

FÉMKATALIZÁTOROK FAJLAGOS FELÜLETÉNEK  
MEGHATÁROZÁSA

DOKTORI DISSZERTÁCIÓ

Greguszné Zsigmond Ágnes  
okl. vegyész

Készült:

József Attila Tudományegyetem  
Szerves Kémiai Tanszék

1980.

SZEGED



## TARTALOMJEGYZÉK

I. BEZVETÉS	1.o.
II. ELMÉLETI BEVEZETÉS	3.o.
III. IRODALMI ÁTTEKINTÉS	9.o.
A. Fizikai módszerek	9.o.
B. Gázadszorpciós módszerek	12.o.
C. Egyes technikák összehasonlítása	19.o.
IV. KISÉRLETI RÉSZ	21.o.
V. EREDMÉNYEK	26.o.
A. Pt katalizátorok felületének meghatározása	27.o.
B. Pd katalizátorok felületének meghatározása	36.o.
C. Rh katalizátorok felületének meghatározása	38.o.
D. Ni katalizátorok felületének meghatározása	43.o.
VI. DISZKUSSZIÓ	45.o.
VII. ÖSSZEFOGLALÁS	63.o.
VIII. IRODALOMJEGYZÉK	64.o.



## I. BEVEZETÉS

A heterogén kataliziskutatás egyik alapvető problémája az alkalmazott katalizátorok megfelelő jellemzése, amely jellemzéshez elengedhetetlenül szükséges a katalizátorok aktiv felületeinek ismerete. Ennek az adatnak a meghatározása nemcsak a katalizátorok jellemzése miatt nagyon fontos, hanem a különböző katalizátorokon mért reakció sebességi állandók összehasonlítása szempontjából is.

Az utóbbi időben a katalizátorok felületének meghatározására irányuló szerteágazó vizsgálatoknak köszönhető, hogy ma már számos hasznos módszer áll e célra a kutatók rendelkezésére. Azonban e módszerek közül egy sincs olyan, amely abszolút pontossággal meg tudná határozni a katalizátorok felületét. Ezért terjedt el (ahol erre lehetőség van) több módszer egyidejű alkalmazásának gyakorlata, s noha e módszerek egyike sem abszolút tökéletes, mégis összességük figyelembevételével nyert adatok a gyakorlati igényeket jól kielégítik.

A felület meghatározására általánosan alkalmazott módszereket két nagyobb csoportba oszthatjuk:

- a.) fizikai módszerek,
- b.) gázadszorpciós módszerek.

A legáltalánosabban elterjedt gázadszorpciós módszereken belül, azok megvalósítási módja szerint megkülönböztethetünk statikus és dinamikus gázadszorpciós mód-

szereket. A korábbi felület meghatározásoknál kizárólag a statikus rendszert alkalmazták. Napjainkban egyre inkább tért hódít a dinamikus módszerű változat, annak számos előnye miatt.

Felület meghatározásaink során mi is ezt a módszert alkalmaztuk, mivel a reakciókinetikai méréseknél általunk használt mikroreaktor technika alkalmasnak bizonyult az ilyen módszerrel történő felület meghatározásra is. Vizsgálataink során célunk az volt, hogy az általunk használt összes katalizátor (hordozós és hordozómentes egyaránt) felületét meg tudjuk határozni, viszonylag egyszerű és gyors módszerrel.

A gázadszorpciós módszereket Pt katalizátorokra dolgozták ki. Egyéb fémkatalizátorok felületének meghatározásánál is ezeket a módszereket szokták alkalmazni, de ez az adaptálás nem problémamentes. Mivel meglehetősen kevés adat áll rendelkezésre dinamikus körülmények között a módszerek kiterjeszhetőségét illetően, hiányzik e téma terület összefoglaló elemzése.

Az itt leírtakból és a fenti célkitűzéseinkből adódik, hogy munkánk során feladatunk kettős volt:

1.) Megvizsgálni a Pt katalizátorra kidolgozott gázadszorpciós módszerek alkalmazásának lehetőségeit az általunk használt egyéb fémkatalizátorok esetében.

2.) Azoknál a katalizátoroknál, amelyeknél az analógia nem alkalmazható, kidolgozni azt az eljárást, amellyel

megfelelő eredményhez jutunk.

## II; ELMÉLETI BEVEZETÉS

A fajlagos felületnek a katalizátor egyik fontos jellemzője, valamint a reakció sebességi állandó vonatkoztatási alapjaként való használata, csak az utóbbi időben vált általánossá. Korábban a katalizátorok jellemzésére összetételüket, előállításuk körülményeit, előkezelésük módját adták meg. Azonban, mint később kiderült, ezek az adatok nem egyértelműen határozták meg a katalizátor viselkedését az egyes reakciókban. Ezt a viselkedést alapvetően a katalizátor felülete határozza meg, ezért vált fontos jellemzővé az un. B.E.T. felület. A hordozós katalizátor elterjedésével pedig már nem is a katalizátor egész felülete volt a meghatározó, hanem annak csak egy része, a felületi fématomok alkotta un. aktív felület.

Ehhez hasonlóan a reakciókinetikai mérések során kapott sebességi állandókat kezdetben a katalizátor egységnyi mennyiségére, majd az egységnyi B.E.T. felületére vonatkoztatták. A hordozós katalizátorok esetében pedig az egységnyi aktív felület vált vonatkoztatási alappá. De még ez a vonatkoztatási alap sem volt egyértelműen a katalizátor valódi aktivitására jellemző, mivel egységnyi aktív felületen az atomátmérőtől függően különböző számú atom található, így az átalakulás mértéke is különböző lehet. A különböző katalizátorokon mért reakció sebességi

állandók könnyebb összehasonlíthatósága érdekében, újabban Boudart javaslatára /1/ az un. turnover number-t használják, azaz az átalakulás sebességét egyetlen felületi atomra vonatkoztatják.

A legújabb vizsgálatok arra a következtetésre jutottak, hogy a katalitikus reakciók nagy többsége a katalizátorok aktív felületének csak egy részén, az un. aktív helyek összességén játszódik le. Egy katalizátor aktív hely sűrűsége a különböző reakciók szempontjából egészen különböző lehet, sőt egy folyamaton belül is változhat a reakció előrehaladtával. Az aktív helyek sűrűsége és minősége nagyban változik a kristály lapok, élek és csúcsok váltakozásával. A lapok, élek és csúcsok milyenségét, azaz a katalizátor mikrokristályos szerkezetét pedig döntően befolyásolja az előállítás és az előkezelés milyensége. Ezért kell nagy gondot fordítani az előállítás, s az előkezelés standard körülményeire, mivel jelenleg még nem tudjuk egyértelműen befolyásolni az előállítandó katalizátor minőségét, noha számos hasznos előállítási módszer ismeretes már.

Hordozós fémkatalizátorok esetében a fém diszpergáltságának jellemzésére egyaránt használatos fogalmak a diszperzitás, a fajlagos felület és az átlagos szemcseátmérő. Ezen fogalmak közül a diszperzitás a legegzaktabb, amely azt fejezi ki, hogy az össz. atomok hány %-a felületi atom. A diszpergáltság másik két kifejezése bizonyos feltételek

zésekkel ebből számítható. Fajlagos felületen egységnyi súlyú katalizátor felületet értjük, s a D%-ból történő kiszámításhoz fel kell tételeznünk az atomok helyigényének ismeretét.

$$D\% = \frac{\text{felületi atomok sz.}}{\text{összes atomok sz.}} \times 100 = \frac{s/\text{helyigény}}{6,023 \times 10^{23} \times \text{atomsúly}} \times 100 \quad (1)$$

amiből

$$s = 6,023 \times 10^{21} \times D\% \times \frac{\text{helyigény}}{\text{atomsúly}} \quad (2)$$

Az átlagos szemcseátmérőn azt a fiktív részecskeméretet értjük, amely az "s" felületet adná, ha az homogén eloszlású lenne. Kiszámításához pedig - az előbbieket ismeretén túl - szükség van egy szemcsegeometria feltételezésére is. A számítások során gömb, ill. kocka alakú szemcsét szoktak feltételezni. (A valóságban a szemcsék se nem gömb, se nem kocka alakúak, de ezen feltételezésekkel számolva jól megközelítjük a valóságos állapotot). Számításaink során a gömb alak feltételezést használtuk, ilymódon egységesen kezelhetők a hordozós, s nem hordozós katalizátorok. Ugyanakkor kellően nagy diszperzitású katalizátoroknál nincs értelme kristályszerkezetről beszélni. E feltételezés alapján felírhatjuk a következő összefüggést:

$$\frac{6 \cdot d_a^2 \uparrow\uparrow}{d_a^3 \uparrow\uparrow} = s \cdot \varrho \quad \text{azaz} \quad \frac{6}{s \cdot \varrho} = d \quad (3)$$

$$d = \frac{6}{6,023 \times 10^{21} \times D\% \frac{\text{helyigény}}{\text{atomsúly}} \times \varrho} \quad (4)$$





Ahhoz, hogy a fenti összefüggésben szereplő mennyiségeket szokásos egységükben adhassuk meg /  $s(m^2/gr)$ ;  $\rho (cm^3/gr)$ ;  $d(nm)$ ; helyig:  $(A^2)$  /egy  $10^3$  szorzó faktort kell bevezetni. Így a megfelelő összevonások után:

$$d = \frac{9,96 \times 10^{-19}}{D\% \times \rho} \times \frac{\text{atomsúly}}{\text{helyigény}}$$

Ha a szemcse geometriájára köbös alakot tételeznek fel, hordozós katalizátor esetén a kocka egyik oldalát a hordozóval érintkezőnek veszik, ami úgy módosítja a (3) formulát, hogy 5 szorzófaktor szerepel.

A katalizátor felületét jellemző mennyiségek között az összefüggést általánosságban az 1. táblázatban foglaltuk össze

$d_a = \frac{6 \cdot 10^3}{s \cdot \rho}$	$s = \frac{6 \cdot 10^3}{d_a \cdot \rho}$
$D\% = 1,66 \cdot 10^{-22} \cdot s \cdot \frac{\text{Ats.}}{\text{helyig.}}$	$s = 6,023 \cdot 10^{21} \cdot D\% \cdot \frac{\text{helyig.}}{\text{Ats.}}$
$D\% = \frac{9,96 \cdot 10^{-19}}{d_a \cdot \rho} \times \frac{\text{Ats.}}{\text{helyig.}}$	$d = \frac{9,96 \cdot 10^{-19}}{D\% \cdot \rho} \cdot \frac{\text{Atsúly}}{\text{helyig.}}$

A fajlagos felület és az átlagos szemcseátmérő kiszámításához tehát az előbb említett feltételezésekkel kell élnünk, amely feltételezések teszik ezen jellemzőket kevésbé egzakttá a diszperzitáshoz viszonyítva. Ugyanakkor ezen feltételezések meglehetősen vitatottak az irodalomban, olyannyira, hogy az alternatív lehetőségek mindegyikét használják.

A helyigény kérdésénél alapvető probléma, hogy az egyes fém kristály felületén különböző típusú lapok lehetnek, amelyek előfordulási valószínűsége is meglehetősen különböző. Pl. a Pt felületén a leggyakrabban előforduló lapok a (111) és a (110, 100). Ezen a lapokon a különböző a fématomok sűrűsége, ill. helyigénye. A helyigény kiszámításánál 2 módszert szoktak alkalmazni (amelyek közül tulajdonképpen egyik sem teljesen egzakt.)

1. A fém kristálytani adatainak birtokában kiszámítják az egyes határoló lapokon a helyigényt, s ennek átlagát képezik. Vagy kiválasztanak egy szerintük túlyomó valószínűséggel előforduló lapot, amelyen a helyigényt számítják. Pl. A Pt esetében, ha az (111) és (100) lapok átlagát vesszük a helyigény  $6,7 \text{ \AA}^2$ -nek adódik, az (100) lapok alapján pedig  $7,7 \text{ \AA}^2$  lesz /2/. Az így kapott helyigény geometriai értelemmel bír, de a kis szemcséket nem veszi figyelembe. Még bonyolítja a kérdést a felületen lévő mikrorészecskék, amelyekre nem biztos, hogy érvényesek a kristálytani fogalmak.

2. Ezért szoktak alkalmazni egy másik, ún. visszafelé számolásos módszert. Ennek során két független módszerrel (ELMI, gázadszorpció) meghatározzák a fém felületét, majd a (2) képlet alkalmazásával a D és az s ismeretében számítják a helyigényt. Ezt az értéket összevetik a kristálytani adatokkal és megfelelő egybeesés alapján fogadják el az értéket.

Ez az érték ugyan geometriai értelemmel nem bír, de jó összhangban van a kísérleti adatokkal.

A fent említett feltételezések is mutatják a felületmeghatározások sok változós jellegét, amelyből adódik, hogy az ilyen jellegű vizsgálatokban nem törekedhetünk valamely paraméter abszolút pontossággal való meghatározására, hanem csak arra, hogy a rendelkezésünkre álló kísérleti adatok birtokában azok legvalószínűbb értékeit adjuk meg. S ha bár így az egyes paraméterek nem teljesen egzaktak, összességük figyelembevételével kapott adatok mégis megfelelően jellemzik a katalizátorokat.

### III. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

Mint a bevezetésben említettük, az utóbbi időben számos hasznos módszert dolgoztak ki a fémkatalizátorok felületeinek meghatározására. Az általánosan használt módszereket a következőképp csoportosíthatjuk / 5, 4, 6/.

