

Nośnikowe katalizatory złotowe i rutenowe w reakcji utleniania tlenku węgla tlenem i parą wodną

Supported gold and ruthenium catalysts for the oxidation of CO with oxygen and water vapor

Przedmiotem pracy było porównanie katalizatorów złotych i rutenowych w reakcjach utleniania tlenku węgla tlenem i parą wodną. Określono wpływ rodzaju metalu szlachetnego (Ru, Rh, Pd, Ir, Pt i Au) oraz nośnika (SiO₂, Al₂O₃, Cr₂O₃ i Fe₂O₃), metody i warunków preparatyki nośnikowych katalizatorów oraz dodatku alkaliów na ich właściwości fizykochemiczne i katalityczne w reakcjach utleniania tlenku węgla tlenem lub parą wodną. Do badań zastosowano następujące techniki eksperymentalne: XRD, TG-DTA-MS, TPR i TOF-SIMS oraz testy katalityczne. Wpływ rodzaju metalu naniesionego na powierzchnię Fe₂O₃ na aktywność w reakcji CO + H₂O → CO₂ + H₂ obrazuje szereg malejący: Ru ≅ Rh > Pt > Ir > Pd > Au. Wpływ rodzaju nośnika na aktywność katalizatorów Ru/nośnik przejawiał się następująco: (Na,K)Fe₂O₃ > Fe₂O₃ > Cr₂O₃ > Al₂O₃ ≅ SiO₂ ≅ 0, natomiast dla katalizatorów Au/nośnik w reakcji CO + 1/2O₂ → CO₂ zmieniał się w szeregu: (Na, K) Fe₂O₃ > Fe₂O₃ > TiO₂ > Al₂O₃. Znaczące efekty promujące aktywność katalizatorów wynikają z obecności alkaliów – jonów sodowych i potasowych.

The activity of the Fe₂O₃-supported 0.5–5.0% transition group metal catalysts in the water gas shift reaction ((3:6:91 v/

v) CO–O₂–He, H₂O/CO = 1.7 by moles, -80–500°C) fell in the descending order: Ru ~ Rh > Pt > Ir > Pd > Au. In the Ru and the Au catalysts, supports suppressed the activity in the following orders: (Na, K)/Fe₂O₃ > Fe₂O₃ > Cr₂O₃ > Al₂O₃ ≅ SiO₂ ≅ 0 (inactive catalysts) and (Na, K)/Fe₂O₃ > Fe₂O₃ > TiO₂ > Al₂O₃, resp. Na and K (3.6% K) enhanced the activity to yield 50–80% CO conversions. Active centers included Ru⁰ and redox Fe²⁺-Fe³⁺ of magnetite Fe₃O₄. Support's redn., 3Fe₂O₃ + CO = 2 Fe₃O₄ + CO₂, is prerequisite for Ru/K/Fe₂O₃ to be active. Similarly, dehydroxylation of the K-coated Fe₂O₃ surface, 2Fe-OH → Fe³⁺-O + Fe²⁺ + V_o + H₂O, is essential for Au/K/Fe₂O₃ to be active.

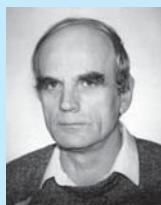
Reakcje utleniania tlenku węgla zarówno tlenem jak i parą wodną mają duże znaczenie praktyczne, np. otrzymywanie gazu syntezowego o pożądanym stosunku molowym CO do H₂, produkcja wodoru – usuwanie zanieczyszczeń tlenkiem węgla lub dopalanie spalin, jak i poznawcze jako relatywnie proste reakcje modelowe lub testowe. Obie reakcje są analogiczne nie tylko ze względu na sam proces utleniania CO do CO₂, ale również dlatego, że powiązane są wzajemnie reakcją tworzenia wody z pierwiastków: tlenu i wodoru. Reakcja utleniania tlenku węgla tlenem przebiega wg równania:



Natomiast reakcja utlenienia tlenku węgla parą wodną WGS (*water gas shift*) zachodzi zgodnie z równaniem:



Odejmując 2) od 1) otrzymuje się reakcję tworzenia wody z pierwiastków:



Dr hab. inż. Wojciech Kazimierz JÓŹWIAK, prof. PŁ w roku 1969 ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Łódzkiej. Jest zastępcą dyrektora ds. naukowych Instytutu Chemii Ogólnej i Ekologicznej tej uczelni. Specjalność – fizykochemia powierzchni, adsorpcja i kataliza.

* Autor do korespondencji:

Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Politechnika Łódzka, ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź, tel.: (042) 631-31-06, fax: (042) 631-31-28, e-mail: wjozwiak@p.lodz.pl



Mgr inż. Elżbieta KACZMAREK w roku 2002 ukończyła studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Łódzkiej. Jest doktorantką w Instytucie Chemii Ogólnej i Ekologicznej tej uczelni. Specjalność – adsorpcja i kataliza.

