

# A nitrogén-monoxid adszorpciója és katalitikus redukciója króm(III)-oxiddal adalékolt ón-dioxid katalizátoron\*

SOLYMOSI FRIGYES és KISS JÁNOS

Korábbi dolgozatunkban részletesen tanulmányoztuk a NO és az SnO<sub>2</sub> felülete közötti kölcsönhatást és az SnO<sub>2</sub> által katalizált NO—CO reakciót<sup>1,2</sup>. Elektromos vezetőképességi méréseink szerint a nitrogén-monoxid mind negatívan, mind pozitívan töltött formában adszorbeálódik a 400 °C-on vákuumban aktivált ón-dioxidon. Feltelettük, hogy az átmenetileg képződött nitrozilion (NO<sup>-</sup>) és annak disszociációja döntő szerepet játszik a NO—CO reakcióban. Megállapítottuk, hogy az SnO<sub>2</sub> a NO—CO reakciót már 155 °C-on is katalizálja, de az aktivitása rohamosan csökken. A reakció reprodukálható sebességgel és teljes konverzióval csak 360 °C felett megy végbe.

A közelmúltban a nitrogén-monoxid adszorpcióját és redukcióját ón-dioxidon más kutatók is tanulmányozták<sup>3-7</sup>. Eredményeik az SnO<sub>2</sub> aktivitására vonatkozó adatainkat, valamint a NO adszorpció során képződő pozitív és negatív töltésű adszorpciós formák létezésére vonatkozó kísérleti eredményeinket megerősítették.

Jelen dolgozatunkban, mely közvetlen folytatása a korábbi munkánknak, további eredményeket közlünk az SnO<sub>2</sub> katalitikus sajátságairól és foglalkozunk a Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beépítése hatására a NO adszorpciójában és redukciójában bekövetkező változásokkal. A Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-nak az SnO<sub>2</sub> felületi rétegébe való beépülése alapvetően megváltoztatja az SnO<sub>2</sub> fizikai-kémiai sajátságait<sup>8,9</sup>, és ez nagyon aktív katalizátort eredményez a NO alacsony hőmérsékletű redukciójában.

## Kísérleti rész

### Anyagok

A kísérletekben használt SnO<sub>2</sub> előállítását és Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-dal történő adalékolását korábbi közleményünkben ismertettük<sup>9</sup>. A katalizátor végső égetése levegőn történt 900 °C-on 5 óráig.

### Mérési módszerek

A kinetikai vizsgálatokat zárt cirkulációs rendszerben végeztük. A reakciótermékeket a reaktorral összekapcsolt MS-10 tömegspektrométerrel analizáltuk. A reaktor térfogata 232 cm<sup>3</sup> volt. Kísérleteinkben sztöchiometrikus gázkeveréket használtunk.

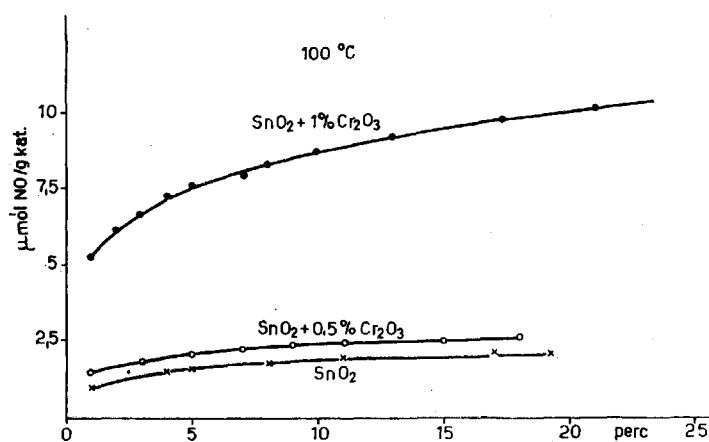
Az adszorpciós méréseket Sartorius vákuum-mikromérlegben végeztük.

A részlegesen redukált SnO<sub>2</sub> felületi összetételét a következő módon határoztuk meg: 1–2 g mintát 20 cm<sup>3</sup> tömény HBr-oldatban adott ideig oldottunk a HBr forráspontján<sup>10</sup>, majd az oldatot 0,01 n I<sub>2</sub>-oldattal potenciometrikusan titráltuk. Az SnO<sub>2</sub>—Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> minták aktív-oxigéntartalmát Bunsen módszerrel határoztuk meg.

## Kísérleti eredmények ismertetése

### Az adszorpció kinetikája

A NO adszorpciójának sebességét 100 °C-on vizsgáltuk az ón-dioxid Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tartalmának függvényében. A katalizátormintákat az adszorpciós mérések előtt 400 °C-on vákuumban aktiváltuk. Mint az 1. ábrán közölt adatokból kitűnik, a kevés Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,01–0,1 mól%) a NO adszorpciójának



1. ábra

A NO adszorpciója különböző króm-oxid tartalmú óndioxidon (T = 100 °C; p<sub>NO</sub> = 10 Torr)

\* A dolgozat angol nyelven a Journal of Catalysis, 54. 42. 1978.-ben jelent meg.

<sup>1</sup> F. Solymosi, J. Kiss: J. Catal., 41. 202. 1976.

<sup>2</sup> F. Solymosi, J. Kiss: J. C. S. Chem. Comm., 509. 1974.

<sup>3</sup> G. M. Alikina, J. S. Sazonova, G. V. Glazneva, N. P. Keyer: React. Kinet. Catal. Lett., 3. 429. 1975.

<sup>4</sup> R. V. Bonina, J. S. Sazonova, N. P. Keyer, T. V. Korableva: React. Kinet. Catal. Lett., 4. 143. 1976.

<sup>5</sup> J. Fuller, M. E. Warwick: J. C. S. Chem. Comm., 57. 1974.

<sup>6</sup> J. Fuller, M. E. Warwick: J. Catal. 42. 413. 1976.

<sup>7</sup> J. S. Sazonova, G. M. Alikina, G. V. Glazneva, N. P. Keyer, N. E. Bogdanchikova, V. G. Devyatov: Kinet. Catal., 18. 441. 1977.

<sup>8</sup> G. Rienäcker, J. Scheve: Z. Anorg. Allg. Chem., 328. 201. 1964.

<sup>9</sup> F. Solymosi, F. Bozsó, Á. Hesz: Proceedings of the International Conference on the Preparation of Catalysts, p. 197. Elsevier Scientific Publ. Comp., 1976.

