

NW

AKADEMIA TECHNICZNO-ROLNICZA  
IM. JANA I JĘDRZEJA ŚNIADECKICH  
W BYDGOSZCZY

**Rozprawy**  
**nr 25**

JACEK A. SZYMURA

BADANIE ZJAWISK  
SILNYCH ODDZIAŁYWAŃ METAL-NOŚNIK  
NA PRZYKŁADZIE KATALIZATORÓW PLATYNOWYCH  
OSADZONYCH NA NOŚNIKACH  
TRUDNO REDUKOWALNYCH

BYDGOSZCZ – 1988



AKADEMIA TECHNICZNO-ROLNICZA  
IM. JANA I JĘDRZEJA ŚNIADECKICH  
W BYDGOSZCZY

**R o z p r a w y**  
**nr 25**

JACEK A. SZYMURA

BADANIE ZJAWISK  
SILNYCH ODDZIAŁYWAŃ METAL-NOŚNIK  
NA PRZYKŁADZIE KATALIZATORÓW PLATYNOWYCH  
OSADZONYCH NA NOŚNIKACH  
TRUDNO REDUKOWALNYCH

Biblioteka Główna ATR w Bydgoszczy



00000121425

BYDGOSZCZ 1988

**PRZEWODNICZACY KOMITETU REDAKCYJNEGO**

doc. dr hab. Juliusz Skonieczny

**OPINIODAWCY**

prof. dr hab. Ryszard Fiedorow

prof. dr hab. Tadeusz Paryczak

**REDAKTOR NAUKOWY**

doc. dr Bogdan Dirsa

**OPRACOWANIE REDAKCYJNE I TECHNICZNE**

mgr Halina Klupezyńska



72 795

Wydano za zgodą Rektora  
Akademii Techniczno-Rolniczej  
w Bydgoszczy

ISSN 0209-0597

**WYDAWNICTWO UCZELNIANE AKADEMII TECHNICZNO-ROLNICZEJ  
W BYDGOSZCZY**

Wyd. I. Nakład 150 egz. Ark. aut. 5. ark. druk. 4,5. Papier kl. III. 70 g.

Oddano do druku w maju 1988 r. Druk ukończono w czerwcu 1988 r.

Cena 120 zł

Prasowe Zakłady Graficzne RSW „Prasa Książka Ruch” w Bydgoszczy, ul. Dworcowa 13  
Zamówienie nr 1663/88. TR E-8

88 D 49/111

## S p i s t r e ś c i

	str.
1. WSTĘP .....	5
2. CEL PRACY I JEGO UZASADNIENIE .....	7
3. ZJAWISKA ODDZIAŁYWAŃ METAL-NOŚNIK .....	10
3.1. Zjawiska SMSI w katalizatorach zawierających nośnik łatwo redukowalny wodorem .....	11
3.2. Zjawiska typu SMSI w katalizatorach zawierających nośnik trudny do redukcji wodorem .....	18
4. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA .....	23
4.1. Otrzymywanie katalizatorów i ich charakterystyka .....	23
4.2. Metodyka badań i aparatura .....	24
4.2.1. Obróbka termiczna katalizatorów oraz pomiary chemisorpcji H <sub>2</sub> .....	24
4.2.2. Oznaczenia stanu dyspersji fazy aktywnej .....	25
4.2.3. Inne metody instrumentalne zastosowane do charakterystyki katalizatorów .....	27
4.3. Wyniki badań i ich omówienie .....	27
4.3.1. Układ Pt/MgO .....	27
4.3.2. Układ Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	35
4.3.3. Układy Pt/Si1-ZSM-5 i Pt/ZSM-5 .....	42
4.4. Dyskusja .....	45
4.4.1. Przyczyny wywołujące zjawiska SMSI w badanych katalizatorach .....	45
4.4.2. Wpływ chloru na zjawisko redyspersji Pt w badanych katalizatorach .....	51
5. PODSUMOWANIE I WNIOSKI .....	56
6. LITERATURA .....	59
7. ZAŁĄCZNIKI .....	66
STRESZCZENIA .....	69



## 1. WSTĘP

Metale osadzone na nośnikach znalazły szerokie zastosowanie jako katalizatory wielu ważnych procesów przemysłowych [1]. Według wczesnych poglądów, znaczenie nośnika sprowadzało się jedynie do fizycznej separacji i stabilizacji niewielkich cząstek naniesionej nań fazy aktywnej. W stanie zredukowanym przyjmowano powszechnie, że siły van der Waalsa są jedynym możliwym rodzajem oddziaływań między nośnikiem i metalem [2, 3]. Taka koncepcja nośnika okazała się wkrótce niewystarczająca dla wyjaśnienia coraz liczniejszych przypadków badań, w których zaobserwowanych efektów nośnika nie udało się wytłumaczyć dyspersją metalu. Opisane około roku 1950 zjawisko tzw. dwufunkcyjności w reakcjach prowadzonych wobec metali osadzonych na nośnikach kwasowych, takich jak amorficzny  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , było pierwszym radykalnym odejściem od poglądu o inertej funkcji nośnika.

Szereg badań opublikowanych w ciągu ostatnich kilku lat dostarczyło dowodów na to, że w określonych warunkach, w niektórych katalizatorach mogą istnieć pewne specyficzne oddziaływania pomiędzy metalem i nośnikiem, wywołujące różne modyfikacje właściwości fazy aktywnej. Przejawiają się one zarówno poprzez zmiany właściwości chemisorpcyjnych i katalitycznych układu, jak również poprzez określone przeobrażenia strukturalne, dostrzeżalne w mikroskopie elektronowym.

Odkrycie w roku 1978 przez Taustera i współpracowników [4, 5] zjawiska nazwanego przez nich „silnymi oddziaływaniami pomiędzy metalem i nośnikiem (ang. Strong Metal-Support Interactions SMSI) spowodowało wśród badaczy gwałtowny wzrost zainteresowania efektami wywołanymi obecnością nośnika. Stan taki jest w pełni uzasadniony, jeśli uświadomimy sobie fakt, że dokładne poznanie mechanizmów tych zjawisk stwarza szerokie perspektywy sterowania właściwościami katalizatorów w zależności od potrzeb danej reakcji, a to z kolei stanowiłoby znaczący postęp w zrozumieniu istoty procesu katalitycznego.

Kolejną przyczyną wzmożonego zainteresowania oddziaływaniami metal-nośnik są narastające wątpliwości co do słuszności wyników oznaczeń dyspersji metali wykonanych za pomocą samej tylko metody chemisorpcji wodoru lub tlenku węgla. Pojawiły się one po stwierdzeniu faktu częściowej lub całkowitej utraty zdolności chemisorpcyjnych w stosunku do wymienionych gazów przez układy znajdujące się w stanie SMSI. Należy podkreślić, że do czasu odkrycia Taustera i współpracowników, pomiary wielkości krystalitów metodą chemisorpcji wodoru dokonywane były rutynowo, zwłaszcza przy studiach nad redyspersją i agregacją katalizatorów platynowców i żelazowców osadzonych na  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{SiO}_2$ . Obecnie, po rozpoznaniu wpływu zjawisk typu SMSI na chemisorpcję wodoru, celową wydaje się weryfikacja i powtórzenie szeregu badań z tego zakresu. Badania redyspersji fazy aktywnej, w której kluczową rolę odgrywają efekty nośnikowe, mają praktyczne uzasadnienie w

poszukiwaniu nowych, efektywnych metod regeneracji katalizatorów zużytych.

Główną przeszkodą w wyjaśnieniu istoty zjawisk SMSI pozostaje wciąż trudność w odróżnieniu wpływu na właściwości fazy aktywnej rzeczywistych oddziaływań zachodzących w układzie metal-nośnik od wpływu wywołanego przez inne czynniki, takie jak np. dyspersja metalu. Niewielkie domieszki różnych związków lub pierwiastków wprowadzone na etapie preparatyki, łącznie z nośnikiem lub solą metalu, mogą wywołać relatywnie duże zmiany aktywności, selektywności oraz zdolności chemisorpcyjnych katalizatorów, podobne do typowych objawów SMSI. Dla tych oraz innych efektów, których wyjaśnienie wykracza poza zakres powszechnie stosowanych interpretacji zjawiska SMSI odkrytego w układzie Pt/TiO<sub>2</sub>, używany bywa niekiedy termin „pozorne silne oddziaływania metal-nośnik”.

Podejmowane na świecie liczne badania różnych układów metal/nośnik za pomocą nowoczesnych technik instrumentalnych dostarczają w tym względzie coraz więcej niejasności oraz sprzecznych ze sobą wyników. W opinii wielu autorów wyrażonej w 1982 roku na Międzynarodowym Sympozjum w Lyonie, poświęconym w całości oddziaływaniom metal-nośnik oraz efektom domieszek w katalizie [6], a także na sympozjum katalitycznym, odbytym w 1985 roku w trakcie obrad 189 Zjazdu Amerykańskiego Towarzystwa Chemicznego w Miami Beach [7], panuje przekonanie, że obserwowanych zjawisk nie da się wytłumaczyć jedną, uniwersalną teorią.

Omówione w niniejszej pracy wyniki badań własnych oraz innych autorów dotyczą w szerokim pojęciu różnych efektów wpływu nośnika oraz wprowadzonych z nim domieszek (głównie siarki i chloru) na właściwości chemisorpcyjne fazy aktywnej. Nie zostały natomiast uwzględnione zagadnienia wpływu SMSI na właściwości katalityczne układów (np. aktywność i selektywność) w reakcjach chemicznych.



## 2. CEL PRACY I JEGO UZASADNIENIE

Systematyczne badania zjawisk oddziaływań pomiędzy fazą aktywną a nośnikiem, w kontekście ich znaczenia w katalizie, są zagadnieniem stosunkowo młodym, ponieważ podjęto je w końcu lat siedemdziesiątych. Od tego czasu, mimo pojawienia się w literaturze dużej liczby prac na wspomniany temat, stoimy wciąż na początku drogi zmierzającej do wyjaśnienia istoty tych oddziaływań. Zasadniczą przeszkodę stanowi wyjątkowo złożona natura zjawiska, utrudniająca właściwą klasyfikację rejestrowanych efektów. Poszczególne przypadki, wykazujące często duże analogie pomiędzy sobą, po dokładnych studiach okazują się być spowodowane krańcowo odmiennymi czynnikami. W celu uniknięcia pomyłek wymagają one każdorazowo indywidualnego podejścia i wnikliwego rozważenia. Pomimo przedstawionych trudności, stałym czynnikiem inspirującym badania oddziaływań metal-nośnik są obiecujące perspektywy uzyskania kontroli w zakresie programowania właściwości katalizatorów w zależności od wymagań danego procesu katalitycznego.

