO-felesleget tartalmazó gázkeverékben (NO : CO mólarány 2,5 : 1) is. Ez azt jelzi, hogy ezen a hőmérsékleten a CO redukáló hatása az uralkodó és a katalizátor a katalitikus reakció alatt részlegesen redukált állapotban van.

Azonos típusú ellenállás-idő görbéket kaptunk szén-monoxid jelenlétében azzal a különbséggel, hogy a kezdeti ellenállás-növekedés nem lépett fel.

3. A katalizátor redukciója és visszaoxidációja

A következőkben megvizsgáltuk a katalizátor redukcióját és visszaoxidációját a katalitikus reakció hőmérsékletén. A méréseket Sartorius-mikromérleggen végeztük. Amikor az aktivált mintára 400 °C-on szén-monoxidot engedünk, egy kezdeti gyors, majd egy lassú súlycsökkenést kaptunk (7. ábra). A kezdeti folyamat sebessége gyakorlatilag független volt a hőmérséklettől. A redukált minta visszaoxidációja NO-dal szintén két lépésben ment végbe. Megjegyezzük, hogy a redukált minta visszaoxidációja azonos mennyiségű oxigénnel pillanatszerűen lejátszódott még abban az esetben is, amikor a visszaoxidáció hőmérsékletét 200 °C-kal csökkentettük. A NO és CO 1 : 1 arányú keverékének hatására a kezdeti



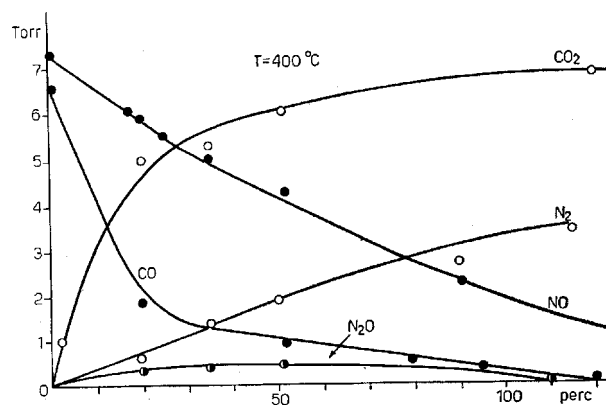
7. ábra

Az SnO₂ katalizátor redukciója és visszaoxidációja CO-dal, NO-CO (1 : 1) gázkeverékkel és NO-dal 418 °C-on. Az ordinátán az SnO₂ súlyváltozását tüntették fel

gyors súlycsökkenés itt is fellépett, hasonlóan, mint a tiszta szén-monoxid alkalmazásakor. A súlycsökkenés mértéke gyakorlatilag megegyezett a NO távollétében mért súlycsökkenéssel. Szén-monoxid-felesleg alkalmazásakor, a nitrogén-monoxid redukciójának előrehaladásával, további súlycsökkenést tapasztaltunk, míg NO-felesleget tartalmazó gázkeverékben a katalitikus reakció előrehaladásával a katalizátor súlya lassan nőtt, amíg a kiindulási értéket el nem érte.

4. Kinetikai mérések

A NO redukciója CO-dal reprodukálható sebességgel és teljes konverzióval vákuumban csak 360 °C felett játszódott le. A kezdeti csekély aktivitáscsökkenés után a katalizátor aktivitása állandó maradt. A NO redukciója nitrogénné gyakorlatilag teljes, csupán néhány százalék N₂O átmeneti képződését tapasztaltuk. A N₂O mennyisége a reakció előrehaladásával először nőtt, majd csökkent (8. ábra). A reakció sebességét 360 °C felett a reakciótermékek (CO₂, N₂) nem befolyásolták.