<sup>10</sup> M. J. Fuller, M. E. Warwick: J. Catal., 29. 441. 1973.

1. táblázat

A NO adszorpciójának néhány jellemző adata

Katalizátor	Aktivált				Oxidált		
	T, °C	q <sub>0</sub> , μmól/g	α (μmól/g) <sup>-1</sup>	Irreverzibilitás, %	q <sub>0</sub> , μmól/g	α, (μmól/g) <sup>-1</sup>	Irreverzibilitás, %
SnO <sub>2</sub>	25	0,80	4,4	31,5	0,32	11,5	0
	50	0,91	3,4	25,5			
	105	1,00	2,1	18,2			
SnO <sub>2</sub> + 0,5% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	1,25	1,7	33,5	2,90	4,14	25,7
SnO <sub>2</sub> + 1% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25	3,80	0,5	65,4			
	50	5,10	0,48	71,0			
	100	5,12	0,47	77,2			

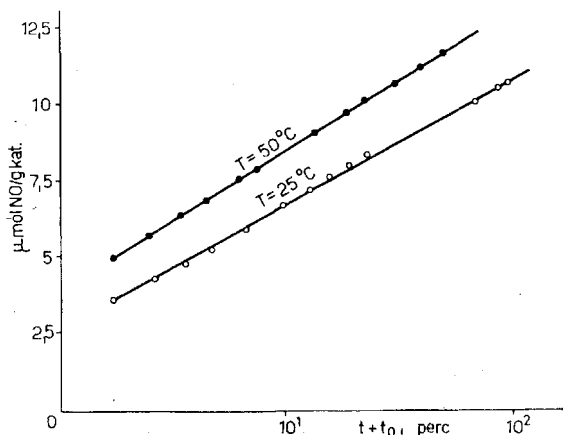
q<sub>0</sub> = A pillanatszerűen adszorbeálódott NO mennyisége

mértékét az SnO<sub>2</sub>-on gyakorlatilag nem változtatta meg. A kezdeti adszorpció mértéke és az irreverzibilisen megkötött NO mennyisége valamivel megnőtt a 0,5% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tartalmú SnO<sub>2</sub>-on. Jelentősebb változást az 1% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tartalmú anyagon tapasztaltunk. A pillanatszerűen felvett NO mennyisége 100 °C-on ötször volt nagyobb, mint az ugyanilyen módon kezelt tiszta SnO<sub>2</sub>-on. Az irreverzibilisen kötött NO mennyisége a Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tartalmú mintán nagyobb volt, mint az aktivált SnO<sub>2</sub>-on (1. táblázat).

Részletes méréseket a továbbiakban az SnO<sub>2</sub> + 1% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> összetételű katalizátoron végeztünk. A NO adszorpcióját 25–150 °C-on vizsgáltuk. A kezdeti gyors folyamatban adszorbeálódott NO mennyisége a hőmérséklet növelésével nőtt. A pillanatszerű adszorpciót követő lassú adszorpció folyamat leírására érvényesnek találtuk az Elovich egyenlet integrált alakját:

$$q = (2,3/\alpha) \log(t + t_0) - (2,3/\alpha) \log t_0 + q_0$$

ahol  $q$  az adszorbeált mennyiség egy adott időpontban ( $t$ ),  $a$  és  $\alpha$  állandók, melyek a hőmérséklettől és a nyomástól függenek,  $t_0 = \frac{e^{2q_0}}{a\alpha}$ . A  $t_0$  értékére 0,7 perc adódott. Amint a 2. ábrán látható, az adszorbeált NO mennyisége a  $(t + t_0)$  logaritmusának függvényében ábrázolva egyenest adott.



2. ábra

A NO adszorpciójának Elovich-függvényei SnO<sub>2</sub> + 1% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-on, 10 Torr NO nyomásnál

Az adszorpció sebességére jellemző  $\alpha$  értékek a hőmérséklet emelésével kevésbé csökkennek, mint a tiszta ón-dioxidon.

Az adszorpció hőmérsékletének emelésével mind a pillanatszerűen felvett NO mennyisége, mind az adszorpció irreverzibilitása csak kis mértékben növekszik.

A tiszta SnO<sub>2</sub> esetében a NO adszorpció sebessége érzékenyen függött a minta előkezelésétől. Nagyobb sebességet kaptunk abban az esetben, amikor az ón-dioxidot 400 °C-on részlegesen redukáltuk. Az SnO<sub>2</sub> + 1% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> esetében a 250 °C-on szén-monoxiddal történő redukció kis mértékben növelte az adszorpció sebességét. Abban az esetben viszont, amikor a nitrogén-monoxidot oxidált felületre vezettük, mind a kezdeti NO felvétel, mind az adszorpció sebessége jelentősen csökkent. A NO adszorpciójára jellemző néhány adatot az 1. táblázatban gyűjtöttük össze. Az összehasonlítás érdekében a táblázatban feltüntettük a tiszta ón-dioxidra vonatkozó adatokat is.

### Kölcsönös és promotált adszorpció

SnO<sub>2</sub> + 1% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-on a NO–CO együttes adszorpcióját 25 °C-on tanulmányoztuk. Az 1 : 1 mólarányú gázkeverék adszorpciója másfélszer nagyobb volt, mint a gázok külön-külön adszorpciójaker talált értékek összege.

A további vizsgálatokból kitűnt, hogy a preadszorbeált NO megnöveli a CO pillanatszerű adszorpcióját és a lassú kemisorpció folyamat sebességét. Hasonló viselkedést találtunk az SnO<sub>2</sub> esetében is, amit felületi izocianátkomplex képződésével értelmeztünk. Míg a tiszta ón-dioxidon az előzetesen adszorbeálódott NO mennyiségének növelésével 14 μg-ig ( $\Theta = 0,03$ ) nőtt a CO adszorpció mértéke, a jelen esetben még 110 μg adszorbeálódott NO is elősegítette a CO adszorpcióját.