Moje zainteresowanie omawianą dziedziną rozpoczęło się na przełomie lat 1979/1980, w trakcie porównawczych badań elektronomikroskopowych i chemisorpcyjnych prowadzonych w celu oznaczenia dyspersji niektórych metali z grupy platynowców osadzonych na  $Al_2O_3$  i  $SiO_2$  [8-10]. Zauważyłem wówczas pewne efekty (np. zmienność stosunku stechiometrii chemisorpcji tlenu w zależności od dyspersji metalu oraz charakterystyczne cechy morfologiczne kryształitów), które mogły mieć związek z oddziaływaniami faza aktywna - nośnik.

W latach następnych, wykomując badania nad warunkami redispersji katalizatorów Pt/nośnik trudno redukowalny, zarejestrowałem liczne efekty charakterystyczne dla stanu SMSI. Fakt ten zadecydował o poświęceniu moich dalszych studiów próbom wyjaśnienia natury zaobserwowanych zjawisk.

Niniejsza rozprawa oparta jest w głównej mierze na cyklu opublikowanych ośmiu prac, wymienionych poniżej:

1. Szymura J.A.: Determination of Metal Dispersion of Pd/SiO<sub>2</sub> Catalysts by a Combination of Transmission Electron Microscopy with X-ray Diffraction and Chemisorption Methods. Rev. Roum. Chim., 28, 597-603 (1983).
2. Tan C., Rangwala H., Szymura J.A., Otto F.D., Wanke S.E.: The Preparation of Pt/ZSM-5 Catalysts. Stud. Surf. Sci. and Catal., S. Kaliaguine and I. Mahay Eds., (Elsevier), Amsterdam, 19, 123-129 (1984).
3. Szymura J.A., Wanke S.E.: The Effect of High Temperature Treatments on the State of Platinum in Pt/Silicalite Catalysts. Preprints 9th North American Meeting of Catalysis Society, Houston, March 18-21, 1985, Paper B-2.
4. Szymura J.A., Wanke S.E.: Effects of Reduction Temperature on Properties of Platinum on Various Supports. Preprints of 183th American

Chemical Society Meeting-Division of Petroleum Chemistry Inc., Miami Beach (USA), April 28 - May 3, 1985, p. 177.

5. Yu T.-T., Szymura J.A., Wanke S.E.: The Regeneration of Sintered Pt/Alumina Catalysts. Preprints of 10th Canadian Symposium on Catalysis, Kingston (Canada), June 15-18, 1986, p. 536 - 545.
6. Szymura J.A., Wanke S.E.: Effects of Reduction Temperature on Hydrogen Adsorption by Platinum on Various Supports, in: "Strong Metal-Support Interactions", R.T.K. Baker, S.J. Tauster and J.A. Dumesic Eds., ACS Symposium Series (Washington), 298, 169-181 (1986).
7. Szymura J.A.: Studies on Redispersion and Stability of Platinum in Pt/MgO System. Z. anorg. allg. Chem., 542, 232-240 (1986)
8. Wanke S.E., Szymura J.A., Yu T.-T.: The Sintering of Supported Metal Catalysts: Experimental Observations and Modeling, in: "Catalyst Deactivation", E.E. Petersen and A.T. Bell Eds., Marcel Dekker Inc., New York - Basel 1987, p. 65 - 95.

Większość opublikowanych dotychczas prac z zakresu SMSI dotyczy układów platynowców osadzonych na nośnikach łatwo redukowalnych wodorem (w szczególności Pt/TiO<sub>2</sub>). Jakkolwiek i w tej, stosunkowo dobrze przebadanej grupie katalizatorów, zjawisko SMSI nie dooczekowało się jednoznacznego wyjaśnienia, to jednak stosowane tutaj dwie alternatywne grupy mechanizmów, a mianowicie przeniesienie elektronu pomiędzy nośnikiem i metalem, oraz pokrywanie powierzchni fazy aktywnej przez zredukowane formy nośnika, bazujące na wspólnym założeniu (potwierdzonym doświadczalnie) o zdolności nośnika do redukcji, dobrze tłumaczą zaobserwowane efekty. Dalece bardziej niejasna sytuacja powstała w przypadku katalizatorów, w których nośnik nie jest zdolny do redukcji. Wbrew przewidywaniom Taustera [5], również i w tych układach odkryto liczne zjawiska typu SMSI, przejawiające się najczęściej w drastycznym obniżeniu właściwości chemisorpcyjnych w stosunku do wodoru, po uprzedniej redukcji w wysokich temperaturach.

Z powodów przedstawionych powyżej, jako obiekt badań własnych posłużyły mi katalizatory platynowe osadzone na trzech rodzajach nośników tlenkowych z grupy trudno redukowalnych: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO oraz sitach molekularnych o strukturze pentasilowego zeolitu ZSM-5.

Wybór Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> podyktowany był faktem, że stanowi on nośnik o szczególnym znaczeniu z punktu widzenia współczesnej katalizy przemysłowej, zaś Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> można uznać za najwszechstronniej przebadany układ w katalizie. Pomimo takiego stanu rzeczy, szereg zjawisk zaobserwowanych w Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, jak np. redispersja metalu mająca ścisły związek z oddziaływaniami faza aktywna - nośnik, nie dooczekowało się do chwili obecnej jednoznacznych interpretacji.

Z kolei MgO, będący zdecydowanie mniej popularnym nośnikiem od poprzedniego, po naniesieniu nań platyny formuje układ, w którym wykryte efekty typu SMSI [11] wciąż oczekują na wyjaśnienie.

Ostatni rodzaj nośników zaliczany do klasy sit molekularnych o strukturze ZSM-5 wybrałem z uwagi na ich unikatowe właściwości, jak: układ porów, wysoka stabilność termiczna oraz hydrofobowość [12, 13]. Sugerowały one, że katalizatory otrzymane na tych materiałach mogą być interesującym obiektem badawczym w aspekcie SMSI. W obecnych studiach zastosowałem dwa nośniki wspomnianej klasy różniące się stosunkiem Si/Al, a mianowicie zeolit ZSM-5 oraz gotowy produkt koncernu Union Carbide, znany pod nazwą „Silicalite”, o strukturze analogicznej do ZSM-5 lecz praktycznie pozbawiony glinu [14]. W dalszym ciągu rozprawy nośnik ten przyjąłem oznaczać symbolem Sil-ZSM-5.

Uwzględniając wszystkie przedstawione wyżej motywy podjęcia badań nad zjawiskami silnych oddziaływań metal-nośnik celem niniejszej pracy było (choćby częściowe) rozwiązanie następujących problemów:

1. Zbadanie wpływu temperatury redukcji na właściwości chemiczne wspomnianych układów.
2. Zbadanie wpływu domieszek siarki i chloru na właściwości katalizatorów.
3. Próba ostatecznego wyjaśnienia przyczyn zjawisk SMSI w układach: Pt/MgO, Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Pt/Sil-ZSM-5.
4. Zbadanie warunków redyspersji platyny w użytych katalizatorach.

W omówionych badaniach wykorzystałem następujące techniki i aparaturę instrumentalną: neutronowa analiza aktywności, transmisyjna mikroskopia elektronowa, spektrometr rentgenowski sprzężony z komputerem, mikrokomputer Hewlett-Packard HP 1000 wyposażony w stację dysków twardych i zestaw urządzeń peryferyjnych (np. sieć terminali, drukarki i plottery) oraz automatyczny analizator siarki.

Jak już wspomniałem wcześniej, oddziaływania w układzie metal-nośnik są problemem złożonym i wieloznacznie rozumianym. Taki stan rzeczy wymagał ode mnie przedstawienia tematu przekraczającego swym zasięgiem zagadnienie SMSI w klasycznym ujęciu Taustera.

### 3. ZJAWISKA ODDZIAŁYWAŃ METAL-NOŚNIK

Historycznie rzecz biorąc, pierwsze próby zbadania i wyjaśnienia zjawisk oddziaływań metal-nośnik podjęli Schwab [15, 16] i Solymosi [17]. Oba autorzy posłużyli się w tym celu koncepcją przeniesienia elektronu pomiędzy dwoma ciałami stałymi o różnych wartościach poziomu Fermiego, zaczerpniętą z fizyki półprzewodników. W dalszym ciągu wykazali oni, że modyfikacja półprzewodnikowych właściwości nośnika poprzez dodatek jonów o zmiennej wartościowości powoduje zmianę energii aktywacji szeregu reakcji katalitycznych. Według Bonda [18] wartość tych, oraz innych wczesnych prac jest poważnie ograniczona faktem, iż wiele stosowanych obecnie technik instrumentalnych (np. do określania wielkości kryształitów metali) było wówczas nieznanymi.

Odkrycie Taustera i współpracowników [4, 5] stanowiło punkt zwrotny w dziedzinie badań oddziaływań metal-nośnik. Analogiczne efekty stwierdzono wkrótce dla Fe [19, 20], Ni [21 - 24] i Cu [25] osadzonych na  $TiO_2$  oraz dla katalizatorów metali z grupy platyny osadzonych na innych nośnikach (np.  $Nb_2O_5$ ,  $V_2O_3$  i  $Ta_2O_5$ ) [5]. Systematyczne badania Taustera i Funga [5] ograniczyły zasięg występowania zjawiska do katalizatorów przygotowanych na nośnikach łatwo redukowalnych wodorem. Zgodnie z powyższym, układy zawierające trudne do redukcji, konwencjonalne nośniki, jak  $Al_2O_3$  i  $SiO_2$ , powinny być wolne od SMSI. Wbrew oczekiwaniom, dla katalizatorów przygotowanych na obu wspomnianych nośnikach, badania wielu autorów dostarczyły i wciąż dostarczają szeregu przykładów zjawisk interpretowanych jako SMSI [26 - 33]. Ostatnio, do listy nośników trudno redukowalnych wykazujących po osadzeniu nań platynowców cechy silnych oddziaływań metal-nośnik, dodano  $MgO$  [11, 33 - 37] oraz sito molekularne Sil-ZSM-5 [33, 38].

Na temat zjawiska SMSI w układach metal/nośnik łatwo redukowalny opublikowano stosunkowo dużą liczbę prac. W chwili obecnej teorii, na których bazuje większość interpretacji SMSI można podzielić na dwie grupy. Według pierwszej grupy, za główną przyczynę zjawiska uważa się przeniesienie elektronu pomiędzy nośnikiem i metalem [4, 39 - 46]. W drugiej, alternatywnej grupie teorii, stan SMSI tłumaczy się jako następstwo pokrywania (ang. „covering”) powierzchni kryształitów fazy aktywnej przez różne, migrujące formy zredukowanego nośnika [47 - 50].

Wśród katalizatorów zawierających nośnik trudny do redukcji badania oddziaływań metal-nośnik są znacznie mniej zaawansowane, zaś interpretacja efektów typu SMSI natrafia wciąż na szereg trudności. Wnioski wypływające z badań coraz częściej wskazują, że przyczyny zjawisk obserwowanych w tych układach posiadają dalece bardziej odmienną naturę, niż w  $Pt/TiO_2$ .