Porównanie efektów cieplnych powyższych reakcji w fazie gazowej świadczy o egzotermicznym charakterze, $\Delta H^0_3 = \Delta H^0_1 - \Delta H^0_2 = -283,96 - (-41,10) = -242,86$ kJ/mol. Zgodnie z regułą *LeChateliera* mała temperatura procesu sprzyja w większym stopniu silnie egzotermicznej reakcji 1 – utleniania tlenku węgla tlenem niż umiarkowanie egzotermicznej reakcji 2 – utleniania tlenku węgla parą wodną.

Część doświadczalna

Preparatyka nośników i katalizatorów

Stosowano dostępne w handlu nośniki: SiO₂ (POCH, Gliwice), Al₂O₃ (Fluka), Cr₂O₃ (Reachim, Rosja) oraz TiO₂ (P25 Degussa). Powierzchnię właściwą nośników podano w tabeli 1. Tlenki żelaza (III) przygotowywano trzema sposobami:

B(Fe₂O₃): Roztwór zawierający FeSO₄·7H₂O i NH₄F utleniano w powietrzu 24 h i wytrącano jako β-FeOOH. Odmywano jony SO₄²⁻ z osadu, który następnie suszono i kalcynowano w 600°C przez 3 h. Szczegóły preparatyki podano w pracy¹⁾.

D(Fe₂O₃): Wytrącono Fe(OH)₂ z roztworu FeSO₄·7H₂O za pomocą roztworu NaOH. Osad utleniano 15% roztworem H₂O₂ do δ-FeOOH²⁾. Jony OH⁻ and SO₄²⁻ odmywano, a osad suszono w 105°C i kalcynowano w 600°C przez 3 h.

K(Fe₂O₃): Osad Fe(OH)₃ wytrącono z roztworu Fe(NO₃)₃·9H₂O poprzez dozowanie roztworu KOH do pH=12³⁾. Osadu nie odmywano i po wysuszeniu kalcynowano w 600°C przez 3 h w powietrzu. Zawartość potasu wynosiła ok. 3,6%.

Preparatykę katalizatorów Me/Fe₂O₃ o zawartości metalu 5% przeprowadzono metodą suchej impregnacji nośników B, D lub K wodnymi roztworami RuCl₃, RhCl₃, PdCl₂, IrCl₃ i H₂PtCl₆. Po wysuszeniu katalizatory utleniano w powietrzu w 400°C przez 3 h.

Katalizatory 5% Au/nośnik (Fe₂O₃, TiO₂, Al₂O₃) przygotowano metodami klasycznej impregnacji, strącania poprzez osadzanie oraz współstrącania. W metodzie impregnacyjnej użyto nośniki komercyjne TiO₂ oraz Al₂O₃, a Fe₂O₃ otrzymywano poprzez alkalizowanie wodnego roztworu Fe(NO₃)₃ amoniakiem do pH = 7–8, suszono w 120°C, a następnie kalcynowano w 600°C 4h, impregnowano wodnym roztworem HAuCl₄. Próbki suszono w 60°C. Część katalizatorów poddawano działaniu wodnego roztworu KOH i ponownie suszono w temp. 60°C⁴⁾.

Metodyka badań

Charakteryzacja katalizatorów

Skład elementarny wybranych katalizatorów oraz zawartość alkaliów weryfikowano metodą ICP. Powierzchnię właściwą nośników i katalizatorów określano metodą niskotemperaturowej adsorpcji azotu BET stosując sorptometyr Carlo–Erba 1900 lub ASAP 2010.

Do badania redukowalności katalizatorów w wodorze stosowano temperaturowo programowaną redukcję (TPR_{H₂}) w aparacie AMI – 1 (Altamira Instruments USA)⁵⁾. Badania TPR przeprowadzono stosując szybkość przepływu gazu redukującego (5% H₂ – 95% Ar) wynoszącą 40 cm³/min i liniowy narost temperatury 1,07°C/min. Podczas pomiarów stosowano naważki katalizatora o masie ok. 50–200 mg.

Testy katalityczne

Aktywność katalizatorów w reakcji utleniania CO parą wodną WGS mierzono w reaktorze przepływowym pod ciśnieniem atmosferycznym, po ich 3 h aktywacji w strumieniu reakcyjnym tlenku węgla i pary wodnej o stosunku molowym substratów H₂O/CO = 2,5 w następujących warunkach: masa katalizatora ok. 250 mg, temp. 300 lub 350°C, szybkość przepływu gazu ok. 60 cm³/min. Warunki i metodę analizy GC produktów reakcji podano w pracy⁶⁾.

Tabela 1. Charakterystyka nośników i wybranych katalizatorów 5% Me/nośnik

Table 1. Profile of the supports and catalysts 5% Me/support

Nośnik	Zawartość potasu, %	Powierzchnia, m ² /g	Katalizator	Powierzchnia, m ² /g
Fe ₂ O ₃ – B	0,00	30	Ru/Fe ₂ O ₃ – B	32
Fe ₂ O ₃ – D	0,03	19	Ru/Fe ₂ O ₃ – D	20
K/Fe ₂ O ₃	3,60	21	Ru/K/Fe ₂ O ₃	13
SiO ₂	–	629	Ru/SiO ₂	450
–	–	–	Rh/SiO ₂	440
–	–	–	Pd/SiO ₂	470
Al ₂ O ₃	–	130	Au/Al ₂ O ₃	63 (prec-dep)
–	–	–	Ru/Al ₂ O ₃	120
TiO ₂	–	50	Au/TiO ₂	47
Fe ₂ O ₃	–	44	Au/Fe ₂ O ₃	5
Cr ₂ O ₃	–	2	Ru/Cr ₂ O ₃	1

