

ÉRTEKEZÉSEK
EMLÉKEZÉSEK

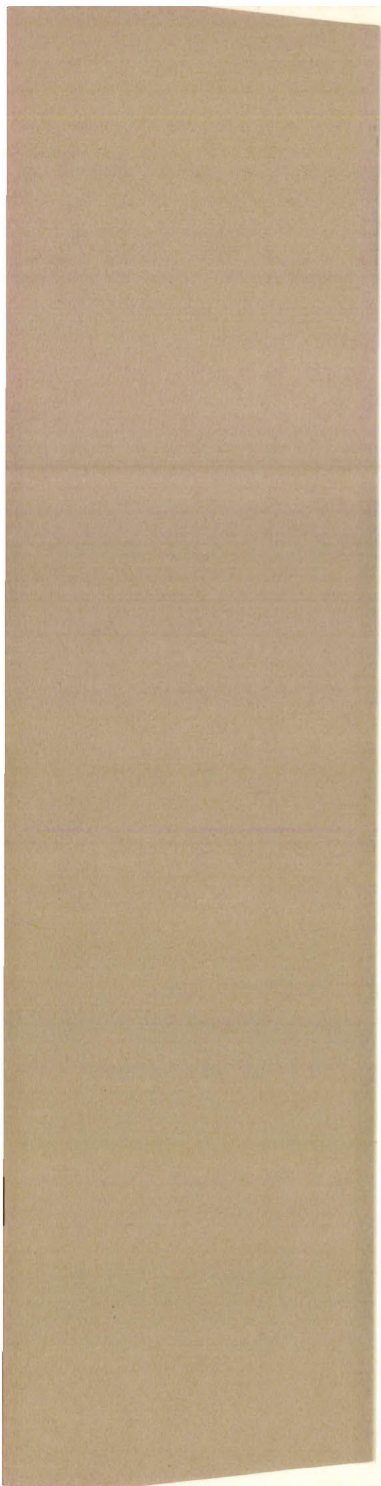
SOLYMOSI FRIGYES

KATALITIKUS REAKCIÓK
FELÜLETI
KÖZTITERMÉKEINEK
KÉMIÁJA



29

AKADÉMIAI KIADÓ, BUDAPEST



ÉRTEKEZÉSEK
EMLÉKEZÉSEK

ÉRTEKEZÉSEK EMLÉKEZÉSEK

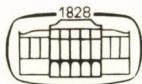
SZERKESZTI
TOLNAI MÁRTON

SOLYMOSI FRIGYES

KATALITIKUS REAKCIÓK
FELÜLETI
KÖZTITERMÉKEINEK
KÉMIÁJA

AKADÉMIAI SZÉKFOGLALÓ

1983. ÁPRILIS 19.



AKADÉMIAI KIADÓ, BUDAPEST

A kiadványsorozatban a Magyar Tudományos Akadémia 1982.
évi CXLII. Közgyűlése időpontjától megválasztott rendes és
levelező tagok székfoglalói — önálló kötetben — látnak
napvilágot.

A sorozat indításáról az Akadémia főtitkárának 22/1/1982.
számú állásfoglalása rendelkezett.

ISBN 963 05 3914 4

© Akadémiai Kiadó, Budapest 1984, Solymosi Frigyes

Printed in Hungary

1. BEVEZETÉS

Kutatócsoportunkban a katalízis területén az elmúlt évtizedben két témával foglalkoztunk behatóbban, az első a környezetvédelemmel kapcsolatos, a levegőszennyeződést okozó NO katalitikus redukciójára, míg másik az új energiahordozók hasznosítására, pontosabban a CO₂-nak, értéke-sebb vegyületté történő átalakítására irányul.

Mindkét témában célunk a reakciók valószínű mechanizmusának megállapítása, a katalizátoroknak a reakció szempontjából lényeges sajátosságainak megismerése, és ezeken keresztül a hatásos katalizátorok kialakítása. Ennek érdekében részletes kinetikai méréseket végeztünk, meghatároztuk a katalizátorok aktivitásának megítélésében különösen fontos „turnover” frekvenciákat, más szavakkal az egy fématomra vonatkoztatott reakciósebességet. Minden esetben különösen nagy figyelmet fordítottunk a hordozók hatására, annak a kérdésnek a megválaszolására, hogy a katalitikus reakció szempontjából sokáig teljesen inaktívnak tekintett hordozók természete hogyan befolyásolja a felületükre rávitt fémkatalizátor katalitikus viselkedését, azok specifikus aktivitását, szelektivitását.

Kísérleteinkben különös hangsúlyt fektettünk a reagáló anyagok kölcsönhatásában és a katalitikus reakciójuk alatt a katalizátorokon létrejövő felületi komplexek azonosítására, képződésüket befolyásoló tényezők megállapítására, a felületi komplexek

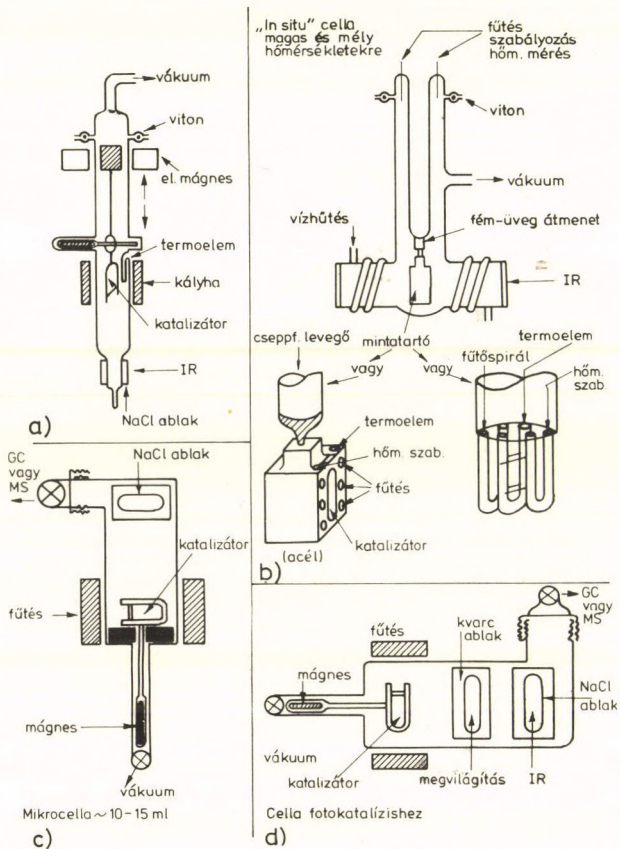
reakcióképességének, és ami talán a legfontosabb, a reakcióikban, esetleg egyáltalán nemkívánatos mellékreakciók előidézésében játszott szerepük felderítésére. A jelen előadásban elsősorban e kérdésben, tehát a szóban forgó katalitikus reakciók felületi köztitermékei kémiájának vizsgálatában az elmúlt években elért eredményeinket szeretném ismertetni.

2. KÍSÉRLETI MÓDSZEREK

A felületi komplexek sajátosságainak vizsgálatára különböző spektroszkópiai módszereket alkalmaztunk. A hordozott katalizátorok esetében a felületi komplexek azonosításában, szerkezetük meghatározásában az egyik legegyszerűbb és legfontosabb módszer még mindig az infravörös spektroszkópia. A katalitikus reakciók felületi komplexei kémiájának vizsgálatában kétségkívül a legnagyobb nehézséget a felületi képződmények kis koncentrációja jelenti, mely megnehezíti azonosításukat és reakcióképességük tanulmányozását. Kedvező esetben azonban a reagáló anyagok alacsony hőmérsékletű kölcsönhatásának vizsgálata bepillantást enged a katalitikus reakció során lejátszódó felületi folyamatok természetébe.

Laboratóriumunkban nem rendelkezünk különleges infravörös spektrofotométerekkel — Fourier-analizátorral és egyéb tartozékokkal ellátott masinákkal —, két Zeiss (NDK) gyártmányú készülékünk van. Megítélésem szerint azonban ezek a spektrofotométerek a kívánt célra

megfelelőek. A vázolt program sikeres megvalósításához az érzékeny spektrofotométeren kívül legalább olyan fontosak a megfelelő infracellák. Ezeket kereskedelmi úton beszerezni alig lehet, és a vizsgálandó kérdés jellegének megfelelően nekünk, kutatóknak kell megtervezni, elkészíteni, ill. elkészíttetni. Szeretném elmondani, hogy az elmúlt évtizedben az infracellák arzenálját alakítottuk ki (lásd 1. ábra); rendelkezünk olyan vákuumcellával, amelyben a hordozott katalizátorból nagy nyomáson összepréselt és az infrafény számára áttetsző lemezkét tetszőleges hőmérsékleten különböző előkezeléseknek vethetjük alá, és az IR spektrumokat szobahőmérsékleten, vákuumban vehetjük fel. Van olyan cellánk, amelyben mély hőmérsékleten regisztrálhatjuk a spektrumokat, míg a másokban a reakció alatt, magas hőmérsékleten, áramlásos vagy cirkulációs körülmények között, amikor a lemezke szolgál katalizátorként is. Készítettünk olyan cellát is, amelyet tömegspektrométerhez csatlakoztathatunk, és a felületi komplex reakcióit az infravörös spektrumok és a képződött gázok tömegspektrumjainak egyidejű felvételével követhetjük. Kialakítottunk néhány ml térfogatú mikrocellát, amelyből a felületi reakcióban képződött gázokat teljes egészében beöblíthetjük a gázkromatográf kolonnájába. Most fejeztük be a fotokatalitikus folyamatok alatt a katalizátorok felületén végbemenő változások folyamatos rögzítésére alkalmas cellát, és fejlesztés alatt van egy nagy nyomáson működtethető cella is, amelyben a metanolszintézis felületi komplexeinek azonosítását kívánjuk elérni.

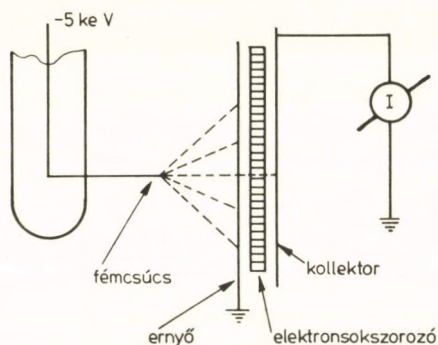


1. ábra. Adszorpciós és katalitikus vizsgálatokhoz használt vákuum infracellák.

- a) Szobahőmérsékleten történő felvételekhez; b) magas- és mélyhőmérsékletű adszorpciós és katalitikus vizsgálatokhoz; c) mikrocella a felületi komplex reakcióinak vizsgálatára; d) fotokatalitikus mérésekhez

Mint a későbbiekben látni fogjuk, a felületi komplexek kémiájának vizsgálatában alapvető kérdés a komplex megkötődésének helye; a hordozók ugyanis befolyásolják a felületi komplexek képződését és reakcióképességét is. Éppen ezért sok esetben rendkívül nehéz elválasztani az aktív komponens, tehát a katalizátor, és az inert anyagnak tekintett hordozó hatását az észlelt jelenség kialakulásában. Ez mindenképpen kívánatosá teszi a felületi komplex sajátosságainak vizsgálatát külön az aktívnek tekintett fémen és külön a hordozón is. Az oxid hordozókon a transzmissziós infravörös spektroszkópiai módszer változatlanul használható. A fémek esetében azonban természetesen ez az út már nem járható, és itt a különböző elektronspektroszkópiai módszerek alkalmazása vált szükségessé.

Az elmúlt évtizedben laboratóriumunkban fokozatos fejlesztéssel több ultranagyvákuum készüléket építettünk. Saját magunk alakítottunk ki egy téremissziós és térionizációs mikroszkópot, amelyben többek között lehetőségünk van téremissziós felvételre, a fémfelületek szerkezetének tanulmányozására atomi szinten, a felületi atomok migrációjának követésére, a gázok adszorpciója hatására előálló elektronkilépési munka meghatározására. Az úgynevezett „probe hole” technika alkalmazásával, *egy minta esetében*, a gázok adszorpciójának hatását szelektíven az egyes kristálylapokon is tudjuk követni (2. ábra). Másik készülékben egykristályokon a LEED módszerrel a fématomok felületi rendeződését és a gázok erre gyakorolt hatását vizsgálhatjuk, sőt amennyiben az adszorp-



2. ábra. Téremissziós mikroszkóp vázlatos rajza

ció rendezett fázist képez, meg tudjuk adni az adszorbeált molekulák felületi elrendeződését is.

Az Auger-spektroszkópiai mérésekkel a fémfelület tisztaságát állapíthatjuk meg és követni tudjuk a gázok adszorpcióját is. Szerencsés esetben meghatározható a gázok tapadási koefficiense (más szavakkal az, hogy a fémfelületre ütköző molekulák hányad része marad adszorbeálva a felületen), a felületi komplex összetétele és a felületi borítottság is.

Az elektron energiavesztési spektrumok felvétele a fémek elektronszerkezetére ad felvilágosítást. Ez a módszer ad módot a molekuláris identifikálásra is, a felület és az adszorbeátum közötti elektronos kölcsönhatás jellegének megismerésére. Mindezen kívül lehetőségünk van még UPS vizsgálatokra is, mely módszer a molekuláris azonosításon kívül a kötésviszonyok felderítését segíti elő. E módszerek elvi alapjainak leírása számos hazai kézikönyvben is megtalálható [1].

3. AZ NO KATALITIKUS REAKCIÓJA CO-DAL

Az utóbbi évtizedekben szerte a világon égető problémává előlépett környezetszennyeződés összetevői közül a levegőszennyeződés tűnik a legártalmasabbnak. Mivel a gépkocsik kipufogó gázában számos egészségre ártalmas termék található, elsődlegessé vált a kipufogó gázoknak a káros termékektől való megtisztítása.

A 60-as évek végére felismerték, hogy a motorok műszaki paramétereinek módosítása csak véges lehetőséget szolgáltat. Meggyőződéssé vált, hogy egy kiegészítő berendezés beépítése szükséges, amely a káros komponenseket még a gépkocsi kipufogó rendszerében katalitikusan alakítja át a környezet számára már nem mérgező termékekké. Ez a felismerés azt eredményezte, hogy a katalíziskutatásnak egy új, a megoldásra váró probléma jellege miatt minden eddiginél dinamikusabban fejlődő ága teremtődött meg [2].

A kutatásnak további ösztönzést jelentett, hogy számos ország, elsősorban a levegőszennyeződéstől jelenleg legjobban veszélyeztetett Egyesült Államok kormánya, törvényben rögzítette a mérgező gázok kibocsátható maximális mennyiségét.

A belső égésű motorok égéstermékeit — egyszerűsítés miatt — három nagy csoportba oszthatjuk:

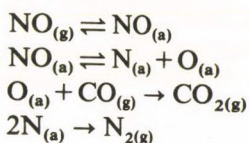
- a) a nem tökéletes égés következtében jelenlevő szénhidrogének;
- b) szén-monoxid és

c) a nitrogén különféle oxidjai.

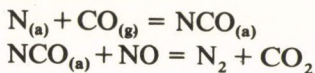
Az autó kipufogó gázok tisztítása, a mérgező komponensek nem káros termékekké való katalitikus átalakítása rendkívül sokrétű, igen bonyolult feladat. A feladat megoldásánál alapvetően kétféle feltételt kell biztosítani: a CO és a szénhidrogének eltávolítását oxidáló katalizátoron, üzemanyag-szegény („oxidáló”) atmoszférában, míg a NO_x eltávolítását redukáló katalizátor alkalmazásával üzemanyagban gazdag („redukáló”) atmoszférában szükséges végrehajtani. E cél megvalósítására számos eljárást és katalitikus berendezést alakítottak ki, melyek ismertetése nem tartozik a jelen munka tárgykörébe. A megoldások többségében az NO_x -t CO-dal (és a jelenlevő hidrogénnel, valamint a szénhidrogénnel) redukálják, ezt követően a feleslegben volt CO (és a szénhidrogének) katalitikus oxidációját hajtják végre.

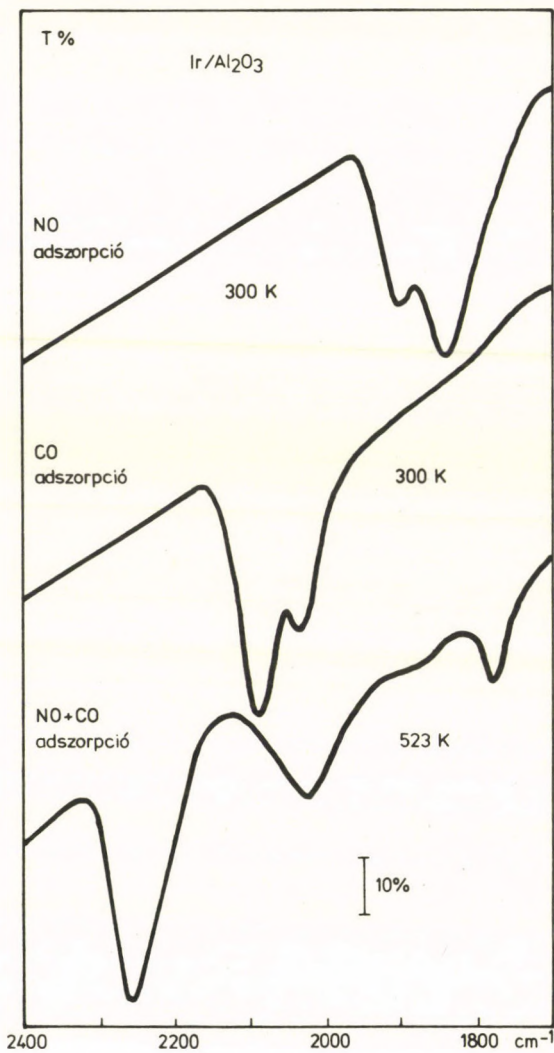
Az elmúlt két évtizedben a folyamatok katalízisére számos hatásos, általában több komponensből álló katalizátort dolgoztak ki. Mind ez ideig azonban a hatásosság és élettartam szempontjából a platinafémeket (Pt + Pd + Rh) tartalmazó katalizátorok bizonyultak a legmegfelelőbbnek, és tudomásom szerint a drága platinafémeket — az időnként megjelenő hírek ellenére — a mai napig sem sikerült helyettesíteni. A kutatások sok helyen már nem az új, platinafémeket helyettesítő katalizátorok kialakítására, hanem az eddigi katalizátorok hatásosságát fokozó körülmények felderítésére irányulnak.