#### A. Fizikai módszerek

- 1) Elektromikroszkópia
- 2) Kis szögű röntgen szóródás
- 3) Röntgendiffrakció

#### B. Gázadszorpciós módszerek

- 1) Fizikai adszorpción
  - 2) Kemisorpción
- } alapuló  
módszerek

#### A. Fizikai módszerek:

##### 1) Elektronmikroszkópia:

A fémkatalizátorok felületeinek meghatározására egyre elterjedtebben alkalmazzák a hagyományos transzmissziós elektronmikroszkópiát. (TEM). A TEM-ben a megfelelő ragasztóanyagba beágyazott katalizátorszemcsék extrém vékony (300-500 Å) metszetét elektron sugárba helyezik, s az áthaladó elektronokat úgy fókuszolják, hogy képet alkossanak. A kapott mikrográf a fém részecskéket, mint fekete köröket mutatja a szürke háttér előtt. A mikrográf szokásos kiértékelési formája a szemcseméret eloszlást bemutató görbe felvétele. Habár az EIMI felbontó képesség elég nagy (2Å) el-

vileg atomi méretekig terjed a  $25\text{\AA}$ -ral kisebb részecskék meghatározása mégis bizonytalan. Az ELMI-s részecskeméret meghatározás ugyanis magában foglal két olyan alapvető feltételezést, amely különösen a kis részecskék meghatározását teszi problémássá.

1. Egy adott méretű szemcse detektálása minden vele azonos és nála nagyobb szemcse detektálását jelenti.

2. A szemcse mérete megegyezik az ELMI-s képével.

Ezen feltételezésekkel azért kell élni, mert kimutatták, hogy az ELMI-ban forgatva a mintát, vannak olyan ( $25\text{\AA}$  kisebb) szemcsék, amelyek eltűnnek, illetve olyanok ( $25\text{-}50\text{\AA}$ ), amelyek más alakúak lesznek. Így az  $50\text{\AA}$  alatti részecskék detektálása és szemcseméret meghatározása egyaránt bizonytalan.

További problémát jelent a hordozós katalizátorok vizsgálatánál a hordozó interferenciája, valamint az átlagos felületi minta kiválasztása. A hordozó interferenciája kiküszöbölhető annak feloldásával, de előfordulhat, hogy ez megváltoztatja a szemcseméret eloszlást, mivel a kis fémszemcsék is feloldódhatnak. Az átlagos felületi minta problémáját, megfelelően nagyszámú minta vizsgálatával küszöbölhetjük ki, de még mintegy 1000 minta vizsgálatakor is kaphatunk szignifikáns statisztikai hibákat.

Az ELMI-nak más a TEM-től különböző technikájú alkalmazása is ismeretes a részecskeméret eloszlás meghatározásra. Ez az ún. diffrakciós ELMI és a "scanning" ELMI. Ez utóbbit csak nagy ( $1000\text{\AA}$ ) részecskék meghatározására alkalmazzák, s mindkét utóbbi technika alkalmazásának gyakorisága elmarad a TEM-től.

Az ELMI, lévén az egyetlen olyan módszer, amely közvetlen értékeket ad a szemcseméret eloszlásra, potenciálisan a legértékesebb, de számos - fent említett - probléma korlátozza szélesebb körben való alkalmazását.

## A 2. Röntgen sugárzás vonal kiszélesedése

A módszer azon alapszik, hogy a poralakú mintáról visszaverődő röntgensugár diffrakciós vonala kiszélesedik, ha a kristály mérete  $1000\text{\AA}$ -mel kisebb. Ebből a vonalszélesedésből lehet következtetni a kristály méretére. A módszer legjobban  $50-500\text{\AA}$  között használható, ugyanis ha a kristályok  $40\text{\AA}$ -nél kisebbek, a diffrakciós vonalak túl diffúzak ahhoz, hogy bármilyen következtetést lehessen levonni belőlük. Több sikeres próbálkozás történt ugyan a módszereknek a kis részecskék detektálására való kiterjesztésére, speciális spektrométer, kalibráció-, ill. standardizálás segítségével. Ezek ellenére a módszer jól diszpergált katalizátorok jellemzésére való felhasználásának, a kis részecskék detektálódási nehézségei szabnak határt.

### A 3. Kis szögű röntgen sugár szóródás (SAXS)

A röntgen sugárba helyezett kis részecskék szórják a röntgen sugarakat a részecske és a közeg közötti elektron sűrűségbeni különbség miatt is. A módszer már régóta alkalmazzák  $10\text{-}500\text{\AA}$  közötti részecskék méretének meghatározására. Hordozós katalizátorok esetében való alkalmazása azonban meglehetősen új. A fő ok, amiért ez utóbbi területen nem alkalmazták a módszert, hogy a pórusos hordozó részecskéinek szórása elfedi a fémrészecskék szórását. A hordozó e zavaró hatását a minta nagynyomású tömörítésével /8/, ill. egy a hordozóhoz hasonló e. sűrűségű anyag használatával /9/ próbálták kiküszöbölni. Azonban e probléma miatt ez a módszer is csak potenciálisan jelent hasznos eszközt a hordozós katalizátorok jellemzésében.

Meg kell említeni, hogy a fizikai módszerek egyike sem adja közvetlenül a felületet. Ez az érték az átlagos részecske méretből számítható, azon matematikai formula megfordításával, amely alkalmas a kémisorpció módszerrel meghatározott fémfelületből az átlagos szemcseméret kiszámítására.

#### B. Gázadszorpció módszerek:

A gázadszorpció módszerek között vannak olyanok, amelyek fizikai, s olyanok, amelyek kémiai szorpción alapulnak. Megvalósítási módjukat tekintve mindkét módszer lehet statikus és dinamikus.



## 1. Fizikai adszorpciós módszerek:

A fizikai adszorpciós módszerek nagy előnye az egyszerűség, az érzéketlenség a szennyeződések iránt, s az egyértelmű interpretálhatóság. A módszer alapelve a monomolekuláris boritottsághoz szükséges anyagmennyiség meghatározása, amelyből az adszorbeálódott anyag helyigényének ismeretében a felületi számítható. A mérések során valamilyen inert gázt (pl.:  $N_2$ , nemesgázokat) adszorbeáltatnak a gáz forráspontját megközelítő hőmérsékleten.

### A.) B.E.T. módszer:

A statikus körülmények között végrehajtott  $N_2$ , adszorpciónak a felület meghatározásra való alkalmazását, e módszer első megvalósítójáról B.E.T. módszernek szokták nevezni. A mérést egy olyan vákuum készülékben végzik, amelyben a lehető legkisebb a holttérfogat, ami a megfelelő nagyságú nyomásváltozás biztosításához szükséges. A katalizátort egy kis edénykébe helyezik, majd leszívják a gázteret. Ezután ismert nyomású adszorptívumot engednek a katalizátorra, majd cseppfolyós  $N_2$ -t hűtve, a nyomáscsökkenést figyelve, megvárják, amíg az egyensúly beáll. A nyomások és térfogatok ismeretében az adszorbeálódott anyag mennyiségét határozzuk meg, amelyet az egyensúlyi nyomás függvényeként ábrázolva az adszorpciós izoterma egy pontját kapjuk meg. A mérés tehát tulajdonképpen az adszorpciós izoterma felvételét jelenti. Ujabb a-



dag gázzal megismételve a mérést, az izoterma egy másik pontját kapjuk, s így tovább. Az izotermából a monomolekuláris boritottsághoz szükséges anyagmennyiség számítható. A gyakorlatban nem is az izotermát szokták felrajzolni, hanem a B.E.T. egyenletnek megfelelő egyenest, amelynek tengelymetszetéből és meredekségéből kapható a monomolekuláris boritottsághoz szükséges anyagmennyiség, amelyből a felület a már ismert módon számítható.

#### B. Dinamikus N<sub>2</sub> adszorpciója

A N<sub>2</sub> adszorpcióját dinamikus körülmények között, egy gázkromatográfhoz alkalmasan csatlakoztatott kolonnában szokták végrehajtani. A katalizátort ebbe a kolonnába helyezik, s a N<sub>2</sub>-t 5-10 %-ban tartalmazó vivőgázt H<sub>2</sub>, vagy He-t vezetnek át rajta. Cseppfolyós N<sub>2</sub>-~~nel~~ behűtve, a kolonnát a vivőgázben lévő H<sub>2</sub> egy része a katalizátor felületén adszorbeálódik, s a hiányzó gázmennyiséget (hővezetőképességi detektorral) kromatográfiás csúcsként mérjük. A katalizátor szobahőmérsékletre való felmelegedésekor pedig a deszorbeálódott gázmennyiséget mérjük, az adszorpció csúcsához hasonlóan. A csúcsokból alkalmas kalibrációval a monomolekuláris boritottsághoz szükséges gázmennyiség kapható, amelyből az előbbi módszerhez hasonlóan a fajlagos felület számítható.

A fizikai adszorpciós módszerek legjelentősebb hátránya az, hogy hordozós katalizátorok felületének mérésére nem alkalmasak, a hordozón is lejátszódó fizikai adszorpció miatt.

## 2. Kemiszorpciós módszerek:

A kemiszorpciós módszerek messze a legáltalánosabban használtak a hordozós fémkatalizátorok diszperzitásának meghatározására. Történetileg is e módszerek alakultak ki először /13/, de számos problémájuk miatt a későbbiekben szinte egyeduralkodóvá váltak a fizikai adszorpciós módszerek. A hordozós fémkatalizátorok használatának elterjedésével azonban ismét előtérbe kerültek a kemiszorpciós módszerek. Ezen mérési módszerek lényege: a fém felületén kemiszorbeálódott teljes boritottságot adó gázmennyiség mérése, majd ennek diszperzításra való átszámítása. Ehhez azonban ismerni kell a fém-gáz kemiszorpciós reakció korrekt stöchiometriáját. Az így nyert diszperzítás értéket a fématomok helyigényének ismeretében számíthatjuk át felületi értékre.

Noha a kemiszorpciós módszerek viszonylag egyszerűek és könnyen megvalósíthatóak, alkalmazásukat mégis számos elővizsgálatnak kell megelőznie. Először is ki kell választani a megfelelő gázt. A kiválasztás főbb szempontjai:

- 1) Az adott gáz az adott katalizátoron döntően, vagy kizárólagosan a fémen kötődjék.
- 2) A gáz és a fém kemiszorpciós reakciójának stöchiometriája meghatározható és lehetőség szerint állandó legyen.

A gáz kiválasztása után ki kell dolgozni egy alkalmas előkezelési eljárást, amely nem változtatja meg jelentősen a katalizátor felületét, de ugyanakkor olyan tiszta felületet biztosít, amely a mérés során már nem szenved jelentős változást.

#### a) Statikus kemiszorpciós módszer.

A statikus kemiszorpciós módszer mérés technikailag megegyezik a B.E.T. módszerrel, a lényeges különbség az alkalmazott gázokban és körülményekben van. Ezen körülmények pontos kidolgozása, s a statikus kemiszorpciós módszernek a kis fémtartalmú hordozós katalizátor felületnek mérésére való alkalmazása Boreskov és munkatársai nevéhez fűződik /14/.

A mérések során egy - a fenti szempontok szerint kiválasztott gázt - leggyakrabban  $H_2$ ,  $O_2$ , vagy  $CO$ -t kemiszorbeáltatnak a katalizátornak megfelelően megtisztított felületére. A kemiszorbeálódott gázmennyiséget - a korábban leírt B.E.T. módszerhez hasonlóan - a térfogat, vagy a nyomás változása alapján mérik, amelyből a kemiszorpciós stöchiometria alapján a diszperzitást számítják. A mérést viszonylag magas hőmérsékleten ( $25-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on) végzik, hogy kiküszöböljék a fizikai adszorpciót.