### 3.1. Zjawiska SMSI w katalizatorach zawierających nośnik łatwo redukowalny wodorem

Tauster i współpracownicy z koncernu Exxon [4] badając metale z grupy platynowców osadzone na  $TiO_2$  stwierdzili, że układy te po redukcji wodorem w temperaturze 773 K wykazują zmniejszoną, prawie do zera, chemisorpcję wodoru i tlenku węgla, czego nie zaobserwowano, gdy redukcja przebiegała w temperaturze 473 K (tabela 1).

Tabela 1

Chemisorpcja  $H_2$  i CO w temperaturze 298 K dla niektórych metali grupy VIII osadzonych na  $TiO_2$  [4]

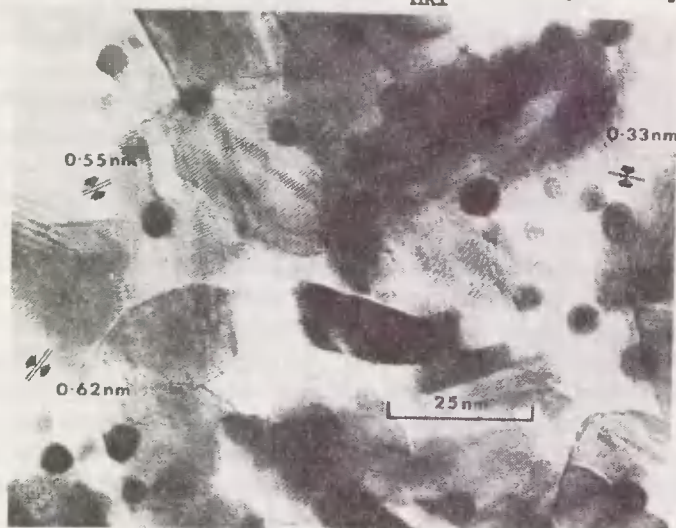
Stężenie metalu	Temperatura redukcji [K]	H/Me	CO/Me	Powierzchnia BET [ $m^2/g$ ]
2% Ru	473	0,23	0,64	45
	773	0,06	0,11	46
2% Rh	473	0,71	1,15	48
	773	0,01	0,02	43
2% Pd	448	0,93	0,53	42
	773	0,05	0,02	46
2% Os	473	0,21		
	773	0,11		
2% Ir	473	1,60	1,19	48
	773	0,00	0,00	45
2% Pt	473	0,88	0,65	
	773	0,00	0,03	
Nośnik	423	0		51
$TiO_2$	773	0		43

W dalszym ciągu ci sami autorzy za pomocą mikroskopii elektronowej i dyfrakcji rentgenowskiej wykazali, że drastyczny spadek właściwości chemisorpcyjnych nie nastąpił wskutek zmniejszenia się powierzchni krystalitów fazy aktywnej w wyniku ich aglomeracji i spiekania. Porównanie załączonych w tabeli 1 wyników pomiarów powierzchni właściwej katalizatorów oraz czystego nośnika po redukcji w niskiej i w wysokiej temperaturze, eliminuje również spiekanie nośnika i ekranowanie nim krystalitów metali jako bezpośrednie przyczyny obserwowanego zjawiska. Charakterystyczną cechą utraty zdolności sorpcyjnych po redukcji w temperaturze 773 K wykezały katalizatory platynowe, przygotowane na nośnikach  $TiO_2$  o różnym stopniu czystości, pochodzących od różnych producentów. Wykluczyło to przypuszczenie o roli zanieczyszczeń zawartych w nośniku.

Autorzy referowanej pracy [4] uznali, że zanik właściwości chemisorpcyjnych został wywołany silnymi oddziaływaniami pomiędzy metalem i nośnikiem, zapoczątkowanymi redukcją katalizatorów w temperaturze 773 K. W stanie SMSI powierzchniowe atomy krystalitów fazy aktywnej, na skutek bliżej

nieokreślonych modyfikacji, stają się niezdolne do chemisorbowania wodoru i tlenku węgla. Jest rzeczą ciekawą, że każdorazowo stan taki bywa odwracalny, tzn. katalizatory poddane działaniu tlenu w temperaturze 673 K, a następnie redukcji w 473 K, odzyskiwały normalne właściwości chemisorpcyjne [4].

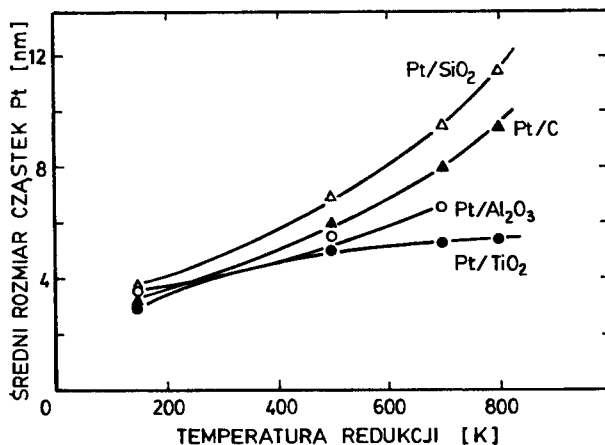
Zastosowanie transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) do śledzenia zmian struktury preparatów Pt/TiO<sub>2</sub> poddanych różnym obróbkom termicznym, dostarczyło dalszych informacji odnośnie SMSI [51 - 54]. W katalizatorach ogrzewanych w atmosferze wodoru powyżej 423 K, nośnik TiO<sub>2</sub> przechodził w Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub> o strukturze trójskośnej, czego dowiodły pomiary dyfrakcji elektronów oraz odległości międzypłaszczyznowych  $d_{hkl}$ , widocznych na rys.1 [51].



Rys.1. Wysokorozdzielcza elektronomikrofotografia katalizatora Pt/TiO<sub>2</sub> zredukowanego wodorem w temperaturze 823 K. Na tle wyraźnej struktury krystalicznej Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (zaznaczono charakterystyczne odległości międzypłaszczyznowe  $d_{hkl}$ ) widoczne są płaskie krystale Pt o morfologii „pill-box” [51]

W podobnych warunkach dla czystego nośnika zaobserwowano jedynie przemianę bezpostaciowego TiO<sub>2</sub> - anatazu w krystaliczną odmianę rutyłu. Według Bakera i współpracowników [51], redukcja TiO<sub>2</sub> do Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub> możliwa jest jedynie w obecności metalu, którego rola polega na dostarczeniu wodoru atomowego.

Drugą, unikatową cechą układu Pt/TiO<sub>2</sub>, jaką stwierdzono za pomocą TEM, było zachowanie się krystalitów Pt podczas ogrzewania w atmosferze wodoru [51 - 52]. Do temperatury 823 K następował ich powolny wzrost, zaś w przedziale 823 - 1073 K zachowywały one stałą wielkość (rys.2), niezależnie od stopnia krystaliczności użytego nośnika. W analogicznych warunkach faza aktywna w układach porównawczych: Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/SiO<sub>2</sub> i Pt/C ulegała nasilającym się procesom aglomeracji (rys.2).



Rys.2. Zależność między średnią wielkością cząstek platyny a temperaturą redukcji dla czterech nośników [51]

Wysokorozdzielcze elektronmikrografie katalizatorów Pt/TiO<sub>2</sub> w stanie SMSI wykazały, że dominującą formą morfologiczną fazy aktywnej były płaskie, sześciokątne kryształy platyny o jednolitej grubości około 2 nm (rys.1), co odpowiada kilku warstwom atomowym metalu. Najnowsze badania TEM Bakera i współpracowników [48], wykonane dla układu Pd/TiO<sub>2</sub>, nie wykazały ścisłych korelacji pomiędzy występowaniem SMSI a obecnością w próbce krysztalitów o morfologii „pill-box”.

Tauster i współpracownicy [5, 55] ograniczyli zasięg występowania zjawiska SMSI do układów zawierających nośnik łatwy do redukcji wodorem. Wykazali oni, że podobny efekt utraty zdolności chemisorpcyjnych występuje w katalizatorach irydu osadzonego na Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, przy czym przebieg jego jest płynny w całym zakresie temperatur (473 - 973 K) użytych do redukcji [5]. Przeciwnie, w katalizatorach irydu osadzonych na konwencjonalnych, odpornych na procesy redukcji nośnikach Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> i MgO, zjawisk silnych oddziaływań metal-nośnik nie stwierdzono w omawianych badaniach. Najnowsze studia, w tej liczbie również i badania własne autora będące przedmiotem dalszych rozważań obecnej rozprawy, nie potwierdzają tej tezy.

Omówione badania nasunęły przypuszczenie o możliwości istnienia pewnych, szczególnych zależności strukturalnych pomiędzy nośnikiem i metalem, które prowadzą do zaburzeń chemicznych w fazie aktywnej wskutek jej oddziaływania z nośnikiem. Efekt tego oddziaływania przejawia się w zaniku zdolności chemisorpcyjnych katalizatorów, zaobserwowanym w stosunku do wodoru i tlenku węgla. Wszystkie istniejące teorie i mechanizmy zjawiska SMSI stosowane do wyjaśnienia jego istoty w katalizatorach zawierających nośniki łatwo redukowalne można podzielić na dwie grupy:

1. Teorie przemieszczenia elektronu pomiędzy nośnikiem i metalem.
2. Teorie uwzględniające powstawanie i migrację na powierzchni fazy aktywnej różnych form zredukowanego nośnika.

Pierwsza grupa teorii miała większość zwolenników we wstępnej fazie rozpoznawania zjawiska. Z tego okresu pochodzi jedna z pierwszych interpretacji, według której istota SMSI polega na utworzeniu wiązania chemicznego między metalem fazy aktywnej i kationem tytanu z nośnika [4, 51]. Rozważono w tym celu znany w chemii ciała stałego przykład związków metali przejściowych, tzw. heksagonalnych tytanianów baru o wzorze  $Ba(Me_xTi_{1-x})_2O_2$ , w którym Me oznacza atom platynowca. W związkach tych występuje wiązanie metal-metal pomiędzy  $Ti^{4+}$  i kationami donorowymi (np.  $Pt^{4+}$ ,  $Ir^{4+}$ ) dostarczającymi elektrony do wspomnianego wiązania. W przypadku układu Pt/ $TiO_2$  zakłada się, że powierzchniowe kationy tytanu są zdolne do podobnych oddziaływań kowalencyjnych zachodzących między ich orbitalami d i elektronami d atomów platyny pozostających w fizycznym kontakcie z nośnikiem.