Reaktywność katalizatorów porównywano także w warunkach temperaturowo programowanej reakcji WGS rejestrując zmiany stężeń substratów i produktów reakcji kwadrupolowym spektrometrem masowym MS Dycor (Ametek). Badania prowadzono w następujących warunkach: masa katalizatora ok. 200 mg, zakres temp. 25–800°C, narost temp. 6°C/min, szybkość przepływu gazu, zawierającego 5% CO w argonie wynosiła 40 cm³/min, stosunek molowy H₂O/CO = 1,7.

Katalizatory testowano w reakcji utleniania tlenku węgla tlenem prowadzoną w przepływowym reaktorze kwarcowym pod ciśnieniem atmosferycznym. Szybkość przepływu mieszaniny reakcyjnej zawierającej 3% CO, 6% O₂ i 91% He wynosiła 60 cm³/min. Pomiar prowadzono skokowo, stosując interwały temperaturowe ok. 25°C w zakresie temp. -80–500°C. Naważka katalizatora użytego w reakcji wynosiła ok. 200 g. Skład gazu poreakcyjnego oznaczano metodą chromatografii gazowej GC z kolumną Carbosphere 16.

Omówienie wyników

Charakterystykę stosowanych katalizatorów 5% Me/nośnik obejmującą powierzchnię właściwą i zawartość potasu dla wybranych nośników Fe₂O₃ oraz katalizatorów Ru/Fe₂O₃ przedstawiono w tabeli 1. Powierzchnia właściwa nośników zmieniała się w szerokich granicach (2–690 m²/g) wg rosnącego szeregu Cr₂O₃ < Fe₂O₃ < TiO₂ < SiO₂ < Al₂O₃. W analogiczny sposób, od drobnokrystalicznego do amorficznego zmieniał się charakter poszczególnych faz tlenkowych. Powierzchnia właściwa katalizatorów Me/nośnik zwykle ulegała zmniejszeniu w wyniku ich preparatyki, od kilku do kilkudziesięciu procent zachowując jednakże analogiczny charakter zmian jak same nośniki.

Podatność na redukcję w wodorze katalizatorów 5% Au/Fe₂O₃ i 5% Ru/Fe₂O₃ reprezentują profile TPR_{H₂} przedstawione na rys. 1. Profil reprezentujący nośnik Fe₂O₃, składający się z dwóch pików (t_{max} ok. 320 i 510°C) potwierdzał dwustopniową redukcję tlenku żelaza (III) wg schematu: Fe₂O₃ → Fe₃O₄ → Fe⁰. Wprowadzenie na powierzchnię nośnika zdyspergowanej fazy tlenkowej złota zmieniło profil redukcyjny jedynie w niewielkim stopniu. Linia wznoszenia obserwowana poniżej 250°C reprezentowała redukcję rozproszoną na nośniku nie zdefiniowanej fazy tlenkowej złota typu AuO_x(OH)_{6-x}. Dodatek alkaliów w postaci KOH (3,6% K) wyraźnie promował pierwszy etap redukcji nośnika Fe₂O₃ → Fe₃O₄. Profil TPR katalizatora rutenowego 5% Ru/3,6% K/Fe₂O₃ uwidaczniał dodatkowe niskotemperaturowe efekty redukcyjne charakterystyczne dla rozproszony fazy tlenkowej rutenu RuO₂.

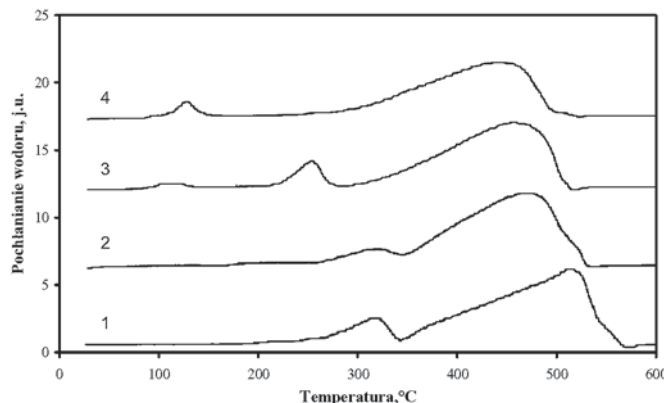
Profile stężeń wszystkich reagentów podczas temperaturowo programowanej reakcji utleniania CO do CO₂ parą wodną na katalizatorze 5% Ru/Fe₂O₃ przedstawiono na rys. 2. Analiza krzywych CO



Dr inż. Tomasz Przemysław MANIECKI w roku 1999 ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Łódzkiej i w tym samym roku rozpoczął studia doktoranckie, które zakończył w roku 2002. Jest adiunktem na tej uczelni. Specjalność – adsorpcja i kataliza.