Ismeretes a kemiszorpciós módszerek egy speciális fajtája, az ún. titrálási módszer. E módszer alkalmazásának lehetőségét Gruber vetette fel /12/, de statikus körülmények közötti pontos kidolgozása Benson és Boudart nevéhez /13/ fűződik. (Igy ezt a módszert többnyire Benson-Boudart féle módszerként említik). A mérés során az előzetesen valamilyen gázzal borított felületre, egy másik gázt adnak, amely egyrészt elreagál a felületen lévő gázzal, másrészt a felületre kötődik. Leggyakrabban O-t és H-t szoktak alkalmazni, s így O/H, ill. H/O titrálást végeznek, de ismeretes néhány más titrálási módszer is. Ezen módszerek /14/ nagy előnye, hogy egyrészt kisebb a felület tisztaságára vonatkozó követelmény, másrészt nagy diszperzitású katalizátorok felületének meghatározására alkalmasabbak nagyobb érzékenységük miatt.

b) A dinamikus kemiszorpciós módszerek:

A kemiszorpciós módszerek dinamikus változatát a dinamikus fizikai adszorpciós módszerekhez hasonlóan egy gázkromatográfhoz alkalmasan csatlakoztatott kolonnában hajtják végre. A módszer első megvalósítója Gruber volt, aki CO-t kemiszorpció vizsgálatakor dolgozta ki ezt a mérési módszert /12/, melynek lényege ismert mennyiségű gázt impulzus szerűen beadagolunk a gázkromatográf vivőgáz áramába és átvezetjük az előkezelt katalizátoron. A nem kemiszorbeálódott gáz mennyiségét kromatográfias csúcsként mérjük. Az adagolást mindaddig folytatjuk, amíg közel

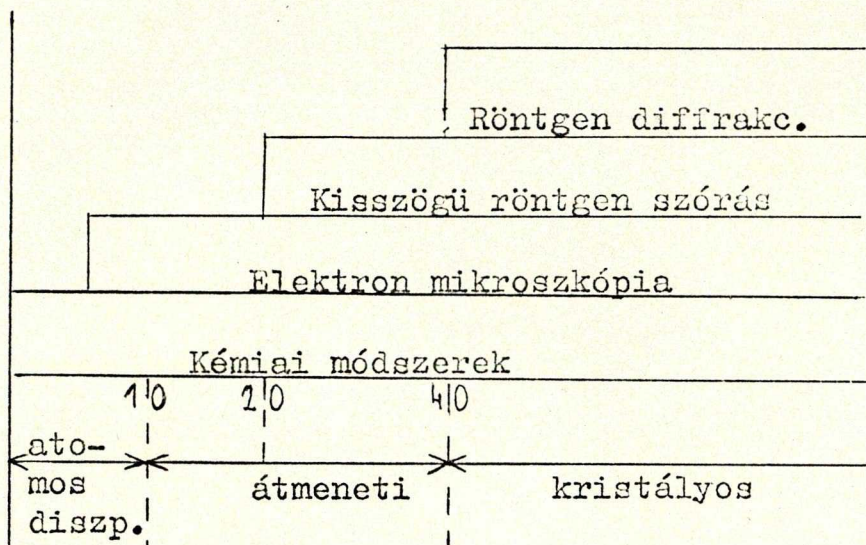
azonos nagyságú csúcsokat nem kapunk, ekkor már nincs további kemiszorpció. Az ismert térfogatú imp.-ből a kemiszorbeálódott anyagmennyiség ismeretében a stöchiometria alapján a felület számítható. A mérés hőmérséklete a statikus változathoz hasonlóan viszonylag magas (25-100 C°). A Benson-Boudart-féle statikus körülmények között végrehajtott titrálás dinamikus körülmények között is megvalósítható, amint azt Weidenbach és Füst kimutatta /15/.

Ismeretes egy másik gyors kemiszorpció módszer, amely a kemiszorbeálódott H<sub>2</sub> deszorpciójának mérésén alapszik. A módszer kidolgozása Benesi és munkatársai nevéhez fűződik /16/, s lényege a következő: A mintán áramló H<sub>2</sub>-ben történő redukció után, 0 C°-os 1% H<sub>2</sub>-t tartalmazó Ar gázt vezetnek keresztül a kemiszorpció egyensúly beálltáig, majd ugyanebben a gázáramban, gyorsan magas hőfokra (500 C°-ra) fűtik fel az anyagot. A deszorbeálódott H<sub>2</sub>-t hővezetőképeségi detektorral kromatográfiás csúcsként mérik, amelyből a már ismert módon a diszperzitást határozták meg. Habár a kemiszorpció módszerek egyszerűségük és gyorsaságuk miatt a legáltalánosabban használt felületi mérési eljárások, mégis számos olyan hibaforrással bírnak, amelyeket jelenleg még nem tudunk kielégítően kiküszöbölni. Ilyen a felület tisztítását biztosító eljárás, amely a katalizátor zsugorodását eredményezheti, így a felületmérésre használt felület már nem azonos azzal, amelyen a kémiai reakció végbement. Komoly probléma a tökéletesen szelektíven

kemisorbeálódó gáz kiválasztása is. Leggyakrabban a  $H_2$ -t és a CO-t használják, de mindkét esetben vannak problémák.  $H_2$  alkalmazása során gyakran fellep az ún. "spill-over" effektus, amely a  $H_2$  vándorlását jelenti a hordozóra, s amely effektus jellemzői még nem teljesen tisztázottak, a CO pedig adszorbeálódik a hordozón is, különösen az  $Al_2O_3$ -on, ami tekintélyes korrekciót igényel, s főként a nagy diszperzitású katalizátornál okoz problémát. De a legkomolyabb problémát azonban mégis a fém-gáz reakció stöchiometriája okozza, amely meglehetősen vitatott az irodalomban (a kérdés részletes elemzésére az V. fejezetben térünk ki, az egyes fémek esetén külön-külön.)

### C. Az egyes technikák összehasonlítása

A felület mérésre használt módszerek közül mind-egyiknek van előnye és hátránya is, így közülük egyik sem alkalmas önmagában arra, hogy az alkalmazásával nyert érték megfelelően jellemezze a katalizátort. A fizikai módszerek előnye, hogy közvetlenül a felületet mérjük, hátrányuk viszont, hogy csak bizonyos szemcseméret tartományban használhatók. Az egyes technikák használhatóságát a szemcseméret függvényében összefoglaló táblázatban szemléltethetjük.



2. Táblázat. A felületmérésre használatos technikák összefoglalása a szemcseméret függvényében.

Mint látjuk, az adszorpciós módszerek azok, amelyek a legszélesebb szemcseméret tartományban használhatók, másik előnyük az egyszerűség, könnyű kivitelezhetőség. Ezek a technikák viszont nem adnak felvilágosítást a szemcseméret eloszlás milyenségéről.

Ezen okok miatt szokták leggyakrabban az adszorpciós módszereket alkalmazni a felületmeghatározásra, s az eredményt összehasonlítják valamelyik fizikai módszerrel nyert eredménnyel, s noha egyik módszer alkalmazására sem jellemző a problémamentesség - mint korábban említettük - mégis a kapott eredmények, a kísérleti hibák, határain belül, jó egyezésben vannak egymással.

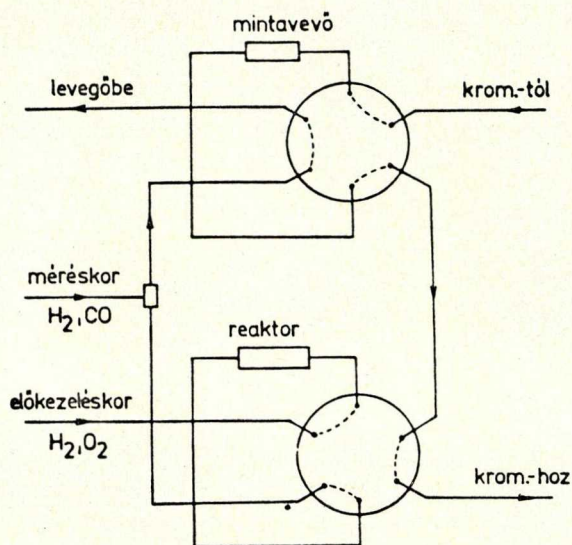
#### IV. KISÉRLETI RÉSZ

Felületméréseink során az előbbi fejezetben leírt módszerek közül kettőt alkalmaztunk a hordozómentes fémkatalizátorok felületét a dinamikus  $N_2$  adszorpciós módszerrel, a hordozós katalizátorok felületét pedig kemisorpciós módszerrel határoztuk meg. Választásunk azért esett e két módszerre, mert viszonylagos egyszerűségük és gyorsaságuk mellett ezek a módszerek megvalósíthatóak voltak abban a berendezésben, amelyet egyéb katalitikus méréseknél is használtunk. /18, 17/.

A mérések során használt készülék leglényegesebb része egy hővezetőképességi detektorral ellátott, Carlo Erba Fractovap Mod 1404 típusú gázkromatográf volt. Ehhez két különböző csaprendszer csatlakozott. Az egyik két "Carlo Erba" típusú 6 fúratú csapból és egy előtét kolonnából áll. Ebben a berendezésben a dinamikus  $N_2$  adszorpciót valósítottuk meg. A 0,5 - 1 gr mennyiségű katalizátort az előtét kolonnába mértük be, amelyet cseppfolyós levegővel hűtöttük le. A méréshez szükséges gázelegyet, amely 5 %  $N_2$ -t tartalmazó He volt, előzetesen palackban állítottuk elő. Méréskor a gázkromatográf vivőgázáramaként használtuk.

A kemisorpciós mérésekhez használt csaprendszer Perkin Elmer típusú volt, elvi sémája az 1. ábrán látható.





1. ábra: A kemisorpciós mérések megvalósítására szolgáló csaprendszer

Az ábrán látható csaprendszer segítségével megoldható volt a reaktorban lévő katalizátornak a vivőgázkörtől és a mintavevőtől független előkezelése, a csapokon látható állásban. Méréskor a reaktort a vivőgázkörbe kapcsoltuk (a felső csapon látható állás szerint) a felső csap elfordításával pedig impulzusokat tudtunk beadni a vivőgázkörbe. A méréshez használt katalizátor mennyiség ebben az esetben is 0,5 - 1 gr volt. A reaktor fűtését elektromos kályha biztosította. A kemisorpciós méréseknél a vivőgáz  $N_2$ ,  $H_2$ , ill. He volt.

Az alkalmazott gázok a kereskedelmi forgalomban kapható, nagytisztaságú  $H_2$ , He,  $N_2$ , CO voltak. Ezek közül a CO-t nem tisztítottuk, mivel az a Messer Griesheim cégtől származott és 99,99 % tisztaságú volt. A  $H_2$ -t Johnson Matthey H28/1, típusú Pd-s gáztisztítóval tisztítottuk. A  $N_2$  és a He  $O_2$  mentesítésére egy Leuna típusú CuO- val töltött oszlopból, és Aquasorb típusú molekula szitával töltött oszlopból álló tisztító berendezést használtunk. A tisztítást  $70\text{ }^\circ\text{C}$ -on végeztük, a tisztító-oszlop hatékonyságát úgy ellenőriztük, hogy egy mérés után a mérés idejével összevethető ideig vártunk, majd újabb H-impulzust adtunk be. A két impulzus egymáshoz viszonyított nagyságát néztük meg. Így megállapítottuk, hogy naponként regenerálva az oszlopot, a hatékonysága megfelelő.

A használt katalizátort különböző módszerekkel állítottuk elő:

a) Hordozómentes fém katalizátorok: Tétényi és Schöchter /19/ szerint a következőképp állítottuk elő: Pt:  $K_2PtCl_6$  oldatát Varion KS mügyanta savas formáján átvezetve  $H_2$   $PtCl_6$  50 %-os oldatát állítottuk elő, majd 40 % formaldehid KOH-s oldatával redukáltuk. Vízrel mostuk, szárítottuk, majd 2 órán át  $150\text{ }^\circ\text{C}$ -on  $H_2$  áramban kezeltük. A Pd-t a Pt-hoz hasonlóan állítottuk elő:

Ni: 20 % Ni(NO<sub>3</sub>) oldatához 60 C°-on 12,5 % NH<sub>4</sub>OH-t adtunk, a kiváló csapadékot leszűrve, levegőáramban, 400 C°-on szárítjuk, majd H<sub>2</sub>-ben 200, 250, 300, 350 és 400 C°-on 2 órát redukáltuk.

b) Hordozós katalizátort: Dorling és munkatársai /20/ által leirt, impregnálásos módszerrel állítottuk elő.

Pt/SiO<sub>2</sub>; Cab-O-Syl és H<sub>2</sub> Pt Cl<sub>6</sub> keverékét, folyamatos keverés közben bepároltuk, majd 16 órán át 120 C°-on levegőn szárítottuk. Az előredukciót 210 C°-on 2 órán át H<sub>2</sub> áramban végeztük. Majd minden kísérlet előtt újra redukáltuk 210 C°-on 2 órát. A többi hordozós katalizátort is ilyen módon készítettük a Ni/Cab esetében azzal az eltéréssel, hogy a redukációs hőmérséklet 400 C° volt. Méréseink előtt a katalizátort előkezeltük, hogy reprodukálható felületet nyerjünk. Irodalmi adatok /21/ alapján a következő előkezelési eljárást alkalmaztuk. A ki-redukált katalizátort H<sub>2</sub> áramban 10 C°/perc sebességgel (LT programmer segítségével) 200 C°-ra fűtöttük, és 0,5 óráig ezen a hőfokon tartottuk. N<sub>2</sub> áramban 100 C°-ra hűtöttük, majd ezen a hőfokon 0,5 óráig levegőt szivattunk át rajta. A levegőztetés után N<sub>2</sub> áramban, szobahőmérsékletre hűtöttük a rendszert. A hordozós fémkatalizátoroknál annyi eltéréssel, hogy H<sub>2</sub> áramban a redukció hőmérséklete 300 C° volt.

Kemiszorpciós felületmérési eredményeinket néhány esetben ELMI-s felületmeghatározással hasonlítottuk össze.

Az ELMI-s felvételek Tesla BS 500 típusú ELMI-vel transzmissziós technikával készültek. A felvételekhez szükséges mintát a következő módon készítettük. A katalizátort poralakúra összetörtük, majd rászitáltuk a biológiai felvételeknél használatos hártyára. Elkészítettük a metszetet, majd egy másik hártyával borítottuk be.

Felületméréseink során számításainkat Texas Instrument típusú kalkulátor segítségével végeztük. A dinamikus  $N_2$  adszorpcióval történő mérés kiértékelésénél a módszer leírásakor említettek szerint jártunk el, míg a kemisorpcióos módszerek kiértékelésénél a (4) képletet alkalmaztuk.