Az NO + CO katalitikus reakcióban a következő elemi lépésekkel számolhatunk:



Az eddig végzett vizsgálatok egyértelműen arra mutatnak, hogy a reakció leglassúbb lépése a NO disszociációja. Ez a lépés redukált centrumokat kíván. Ezzel egyezésben a katalitikus reakció gyorsabban játszódik le redukált felületeken és CO feleslegben. A reakció alatt felvett infravörös spektrumokon a kemisorbeált NO és CO abszorpciós sávjain kívül egy viszonylag intenzív elnyelési sáv is jelentkezett, az Al_2O_3 -ra rávitt platinafémek esetében $2260\text{--}2265\text{ cm}^{-1}$ -nél (3. ábra), amelyet izocianát (NCO) felületi komplex aszimmetrikus rezgéséhez rendelhetünk [3]. A sáv azonosítását a jelzett NO és CO alkalmazásával nyert eredmények bizonyították. Az izocianátkomplex képződése azt jelzi, hogy a fenti reakciókon kívül még lejátszódik az NO disszociációjában létrejövő adszorbeált N-atomoknak a CO-dal történő reakciója is, ezenkívül számolhatunk még a NCO további reakciójával is





3. ábra. Az Ir/Al₂O₃ infravörös spektruma NO, CO és NO+CO gázkeverék adszorpciója után

3.1. Felületi izocianátkomplex szerepe az $\text{NO} + \text{CO}$ reakcióban

Az eddigiek alapján a felületi izocianátkomplexek szerepéről a következő nézetek alakultak ki:

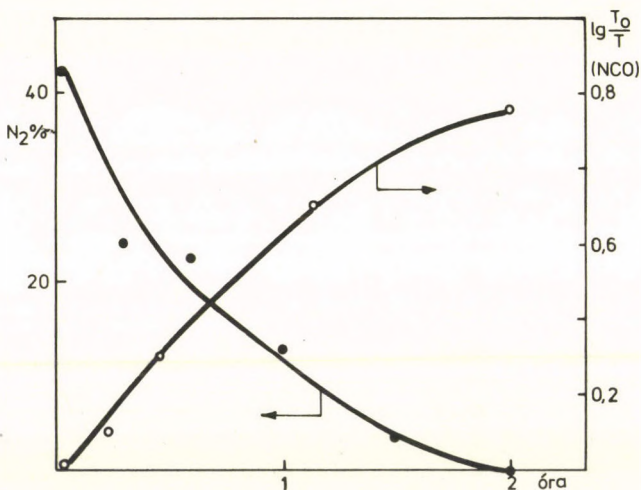
1. Az NCO , a $\text{NO} + \text{CO}$ katalitikus reakció valódi felületi köztterméke, tehát a reakció NCO képződésén és további reakcióján keresztül megy végbe (UNLAND, 1973 [3]).

2. Egy másik, ezzel homlokegyenest ellenkező nézet az, hogy az izocianátkomplex a katalitikus reakciónak nem egy valódi köztterméke, hanem a katalizátorhoz nagyon erősen kötődő felületi species, amely elsősorban felelős a katalizátorok megfigyelt aktivitáscsökkenéséért.

Ezt a nézetet képviseli ECHIGOYA [4] a tokiói egyetem professzora, valamint a Stanford kutatóintézet hazánkban is járt egyik vezető kutatója, HENRY WISE is [5].

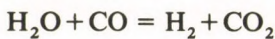
ECHIGOYA a fenti konklúzióra a $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátor aktivitásának és a felületi izocianátkomplex elnyelési sáv intenzitásának egyidejű követése alapján jutott (4. ábra). Mint az ábrán közölt eredményekből látszik, a katalizátor aktivitásának csökkenésével párhuzamosan nő az izocianáthoz tartozó 2265 cm^{-1} sáv intenzitása.

3. Számos kísérleti adat bizonyítja azonban azt is, hogy a fentiekén kívül, vagy azok mellett, a felületi izocianátkomplex döntő szerepet játszik az autó kipufogó gázokban az NO és CO közötti katalitikus reakcióban létrejövő nemkívánatos gáztermékek előállításában [3, 6–8].



4. ábra. Az NO + CO katalitikus reakcióban képződött nitrogén mennyisége és a 2267 cm^{-1} -nél jelentkező NCO abszorpciós sáv intenzitásának változása az idő függvényében (4)

Ez utóbbi ponttal kapcsolatban rá kell mutatni arra, hogy az autó kipufogó gázokban az NO-on és a CO-on kívül még kis mennyiségben számos más gáz is jelen van. Ezek közül különösen nagy szerepe van a katalizátorméregként ható kénvegyületeknek és azoknak is, amelyek valamilyen módon részt vesznek az NO + CO között lejátszódó reakcióban is. Ilyen anyag a víz, ill. a vízgázreakcióban képződő hidrogén



Számos megfigyelés támasztja alá azt a nézetet, mely szerint a víz (és hidrogén) csökkenti a NO katalitikus redukációjának hatásfokát, feltételezések szerint oly

más módon, hogy a NO-val, vagy ami sokkal valószínűbb, valamelyik nitrogént tartalmazó felületi komplexszel, pl. az izocianát felületi komplexszel, reagálva ammóniát ad. Az NH_3 pedig a katalitikus átalakító berendezésnek abban a szakaszában, ahol a feles CO oxidációja megy végbe, visszaoxidálódhat NO-vá. Ennél talán sokkal veszélyesebb lehet az, hogy bizonyos körülmények között kimutatható mennyiségben HCN- és CN-vegyületek is képződnek a katalitikus reakcióban.

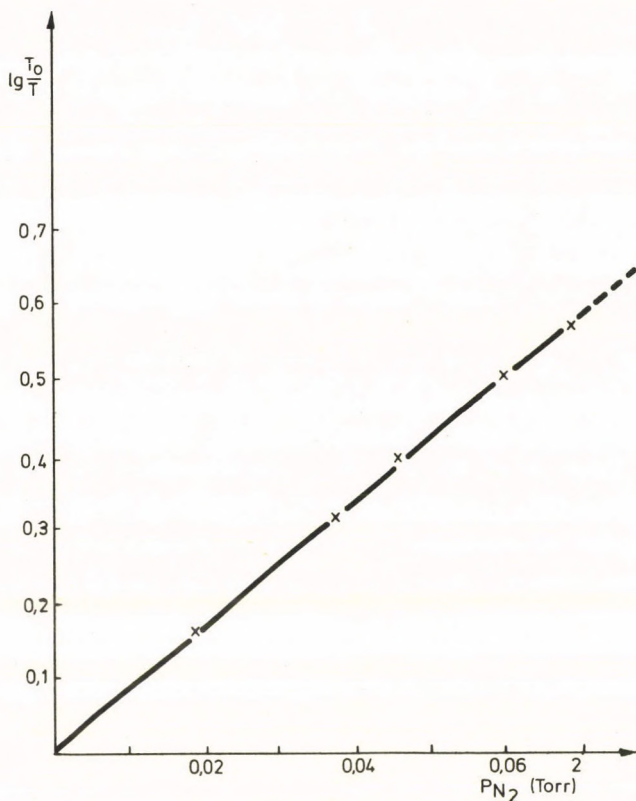
A következőkben összefoglalom azokat az eredményeket, amelyeket az izocianátkomplex felületi kémiájának vizsgálatában az elmúlt években elértünk.

3.2. Felületi izocianátkomplex képződése

Kísérleteink első szakaszában az izocianátkomplex képződésének körülményeit tanulmányoztuk, az alumínium-oxidra rávitt platinafémeken [3]. Megállapítottuk, hogy izocianát képződése $\text{NO} + \text{CO}$ reakcióban kimutathatóan 423–473 K felett indul meg. Legalacsonyabb hőmérsékleten, 423 K-en, a $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -on képződött. Általános jellemvonásként megemlíthetjük, hogy képződése gyorsabban megy végbe redukált felületen és szén-monoxid feleslegben. Oxidált felületen az izocianátra jellemző abszorpciós sáv csak akkor jelentkezett, ha szén-monoxid felesleggel dolgoztunk. Ez összhangban van azzal, hogy oxidált katalizátoron és NO felesleg-

ben az NO és CO közötti reakció is lényegesen lassabban játszódik le. Meglepő eredményként rögzítettük, hogy az izocianát abszorpciós sávjának helyzete az alumínium-oxidra rávitt platinafémek esetében alig függött a fémtől, és minden esetben $2260\text{--}2270\text{ cm}^{-1}$ tartományba esett.

Az NCO felületi kémiájában jelentős előrelépésnek minősíthető az izocianát felületi koncentrációjának, ill. az izocianát és a hordozóra rávitt fématomok arányának meghatározása. Erre vonatkozóan a korábbi munkák egyetlen adatot sem tartalmaztak, és így nem lehetett tudni, hogy az izocianát a felületi atomoknak csak egy tört részét foglalja el, vagy a felületi atomok jelentős része izocianáttal van telítve. E kérdés megválaszolása érdekében meghatároztuk az izocianát látszólagos extinkciós koeficiensét oly módon, hogy a Pt/Al₂O₃ katalizátorból készített lemezkén a NO + CO reakcióval változtattuk a NCO komplex koncentrációját. Az ennek megfelelő elnyelési sáv értékét rögzítettük az infravörös spektrumokon, majd a felületi izocianát-komplexet magas hőmérsékleten elbontottuk, és a tömegspektrométerrel összekapcsolt infracellában meghatároztuk a bomlásakor képződött gázok mennyiségét [9]. Mint ahogyan az 5. ábra mutatja, a felületi izocianátkomplex teljes elbontásakor keletkezett N₂ mennyisége az izocianát abszorpciós sávja kezdeti intenzitásának függvényében egyenest adott. Ezen összefüggés alapján kiszámítottuk a felületi izocianát koncentrációját. Az ismert módon, hidrogén kemisorpcióval meghatároztuk a Pt/Al₂O₃ katalizátoron a Pt-atomok diszperzitását,



5. ábra. 2267 cm^{-1} -es NCO csúcs kezdeti intenzitása és az izociánát teljes bomlása során képződött nitrogén mennyisége közötti összefüggés az 5% Pt/ Al_2O_3 katalizátoron

szavakkal a reakció számára hozzáférhető Pt-atomok számát. Összevetve ezt az értéket az NCO-komplexek számával, az a meglepő eredmény adódott, hogy megfelelő körülmények között az izociánát felületi koncentrációja jelentősen meghaladja

(~150%) a felületi Pt-atomok számát. Hasonló adatokat kaptunk a későbbiekben az Al_2O_3 -ra rávitt más fémek esetében is [10]. Ez az eredmény arra mutatott, hogy az NCO — vagy legalábbis egy része — nem a fémen, hanem a hordozón helyezkedik el. Ez a felismerés az izocianát szerepét alapvetően új megvilágításba helyezte és számos új vizsgálatsorozatot indított el. Megemlítjük, hogy a későbbiekben e kísérleteket a Pt/SiO₂-on a Berkeley-i egyetem kutatója BELL is elvégezte és eredményeinket megerősítette [11].

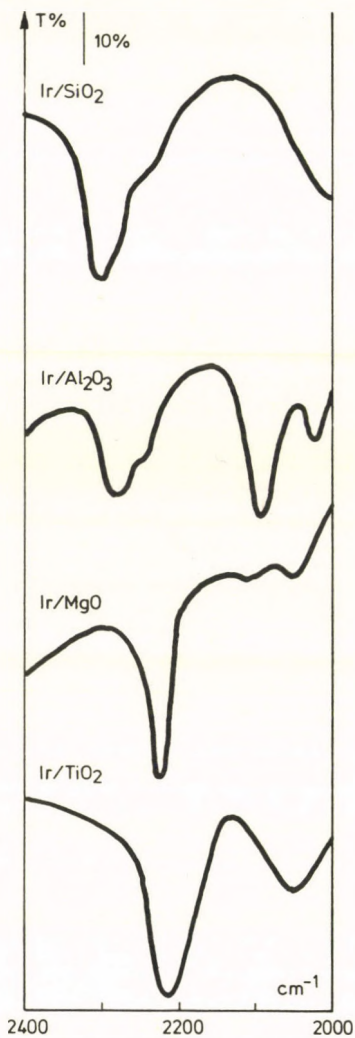
A jelenség értelmezése kívánatosá tette a hordozók hatásának alaposabb vizsgálatát az izocianát képződésére, az izocianát abszorpciós sávjának helyzetére és a felületi izocianát stabilitására. Kísérleteinket a következő öt hordozóra, Al_2O_3 , MgO, TiO₂, SiO₂ és legújabban zeolitra, terjesztettük ki.

Megállapítottuk, hogy az izocianát képződése érzékenyen függött a hordozótól. Minden fém esetében a leggyorsabb volt a TiO₂ hordozó, és leglassúbb a SiO₂ hordozó alkalmazásakor. Itt is hangsúlyozzuk, hogy Pt-fémek nélkül, csupán a hordozókon NCO-képződést a NO+CO gázkeverékkel még magas hőmérsékleten, 673 K-en sem sikerült létrehozni. Meglepő eredmény volt, hogy az izocianát abszorpciós sávja is érzékenyen függött a hordozótól, míg a TiO₂ hordozó esetében az abszorpciós sáv 2210–2215 cm⁻¹-nél, a MgO-on 2220–2245 cm⁻¹-nél, az Al_2O_3 2260–2270 cm⁻¹-nél és a SiO₂-on 2310–2218 cm⁻¹-nél jelent meg [9, 12, 13]. Az abszorpciós sáv helye gyakorlatilag függet-

len volt a hordozóra felvitt fémtől (6. ábra). Megemlítjük, hogy hasonló eredményeket kaptunk a fenti hordozókra rávitt Ni- és Cr_2O_3 -katalizátoron végzett vizsgálatainkban is [14, 15]. Mindkét anyag aktív katalizátora a NO + CO reakciónak, és a reakció során itt is kimutattuk az NCO felületi komplex képződését. Az NCO sávok helyzetét összefoglalóan az 1. táblázatban közöljük.

Ezek az eredmények alátámasztani látszóttak azt a következtetésünket, hogy az izocianátkomplex nem a fémen, hanem a hordozón helyezkedik el. E konklúzióval egyezésben álló eredményeket kaptunk az izocianát stabilitásának vizsgálatában. *Döntő hatást a felületi izocianát stabilitására itt is a hordozó gyakorolt* [9, 12, 13]. Leginstabilisabbnak az izocianátkomplex a TiO_2 hordozó alkalmazásakor bizonyult. Ebben az esetben az NO + CO reakció megszüntetése után az izocianátra jellemző abszorpciós sáv vákuumban és N_2 vivőgázban, 473–525 K között minden fém esetében gyorsan elbomlott. Ezzel ellentétben SiO_2 hordozó alkalmazásakor az izocianát rendkívül stabilis volt, és még 673 K-en sem sikerült teljesen elbontani (7. ábra).

Mindezek az eredmények összességükben azt jelezték, hogy bár az NO + CO reakcióban a fém (vagy a hasonlóan aktív oxid, pl. Cr_2O_3) jelenléte az izocianátkomplex kialakulásához alapvetően szükséges, az izocianát a fémen történő képződése után a hordozóra vándorol, ahol a hordozó természetétől függően stabilizálódik és felhalmozódik. Másik magyarázatként felmerült, hogy nem az izocianát vándorol át a fémről a hordozóra, hanem a

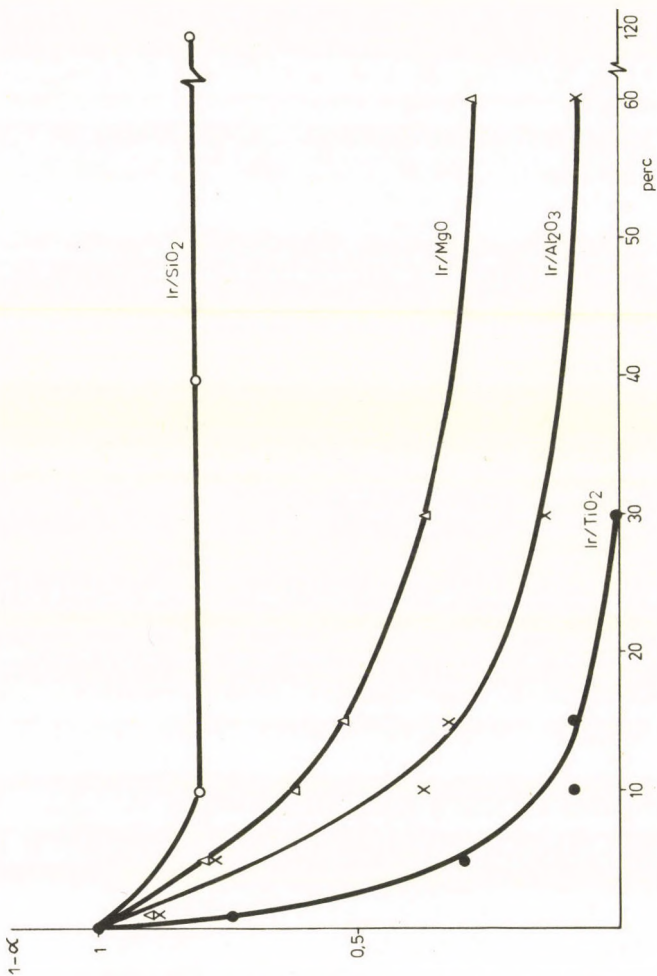


6. ábra. Az NO + CO reakcióban képződött NCO abszorpciós sávja a különböző hordozókra rávitt Ir-katalizátoron

I. táblázat

NCO-SÁV HELYE (cm^{-1})
 HORDOZOTT KATALIZÁTOROKON
 (NO + CO REAKCIÓ)

| Katalizátor | SiO ₂ Cab-O-Sil (240 m ² /g) | Al ₂ O ₃ Degussa (100 m ² /g) | MgO DAB 6 (170 m ² /g) | TiO ₂ Degussa (150 m ² /g) |
|---|--|--|---|--|
| Pt (1 s%) | 2318 | 2272 | 2228–2241 | 2210 |
| Pd (1 s%) | 2317 | 2264 | 2235 | 2215 |
| Rh (1 s%) | 2315 | 2272 | 2235 | 2210 |
| Ru (1 s%) | 2310 | 2265 | 2230 | 2210 |
| Ir (1 s%) | 2313 | 2270 | 2230 | 2210 |
| Cr ₂ O ₃ (7,5 s%) | 2315 | 2262 | | |
| Ni (5 s%) | | 2260 | | 2200 |



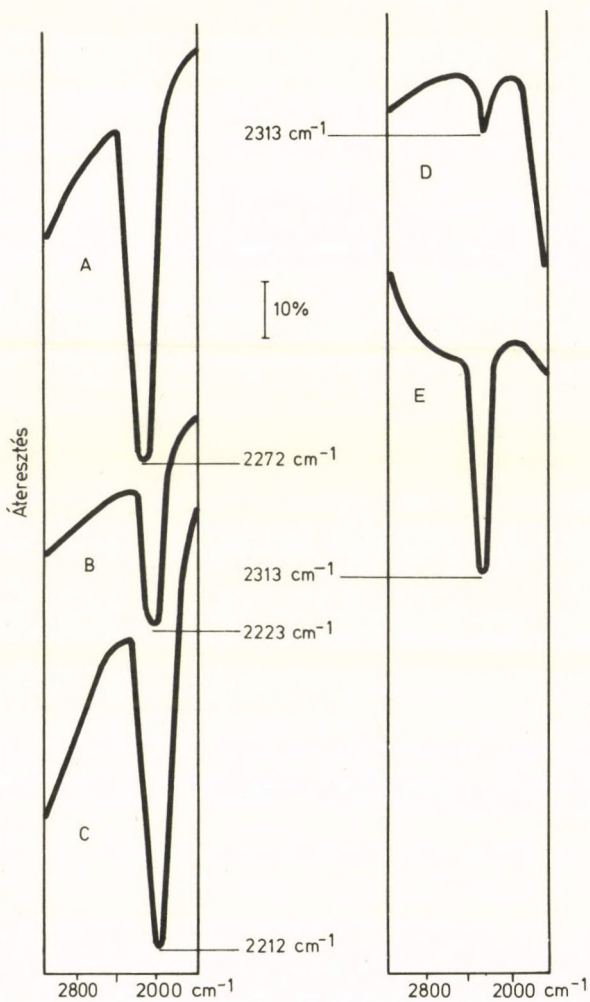
7. ábra. Az NCO stabilitása a különböző hordozókra rávitt Ir-katalizátoron. Hasonló eredményeket kaptunk más fémek esetében is

NO disszociatív adszorpciójában képződött N-atom diffundál át a fémről a hordozó felületére, ahol a CO-dal reagálva NCO-t képez [12]. Ezt a nézetünket az amerikai Kémiai Társaság 1979. évi konferenciáján több szerző elfogadta. A közelmúltban a N-atomok és a Pt-felületek közötti kölcsönhatásra vonatkozó vizsgálatainkból azonban kitűnt, hogy a N-atomok viszonylag erősen kötődnek a Pt-fémekhez [16, 17], amely úgy érezzük ellene szól a N-atomok javasolt vándorlási mechanizmusának.