8. ábra

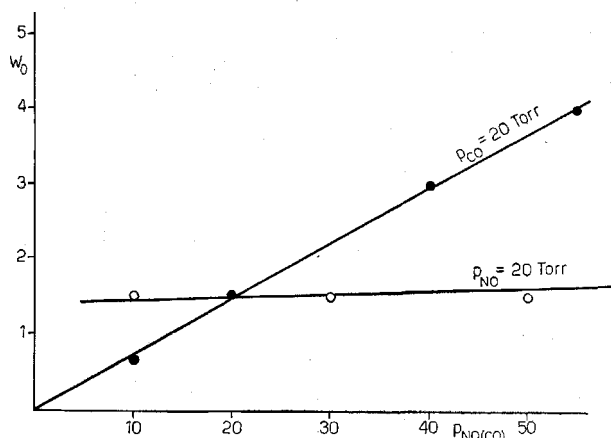
A NO-CO közötti reakció követése tömegspektrometriás analízissel

Az ón-dioxid hatásosságát megvizsgáltuk alacsonyabb hőmérsékleteken (120–360 °C-on) is, ahol a NO redukciójának sebessége és mértéke érzékenyen változott a katalizátor előkezelésével. A 400 °C-on aktivált ón-dioxidon, vákuumban, csekély reakciót (5% konverziót) már 155 °C-on is tapasztaltunk. A második, megismételt mérésben azonban az ón-dioxid már gyakorlatilag inaktív volt. Hasonló viselkedést tapasztaltunk magasabb hőmérsékleten 360 °C-ig azzal a különbséggel, hogy a kezdeti sebesség és a konverzió nagyobb volt.

Amikor az ón-dioxidot előzőleg szén-monoxid-dal 400 °C-on redukáltuk és a katalitikus reakciót 250–260 °C között mértük, a kezdeti sebesség és a konverzió mértéke valamivel nagyobb, mint az aktivált katalizátoron. Ha az aktivált katalizátort NO-dal vagy O₂-nel 155–360 °C között 1 óráig kezeltük, a katalizátor kezdeti aktivitása ugyanazon a hőmérsékleten mérve jelentősen csökkent.

Részletes kinetikai méréseket 390–440 °C között végeztünk sztöchiometrikus összetételű gáz-

keverékkel. Mint a 9. ábrán közölt adatokból kitűnik, a reakció szén-monoxidra zérusrendű, nitrogén-monoxidra pedig elsőrendű. Az aktiválási energia értéke 36,6 kcal/mól, jelentősen nagyobb, mint az SnO₂ által katalizált CO—O₂ reakcióé¹⁵.



9. ábra

A NO—CO reakció kezdeti sebességének függése 420 °C-on a NO, illetve a CO parciális nyomásától

Ugyanezt az értéket kaptuk az 5 : 1 molarányú CO—NO gázkeverék alkalmazásakor is. A kinetikai adatokat a 4. táblázatban foglaltuk össze.

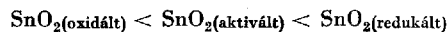
4. táblázat

A NO redukciójának kinetikai adatai

T, °C	10 ³ · k _{spec.} min ⁻¹ · m ⁻²
398	0,67
405	1,1
420	2,4
420	2,4
430	3,4
440	4,5
E _a , kcal/mól	36,6
Frekvencia- faktor, min ⁻¹ · m ⁻²	9,12 · 10 ⁸

A kísérleti eredmények értelmezése

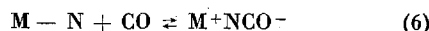
Az adszorpció mérésünk során kitűnt, hogy a NO adszorpciójának mértéke és sebessége a különböző felületeken az alábbi sorrendben változik:



A NO adszorpciójának irreverzibilitása hasonló irányban nő. Ez arra enged következtetni, hogy az ón-dioxid redukált centrumai, valószínűleg az Sn³⁺-ionok, jelentős szerepet játszanak a NO-molekula adszorpciójában és aktiválásában. Az aktivált oxidról deszorbeálódott gázok tömegspektrometriás analízise szerint a NO disszociáló-

dik az adszorpció során, ennek következményeként a katalizátor felülete oxidálódik és inaktíválódik.