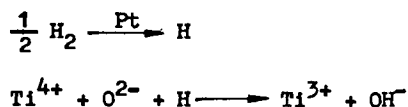
Inny, alternatywny model zjawiska SMSI podany przez Taustera i współpracowników [4] postuluje utworzenie wiązania między metalem fazy aktywnej i atomem tytanu, podobnego jak w związkach międzymetalicznych, np.  $TiPt_3$ ,  $TiIr_3$ ,  $TiRh_3$ . Można je otrzymać laboratoryjnie w procesie spiekania mieszaniny proszków  $TiO_2$  i metalu z grupy VIII w obecności wodoru, w temperaturze powyżej 1473 K [56]. Przypuszcza się, że wysoka dyspersja platynowca osadzonego na  $TiO_2$  umożliwi przebieg tej reakcji w niższych temperaturach. Według Brewera [57 - 59], w związkach międzymetalicznych występują oddziaływania polegające na oddawaniu elektronów z orbitali d platynowca do pustych orbitali d tytanu. Powyższy model oddziaływań wykazuje więc analogie do omówionego poprzednio przypadku heksagonalnych tytanianów baru. Należy odnotować, że w kilku doniesieniach [60, 61] autorzy odnoszą się sceptycznie co do roli, jaką w zjawisku oddziaływań metal-nośnik miałyby spełnić połączenia międzymetaliczne.

W omawianej grupie teorii najszersze grono zwolenników zyskała interpretacja SMSI oparta na efekcie przeniesienia elektronu od nośnika do metalu fazy aktywnej, której teoretyczne podstawy opracował Horsley [39]. Posługując się rachunkiem  $X_\alpha$ -SW-SCF dla orbitali molekularnych wykazał on, że pomiędzy platynowcem i  $Ti^{3+}$  pochodzącym z redukcji nośnika może utworzyć się wiązanie kowalencyjne. Z uwagi na przemieszczenie niesparowanego elektronu z orbitalu 3d w  $Ti^{3+}$  do orbitalu d atomu platyny, wiązanie to ma częściowo jonowy charakter. Według przewidywań Horsleya przemieszczenie ładunku może objąć 0,6 e<sup>-</sup>/atom oddanego do platyny. W efekcie na kryształitach platyny pojawia się nadmiar ładunków ujemnych i stan taki uważany jest przez wielu badaczy za przyczynę zaniku właściwości chemicznych w układzie Pt/ $TiO_2$ .

Bahl i współpracownicy [62] utrzymują, że za pomocą techniki XPS udało im się potwierdzić przeniesienie elektronu w układzie Pt/ $SrTiO_3$  otrzymanym metodą rozpylania katodowego platyny na czystą powierzchnię nośnika. Podobne rezultaty z pomiarów XPS zanotowano dla układów Pt/ $TiO_2$  [43] oraz Rh/ $TiO_2$  [41, 63]. Z kolei proces redukcji nośnika  $TiO_2$ , a więc występowanie jonów  $Ti^{3+}$  w katalizatorach poddanych działaniu wodoru w temperaturze 773 K, potwierdzono wielokrotnie metodą EPR [63 - 66]. Autorzy licznych prac [61, 67, 68] uważają, że metal fazy aktywnej pełni funkcję inicjatora zja-



wiska SMSI. Wywołuje on dysocjację cząsteczek  $H_2$  stając się dostarczytlem atomów wodoru, które następnie spływają na nośnik i redukują jony  $Ti^{4+}$  do  $Ti^{3+}$  według reakcji [61]:



Omówiony mechanizm przeniesienia elektronu stanowi przykład efektu zlokalizowanego, ponieważ zachodzi pomiędzy pojedynczymi kationami  $Ti^{3+}$  i atomami platynowca. Grupa badaczy [65, 69] z Instytutu Katalizy w Villeurbanne we Franoji zwróciła uwagę, że nie tłumaczy on dlaczego katalizatory wykazują cechy SMSI dopiero po redukcji w temperaturze 773 K, chociaż obecność jonów  $Ti^{3+}$  stwierdzono również w niższych temperaturach [61, 64]. W celu wyjaśnienia tej sprzeczności Mériaudeau i współpracownicy [65, 69] oraz Herrmann i współpracownicy [70] przedstawili zmodyfikowaną wersję przejścia elektronu od nośnika do metalu w układzie Pt/ $TiO_2$ , która bazuje na zbiorczym efekcie elektronów w zredukowanej postaci  $TiO_2$ , stanowiącej półprzewodnik typu n.

Opracowany model polega na wyrównywaniu poziomów Fermiego dla  $TiO_2$  i Pt zróżnicowanych w następstwie redukcji w wysokiej temperaturze (773 K). Proces ten zachodzi w miejscach styku krystalitów fazy aktywnej ze zredukowanym  $TiO_2$  i uruchamia przepływ elektronów od nośnika do metalu. W efekcie na krystalitach pojawia się ładunek ujemny, a konfiguracja elektronowa platyny upodabnia się do konfiguracji elektronowej złota. Ponieważ złoto nie chemisorbuje wodoru, uważa się, że katalizatory Pt/ $TiO_2$  w stanie SMSI wywołanym redukcją w temperaturze 773 K również nie wykazują tej zdolności [70].

Opisany wyżej mechanizm, poddany krytycznej ocenie, ujawnił szereg niejasności. Zgodnie z rozważaniami Huizingi [61] ilość elektronów, jaka może ulec przeniesieniu do metalu drogą wyrównywania poziomów Fermiego, jest bardzo mała i wynosi 0,01  $e^-$ /atom, zaś warstwa krystalitu z dodatkowymi elektronami posiada znikomą grubość. Ponadto za pomocą wspomnianego mechanizmu można jedynie wyjaśnić dlaczego platyna i pallad nie chemisorbują  $H_2$  i CO w stanie SMSI. Podobne uzasadnienie, np. dla irydu i rodu, pozostaje nadal kwestią otwartą.

Wszystkie przedstawione koncepcje zjawiska SMSI oparte na efekcie przeniesienia elektronu pomiędzy nośnikiem i metalem odnoszą się wyłącznie do katalizatorów, których krystality posiadają niewielką grubość, tj. od jednej do kilku warstw atomowych. Jest rzeczą oczywistą, że zaburzenia chemiczne atomów fazy aktywnej spowodowane przejściem elektronów i odpowiedzialne za stan SMSI będą najbardziej efektywne w warstwie metalu przylegającej bezpośrednio do nośnika. W kolejnych warstwach, wskutek zjawiska ekranowania, efektywność ich powinna gwałtownie maleć [71]. W ten sposób na powierzchni masywnych krystalitów, której atomy są znacznie oddalone od atomów warstwy bezpośrednio oddziaływującej z nośnikiem, należałoby spo-

dziewać się zupełnego zaniku SMSI. Wbrew przewidywaniom efekty typowe dla SMSI zaobserwowano również w układach zawierających duże cząstki metalu [43, 72-74] o rozmiarach kilkunastu nm.

Trudności w wyjaśnieniu SMSI na podstawie efektu przeniesienia elektronu doprowadziły do opracowania interpretacji tworzących grupę teorii, zakładających pokrywanie powierzchni fazy aktywnej różnymi postaciami zredukowanego nośnika [24, 47, 75-85], które w przypadku dwutlenku tytanu oznacza się schematycznie przez  $TiO_x$ . Wspomniana grupa teorii wydaje się być bardzo obiecująca, ponieważ w porównaniu z teoriami elektronowymi tłumaczy znacznie lepiej szereg zaobserwowanych zmian chemicznych fazy aktywnej pozostającej w stanie silnych oddziaływań z nośnikiem, a także wyjaśnia efekty SMSI dla cząstek metalu o dużych rozmiarach, do których nie można zastosować interpretacji Taustera. Niestety zgromadzone do chwili obecnej dane doświadczalne nie pozwalają na sformułowanie jednolitego mechanizmu, według którego zachodzi migracja oraz formowanie warstw  $TiO_x$  na powierzchni metalu.

Przyjmuje się, że procesy te dla układu Pt/ $TiO_2$  mogą przebiegać według dwóch alternatywnych mechanizmów [86] przedstawionych poniżej:

1. Redukcja  $TiO_2$  do postaci stopu Pt-Ti lub związków międzymetalicznych typu  $TiPt_2$  i  $TiPt_3$  [4], które następnie ulegają segregacji powierzchniowej i częściowemu utlenieniu do formy  $TiO_x$  [87].
2. Częściowa redukcja  $TiO_2$  w obszarach na granicy faz nośnik-metal wywołana prawdopodobnie efektem spillover wodoru [6], połączona z dyfuzją wytworzonego  $TiO_x$  po powierzchni platyny [47, 71, 76, 77, 88].

Zarówno w grupie teorii przeniesienia elektronu pomiędzy nośnikiem i metalem jak i pokrywania powierzchni fazy aktywnej przez  $TiO_x$  kluczową rolę odgrywa zdolność nośnika do redukcji w atmosferze wodoru. W pierwszej z nich, wspomniana właściwość odpowiada za proces generacji jonów  $Ti^{3+}$  na powierzchni  $TiO_2$  [4, 39, 76], zaś w drugiej służy do wyjaśnienia migracji  $TiO_x$  na powierzchnię cząstek metalu [47, 71, 76].

Zredukowane formy nośnika cechuje duża zdolność do migracji, w wyniku której mogą one opuszczać powierzchnię nośnika i dyfundować na powierzchnię metalu fazy aktywnej. Taki dynamizm  $TiO_x$  można zaobserwować w temperaturach stosowanych powszechnie w procesach katalitycznych oraz w reakcjach z gazami, przeprowadzanych w celu wstępnej obróbki katalizatora i modyfikacji jego właściwości fizykochemicznych [50].

Jako przykład może posłużyć zachowanie się warstwy niklu o grubości 10 nm osadzonej na  $TiO_2$  [24]. W stanie początkowym widmo AES układu wykazało jedynie obecność sygnałów pochodzących od niklu. Redukcja w temperaturze 823 K przekształciła  $TiO_2$  w  $TiO_x$ , zaś w widmie pojawiły się dodatkowo sygnały od tytanu i tlenu. Z powyższych obserwacji wynioskowano, że utworzony  $TiO_x$  przebył dystans 10 nm, głównie wzdłuż granicy ziaren i bocznych powierzchni preparatu, osiągając w końcowej fazie wędrówki górną, eksponowaną powierzchnię metalu. Podobne wyniki dla 12 nm warstwy niklu uzyskali Takatani i Chung [89], zaś dla 3 nm warstwy rodu - Belton i współpracownicy [90].

Jedną z pierwszych interpretacji SMSI jako efektu pokrywania krystalitów metalu przez zredukowane formy nośnika  $TiO_x$  podali Naccache [91] oraz Engels i współpracownicy [75]. Należy zauważyć, że odległość międzypłaszczyznowa 0,55 nm zaobserwowana dla zredukowanego nośnika  $Ti_4O_7$  (rys.1) w katalizatorze znajdującym się w stanie SMSI jest niemal dokładnie dwa razy większa od odległości do najbliższego sąsiedniego atomu, wynoszącej 0,277 nm [92] w metalicznej platynie o strukturze krystalicznej typu f.c.c. Fakt ten wyraźnie podkreśla istnienie oddziaływań pomiędzy Pt i  $TiO_2$ .