3.3. Az izocianát viselkedése a hordozó oxidokon

Annak érdekében, hogy mélyebb bepillantást nyerjünk az izocianátkomplex viselkedésébe és a hordozott fémeken végbemenő folyamatokba, mindenképpen szükségesnek látszott az izocianát felületi viselkedését megvizsgálni *külön* a fémeken és *külön* a hordozókon. Ez számos nehézséggel járt, pl. azzal, hogy az izocianátot az oxidokon $\text{NO} + \text{CO}$ reakcióval nem lehet előállítani, a fémek esetében pedig a transzmissziós infravörös spektroszkópia nem alkalmazható. Nagy segítséget jelentett az *izociánsav előállítása és NCO forrásként történő felhasználása*.

Mint a 8. ábrán is látható, az izociánsav adszorpciója; pontosabban mint a kísérleteink bizonyították, a disszociatív adszorpciója, a hordozóként alkalmazott oxidokon pontosan ugyanazokat az abszorpciós sávokat adta, mint amelyeket az ezekre a hordozókra rávitt fémek esetében az $\text{NO} + \text{CO}$



8. ábra. Az adszorbeált H₂CO infravörös spektruma. Az adszorpció és azt követő szivattyúzás 300 K-en történt. *a)* Al₂O₃, *b)* MgO, *c)* TiO₂, *d)* SiO₂ *e)* SiO₂ (az adszorpció hőmérséklete 473 K)

reakció alatt kaptunk. Ezen túlmenően bár az NCO-komplex valamivel stabilisabbnak bizonyult, mint amikor a hordozón fém is jelen volt, az NCO stabilitási sorrendje ugyanaz volt, mint az előző esetben, tehát a $\text{TiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—MgO—SiO}_2$ sorrendben nőtt [18].

Mindezek az eredmények egyértelműen arra mutatnak, hogy az infravörös spektroszkópiai módszerrel a hordozott nemesfémeken azonosított NCO abszorpciós sáv nem a fémhez kötődő NCO-komplex, hanem kizárólag a hordozó adszorpciós centrumaihoz kapcsolódó NCO aszimmetrikus rezgéséhez tartozik. Más szavakkal ez azt is jelenti, hogy amennyiben fémhez kötődő NCO-komplex is kialakul az $\text{NO} + \text{CO}$ katalitikus reakció alatt,

a) ez olyan kis koncentrációban van jelen a felületen, hogy az infravörös spektroszkópiai módszerrel nem azonosítható;

b) vagy ennek az NCO-komplexnek az élettartama a fémen a hordozó akceptor helyeire történő gyors vándorlása, vagy bomlása, ill. tovább reakciója miatt rendkívül csekély;

c) harmadik lehetőségként felmerül, hogy a jelenlevő izocianát abszorpciós sávja elfedi a fémhez kötődő, feltehetően sokkal kisebb intenzitású izocianát abszorpciós sávját.

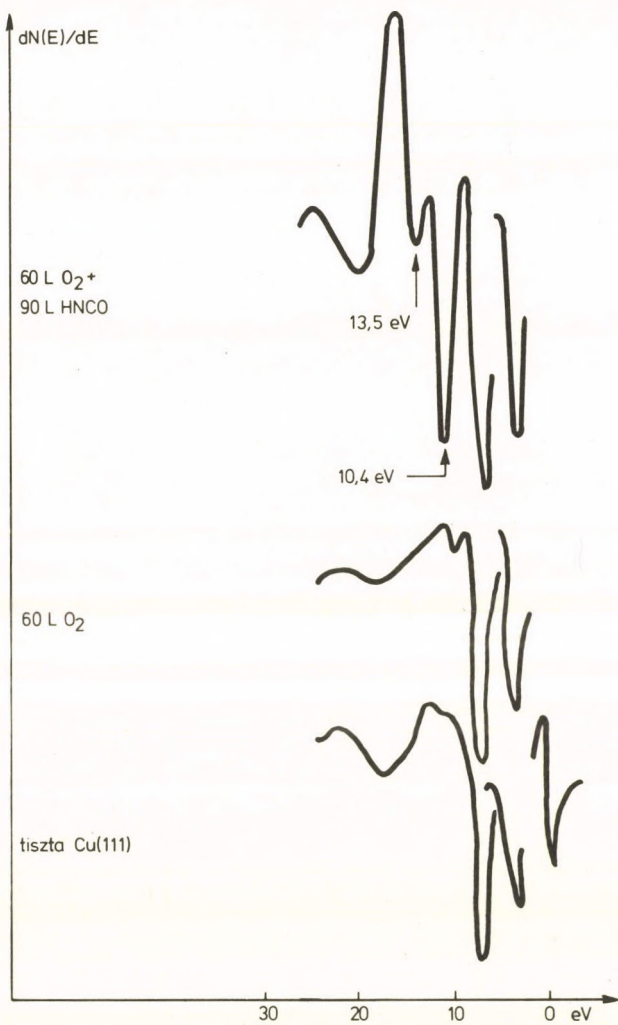
E kérdésekre a választ a fémfelületeken végzett kísérletek adhatták. Laboratóriumunkban az izocianát felületi kémiáját a polikristályos Pt-án és Rh-on, valamint a Cu(111), Pt(110), (111) és a Rh(111) egykristály felületeken vizsgáltuk [19–23].

3.4. Az NCO-komplex viselkedése tisztá fémfelületeken

Kísérleteinkben a bevezetésben röviden ismertett elektronspektroszkópiai módszereket alkalmaztuk.

Vizsgálataink első szakaszában a HNCO adszorpcióját Cu(111) felületen vizsgáltuk. A kapott eredmények nagymértékben elősegítették a Pt-fémeken észlelt jelenségek értelmezését.

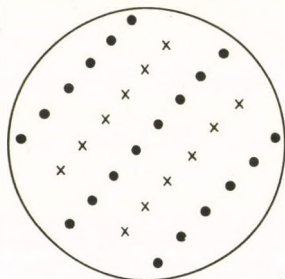
Kísérleteink szerint a HNCO 300 K-en a tiszta Cu(111) felületen nem adszorbeálódik. Az adszorbeált oxigén jelenléte azonban jelentősen befolyásolja ennek a felületnek az adszorpciós sajátosságait és előidézte a HNCO disszociatív adszorpcióját. A HNCO adszorpciója 300 K-en az elektron energia-veszteségi spektrumon két új veszteségi csúcsot adott 10,4 és 13,5 eV-nál, melyeket 300 K-en nem észleltünk sem a CO₂, sem a CO, ill. az atomos nitrogén adszorpciójakor (9. ábra). Ezeket a veszteségeket a Cu(111) felületen levő NCO-hoz rendeltük. A felületi izocianát 400 K-ig stabilis volt. Az adszorpciós fázisban végbemenő reakció CO₂ képződésével kezdődött, mely az NCO és a felületi O közötti reakció megindulását jelezte. A nitrogén deszorpciója 700 K felett lépett fel, 800 K felett pedig C₂N₂-képződést észleltünk. A CO₂ képződésének jellemző adatai, valamint a termékek aránya érzékenyen függtek a preadszorbeált oxigén mennyiségétől. HNCO-molekula deszorpcióját nem észleltük és nem találtunk a gáztérben NCO dimert és NCO-t sem. A HNCO, a N, a CO és a CO₂



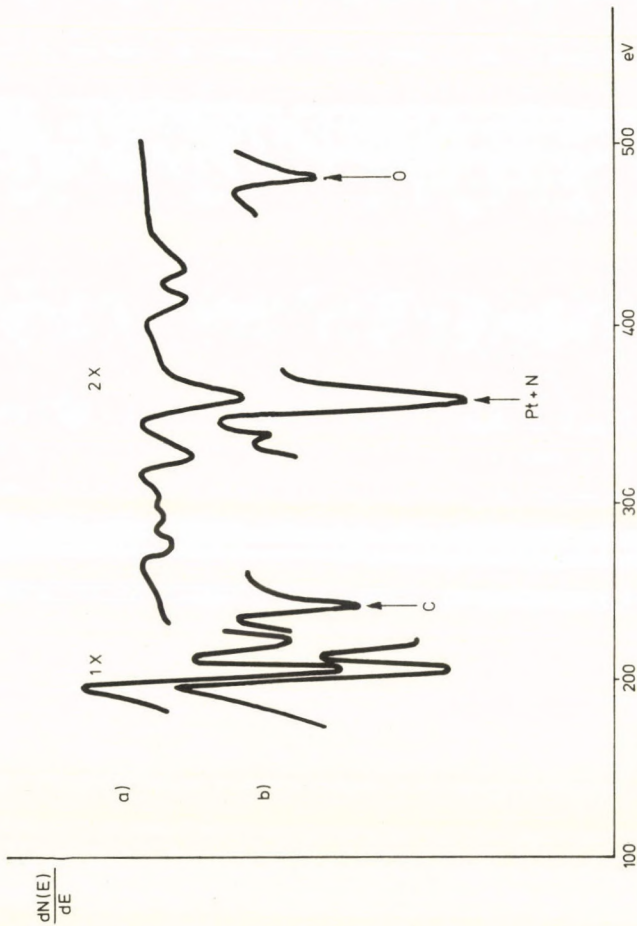
9. ábra. A HNCO elektron energiavesztési spektruma az oxigénnel kezelt Cu(111) felületen

részfelületeken megfigyelt adszorpciós és deszorpciós sajátságainak összehasonlításából azt a következtetést vontuk le, hogy az NCO létezik a Cu(111) felületen 300 K-en. A HNCO-nak az oxigénnel borított Cu(111) felülettel való kölcsönhatására, ill. a felületi NCO-nak az adszorbeált oxigénnel történő reakciójára vonatkozó termikus deszorpciós méréseink eredményeit a 2. táblázat tartalmazza.

Abban az esetben, mikor a gondosan megtisztított Pt(110) felületen ultranagy vákuum körülmények között 300 K-en izociánsavat adszorbeáltunk, a LEED képen, mint a 10. ábra is mutatja (2×2), felületi struktúrákat kaptunk. Ebből arra lehetne következtetni, hogy az izociánsav a Pt-felületen rendezett módon adszorbeálódik és valószínűleg minden második Pt-atomhoz kötődik. Az Auger-spektroszkópiai mérések látszólag megerősítették ezt a nézetet (11. ábra). Az izociánsav-adszorpciót követően H_2 -fejlődést tapasztaltunk, mely a disszociatív adszorpció lejátszódását igazol-



10. ábra. A HNCO-val telített Pt(110) felület LEED képének sematikus bemutatása



11. ábra. A Pt(110) felület Auger-spektrumai. a) tiszta felület, b) 60 L H₂CO expozíció után 300 K-en

2. táblázat

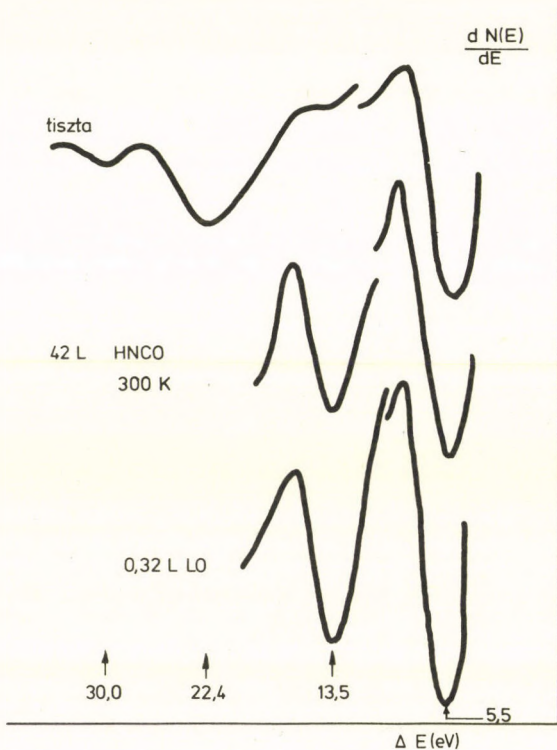
A HNCO ÉS A FÉMFELÜLETEK
KÖLCSÖNHATÁSÁRA VONATKOZÓ TERMIKUS
DESZORPCIÓS VIZSGÁLATOK

| Állapot | HNCO adszorpció hőmérséklete (K) | T_p (K) | E kJ/mól |
|---|---|--------------|-------------|
| <i>Cu(111)</i> | | | |
| CO ₂ (α_1)/HNCO | 300 | 513–463 | 46,0 |
| CO ₂ (α_2)/HNCO | 300 | 633 | 83,9 |
| N ₂ /HNCO | 300 | 793 | 146,5 |
| C ₂ N ₂ /HNCO | 300 | 874 | 169,8 |
| <i>Pt(110)</i> | | | |
| HNCO/HNCO | 100 | 270 | 66,2 |
| NH ₃ /HNCO | 100 | 293 | 72,1 |
| NH ₃ /HNCO | 100 | 390 | 96,8 |
| N ₂ /HNCO | 100 | 458 | 115,0 |
| CO/HNCO | 100 | 528 | 130,0 |
| <i>Rh(111)</i> | | | |
| HNCO _{α_1} /HNCO | 95 | 110 | 26,2 |
| HNCO _{β} /HNCO | 95 | 200 | 50,2 |
| H _{2α} /HNCO | 95 | 280 | 70,3 |
| NH ₃ /HNCO | 95 | 420 | 105,5 |
| NH ₃ /HNCO | 300 | 415 | 104,2 |
| CO/HNCO | 95, 300 | 480 | 120,5 |
| N _{2α_1} /HNCO | 95, 300 | 670 | 168,3 |
| N _{2α_2} /HNCO | 95, 300 | 790 | 198 |
| CO/CO | 300 | 480 | 120,5 |

ta, és az Auger-spektrumon N, C és O Auger-jeleket azonosítottuk. Figyelembe véve az Auger-spektroszkópia érzékenységét ezekre az elemekre, és minimálisra csökkentve az elektronáram fragmentáló hatását, az Auger-jelek intenzitásának aránya formálisan NCO-komplex jelenlétét igazolta. Teljesen hasonló eredményeket kaptunk az elmúlt hónapokban a Rh(111) felületen végzett kísérleteinkben is [23].

Az elektron energiaveszteségi spektrumokon azonban nem találtuk meg az NCO jelenlétére utaló 10,4 és 13,5 eV-nál fellépő veszteségi párt, csak a 13,5 eV-tal kaptunk intenzív veszteségi csúcsot (12. ábra). Mivel ellentétben a Cu-felülettel, a CO a Pt-án 300 K-en erősen kötődik és 13,5 eV-nál ad veszteségi csúcsot, eredményeink adszorbeált CO jelenlétére utalnak. Külön kísérletben bizonyítottuk, hogy az adszorbeált N-atomok a Pt-, Rh- és Cu-felületeken 5–40 eV tartományban veszteségi csúcsot nem adnak és nem befolyásolják a $\text{CO}_{(a)}$ veszteségi csúcsát. Ebből arra lehetett következtetni, hogy a HNCO disszociatív adszorpciójában képződő NCO-komplex 300 K-en tovább bomlik adszorbeált N-atomra és adszorbeált CO-ra.

Abban az esetben, amikor az izociánsavat Pt- vagy Rh-felületeken 100 K-en adszorbeáltattuk, két intenzív veszteségi csúcsot kaptunk 10,4 és 13,5 eV-nál. Termikus deszorpció mérésünk értékeléséből megállapítottuk, hogy a HNCO-adszorpció a Rh-on három különböző formát ad ezen a hőmérsékleten (13. ábra):

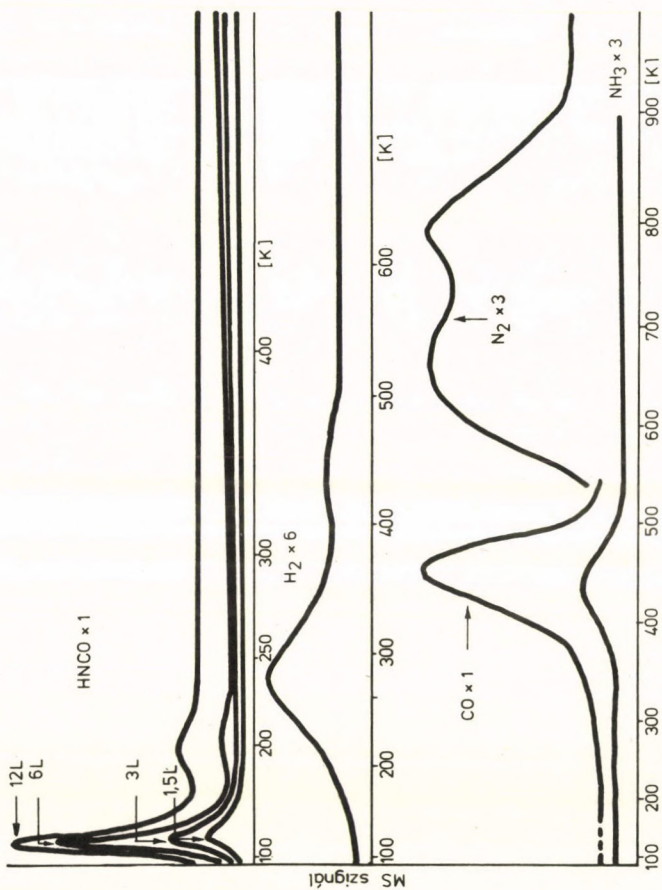


12. ábra. A Pt(110) elektron energiaveszteségi spektruma a HNCO- és CO-adszorpció után 300 K-en

1. Több molekuláris kondenzált fázist, amely már 100 K felett deszorbeálódik, 110 K csúcshőmérséklettel.

2. Gyengén kötött fizisorbeált izociánsavat, amely 200 K csúcshőmérséklettel deszorbeálódik.

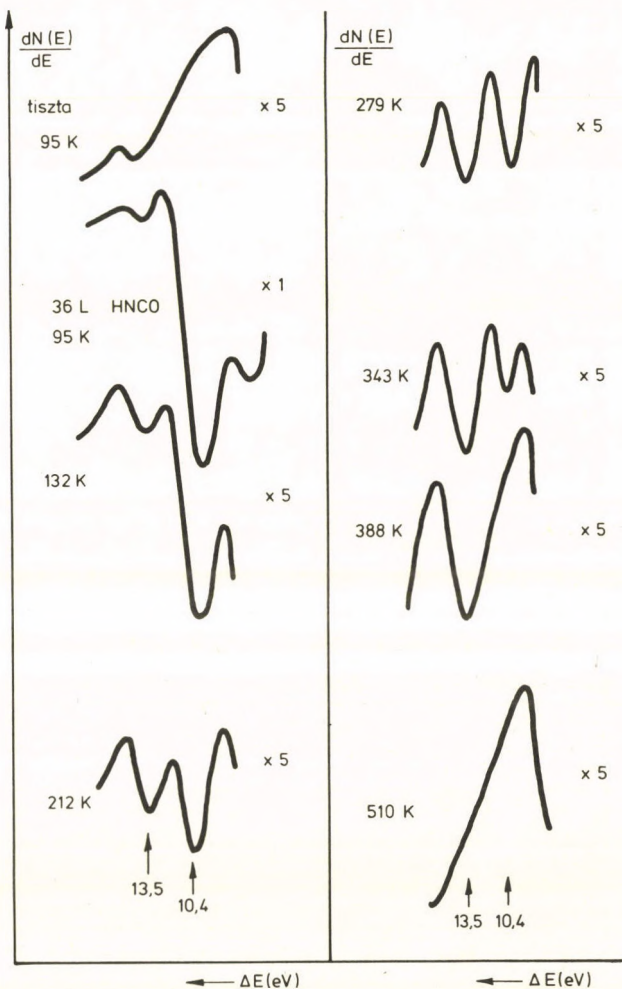
3. Irreverzibilisen adszorbeált izociánsavat, amely a hőmérséklet emelésével adszorbeált H-re és