## V. EREDMÉNYEK

Felületméréseink során foglalkoztunk Pt, Pd, Rh és Ni katalizátorok felületének meghatározásával, hordozós és hordozómentes katalizátor esetében egyaránt. Méréseink során - mint már említettük - a dinamikus gázadszorpciós módszereket használtuk, egyszerűségük, gyorsaságuk miatt, valamint azért, mert e módszereket alkalmazva a felületmeghatározást és az egyéb reakciókinetikai vizsgálatokat azonos berendezésben tudtuk megvalósítani. A gázadszorpciós módszereket Pt katalizátorra, s főként statikus rendszerben dolgozták ki. Az egyéb fémkatalizátor felületnek meghatározásával az irodalomban meglehetősen kevés munka foglalkozik. Felületüket általában a Pt katalizátorra kidolgozott módszerek analógiája alapján szokták mérni. Tapasztalataink azonban azt mutatják, hogy ez az analógia nem minden esetben alkalmazható. Így, munkánk során feladatunk kettős volt:

Egyrészt megvizsgáltuk ezen analógia alkalmazásának lehetőségét, Pd, Rh és Ni katalizátorok esetében,

Másrészt azoknál a katalizátoroknál, amelyeknél az analógia alkalmazása nem vezetett eredményre olyan eljárás kidolgozása, amellyel megbízható értéket kapunk az adott katalizátor felületére.

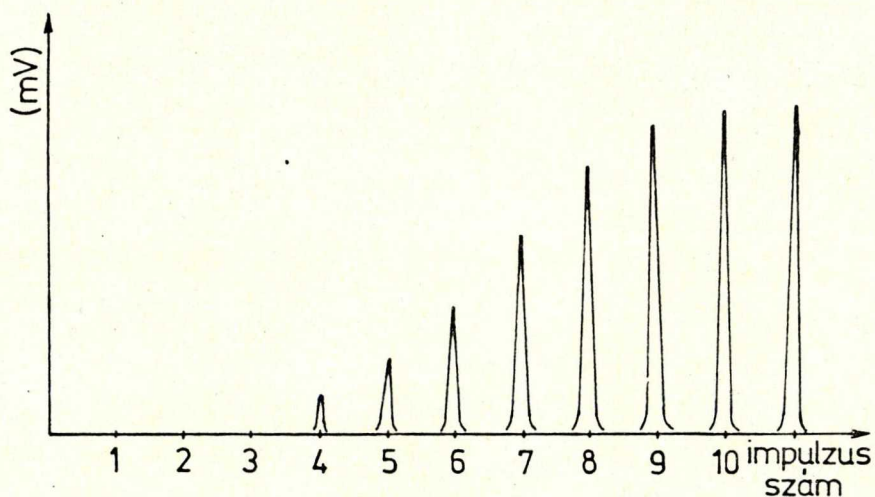
Mérési eredményeink ismertetésénél, valamint a diszkusszióban külön-külön térünk ki az egyes fémeket tartalmazó katalizátorokra, azok eltérő volta miatt.

a) Pt katalizátorok felületének meghatározása

A Pt katalizátorok a felületmérés szempontjából a legismertebb katalizátorok az irodalomban. A különböző felületmérési eljárások nagy részét Pt katalizátorra dolgozták ki, s ily módon számos módszert írtak le, amelyek alkalmasak ezen katalizátorok felületének meghatározására. A gázkemiszorpciós módszerek közül a Pt katalizátorok felületét mérték  $O_2$ ,  $H_2$ , CO kemiszorpciójával, valamint  $O_2/H_2$ ;  $H_2/O_2$ , ill. CO/O titrálási módszerekkel /13, 14, 22, 23, 24/. Moha e módszerek általánosan elfogadott és alkalmazott eljárások, bizonyos részleteik még a mai napig sem teljesen tisztázottak. (A problémák részletesen a diszkusszióban lesznek tárgyalva.)

Felületméréseink során különböző szemcseméretű Pt katalizátorok felületét határoztuk meg. Méréseinket a dinamikus gázadszorpciós módszerrel, pontosabban, a  $O_2/H_2$  titrálást alkalmazva végeztük, mivel egyrészt e módszer érzékenyebb a kemiszorpciós módszereknél, másrészt nem igényel "tisztá" felületet.

A mérés kivitelezésénél a következőképpen jártunk el: A kísérleti részben leírtak szerint a katalizátort előkezeltük, amely előkezelési eljárás végén a felület  $O_2$ -l borított. Erre a felületre  $N_2$  vivőgázban  $0,1 \text{ cm}^3 H_2$  impulzusokat adtunk. A felület az első néhány  $H_2$  impulzust "elnyelte", majd egyre növekvő csúcsokat kaptunk. A mérés végét az jelezte, amikor három egymást követő csúcs nagysága a kísérleti hibák határain belül megegyezett. Egy, a mérések során kapott jellemző kromatogramot láthatunk, az 2. ábrán.



2. ábra: A 3 % Pt/Cab felület meghatározáskor kapott kromatogram. ( $O_2/H_2$  titrálással történt)

A kromatogramból jól látszik, hogy a felületen elreagált, ill. megkötődött  $H_2$  mennyiségét a hiányzó csúcsok adják, amelyek összességéből a beadott impulzus térfogatnak ismeretében a szükséges  $H_2$  mennyiségét kapjuk. Számításainkat az elméleti részben leírtak szerint végeztük.

A diszperzitás kiszámításnál - irodalmi adatok alapján - atomos stöchiometriát használtunk. A Pt helyigényét (szintén az irodalom alapján)  $8,9 \text{ \AA}^2$  vettük.

Az  $O_2/H_2$  titrálási módszer megbízhatóságának ellenőrzése céljából néhány Pt katalizátor felületét meghatároztuk ELMI-1 is, ill. dinamikus  $N_2$  adszorpcióval. A különböző módszerekkel kapott eredményeket a 2. táblázat tartalmazza.

Katalizátor	fém tart. %	D %	s [cm <sup>2</sup> /gr]	d [nm]	mérés-típus
Pt	100	2,2	6,1	46,3	$O_2/H_2$ titr.
Pt	100	2,0	5,5	50,9	$N_2$ adszp.
Pt	100	1,8	4,8	58,2	ELMI
Pt <sub>hasz.</sub>	100	0,6	1,7	161,5	$O_2/H_2$ titr.
Pt <sub>hasz.</sub>	100	0,7	1,8	153,6	$N_2$ Adszp.
Pt/termolit	10	5,8	16	18	$O_2/H_2$ titr.
Pt/term. (hasz.)	10	3,4	9,5	29	- " -
Pt/C	18,5	36	98	2,8	- " -
Pt/Cab-O-Syl	5	15,9	43,9	6,4	- " -
Pt/Cab-O-Syl	3	11,6	31,9	8,8	ELMI
Pt/Cab-O-Syl	3	14,0	38,4	7,2	$O_2/H_2$ titr.
Pt/Aer-O-Syl	5	35	96	2,9	$O_2/H_2$ titr.
Pt/termolit	10	5,0	13,7		ELMI

2. tábl. Különböző szemcseméretű Pt katalizátorok felületének nagysága (különböző módszerekkel).



s: a fajlagos felület 1 gr fémre vonatkoztatva

%: a fémtartalom súly %-ban

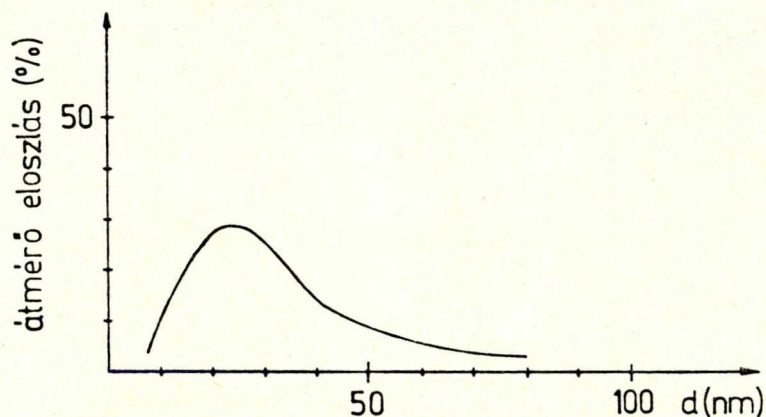
d: átlagos szemcseátmérő nm-ben

D%: a diszperzitás %-ban kifejezve

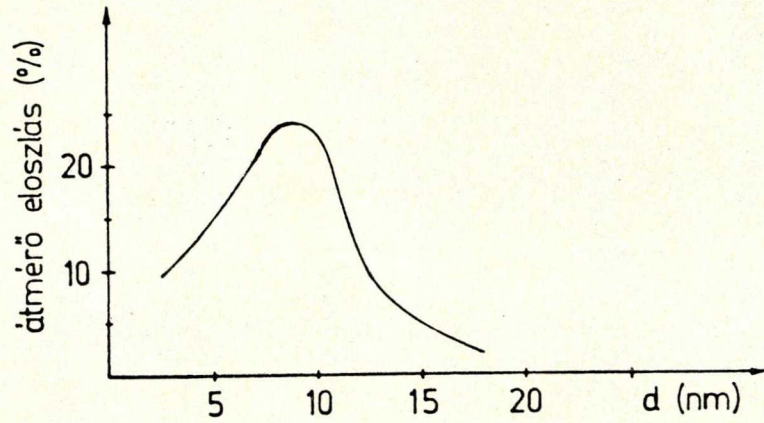
Mint az a táblázatból jól látható, a különböző módszerekkel kapott eredmények, a kísérleti hibák határain belül jó egyezésben vannak. Ez a tény azt bizonyítja, hogy a dinamikus körülmények között végrehajtott  $O_2/H_2$  titrálásos módszer alkalmas a Pt-katalizátorok felületének meghatározására. Ennek ellenére meg kell említenünk, hogy adódnak problémák e módszer alkalmazásakor is (Az elméletileg nem teljesen tisztázott kérdésekről a diszkusszióban lesz szó). Néhány Pt katalizátor felületnek mérésekor azt tapasztaltuk, hogy a frissen redukált katalizátor nem volt mérhető e módszerrel. Ez a jelenség valószínűleg stabil felületi vegyület kialakulásával értelmezhető. Olyan is előfordult, hogy első néhány titrálási ciklusban nagyon rossz volt a reprodukálhatóság. Minél nagyobb volt a katalizátor felülete, ez a hiba annál nagyobb mértékű volt. (Megjegyezzük, hogy ehhez hasonló jelenségeket az irodalomban is leírtak /25/). Több titrálási ciklust egymás után elvégezve azonban ezek a problémák már nem jelentkeztek, s a reprodukálhatóság is megfelelő, kb. 10 %-os. Ennél jobb reprodukálhatóságot nem sikerült elérnünk.

A 2. táblázatban is látható, hogy jelentős különbség van a reakcióban használt és a nem használt katalizátorok felülete között. Ez utóbbiaké nagyobb, ami a reakció során bekövetkező zsugorodással, ill. szenesedéssel értelmezhető.

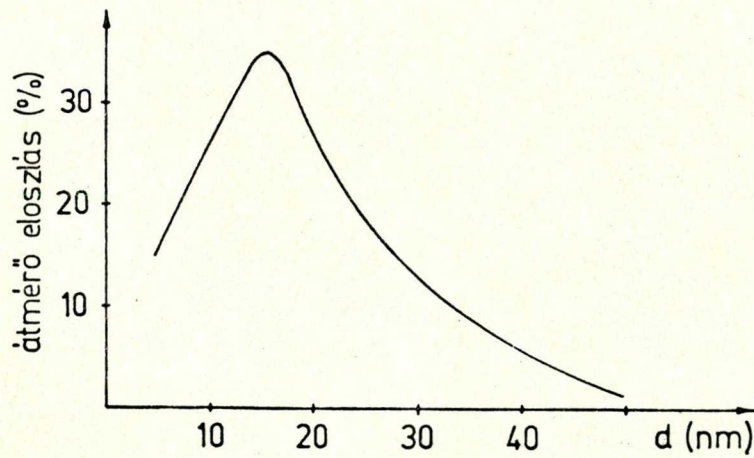
Az ELMI-s felület meghatározás szokásos kiértékelési módja szemcseméret eloszlást jellemző görbe felvétele. Ezen görbéket láthatjuk a 3, 4 és 5. ábrákon.



3. ábra: A hordozó-mentes Pt katalizátorok szemcseméret eloszlás görbéje



4. ábra: 3 % Pt/Cab-O-Syl katalizátor szemcseméret eloszlás görbéje.



5. ábra: A 10 % Pt/termolit kat. szemcseméret eloszlás görbéje.

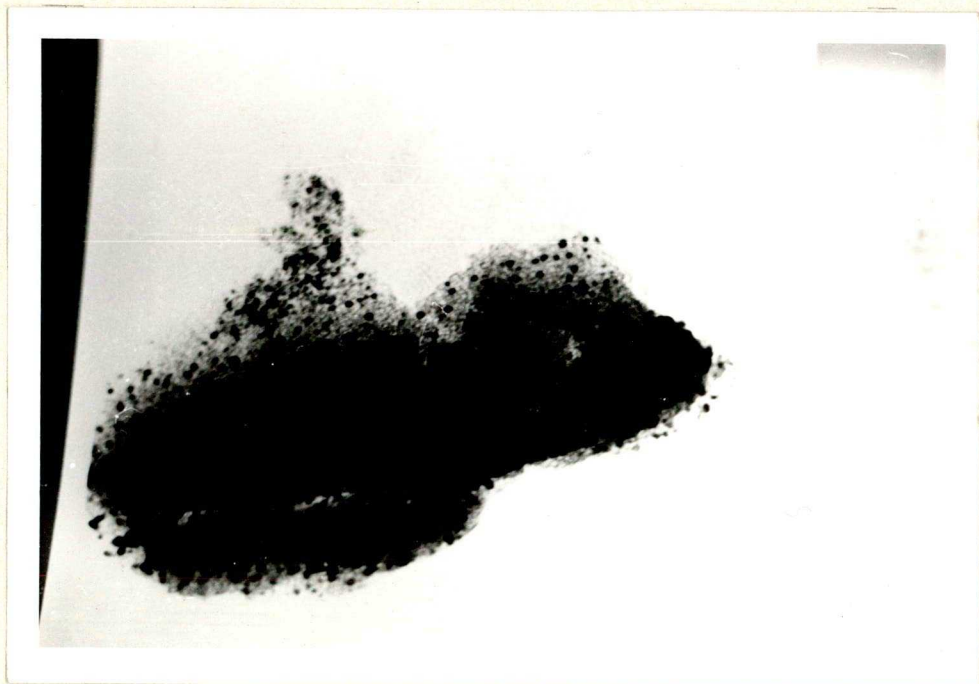
A szemcseméret eloszlás görbétől jól látszik az ELMI-s részecskeméret meghatározás pontatlansága, ami abból adódik, hogy az 5 nm alatti szemcsék nem, vagy rosszul láthatók az ELMI-1. Ezzel magyarázható az a tény is, hogy az ELMI-1 meghatározott felület egy kicsit mindig kisebb, mint a kemiszorpcióval meghatározott, hiszen az előbbivel nem mérjük a teljes felületet.



