

UTLENIANIE TLENKU WĘGLA NA MONOLITYCZNYCH KATALIZATORACH PLATYNOWYCH Z DODATKIEM TLENKÓW METALI

Barbara KUCHARCZYK

Instytut Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych, Politechnika Wrocławska,
ul. Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, barbara.kucharczyk@pwr.wroc.pl

STRESZCZENIE

Naniesienie na powierzchnię warstwy pośredniej z Al_2O_3 tlenków NiO , MnO , CeO_2 , Co_3O_4 , Fe_3O_4 podwyższa aktywność katalizatora $0,15\%\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ w utlenianiu CO. Najwyższą aktywność w utlenianiu CO wykazują katalizatory $0,15\%\text{Pt}/0,1\%\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ i $0,15\%\text{Pt}/0,1\%\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$, na których 100% przereagowania CO uzyskano odpowiednio w temperaturach 204°C i 209°C . Znaczny wzrost aktywności katalizatora $0,15\%\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ oraz katalizatorów z dodatkiem tlenków metali $0,15\%\text{Pt}/\text{MO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{M}=\text{Ni}$, Mn , Ce , Co , Fe) uzyskuje się przy zastosowaniu jako prekursora platyny $\text{Pt}(\text{NO}_3)_4$ zamiast H_2PtCl_6 .

1. Wstęp

W utlenianiu CO najwyższą aktywność wykazują metale szlachetne: Pt, Pd [1, 2] oraz Au [3]. Utlenianie CO katalizują także tlenki metali Co_3O_4 , Fe_3O_4 , NiO , CeO_2 , MnO , CuO i Cr_2O_3 [4-6]. Aktywności pojedynczych tlenków metali w utlenianiu CO można podwyższyć stosując mieszaniny kilku tlenków. Szczególnie korzystne jest stosowanie mieszanych tlenków zawierających CeO_2 takich jak: $\text{CoO}_x\text{-CeO}_2$, CuO-CeO_2 , $\text{CuO}_x\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ [5, 6]. W katalizatorach tych powstają silne wzajemne oddziaływania CeO_2 z innymi tlenkami metali powodujące podwyższenie aktywności. Wysoką aktywność w utlenianiu CO wykazują także katalizatory, w których platyna naniesiona została na CeO_2 (Pt/CeO_2 , $\text{Pt}/\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) [7]. Podwyższenie aktywności katalizatora $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ można uzyskać nanosząc Pd na Mn_2O_3 ($\text{Pd}/\text{Mn}_2\text{O}_3$) [8] lub $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ ($\text{Pd}/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$) [9].

2. Preparatyka i metodyka badań katalizatorów

Utlenianie CO prowadzono na katalizatorach monolitycznych w kształcie walców o średnicy 26 mm i długości 70 mm. Nośnikiem katalizatorów była folia żaroodporna typu 00H20J5 o grubości 0,05 mm pokryta warstwą pośrednią z Al_2O_3 . Zastosowano nośnik mający 112 kanałów (w kształcie trójkątów o boku 1,4 mm) na 1 cm^2 . Nośnik z naniesioną warstwą pośrednią wypalano 3 h w 400°C . Zawartość warstwy pośredniej w katalizatorach wynosiła $2\pm 0,1\%$ mas. Warstwą pośrednią z Al_2O_3 pokrywano azotanami: Co, Ni, Ce, Fe, Mn, Cu i wypalono 3 h w temperaturze 500°C , co powodowało rozkład azotanów metali do odpowiednich tlenków. Na tak przygotowany nośnik nanoszono przez impregnację 0,15% mas. Pt. Jako prekursor platyny stosowano kwas heksachloroplatynowy lub azotan platyny (IV) z dodatkiem zolu wodorotlenku glinu o stężeniu 1% mas. Al_2O_3 . Katalizatory kalcynowano 3 h w temperaturze 500°C . Charakterystykę badanych katalizatorów podano w tabeli 1.