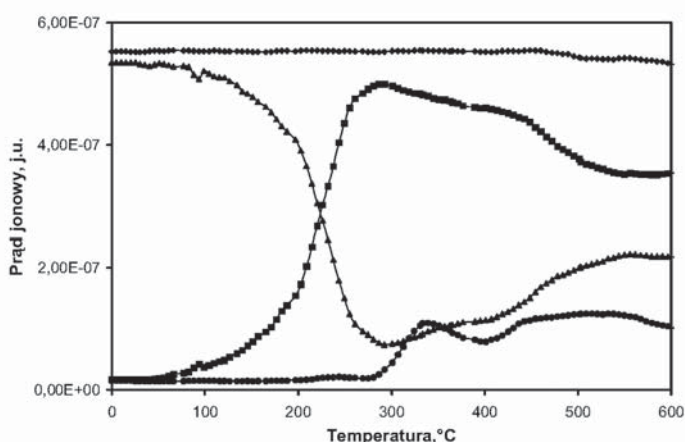


Dr Anna BASIŃSKA w roku 1971 ukończyła studia chemiczne na Wydziale Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu im. A. Mickiewicza w Poznaniu. Jest starszym wykładowcą w Zakładzie Kinetyki i Katalizy Wydziału Chemii UAM w Poznaniu. Specjalność – kataliza heterogeniczna.



Rys. 1. Profile TPR_{H₂} w strumieniu 5% H₂ – 95% Ar: 1 – Fe₂O₃, 2 – 5% Au/Fe₂O₃, 3 – 5% Au/Fe₂O₃ + KOH, 4 – 5% Ru/Fe₂O₃ + KOH.

Fig. 1. The TPR_{H₂} profiles recorded in a (5:95% v/v) H₂-Ar: 1 – Fe₂O₃, 2 – 5% Au/Fe₂O₃, 3 – 5% Au/Fe₂O₃ + KOH, 4 – 5% Ru/Fe₂O₃ + KOH

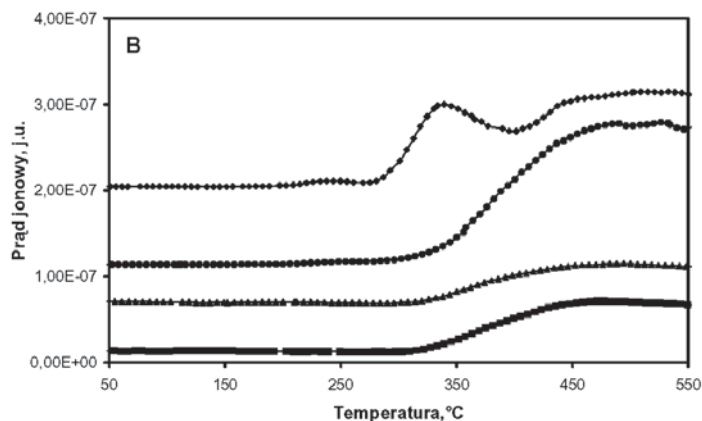
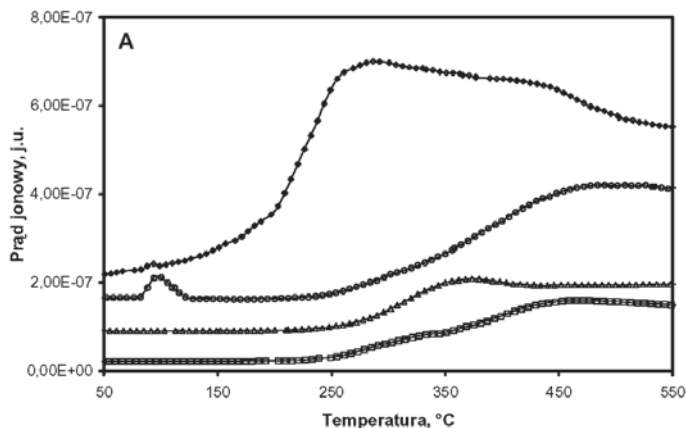


Rys. 2. Profile stężeń reagentów podczas temperaturowo programowanej reakcji utleniania CO do CO₂ parą wodną na katalizatorze 5% Au/Fe₂O₃: ♦ – H₂O, ▲ – CO, ■ – CO₂, ● – H₂

Fig. 2. The MS ion concentrations recorded for the reactants in temperature-programmed water gas shift reaction over 5% Au/Fe₂O₃: ♦ – H₂O, ▲ – CO, ■ – CO₂, ● – H₂