6. ábra

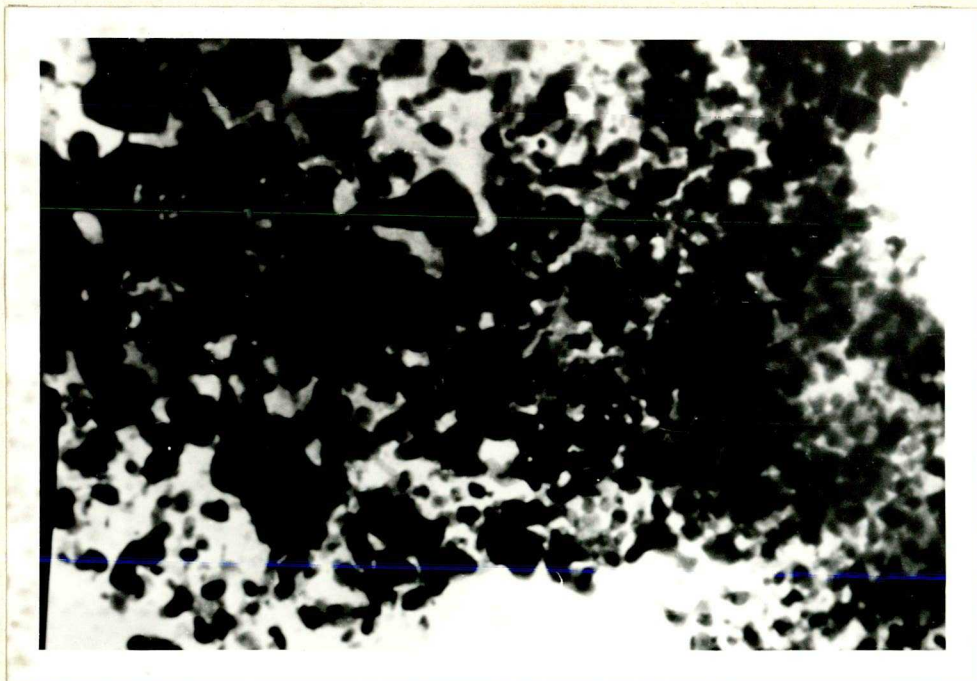
A Pt, katalizátor ELMI-s felvétele/2x100.000-szeres nagyításban./





7. ábra

3 % Pt/Cab-O-Syl katalizátor elektronmikrokóposz felvétele



8. ábra

A Pt/T katalizátor ELMI-s felvétele

Ha a fenti 3 katalizátor ELMI-s felvételeit összehasonlítjuk az eloszlásgörbékkel, megállapíthatuk, hogy a hordozómentes Pt katalizátor felvételének kiértékelése a legegyszerűbb. /Megjegyzendő, hogy ebben az esetben is a legjobb az egybeesés a 3 módszerrel kapott eredmények között./ A Pt/Cab. katalizátor eloszlásgörbájén jól látszik, hogy a másik két katalizátorhoz viszonyítva kisebbek a szemcsék, s így viszonylag nagy mennyiségű esik a "nem látható" tartományba. A Pt/termolit katalizátor ELMI-s felvételének kiértékelése azért problémás, mert a túl nagy fémtartalom miatt /a hordozó felületéhez viszonyítottan/ nem látszanak megfelelően az egyes szemcsék.

b.) Pd katalizátorok felületének meghatározása:

A Pd katalizátorok felületének meghatározása az irodalomban sokkal kevésbé tanulmányozott, mint a Pt-katalizátoroké. Többnyire a Pt katalizátorra kidolgozott módszereket szokták adaptálni. Azonban közismert a Pd H<sub>2</sub>-t abszorbeáló képessége, ami kétségesé teszi a korábbi H<sub>2</sub>-l kapcsolatos módszerek alkalmazhatóságát. Ezért használtak O<sub>2</sub>, ill. CO kemiszorpciót a Pd katalizátorok felületének mérésére. Az előbbi változó stöchiometriája, az utóbbi két formában történő adszorpciója miatt nem tökéletes. Több próbálkozás után végül is Benson<sup>22</sup> és Boudart /26/ alkalmazta sikerrel - a korábban a Pt-ra kidolgozott - O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> titrálási módszert Pd-ra is.

Felületméréseink során ~~mi~~ a Bensonék által statikus rendszerben végrehajtott O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> titrálási módszer alkalmaztuk dinamikus körülmények között. A mérés kivitelezésénél a Pt-nál leirtakhoz hasonlóan jártunk el azzal a változtatással, hogy a H<sub>2</sub> abszorpció kiküszöbölése céljából a mérést 100 C<sup>o</sup>-on hajtottuk végre. A katalizátorokat az általános előkezelési eljárás szerint kezeltük elő. A mérések során a korábban bemutatott kromatogramhoz hasonlókat kaptunk, amiből adódik a diszperzitás számításának megegyező módja is. Irodalmi adatok alapján a Pd helyiségigényét 8,27 Å<sup>2</sup>-nek vettük. Hasonlóan az irodalom alapján a fém-gáz kemiszorpció

reakció atomos stöc-hiometriával számoltunk.

Pd katalizátorra kapott eredményeinket a 3. táblázat tartalmazza.

Katal.	fém tart. %	D %	s [m <sup>2</sup> /gr]	d [nm]	mérés tip.
Pd	-	0,35	1,6	308	O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> titr.
Pd	-	0,37	1,7	2,91	BET
Pd/term	10	0,87	4,0	123	O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> titr.
Pd/Cab	3	15,4	72,2	6,9	- " -
Pd/Cab <sub>n</sub>	3	13,2	61,8	8,0	
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5	10,5	49,15	10,1	O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> titr.

3. táblázat. A Pd katalizátorok felületének nagysága  
O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> titrálás módszerrel meghatározva  
(A táblázatban szereplő mennyiségek értelmezése megegyezik a 2. táblázatban irtakkal.)

A táblázatból kitűnik, hogy a dinamikus N<sub>2</sub> adszorpció és az O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> titrálás adatai megfelelő egyezést mutatnak a hordozómentes Pd katalizátorok esetén. Ez a tény a titrálási módszer alkalmazhatóságát bizonyítja dinamikus körülmények között. A Pd/term. felülete a fémtartalomhoz viszonyítva meglehetősen alacsony, ami azzal értelmezhető, hogy valószínűleg kisebb a % fémtartalom. Ugyanis a PdCl<sub>2</sub> illékony és eltávozhat a redukció során, ha a redukció előtt nem szárítják meg kellően. Ha a 2. és a 3. táblázat megfelelő adatait összevetjük azt látjuk, hogy az azonos hordozóra felvitt, azonos %-s fémtartalmú Pd és Pt katalizátorok kb azonos diszperzitásúak. Az azonos diszperzitás



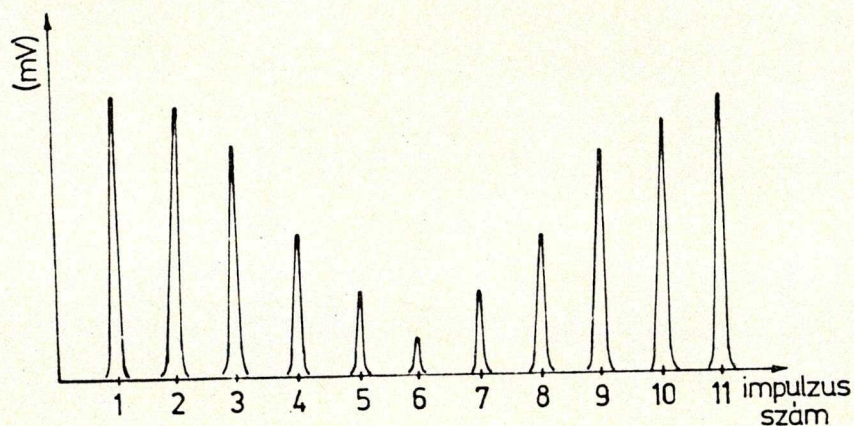
viszont különböző felületet reprezentál a sűrűség és a helyigény különbség miatt.

c.) Rh katalizátor felületének meghatározása:

A Rh katalizátorok a felület meghatározás szempontjából a kevésbé ismert katalizátorok közé tartoznak. Mivel a Rh is a Pt fémek közé tartozik, így logikusnak tűnik az a feltevés, hogy a Pt katalizátorra kidolgozott módszerek alkalmasak a Rh katalizátor felületének mérésére is. Ebből a feltevésből kiindulva próbálták alkalmazni az  $O_2$ ,  $H_2$ , CO kemiszorpciót, ill.  $O_2/H_2$  titrálást Rh katalizátorra is, de ezek az adaptálások meglehetősen problémásak voltak.

Felületméréseink során először mi is ilyen adaptálással próbálkoztunk. Korábban a Pt, Pd katalizátorok felületének mérésére sikeresen alkalmazott  $O_2/H_2$  titrálási módszerrel kívántuk megmérni a Rh katalizátor felületét is. Méréseink során azonban számos probléma adódott.

A hordozómentes Rh katalizátor felületének mérésekor azt tapasztaltuk, hogy az első néhány  $H_2$  impulzus nem reagál el, majd "beindul" a reakció. Tehát a kapott kromatogram a szabályostól eltérően a következő volt.

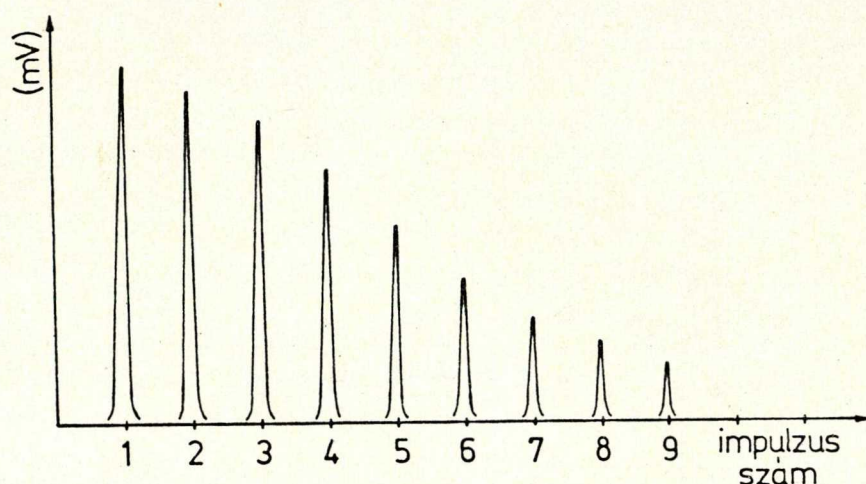


9. ábra: A hordozómentes Rh katalizátor  $O_2/H_2$  titrálással történő felület meghatározásának kromatogramja

Ez a jelenség a hordozómentes RH katalizátor kis diszperzitásával hozható összefüggésbe, amit megerősít az a tény is, hogy hordozós katalizátorral nem tapasztalunk ilyen jelenséget. A hordozós katalizátorral a fő problémát a nem megfelelő reprodukálhatóság okozta számunkra.

A problémák kiküszöbölése céljából, pontosabban hogy megbízható eredményeket nyerjünk a Rh katalizátorok felületeire is, a  $H_2$  kemiszorpció módosított változatát dolgoztuk ki. Azért a  $H_2$  kemiszorpció-ét, mert az irodalmi adatok arra mutattak, hogy ez a módszer a legcélravezetőbb a Rh katalizátorok felületének mérésére. A módosítás azt jelentette, hogy - elméleti megfontolások alapján - nem a kemiszorbeálódott, hanem a deszorbeálódott  $H_2$ -t mértük. A deszorpciót pedig CO impulzusnak a felületre adásával értük el. Tehát az általunk alkalmazott módszer pontosabban a következő:  $350\text{ C}^\circ$ -on 2 óráig áramló hidrogénben előkezeltük a katalizátort, majd szobahőmérsékletre hűtöttük, s ezen a hőfokon még 1 órahosszat  $H_2$  áramban tartottuk. Majd  $N_2$  vivőgázban CO impulzusokat adtunk a felületre. A CO a  $H_2$ -t leszorította a felületről, amely  $H_2$ -t hővezetőségi detektorral egyre csökkenő kromatográfiás csucsként detektáltunk. A mérést mindaddig folytattuk, amíg már nem észleltünk csucst, mivel a CO nem ad csucst  $N_2$  vivőgázban, ill. nagyon kicsiny pozitív csucst. Egy a mérések során kapott jellemző kromatogrammot mutat be a 10. ábra.