### Termikus deszorpció

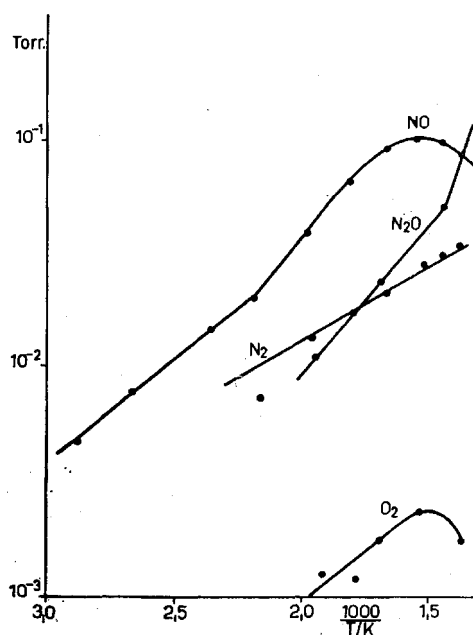
Az irreverzibilisen kötött molekulák természetének megismerése céljából termikus deszorpció vizsgálatokat végeztünk. A gázokat tömegspektrometrián analizáltuk. 10 Torr NO-t különböző hőmérsékleteken 30 percig adszorbeáltunk. Ezután a mintát 25 °C-ra hűtöttük, majd 30 percig

evakuáltuk a rendszert. Ezt követően 6 °C/perc fűtéssebességgel fűtöttük a mintát 450 °C-ig. A 25 °C-os adszorpciót követő termikus deszorpció spektrumot a 3. és a 4. ábrán mutatjuk be. A NO az ón-dioxidról 370 °C-ig, az SnO<sub>2</sub> + 1% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ról 390 °C-ig folyamatosan deszorbeálódott, az utóbbi esetében a deszorbeált NO mennyisége egy nagyságrenddel nagyobb. A tiszta SnO<sub>2</sub> esetében nitrogénképződést 185 °C-tól, N<sub>2</sub>O-képződést 240 °C-tól tapasztaltunk. Az SnO<sub>2</sub> + 1% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> esetében viszont nitrogént már 80 °C-tól ki tudunk mutatni, N<sub>2</sub>O 100 °C-tól jelent meg a gáztérben. Mindkét esetben 250 °C-tól kezdve minimális oxigén is deszorbeálódott. Hasonló képet kaptunk abban az esetben is, amikor az adszorbeálást magasabb hőmérsékleten végeztük, azzal a különbséggel, hogy a nagyobb mértékű irreverzibilis NO adszorpció következtében a deszorbeálódott N<sub>2</sub> és

N<sub>2</sub>O mennyisége nagyobb volt. Néhány hőmérsékletéhez tartozó gázösszetételt a 2. táblázatban közlünk.

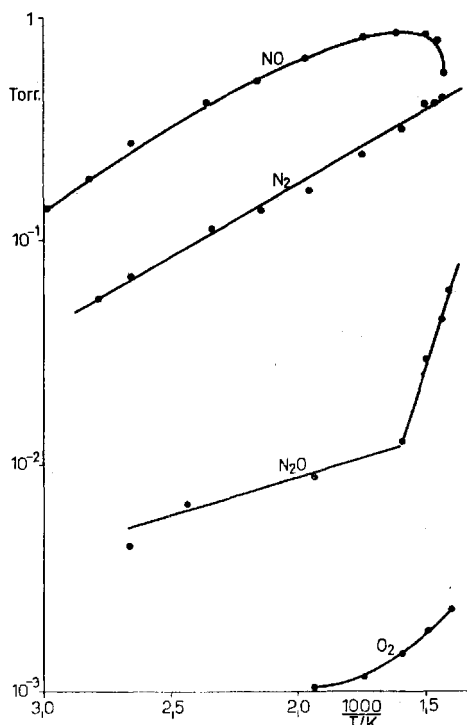
#### A NO-CO katalitikus reakció vizsgálata

A tiszta ón-dioxidon a NO katalitikus redukciója szén-monoxiddal reprodukálható sebességgel és teljes konverzióval csak 360 °C felett megy végbe. Kevés króm-oxidnak az ón-dioxid rácsába történő beépítése lényegesen megnövelte a katalizátor aktivitását. Az ón-dioxid + 1% króm(III) oxidon a NO-CO reakció már 150 °C-on teljes konverzióval és reprodukálható sebességgel végbe ment.



3. ábra

A gázfázis összetételének változása 10 Torr NO-nak SnO<sub>2</sub>-on 25 °C-on 30 percig történő adszorpcióját követő termikus deszorpció alatt



4. ábra

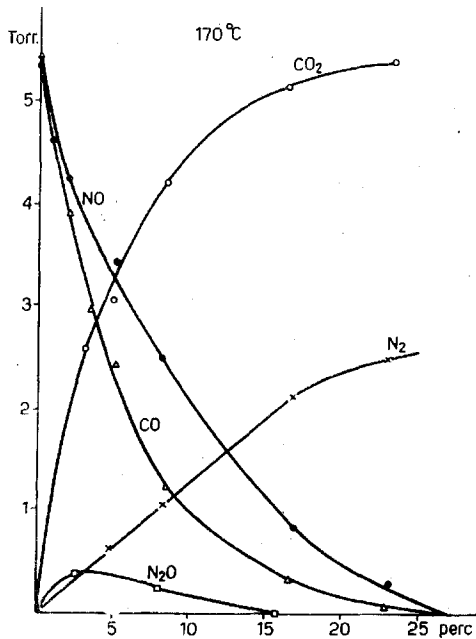
A gázfázis összetételének változása 10 Torr NO-nak SnO<sub>2</sub> + 1% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-on 25 °C-on 30 percig történő adszorpcióját követő termikus deszorpció alatt

2. táblázat

#### A NO termikus deszorpciójának néhány jellemző adata

Az adszorpció hőmérséklete, °C	A NO bomlás mértéke, %	A deszorbeált gázok mennyisége (Torr)			A deszorpció kezdeti hőmérséklete, °C	
		NO	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O
			SnO <sub>2</sub>			
25	0	1 · 10 <sup>-1</sup>	3,1 · 10 <sup>-2</sup>	5 · 10 <sup>-2</sup>	185	240
210	1,9	2 · 10 <sup>-1</sup>	1 · 10 <sup>-1</sup>	9 · 10 <sup>-2</sup>	190	155
300	2,2	2,5 · 10 <sup>-1</sup>	9,2 · 10 <sup>-2</sup>	9 · 10 <sup>-2</sup>	100	155
400	2,9	3,6 · 10 <sup>-1</sup>	3,2 · 10 <sup>-1</sup>	1 · 10 <sup>-1</sup>	100	120
			SnO <sub>2</sub> + 1% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
25	0	8 · 10 <sup>-1</sup>	4,3 · 10 <sup>-1</sup>	6 · 10 <sup>-2</sup>	85	100
210	6,9	1,2	7 · 10 <sup>-1</sup>	1,5 · 10 <sup>-1</sup>	95	95
300	11,7	1,2	4,5 · 10 <sup>-1</sup>	4,5 · 10 <sup>-2</sup>	85	90