Rozpatrując te oddziaływania w kategoriach zjawisk zwilżania [53, 93] można dla układu metal-nośnik napisać wzór Younga:

$$\sigma_{gs} = \sigma_{ms} + \sigma_{mg} \cos \theta,$$

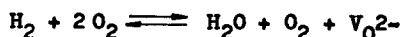
w którym  $\sigma$  wyraża napięcie powierzchniowe, oznaczenia  $\sigma_{gs}$ ,  $\sigma_{ms}$  i  $\sigma_{mg}$  odnoszą się kolejno do granicy faz: gaz-nośnik, metal-nośnik oraz metal-gaz, zaś  $\theta$  stanowi kąt zwilżania.

W stanie SMSI równowaga wyrażona wzorem Younga zostaje naruszona, ponieważ:

$$|\sigma_{gs} - \sigma_{ms}| > \sigma_{mg}$$

i w konsekwencji platyna zwilża nośnik zredukowany do postaci  $Ti_4O_7$ , tworząc płaskie krystality o morfologii „pill-box”. Dzięki dużym różnicom wartości  $\sigma_{mg}$  i  $\sigma_{gs}$  oraz biorąc pod uwagę wzrost wartości  $\sigma_{ms}$  można założyć, że już podczas niskotemperaturowej redukcji wodorem ( $\sim 473$  K) niektóre cząstki metalu będą wykazywały tendencje do zapadania się do wnętrza nośnika, zwłaszcza w miejscach wystąpienia wakancji tlenowych.

Wcześniejsze badania Herrmanna i współpracowników nad przewodnictwem elektrycznym  $TiO_2$  i Pt/ $TiO_2$  [94] wykazały, że podczas redukcji w temperaturze 473 K wodór powoduje powstawanie na powierzchni nośnika wakancji tlenowych  $V_{O2-}$ , zgodnie z reakcją:



Zwiększenie temperatury redukcji do 773 K [95] powoduje powstawanie  $TiO_x$ , który w następstwie migracji z nośnika pokrywa powierzchnię częściowo zapadniętych krystalitów metalu. W wytworzonym stanie SMSI faza aktywna staje się niedostępna dla wodoru, co dobrze tłumaczy obserwowany zanik właściwości chemisorpcyjnych układu Pt/ $TiO_2$  w stosunku do tego gazu.

Oryginalną koncepcję zjawiska SMSI, zaliczaną również do omawianej grupy teorii, podał Huizinga [61]. Rozważył on możliwość pokrywania fazy aktywnej przez niestechiometryczne podtlenki tytanu wytwarzane podczas redukcji w wysokich temperaturach. Związki te, o wzorze ogólnym  $Ti_nO_{2n-1}$ , znane w chemii ciała stałego pod nazwą faz Magneliego [96, 97], w opinii wielu autorów [98, 99] mogłyby wpływać na zachowanie się układów Me/ $TiO_2$  w katalizie. Z punktu widzenia katalizy najistotniejszą cechą faz Magneliego są przejścia półprzewodnik-metal obserwowane w temperaturach rzędu 200 K.

Zjawisko pokrywania fazy aktywnej za pomocą  $TiO_x$  sugeruje, że zanik właściwości chemisorpcyjnych układów Me/ $TiO_2$  w stanie SMSI może być wyjaś-

niony zwykłym blokowaniem powierzchniowych centrów adsorpcyjnych metalu przez cienkie warstwy zredukowanego nośnika. Pomimo to w literaturze można odnaleźć prace kwestionujące tak prostą interpretację mechanizmu pokrywania. Najnowsze badania techniką TPD układu Pt/TiO<sub>2</sub> dowiodły, że TiO<sub>x</sub>, poza blokowaniem centrów adsorpcyjnych, modyfikuje również atomy metalu położone w sąsiedztwie tych centrów [100, 101].

Przeciwko istnieniu w stanie SMSI warstw TiO<sub>x</sub> pokrywających szczelnie powierzchnię krystalitów fazy aktywnej świadczy występowanie zjawiska spillover wodoru. W przypadku katalizatorów Pt/TiO<sub>2</sub> zredukowanych i odgazowanych w temperaturze 773 K, a następnie wystawionych na działanie H<sub>2</sub> w temperaturze pokojowej, zaobserwowano gwałtowne tworzenie się grup hydroksylowych [102] oraz jonów Ti<sup>3+</sup> [103] przy jednoczesnym wzroście przewodnictwa elektrycznego [104] na skutek redukcji nośnika za pomocą wodoru spillover.

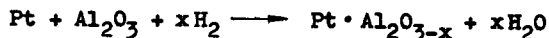
### 3.2. Zjawiska typu SMSI w katalizatorach zawierających nośnik trudny do redukcji wodorem

Wychodząc z założenia, że warunkiem wystąpienia SMSI jest zdolność do redukcji wodorem, Tauster i współpracownicy [5] ograniczyli zasięg tego zjawiska wyłącznie do układów zawierających nośnik łatwo redukowalny i udokumentowali ten fakt doświadczalnie. Tym większych niejasności i kontrowersji dostarczyły doniesienia innych autorów na temat odnalezienia efektów typu SMSI w katalizatorach zawierających nośniki trudne do redukcji wodorem. Do chwili obecnej zjawiska te pozostają wciąż niedostatecznie zbadane, a istniejące interpretacje odnośnie ich natury są bardzo różnorodne i często sprzeczne.

Dautzenberg i współpracownicy [28, 105] jako jedni z pierwszych wykryli efekty zaniku zdolności chemisorpcji wodoru w układzie Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> poddanym redukcji w zakresie temperatur 773 - 948 K. Autorzy ci zauważyli, że w wyniku powyższej obróbki średnie rozmiary cząstek platyny, zarówno oszacowane z widm XRD ( $\bar{d} < 3$  nm), jak również obliczone z mikrofotografii TEM ( $\bar{d}_g \sim 1$  nm), były zbyt małe, aby można je było skorelować z dyspersją metalu wyznaczoną za pomocą chemisorpcji wodoru (uzyskane wartości H/Pt mieściły się w przedziale 0,3 - 0,7 w zależności od temperatury redukcji). Dautzenberg i współpracownicy [28] uważają, że redukcja katalizatora powyżej 773 K wywołuje unieczynnienie pewnej frakcji krystalitów platyny dla wodoru w czasie pomiarów chemisorpcji. Fakt ten objawia się wyraźnym zmniejszeniem stosunku H/Pt interpretowanym mylnie jako efekt aglomeracji i spiekania fazy aktywnej.

Wyjaśnieniem zjawiska zmniejszenia chemisorpcji wodoru w układzie Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zajmowało się wielu badaczy, zarówno przed [106 - 108], jak i po odkryciu SMSI [27, 30, 31, 33, 87, 109]. Jako jedni z pierwszych Dautzenberg i współpracownicy [28, 105] przedstawili dwie koncepcje zjawiska, których istota polega na reakcji chemicznej metalu z nośnikiem. W pierwszej z nich efektem oddziaływań byłby związek pomiędzy platyną i zredukowaną

formą  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , wytworzony w wysokiej temperaturze podczas redukcji katalizatora przebiegającej według schematu [28]:



Zgodnie z powyższą hipotezą platynę niedostępną dla chemisorpcji wodoru stanowi część metalu związana w postaci  $\text{Pt} \cdot \text{Al}_2\text{O}_{3-x}$ .

Weller i Montagna [110] stwierdzili wcześniej, że  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nie jest całkowicie inertny w stosunku do wodoru. Zużycie wodoru, jakie zaobserwowali ci autorzy w czasie wygrzewania w nim  $\text{Al}_2\text{O}_3$  w temperaturze 773 K, zostało zinterpretowane jako efekt redukcji powierzchni nośnika do formy podtlenku. W miarę wydłużania czasu trwania doświadczenia następował dalszy wzrost zużycia  $\text{H}_2$ . Przypuszcza się, że jeżeli w redukcji  $\text{Al}_2\text{O}_3$  biorą udział atomy wodoru, wówczas obecność platyny powinna zintensyfikować ten proces [105]. W przypadku tlenków metali zasadowych dodatek niewielkiej ilości metalu zdolnego do dysocjatywnej adsorpcji wodoru obniża temperaturę ich redukcji o kilkaset K [111].

Druga koncepcja zjawiska silnych oddziaływań w układzie  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  podana przez Dautzenberga i współpracowników [105] polega na powstawaniu stopów międzymetalicznych Pt-Al. Bronger i Klemm [112] opisali procedurę otrzymywania stopów  $\text{Pt}_n\text{Al}_m$  w wyniku redukcji fizycznej mieszaniny Pt i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  w strumieniu ultraczystego wodoru. Skład produktu zależał od ciśnienia parcjalnego  $\text{H}_2\text{O}$  i użytego stosunku Pt/Al. Ilościowa przemiana mieszaniny w stop następowała w temperaturze powyżej 1173 K. Temperatura, w której rozpoczyna się redukcja, może być jednak dużo niższa w przypadku procesów powierzchniowych w układach  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  o wysokiej dyspersji metalu. De Bruin i współpracownicy [113] opisali przebieg reakcji powierzchniowej między Pt i Al w preparacie warstwa  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  w próżni, w temperaturze około 1300 K. Liczni autorzy zaobserwowali efekty tworzenia się stopu  $\text{Pt}_3\text{Al}$  podczas wysokotemperaturowej obróbki układu  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  w próżni [114] oraz w atmosferach: utleniającej [115], redukującej [112, 116] oraz obojętnej (argcn) [117].

Kunimori i współpracownicy [30, 31] przedstawili oryginalną interpretację zjawiska typu SMSI jako efekt wpływu zanieczyszczeń obecnych w nośniku. Szczególną uwagę zwrócili oni na zawartość siarki w próbkach. Z danych w tabeli 2 wynika, że największe zmiany stosunku H/Pt uzyskano dla katalizatorów, w których S/Pt przekraczał wartość 0,3. Wcześniejsze studia [118, 119] wykazały, że układy  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  zawierające siarkę w postaci jonów  $\text{SO}_4^{2-}$ , po redukcji w wysokich temperaturach ulegają zatruciu przejawiającemu się w zmianach selektywności.

Kunimori i współpracownicy [31] odrzucili prosty model zatrucia powierzchni fazy aktywnej jonami  $\text{S}^{2-}$  wytwarzanymi w trakcie redukcji wysokotemperaturowej, ponieważ intensywności maksimum odpowiadających jonom  $\text{SO}_4^{2-}$  i  $\text{S}^{2-}$  w widmach XPS pozostały niezmiennione przy przejściu z temperaturą redukcji od 573 do 773 K.