10. ábra: A 3 % Rh/Cab-O-Syl katalizátor  $H_2$  deszorpció módszerrel történő felületmérésekor kapott kromatogram.

A kromatogramból látszik, hogy a felületet borító  $H_2$  mennyiséget a csúcsok területének összege adja, amelyekből megfelelő kalibrációval az összes leszorított  $H_2$  mennyiség kapható. Számításainkkor - irodalmi adatok alapján - a  $H_2$  kemiszorpció stöchiometriáját atomosnak vettük, a Rh atom helyigényét pedig  $7,9 \text{ \AA}^2$ -nek.

A fent leírt módszert és számítási eljárást alkalmazva, megbízható értékeket nyertünk a Rh katalizátor felületének nagyságára. Az adatok megbízhatóságának ellenőrzésére megmértük a katalizátor felületét  $H_2$  kemiszorpcióval. A különböző módszerekkel kapott eredményeket láthatjuk a 4. táblázatban.

Katalizátor	fém tart. %	D%	s [m <sup>2</sup> /gr]	d [nm]	méréstip.
Rh	100	1,68	7,4	64	N <sub>2</sub> adszp.
Rh	100	2	9,3	51	O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> titr.
Rh	100	1,45	6,2	77,9	H <sub>2</sub> deszorp.
Rh/Cab	3	5,5	25,6	18,7	O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> titr.
Rh/Cab	3	18,5	85,5	5,7	H <sub>2</sub> deszorp.
Rh/Cab	3	20,5	94,7	5,1	H <sub>2</sub> kemisz.
Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5	45,9	212,0	2,3	H <sub>2</sub> deszorp.
Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5	50,4	233,0	2,0	H <sub>2</sub> kemisz.
Rh/T	10	7,2	33,3	14,5	H <sub>2</sub> deszorp.
Rh/T	10	9,6	44,4	10,9	H <sub>2</sub> kemisz.

4. táblázat: A különböző módszerekkel Rh katalizátorok felületére kapott értékek

A táblázatból látható, hogy a H<sub>2</sub> deszorpciós módszerrel kapott értékek jó egyezésben vannak a H<sub>2</sub>-kemiszorpcióval N<sub>2</sub> adszorpcióval kapott értékekkel. Ez az egyezés jól igazolja a módszer megbízhatóságát (Szükségesnek tartjuk megjegyezni, hogy a H<sub>2</sub> deszorpciós módszerrel jobb reprodukálhatóságot értünk el, mint az O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> titrálási módszerrel Pt-án). Egyes katalizátorok esetében feltüntettük az O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> titrálási módszerrel nyert közelítő adatokat. Ezek az adatok meglehetősen eltérnek a többi módszerrel kapottaktól, amely jelenséget különböző típusú felületi oxidrétegek kialakulásával lehet értelmezni.

d.) Ni katalizátor felület meghatározása:

Felületméréseink szempontjából a Ni katalizátorok is kevéssé ismert katalizátorok közé tartoznak. Felületük meghatározására statikus rendszerben,  $H_2$ , ill. CO kemiszorpciót, dinamikus rendszerben pedig  $O_2$  és CO kemiszorpciót használtak.

Felületméréseink során először  $H_2$  kemiszorpcióval próbáltuk meghatározni a Ni katalizátorok felületét. Ezen kísérletünk azonban nem járt sikerrel, ami valószínűleg azzal értelmezhető, hogy az impulzus viszonylag rövid tartózkodási ideje alatt az egyébként is gyenge Ni-H kötés nem tud kialakulni.

A CO kemiszorpciót nem kívántuk alkalmazni, annak határozatlan stöchiometriája miatt (A két forma létezése Ni-en is bizonyított).

Ezért gondoltunk arra, hogy a Rh katalizátornál sikeresen alkalmazott  $H_2$  deszorpciót próbáljuk meg a Ni katalizátor felületének mérésére is használni.

Igy a Rh katalizátorok felületének mérésekor leírt módszert alkalmaztuk, amellyel megfelelő eredményt kaptunk. A kapott kromatogram ugyan nem hasonlított a korábban tapasztaltakhoz, mivel a CO egyetlen csúcsban leszorította a  $H_2$ -t a felületről. Ez a jelenség is a  $H_2$  gyenge kötődésére utal. Számításainkat a Rh katalizátoroknál leírtak szerint végeztük. A Ni helyigényét - irodalmi adatok alapján -  $6,5 \text{ \AA}^2$ -nek vettük.

A deszorpciós módszer ellenőrzéseként a hordozómentes Ni katalizátor felületet megmértük dinamikus  $N_2$  adszorpcióval is. A Ni katalizátorra kapott eredményeink az 5. táblázatban láthatók.

katalizátor	fém tart.%	D %	s [ $m^2/gr$ ]	d [nm]	méréstípus
Ni	100	0,3	1,8	374	$N_2$ adszp.
Ni	100	0,4	2,4	281,2	$H_2$ deszp.
Ni/Cab	3	6,8	45,4	14,8	$H_2$ deszp.

5. táblázat: A Ni katalizátorok felületének nagysága a  $H_2$  deszorpciós módszerrel.

A táblázatból kitűnik, hogy a hordozómentes Ni esetén a 2. módszer között megfelelő az egybeesés. Ez a tény alátámasztja a  $H_2$  deszorpciós módszer alkalmazhatóságát, Ni katalizátorok esetén.

## VI. DISZKUSSZIÓ

Amint azt már említettük, jelenleg számos hasznos módszer ismert, amellyel a katalizátorok felületét meg lehet határozni. Ezek többségét általánosan alkalmazzák is felület meghatározására annak ellenére, hogy még ma is vannak olyan elméleti és gyakorlati problémák, amelyek nem teljesen tisztázottak.

Az egyes módszerek kivitelezésekor adódó problémákról, az irodalmi áttekintésben és az eredmények ismertetésénél szóltunk.

Ebben a fejezetben az elméletileg vitatott kérdésekkel foglalkozunk, s megoldásuk lehetőségeivel.

Az általunk alkalmazott kemiszorpciós módszereknek két ilyen vitatott kérdése van.

1) A fématomok helyigénye, amelyet fel kell tételni, hogy a diszperzitást felületi értékre vihessük át. Az egyes fématomok helyigényének nagyságára meglehetősen változó adatok szerepelnek az irodalomban. Kiszámításukra kétféle lehetőség kínálkozik, - amelyekről az elméleti részben szóltunk - és amelyek közül tulajdonképpen egyik sem "hibátlan". E két módszert kb. egyenlő mértékben alkalmazzák. Számításainkban mi a legújabb közleményekben megjelent adatokat használtuk.

2) A másik, s talán még az előbbinél is többet vitatott, probléma a gáz-fém kemiszorpciós reakció stöchiometriája. Ehhez a kérdéshez azonban szorosan kapcsolódik az egyes kemiszorpciós módszerek alkalmazhatósága és ennek változása, a szemcseméret, ill. a hőmérséklet függvé-

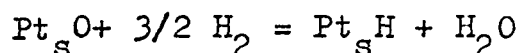
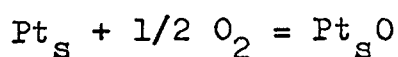
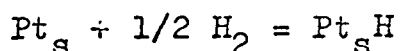


nyében. Mivel ezek a problémák a z egyes fémeknél különbözőek, így ezek részletesebb tárgyalására fémeként külön-külön térünk ki.

a.) Pt:

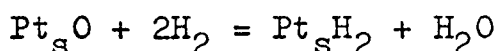
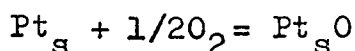
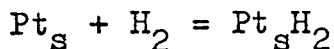
A Pt katalizátorok felületének mérésére általunk is használt  $O_2/H_2$  titrálás stöchiometriával, számos szerző foglalkozott. Benson és Boudart /13/ voltak az elsők, akik a  $O_2/H_2$  titrálást részleteiben kidolgozták - statikus rendszerben - Pt/ $Al_2O_3$  katalizátorra , s a következő reakciósémát adták meg:

$Pt_s$  = felületi Pt atomok!



A titrálási reakció stöchiometriáját a HC:OC:HT aránnyal szokták megadni, amely arány itt 1:1:3.

Mears és Hansford /27/ áramló rendszerben végzett vizsgálataikor a stöchiometriát 2:1:4-nek találta, a következő egyenletek szerint:



Az eltérést a rövidebb idejű kigázosítással magyarázták, ami kisebb mértékű  $H_2$  kemiszorpciót okoz.

A későbbiekben Wilson és Hall /22/ kimutatta, hogy az arány változhat 2:1:4-ről 1:1:3-ra, a H<sub>2</sub>-ben történő előkezelés hőmérsékletének növelésével, ami zsugorodást okozhat. Érdekes megemlíteni, hogy ők azt találták, hogy a kemiszorbeálódott H<sub>2</sub> mennyisége csökkent a Pt kristályok növekedésével, a kemiszorbeálódott O<sub>2</sub> mennyisége viszont konstans maradt, vagy nőtt. Így arra a következtetésre jutottak, hogy csak a H<sub>2</sub> kemiszorpció tükrözi a Pt felületének állapotát, míg az O<sub>2</sub> kemiszorpció nem. Ennek, és néhány más hasonló megfigyelésnek alapján a szerzők kétségbe vonják a titrálási módszer alkalmazhatóságát is.

Dinamikus körülmények között Jhon Freel /2/ tanulmányozta a stöchiometria problémáját. Ugy találta, hogy a 2:1:4 arány a H<sub>2</sub>-ben történő előkezelés idejét növelve 1:1:3-ra változik. Ez a megfigyelés Wilson és Hall eredményeit támasztja alá, de John Freel megfigyelte a stöchiometria változását a szemcseméret változás nélkül is.

Nemrégiben Netzer és Gruber /28/ szintén a hőmérséklet változásával tapasztalták a stöchiometria változását a szobahőmérsékleten mért 1:0,5:2-ről a kb. 250 C<sup>0</sup>-on mért 1:1:3-ra. Basset és munkatársai /23/ viszont úgy találták, hogy a nyomás növelése az atomos H<sub>2</sub> kemiszorpciót molekulárisá változtatja. Későbbiekben Barboux és munkatársai /24/ gravimetrikus mérésekkel igazolták, hogy a Pt-án történő H<sub>2</sub> kemiszorpció e-

setén reverzibilis és irreverzibilis adszorpció egyaránt történik.

E témában legújabban megjelent Prashad és munkatársai által írt közlemény /25/ szerint stöchiometria 1:1:3 és ez az arány független a kristály mérettől, s az előkezeléstől egyaránt. Dinamikus körülmények között a szerzők megbízhatónak találták az  $O_2/H_2$  titrálási módszert, habár tapasztaltak anomáliákat frissen redukált katalizátor felületének mérése esetén.

A Pt katalizátorok felületének meghatározásakor a titrálási reakció stöchiometriáját 1:1:3-nak vettük, összhangban a dinamikus körülmények között végzett vizsgálatok eredményeivel /25/. Dinamikus körülmények között az atomos stöchiometria helyességét igazolja a különböző módszerekkel (ELMI,  $N_2$  adszorpció, titrálás) mért adatoknak a kísérleti hibák határain belül történő egybeesése.

A három módszerrel nyert adatok megfelelő egyezéséből vonhatjuk le azt a következtetést is, hogy az  $O_2/H_2$  titrálási módszer dinamikus körülmények között alkalmas a Pt katalizátor felületének meghatározására. Annak ellenére mondhatjuk ezt, hogy voltak olyan esetek, pl: a frissen redukált katalizátornál, amikor anomáliákat tapasztaltunk. Ez a megállapítás összhangban van Prashad és munkatársai eredményeivel, de ellentétben áll Wilson és Hall megállapításaival.

b.) Pd

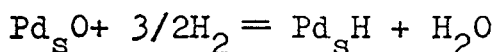
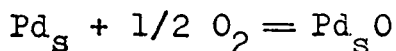
A Pd katalizátor felületének meghatározásánál a leglényegesebb elméleti problémát a Pd H<sub>2</sub> abszorbeáló képessége jelentette. A nem H<sub>2</sub>-l kapcsolatos mérési módszerek, O<sub>2</sub>, CO kemiszorpció, ugyanis nem megfelelőek, változó, illetve nem egyértelmű stöchiometriájuk miatt. Ezért célszerűnek látszott a H<sub>2</sub>-l kapcsolatos mérési módszereket alkalmassá tenni a Pd katalizátor felületének meghatározására is.

Aben és munkatársai /29/ voltak az elsők, akik ezzel a problémával foglalkoztak. Statikus rendszerben, H<sub>2</sub> kemiszorpciót vizsgálva megállapították, hogy a hőmérséklet és a nyomás jelentős mértékben befolyásolja az abszorpció mértékét. Kellően magas hőmérsékleten (70 C°) és kicsiny (1 Hgmm) nyomáson dolgozva, az abszorpció nagyon kismértékű. Ezt a kismértékű abszorpciót is korrekcióba vették, Pd filmen mért korrekció alapján. Ezt a korrekciót használták hordozós Pd-on is.

Ezt az eljárást Sermon és munkatársai /30/ fejlesztették tovább, amennyiben egy új típusú előkezelési eljárást alkalmaztak, amely alacsonyabb hőmérsékletű volt a korábbi eljárásnál, így nem okozhatott zsugorodást. A mérést is (hasonló megfontolásból) alacsonyabb hőfokon (0 C° és 30 C°) és valamivel magasabb nyomáson (0,4 Hgmm) végezte. A kismértékű abszorpciót elhanyagolta.