Amint az 5. ábrán látható, a NO redukciója az 1% króm(III)oxid tartalmú ón-dioxidon  $N_2$  irányában gyakorlatilag teljes, bár dinitrogén-oxidot, mint átmeneti terméket itt is találtunk. A  $N_2O$ -képződés alacsonyabb hőmérsékleten nagyobb mértékű. Legnagyobb  $N_2O$  koncentrációt



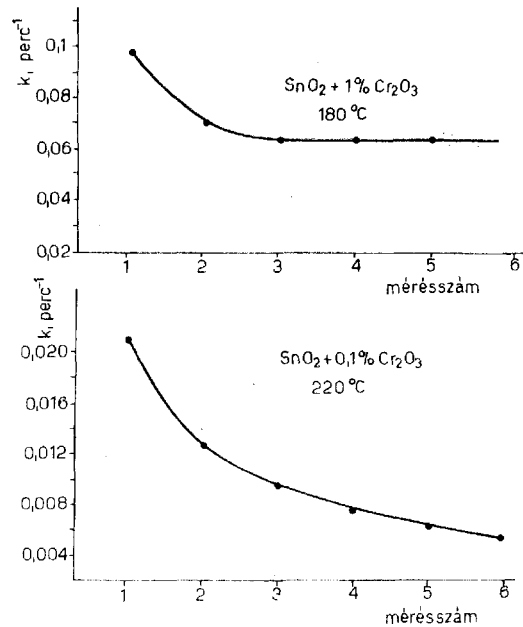
5. ábra

A NO-CO közötti reakció követése tömegspektrometriás analízissel  $SnO_2 + 1\% Cr_2O_3$ -on

a katalitikus reakció elején tapasztaltunk, ahol az elreagált NO 50%-ban dinitrogén-oxiddá alakult. A reakció előrehaladásával a  $N_2O$  tovább redukálódott nitrogénné. Magasabb hőmérsékleten 210 °C-on a  $N_2O$ -képződés sokkal kisebb mértékű volt. Hasonlóan csökkent az átmeneti termék képződése abban az esetben is, ha a reakció során CO felesleget alkalmaztunk. 210 °C-on NO : CO = 1 : 2 reakcióelegy alkalmazásakor dinitrogén-oxidot már nem találtunk.

A katalizátor aktivitásának változását a 0,1%  $Cr_2O_3$  tartalom esetében 220 °C-on, az  $SnO_2 + 1\% Cr_2O_3$  esetében 180 °C-on vizsgáltuk. Az utóbbi esetben az aktivitás-csökkenés kisebb volt, a harmadik megismételt mérés után már állandó aktivitást kaptunk. Az  $SnO_2 + 0,1\% Cr_2O_3$ -on csak az ötödik, hatodik mérés után értünk el állandó aktivitást (6. ábra).

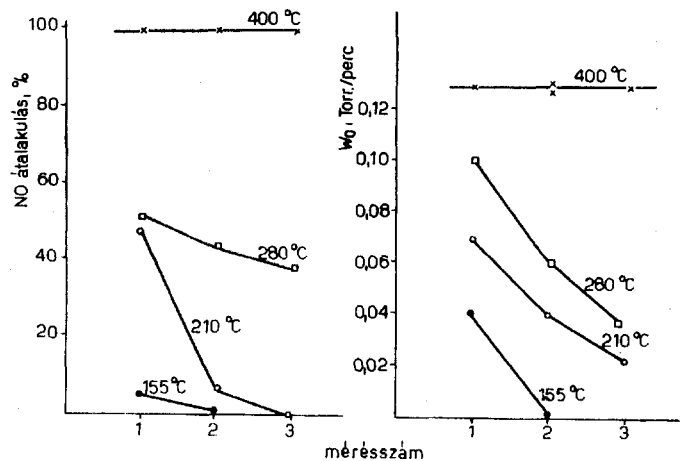
A króm-oxid szerepének alaposabb megismerése céljából szükségesnek látszott a tiszta  $SnO_2$  katalitikus aktivitását alacsonyabb hőmérsékleten alaposabban megvizsgálni. A kísérletekből kitudt, hogy a tiszta  $SnO_2$  is katalizálja a NO + CO reakciót 360 °C alatt. A megismételt mérések során azonban nagy aktivitás-csökkenést tapasztaltunk, és a reakció nem játszódott le 100%-os konverzióig. A 360 °C alatt mutatott katalitikus hatás érzékenyen függött az előkezeléstől. A 400 °C-on



6. ábra

A 0,1 és 1%  $Cr_2O_3$  tartalmú  $SnO_2$  aktivitásának változása

vákuumban aktivált ón-dioxidon 155 °C-on a reakció 5%-os konverzióig leállt. 210 °C-on az első mérés alkalmával 45%-os konverziót találtunk, a megismételt mérésnél már csak 6,7%-ot. Ugyanezt a viselkedést tapasztaltuk 280 °C-on is. Abban az esetben, amikor az ón-dioxidot nem aktiváltuk 400 °C-on, 150–210 °C hőmérséklettartományban nem kaptunk katalitikus reakciót. A 7. ábrán a mért konverziókat és a kezdeti sebességeket tüntettük fel a mérőszám függvényében.