Tabela 2

Wpływ temperatury redukcji na zmiany chemisorpcji wodoru H/Pt w katalizatorach Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zawierających siarkę [31]

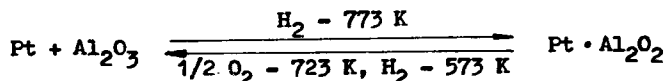
Katalizator	Zawartość siarki		H/Pt po redukcji		
	Pt [%], Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -nr	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> [%]	S/Pt <sup>a</sup>	573 K	773 K
0,5 - 1		0,03	0,12	1,25	0,63
5,0 - 1		0,03	0,01	0,66	0,46
0,5 - 2		1,17	4,75	1,21	0
5,0 - 2		0,78	0,32	1,09	0,09
0,5 - 3		< 0,01	< 0,04	1,28	1,06
2,0 - 3		< 0,01	< 0,01	1,17	0,89
0,5 - 3 <sup>b</sup>		1,11	4,51	1,04	0
0,5 - 4		< 0,01	< 0,04	1,34	1,07
0,5 - 5		< 0,01	< 0,04	1,28	0,90
5,0 - 2 <sup>c</sup>		0,23	0,09	0,99	0,42
0,5 - 2 <sup>d</sup>		< 0,02	< 0,08	1,11	0,84

<sup>a</sup> S/Pt oznacza stosunek całkowitej liczby atomów siarki do ogółu atomów Pt w katalizatorze.

<sup>b</sup> Zawartość S zwiększono w procesie adsorpcji (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na nośniku Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 3 przed impregnacją.

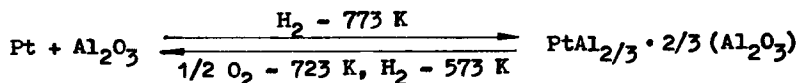
<sup>c,d</sup> Przed impregnacją nośnik Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 2 wygrzewano w atmosferze H<sub>2</sub> w temperaturze odpowiednio 823 i 993 K.

Zaproponowali natomiast oryginalny mechanizm zjawiska, w którym część powierzchni nośnika w sąsiedztwie krystalitów Pt ulega wysokotemperaturowej redukcji w wodorze z wydzieleniem Pt · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. W następstwie działania tlenem związek ten ulega utlenieniu i po redukcji w temperaturze 573 K katalizator odzyskuje swoje normalne właściwości chemisorpcyjne. Omówione reakcje przebiegają następująco:



Wzór związku Pt · Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub> został użyty schematycznie w celu uzyskania zgodności z wynikami pomiarów ilości zużywanego wodoru lub tlenu przez katalizatory poddane redukcji w 773 K lub utleniane w 723 K. Za pomocą ekstrapolacji uzyskano odpowiednio 2 dla H/Pt oraz 1 dla O/Pt [31].

Jeżeli przyjmie się, iż zamiast związku Pt · Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub> powstaje stop Pt-Al opisany poprzednio w modelu Den Ottera i Dautzenberga [105], wówczas powyższą reakcję można przepisać według schematu:



Reasumując wyniki wykonanych badań Kunimori i współpracownicy [31] założyli, że zjawisko silnych oddziaływań w układzie Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> polega na wytworzeniu w trakcie wysokotemperaturowej redukcji wodorem nowych związków powierzchniowych, które nie są zdolne do chemisorpcji H<sub>2</sub>, zaś rola siarki w tym procesie sprowadza się do katalizowania (promotor) obu wariantów reakcji redoks.

W literaturze można odnaleźć przykłady, w których niewielkie dodatki określonych substancji mogą wpływać na proces redukcji tlenków [111]. Somorjai [120] stwierdził, że siarka powoduje daleko idącą przebudowę płaszczyn monokryształów platyny, zaś płaszczyna krystalograficzna (0001) α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> podlega modyfikacjom strukturalnym powierzchni w wyniku zmiany jej składu chemicznego (utrata tlenu) [121].

Gonzalez-Tejuca i współpracownicy [27] sądzą, że istota zjawiska zaniku chemisorpcji H<sub>2</sub> w rozpatrywanym układzie polega na dekompozycji cząstek platyny do formy pojedynczych atomów, które są następnie przyłączane przez nośnik. Cairns i współpracownicy [87] zaproponowali natomiast mechanizm bazujący na występowaniu tzw. efektów interdyfuzyjnych pomiędzy metalem i nośnikiem. W zależności od temperatury użytej do redukcji katalizatora, efekty te modyfikują skład chemiczny fazy aktywnej, co z kolei znajduje odbicie w obserwowanych zmianach zdolności chemisorpcyjnych.

W szeregu badań układu Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [33, 109, 122] jako przyczynę efektów typu SMSI coraz częściej wymienia się zachodzenie silnej chemisorpcji wodoru (połączonej z absorpcją) w wyniku redukcji katalizatora w wysokich temperaturach. Interpretacja ta została zaproponowana w oparciu o analizę widm TPD.

Kolejnym nośnikiem, na którym, według przewidywań Taustera i Funga [5], osadzone metale nie powinny przejawiać efektów silnych oddziaływań, jest SiO<sub>2</sub>. Już kilkanaście lat temu Wilson i Hall [26] zaobserwowali wyraźne zmniejszenie się chemisorpcji wodoru po redukcji katalizatorów Pt/SiO<sub>2</sub> w wysokich temperaturach. Następnie, za pomocą TEM ustalili oni, że zjawisko to nie zostało spowodowane aglomeracją lub spiekaniem krystalitów fazy aktywnej. Podobne efekty w układach Me/SiO<sub>2</sub> stwierdzili później inni badacze [27, 29, 32, 123, 124] technikami TEM, XRD oraz IR. W celu ich wyjaśnienia Moss i współpracownicy [29] postulują istnienie w układzie Pt/SiO<sub>2</sub> połączeń pomiędzy metalem i bliżej nieokreśloną formą zredukowanego nośnika wytworzonego podczas redukcji wodorem w temperaturze 873 K. Zupełnie odmienny pogląd reprezentują Menon i Froment [123], według których zjawiska typu SMSI w omawianym układzie są następstwem silnej chemisorpcji H<sub>2</sub>.

Montes i współpracownicy [32] zaobserwowali wyjątkowo wysoką stabilność termiczną układu Ni/SiO<sub>2</sub> otrzymanego metodą nanoszenia na SiO<sub>2</sub> uprzednio wytrąconego Ni(OH)<sub>2</sub> w porównaniu do tego samego układu uzyskanego metodą impregnacji. Autorzy wyjaśnili to zjawisko przyjmując istnienie silnych oddziaływań metal-nośnik, dzięki którym redukcja wytworzonego w pierwszym wariantcie preparatyki wodorokrzemianu niklu prowadzi do powstania dużej ilości drobnych krystalitów Ni uwieczonych wewnątrz struktury SiO<sub>2</sub>. Inna propozycja odnośnie natury efektów SMSI w omawianym układzie, oparta na

wynikach pomiarów magnetycznych, zakłada możliwość tworzenia się stopu Ni-Si [125] podczas redukcji w temperaturze 1123 K.

Na podstawie badań TEM Tauster i współpracownicy [126] oraz Schwank i współpracownicy [127] wzmiankują o zaobserwowaniu pewnych charakterystycznych cech oddziaływań metal-nośnik w katalizatorach Ru/MgO i Au/MgO. Natomiast wyraźne efekty stanu SMSI, w następstwie redukcji wysokotemperaturowej, wykryto w przypadku Pt [33 - 36, 128] oraz Rh [37] osadzonych na MgO. Powrót do normalnych właściwości chemisorpcyjnych uzyskano poprzez wygrzewanie katalizatorów kolejno w tlenie w temperaturze 823 K i w wodorze w 573 K. We wcześniejszych próbach wyjaśnienia zjawiska w układzie Pt/MgO [34, 36] posłużono się koncepcją przeniesienia elektronu pomiędzy metalem i nośnikiem.

W pracach [112, 129] opisano przykłady reakcji powstawania stopów Pt<sub>3</sub>Mg i Pt<sub>7</sub>Mg podczas redukcji fizycznych mieszanin Pt i MgO w temperaturach powyżej 1173 K. Niestety, do chwili obecnej nie istnieją dane doświadczalne odnośnie możliwości tworzenia się podobnych związków w niższych temperaturach dla układów zawierających metal w postaci wysokodispersyjnej. Również badania TEM katalizatorów Me/MgO nie wykazały obecności krystalitów o grubości od jednej do kilku warstw atomowych, w których zaburzenia chemiczne na granicy faz metal-nośnik mogłyby zostać przeniesione efektywnie do zewnętrznej warstwy metalu eksponowanej dla chemisorbującego się wodoru.

Nejnowsze interpretacje zjawiska SMSI w omawianych układach skłaniają się raczej ku efektom wywołanym migracją na powierzchnię metalu różnych substancji pochodzących z nośnika. Wang i współpracownicy [37] oraz Szymura i Wanke [33] zaproponowali wyjaśnienie oparte o procesy zatruwania fazy aktywnej przez siarkę obecną w nośniku w postaci jonów  $SO_4^{2-}$ . Zgodnie z założeniami wspomnianych autorów, ogrzewanie katalizatorów Me/MgO w atmosferze wodoru, w temperaturze 773 K prowadzi do redukcji jonów  $SO_4^{2-}$  do  $S^{2-}$ , które zatrują powierzchnię metalu. Ten ostatni wydaje się być czynnikiem katalizującym proces redukcji, ponieważ podobnych przemian nie zauważono dla próbki samego nośnika.

Powyższy mechanizm zjawiska został potwierdzony doświadczalnie przez autora niniejszej pracy dla serii katalizatorów Pt/MgO przygotowanych na nośnikach o różnym stopniu zanieczyszczenia siarką.



#### 4. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

##### 4.1. Otrzymywanie katalizatorów i ich charakterystyka

Wszystkie katalizatory użyte w niniejszej pracy, z wyjątkiem Pt/Sil-ZSM-5 i Pt/ZSM-5, przygotowałem metodą impregnacji nośników, których charakterystykę przedstawia tabela 3.

Tabela 3

Charakterystyka nośników

Oznaczenie	Rodzaj	Producent	Powierzchnia właściwa [m <sup>2</sup> /g]	Zawartość	
				Cl [%]	S [%]
MgO - 1	99,5 %	Alfa Ventron	30	< 0,050	0,32
MgO - 2	98 %	Alfa Ventron	90	0,412	0,02
MgO - 3	98 %	a	88	0,030	0,02
MgO - 4	99,999 %	J. Matthey	16	< 0,001	b
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 5	γ-Alon	Cabot	100	1,521	< 0,01 <sup>c</sup>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 6	γ-Alon	a	106	0,040	< 0,01 <sup>c</sup>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 7	γ-Alon	a	106	0,019	< 0,01 <sup>c</sup>
Sil-ZSM-5	Silicalite	Union Carbide	430	< 0,005	< 0,01
ZSM-5	Zeolit	otrzymany [131]		0,007	< 0,01

- a - nośnik MgO - 3 otrzymałem z nośnika MgO - 2, zaś Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 6 i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 7 z Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 5 w procesie usuwania chloru opisanym w tekście,
- b - zgodnie z atestem producenta ultraczysty MgO - 4 nie zawiera siarki ani innych zanieczyszczeń anionowych,
- c - dokładność metody użytej w niniejszej pracy do oznaczenia S wynosiła 0,01 %, jakkolwiek atest producenta nie wspomina o zanieczyszczeniu nośnika tym pierwiastkiem.