Mindkét eljárás hibája a technikailag nehezen megvalósítható extrém kicsiny nyomás. Ezt küszöbölte ki Benson és Boudart /26/, akik Pt-ra kidolgozott  $O_2/H_2$  titrálási módszert tették alkalmassá a Pd katalizátor felületének mérésére. Statikus rendszerben Pd/ $Al_2O_3$  katalizátort vizsgálva megállapították ( $25\text{ }^\circ C$ , 5Hgmm), hogy a titrálási módszer szokásos körülményeit alkalmazva az abszorpciót nem lehet megfelelően korrekcióba venni, lévén az tekintélyes nagyságú és változó mértékű, a szemcsemérettől függően. Így próbálták az abszorpciót kiküszöbölni. Eljárásuk azon a megfigyelésen alapszik, hogy az a nyomás, amelyen az abszorpció megindul, nagymértékben függ a hőmérséklettől. Így  $100\text{ }^\circ C$ -on nem indul meg az abszorpció, míg a nyomás el nem éri a 350 Hgmm-t. Tehát a titrálási módszer alkalmazható, ha a minta legalább  $100\text{ }^\circ C$ -on van. Ilyen körülmények között mérték a felületet, a kapott eredményeket  $O_2$  és CO kemiszorpcióval, valamint röntgendiffrakcióval hasonlították össze. Az egyezés megfelelő volt. Két másik becslést is tettek, amelyek azon megfigyelésükön alapultak, hogy az abszorbeálódott  $H_2$  rövid idejű szobahőmérsékletű szivatással eltávolítható, míg a felületi  $H_2$  nem. Ily módon lehetséges volt a felületi  $H_2$  becslése, mérve a teljes szorpciót, s a leszivatott  $H_2$  mennyiségét kivonva, ill. a visszamaradt  $H_2$  mennyiséget meghatározva, fordított  $H_2/O_2$  titrálással. A két becslés eredménye jó egyezésben volt. Bensonék adták meg a titrálási

reakció stöchiometriáját is, a következő egyenletek alapján:



A stöchiometria tehát a Pt hasonlóan atomos. Az eredmények megfelelő egyezéséből a szerzők levonták azt a következtetést, hogy az  $\text{O}_2/\text{H}_2$  titrálási reakció alkalmas a Pd katalizátor felületének mérésére is (a fenti változtatással) annak ellenére, hogy a stöchiometriában van némi bizonytalanság.

Pd katalizátor felületének mérésekor a Bensonék által statikus rendszerben kidolgozott  $\text{O}_2/\text{H}_2$  titrálást alkalmaztuk dinamikus körülmények között. A dinamikus  $\text{N}_2$  adszorpció és a titrálási módszer jó egyezése igazolja, hogy dinamikus körülmények között is alkalmazható a titrálási reakció. Alkalmazhatóságát igazolja még az az elméleti megfontolás is, hogy dinamikus körülmények között kisebb a lehetősége az abszorpciónak a  $\text{H}_2$  impulzus viszonylag rövid tartózkodási ideje miatt.

c.) Rh

A Rh katalizátorok felületét - mint arra már utaltunk - mérték  $O_2$ ,  $H_2$ , CO kemiszorpcióval, ill.  $O_2/H_2$  titrálási módszerrel. E módszerek alkalmazhatóságát illetően egymásnak meglehetősen ellentmondó adatok találhatóak az irodalomban.

Yates és Sinfelt /31/ voltak az elsők, akik Rh katalizátorok felületét meghatározták statikus rendszerben,  $H_2$  és CO kemiszorpciót alkalmazva. Meghatározták a CO/H arányt, amit néhány katalizátor esetében közelítőleg 1-nek találtak, de kaptak ennél kisebb, sőt nagyobb értéket is. A kisebb érték a CO két formában ( lineáris és hid ) történő adszorpciójával jól értelmezhető, de a nagyobb értéket nem tudták magyarázni.

Wanke és Dougharty : /32/ részletesen tanulmányozta a fenti módszerek alkalmazhatóságát statikus rendszerben a Rh katalizátorok felületének mérésére. Az  $O_2$  kemiszorpciót vizsgálva megállapították, hogy a hordozós katalizátorok  $O_2$  felvétele  $200\text{ C}^\circ$ -on ér el maximumot, amely  $Rh_2O_3$  felületi vegyületnek felel meg. Ez a megállapítás azonban csak a megfelelően nagy diszperziású, tehát kis szemcsékre igaz. A hordozómentes Rh katalizátor  $O_2$  felvétele viszont folyamatosan nő a hőmérséklet növekedésével, ami meghatározhatatlanná teszi

az  $O_2$  kemiszorpció stöchiometriáját. A hasonlóan nagy szemcséket tartalmazó kis diszperzitású hordozós katalizátor pedig többszörös oxidréteg képzésére hajlamos, ami szintén bizonytalanná teszi a stöchiometriát. Így a szerzők szerint az  $O_2$  kemiszorpció csak a kis szemcséket tartalmazó katalizátorok mérésére alkalmas.

A  $H_2$  felvételtől azt irták, hogy  $100\text{ C}^\circ$ -tól folyamatosan csökken a felvett  $H_2$  mennyisége, ami megfelel az exoterm adszorpciónak. Szerintük  $25\text{ C}^\circ$  alkalmas a kemiszorpciós mérésre, de csak a kis diszperzitású mintáknál. A nagyobb diszperzitásúaknál ugyanis többlet  $H_2$  felvétel lehetséges (spill-over).

Az  $O_2/H_2$  titrálás alkalmazásakor mind az  $O_2$ , mind a  $H_2$  kemiszorpció problémáival számolni kell. Ahhoz, hogy a  $H_2$  kemiszorpció és a  $O_2/H_2$  titrálás adatai megegyezzenek, a titráláskor a mintát előzőleg  $100\text{ C}^\circ$ -ra fel kell fűteni. A titrálást  $25\text{ C}^\circ$ -on végezték, s az előzetes felmelegítéssel megfelelő egyezést kaptak a két módszer eredményei között.

A CO kemiszorpcióról a szerzők megállapították, hogy nem alkalmas a felület meghatározásra. IR vizsgálatokkal ugyanis kimutatták, hogy sokféle felületi speciesz létezik, ami szinte meghatározhatatlanná teszi a stöchiometriát.



Összefoglalásul a szerzők véleménye az, hogy a  $H_2$  kemiszorpció legalkalmazhatóbb, de a gázadszorpciós módszerek bármelyikének használata komoly körülményt igényel.

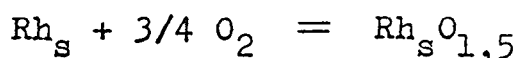
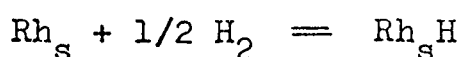
Lengyel szerzők /33, 34/ dinamikus körülmények között vizsgálták a Rh katalizátorok felületmérési lehetőségeit. Az  $O_2$ ,  $H_2$  kemiszorpciót és az  $O_2/H_2$  titrálást vizsgálva megállapították, hogy számos problémájuk ellenére alkalmasak ezen módszerek a Rh felület mérésére.

A  $H_2$  kemiszorpcióról megállapították, hogy a felvett  $H_2$  mennyiségének kb 10%-a reverzibilisen kötődik, ami dinamikus körülmények között okoz főként problémát. A hőmérséklet növekedésével az adszorbeálódott  $H_2$  mennyisége csökken, amiből adódik, hogy a  $H_2$  kemiszorpció stöchiometriája is csökken.

Az  $O_2$  kemiszorpció gyors és irreverzibilis széles hőmérséklet tartományban, de kb  $200C^{\circ}$  felett megnő az alsóbb rétegek oxidációs valószínűsége. Ezért az  $O_2$  kemiszorpció csak alacsony hőfokon alkalmas felület mérésére, habár kellően nagy diszperzitás esetén nincs nagy jelentősége a hőmérsékletnek, mert alacsony hőfokon is teljes az oxidáció.

A titrálási módszer vizsgálatánál a szerzők megállapítják, hogy a képződött víz blokkoló hatást fejt ki. Ezért, ha nem kezeljük elő a katalizátort a két egymást követő titrálási ciklusban, az eredeti érték felére is csökkenhet a fogyás.

Összefoglalásul a szerzők megállapítják, hogy nehéz a megfelelő kemiszorpció hőmérsékletét megadni, lévén, hogy mindkét gáz kemiszorpciójának stöchiometriája erősen függ a hőmérséklettől. Ugy tűnik, hogy  $0\text{ }^{\circ}\text{C} - 100\text{ }^{\circ}\text{C}$  közötti intervallum alkalmas a mérésre. A kemiszorpciós reakciók stöchiometriáját a következő egyenletekkel adják meg:



Ezen irodalmi adatok birtokában értelmezhetjük azokat az anomáliákat, amelyeket az Rh katalizátorok felületének  $\text{O}_2/\text{H}_2$  titrálási módszerrel történő mérésekor tapasztaltunk. A hordozómentes Rh katalizátorok felületének mérésekor tapasztalt anomális viselkedést (mármint, hogy az első néhány impulzus szinte nem reagál) azzal magyarázhatjuk, hogy a viszonylag nagy szemcsék hajlamosak a többszörös oxidréteg képzésére. Ez az oxidréteg pedig kevésbé aktív, mint az egyszeres, így lassabban reagál. Az eredményeket rögzítő 4. táblázatban láthatjuk, hogy a hordozómentes Rh katalizátor felületére  $\text{O}_2/\text{H}_2$  titrálási módszerrel kapott közelitő érték nagyobb, mint a másik két módszerrel kapott, ami jó összhangban van a többszörös oxidréteg kialakulásának feltételezésével. A reprodukálási problémák is valószínűleg az  $\text{O}_2$  kemiszorpció bizonytalan stöchiometriájával függenek össze, azaz, hogy a külön-

böző szemcseméretű részecskék különböző típusú oxid kialakítására képesek. Pl. a 3 % Rh/Cab. katalizátor esetében a titrálási módszerrel kapott felület érték kisebb a másik két módszerrel kapottnál. Ezt a tényt úgy értelmezhetjük, hogy a heterodiszperz Rh/Cab. katalizátor viszonylag nagy mennyiségű kis szemcsét tartalmaz, amelyeken  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  felületi vegyület képződik. Ez a vegyület valószínűleg nem reagál el a  $\text{H}_2$ -vel dinamikus körülmények között.

Itt az elméleti problémák tárgyalásánál térhetünk ki arra, hogy milyen elméleti megfontolások vezettek bennünket arra, hogy a  $\text{H}_2$  deszorpciós módszert próbáljuk alkalmazni. Az irodalmi idézetekből jól látszik, hogy  $\text{H}_2$  kemiszorpciós módszer az, amely a leghasználhatóbb Rh katalizátorok felületének mérésére. Viszonylag széles hőmérséklet- és szemcseméret tartományban /32, 33/. A kemiszorpciós mérések viszont azzal a nagy hátránnyal rendelkeznek, hogy az un. "tisza felület" biztosítását igénylik. Ennek előállítása viszont viszonylag magas hőmérsékletű és hosszú idejű előkezelést igényel. Ez a folyamat a szemcseméret változását is okozhatja, de mindenképpen hosszúvá és körülményessé teszi a kemiszorpciós módszer alkalmazását. Ezért gondoltunk arra, hogy a  $\text{H}_2$  kemiszorpciós módszer előnyeit megtartva, megpróbáljuk annak hátrányait kiküszöbölni. Így megpróbáltuk a  $\text{H}_2$  deszorpciót mérni, azaz a hidrogénezett felület-

ről leszorított  $H_2$  mennyiségét. Az irodalmi adatok alapján a leszorításra legalmasabbnak a CO tűnt. Az irodalomban ugyanis számos Pt fémen, valamint W -on és Ni-en vizsgálták /36,35/ a  $H_2$  és a CO egymás melletti adszorpciót és megállapították, hogy a CO sokkal erősebben kötődik a fémeken, mint a  $H_2$ . Megfelelően változtatva a körülményeket, elérhető, hogy a  $H_2$ , CO gázkeverékből a  $H_2$  egyáltalán ne adszorbeálódjék /36/. Kimutatták azt is, hogy a hidrogénezett felületet CO-l kezelve, a CO csökkenti a  $H_2$  deszorpció energiáját, ill. előidézi annak deszorpcióját /37/.

A  $H_2$  deszorpció módszer alkalmazásakor azonban - a fentiekén kívül - még két fontos kérdés vetődhet fel:

- 1) Leszorítja-e a CO az összes  $H_2$ -t a felületről?
- 2) Nem lép-e kölcsönhatásba a CO a kemiszorbeálódott  $H_2$ -nel.

Az első kérdés megválaszolásakor egyrészt irodalmi adatra hivatkozhatunk, másrészt saját eredményeinkre. Kimutatták /38/ ugyanis, hogy szobahőmérsékleten a CO a  $H_2$  legnagyobb részét leszorítja a felületről. Elvégeztünk - néhány esetben - olyan kísérletet, hogy a mérés után hirtelen  $350\text{ C}^\circ$ -ra fűtöttük a katalizátort, de nem tapasztaltunk  $H_2$  deszorpciót. A különböző módszerekkel kapott eredmények megfelelő egybeesése is azt igazolja, hogy az összes  $H_2$  lejön a felületről.