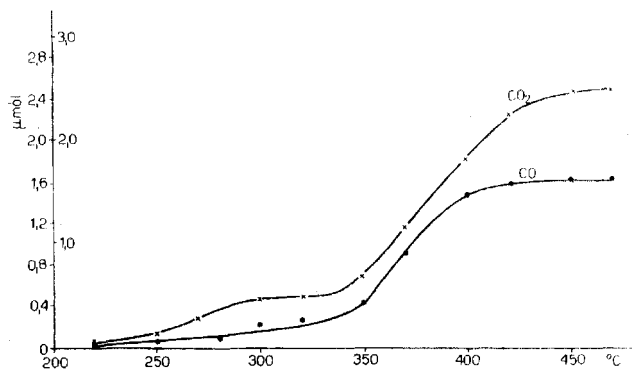
7. ábra

Az  $SnO_2$  aktivitásának változása különböző hőmérsékleteken.  $W_0$  = a reakció kezdeti sebessége

A tiszta  $SnO_2$  katalitikus viselkedésének tárgyalásakor feltételeztük, hogy a redukált centrumok, minden bizonnyal  $Sn^{3+}$  ionok, jelentős szerepet játszanak a NO molekula adszorpciójában és aktiválásában<sup>1</sup>. Az  $SnO_2$ -aktivitás csökkenésé-

nek egyik lehetséges oka az lehet, hogy a NO oxidálja a redukált centrumokat, amelyek a 400 °C-os vákuumos kezeléskor keletkeznek, és a CO nem képes 360 °C alatti hőmérsékleten redukálni a reoxidált centrumokat. Az SnO<sub>2</sub> redukációjának részletes tanulmányozása során azonban kiderült, hogy a CO még 180 °C-on is redukálja az ón-dioxidot. Meg kell jegyezni, hogy az SnO<sub>2</sub> nagyon hatásos katalizátora az O<sub>2</sub>-CO reakciónak 180 °C feletti hőmérsékleteken<sup>10, 11</sup>. Az SnO<sub>2</sub> kezdeti aktivitásának csökkenése azért is meglepő, mert a CO-O<sub>2</sub> reakció esetében hasonló jelenséget nem tapasztaltunk, sőt méréseink szerint azon az SnO<sub>2</sub> felületen, amelyen a NO-CO reakció már nem megy végbe, az O<sub>2</sub>-CO reakció változatlanul nagy sebességgel játszódik le.

Az aktivitás-csökkenés másik lehetséges oka az, hogy valamelyik reaktáns vagy reakciótermék erősen adszorbeálódik azokon a centrumokon, amelyeken a NO disszociatív adszorpciója is lejátszódik. A kérdés eldöntése érdekében a 210 °C-on a NO-CO reakció során teljesen elmergeződött felületű ón-dioxidot 210 °C-ról állandó fűtési sebességgel (6 °C/perc) 400 °C-ra fűtöttük. A deszorbeálódott gázokat tömegspektrométerrel analizáltuk. Felfűtés előtt a reakcióelegyet a reaktorból kiszívattuk. A deszorpciós spektrumot a 8. ábrán mutatjuk be. Méréseink szerint oxigén- és



8. ábra

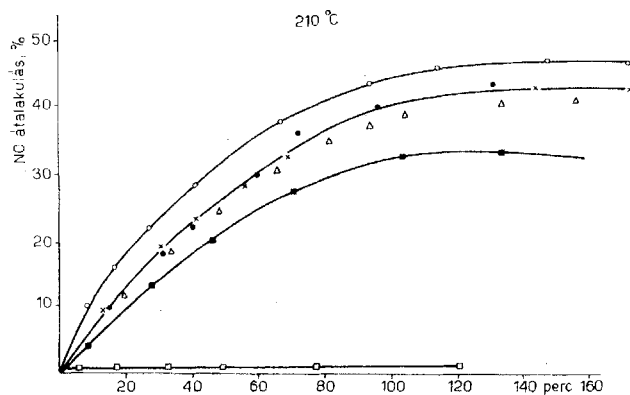
A gázok termikus deszorpciója SnO<sub>2</sub>-ről, miután a katalizátor 210 °C-on elveszítette aktivitását. (A katalizátor mennyisége 1 g)

nitrogéntartalmú vegyület nem deszorbeálódott. Jelentős mennyiségű CO és CO<sub>2</sub> fejlődést 300 °C felett tapasztaltunk. A felfűtés alatt  $1,9 \times 10^{17}$  CO molekula/m<sup>2</sup> és  $2,7 \times 10^{17}$  CO<sub>2</sub> molekula/m<sup>2</sup> keletkezett.

Meg kell jegyezni, hogy abban az esetben, amikor szén-dioxidot adszorbeáltattunk 210 °C-on 60 percig, majd evakuáltuk 5 percig, szén-dioxidot nem találtunk a deszorpció során. Ez a tény azt jelzi, hogy a katalitikus reakció után a deszorpció alatt keletkezett CO<sub>2</sub> a CO és a felületi oxigén közötti reakció eredménye.

A további vizsgálatok azt mutatták, hogy a 210 °C-on preadszorbeált CO<sub>2</sub>, NO és N<sub>2</sub>O nem

befolyásolta a reakció sebességét és mértékét (9. ábra). Abban az esetben, amikor a NO-CO gázkeverék bevezetése előtt 210 °C-on szén-monoxidot (10 Torr) adszorbeáltattunk az ón-dioxidra, jelentős aktivitás-csökkenést tapasztaltunk. A preadszorbeált CO inhibáló hatását már akkor is észleltük, amikor az adszorpció idő 5 perc volt. Amikor a szén-monoxidot 30 percig adszorbeáltattuk, majd evakuáltunk, mérhető katalitikus reakciót nem észleltünk. Abban az esetben, amikor a 210 °C-on preadszorbeált szén-monoxidot, vagy a NO-CO reakcióban elmergeződött katalizátort 400 °C-on aktiváltuk 60 percig, az SnO<sub>2</sub> eredeti aktivitása visszaállt.



9. ábra

Különböző gázok preadszorpciójának hatása az SnO<sub>2</sub>-nak a NO-CO reakcióban kifejtett aktivitására 210 °C-on. A gázokat 210 °C-on 30 percig adszorbeáltattuk, majd 10 percig evakuáltunk. (●) gázadszorpció nélkül, (○) NO, (×) N<sub>2</sub>O, (△) CO<sub>2</sub>, (□) CO, (■) CO (adszorpció idő: 5 perc)

Néhány hasonló kísérletet végeztünk a Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tartalmú ón-dioxidon is. A preadszorbeált CO az SnO<sub>2</sub> + 0,1% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kezdeti aktivitását is csökkentette, de a reakció minden esetben teljes konverzióval játszódott le. Az SnO<sub>2</sub> + 1% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> esetében inhibíciós hatást nem tapasztaltunk.

Kinetikai méréseket az SnO<sub>2</sub> + Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> rendszeren 150–220 °C között végeztünk. Állandó aktivitás elérése után a reakció NO-ra nézve elsőrendű volt. A reakció sebessége nem függött a CO parciális nyomásától. Az aktiválási energia lényegesen kisebb volt, mint a tiszta ón-dioxidon és fokozatosan csökkent a Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tartalom növelésével. A kinetikai adatokat a 3. táblázatban foglaltuk össze.