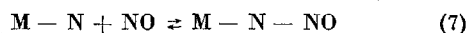
Elektromos ellenállásmerésekből kitűnt, hogy a NO adszorpciója negatív és pozitív töltésű adszorbatumok képződéséhez vezet. Mivel a NO⁺-ion képződése a N—O kötés erősödéséhez, míg az elektronnak a NO-ra történő átmenete (NO⁻-ion képződés) a kötés legnagyobb mértékű gyengüléséhez vezet, plauzibilisnek látszik, hogy a katalizátorfelület oxidációja a NO⁻ átmeneti képződésének és disszociációjának az eredménye, melynek során adszorbeálódott nitrogénatomok is képződnek. Nagyon valószínű, hogy az adszorbeált nitrogén jelenléte felelős a szén-monoxid promotált adszorpciójáért, feltehetően felületi izocianátkomplex képződésén keresztül



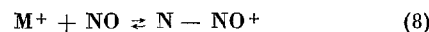
M az aktív felületi helyet, Sn³⁺-iont jelenti.

A fentiek alapján lehetséges, hogy a 100 °C-on, NO—CO gázkeverék jelenlétében tapasztalt ellenállás-növekedés, mely jelentősen meghaladta a tiszta NO jelenlétében mért értéket, szintén a felületi izocianátkomplex képződésének eredménye. Izocianát felületi komplexet ez ideig infravörösspektroszkópiával a nemesfém katalizátorokon¹⁶, valamint a hordozott réz-oxidon¹⁷ sikerült azonosítani.

Az a tény, hogy a promotált adszorpció mértéke az előzetesen adszorbeálódott NO függvényében maximumgörbe szerint változik, azzal értelmezhető, hogy a NO-molekula aktiválására és az adszorbeálódott N-atomok képződésére alkalmas Sn³⁺ aktív helyek száma korlátozott. Az ón-dioxid elektromos ellenállásának változása a NO-dózisok hatására szintén ezt a következtetést támasztja alá. A promotált adszorpció mértékének csökkenése a nagyobb felületi NO-koncentráció felett azzal magyarázható, hogy a NO egy része az adszorbeálódott nitrogénnel kapcsolódott



csökkentve ezáltal az izocianát képződésének lehetőségét. Az a megfigyelés, hogy az előzetesen adszorbeálódott NO koncentrációjának további növelése már inhibálta a CO adszorpcióját (kevesebb adszorbeálódott, mint a NO-ot nem tartalmazó felületen) azt jelenti, hogy a NO ekkor már azokat az adszorpció helyeket, feltehetően az Sn⁴⁺-ionokat, is elfoglalta,



amelyek egyébként a CO-adszorpció számára rendelkezésre állnak. Az a megfigyelésünk, hogy az oxidált felületen a CO promotált adszorpciója nem lép fel, megegyezésben van ezzel a képpel.

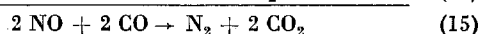
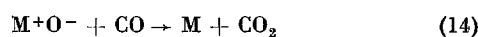
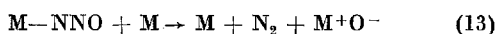
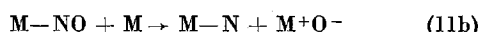
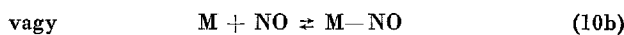
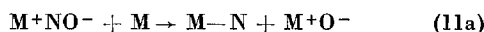
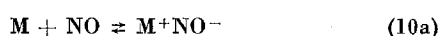
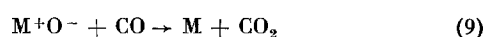
A reagáló keverék és a katalizátor közötti kölcsönhatás tanulmányozásából kitűnt, hogy az SnO₂ felületi redukciója gyorsabb, mint a redukált centrumok visszaoxidációja nitrogén-monoxiddal,

¹⁵ Solymosi F. és Kiss J.: megjelenés alatt.