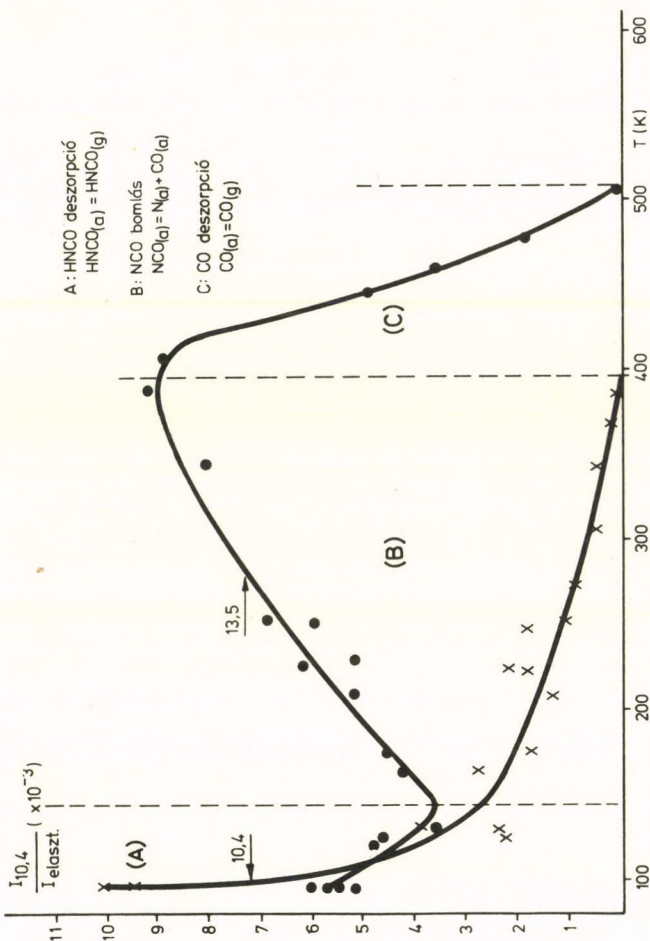
13. ábra. Termikus deszorpció spektrumok a H₂O-nak a Rh(111) felületen 100 K-en végzett adszorpciója után

NCO-ra disszociál. Ennek a formának a deszorpciója már nem játszódik le; termikus deszorpció mérésekkel sem NCO-t, sem NCO dimert nem tudunk kimutatni. Magasabb hőmérsékleten ez a felületi forma bomlik adszorbeált CO-ra és N-atomokra (2. táblázat).

Az adszorbeált NCO-komplex bomlására vonatkozóan az elektron energiaveszteségi spektrumok analíziséből következtethetünk. A tiszta Rh(111) felületre 95–110 K-en HNCO-t adszorbeáltattunk, majd a mintát, a termikus deszorpció mérésekben alkalmazott fűtési sebességgel, különböző kiválasztott hőmérsékletekre fűtöttük fel, majd 30 másodperc után újra 95 K-re hűtöttük és felvettük az elektron energiaveszteségi spektrumot. A 14. ábrán az így kapott spektrumokat közöljük. Látható, hogy a minta hőmérsékletének fokozatos emelésével a 10,4 eV-os veszteségi csúcs intenzitása gyorsan csökken, és 360 K felett már ez a veszteségi csúcs teljesen eltűnt. A 13,5 eV-nál jelentkező veszteségi csúcs intenzitása a kezdetben csökkent, majd a hőmérséklet emelésével újra nőtt. Sokkal szemléletesebbek e változások a 15. ábrán, ahol az elasztikus csúcsra normalizált intenzitásértékeket tüntettük fel a minta hőmérsékletének függvényében. A veszteségi csúcsok viselkedése alapján 3 szakaszt különböztetünk meg. Az *A* szakaszban, 100–140 K között, mindkét veszteségi csúcs intenzitása gyorsan csökken. A *B* szakaszban, 140 és 390 K között a 10,4 eV-os csúcs intenzitása az előzőnél lassabban, de tovább csökken, egészen 390 K-ig, ahol teljesen eltűnik. Ezzel szemben a 13,5 eV-nál jelentkező



14. ábra. A Rh(111) felületre 100 K-en adszorbeált H₂CO elektron energiavesztési spektruma a mintának különböző hőmérsékletre történő felfűtése után



15. ábra. A 10,4 és 13,5 eV-os veszteségi csúcsok intenzitásának változása a Rh(111) felületen, a minta különböző hőmérsékletre történő felfűtése után. A HNCO adszorpció 100 K-en történt

csúcs intenzitása 390 K-ig fokozatosan nő. E csúcs intenzitása a *C* szakaszban 400–510 K között csökken, 510 K felett már teljesen eltűnik.

Figyelembe véve termikus deszorpció méréseink eredményeit, mely szerint a leggyengébben kötött izociánsav 110 K-es csúcshőmérsékleten deszorbeálódik, az *A* szakaszban a 10,4–13,5 eV-os csúcsok intenzitáscsökkenését az izociánsav deszorpciójához rendelhetjük. A *B* szakaszban kezdődik az izocianát bomlása, amelyet a 10,4 eV-os csúcs intenzitásának további csökkenése jelez. Az a tény, hogy ebben a szakaszban 13,5 eV-nál jelentkező veszteségi csúcs intenzitása csökkenés helyett nőni kezd, az izocianát bomlásában képződő kemisorbeált CO-nak tulajdonítható, amely mint említettük, szintén 13,5 eV-nál ad veszteségi csúcsot. Az a tény, hogy a 13,5 eV-nál jelentkező veszteségi csúcs ebben a szakaszban nő, azzal magyarázható, hogy az NCO bomlásában képződött CO ennél az energiaértéknél az NCO-nál sokkal intenzívebb veszteségi csúcsot ad, más szavakkal az adszorbeált CO képződése túlkompenzálja a HNCO deszorpciójának, ill. az NCO disszociációjának a csúcsra gyakorolt csökkentő hatását.

A 10,4 és 13,5 eV-os veszteségi csúcsok változásából arra következtettünk, hogy az NCO felületi disszociációja a Pt(110) felületen 200 K, a Rh(111) felületen pedig 150 K körül kezdődik. Annak megállapítására, hogy 300 K felett kimutatható-e még az izocianát a Pt-felületen, külön vizsgálat sorozatot végeztünk. Megfigyeltük, hogy ha a HNCO-adszorpciót követően az elektron

energiavesztési spektrumot az adszorpció után gyorsan felvesszük, akkor az izocianát jelenlétét egyértelműen bizonyító 10,4 eV-os vesztési csúcs kb. 3 percig még kimutatható, 3 perc után azonban ez a csúcs még a legérzékenyebb felvételi paraméterek alkalmazásával sem azonosítható.

E vizsgálatokkal párhuzamosan számos erőfeszítést tettünk a fémhez kötődő NCO abszorpciós sávja helyzetének megállapítására. Ezt egyértelműen először a NaCl ablakra vékony rétegben kialakított polikristályos Pt esetében sikerült elérnünk. A HNCO adszorpciója után egy rendkívül gyenge elnyelési sávot találtunk $2170\text{--}2190\text{ cm}^{-1}$ -nél, amit a HNCO disszociációjában létrejövő NCO aszimmetrikus rezgéséhez rendeltünk [19].

Összefoglalva a fémegykristályokon eddig bemutatott eredményeinket, megállapíthatjuk, hogy az izocianát mind a Pt-, mind a Rh-felületeken meglehetősen instabilis és $300\text{--}330\text{ K}$ között gyorsan N-re és CO-ra bomlik. Megemlítjük, hogy velünk egy időben teljesen hasonló következtetésre jutottak a General Motors kutatói is a Pt(111) felületen végzett elektronspektroszkópiai vizsgálataik alapján [24].

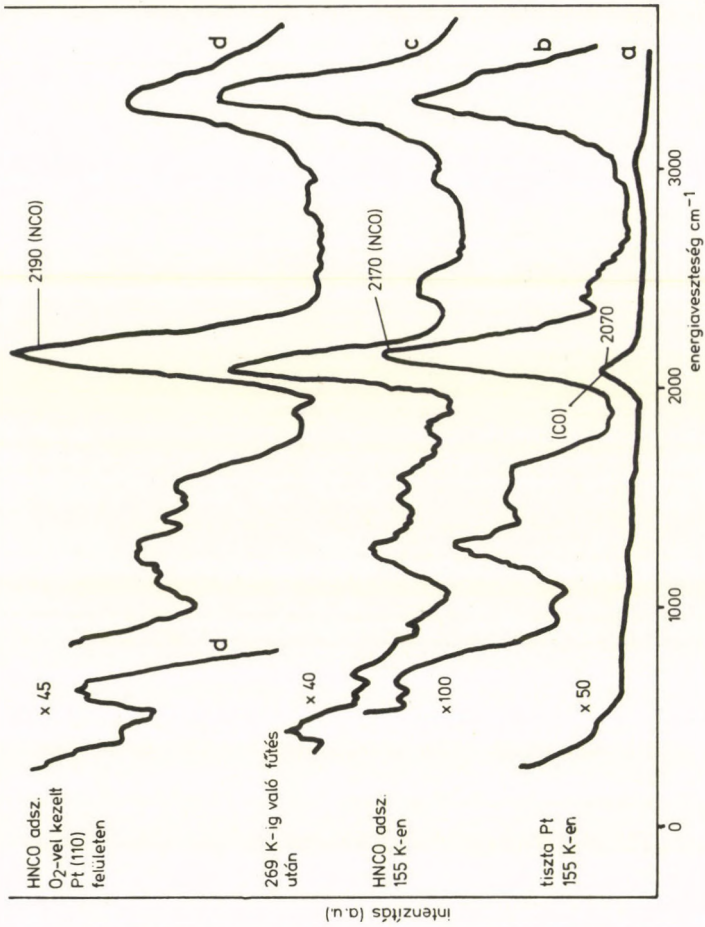
3.5. Vibrációs elektronvesztési és fotoelektron-spektroszkópiai vizsgálatok

Bár ezek a kísérletek igen lényeges információt adtak az izocianát kémiájáról a kiválasztott Pt- és Rh-felületeken, az izocianátkomplex orientációjára,

kötődési módjára vonatkozóan semmiféle felvilágosítást nem nyújtottak. Erre a nagyfelbontóképességű elektron energiaveszteségi és a fotoelektron-spektroszkópiai vizsgálatok adhattak feleletet. E kísérletek elvégzésére az elmúlt évben a liverpooli egyetemen eltöltött egy év adott lehetőséget.

A nagyfelbontóképességű (vibrációs) elektron energiaveszteségi spektroszkópiai módszerrel megállapítottuk, hogy mind az izociánsav, mind pedig az NCO intenzív abszorpciós sávot ad a Pt-felületen. Az izociánsav mélyhőmérsékletű adszorpciójakor 1380, 2260 és 3350 cm^{-1} -nél kaptunk elnyelési sávokat. 1380 cm^{-1} -es abszorpciós sáv az izociánsav NCO szimmetrikus rezgéséhez, a 2260 cm^{-1} -nél megjelenő sáv pedig a NCO aszimmetrikus rezgéséhez rendelhető. A 3350 cm^{-1} -nél mutatkozó sáv pedig az NH-rezgésnek felel meg. A hőmérséklet emelésekor a molekuláris izociánsav jelenlétére utaló 2260 cm^{-1} -es sáv már 150 K-en eltűnt, és helyette 2170 cm^{-1} -nél jelentkezett egy intenzív elnyelési sáv (16. ábra). E sáv megjelenését, a korábbi feltételezéseinknek megfelelően, a HNCO felületi disszociáció lejátszódásának és az NCO képződésének tulajdonítottuk [25, 26].

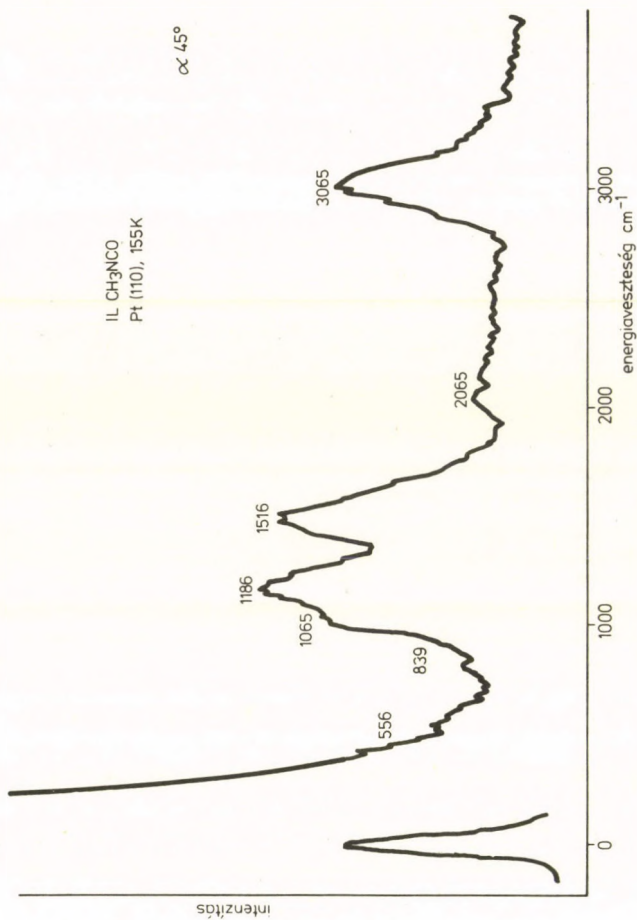
A 2170 cm^{-1} -es NCO-sáv intenzitása a hőmérséklet növelésével fokozatosan csökkent, és 300 K körül már gyakorlatilag teljesen eltűnt. Ezzel párhuzamosan 200 K körül megjelent a CO képződésére utaló 2090 cm^{-1} -es sáv, amelynek intenzitása a minta hőmérsékletének növelésével fokozatosan nőtt. Ezek az eredmények alátámasztották az izocianát stabilitására vonatkozóan Szege-



16. ábra. Az adszorbeált HNCO nagyfelbontóképességű elektron energiavesztési (vibrációs) spektruma a tiszta Pt(110) felületen, és az oxigénnel borított Pt(110) felületen

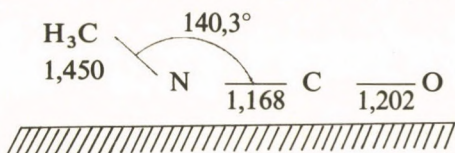
den nyert eredményeinket, és egyúttal azt is jelezték, hogy az NCO a Pt-felületen infraaktív és intenzív abszorpciós sávot ad. A sáv megjelenésének helyéből arra lehetett következtetni, hogy az NCO lineárisan helyezkedik el a Pt-felületen; az intenzív abszorpciós sávot adó felületi formát semmiképpen sem lehet a felülettel párhuzamosan kötődő molekulával azonosítani.

Azt, hogy ez a kötődési forma is létezhet az izocianátok felületi kémiájában, mutatják a CH_3NCO és a Pt(110) közötti kölcsönhatásra vonatkozó, szintén Liverpoolban nyert kísérleti eredményeink [27]. A CH_3NCO 155 K-en végzett adszorpciója után a vibrációs elektron energiavesztési spektrumon intenzív sávokat azonosítottunk, 1135, 1430 cm^{-1} -nél és 3000–3300 cm^{-1} tartományban. Gyengébb sávokat 483, 556, 850 és 1050 cm^{-1} -nél figyeltünk meg (17. ábra). Az izocianátcsoportha jellemző rezgést viszont a 2170–2260 cm^{-1} tartományban nem, vagy csak rendkívül gyengét találtunk, még akkor is, amikor a méréseket „off-specular” módon végeztük. A talált sávok intenzitásának szögfüggéséből megállapítottuk, hogy a sávok létrejövetelében túlnyomórészt „dipol-scattering” játszik szerepet. Termikus deszorpciós vizsgálatok bizonyították, hogy a CH_3NCO jelen van a felületen, melynek gyengébben kötődő része 200 K-en deszorbeálódott, míg az erősebben kötődő része irreverzibilisen adszorbeálva maradt a felületen. Abban az esetben, amikor a minta hőmérsékletét fokozatosan emeltük, kb. 200 K-en megjelent a kemisorbeált CO képződésére utaló 2090 cm^{-1} -es



17. ábra. CH₃NCO nagyfelbontóképességű vibrációs elektron energiavesztési (vibrációs) spektruma 155 K-en

sáv is. A CO sáv intenzitása a minta hőmérsékletével fokozatosan nőtt, anélkül, hogy a 2100–2300 cm^{-1} tartományban új sáv megjelent volna. Tekintettel arra, hogy a CO csak a felületen adszorbeálódott CH_3NCO bomlásában képződhetett, ez az eredmény alátámasztja azt, hogy az izocianát a felületen jelen van. Az NCO-csoport egyébként intenzív abszorpciós sávjának hiányából a molekula felületi orientációjára következtethetünk, és az alábbiakban bemutatott elrendeződést javasoltuk.



Eszerint az NCO-csoport a felület síkjával párhuzamosan helyezkedik el, a normális dinamikus dipole komponens ebben a formában viszonylag gyenge. Ez a megkötődési forma az NCO-csoport aszimmetrikus és szimmetrikus rezgésének jelentős eltolódásához vezethet.

A szögfüggést magába foglaló *fotoelektron-spektroszkópiai (UPS) vizsgálatokkal* megállapítottuk, hogy a molekulának csak a 2π orbital a' komponense mutat kötésre utaló 2,1 eV eltolódást, amiből arra következtettünk, hogy a CH_3NCO π -kötést létesít az NCO-csoporttal a felületen.

A CO-ra jellemző abszorpciós sáv intenzitásának időben és különböző hőmérsékleten történő követése kinetikai vizsgálatok elvégzésére, az NCO felületi bomlása aktiválási energiájának meghatározására adott lehetőséget. A részletes vizsgálatokból kitűnt,

hogy a CH_3NCO bomlásának aktiválási energiája függ a borítottságtól és 74–98 KJ/mól tartományba esik.

A hordozott katalizátorokon és a fémgykristály felületen kapott kísérleti eredményeket összefoglalva, visszatérhetünk a bevezetésben az izocianát szerepére vonatkozó állítások diszkussziójára.

1. Az az eredmény, hogy a hordozott fémek esetében az NCO-komplex a hordozón helyezkedik el, és itt a kísérleti körülményektől függően jelentős mértékben felhalmozódhat, s stabilitását döntő módon a hordozó határozza meg, arra mutat, hogy ez az izocianátkomplex nem lehet az $\text{NO} + \text{CO}$ reakció szempontjából jelentős szerepet játszó felületi köztitermék.

2. Ezek az eredmények azonban egyértelműen azt is jelentik, hogy ellentétben ECHIGOYA, WISE és mások nézetével, ez az izocianátkomplex nem tehető felelőssé a katalizátorok aktivitásának csökkenéséért sem, hiszen a hordozón elhelyezkedő izocianát a fém katalitikus aktivitását csak kevésbé befolyásolhatja, és nem tekinthető a fémkatalizátor mérgeének.