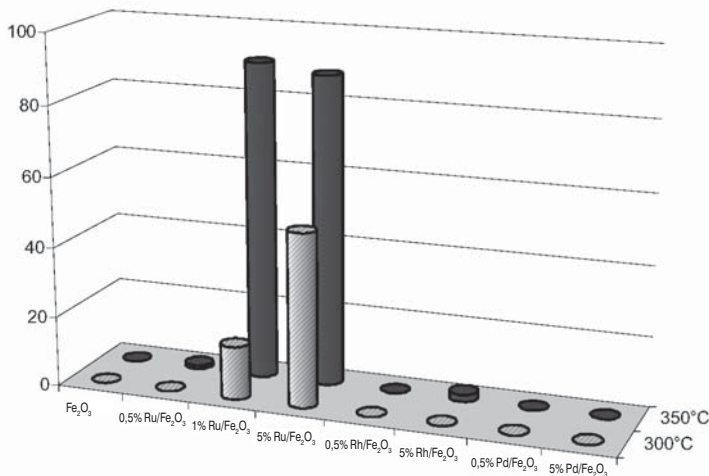
($m/z = 28$) i CO₂ ($m/z = 44$) wskazywała, że poniżej 200°C obserwowane efekty reprezentują redukcję fazy tlenkowej RuO₂. Począwszy od temp. 200°C obserwowano niewielkie efekty wydzielania wodoru ($m/z = 2$) natomiast od temp. ok. 280°C były one duże i utrzymywały się na relatywnie wysokim poziomie. Pojawienie się wodoru świadczyło o przebiegu reakcji WGS wg równania $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ i potwierdzone zostało zarówno pochłanianiem tlenku węgla jak i wydzielaniem ditlenku węgla. W zakresie temp. 200–300°C obserwowano efekty pochłaniania CO i wydzielania CO₂ reprezentujące redukcję samego nośnika wg równania: $3Fe_2O_3 + CO \rightarrow 2Fe_3O_4 + CO_2$. Potwierdzało to wcześniej sformułowaną tezę o obecności dwóch rodzajów centrów katalitycznych na powierzchni katalizatora Ru/Fe₂O₃ w reakcji WGS, tj. centrów aktywnych metalu Ru⁰ oraz centrów redox Fe²⁺–Fe³⁺ magnezytu Fe₃O₄⁸.

W celu zobrazowania różnic w reaktywności pomiędzy katalizatorami rutenowymi i złotowymi oraz oceny wpływu dodatku KOH na powierzchnię nośnika Fe₂O₃ na rys. 3 przedstawiono profile stężeń reagentów CO₂ i H₂ podczas temperaturowo programowanej reakcji WGS. Krzywa H₂ reprezentowała jedynie aktywność katalizatora, natomiast krzywa CO₂ przedstawiała sumaryczne efekty redukcyjne oraz katalityczne. Podobnie jak na rys. 2 zauważono, że reaktywność katalizatora w reakcji WGS była poprzedzona efektami redukcji zarówno fazy tlenkowej metalu jak i nośnika. Zakres temperaturowy oraz wielkość efektów katalitycznych dla samego nośnika Fe₂O₃, nośnika dotowanego potasem K/Fe₂O₃ oraz katalizatorów Au/K/Fe₂O₃ i Au/K/Fe₂O₃ pozwalała na następujące ich uszeregowanie: Fe₂O₃ < K/Fe₂O₃ <



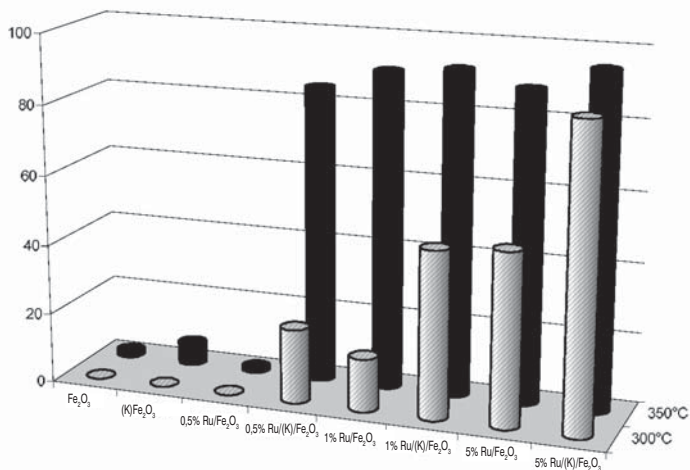
Rys. 3. Profile stężeń reagentów (CO₂ i H₂) podczas temperaturowo programowanej reakcji utleniania CO do CO₂ parą wodną: A – krzywe CO₂: ♦ – 5% Ru/Fe₂O₃, △ – 5% Au/Fe₂O₃, ○ – Fe₂O₃ + KOH, □ – Fe₂O₃, B – krzywe H₂: ♦ – 5% Ru/Fe₂O₃, ▲ – 5% Au/Fe₂O₃, ● – Fe₂O₃ + KOH, ■ – Fe₂O₃

Fig. 3. The MS ion concentrations (CO₂ and H₂) in the temperature-programmed water gas shift reaction over various catalysts: A – curves for CO₂: ♦ – 5% Ru/Fe₂O₃, △ – 5% Au/Fe₂O₃, ○ – Fe₂O₃ + KOH, □ – Fe₂O₃; B – curves for H₂: ♦ – 5% Ru/Fe₂O₃, ▲ – 5% Au/Fe₂O₃, ● – Fe₂O₃ + KOH, ■ – Fe₂O₃