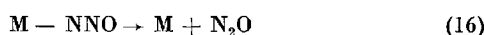
¹⁶ M. L. Unland: J. Catal., 31. 459. 1973.

¹⁷ J. London and A. T. Bell: J. Catal., 31. 96. 1973.

és — ezzel egyezésben — a CO oxidációja NO-dal gyengén redukált felületen megy végbe. Mindezen eredmények és megfigyelések alapján az SnO₂ által katalizált NO—CO reakció a következő elemi lépésekből tevődhet össze:



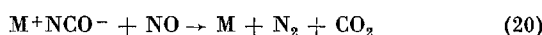
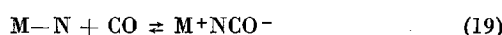
A N₂O átmeneti megjelenése a gázfázisban az alábbi reakció eredménye



A N₂O bomlása a következő reakciók szerint játszódhat le

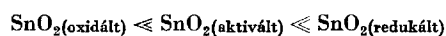


A (12)—(14) reakciók változata, hogy a szén-monoxid az adszorbeálódott nitrogénatommal reagál és a reakció felületi izocianát képződésén keresztül játszódik le:



Összefoglalás

A NO adszorpcióját különbözőképpen előkezelt SnO₂-mintákon tanulmányoztuk, 25—150 °C között. Az adszorpciós izotermák 5—100 Torr nyomástartományban Freundlich-típusúak voltak. A kemisorpció sebességét az Elovich-egyenlet írta le. A kinetikai mérések szerint a NO adszorpciójának mértéke és sebessége a különböző felületeken a következő sorrendben nő:



Kimutattuk, hogy az előzetesen adszorbeált NO elősegíti a CO adszorpcióját, amit felületi izocianát-

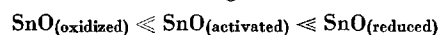
komplex képződéséhez rendeltünk. Elektromos vezetőképességi mérésekből kitűnt, hogy a NO adszorpciójához negatív és pozitív töltésű adszorbatumok képződnek az aktivált felületen.

A NO katalitikus redukciója az ón-dioxidon CO-dal reprodukálható sebességgel csak 360 °C felett játszódik le. A reakció CO-ra zérusrendű, NO-ra pedig elsőrendű. Az aktiválási energia értéke 36,6 kcal/mól.

Megállapítottuk, hogy a redukált centrumok jelentős szerepet játszanak a NO aktiválásában és a NO disszociálódik az adszorpció során. A katalitikus reakció gyengén redukált felületen játszódik le. A katalitikus reakció lehetséges mechanizmusát megadtuk.

Adsorption and reduction of nitrogen monoxide on tin(IV) oxide catalysts. F. Solymosi and J. Kiss

The rates of the chemisorption of nitrogen monoxide were measured on different samples of SnO₂ in the 25—150 °C temperature range. Kinetic measurements have revealed that the extent and the rate of NO adsorption on different surface increase in the following order:



It has been found that preadsorbed NO promotes the adsorption of CO, which is attributed to the formation of a surface isocyanate complex. Electric conductivity measurements during the NO adsorption have shown that negatively and positively adsorbed species are both present on the activated surface.

The catalytic reduction of NO with CO on SnO₂ proceeded with reproducible rates only above 360 °C. The reaction was of zero order with respect to CO and first order with respect to NO. The value of activation energy is 36.6 kcal/mole. It has been found that the catalytic reaction takes place on the weakly reduced surface. It is postulated that the reduced centres play an important role in the activation of NO, and the NO undergoes dissociation during adsorption. A possible mechanism of the catalytic reduction of NO is discussed.

Szeged, József Attila Tudományegyetem Általános- és Fizikai-Kémiai Tanszéke,
Magyar Tudományos Akadémia Gázreakciókinetikai Tanszéki Kutató Csoportja.
Érkezett: 1975. IV. 14.