W nośnikach oznaczyłem zawartości siarki i chloru, ponieważ według niektórych autorów [130] mogą one wpływać na właściwości chemisorpcyjne katalizatorów w stosunku do wodoru. Dwa wyjściowe nośniki MgO - 2 i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 5, pochodzące od producentów, poddałem wielogodzinnemu działaniu pary wodnej pod ciśnieniem atmosferycznym w wysokich temperaturach uzyskując w ten sposób materiały praktycznie wolne od chloru [33]:

- MgO - 3 po obróbce kolejno: 40 h w 773 K, 105 h w 823 K i 110 h w 873 K,
- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 6 po obróbce kolejno: 24 h w 623 K i 24 h w 673 K,
- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 7 po obróbce kolejno: 24 h w 623 K i 144 h w 673 K.

Badania rentgenograficzne oraz BET nie wykazały zauważalnych zmian struktury krystalicznej oraz powierzchni właściwej nośników poddanych obróbkom termicznym w parze wodnej.

Tabela 4 przedstawia krótką charakterystykę wszystkich katalizatorów zastosowanych w pracy.

Tabela 4

## Charakterystyka katalizatorów

Oznaczenie	Zawartość Pt [%]	Rodzaj nośnika	Prekursor Pt	Zawartość Cl [%]
K1	0,48	MgO - 1	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	0,608
K2	0,59	MgO - 2	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	0,462
K3	0,56	MgO - 2	Pt(C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0,416
K4	5,9	MgO - 2	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	4,767
K5	5,6	MgO - 2	Pt(C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0,432
K6	0,55	MgO - 3	Pt(C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0,036
K7	0,60	MgO - 4	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	0,515
K8	0,53	MgO - 4	Pt(C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0,011
K9	1,07	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 6	Pt(C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0,041
K10	1,07	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 6	Pt(C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	1,405 <sup>a</sup>
K11	1,05	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 7	Pt(C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0,020
K12	1,27	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 6	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	1,023
K13	1,06	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 5	Pt(C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	1,485
K14	0,98	Sil-ZSM-5	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	<0,020
K15	5,6	ZSM-5	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	0,186

<sup>a</sup> Katalizator K 10 o zwiększonej zawartości Cl przygotowałem przez dodatek 3 cm<sup>3</sup> 0,24 m wodnego roztworu HCl do próbki K9 o masie 1,5 g. Następnie całość suszyłem na powietrzu w temperaturze 358 K przez 24 h [132].

Układy Pt/MgO oraz Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> przygotowałem techniką impregnacji nośników w wodnych roztworach H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> względnie w acetonowych roztworach Pt(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> [33]. Katalizatory Pt/Sil-ZSM-5 i Pt/ZSM-5 sporządziłem w procesie wymiany jonowej z wodnego roztworu Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> [131].

Wszystkie układy z wyjątkiem K15, po wysuszeniu w powietrzu redukowałem wodorem kolejno w temperaturze 423 K przez 16 h i w 523 K przez 2 h. Katalizator K15 redukowałem w temperaturze 573 K przez 2 h. Próbki K11 i K12 bezpośrednio przed redukcją poddałem procesowi kalocynacji w strumieniu tlenu, w temperaturze 773 K przez 4 h w celu zwiększenia wyjściowej dyspersji metalu [132].

#### 4.2. Metodyka badań i aparatura

##### 4.2.1. Obróbka termiczna katalizatorów oraz pomiary chemisorpcji H<sub>2</sub>

Wszystkie obróbki termiczne in situ w O<sub>2</sub>, podobnie jak procesy redukcji, usuwania wodoru azotem oraz pomiary chemisorpcji H<sub>2</sub>, wykonałem w apa-

raturze pracującej w warunkach dynamicznych, opisaną w pracy [133]. Próbki katalizatorów o masie 1-3 g (w przypadku zawartości 0,5-1,1 % Pt) lub 0,3-0,4 g (w przypadku zawartości 5-6 % Pt), po umieszczeniu w kwarcowej U-rurce aparatury, poddawałem sekwencji obróbek termicznych w strumieniu tlenu lub wodoru, pod ciśnieniem atmosferycznym. Po każdej redukcji (trwającej zazwyczaj 1 h) z katalizatora usuwałem wodór przepuszczając strumień ultraczystego azotu w ciągu 2 h. Dla próbek zredukowanych powyżej 773 K zastosowałem temperatury wymywania azotem równe temperaturom redukcji. W pozostałych przypadkach temperatura wymywania wodoru wynosiła 773 K. Następnie katalizator schładzałem w strumieniu azotu do temperatury 295 K i dokonywałem pomiaru chemisorpcji  $H_2$  impulsyjną metodą dynamiczną, jak w pracy [134].

Dyspersję platyny przyjąłem podawać w niniejszej pracy jako stosunek H/Pt, gdzie H oznacza całkowitą liczbę atomów wodoru, które uległy chemisorpcji, zaś Pt oznacza liczbę wszystkich atomów platyny w badanej próbce katalizatora.

Wszystkie obróbki katalizatorów, przedstawione w tabelach w dalszej części pracy, wykonałem sekwencyjnie na tych samych próbkach.

#### 4.2.2. Oznaczenia stanu dyspersji fazy aktywnej

Ponieważ przedmiot studiów dotyczył zjawisk oddziaływań faza aktywna-nośnik, które często w zaskakujący sposób modyfikują właściwości chemisorpcyjne katalizatorów w stosunku do wodoru, zatem najistotniejszym zagadnieniem od strony metodycznej pracy była systematyczna weryfikacja wyników dyspersji metalu otrzymanych techniką chemisorpcji za pomocą niezależnych metod XRD i TEM. W tym celu, po określonej obróbce termicznej zakończonej oznaczeniem H/Pt, niewielką ilość katalizatora usuwałem z reaktora i sporządzałem preparaty do badań dyspersji przy użyciu XRD i TEM. Ilość tę prawie w całości dołączałem z powrotem do próbki badawczej, ponieważ XRD nie powoduje destrukcji preparatu, zaś zużycie substancji w preparatyce TEM nie przekraczało 0,01 g. Powyższą procedurę zastosowałem dla wszystkich katalizatorów użytych w pracy, po ukończeniu większości etapów sekwencyjnych obróbek termicznych.

#### Metoda rentgenograficzna XRD

Preparaty do badań przygotowałem poprzez sprasowanie sproszkowanych próbek katalizatorów wewnątrz walcowatej niszy płytki stalowej, za pomocą szkiełka przedmiotowego. Każdorazowo zwracałem uwagę na uzyskanie w przybliżeniu jednolitych gęstości upakowania dla tego samego katalizatora, co pozwoliło na otrzymanie widm XRD o powtarzalnych intensywnościach.

Do badań XRD zastosowałem dyfraktometr rentgenowski firmy Philips, wyposażony w generator PW 1730, goniometr wertykalny PW 1050/80, licznik proporcjonalny PW 1965/60 oraz monochromator grafitowy. Dyfraktogramy katalizatorów uzyskałem przy użyciu promieniowania  $CuK_{\alpha}$  filtrowanego za pomocą Ni, stosując zakres kątów dyfrakcji od  $36$  do  $44^{\circ}2\theta$  przemierzany

przez goniometr skokowo co  $0,02^{\circ}2\theta$ , w stałych odstępach czasu, równych 100 s. W niektórych przypadkach zakres ten zmieniłem na  $10-90^{\circ}2\theta$ , a pozostałe parametry wynosiły odpowiednio  $0,2^{\circ}2\theta$  i 40 s.

Zachodzące zmiany dyspersji fazy aktywnej, będące efektami zastosowanych obróbek termicznych katalizatorów, identyfikowałem na podstawie zmian wyglądu linii Pt (111),  $d_{hkl} = 2,265$  nm występującej w pozycji  $39,8^{\circ}2\theta$ . Zwiększenie dyspersji platyny objawiało się wzrostem poszerzenia tej linii. Z wielkości poszerzenia linii dyfrakcyjnej można wyznaczyć średnie rozmiary krystalitów danego metalu na podstawie wzoru Scherrera [135]. Informacje na temat udziału procentowego frakcji Pt wykrytej za pomocą XRD uzyskałem przez porównanie wartości zintegrowanych intensywności linii Pt (111) zarejestrowanych dla danego katalizatora oraz dla wzorca.

Wyjście licznika proporcjonalnego użytego spektrometru zostało połączone z komputerem Hewlett-Packard 1000 za pomocą interfejsu. Umożliwiło to bezpośrednią rejestrację widm XRD w postaci danych: kąt dyfrakcji ( $^{\circ}2\theta$ ) - intensywność (liczba impulsów licznika/s) w pamięci dyskowej komputera za pomocą programu RXRAY (załącznik nr 1), napisanego w języku FORTRAN 4. Ten unikatowy system rejestracji danych umożliwił mi wielokrotne, szybkie odtwarzanie widm na ekranie monitora do dalszej ich analizy, otrzymywanie kopii wykresów z drukarki, oraz dokonywanie operacji odejmowania widm systemem „punkt po punkcie” w celu wyznaczenia „czystych” profili linii dyfrakcyjnych platyny, z pominięciem efektów spowodowanych obecnością nośnika. Zastosowana technika instrumentalna XRD pozwoliła na łatwą detekcję fazy aktywnej w katalizatorach zawierających 0,5 % Pt w postaci krystalitów o rozmiarach  $\geq 2$  nm.

#### Metoda elektronomikroskopowa TEM

Preparaty do badań elektronomikroskopowych przygotowałem ze sproszkowanych próbek katalizatorów, zarówno metodą obudowania cząstek warstwą węgla naporowaną w próżni [136], jak również poprzez naniesienie zawiesiny cząstek w n-pentanie na gotowe siatki przedmiotowe firmy Polaron, pokryte fabrycznie dziurową błonką węglową [137]. Rodzaj użytej metody preparacyjnej posiada bardzo istotne znaczenie w badaniach TEM, ponieważ od niego zależy górna granica wykrywalności drobnych cząstek metali osadzonych na nośnikach. Opis oraz dyskusję nad zaletami i wadami różnych metod, stosowanych do elektronomikroskopowych badań katalizatorów, przedstawiłem we wcześniejszej monografii [138].