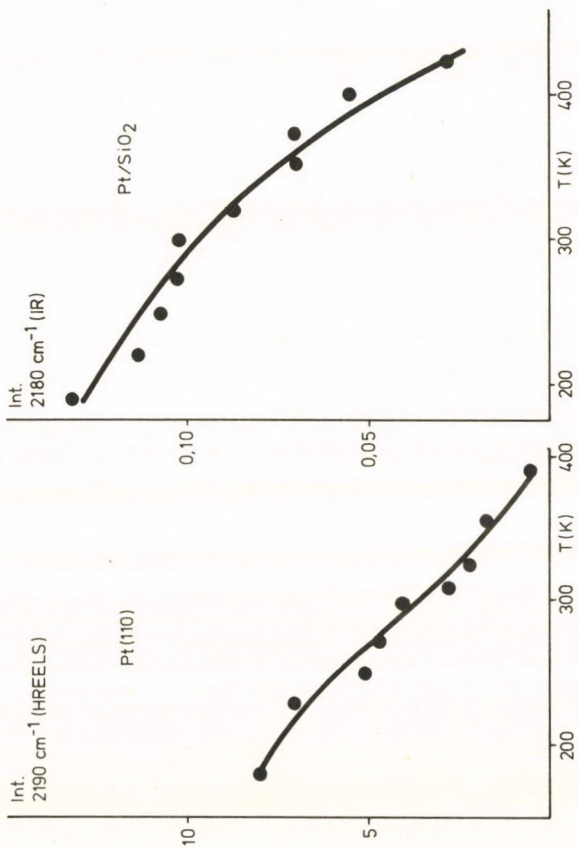
3. Az előadásomban nem részletezett kísérleti eredmények viszont azt jelzik, hogy az izocianát annak ellenére, hogy a hordozón helyezkedik el, felelős lehet az $\text{NO} + \text{CO}$ reakció alatt — az autókipufogó gázok katalitikus átalakításában — fellépő káros ammóniaképződéséért. Kísérleteink minden katalizátor esetében egyértelműen mutatták, hogy az izocianátkomplex vízzel reagál, és a reakcióban ammónia képződik. Ismerve az izo-

cianát felületi koncentrációját és meghatározva a reakcióban képződött ammónia mennyiségét, eredményeink szerint a felületi izocianát már 400–500 K körül 70–80%-os konverzióval vízgőzzel ammóniává alakítható át.

Megválaszolatlan kérdés maradt viszont az, hogy ha az izocianát a nemesfémeken meglehetősen instabilis, és sztatikus körülmények között 300–360 K körül már teljesen elbomlik, hogyan lehetséges az, hogy hordozott katalizátorokon az $\text{NO} + \text{CO}$ katalitikus reakció alatt az NCO-képződés általában csak 473 K fölött mutatható ki, és nagyobb intenzitással 573 K fölött jön létre. Igaz, hogy az ilyen körülmények között kimutatott NCO a hordozóhoz kötődik, fel kell viszont tételeznünk, hogy az NCO a fémeken képződött (fémek távollétében NCO-komplex, mint már hangsúlyoztuk, nem áll elő). Ezek szerint a NCO élettartama a fémeken, dinamikus körülmények között, még ilyen magas hőmérsékleten is elégségesen nagy ahhoz, hogy legalábbis egy része a bomlás mellett a hordozóra vándorolják és ott stabilizálódják. *Figyelembe véve az izocianát stabilitását a Pt és Rh felületen, ez csak akkor képzelhető el, ha a $\text{NO} + \text{CO}$ reakcióban a fémfelületen létrejövő egyéb adszorbeátumok a fémhez kötődő NCO-csoportot stabilizálják.* A Liverpoolban a Pt(110) felületen ultranagy vákuumban, és Szegeden a Pt/SiO₂ és Rh/SiO₂ atmoszferikus nyomáson egy időben végzett vizsgálataink azt a fontos eredményt hozták, hogy a *kemisorbeált oxigén jelentősen megnöveli a Pt- és Rh-atomokhoz kötődő izocianát stabilitását* [25, 28]. Ennek bi-

zonyítására mutatom be a 18. ábrát, amely jelzi, hogy míg tiszta felületen az NCO-ra jellemző abszorpciós sáv 330 K-en már nem mutatható ki, a preadszorbeált oxigén jelenlétében viszont ez a sáv kb. 20 cm^{-1} -értékkel magasabb frekvenciák felé tolódott el (16. ábra), és még 400 K-en is jelen volt a spektrumon. A hordozott katalizátoron az izociánsavadszorpció eredményeképpen szintén megjelent ez a $2170\text{--}2190 \text{ cm}^{-1}$ -es sáv és preadszorbeált oxigén jelenlétében csak 423 K felett tűnt el.

Hangsúlyozzuk, hogy ezek az eredmények sztatikus körülményekre vonatkoznak, dinamikus körülmények között az NCO forma még magasabb hőmérsékleten is létezhet a Pt- vagy a Rh-felületen. Ez az eredmény, úgy érezzük, az izociánát szerepét az $\text{NO} + \text{CO}$ reakcióban alapvetően új szempontból világítja meg. Tekintettel arra, hogy az $\text{NO} + \text{CO}$ reakcióban a CO-felesleg ellenére a fémkatalizátor tartalmaz erősen kötött oxigént, nagyon valószínűnek látszik, hogy ennek stabilizáló hatása következtében az izociánát élettartama a nemesfémeken olyan mértékig nő meg, amely lehetővé teszi a hordozóra történő átvándorlását, sőt ezen túlmenően a katalitikus reakcióban történő közvetlen részvételét is. Ennek megerősítésére méréseink folyamatban vannak.

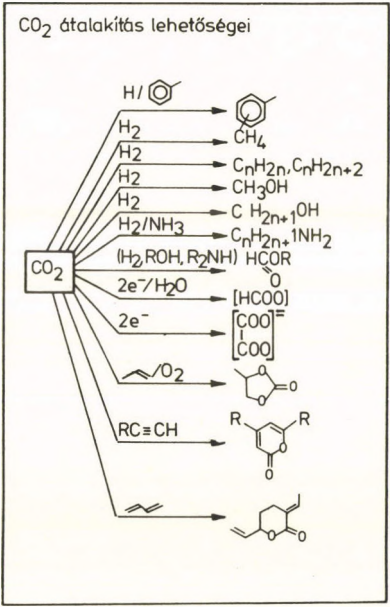
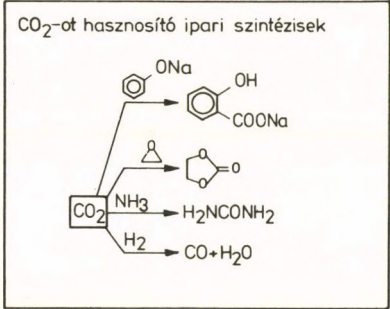


18. ábra. A kemisorbeált oxigén hatása Pt—NCO stabilitására a Pt(110) és a Pt/SiO₂ felületen. Az izocianátot mindkét esetben HNCO adszorpcióval hoztuk létre

4. A CO₂ KATALITIKUS HIDROGÉNEZÉSE

4.1. Általános jellemvonások

Az állandó és egyre fokozódó energiaválság miatt világszerte mind nagyobb az érdeklődés az olyan széntartalmú anyagok iránt, amelyek könnyen szénhidrogénekké alakíthatók. Ismét előtérbe került a szén mint energiahordozó, részint mint közvetlen energiaforrás, részint pedig a gáz állapotú fűtőanyagok (H₂ + CO, szintézisgáz) és egyéb szénhidrogének alapanyaga. Mind ez ideig viszonylag kevés figyelmet fordítottak a szén-dioxidra mint széntartalmú anyagnak a szénhidrogének szintézisében történő felhasználására. Számos országnak, így hazánkban is jelentős CO₂-mezői vannak, melyek potenciálisan szénforrásként is számba jöhetnek. A 19. ábrán feltüntetjük a CO₂ hasznosításának lehetőségét, a CO₂-ből kiinduló vegyületek szintézisét [29]. E témával kapcsolatos kutatási programunk célja olyan katalitikus eljárások kidolgozása, melyek segítségével a CO₂ értékesebb vegyületté alakítható. Vizsgálataink első részében a CO₂ hidrogénezését vizsgáltuk 1 és 10 bar nyomáson. Atmoszferikus nyomáson a vizsgált katalizátorokon a CO₂ hidrogénezésében 95–98%-os szelektivitással metán képződik. Nagyobb, 10 bar nyomáson azonban már jelentős mennyiségben (15–20%) metanol is létrejön. Nagyon valószínű, hogy még nagyobb nyomásokon (~100 bar), és alacsonyabb hőmérsékleten, ez a reakcióút kedvezőbbé tehető. A nagynyomású kísérleteket az erre a célra kiválóan



19. ábra. A CO₂ katalitikus átalakításának lehetőségei

alkalmas Berty-reaktorban a közeljövőben kezdjük el.

Az Al_2O_3 -ra rávitt Pt-fémek esetében kapott kinetikai eredményeinket összefoglalóan a 3. táblázatban közöljük [30]. Megadtuk a metánképződés egy fématomra vonatkoztatott sebességi értékét és a reakció aktiválási energiáit. A táblázatban feltüntettük ugyanezen adatokat a CO katalitikus hidrogénezésére vonatkozóan is. Az adatok összehasonlításából az a meglepő eredmény adódik, hogy a Rh-katalizátoron a CO_2 hidrogénezésnek sebessége több mint egy nagyságrenddel nagyobb, mint a CO hidrogénezéséé. Korábbi feltételezések szerint a CO_2 hidrogénezése teljesen hasonló módon játszódik le, mint a CO-é. A 3. táblázatban közölt adatokból viszont arra következtettünk, hogy a metán a két reakcióban különböző mechanizmus szerint képződik, vagy a reakció legfontosabb elemi lépései, a reakció szempontjából fontos felületi komplex kialakulása, a CO_2 alkalmazása esetén könnyebben megy végbe.

A további vizsgálatokból kitűnt, hogy a Rh katalitikus aktivitása érzékenyen függ a hordozótól is, legaktívabb hordozónak a TiO_2 bizonyult. Ezt a viselkedést a $\text{H}_2 + \text{CO}$ reakcióban is megfigyeltük. A Rh/ TiO_2 specifikus aktivitása mindkét reakcióban közel 100-szor nagyobb volt, mint a legkevésbé aktív Rh/MgO-é (4. táblázat) [30].

A CO_2 -hidrogénezés mechanizmusának megállapításához és a Rh kiemelkedően nagy katalitikus aktivitásának értelmezéséhez itt is beható vizsgálá-

tokat végeztünk a reakció alatt a katalizátoron létrejövő felületi komplexek kémiájának megismerése érdekében [31].

E felületi formák kialakulásának és reakcióképességüknek vizsgálatával kapcsolatban elért eredményeink ismertetése előtt röviden foglalkoznunk kell a CO_2 disszociációjával a Rh-katalizátoron.

4.2. CO_2 disszociációja

A CO_2 katalitikus hidrogénezésének leírásában alapvető kérdés a CO_2 disszociációja. Ezzel kapcsolatban az irodalomban teljesen ellentmondó nézetek láttak napvilágot [32]. Korábbi vizsgálatok egyértelműen arra mutattak, hogy a CO_2 polikristályos Rh-on, Rh-filmen és hordozott Rh-katalizátorokon nagyon gyengén és nem disszociatívén adszorbeálódik. A közelmúltban SOMORJAI és munkatársai viszont kimutatták, hogy nagyobb CO_2 -expozíció esetében a CO_2 disszociál polikristályos Rh-on és Rh(111) felületen is. A CO_2 disszociációját figyelte meg a Rh/ Al_2O_3 -on a közelmúltban PRIMET is, bár infravörös spektrumokat erre vonatkozóan nem közölt. Saját kísérleti eredményeink alapján arra a következtetésre jutottunk, hogy a CO_2 disszociációja hordozott Rh-on rendkívül érzékeny a kísérleti körülményekre, a katalizátor előkezelésre és a jelenlevő adszorbeált gázokra. Ezzel kapcsolatos megállapításainkat a *J. Catalysis* (65, 428 [1980]) folyóiratban a következőképpen rögzítettük:

3. táblázat

A CO ÉS CO₂ HIDROGÉNEZÉSÉNEK KINETIKAI
ADATAI A Pt-FÉMEKEN

| Katalizátor | Diszp. % | <u>H₂ + CO₂*</u> | | <u>H₂ + CO**</u> | |
|-----------------------------------|-------------|--|--|--|--|
| | | N _{CH₄} × 10 ³ | E _{CH₄} kcal mól | N _{CH₄} × 10 ³ | E _{CH₄} kcal mól |
| Ru/Al ₂ O ₃ | 3,6 | 194 | 16,1 | 181 | 24,2 |
| Rh/Al ₂ O ₃ | 30,2 | 230 | 16,2 | 13 | 24,0 |
| Pt/Al ₂ O ₃ | 16,2 | 2,3 | 17,5 | 2,7 | 16,7 |
| Ir/Al ₂ O ₃ | 64,1 | 1,3 | 19,3 | 1,8 | 16,9 |
| Pd/Al ₂ O ₃ | 19,1 | 0,9 | 23,3 | 12 | 19,7 |

* SOLYMOSI, ERDŐHELYI, J. Mol. Catalysis, 8. 471 (1980)

** VANNICE M. A., J. Catal. 37, 449 (1975).

N_{CH₄} = fajlagos sebesség (keletkezett CH₄/fématom × sec) 548 K-en

4. táblázat

A CO ÉS CO₂ HIDROGÉNEZÉSÉNEK KINETIKAI ADATAI
A Rh-KATALIZÁTORON

| Hordozó | Rh mennyisége (wt %) | <u>H₂ + CO₂*</u> | | <u>H₂ + CO**</u> | |
|--------------------------------|----------------------------|---|---|---|---|
| | | N _{CH₄} × 10 ³ 548 K | E _{CH₄} $\frac{\text{kcal}}{\text{mól}}$ | N _{CH₄} × 10 ³ 548 K | E _{CH₄} $\frac{\text{kcal}}{\text{mól}}$ |
| TiO ₂ | 1 | 2400 | 19,4 | 61,6 | 18,3 |
| Al ₂ O ₃ | 5 | 230 | 16,2 | 13,5 | 24,0 |
| SiO ₂ | 5 | 53 | 17,3 | 4,14 | 23,7 |
| MgO | 1 | 15 | — | 3,3 | 22,6 |

* SOLYMOSI, ERDŐHELYI, BÁNSÁGI, J. Catal. **68**, 371 (1981).** SOLYMOSI, TOMBÁ CZ, KOCSIS, J. Catal. **75**, 781 (1982).

„From our more detailed investigations concerning this question, we found that the dissociation of CO_2 occurs to a small extent on supported Rh, too. The preparation of the catalyst, the dispersity of the Rh, and the nature of the support all have an influence on this process.”

Megállapítottuk viszont azt is, hogy hidrogén jelenléte jelentős mértékben elősegíti a CO_2 disszociációját, amelyet az intenzív, CO-hoz tartozó abszorpciós sáv megjelenése bizonyított.

A CO_2 disszociációjával és a hidrogén promotáló hatásával kapcsolatban vitába keveredtünk japán szerzőkkel [33], akik azt állították:

„Solymosi et al. observed the formation of adsorbed CO from CO_2 in the presence of H_2 , but failed in detecting the band without H_2 under the same condition.” Ez az állítás, mint vitacikkünkben megjegyeztük, nem felel meg a fent idézett konklúzióknak [34]. Ezt a későbbiekben a japán szerzők is elismerték [35] és újabb munkájukban a CO_2 disszociációjáról saját konklúzióként a következő megállapítást tették:

„Probably the dissociation of CO_2 depends on the nature of the support used, the preparation of the catalyst and the dispersion of the Rh.”
ami nagyon hasonló az előzőleg idézett következtetésünkhöz.

**4.3. Felületi komplexek azonosítása
a hordozott Rh-katalizátoron
a $H_2 + CO_2$ felületi kölcsönhatásában**

Infravörös spektroszkópiai mérésekkel és más később ismertetett módszerekkel három különböző felületi forma,

- a) kemisorbeált CO,
- b) formiát és
- c) szén

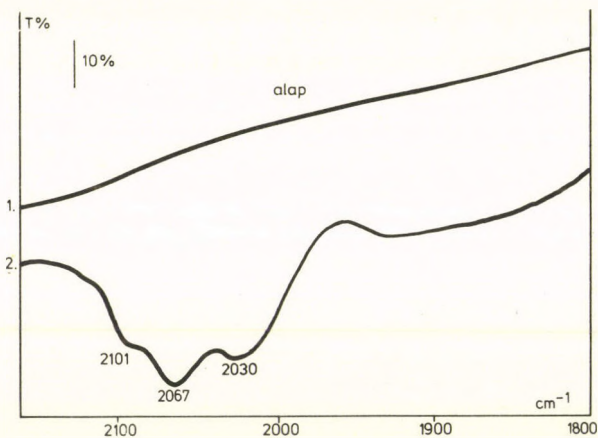
képződését figyeltük meg a reakció alatt. Az első két forma kialakulását már szobahőmérsékleten, jóval a katalitikus reakció megindulásának hőmérséklete alatt észleltük.

4.3.1. A kemisorbeált CO

A Rh/Al₂O₃ katalizátoron CO-ot adszorbeáltatva, már kis borítottság esetében is négy abszorpciós sávot találunk (20. ábra). Intenzív sávok jelentek meg 2035–2104 cm⁻¹-nél, ezek a sávok az ún. iker CO-hoz tartoznak, más szóval 1 Rh-atomhoz

kötődő 2 CO-molekula, a $Rh \begin{matrix} \swarrow CO \\ \searrow CO \end{matrix}$ aszimmetrikus és szimmetrikus rezgésének felelnek meg. A 2060–2070 cm⁻¹ között megjelenő adszorpciós sáv a lineáris forma, Rh—CO rezgéséhez, míg az 1868 cm⁻¹-nél kisebb intenzitással jelentkező sáv $Rh \begin{matrix} \swarrow CO \\ \searrow \end{matrix} Rh$, „híd” formához tartozik.

A $H_2 + CO_2$ felületi kölcsönhatásában, ill. a katalitikus reakció alatt az infravörös spektroszkópiai méréseink szerint csupán 2020–2036 cm⁻¹-nél kaptunk elnyelési sávot, ami arra mutat, hogy a felületi reakcióban csak a lineárisan kötődő CO



20. ábra. Az adszorbeált CO infravörös spektruma a redukált Rh/Al₂O₃-on 300 K-en

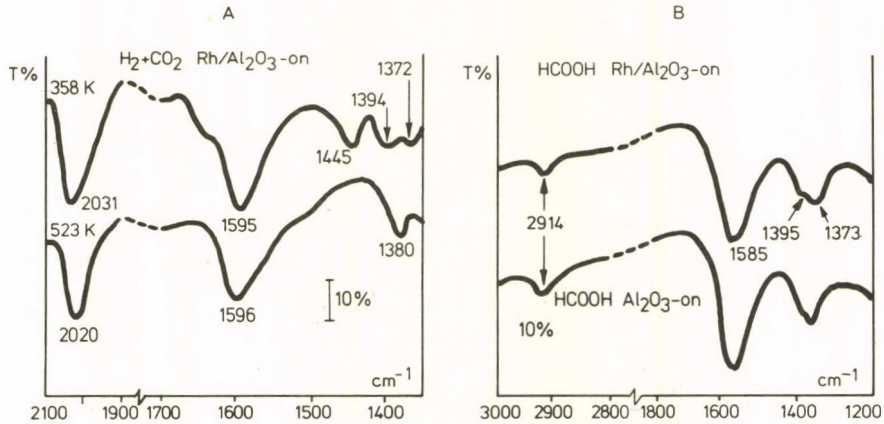
képződik. Az iker forma elmaradását semmiképpen sem lehet felületi koncentráció hatásával magyarázni, mivel a CO-adszorpciókor, a legkisebb CO-dózis esetében is, elsősorban ez a forma alakul ki. Teljesen hasonló eredményeket kaptunk a TiO₂, MgO és SiO₂ hordozók alkalmazásakor is. Ez az eredmény azt jelzi, hogy a reakció (és a H₂+CO₂ kölcsönhatás) más centrumokon játszódik le, mint amelyeken a CO az iker formát adja. Megemlítjük, hogy azonos spektrumokat kaptunk, amikor a kemisorbeált CO-ot más felületi reakciókkal (HCOH, HCOOH, CH₃OH, C₂H₅OH bomlása) hoztuk létre. Minden esetben csak a lineárisan kötődő CO-ot azonosítottuk.