Ezt követően megvizsgáltuk az előzetes hőkezelés hatását a katalizátor aktivitására. Korábbi közleményünkben bemutattuk, hogy a króm(III)oxiddal adalékolt SnO<sub>2</sub> elektromos sajtáságai és az aktív-oxigén tartalom érzékenyen függött az égetési hőmérséklettől<sup>9</sup>. Az SnO<sub>2</sub> + 1% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-on a NO redukció sebessége szintén változott a katalizátor hőkezelésével. A legnagyobb reakciósebességet a 700 °C-on égetett min-tán kaptuk, amelyben a krómionok oxidációjának mértéke a legnagyobb volt.

<sup>11</sup> J. Kiss: Thesis, The University, Szeged, 1975.

3. táblázat

A NO redukciójának kinetikai adatai<sup>(a)</sup>

Katalizátor	Felület, m <sup>2</sup> /g	Aktív-oxigén tartalom %	Hőmérséklet-tartomány °C	$k_{\text{spec.}}, 210\text{ °C}$ perc <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup>	E, kcal/mol	Frekvencia faktor, perc <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup>
SnO <sub>2</sub>	5,81	—	400–440	$9,7 \cdot 10^{-4(b)}$	36,6±3,6	$9,1 \cdot 10^8$
SnO <sub>2</sub> + 0,01% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,12	—	370–410	$1,2 \cdot 10^{-3(b)}$	35,7±3,5	$6,8 \cdot 10^8$
SnO <sub>2</sub> + 0,1% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,58	0,01	210–252	$3,2 \cdot 10^{-4}$	21,9±2,4	$2,8 \cdot 10^6$
SnO <sub>2</sub> + 0,5% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,84	0,043	200–245	$4,4 \cdot 10^{-4}$	20,2±2,1	$3,2 \cdot 10^5$
SnO <sub>2</sub> + 1% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,8	0,092	150–210	$1,8 \cdot 10^{-3}$	18,2±1,2	$4,9 \cdot 10^5$

(a) 900 °C-on égetett minták

(b) 400 °C-on mért értékek

## A kísérleti eredmények értékelése

Mielőtt az SnO<sub>2</sub>–Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> rendszer nagy katalitikus hatását értelmeznénk, röviden foglalkozni kell: 1. a tiszta SnO<sub>2</sub> katalitikus viselkedésével, és 2. az SnO<sub>2</sub> + Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátor fizikai-kémiai sajátosságaival.

1. A tiszta ón-dioxidon végzett adszorpciós méréseink azt mutatták, hogy a NO-adszorpció mértéke és sebessége növekedett az adszorbeált oxigén koncentrációjának csökkenésével, valamint a felületi redukció növekedésével. Feltételeztük, hogy felületi Sn<sup>3+</sup> ionok lényeges szerepet játszanak a NO molekula adszorpciójában és aktiválásában.

A NO–CO közötti katalitikus reakció a tiszta ón-dioxidon reprodukálható sebességgel és teljes konverzióval csak 360 °C felett ment végbe. A 400 °C-on vákuumban aktivált SnO<sub>2</sub> azonban lényegesen alacsonyabb hőmérsékleten is katalizálta a reakciót. A reakció azonban nem volt teljes, a felület meglehetősen hamar inaktívvá vált. Kimutattuk, hogy a vizsgált hőmérséklettartományban az aktivitás-csökkenést az adszorbeált CO idézi elő. A NO–CO együttes, illetve egymás utáni adszorpciójának tanulmányozása során megállapítottuk, hogy az aktivált ón-dioxidon felületi komplex, minden bizonnyal izocianát képződik<sup>1</sup>. Ez a felületi komplex azonban nem lehet felelős az inhibícióért, mivel a NO–CO reakcióban inaktívvá vált SnO<sub>2</sub> felületéről nitrogén-tartalmú vegyület nem deszorbeálódott még magas hőmérsékleten sem.

Nagyon valószínűnek látszik, hogy a CO ugyanazokon az adszorpciós centrumokon adszorbeálódik, amelyeken a NO-nak a katalitikus reakció szempontjából fontos disszociatív adszorpciója lejtászódik.

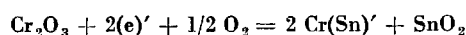
ESR vizsgálatokkal kimutatták, hogy az SnO<sub>2</sub> felületén szívatás hatására Sn<sup>3+</sup> ionok keletkeznek<sup>12, 13</sup>. Ha feltételezzük, hogy az Sn<sup>3+</sup> centrumok csak a felületi rétegre korlátozódnak, akkor a felületi oxigén-üreshelyek számából a redukált centrumok száma megadható. 400 °C-on 60 percig tartó evakuálás hatására 0,225 μmol/m<sup>2</sup> oxigén-

hiány keletkezett, amely megfelel  $5,4 \times 10^{17}$  Sn<sup>3+</sup> ion/m<sup>2</sup>-nek. Ez az érték 2,4%-os felületi redukciót jelent, ha feltételezzük, hogy a sztöchiometrikus SnO<sub>2</sub> felületi rétegében 9,28 μmol/m<sup>2</sup> az oxigénkoncentráció<sup>14–15</sup>. A NO–CO reakcióban az SnO<sub>2</sub> teljes mérgeződését előidéző CO mennyisége, amelyet a termikus deszorpciós mérésből számítottunk ki,  $4,6 \times 10^{17}$  CO molekula/m<sup>2</sup>-nek adódott, ami jó egyezést mutat a felületen levő redukált centrumok (Sn<sup>3+</sup>) számával.\*

Eredményeink és azok értelmezése több tekintetben ellentétben van Keyer és munkatársai által közöltekkel<sup>3</sup>. Feltételezésük szerint a CO<sub>2</sub> adszorpciója és a felületnek szén-monoxiddal való redukciója felelős az SnO<sub>2</sub> nagy aktivitás-csökkenéséért. Az a tény, hogy az SnO<sub>2</sub> aktivitását 210 °C-on 400 °C-os szívatással helyre lehet állítani, arra mutat, hogy elsősorban a CO adszorpciója idéz elő aktivitás-csökkenést. Abban az esetben, amikor az ón-dioxidot magas hőmérsékleten, 400 °C felett H<sub>2</sub>-nel, vagy szén-monoxiddal redukáltuk, Keyerek észleléseihez hasonlóan nagy aktivitás-csökkenést tapasztaltunk. Ebben az esetben azonban jelentős felületi redukciót értünk el (41,5%), amely már feltételezhetően felületi SnO réteg részleges kialakulását jelenti. Nézetünk szerint ezt a felületet már nem lehet összehasonlítani azzal a részlegesen redukált felülettel, mely a CO hatására keletkezik a NO–CO reakció során 210 °C-on.