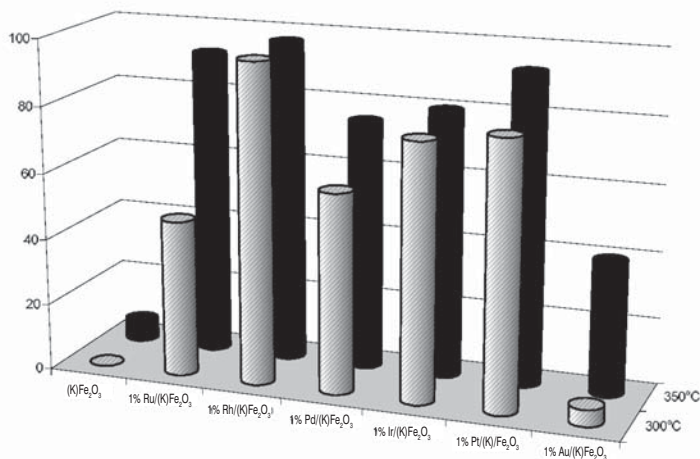
Rys. 4. Stopień konwersji CO w reakcji WGS dla: nośnika Fe₂O₃, nośnika dotowanego potasem K/Fe₂O₃ oraz katalizatorów rutenowych Ru/Fe₂O₃, rodowych Rh/Fe₂O₃ oraz palladowych Pd/Fe₂O₃

Fig. 4. The degree of CO conversion in the water gas shift reaction run over the Fe₂O₃ support, over the potassium-doped K/Fe₂O₃ support, and over Ru/Fe₂O₃, Rh/Fe₂O₃ and Pd/Fe₂O₃ catalysts



Rys. 5. Wpływ dodanego potasu (3,6%) na aktywność katalizatorów rutenowych Ru/Fe₂O₃ o zawartości metalu 0,5, 1,0 i 5%

Fig. 5. The effect of potassium (3.6% K) on the activity of 0.5%, 1.0% and 5% Ru/Fe₂O₃ catalysts

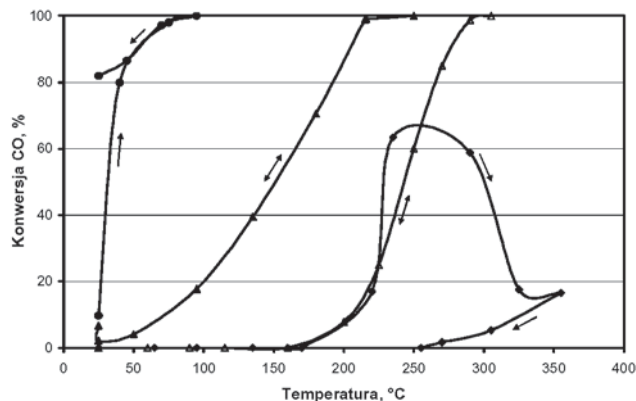


Rys. 6. Wpływ dodanego potasu (3,6%) na stopień konwersji CO dla katalizatorów 1% Me/Fe₂O₃ (Me = Ru, Rh, Pd, Ir, Pt oraz Au) w reakcji WGS

Fig. 6. The effect of potassium added (3.6% K) on the degree of conversion of CO over 1% Me/Fe₂O₃ catalysts (Me = Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, and Au) in the water gas shift reaction

Au/K/Fe₂O₃ < Ru/K/Fe₂O₃. Potwierdzało to celowość alkalizacji powierzchni nośnika oraz wskazywało na większą efektywność katalityczną rutenu w porównaniu ze złotem. Potwierdzeniem powyższej tezy były testy katalizatorów przeprowadzone w reakcji WGS w warunkach izotermicznych w temp. 300 i 350°C po 3 h przebiegu reakcji. Rezultaty stopnia konwersji CO dla: nośnika Fe₂O₃, nośnika dotowanego potasem oraz katalizatorów Me/Fe₂O₃, rutenowych, rodowych oraz palladowych przedstawiono na rys. 4. Znaczące efekty katalityczne, ok. 90% stopień konwersji CO stwierdzono jedynie dla katalizatorów rutenowych 1% Ru/Fe₂O₃ oraz 5% Ru/Fe₂O₃ w temp. 350°C. Wpływ dodanego potasu (3,6% K) na aktywność katalizatorów rutenowych Ru/Fe₂O₃ o zawartości metalu 0,5, 1,0 i 5% przedstawiono na rys. 5. W temp. 300°C stwierdzono istotne efekty promujące wraz ze wzrostem zawartości rutenu w katalizatorze, od kilku procent dla 0,5% Ru aż do 86% dla 5% Ru. W temp. 350°C efekty promujące wyrażały się stopniami konwersji przekraczającymi zwykle 90–95% i niezależnie od zawartości rutenu w katalizatorze w zakresie 0,5–5% Ru.