Az iker forma elmaradásán kívül fontos eredmény, hogy a reakcióban képződött Rh—CO

forma elnyelési sávja lényegesen alacsonyabb frekvenciánál jelent meg, mint a CO adszorpciókor. Ennek egyik oka az, hogy a CO kis felületi koncentrációban van jelen. Közismert, hogy a terminális CO elnyelési sávjának helyzete változik a borítottsággal. Ezen túlmenően a hidrogén jelenléte és a Rh-karbonil-hidrid kialakulása szintén közrejátszik a lineárisan kötött CO adszorpciós sávjának eltolódásában. A kemisorbeált H-atomok elektront adva át a Rh-nak, megnövelik a CO lazító π -pályára történő elektronátadást, ezáltal a CO rezgési frekvenciájának csökkenése lép fel. Ezt az elképzelést a japán szerzők vitatják, és a CO abszorpciós sávjának helyzetét kizárólag a „borítottság” hatásának tulajdonítják. Nézetünket viszont erősítik YANG és GARLAND [36] mérési eredményei, akik kimutatták, hogy a H jelenléte a terminálisan kötődő 2062 cm^{-1} -nél megjelenő adszorpciós sávot $2038\text{--}2027\text{ cm}^{-1}$ -re toltta el anélkül, hogy a CO-sáv intenzitásának csökkenését eredményezte volna.

4.3.2. Felületi formiát

Mind a $\text{H}_2 + \text{CO}_2$ alacsony hőmérsékletű kölcsönhatásában, mind pedig a katalitikus reakcióban a Rh/ Al_2O_3 minták infravörös spektrumain intenzív abszorpciós sávokat kaptunk 1595 , 1395 és 1375 cm^{-1} körül, melyek formiát képződésére utaltak (21. ábra). Teljesen megegyező infravörös spektrumot kaptunk a TiO_2 és MgO hordozók alkalmazásakor, és amikor a vizsgált mintákra hangyasavat adszorbeáltattunk. Ebből az előző fejezetben közölt eredmények és a gondolatmenet



21. ábra. A $\text{H}_2 + \text{CO}_2$ adszorpciója és katalitikus reakciója alatt felvett infravörös spektrumok a $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátoron (A). Az adszorbeált HCOOH infravörös spektruma (B)

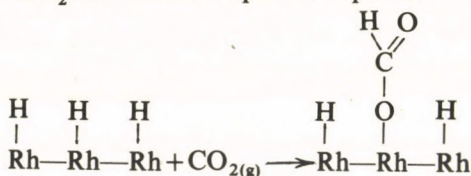
alapján arra következtethettünk volna, hogy a formiát nem a hordozókon, hanem a Rh-on helyezkedik el. A képződött formiát mennyiségének meghatározása azonban azt a meglepő eredményt hozta, hogy a felületi formiátion-koncentráció 5–8-szor nagyobb, mint a felületi Rh-atomok száma. Ez egyértelműen arra mutatott, hogy a formiát, vagy legalább is annak tekintélyes része, ebben az esetben is a hordozón helyezkedik el. Tekintettel arra, hogy a formiátra jellemző abszorpciós sávok helyzete az adszorbens minőségétől egyáltalán nem függ, nem lehetett tudni, hogy a formiát teljes egészében a hordozón helyezkedik el, vagy esetleg egy része Rh-hoz kötődik. Lényeges eredménynek tekinthető az, hogy a formiáttal telített Rh/Al₂O₃-ra CO-ot adszorbeáltatva teljesen azonos intenzitású abszorpciós sávokat kaptunk, mint amikor a CO-t a formiátmentes felületre adszorbeáltattuk, ami azt jelenti, hogy az előzetesen a katalizátorra rávitt formiátcsoportok a CO abszorpciós centrumait szabadon hagyják.

Itt említjük meg, hogy hasonló kísérleti körülmények között, a H₂+CO₂ felületi kölcsönhatásában (300–573 K) az alkalmazott hordozókon formiát képződésére utaló sávokat nem találtunk. A formiát képződéséhez tehát ebben a hőmérséklet-tartományban a Rh jelenléte elengedhetetlenül szükséges. Formiát képződése a H₂+CO₂ reakcióban egyedül a tiszta Al₂O₃-on mutatható ki magasabb hőmérsékleten, 600 K felett; a formiátképződés aktiválási energiája 83,68 kJ/mól [37]. A Rh/Al₂O₃ katalizátoron a formiátképződés ak-

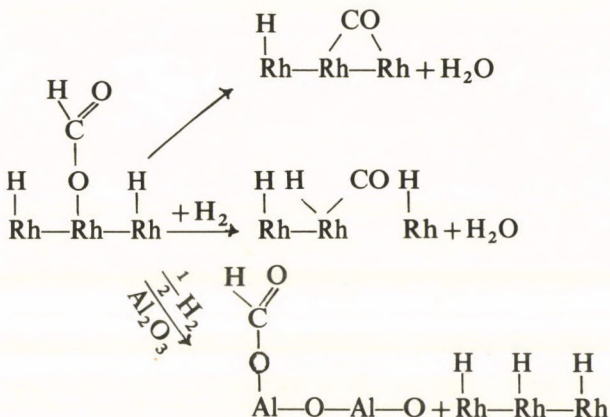
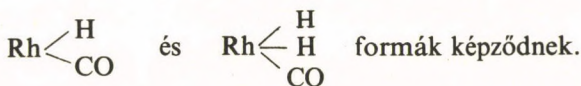
tiválási energiájára 17,57, míg a Rh/MgO-on 25,1 kJ/mól értéket határoztunk meg, amely a Rh aktiváló szerepét bizonyítja.

A $H_2 + CO_2$ reakcióban képződött formiát helyének és szerepének megítélése szempontjából lényeges az a megfigyelésünk, hogy a Rh/SiO₂ mintákon sem a H_2-CO_2 alacsony hőmérsékletű kölcsönhatásában, sem a katalitikus reakció alatt (526–600 K között) formiát képződésére utaló abszorpciós sávokat nem találtunk. Ez nagyon valószínűsíti azt a nézetünket, hogy formiát gyakorlatilag teljes egészében a hordozón helyezkedik el. A SiO₂-ről ugyanis köztudott, hogy a felületén a hangyasav csak molekulárisan kötődik meg, a hangyasav disszociatív adszorpcióját, a formiát képződését SiO₂ felületen mind ez ideig nem mutatták ki. Ezek szerint abban az esetben, ha a formiát a Rh-hoz kötődne, a Rh/SiO₂ esetében meg kellett volna kapnunk a formiátra jellemző abszorpciós sávot. Ennek elmaradásából arra következtettünk, hogy a formiát a Rh-on instabilis, és 300 K körül már teljesen elbomlik.

Kísérleti eredményeink alapján a formiát képződésére két reakcióutat javasoltunk. Eszerint a Rh szerepe a formiát képződésében az, hogy aktiválja a H_2 -molekulát, és a disszociatív adszorpcióban képződött adszorbeált hidrogén reagál a gáztérből érkező CO_2 -dal formiátcsoportot képezve:

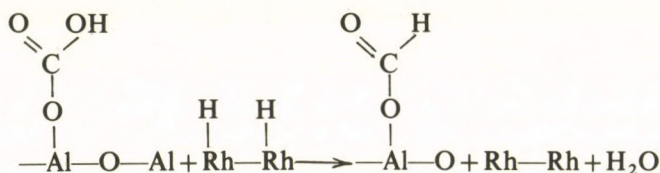


A formiát instabilitása következtében a formiát egy része a Rh-on bomlik kemiszorbeált CO-ot adva, míg másik része a hordozóra vándorol, ahol stabilizálódik és felhalmozódik. A nagy H₂-feleslegben az iker szerkezet nem tud kialakulni, és helyette



Ezen formák kialakulása, mint az előzőekben már rámutattunk, valószínűleg hozzájárul ahhoz, hogy a CO abszorpciós sávja alacsonyabb hullámhosszak felé tolódik el.

Másik lehetőségként javasoltuk azt, hogy a formiátcsoportok magán a hordozón keletkeznek. Ebben az esetben a Rh-on létrejövő H-atomok vándorolnának a hordozónak a fémmel határos akceptor helyére és reagálnak — a valószínűleg hidrokarbonát formában jelenlevő — CO₂-dal.



Ez a formiátcsoport a hordozón tovább diffundálhat, vagy kölcsönhatásba lépve a szomszédos Rh-atomokkal elbomolhat a fenti egyenletek szerint.

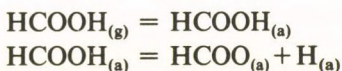
Az utóbbi reakcióút lejátszódása mellett szólnak a következő kísérleti megfigyelések. Amikor a Rh/Al₂O₃ felületét CO₂-dal telítettük, és rövid ideig tartó szívatas után H₂-t engedtünk a cellába 373 K-en, a karbonát abszorpciós sávjai mellett jól kimutathatóan jelentkeztek a formiát képződésére utaló abszorpciós sávok is.

4.3.3. A HCOOH adszorpciója Rh(111) felületen és polikristályos Rh-on

A formiátion stabilitásának és a hordozók hatásának megismerése érdekében ebben az esetben is célszerűnek látszott megvizsgálni a formiát viselkedését külön a hordozón és a Rh-fémen. A formiát stabilitására vonatkozóan az irodalom számos adatot tartalmaz [38]. Eszerint az Al₂O₃-on a formiátion 573 K alatt csak nagyon lassan bomlik, hasonlóan stabilis a MgO felületen, míg a TiO₂-on a formiátion bomlása már 473 K felett megfigyelhető. A Rh—HCOOH kölcsönhatására vonatkozóan az irodalomban mindössze annyi adatot találtunk, hogy a hangyasav bomlása a Rh lemezkéken jól mérhető sebességgel 400 K felett megy végbe [38].

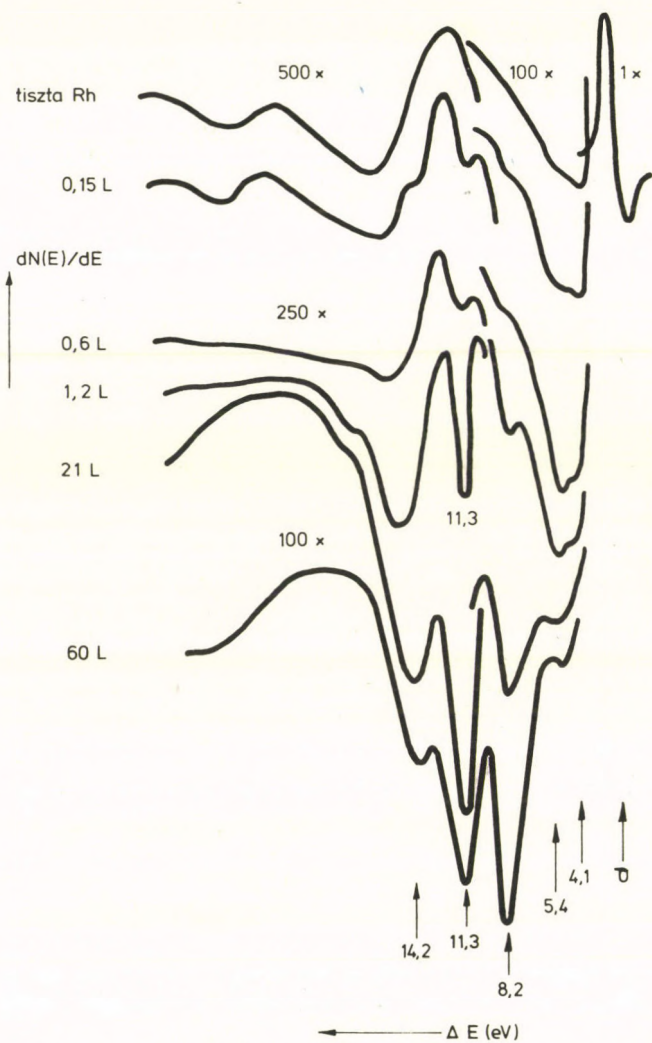
A HCOOH és a Rh kölcsönhatását megvizsgáltuk Rh egykristályokon és polikristályos Rh lemezkén is [39].

A 95 K-en végzett adszorpciót követő termikus deszorpció spektrumok analízise szerint a HCOOH 0,6 L-ig expozícióig erősen és disszociatív módon adszorbeálódik a Rh-on

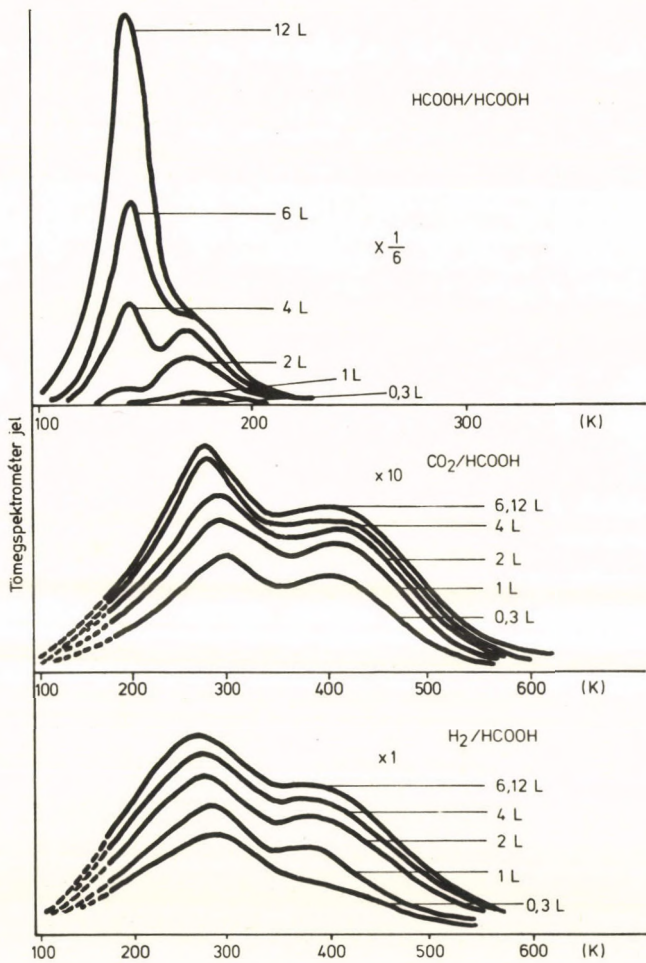


Az elektron energiavesztési spektrumokon ennek a folyamatnak a 11,3 eV-nál megjelenő veszteségi csúcs felel meg. Nagyobb HCOOH expozícióknál 8,2 és a 14,2–14,8 eV-nál jelennek meg veszteségi csúcsok, amelyeket gyengén kötött HCOOH-hoz rendelhetünk (22. ábra). Ez a gyengén kötött HCOOH 172 K csúcshőmérséklettel deszorbeálódik. A HCOOH adszorpciójának további növelése a kondenzált HCOOH kialakulásához vezet, amelynek deszorpciója 153 K-es csúcshőmérséklettel jellemezhető (23. ábra).

Az Auger-, az elektron energiavesztési és a termikus deszorpció spektroszkópai vizsgálataink eredményei szerint a formiát bomlása a Rh-on 200 K felett kezdődik, legnagyobb része 200–280 K között bomlik el, H₂, CO és CO₂ képződése közben. Létezik azonban a felületen ennél lényegesen stabilisabb forma, amelynek bomlása 300 K felett kezdődik és teljesen csak 400 K körül bomlik el. Ez a forma számításaink szerint a Rh egykristály felületének kb. 5%-át foglalja el. Tekintettel arra, hogy ezt a formát a Rh/SiO₂-on még nagy érzékenységű inf-



22. ábra. Az adszorbeált HCOOH elektron energiavesztéségi spektruma a Rh-lemezen 100 K-en



23. ábra. Termikus deszorpciós spektrumok a HCOOH 100 K-en végzett adszorpciója után a Rh lemezkén

ravörös spektroszkópai mérésekkel sem sikerült azonosítani, úgy tűnik ez a forma nem infraaktív. Orientációjának és kötésviszonyainak felderítése csak az izocianát felületi kémiájának vizsgálatában már alkalmazott nagy hatóképességű elektron- és fotoelektron-spektroszkópai módszerekkel lehetséges.