Aktywność katalizatorów testowano w przepływowym reaktorze kwarcowym. Reaktor o średnicy wewnętrznej 26 mm i długości 400 mm umieszczono w piecu z kontrolowanym narostem temperatury $3^\circ/\text{min}$. Badania prowadzono utleniając CO (1% obj.) w powietrzu przy

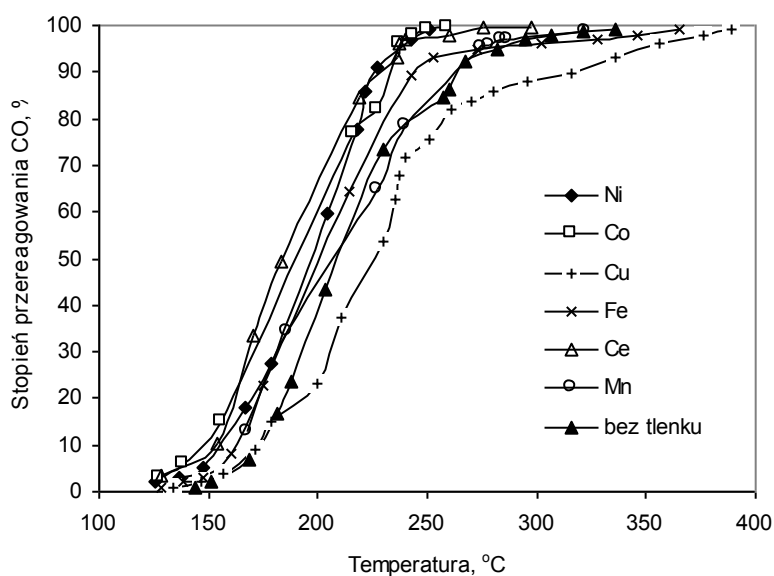
obciążeniu katalizatorów 10 000 h⁻¹. Stężenie CO w gazach oznaczano analizatorami MEXA-574GE firmy Horiba (0,01-10% obj. CO) i Monoxor II firmy Bacharach (0-2000 ppm CO).

Tabela 1. Charakterystyka wytworzonych katalizatorów.

Skład katalizatora	Skład warstwy pośredniej [% mas.]	Ilość warstwy pośredniej [% mas.]
0,15%Pt/Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	1,9
0,15%Pt/0,1%Co/Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ pokryty Co ₃ O ₄	1,9
0,15%Pt/0,1%Ni/Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ pokryty NiO	2,0
0,15%Pt/0,2%Ni/Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ pokryty NiO	2,1
0,15%Pt/0,3%Ni/Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ pokryty NiO	2,0
0,15%Pt/0,1%Ce/Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ pokryty CeO ₂	2,0
0,15%Pt/0,2%Ce/Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ pokryty CeO ₂	2,0
0,15%Pt/0,1%Fe/Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ pokryty Fe ₃ O ₄	1,9
0,15%Pt/0,1%Mn/Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ pokryty MnO	1,9