Meg kell említeni, hogy a részlegesen redukált SnO<sub>2</sub> fontos szerepet játszik más katalitikus reakcióban is, nevezetesen a propilén benzollá történő szelektív oxidációjában<sup>16</sup>.

2. A levegőn égetett SnO<sub>2</sub> + Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sajátosságainak tanulmányozása során kitűnt, hogy Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-nak az n-típusú SnO<sub>2</sub>-be való beépülése 450 °C-on kezdődik és az SnO<sub>2</sub> elektromos vezetőképességét az alábbi egyenlet szerint csökkenti:



\* Számításainkban feltételeztük, hogy a deszorbeálódott CO<sub>2</sub> az erősen kötött CO és az SnO<sub>2</sub> felületi oxigénje közötti reakció eredménye.

<sup>14</sup> T. V. Adamiya, Y. A. Misshenko, A. S. Gelbstein: Kinet. Katal., 11. 734. 1970.

<sup>15</sup> V. Fattore, Z. A. Furham, G. Manara, B. Natari: J. Catal., 37. 215. 1975.

<sup>16</sup> F. Solymosi, F. Bozsó: Proceedings of the Sixth International Congress on Catalysis. The Chemical Society, 1977. p. 365.

<sup>12</sup> M. Che, C. Naccache, B. Imelik: Bull. Soc. Chim. France, 4791. 1968.

<sup>13</sup> M. Itoh, H. Hattori, K. Tanabe: J. Catal., 43. 196. 1976.

Az  $\text{SnO}_2$  felületi rétegébe beépült krómionoknak nagy a reakcióképessége, könnyen oxidálhatók nagyobb vegyértékű ionokká, amelyek viszont  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ , sőt még  $400^\circ\text{C}$ -os vákuumos kezelés hatására is gyorsan redukálódnak<sup>9</sup>. A nagy reakcióképesség eredményeként a  $450^\circ\text{C}$  felett levegőn égetett  $\text{SnO}_2\text{--Cr}_2\text{O}_3$  minták jelentős mennyiségű aktív-oxigént, azaz nagyobb vegyértékállapotú krómiont tartalmaznak.

A bemutatott eredmények azt mutatják, hogy a kevés krómiont tartalmazó  $\text{SnO}_2$  meglepően nagy katalitikus hatást fejt ki a  $\text{NO--CO}$  alacsony hőmérsékletű reakciójában. Az  $\text{SnO}_2\text{--Cr}_2\text{O}_3$  rendszer előállítási módja lényeges szerepet játszik a katalitikus sajátságok kialakulásában, mivel az ón(IV)kloridból és króm(III)nitrátból ammóniával együtt leválasztott és  $450^\circ\text{C}$ -on égetett  $\text{SnO}_2\text{--Cr}_2\text{O}_3$  ( $\text{Cr}:\text{Sn} = 0,1:1$ ) katalizátor aktivitása csak kis mértékben volt nagyobb, mint a tiszta ón-dioxidé<sup>6</sup>.

A króm(III)oxidnak az ón-dioxidba való beépülésével az elektromos sajátságok is megváltoznak, amelyek befolyásolhatják a reagáló gázok adszorpcióját és ezen keresztül a reakció sebességét. Úgy tűnik azonban, hogy az elektromos tényező nem játszik fontos szerepet ebben az esetben, mert noha a többi három vegyértékű kation is csökkenti az  $\text{SnO}_2$  vezetőképességét, katalitikus aktivitását viszont csak kismértékben befolyásolja a  $\text{NO}$  redukciójában<sup>11</sup>.

Az  $\text{SnO}_2\text{--Cr}_2\text{O}_3$  nagy katalitikus aktivitása nem magyarázható azzal sem, hogy a krómionok beépülése megnövelheti az  $\text{Sn}^{3+}$ -ionok képződésének lehetőségét, mivel kimutattuk, hogy az  $\text{Sn}^{3+}$ -ionok alacsony hőmérsékleten inaktívvá válnak a  $\text{CO}$  irreverzibilis adszorpciója miatt. Ezek a megfontolások azt mutatják, hogy az  $\text{SnO}_2\text{--Cr}_2\text{O}_3$  katalizátorok aktív centrumai különböznek a tiszta  $\text{SnO}_2$ -étől.

Véleményünk szerint a kevés krómiont tartalmazó  $\text{SnO}_2$  katalizátor aktív centrumai az  $\text{SnO}_2$  felületi rétegében elhelyezkedő króm(III)ionok, melyek felelősek a  $\text{NO}$  megnövekedett disszociatív adszorpciójáért  $200^\circ\text{C}$  felett (2. táblázat) és a rendszer kiemelkedően nagy katalitikus aktivitásáért.

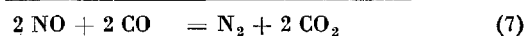
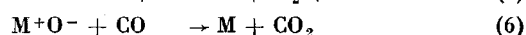
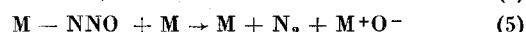
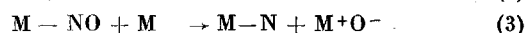
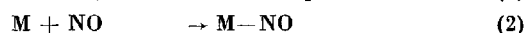
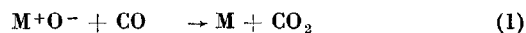
Feltételezve, hogy az  $\text{SnO}_2$  felületében levő minden krómion oxidálható, az aktív-oxigéntartalom a katalizátor aktív helyeinek mértékéig tekinthető. Ezzel egyezésben abban az esetben, amikor a felületi krómionok oxidációjának a mértéke a legnagyobb volt ( $700^\circ\text{C}$ -on égetett minta), a legnagyobb katalitikus aktivitást kaptuk. Amikor az  $\text{SnO}_2$  tömbbe való beépülésének mértéke nagyobb volt ( $1100^\circ\text{C}$ -on égetett minta), vagy a krómionok beépülése és oxidációja elhanyagolható volt ( $350^\circ\text{C}$ -on égetett minta), a katalizátor aktivitása is csökkent.