Wpływ dodanego potasu (3,6%) na aktywność katalizatorów zawierających różne metale szlachetne 1% Me/Fe₂O₃ (Me = Ru, Rh, Pd, Ir, Pt oraz Au) w reakcji WGS reprezentuje rys. 6. W temp. 300°C efekty promujące potasu dotyczyły wszystkich platynowców i wyrażały się stopniami konwersji CO od 50 do 80%. Jedynie katalizator złotowy 1% Au/Fe₂O₃ ze stopniem konwersji ok. 5% wyraźnie odbiegał od platynowców. Korzystniejsze efekty katalityczne obserwowano się w temp. 350°C, w której wszystkie platynowce wykazywały stopnie



Rys. 7. Stopień konwersji CO w reakcji utleniania tlenem dla: Δ – Fe₂O₃, \blacktriangle – K/Fe₂O₃, \blacklozenge – 5% Ru/K/Fe₂O₃, \bullet – 5% Au/K/Fe₂O₃

Fig. 7. The degree of CO conversion in the CO oxidation reaction run over: Δ – Fe₂O₃, \blacktriangle – K/Fe₂O₃, \blacklozenge – 5% Ru/K/Fe₂O₃, \bullet – 5% Au/K/Fe₂O₃

Tabela 2. Wpływ katalizatorów na stopień konwersji CO w reakcji WGS

Table 2. Influence of catalysts on CO conversion in WGS reaction

Rodzaj nośnika	Rodzaj platynowca w katalizatorze 2% Me/nośnik	Stopień konwersji CO, % mol.	
		300°C	350°C
Fe ₂ O ₃ – B	Ru	0	0
	Rh	0	9
	Pd	0	0
	Ir	0	3
	Pt	0	7
Fe ₂ O ₃ – D	Ru	0	13
	Rh	92	92
	Pd	0	4
	Ir	0	8
	Pt	13	72
K/Fe ₂ O ₃ – D	Pt	56	80
	Ru	1	0
	Rh	94	95
	Pd	96	96
	Ir	31	72
	Pt	21	81
	Pt	59	89

Tabela 3. Stopień konwersji CO w reakcji WGS dla katalizatorów Me/nośnik

Table 3. CO conversion in WGS reaction for catalysts Me/support

Katalizator	Stopień konwersji CO, % mol.		
	300°C	350°C	500°C
Ru/SiO ₂	4	81	–
Ru/Al ₂ O ₃	20	10	–
Ru/Cr ₂ O ₃	1	76	–
Ru/Fe ₂ O ₃	49	88	–
Rh/SiO ₂	0	0	0
Rh/Al ₂ O ₃	0	0	75
Rh/Cr ₂ O ₃	0	0	0
Rh/Fe ₂ O ₃	0	2	33
Pd/SiO ₂	0	0	17
Pd/Al ₂ O ₃	0	13	75
Pd/Cr ₂ O ₃	0	1	32
Pd/Fe ₂ O ₃	0	0	0

konwersji powyżej 80%. W przypadku katalizatora złotowego stopień konwersji CO wynosił jedynie 40%.

Wpływ stosowanego nośnika Fe₂O₃ – A i Fe₂O₃ – B oraz zawartości potasu 3,6% K/Fe₂O₃ – A dla katalizatorów zawierających platynowce 2% Me/nośnik zaprezentowano w tabeli 2 w postaci stopnia konwersji CO w reakcji WGS w 300 i 350°C. Nie potwierdzono wcześniej wyciągniętych wniosków odnośnie decydującej roli alkaliów ale

wykazano, że rodzaj użytego platynowca odgrywał istotną rolę tylko wtedy gdy użyto odpowiedniego nośnika Fe_2O_3 ⁹⁻¹¹).

Role jaką odgrywał rodzaj użytego nośnika (SiO_2 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3) określono na podstawie danych zawartych w tabeli 3 dotyczących katalizatorów nośnikowych zawierających 5% fazy aktywnej platynowca: rutenu, rodu i palladu. Niemal wszystkie katalizatory poza rutenowymi okazały się praktycznie nieaktywne w reakcji WGS w temp. 300 i 350°C. Zwrócono uwagę na wysoką konwersję CO katalizatorów Ru/nośnik w temp. 350°C niezależnie od zastosowanego nośnika. W temp. 500 °C stopień konwersji wynosił ok. 30% dla katalizatora palladowego 5% Pd/ Cr_2O_3 i 80% dla katalizatora rutenowego 5% Ru/nośnik, niezależnie od rodzaju nośnika. W temp. 350 i 500°C, reakcji WGS towarzyszyła następcza reakcja metanizacji – uwodornienia, powstałym w reakcji WGS wodorem, substratu CO lub produktu CO_2 tej reakcji. Zawartość metanu w gazie poreakcyjnym mieściła się zwykle w granicach od kilku do ok. 20%.

Aktywność katalityczna w reakcji utleniania tlenku węgla

Zakres temperaturowy reakcji utleniania CO tlenem oraz wielkość efektów katalitycznych dla: samego nośnika Fe_2O_3 , nośnika dotowanego potasem K/ Fe_2O_3 (3,6% K) oraz katalizatora złotowego 5% Au/K/ Fe_2O_3 i rutenowego 5% Ru/K/ Fe_2O_3 przedstawiono na rys. 7. Utlenianie CO do CO_2 na Fe_2O_3 zaczynało się powyżej 150°C osiągając 100% konwersji tlenku węgla powyżej 280°C. Dla nośnika dotowanego potasem K/ Fe_2O_3 obserwowano znaczące zmniejszenie temperatury procesu o ponad 100°C. Katalizator złotowy 5% Au/K/ Fe_2O_3 był wysoce aktywny w temperaturze otoczenia, a także poniżej zera. Natomiast katalizator rutenowy nie osiągał aktywności porównywalnej do samego nośnika Fe_2O_3 . Obserwowana pętla powodowała zmianę powierzchni katalizatora na skutek ogrzewania, spowodowaną jedynie suszeniem katalizatora w 60°C. Wpływ warunków preparatyki katalizatorów złotowych Au/nośnik (Fe_2O_3 , TiO_2 , Al_2O_3) na ich aktywność w reakcji utleniania CO tlenem przedstawiono w pracach^{4, 12, 13}.