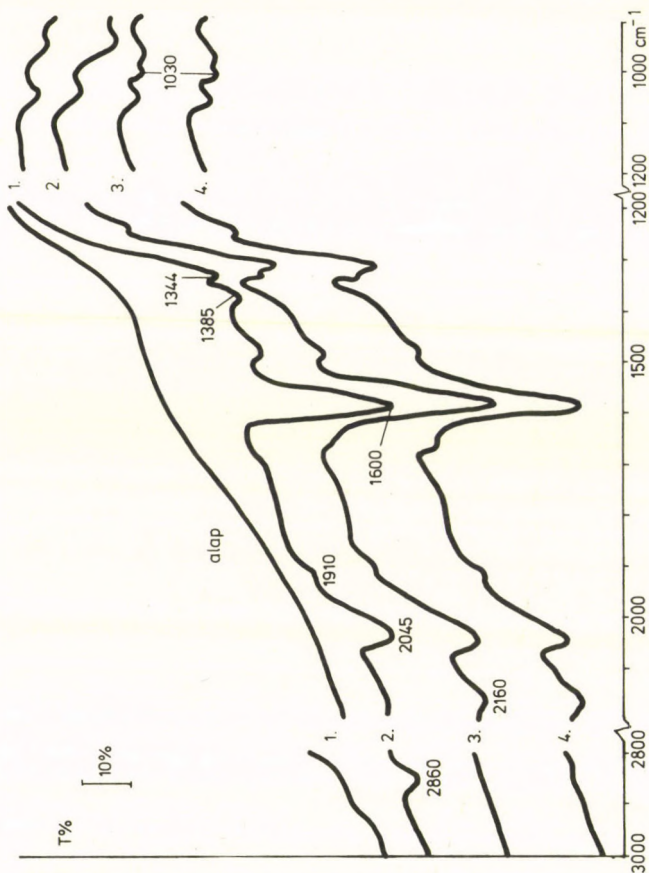
4.3.4. A formiátcsoport reakcióképessége

A formiátion képződését nemcsak a $\text{H}_2 + \text{CO}_2$, hanem a $\text{H}_2 + \text{CO}$ katalitikus reakció alatt is kimutattuk 573–600 K között. Ellentétben a $\text{H}_2 + \text{CO}_2$ alacsony hőmérsékletű kölcsönhatásakor megfigyelt jelenséggel, amikor a formiátion koncentrációja időben állandóan nőtt, a magas hőmérsékletű katalitikus reakciók közben már a reakció kezdetén egy állandó értéket ért el. A felületi koncentrációja ugyanaz volt 30 perces vagy 13 órás reakció után is. A formiátion felhalmozódása ebben az esetben tehát nem ment végbe. Abban az esetben, amikor a formiátcsoport felületi koncentrációját átmenetileg megnöveltük — hangyasavat juttattunk a reagáló gázkeverékbe —, a formiátion felületi koncentrációja néhány percen belül a hangyasav bevezetése előtt mért értékre csökkent. Az izotópcseré-kísérletek arra mutattak, hogy bár a formiátion a hordozón helyezkedik el, teljesen inaktív felületi képződménynek nem tekinthető. A $\text{H}_2 + \text{CO}$ reagáló keveréket $\text{D}_2 + \text{CO}$ keverékre cserélve a C—H csoportra jellemző elnyelési sávok, valamint a formiát C—H kötésének deformációs rezgésére jellemző 1395 cm^{-1} -es elnyelési sáv intenzitása

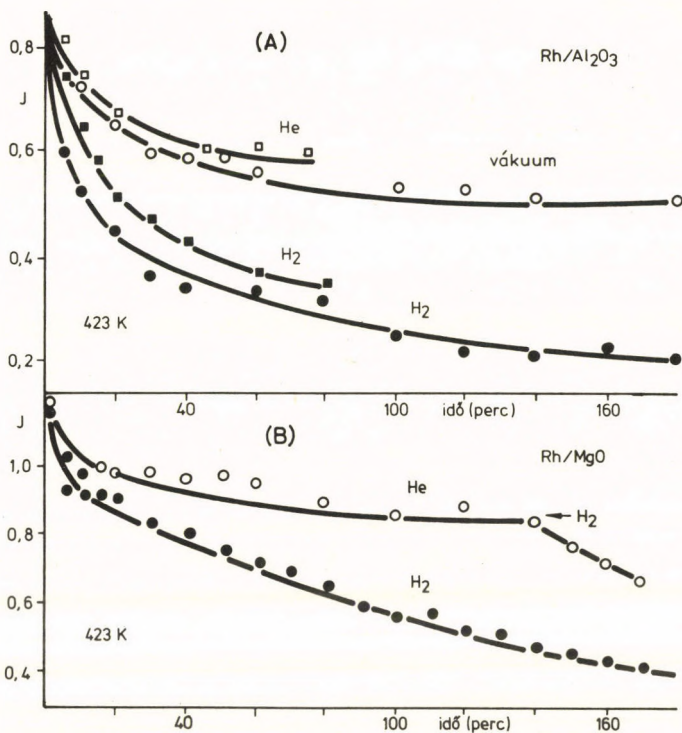
időben fokozatosan csökkent, ezzel párhuzamosan új elnyelési sávok alakultak ki a formiátcsoport C—D vegyérték rezgésének és a C—D kötés deformációs rezgésének megfelelően 2200–2100 és 1030 cm^{-1} -nél (24. ábra). Ez az eredmény azt jelzi, hogy a reakció közben a formiátion bomlása vagy reakciója, valamint újraképződése is lejátszódik. Ezt a megfigyelést további kísérleteink is alátámasztották.

Az adszorbeált formiátion stabilitásának vizsgálatakor megfigyeltük, hogy a formiátionra jellemző abszorpciós sávok intenzitása 400–425 K-en lényegesen nagyobb sebességgel csökkent H_2 jelenlétében, mint vákuumban vagy He-áramban. Ezt a megfigyelést szemléltetik a 25. ábrán közölt adatok. A gázfázis gázkromatográfiás analízise szerint a *felületi formiátion és a H_2 közötti reakcióban jelentős mennyiségben metán keletkezett.* Hasonló körülmények között a tiszta Al_2O_3 , TiO_2 és MgO hordozókon a formiátionok mind vákuumban, mind He- és H_2 -áramban stabilisak voltak; a formiátcsoportok intenzitása H_2 jelenlétében sem változott.

A felületi formiátion reakciójában képződő metánt kvantitatíve is meghatároztuk. A 26. ábra a felületi formiátion koncentrációjának és a keletkezett metán mennyiségének változását mutatja a reakció alatt. Figyelembe véve a He-ban hasonló körülmények között elbomlott felületi formiátion mennyiségét, és feltételezve, hogy az önbomlás H_2 jelenlétében is változatlan, arra az eredményre jutottunk, hogy a $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -on a H_2 -formiát reak-

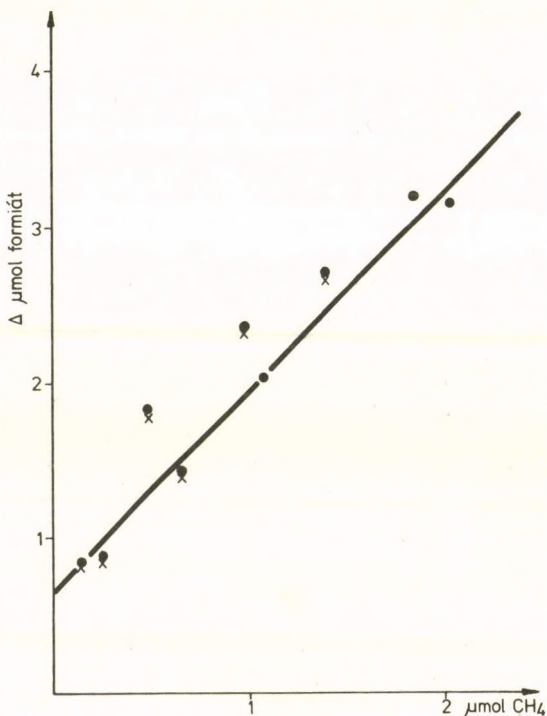


24. ábra. Izotópcseré-vizsgálatok a $\text{H}_2 + \text{CO}$ reakcióban Rh/MgO-on. (1): Alap; (2): 13,32 kPa $\text{H}_2 + \text{CO}$ keveréknek a katalizátor tablettán 473 K-en történő 60 perces cirkulációja után vákuumban felvett spektrum; (3): 13,32 kPa $\text{D}_2 + \text{CO}$ keveréknek az előző mintára 523 K-en történő ráengedése után felvett spektrum, reakcióidő 15–30 perc; (4): 45–65 perc



25. ábra. A formiácion elnyelési sávjának intenzitásváltozása He- vagy H_2 -áramban, különböző katalizátorok esetében. (A) 1 súly% $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$; (B) 1 súly% Rh/MgO ; (C) (1) Al_2O_3 ; (2) MgO . $I = \log T_0/T$

cióban egy formiácionból megközelítőleg egy metánmolekula keletkezik. Hasonló kísérleteket végeztünk a Rh/MgO és a Rh/TiO_2 katalizátoron. A H_2 hatására a formiátsávok intenzitása ezekben az esetekben is gyorsan csökkent. A metán képződése azonban sokkal kisebb volt, mint a $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -on.



26. ábra. Az elreagált formiátion és a reakcióban keletkezett metán mennyisége közötti összefüggés Rh/Al₂O₃-on 423 K-en. A katalizátor mennyisége 60 mg volt. A ● és × két különböző kísérlet eredményeit jelölik

Mindezek az eredmények azt mutatják, hogy a CO és CO₂ hidrogénezése során keletkező formiátion egyáltalán nem olyan inaktív felületi képződmény, mint ahogyan azt korábban gondolták. Mivel a fém távollétében, a tiszta hordozókon, hasonló körülmények között reakciót nem

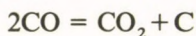
észleltünk, feltételezhetjük, hogy a molekuláris hidrogén közvetlenül nem reagál a formiátcsoporttal, és a reakcióhoz szükséges a hidrogénnek a Rh-on történő aktiválódása. Ezek szerint a reakció első lépése a H_2 -nek a fémen lejátszódó disszociációja, amit az aktiválódott H-nek vándorlása követ a hordozón vagy a Rh/hordozó határfelületén elhelyezkedő formiátcsoporthoz, amivel metán képződése közben reagál. Mivel a CO és CO_2 hidrogéneződése a Rh/ Al_2O_3 -on hasonló körülmények között elhanyagolható, feltételezhetjük, hogy a formiátcsoport metánná alakulása nem CO és CO_2 atmeneti képződésén és hidrogéneződésén keresztül játszódik le. Kísérleteinket ebben az irányban továbbfolytatjuk.

4.3.5. Szénképződés és a CO disszociációja

Bár az infravörös spektroszkópai vizsgálatok jelezték, hogy milyen adszorbeátumok alakulnak ki a katalizátorok felületén a reakció alatt, arra vonatkozóan semmi felvilágosítást nem adtak, hogy képződik-e szén a katalitikus reakcióban. A katalizátor felületére lerakódott szén vagy széntartalmú anyagok mennyiségét a következőképpen határoztuk meg. A reagáló gázkeverékek áramlását adott időpontban megszüntettük, majd a reaktoron addig áramoltattunk He-ot (~ 10 percig) 548 K-en, ameddig az infravörös spektrumokon a kemisorbeált anyagfajtákra jellemző elnyelési sávok teljesen el nem tűntek. Ezek után H_2 -t vezettünk a reaktorba, és a keletkező metánt gázkromatográfiásan meg-

határoztuk. Kísérleti eredményeinket összefoglalóan az 5. táblázatban közöljük. Vizsgálataink alapján kitűnt, hogy hasonló körülmények között a CO hidrogéneződése közben lényegesen nagyobb mértékű a szénképződés, mint a CO₂ hidrogéneződése alatt. A katalizátor felületén lerakódott szén mennyisége érzékenyen változott a hordozóval. Legnagyobb mértékű szénképződést a Rh/TiO₂-on tapasztaltunk, míg a legkisebbet a Rh/MgO-on, ill. a Rh/SiO₂-on.

Mivel a felületi szén a CO disszociációja révén jön létre, mely a reakció szempontjából, mint a későbbiekben látjuk, alapvető szerepet játszik, részletesen megvizsgáltuk a CO disszociációját a különböző hordozóra rávitt Rh-on H₂ távollétében. A CO disszociációjával kapcsolatban az irodalomban heves vita alakult ki. Az egyik csoport állítása szerint a CO disszociációja Rh-egy kristály felületen még magas hőmérsékleten (300–700 K) sem megy végbe kimutatható mértékben [40]. Ezzel szemben SOMORJAI és munkatársai [41] szerint a CO disszociációja már 300 K felett lejátszódik Rh lemezen és lépcsőzetes Rh-on, elsősorban a felület hibahelyein, szabálytalan pontjain. A vitához mi is hozzászólunk és kísérleti adatokkal bizonyítottuk, hogy a CO disszociációja hordozott Rh-on már 473 K felett kimutatható [42]. A CO diszproporcionálódási reakcióját két úton követtük, egyrészt a



reakcióban képződött CO₂ meghatározásával, másrészt pedig a katalizátorok felületén lerakódott

5. táblázat

A HORDOZÓK HATÁSA A CO DISZPROPORCIONÁLÓDÁSÁRA
ÉS A H₂+CO REAKCIÓBAN KÉPZŐDÖTT FELÜLETI C MENNYISÉGÉRE

| Katalizátor | A H ₂ +CO reakcióban ^a a CO konverziója | C mennyisége μmól/g katalizátor ^b | A CO diszproporcionálódásában képződött C mennyisége 548 K ^c |
|-----------------------------------|--|---|--|
| Rh/TiO ₂ | 40–10 | 126,34 | 46,4 |
| Rh/Al ₂ O ₃ | 22–9 | 11,48 | 32,6 |
| Rh/SiO ₂ | 1,9–0,4 | 0,37 | 20,5 |
| Rh/MgO | 2,2–1,0 | 3,37 | 18,3 |

^a Az értékek a 60 perces reakcióidő alatt bekövetkező konverzióváltozást mutatják.

^b A redukált Rh mintán a H₂+CO reakcióelegyet 548 K-en 60 percig áramoltattuk, és az eközben a felületen lerakódott szén a következőképpen határoztuk meg: a reakció után 10 percig He-mal öblítettük a reaktort a gáztérben levő és a kemisorbeált anyagok eltávolítása céljából. Ezután a mintát He-ban szobahőmérsékletre hűtöttük és H₂-impulzusokat adtunk rá. A CH₄-képződés megszűnése után emeltük a hőmérsékletet és folytattuk a hidrogénezést.

^c Hasonló módon vizsgáltuk a CO diszproporcionálódását is. Ebben az esetben He+CO gázkeveréket használtunk.

C hidrogéneződésével és a képződött metán meghatározásával. Kísérleteink szerint a CO diszszociációja leggyorsabban, H_2 távollétében is, a Rh/TiO₂-on ment végbe. Az egyes minták között azonban a különbség lényegesen kisebb volt, mint amit H_2 jelenlétében tapasztaltunk (5. táblázat). Meghatároztuk a CO diszproporcionálódásának aktiválási energiáját is, a Rh/Al₂O₃-on 37 kJ/mól értéket kaptunk.

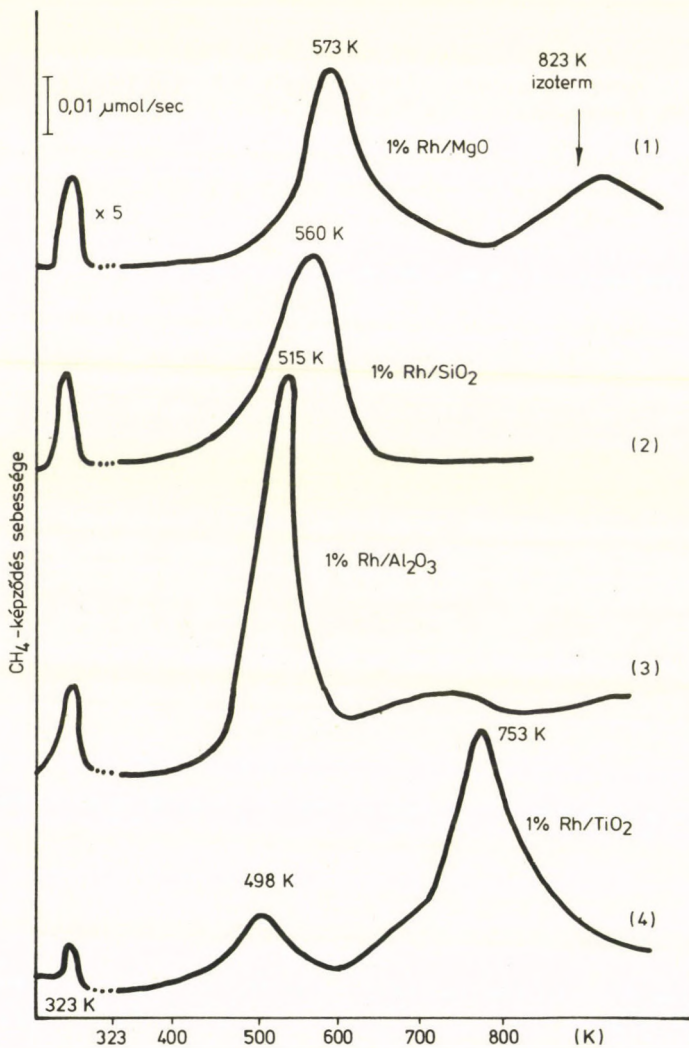
4.3.6. A felületi szén reakcióképessége

Az előzőekben ismertetett vizsgálatokból kitűnt, hogy a CO és a CO₂ hidrogénezése alatt jelentős mértékű szénlerakódás történt. További tisztázásra váró kérdés volt az ilyen módon képződött szén reakcióképességének függése a hordozó természetétől. Az összehasonlító adatok elérése érdekében a különböző Rh mintákon a CO diszproporcionálódása révén közel azonos mennyiségű szenet hoztunk létre, a lehetőségekhez képest azonos hőmérsékleten. Az impulzusreaktorban végzett kísérletek szerint a felületi szén egy rendkívül aktív része (1–2%) már szobahőmérsékleten reagál a H_2 -nel metán képződése közben. 373 K-en az összes szénnek 8,3–9%-a hidrogéneződik a Rh/TiO₂-on, 6,5%-a a Rh/Al₂O₃-on és 2,7%-a a Rh/MgO-on. A hidrogénezési reakció mechanizmusa szempontjából fontos megfigyelés, hogy az adszorbeált CO és CO₂ még ezen a hőmérsékleten sem reagál hidrogénnel metán képződése közben. A hőmérséklet emelésével a szén és hidrogén közötti

reakció mértéke, a képződött CH_4 mennyisége tovább nő és még 673 K-en is megfigyelhető.

A felületi szén hidrogénezésének aktiválási energiáját áramlásos rendszerben határoztuk meg, a metánképződés kezdeti sebességének hőmérsékletfüggéséből. A hidrogéneződési reakció aktiválási energiája legkisebb a Rh/TiO₂-on és legnagyobb a Rh/SiO₂-on volt.

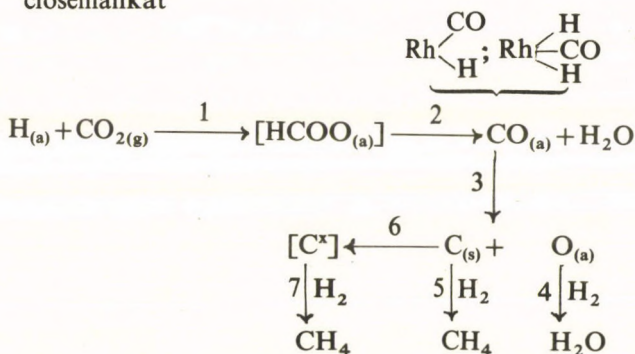
Ezek az eredmények egyértelműen jelezték, hogy reakcióképesség szempontjából különböző szénfajták vannak a felületen. A reakcióképességükben levő különbségeket az ún. „hőmérséklet programozott reakció” (TPR) módszerrel határoztuk meg. A felületi szenet ebben az esetben is 548 K-en hoztuk létre a CO diszproporcionálódásával. A kemiszorbeált formák eltávolítása után a mintákat He-áramban 303 K-en hűtöttük. Ezután a He-ot H₂-re cseréltük, és a mintákat H₂-áramban 40 K min⁻¹ sebességgel fűtöttük, és a képződött szénhidrogéneket folyamatosan analizáltuk. Néhány TPR-spektrumot a 27. ábrán közlünk. Ezekből kitűnik, hogy a reakcióképesség szempontjából több szénfajtát különböztethetünk meg. Minden mintán jelen van egy rendkívül reakcióképes szénforma (α_1), amely 303–323 K között reagál a hidrogénnel. A további szénfajták reakcióképessége a mintáktól függően változik. Legalacsonyabb hőmérsékleten ($T_{\text{max}} = 498$ K) a Rh/TiO₂-on megy végbe (α_2) a reakció. Ezt az állapotot egy 663 K-es csúcshőmérséklettel jellemezhető állapot követi (α_3). A felületi szén legnagyobb része azonban a Rh/TiO₂-on 673 K felett reagál el ($T_{\text{max}} = 753$ K) (β).