Az aktív-oxigén tartalomból (nagyobb vegyértékállapotú krómion) a felületi krómion-koncentráció kiszámítható. Feltételezve, hogy a króm átlagos oxidációs foka 5,5, hasonlóan, mint az  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3$  rendszerénél<sup>17</sup>, az  $\text{SnO}_2 + 1\%$   $\text{Cr}_2\text{O}_3$  esetében a felületi krómion koncentrációra  $3,7 \times 10^{18}$  krómion/ $\text{m}^2$ -t kapunk.

<sup>17</sup> K. Otto, M. Shelef: J. Catal., 14. 226. 1969.

A felületi krómionok száma a  $\text{NO}$  adszorpcióból is meghatározható. Shelef<sup>18</sup> vizsgálatai szerint a  $\text{NO}$  csak az átmeneti fémionon adszorbeálódik, monomolekulás borítottság esetén az átmeneti fémionok és az adszorbeált  $\text{NO}$  molekulák száma megegyezik. Ennek az összefüggésnek az alapján a felületi krómion koncentrációra  $1,48 \times 10^{18}$  krómion/ $\text{m}^2$ -t számítottunk ki.

Eredményeink és megfigyeléseink alapján az  $\text{SnO}_2\text{--Cr}_2\text{O}_3$  által katalizált  $\text{NO--CO}$  reakció ugyanazon elemi lépésekből tevődhet össze, mint a tiszta ón-dioxidon, azzal a különbséggel, hogy a felületi aktív centrum ( $M$ ) az  $\text{SnO}_2$  felületi rétegében elhelyezkedő krómion.



A  $\text{N}_2\text{O}$  képződést a következő úton írhatjuk le:



$\text{N}_2\text{O}$  csak alacsony hőmérsékleten képződik és gyorsan átalakul, egyezésben azzal a kísérleti ténnyel, hogy az  $\text{SnO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3$  hatásos katalizátora a  $\text{N}_2\text{O}$  bomlásának<sup>11</sup>.

További vizsgálatokat kíván annak eldöntése, hogy vajon a felületi komplex, minden bizonnyal izocianát, milyen szerepet játszik a  $\text{NO--CO}$  reakcióban az  $\text{SnO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3$  katalizátorokon.

Adszorpciós méréseink alapján feltételeztük, hogy az aktivált ón-dioxidon felületi izocianát-komplex keletkezik, de eddig infravörös vizsgálatokkal ezt nem tudtuk megerősíteni. A közelmúltban azonban sikerült izocianátkomplexet kimutatni az  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$  katalizátoron<sup>19</sup>, amely

<sup>19</sup> F. Solymosi, J. Raskó: J. Molec. Catal., 3. 305. 1977–78.

hasonló sajátságokkal rendelkezik, mint az  $\text{SnO}_2\text{--Cr}_2\text{O}_3$  rendszer.

### Összefoglalás

A nitrogén-monoxid kemisorpcióját kevés króm(III)oxid tartalmú ón-dioxidon vizsgáltuk. A  $\text{NO}$  adszorpció mértéke és sebessége jelentősen megnőtt abban az esetben, amikor az  $\text{SnO}_2$ -hoz  $1\%$   $\text{Cr}_2\text{O}_3$  adalékoltunk. Az adszorpció alatt történő gázfázis analízise és a termikus deszorpciós mérések azt mutatták, hogy a  $\text{NO}$  disszociatív adszorpciója lényegesen megnőtt a  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  adalék hatására.

A tiszta  $\text{SnO}_2$  reprodukálható sebességgel és konverzióval a  $\text{NO--CO}$  reakciót csak  $360^\circ\text{C}$  felett katalizálta. Reakciót azonban már  $200^\circ\text{C}$

<sup>18</sup> M. Shelef, J. T. Kummer: Chem. Eng. Prog. Symp. Ser., 67. 74. 1971.

alatt is észleltünk. A NO konverziója azonban sokkal kisebb volt és a felület CO hatására hamar elmérgeződött. A katalizátor aktivitása jelentős mértékben nőtt amikor az ón-dioxidot kevés króm(III)oxiddal adalékoltuk. A NO redukciója szén-monoxiddal teljes konverzióval és jól mérhető sebességgel már 150–220 °C között is végbe ment. A CO bevezetése inhibíciós hatást nem okozott.

A  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  tartalmú  $\text{SnO}_2$  nagy aktivitását az  $\text{SnO}_2$  felületi rétegében levő krómionoknak tulajdonítjuk, melyek nitrogén-monoxiddal könnyen oxidálhatók és szén-monoxiddal gyorsan redukálhatók. A katalitikus reakció lehetséges mechanizmusát megadtuk.

**Adsorption and reduction of nitrogen monoxide on tin(IV) oxide doped with chromium(III) oxide.**  
*F. Solymosi and J. Kiss*

Rates for NO chemisorption were measured on  $\text{SnO}_2$  containing small amounts of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . A remarkable increase in the rate and amount of adsorbed NO was obtained by adding 1%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  to  $\text{SnO}_2$ . Analyses of the gas-phase during the adsorption and thermal desorption measurements

indicated that the extent of the dissociative adsorption of NO was greatly enhanced by adding  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  to  $\text{SnO}_2$ .

The catalytic reduction of NO with CO on pure  $\text{SnO}_2$  proceeded with reproducible rates and complete conversion only above 360 °C. Catalytic reaction was detected below 200 °C, too. The conversion of NO, however, was much less and the surface very soon became poisoned by CO. A marked increase in the efficiency of the catalyst was experienced when a small amount of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  was incorporated into the  $\text{SnO}_2$ . The reduction of NO with CO occurred with complete conversion and readily measurable rates at 150–220 °C. CO exerted no poisoning effect at all.

The high activity of  $\text{SnO}_2$  containing  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  is attributed to the chromium ions located in the surface layer of  $\text{SnO}_2$  which can easily be oxidized by NO and rapidly reduced by CO. A possible mechanism of the catalytic reduction of NO has been suggested.

Szeged, József Attila Tudományegyetem Általános- és Fizikai-Kémiai Tanszéke,  
Magyar Tudományos Akadémia Reakciókinetikai Tanszéki Kutató Csoportja.  
Érkezett: 1978. VI. 29.