Podsumowanie

W przypadku utleniania tlenku węgla tlenem efektywnymi katalizatorami okazały się katalizatory złotowe, natomiast w przypadku utleniania parą wodną istotnie większą aktywnością charakteryzowały się katalizatory rutenowe. Katalizatory rutenowe naniesione na nieredukowalne tlenki (SiO_2 , Al_2O_3) praktycznie nie wykazywały aktywności w reakcji WGS. Modyfikacja tlenku żelaza rutenem lub litowcami (Na, K) umożliwia obniżenie efektywnej temperatury pracy katalizatora rutenowego o 100–200°C względem nośnika. Zastosowanie innych metali z grupy platynowców Rh, Pd, Ir i Pt umożliwia uzyskanie podobnej aktywności tylko w przypadku jednoczesnego dotowania tlen-

ku żelaza alkaliami. Podobne efekty dotowania potasem obserwuje się dla katalizatorów złotych w reakcji utleniania CO tlenem. Postuluje się występowanie dwóch rodzajów centrów katalitycznych na powierzchni katalizatora w reakcji WGS: centrów aktywnych metalu Ru⁰ oraz centrów redox $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$ magnetytu Fe_3O_4 . Analogiczną rolę przypisuje się centrom redox $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$ oraz małym krystalitom Au⁰ w reakcji utleniania CO do CO_2 tlenem. Istotną rolę alkaliów wskazuje na bezpośrednie zaangażowanie powierzchniowych grup hydroksylowych w obu reakcjach. Istotną cechą różniącą jest ułatwiona redukcja nośnika $3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2$, będąca warunkiem wstępnym aktywności katalizatora Ru/K/ Fe_2O_3 w reakcji WGS. Podobną rolę może spełniać łatwa dehydroksylacja silnie zdefektowanej powierzchni tlenku żelaza pokrytej potasem, $2\text{Fe}-\text{OH} \rightarrow \text{Fe}^{3+}-\text{O} + \text{Fe}^{2+} + \text{V}_\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ w katalizatorze Au/K/ Fe_2O_3 w reakcji utleniania CO tlenem.

Wpływ rodzaju metalu naniesionego na powierzchni Fe_2O_3 na aktywność w reakcji $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ obrazuje szereg malejący: $\text{Ru} \cong \text{Rh} > \text{Pt} > \text{Ir} > \text{Pd} > \text{Au}$. Wpływ rodzaju nośnika na aktywność katalizatorów Ru/nośnik przejawiał się następująco: $(\text{Na}, \text{K}) \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{Al}_2\text{O}_3 \cong \text{SiO}_2 \cong 0$, natomiast dla katalizatorów Au/nośnik w reakcji $\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ w szeregu: $(\text{Na}, \text{K}) \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{TiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3$. Znaczące efekty promujące aktywność nośnikowych katalizatorów metalicznych wynikają z obecności alkaliów – jonów sodowych i potasowych.

Otrzymano: 26-05-2006

Praca została wykonana w ramach projektu badawczego KBN nr 4T09 146 25

LITERATURA

1. A. Basińska, J. Stoch, F. Domka, *J. Environ. Stud.* 2003, **12** (4), 395.
2. A. Basińska, L. Kępiński, F. Domka, *Appl. Catal., A: General* 1999, **183**, 143.
3. A. Basińska, W.K. Józwiak, J. Góralski, F. Domka, *Appl. Catal. A: General* 2000, **190**, 107.
4. E. Kaczmarek, W. Ignaczak, W.K. Józwiak, *Przem. Chem.* wysłano do druku.
5. W.K. Józwiak, T.P. Maniecki, A. Basińska, J. Góralski, R. Fiedorow, *Kinet. Katal.* 2004, **45**, 879.
6. W.W. Peczkowski, N.I. Worobew, *Žurnal Nieorganicznej Chimii* 1964, **9**, 12.
7. H.Y. Lin, Y.W. Chen, Ch. Li, *Thermochim. Acta* 2003, **400**, 61.
8. A. Venugopal, J. Aluha, D. Mogano, M.S. Scurrell, *Appl. Catal. A: General* 2003, **245**, 149.
9. J.B. Peri, A.L. Hensley, *J. Phys. Chem.* 1996, **70**, 3168.
10. Ch. Pei, Ch. Yeh, *J. Catal.* 1999, **182**, 48.
11. A. Basińska, A. Nowacki, F. Domka, *React. Kinet. Catal. Lett.* 1999, **66**, 3.
12. W.K. Józwiak, E. Kaczmarek, W. Ignaczak, *J. Environ. Stud.* 2005, **14**, 127.
13. G.C. Bond, D.T. Thompson, *Cat. Rev.-Sci. Eng.* 1999, **41**, 319.