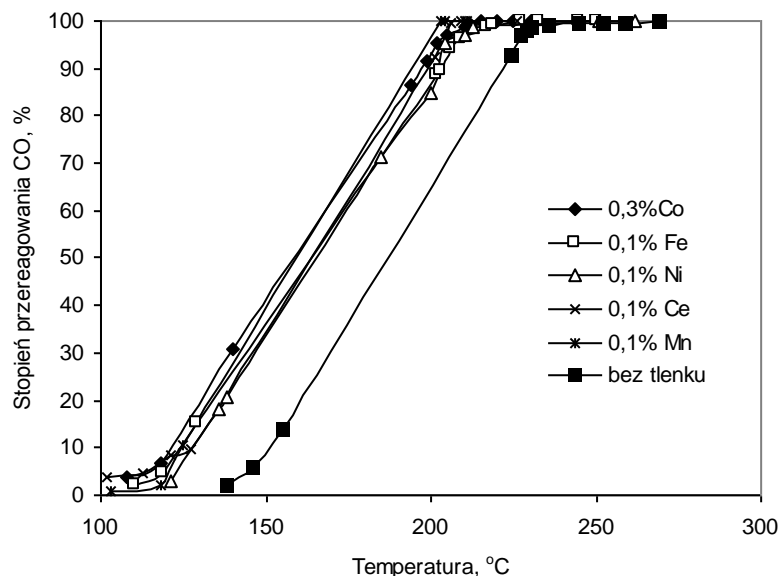
3. Wyniki badań i dyskusja

Przy zastosowaniu kwasu heksachloroplatynowego jako prekursora platyny aktywność katalizatora 0,15%Pt/Al₂O₃ można podwyższyć modyfikując warstwę pośrednią z Al₂O₃ przez naniesienie na jej powierzchnię warstwy tlenków takich metali jak: Ce, Co, Ni, Fe w ilości 0,1% mas. w przeliczeniu na metal (rys. 1). Wprowadzenie do katalizatora CuO spowodowało obniżenie aktywności katalizatora 0,15%Pt/Al₂O₃.



Rys. 1. Skuteczność przereagowania CO na katalizatorach 0,15%Pt/0,1%M/Al₂O₃ M=Ni, Co, Fe, Ce, Mn, Cu.

Na rys. 2 pokazano aktywność katalizatorów 0,15%Pt/0,1%M/Al₂O₃, gdzie M=Ni, Co, Fe, Ce lub Mn przy zastosowaniu Pt(NO₃)₄ jako prekursora platyny. Także w tym przypadku aktywność katalizatora 0,15%Pt/Al₂O₃ wzrastała przy naniesieniu na powierzchnię warstwy pośredniej z Al₂O₃ tlenków metali: Mn, Co, Ni, Ce, Fe (0,1% mas. w przeliczeniu na metal).



Rys. 2. Porównanie aktywności katalizatorów 0,15%Pt/0,1%M/Al₂O₃ M=Co, Fe, Ni, Ce, Mn w utlenianiu CO przy zastosowaniu jako prekursora Pt azotanu platyny (IV)

Aktywność katalizatorów w utlenianiu CO zależy od rodzaju tlenku metalu wprowadzonego do katalizatora 0,15%Pt/Al₂O₃ (rys. 1 i 2), natomiast w małym stopniu zależy ona od ilości wprowadzonych tlenków metali.

Tabela 2. Porównanie temperatur całkowitego utlenienia CO na katalizatorach z dodatkiem tlenków różnych metali

Katalizator	Spalanie CO [%]	Temp. reakcji [°C]	Spalanie CO [%]	Temp. reakcji [°C]
	Prekursor Pt - H ₂ PtCl ₆		Prekursor Pt - Pt(NO ₃) ₄	
0,15%Pt/Al ₂ O ₃	99,0	336	99,0	236
0,15%Pt/0,1%Ce/Al ₂ O ₃	99,6	276	99,9	209
0,15%Pt/0,1%Fe/Al ₂ O ₃	99,8	263	99,9	233
0,15%Pt/0,2%Co/Al ₂ O ₃	100,0	262	99,9	210
0,15%Pt/0,1%Ni/Al ₂ O ₃	100,0	285	100,0	251
0,15%Pt/0,1%Mn/Al ₂ O ₃	98,7	322	100,0	204

Aktywność katalizatorów zależy także od rodzaju zastosowanego prekursora Pt. W tabeli 2 porównano temperatury 99-100% przereagowania CO na najaktywniejszych katalizatorach. Dla wszystkich przebadanych katalizatorów przy zastosowaniu Pt(NO₃)₄ zamiast H₂PtCl₆ (jako prekursora Pt) uzyskano znaczny wzrost aktywności w utlenianiu CO. Niższa aktywność katalizatorów, przy zastosowaniu H₂PtCl₆ jako prekursora Pt, może wynikać z obecności w katalizatorach niewielkich ilości chloru, który jest trucizną katalizatorów. Obecność chloru na powierzchni katalizatorów wykazały badania XPS i EDX. Jak pokazano w tabeli 2 najniższe temperatury całkowitego utlenienia CO uzyskano na katalizatorach 0,15%Pt/0,3%Mn/Al₂O₃, 0,15%Pt/0,1%Ce/Al₂O₃ i 0,15%Pt/0,2%Co/Al₂O₃.