A második kérdésre válaszolva szintén irodalmi adatokra hivatkozhatunk. Számos Pt fémen, valamint CO-n és Ni-en /37, 38, 39/ vizsgálták a CO és H<sub>2</sub> kölcsönhatását és egybehangzóan megállapították, hogy a CO 300 C° alatt nem disszociatív módon kötődik a felülethez. A molekulárisan adszorbeálódott CO pedig inert a H<sub>2</sub>-l szemben. H<sub>2</sub>-CO rendszerben 300 C° alatt végzett deszorpciós méréseknél az egyedüli deszorbeálódó részecskék a H<sub>2</sub> és a CO voltak /39/. Nagy és kis nyomáson egyaránt 300 C° felett indul meg (azon felületi vegyület) a CO disszociatív kemisorpciója, amely azon felületi vegyületet adja meg, amely a H<sub>2</sub>-nel szénhidrogént képez.

Felületméréseink során megvizsgáltuk a H<sub>2</sub> deszorpciós módszer alkalmazhatóságát Pt, Pd katalizátorok esetében is. A Pt katalizátorok vizsgálatánál azt tapasztaltuk, hogy a korábbi módszerekkel kapott felületértékeknek csak a 2/3-át kaptuk, meglehetősen jó reprodukcióval. Ezt a jelenséget azzal értelmeztük, hogy a Pt-án minden bizonnyal erősebben kötődik a H<sub>2</sub>, mint Rh-on. Ezen kötődés mértéke valószínűleg változhat a szemcseméret függvényében, ezért helyenként kialakulhat olyan erős kötés, amelyet a CO nem képes megbontani, dinamikus körülmények között. Ezt a feltételezésünket, mármint, hogy a jelenség magyarázata a H<sub>2</sub> kötődésének erősségében rejlik, támasztja alá az a tény,

hogy a Pd katalizátor felületét mérve  $H_2$  deszorpciós módszerrel, nem kaptunk kromatográfiás csúcsot, azaz a CO nem szorította le a  $H_2$ -t.

Tekintetbe véve a Rh katalizátorok felületének mérésekor kapott adatokat, valamint a fent leírtakat levonhatjuk az alábbi következtetéseket:

1) A Rh katalizátorok felületének mérésére az  $O_2/H_2$  titrálás nem egyértelmű, mivel alkalmazásakor számos probléma lép fel.

2) A három különböző módszerrel kapott értékek megfelelő egyezése azt mutatja, hogy az általunk kidolgozott  $H_2$  deszorpciós módszer alkalmas a Rh katalizátorok felületének meghatározására. A módszer bizonyos mértékig kiterjeszhető Pt katalizátorra is, de ebben az esetben csak a felület becslésére alkalmas, mert nem ad pontos eredményt.

d.) Ni

A Ni katalizátor felületmérési lehetőségeiről meglehetősen kevés irodalmi adat áll rendelkezésünkre.

Yates és munkatársai /41/ határozták meg először Ni katalizátor felületét, statikus rendszerben  $H_2$  kemiszorpciót alkalmazva. A stöchiometriát 1-nek vették. A későbbiekben az általuk kidolgozott módszert alkalmazták /42/.

Rooks és munkatársai /43/ szintén statikus készülékben tanulmányozták a  $H_2$  és CO kemiszorpció alkalmazhatóságát Ni katalizátorok felületének meghatározására. Vizsgálataik során megállapították, hogy a CO kemiszorpció mérésére a  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , a  $H_2$  kemiszorpció mérésére pedig a  $250\text{ }^\circ\text{C}$  a legalkalmasabb. A CO irreverzibilisen kemiszorbeálódik, mivel nyomásfüggése kicsi, míg a  $H_2$  egy része reverzibilisen kötődik. Ezért kell a  $H_2$  kemiszorpciót  $250\text{ }^\circ\text{C}$ -on mérni, mert a reverzibilisen kötött  $H_2$  eltávozik, csak az irreverzibilis marad a felületen. Különböző nyomáson meghatározták a CO/ $H_2$  arányt, s az 1,6 - 3,6 változott. Ebből arra következtettek, hogy a  $H_2$  atomosan a CO lineárisan kötődik, azonban ez utóbbinak a mennyisége a nyomásnövekedéssel nő. A kemiszorpcióval kapott eredményeiket összehasonlították röntgen-diffrakciós eredményekkel, s habár ők jó egyezést kaptak, mégis az a véleményük, hogy a CO kemiszorpció csak a felület becslésére alkalmas, határozatlan

stöchiometriája miatt.

Dinamikus körülmények között  $O_2$  és CO kemiszorpciót alkalmaztak /44/ Verma és Ruthven /45/ volt az, aki a CO kemiszorpció alkalmazhatóságának problémájával foglalkozott.  $H_2$  és He vivőgázban végeztek kísérleteket, s megállapították, hogy  $H_2$ -ben lassabban telítődik a felület, ami szerintük a CO-nak és a  $H_2$ -nek az adszorpciós helyekért való versengésével magyarázható. Megvizsgálták azt is, hogy a  $H_2$  vivőgáz képes-e a már adszorbeálódott CO-t leszorítani a felületről, s megállapították, hogy nem. Ez a megfigyelés jó összhangban van a ko-adszorpciós vizsgálatokkal /50/. A szerzők a CO kemiszorpcióra a hid formát valószínűsítik.

Felületméréseink során alkalmazott  $H_2$  deszorpciós módszer alkalmazhatóságára egyrészt a koadszorpciós vizsgálatok, másrészt a fenti irodalmi adat alapján gondoltunk. Ezek az adatok ugyanis azt mutatják, hogy a Ni-en erősebben kötődik a CO a  $H_2$ -nél, tehát azt képes a felületről leszorítani. Elgondolásunk helyességét támasztotta alá a 2. módszerrel kapott adat megfelelő egybeesése. Így az irodalmi adatok és a kísérleti eredményeink alapján levonhatjuk azt a következtetést, hogy - úgy tűnik - a  $H_2$  deszorpciós módszer alkalmas a Ni katalizátorok felületének meghatározására is.

Áttekintve a különböző fémkatalizátorok felületének mérésekor a különböző kemiszorpciós módszerekkel ka-



pott eredményeinket, a módszerek használhatóságáról a következőket állapíthatjuk meg.

1) A dinamikus körülmények között végrehajtott  $O_2/H_2$  titrálási módszer alkalmas a Pt és a Pd katalizátorok felületének mérésére. Problémái ellenére megfelelő pontosságú ezen fémkatalizátorok felületeinek meghatározására. Nem egyértelműen alkalmazható a módszer azonban a Rh katalizátorok felületének meghatározására.

2) A Rh és Ni katalizátorok felületének meghatározására alkalmas módszernek tűnik az általunk kidolgozott  $H_2$  deszorpciós eljárás. Ezen katalizátor felületének nagyságára, szemcsemérettel függetlenül, megbízható adatokat ad. A módszer bizonyos mértékig kiterjeszthető Pt katalizátorra is, de ezen katalizátorok esetében csak a felület becslésére alkalmas, mivel nem ad megfelelő pontosságú eredményt.

## VII. Összefoglalás:

Felületméréseink során különböző szemcseméretű Pt, Pd, Rh és Ni katalizátorok felületének meghatározásával foglalkoztunk. Méréseink során az általánosan alkalmazott gázadszorpciós módszereket használtuk dinamikus körülmények között. Ezen módszereket viszonylagos egyszerűségük és gyorsaságuk miatt választottuk, a dinamikus rendszert pedig azért, mert így a katalitikus reakciókat és a felület meghatározást ugyanabban a berendezésben tudtuk megvalósítani.

A Pt és Pd katalizátorok felületét  $O_2/H_2$  titrálási módszerrel határoztuk meg. Az ELMI-s, ill. a dinamikus  $N_2$  adszorpció módszerével történő felület meghatározás eredményeivel való összehasonlítás a titrálási módszer használhatóságát igazolta, ezen fémek esetén.

A Rh és Ni katalizátorok felületének meghatározására egy általunk kidolgozott eljárást, a  $H_2$  deszorpciós módszert alkalmaztuk. A más technikával (H kem. dinamikus  $N_2$  adszorpció) való összehasonlítás - néhány katalizátor esetében - a módszer alkalmasságát támasztotta alá.

Irodalomjegyzék

- /1/ M. Boudart, A. I. Ch. E. J. 18, 465 (1972).
- /2/ J. Freel, J. Cat. 25, 139 (1972).
- /3/ P. C. Flynn, S. E. Wanke, J. Cat. 33, 233 (1974).
- /4/ T. E. Whyte, Jr. Cat. Rev. 8, 117 (1973).
- /5/ A. D. O. Cinneide, J. K. A. Clarke, Cat. Rev. 7, 213 (1972).
- /6/ S. E. Wanke, P. C. Flynn, Cat. Rev. 12, 93 (1975).
- /7/ C. R. Adams, H. A. Benesi, R. M. Curtis és R. G. Meisenheimer, J. Cat. 1, 336 (1962).
- /8/ G. A. Somorjai, in X-ray and Electron Methods of Analysis (H. van Olphen and W. Parrish eds.) Plenum, New York, 1968. Chap 6.
- /9/ A. Renouprez, C. Hoang-Van, és P. A. Compagnon, J. Cat. 34 411 (1974).
- /10/ F. M. Nelsen és F. T. Eggertsen, Anal. Chem. 30, 1387 (1958).
- /11/ G. K. Boreskov és Kornaukhov, Zh. Fiz. Khim. 26, 814 (1952).
- /12/ H. L. Gruber, Anal. Chem. 34, 1828 (1962).
- /13/ J. E. Benson és M. Boudart, J. Cat. 4, 704 (1965).
- /14/ P. Wentreck, K. Kimoto és H. Wise, J. Cat. 33, 279 (1973).
- /15/ G. Weidenbach és H. Fürst, Chem. Techn. 15, 589 (1963).
- /16/ H. A. Benesi, L. T. Atkins és R. S. Mosely, J. Cat. 23, 211 (1971).

- /17/ F. Notheisz, Á. G. Zsigmond és M. Bartók, Kinet. Katal. Lett. 6, 481 (1977).
- /18/ M. Bartók, F. Notheisz és Á.G. Zsigmond, J. Cat. (Megjelenés alatt).
- /19/ P. Tétényi és K. Schächter, Acta. Chim. Hung. 50, 129 (1966).
- /20/ T. A. Dorling, M. J. Eastlake és R. L. Mass, J. Cat. 14, 23 (1969).
- /21/ Z. Paál és S. J. Thomson, J. Cat. 30, 350 (1972).
- /22/ G. R. Wilson és W. K. Hall, J. Cat. 17, 190 (1970).
- /23/ J. M. Basset, A. Thealier, M. Primeet és M. Pettre, in Proceedings, 5th Int. Congr. on Cat. ( J. W. Hightower Ed.) Paper No-63 (American Elsevier New York 1973).
- /24/ K. Barbaux, B. Roger, J. P. Beaufile and J. E. Germain, J. Chim. Phys. 67, 1035 (1970).
- /25/ J. Prashad, K. R. Murthy és P. C. Menon, J. Cat. 52, 515 (1978).
- /26/ J. E. Benson és M. Boudart, J. Cat. 30, 146 (1973).
- /27/ D. E. Mears és R. C. Hansford, J. Cat. 9, 125 (1967).
- /28/ J. P. Netzer és H. L. Gruber, Z. Phys. Chem. 96, 25 (1975).
- /29/ P. C. Aben J. Cat. 10, 224 (1968).
- /30/ P. A. Sermon J. Cat. 24, 460 (1972).

- /31/ D. J. C. Yates és J. H. Sinfelt, J. Cat. 8, 348 (1967).
- /32/ S. E. Wanke és N. A. Dougharty, J. Cat. 24, 367 (1972).
- /33/ T. Paryjczak, W. K. Józwiak és J. Goralski, J. Chrom. 166, 65 (1978).
- /34/ J. Paryjczak, W. K. Józwiak és J. Goralski, J. Chrom. 166, 75 (1977).
- /35/ M. A. Vannice Cat. Rev. 14, 153 (1976).
- /36/ G. M. Bliznakov és M. P. Kiskinova, Proceedings 4th Int. Symp. on Het. Cat. (p. 39).
- /37/ B. A. Sexton és G. A. Somorjai, J. Cat. 46, 167 (1977).
- /38/ T. E. Madey, J. T. Yates Jr. Surf. Sci. 63, 203 (1977)
- /39/ H. Conrad, G. Ertl és E. E. Latta, J. Cat. 35, 363 (1974).
- /40/ J. A. Rabo, A. P. Risch és M. L. Poutsma, J. Cat. 53, 295 (1978).
- /41/ D. J. C. Yates, W. F. Taylor és J. H. Sinfelt, J.A.C.S. 86, 2996 (1964).
- /42/ T. J. Sridhor és D. M. Ruthven, J. Cat. 16, 363 (1970)
- /43/ C. S. Brooks és G. L. M. Cristopher, J. Cat. 10, 211 (1968).
- /44/ Yu. A. Ryndin, B. N. Kuznetsov, Yu. I. Yermokov, Kinet. Kat. Letters 7, 105
- /45/ A. Verma és D. M. Ruthven, J. Cat. 19, 401 (1970).

Köszönetemet fejezem ki Dr. Bartók Mihály tanszékvezető egyetemi tanárnak, a disszertáció elkészítéséhez szükséges feltételek biztosításaért, a téma adásaért és munkám irányításaért.

Nagyon köszönöm dr. Notheisz Ferenc egyetemi adjunktusnak a kísérleti munkám során nyújtott segítségét, hasznos tanácsait.