27. ábra. A CO diszproporcionálódásában képződött szén reakcióképesége hidrogénnel a hordozó függvényében. A hidrogén áramlási sebessége 40 ml/perc, a fűtéssebesség 40 K min⁻¹ volt. A felületi szenet 548 K-en hoztuk létre

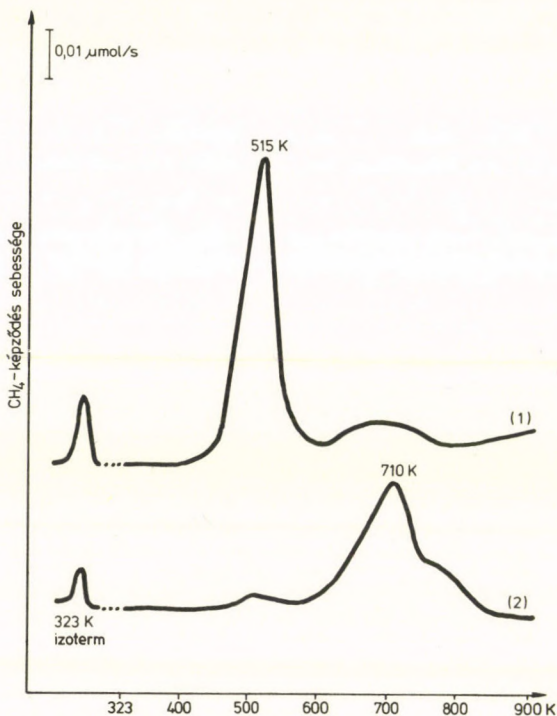
Fontos megfigyelésünk, hogy az alacsony hőmérsékleten a H₂-nel elreagáló szén mennyisége érzékenyen függ a képződésének hőmérsékletétől, és a képződése, valamint a H₂-nel történő reakciója között eltelt időtől. Abban az esetben, ha a szenet 573 K-en hőkezeltük vagy alacsonyabb hőmérsékleten 543 K-en hosszabb ideig tartottuk, akkor a különösen reakcióképes szén mennyisége csökkent, és egy kevésbé aktív formává alakult át (28. ábra).

A H₂ + CO₂ katalitikus reakció felületi közti-termékei reakcióképességének vizsgálata alátámasztani látszik az először az 1980-ban a tokiói Nemzetközi Katalízis Kongresszuson javasolt reakciósémánkat



Ezzel a reakciósémával értelmezni lehet, miért gyorsabb a CO₂ metanációja a CO metanációjánál.

Amikor CO₂-ot használunk reaktánsként, az adszorbeált CO-nak és a szénnek a felületi koncentrációja viszonylag kicsi. A keletkező szén gyorsan elreagál a nagy feleslegben jelenlevő hidrogénnel, és így nagyon csekély a lehetősége a felületi szén



28. ábra. A felületi szén képződési hőmérsékletének hatása a szén reakcióképességére a Rh/Al₂O₃ katalizátoron

felgyülemelésének és öregedésének. Ezzel szemben a H₂ + CO gázelegyben az adszorbeált CO felületi koncentrációja jelentősen nagyobb, és adott idő alatt jelentősen több szén képződik. Ennek az az eredménye, hogy az összes szén nem tud elreagálni az első pillanatban, így van idő arra, hogy a szén egy része kevésbé aktív szénné alakuljon át [C^x], mely csak lassabban és nagyobb aktiválási energiával reagál el a hidrogénnel.

Ezen túlmenően a CO hidrogénezésekor a CO erősen adszorbeálódik a Rh-on, és gátolja a H₂ aktivált adszorpcióját, amely a reakció szempontjából szintén alapvetően fontos.

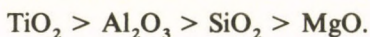
Nézetünk szerint a CO₂ hidrogénezése során tapasztalt nagy metánszelektivitás is a felületi szén kis koncentrációjával magyarázható. Ennek eredményeképpen a CH_x-formák élettartama és felületi koncentrációja (melyek polimerizációja elsősorban felelős a nagyobb molekulású szénhidrogének képződéséért) jelentősen kisebb, mint a CO hidrogénezése során.

A Rh/TiO₂ kiemelkedően nagy katalitikus aktivitását a Rh és az n-típusú TiO₂ között végbemenő elektromos kölcsönhatással magyarázzuk.

A TiO₂ mint hordozó viselkedését először több mint két évtizede vizsgáltuk [43, 44]. Mivel a TiO₂ elektronjainak Fermi-szintjében dotálással előidézett változás befolyásolta a Ni katalitikus viselkedését, arra következtettünk, hogy elektromos kölcsönhatás áll elő a TiO₂ és a Ni között.

A Ni és a TiO₂ között fellépő elektromos kölcsönhatást a közelmúltban a modern felületvizsgáló módszerekkel is megerősítették [45, 46], és korábbi feltételezésünkkel [43, 44] összhangban kimutatták, hogy az elektronátmenet a TiO₂-ből Ni-re történik [45, 46]. Nézetünk szerint ez az elektromos kölcsönhatás a TiO₂ és a Rh között is kialakul és befolyásolja a kemisorbeált anyagok kötését és reakcióképességét. Ez az elektronátmenet megnöveli az elektrononációt a Rh-ról a CO lazító π -pályájára, ezáltal erősítve a Rh—C közötti kötést,

ugyanakkor csökkentve a C—O kötés erősségét. Ezt az elképzelést alátámasztani látszik a hordozóknak a szén-monoxid Rh-on lejátszódó disszociációjára gyakorolt hatása, ahol a hordozók hatékonysága a következő sorrendben csökkent:



Mielőtt előadásomat befejezném kedves kötelességem, hogy köszönetet mondjak Szabó akadémikusnak, tanítómesteremnek, akinek hallgatója, aspiránsa és közel 15 éven keresztül munkatársa voltam. Az ő biztatása, tanítása és tanácsai mindig nagy segítséget jelentettek életemben és tudományos pályámon.

Köszönettel tartozom Bánsági Tamás, a kémiai tudományok kandidátusa, Berkó András, Bugyi László, Erdőhelyi András, Kiss János, Kocsis Mária, Raskó János, a kémiai tudományok kandidátusa, Sárkány János, Takács Ferencné, Tombácz Imre, Völgyesi László munkatársaimnak. Az ő odaadó és lelkiismeretes munkájuk nagyban hozzájárult az ismertetett eredmények eléréséhez.

Köszönettel tartozom a Magyar Tudományos Akadémiának, a Természettudományi Főosztálynak az erkölcsi és anyagi támogatásért.

IRODALOM

1. SIKLÓS TIVADAR (szerkesztő): A szilárdtestkutatás újabb eredményei. GERGELY GYÖRGY (szerkesztő): 5. kötet. Szilárdtestfelület-vizsgálatok új módszerei I. Akadémiai Kiadó 1979. 6. kötet: Szilárdtestfelület-vizsgálatok új módszerei II. Akadémiai Kiadó 1979.
2. M. SHELEF: *Catalysis Rev.-Sci. Eng.*, 1. 11. 1975; M. SHELEF, K. OTTO, H. GANDHI: *J. Catal.*, 12. 361. 1968; RASKÓ J., SOLYMOSI F.: *Magyar Kémikusok Lapja*, 32. 366. 1977.
3. M. L. UNLAND: *J. Catal.*, 31. 459. 1973; M. L. UNLAND: *J. Phys. Chem.*, 77. 1952. 1973.; A. A. DAVYDOV, A. T. BELL: *J. Catal.*, 49. 345. 1977; M. F. BROWN, R. D. GONZALEZ: *J. Catal.*, 44. 477. 1976; F. SOLYMOSI, J. RASKÓ: *J. Catal.*, 49. 240. 1977; R. A. DALLA BETTA, M. SHELEF: *J. Mol. Catal.*, 1. 431. 1976; B. A. MORROW, L. A. MORAN: *J. Phys. Chem.*, 81. 2667. 1977; F. SOLYMOSI, J. SÁRKÁNY: *Appl. Surf. Sci.*, 3. 68. 1979; F. SOLYMOSI, J. RASKÓ: *J. Catal.*, 63. 217. 1980; F. SOLYMOSI, J. RASKÓ: *J. Catal.*, 65. 235. 1980; F. SOLYMOSI, J. SÁRKÁNY, A. SCHAUER: *J. Catal.*, 46. 297. 1977; H. ARAI, H. TOMINAGA: *J. Catal.* 43. 131. 1976; C. C. CHANG, L. L. HEGEDŰS: *J. Catal.*, 57. 361. 1979.
4. H. NIYAMA, M. TANAKA, H. IIDA, E. ECHIGOYA: *Bull. Chem. Soc. Japan*, 49. 2047. 1976.
5. R. T. REVICK, T. H. WISE: *J. Catal.*, 40. 301. 1975.
6. R. J. H. VOORHOEVE, L. E. TRIMBLE: *J. Catal.*, 53. 251. 1978; R. J. H. VOORHOEVE, L. E. TRIMBLE: *J. Catal.*, 54. 269. 1978.
7. F. SOLYMOSI, J. SÁRKÁNY: *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 3. 297. 1975.
8. F. SOLYMOSI, J. RASKÓ, L. VÖLGYESI: *Symposium on Automobile Exhaust Catalysis, Washington 1979.*

9. F. SOLYMOSI, J. KISS, J. SÁRKÁNY: in „Proceedings 3rd International Conference on Solid Surfaces, Vienna” (R. DOBROZEMSKY Ed.), p. 819, 1977.
10. VÖLGYESI LÁSZLÓ: Doktori értekezés, Szeged, 1981.
11. F. LORIMER, A. T. BELL: J. Catal., 59. 223. 1979.
12. F. SOLYMOSI, L. VÖLGYESI, J. SÁRKÁNY: J. Catal., 54. 336. 1978.
13. F. SOLYMOSI, L. VÖLGYESI, J. RASKÓ: Z. Phys. Chem., N. F. 120. 79. 1980.
14. J. RASKÓ, B. FELIÁN, F. SOLYMOSI: Proc. of 4th Intern. Symp. of Heterogeneous Catalysis, Varna, 1979. Vol. 1. p. 67.
15. J. RASKÓ, F. SOLYMOSI: J. C. S. Faraday I. 76. 2383. 1980; J. RASKÓ, F. SOLYMOSI: J. Mol. Catal., 3. 305. 1977/78.
16. F. SOLYMOSI, J. KISS, A. BERKÓ: Proc. of 4th Intern. Conf. on Solid Surfaces, Cannes 1980. pp. 521–524.
17. BERKÓ ANDRÁS: Doktori értekezés, Szeged, 1983.
18. F. SOLYMOSI, T. BÁNSÁGI: J. Phys. Chem., 83. 552. 1979.
19. J. RASKÓ, F. SOLYMOSI: J. Catal., 71. 219. 1981.
20. F. SOLYMOSI, J. KISS: Proc. of 4th Intern. Conf. on Solid Surfaces, Cannes 1980. pp. 213–216.
21. F. SOLYMOSI, J. KISS: Surf. Sci., 104. 181. 1981.
22. F. SOLYMOSI, J. KISS: Surf. Sci., 108. 641. 1981.
23. J. KISS, F. SOLYMOSI: Surf. Sci., 135. 243. 1983.
24. R. J. GORTE. L. D. SCHMIDT. B. A. SEXTON: J. Catal., 67. 387. 1981.
25. M. SUHRMAN, F. SOLYMOSI, P. HOFMANN, D. A. KING: J. Catal., közlés alatt.
26. M. SUHRMAN, F. SOLYMOSI, P. HOFMANN, D. A. KING: Surf. Sci., közlés alatt.
27. M. SUHRMAN, F. SOLYMOSI, P. HOFMANN, D. A. KING: Surf. Sci., 146. 135. 1984.
28. T. BÁNSÁGI, J. RASKÓ, F. SOLYMOSI: Intern. Symp. on Spillover of Adsorbed Species, Lyon–Villeurbanne, 1983.
29. B. DENISE, R. F. A. SNEEDEN: Chem. Techn., 12. 108. 1982.
30. F. SOLYMOSI, A. ERDŐHELYI: J. Mol. Catal., 8. 471. 1980; F. SOLYMOSI, A. ERDŐHELYI: Proc. of 7th

- Intern. Congr. Catal. (Tokyo, 1980), Eds. T. SEIYAMA, K. TANABE, Elsevier, Amsterdam, 1981. pp. 1448; F. SOLYMOSI, A. ERDŐHELYI, T. BÁNSÁGI: *J. Catal.*, 68. 371. 1981; F. SOLYMOSI, A. ERDŐHELYI, M. KOCSIS: *J. C. S. Faraday Trans. I.*, 77. 1003. 1981.
31. SOLYMOSI, F., ERDŐHELYI, A., KOCSIS, M.: *J. Catal.*, 65. 428. 1980; F. SOLYMOSI, A. ERDŐHELYI, T. BÁNSÁGI: *J. C. S. Faraday Trans. I.*, 77. 2645. 1981; F. SOLYMOSI, T. BÁNSÁGI, A. ERDŐHELYI: *J. Catal.*, 72. 166. 1981; A. ERDŐHELYI, F. SOLYMOSI: *J. Catal.* 84. 446. 1983.
 32. C. T. CAMPBELL, J. M. WHITE: *J. Catal.*, 54. 289. 1978; A. C. COLLINS, B. M. W. TRAPNELL: *Trans. Faraday Soc.*, 53. 1436. 1957; M. PRIMET: *Trans. Faraday Soc. I.*, 74. 2570. 1978; D. G. CASTNER, B. A. SEXTON, G. A. SOMORJAI: *Surf. Sci.*, 71. 519. 1978; D. G. CASTNER, G. A. SOMORJAI: *Surf. Sci.*, 83. 60. 1979.
 33. T. IIZUKA, Y. TANAKA: *J. Catal.*, 70. 449. 1981.
 34. F. SOLYMOSI, A. ERDŐHELYI: *J. Catal.*, 70. 451. 1981.
 35. T. IIZUKA, Y. TANAKA, K. TANABE: *J. Catal.*, 76. 1. 1982; Y. TANAKA, T. IIZUKA, K. TANABE: *J. C. S. Faraday I.*, 78. 2215. 1982.
 36. A. C. YANG, C. W. GARLAND: *J. Phys. Chem.*, 61. 1504. 1957.
 37. Y. AMENOMIYA: *Appl. Spectrosc.*, 32. 484. 1978.
 38. J. M. TRILLO, G. MUNNERA, J. M. CRIADO: *Catal. Rev.*, 7. 51. 1972; G. C. BOND: *Catalysis by Metals*, Academic Press. London, 1962.
 39. F. SOLYMOSI, J. KISS: *J. Catal.*, 81. 95. 1983.
 40. P. A. THIEL, E. D. WILLIAMS, J. T. YATES, Jr., W. H. WEINBERG: *Surf. Sci.*, 84. 54. 1979; J. T. YATES Jr., E. D. WILLIAMS, W. H. WEINBERG: *Surf. Sci.*, 91. 562. 1981; V. V. GORODETSKII, B. E. NIEWENHUYS: *Surf. Sci.*, 105. 299. 1981; J. T. YATES, Jr., E. D. WILLIAMS, W. H. WEINBERG: *Surf. Sci.*, 115. 193. 1982.
 41. B. A. SEXTON, G. A. SOMORJAI: *J. Catal.* 46. 167. 1977; D. G. CASTNER, G. A. SOMORJAI: *Surf. Sci.*, 83. 60. 1979; D. G. CASTNER, L. H. DUBOIS, B. A. SEXTON, G. A. SOMORJAI: *Surf. Sci.* 103. 134. 1981.

42. F. SOLYMOSI, A. ERDŐHELYI: Surf. Sci., 110. 1630, 1981.
43. SZABÓ, Z. G., and SOLYMOSI, F.: Proc. 2nd Int. Congr. Catal. p. 1627 Ed. Technip., Paris 1961.
44. SOLYMOSI, F.: Catal. Rev. 1. 233. 1967.
45. KAO, C. C., TSAI, S. C., BAHL, M. K. and CHUNG, Y. W.: Surface Sci., 95. 1. 1980.
46. KAO, C. C., TSAI, S. C. and CHUNG, Y. W.: J. Catal., 73. 136. 1982.

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó és Nyomda főigazgatója

Felelős szerkesztő: Nagy Tibor

A tipográfia és kötésterv Löblin Judit munkája

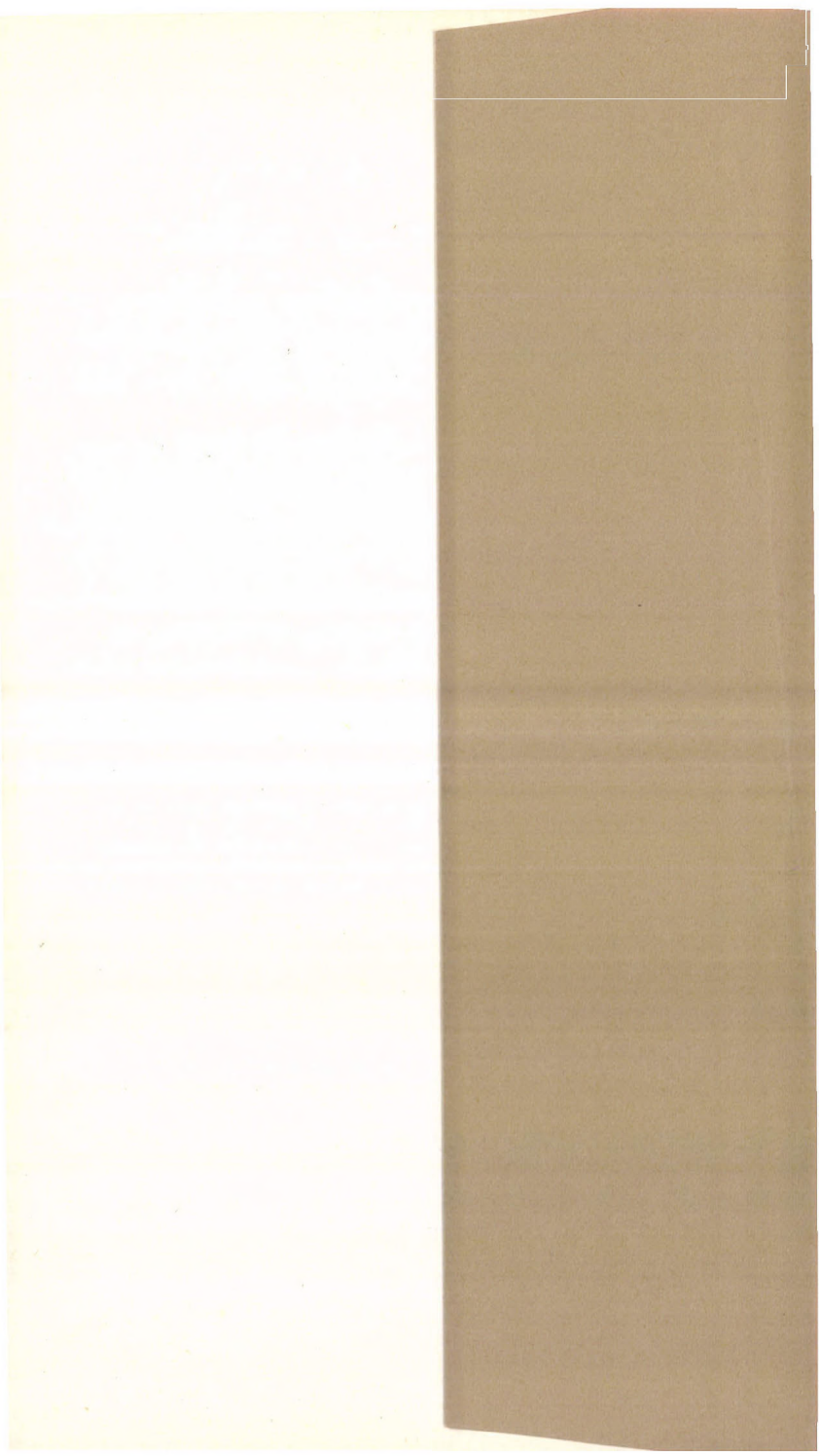
Műszaki szerkesztő: Érdi Júlia

Terjedelem: 4,35 (A/5) ív — AK 1715 k 8587

HU ISSN 0236—6258

13441 Akadémiai Kiadó és Nyomda, Budapest

Felelős vezető: Hazai György



Ára: 25, - Ft