Dla najaktywniejszych katalizatorów 0,15%Pt/0,1%Mn/Al₂O₃ i 0,15%Pt/0,1%Ce/Al₂O₃, w których prekursorem Pt był azotan platyny (IV), przeprowadzono badania stabilności pracy katalizatora, testując skuteczność utleniania CO (1% obj.) w powietrzu przez 110 h. Na

świeżym katalizatorze 0,15%Pt/0,1%Mn/Al₂O₃ całkowite przereagowanie CO uzyskano w temperaturze 204°C i aktywność katalizatora nie obniżyła się w czasie 110 h pracy w tej temperaturze. Wysoką aktywność wykazywał także katalizator 0,15%Pt/0,1%Ce/Al₂O₃, na którym po 110 h pracy w temperaturze 227°C stopień przereagowania CO nieznacznie obniżył się, z 100% do 99,5%.

4. Wnioski

W utlenianiu CO, naniesienie na powierzchnię warstwy pośredniej z Al₂O₃ tlenków NiO, MnO, CeO₂, Co₃O₄, Fe₃O₄ spowodowało wzrost aktywności katalizatora 0,15%Pt/Al₂O₃. Najwyższą aktywność wykazały katalizatory 0,15%Pt/0,1%Mn/Al₂O₃ i 0,15%Pt/0,1%Ce/Al₂O₃, na których 100% przereagowania CO uzyskano odpowiednio w temperaturach 204°C i 209°C. Aktywność ta nie uległa zmianie w czasie 110 h utleniania CO w powietrzu.

Katalizatory, w których jako prekursor Pt zastosowano Pt(NO₃)₄ wykazują znacznie wyższą aktywność od katalizatorów, w których prekursorem Pt był H₂PtCl₆. Obniżenie aktywności może być spowodowane częściowym zatruciem katalizatorów chlorem pozostałym po rozkładzie H₂PtCl₆ (XPS, EDX).

Praca wykonana w ramach projektu badawczego nr 3T09B 121 29 Ministerstwa Nauki i Informatyzacji

Literatura

1. Galisteo F. C., Mariscal R., Granados M.L., Fierro J.L.G., Daley R.A., Anderson J.A.: Reactivation of sintered Pt/Al₂O₃ oxidation catalysts, Appl. Catal. B, 2005, vol. 59, 227.
2. Faticanti M., Cioffi N., Rossi S., Ditaranto N., Porta P., Sabbatini L., Bleve-Zacheo T.: Pd supported on tetragonal zirconia: Electrosynthesis, characterization and catalytic activity toward CO oxidation and CH₄ combustion, Appl. Catal. B, 2005, vol. 60, 73.
3. Dobrosz I., Kocemba I., Rynkowski J.M.: CO oxidation over the Au catalyst, Pol. J. Chem. Tech., 2005, vol. 7, 25.
4. Kang M., Song M.W., Lee Ch.H.: Catalytic carbon monoxide oxidation over CoO_x/CeO₂ composite catalysts, Appl. Catal. A, 2003, vol. 251, 143.
5. Grillo F., Natile M.M., Glisenti A.: Low temperature oxidation of carbon monoxide: the influence of water and oxygen on the reactivity of a Co₃O₄ powder surface, Appl. Catal. B, 2004, vol. 48, 267.
6. Avgouropoulos G., Ioannides T., Matralis H.: Influence of the preparation method on the performance of CuO-CeO₂ catalysts for the selective oxidation of CO, Appl. Catal. B, 2005, vol. 56, 87.
7. Oran U., Uner D.: Mechanisms of CO oxidation reaction and effect of chlorine ions on the CO oxidation reaction over Pt/CeO₂ and Pt/CeO₂/γ-Al₂O₃ catalysts, Appl. Catal. B, 2004, vol. 54, 183.
8. Immamura S., Tsuji Y., Miyake Y., Ito T.: Cooperative action of palladium and manganese (III) oxide in the oxidation of carbon monoxide, J. Catal., 1995, vol. 151, 279.
9. Bekyarova E., Fornasiero P., Kaspar J., Graziani M.: CO oxidation on Pd/CeO₂-ZrO₂ catalysts, Catal. Today, 1998, vol. 45, 179.