Badania elektronomikroskopowe sporządzonych preparatów wykonałem za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego EM-300 Philips, stosując napięcie przyspieszające wiązkę elektronów równe 100 kV, oraz bezpośrednie powiększenie elektronowe równe 150000 x. Obrazy elektronowe zarejestrowane za pomocą kamery na film zwojowy formatu 24 x 36 mm posłużyły do sporządzenia elektronomikrofotografii pozytywnych o powiększeniu końcowym 500000 - 600000 x.

Stan dyspersji platyny w badanych katalizatorach wyraziłem w niniejszej pracy poprzez podanie średniego rozmiaru krystalitów  $\bar{d}_g$  wyliczonego

ze wzoru [136]:

$$d_s = \frac{\sum_i n_i d_i^3}{\sum_i n_i d_i^2}$$

gdzie  $n_i$  oznacza liczbę kryształitów zawartych w przedziale wymiarowym o średniej wartości  $d_i$ .

Dane do obliczeń uzyskałem na podstawie pomiarów średnic od kilkudziesięciu do około 1000 pojedynczych kryształitów Pt zidentyfikowanych na elektronomikrografiiach danego katalizatora, poddanego uprzednio określonej obróbce termicznej [139]. Z powodu ograniczeń metody TEM [137, 138] w pomiarach uwzględniłem jedynie kryształy  $\geq 1$  nm. Zakładając sferyczną geometrię kryształitów, dyspersję platyny  $D_{TEM}$  wyznaczyłem z równania [34]:

$$D_{TEM} = 1,02 / \bar{d}_s$$

#### 4.2.3. Inne metody instrumentalne zastosowane do charakterystyki katalizatorów

Powierzchnię właściwą nośników zmierzyłem w automatycznym analizatorze Omsisorp-360. Zawartość Pt i Cl w katalizatorach oznaczyłem za pomocą neutronowej analizy aktywacyjnej. W tym celu próbki katalizatorów były aktywowane strumieniem neutronów w reaktorze jądrowym typu Candu zainstalowanym na terenie Uniwersytetu Alberta w Edmonton (Kanada). Zawartość siarki w nośnikach i katalizatorach ustaliłem za pomocą analizatora siarki Leco 517-000, wykorzystującego proces spalania próbek w tlenie, a następnie oznaczenie powstałego  $SO_2$  metodą miareczkowania jodometrycznego.

### 4.3. Wyniki badań i ich omówienie

#### 4.3.1. Układ Pt/MgO

Wyniki pomiarów chemisorpcji wodoru przez katalizatory Pt/MgO, w zależności od rodzaju obróbki w tlenie i zastosowanej temperatury redukcji, przedstawia tabela 5.

Poszczególne etapy obróbek dla każdego katalizatora przeprowadziłem sekwencyjnie na tej samej próbce. W przypadku katalizatorów od K1 do K6 wzrost temperatury redukcji od 573 do 773 K spowodował wyraźne zmniejszenie chemisorpcji wodoru mierzonej w temperaturze 295 K (dla niektórych H/Pt = 0). Podobnie jak w przypadku efektu SMSI w układzie Pt/TiO<sub>2</sub>, powrót do normalnych właściwości chemisorpcyjnych układu Pt/MgO uzyskałem przez ogrzanie go w tlenie w temperaturze 823 K i zredukowanie w wodorze w temperaturze 523 - 573 K (np. etapy 4 i 5 oraz 7 i 8 w tabeli 5). Wyniki pomiarów chemisorpcji dla katalizatora K2 (etapy 6 - 9 w tabeli 5) wskazują, że sekwencja: zanik - powrót - zanik właściwości chemisorpcyjnych powtarza

się dla szeregu obróbek: redukcja w wysokiej temperaturze - działanie  $O_2$  -  
- redukcja w niskiej temperaturze.

Tabela 5

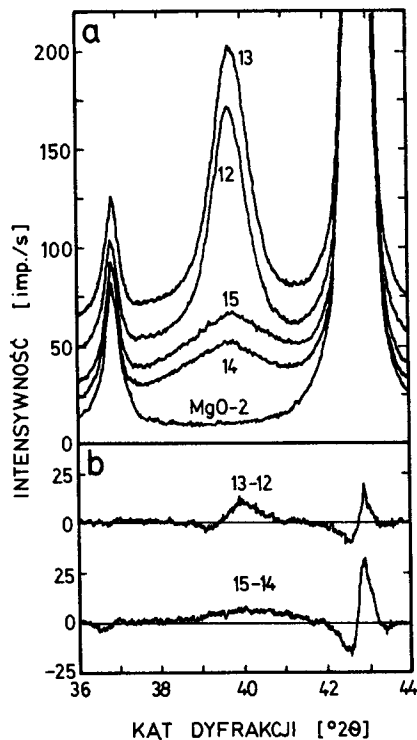
Wpływ obróbki w  $O_2$  oraz temperatury redukcji  
na ohemisorpcję  $H_2$  w katalizatorach Pt/MgO

Katalizator	Pt [%] - nośnik	Obróbka w $O_2$ czas [h] - temperatura [K]	Temperatura redukcji [K]	Numer kolejny obróbki	H/Pt
K 1	0,48 - MgO - 1	16 - 823	523	1	0,26
			623	2	0,10
			673	3	0,01
			773	4	0,00
			523	5	0,26
K 2	0,59 - MgO - 2	16 - 823 a	573	6	0,27
			773	7	0,03
			573	8	0,23
			773	9	0,01
K 3	0,56 - MgO - 2	16 - 823	573	10	0,26
			773	11	0,00
K 4	5,9 - MgO - 2	1 - 823	573	12	0,15
			773	13	0,02
			573	14	0,42
			773	15	0,08
K 5	5,6 - MgO - 2	16 - 823	573	16	0,57
			773	17	0,25
K 6	0,55 - MgO - 3	1 - 823	573	18	0,11
			773	19	0,00
K 7	0,60 - MgO - 4	1 - 823	573	20	0,16
			773	21	0,19
K 8	0,53 - MgO - 4	1 - 823	573	22	0,10
			773	23	0,10
		16 - 823	573	24	0,15
			773	25	0,16
		6 - 973	773	26	0,33

a - na próbce dokonałem czterech cyklicznych obróbek:  $O_2$  (4 h, 823 K),  $H_2$  (1 h, 573 K).

Badania XRD dla K 4 (rys.3) wskazują, że przejście z temperaturą redukcji od 573 do 773 K nie spowodowało wyraźnych zmian dyspersji Pt. Obrazy linii dyfrakcyjnej Pt (111) tego katalizatora po redukcji w temperatu-

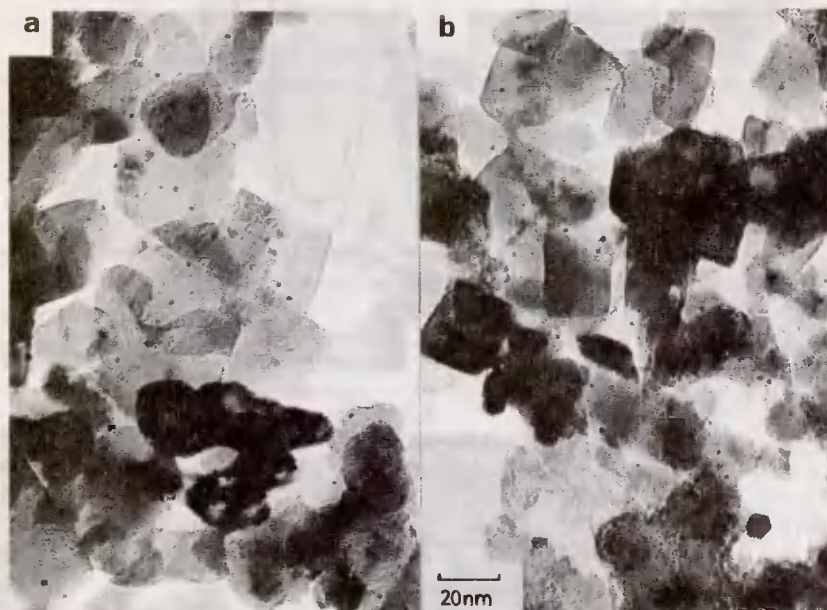
rze 573 K (widma dla etapów 12 i 14 na rys.3a) są zbliżone do odpowiadających im obrazów uzyskanych po redukcji w temperaturze 773 K (widma 13 i 15 na rys.3a). Podobieństwo to potwierdzają dwie kolejne krzywe na rys.3b, uzyskane po operacji odjęcia par widm XRD 13-12 oraz 15-14, dokonanej za pomocą komputera.



Rys.3. Widma XRD katalizatora K 4: 5,9% Pt/MgO-2 oraz czystego nośnika MgO-2; a - zarejestrowane w pamięci komputera i odtworzone z przesunięciem 20 impulsów/s celem uzyskania przejrzystości rysunku, b - uzyskane przez odjęcie „punkt po punkcie” za pomocą komputera. Numery od 12 do 15 oznaczają etapy obróbki z tabeli 5

Niewielkie minima i maksima w okolicy  $43^{\circ}2\theta$  powstały wskutek niedopasowań w położeniu, ostrości i intensywności linii MgO (200). Za pomocą komputera sprawdziłem, że przesunięcie widm XRD obróbek nr 13 i 15 o  $0,02^{\circ}2\theta$  przed odjęciem, kompensuje te nieregularności [33]. Natomiast maksimum w rejonie  $40^{\circ}2\theta$  odzwierciedla nieznaczny wzrost rozmiarów krystalitów Pt pod wpływem redukcji w temperaturze 773 K. Nie może on jednak tłumaczyć ponad pięciokrotnego obniżenia chemisorpcji  $H_2$  katalizatora po redukcji w tej temperaturze, które uwidacznia porównanie wartości H/Pt dla etapów 12 i 13 oraz 14 i 15 z tabeli 5.

Wyniki badań XRD dla pozostałych katalizatorów również nie wykazały zachodzenia w nich żadnych istotnych zmian dyspersji Pt, przy podwyższeniu temperatury redukcji od 573 do 773 K. Rezultaty XRD potwierdziły w całej rozciągłości systematyczne badania metodą TEM. Przedstawione przykładowo elektronomikrograficznie na rys.4a i 4b, zarejestrowane dla katalizatora K6 zredukowanego kolejno w temperaturze 573 i 773 K, nie pokazują zauważalnych różnic stanu dyspersji Pt.



Rys.4. Elektronomikrograficznie katalizatora K6: 0,55 % Pt/MgO - 3, poddanego działaniu tlenu w ciągu 1 h w temperaturze 823 K, a następnie zredukowanego wodorem kolejno w temperaturze (tabela 5):

a - 573 K (etap 18,  $\bar{d}_s = 3,2$  nm, H/Pt = 0,11),

b - 773 K (etap 19,  $\bar{d}_s = 3,3$  nm, H/Pt = 0,00).

W obu przypadkach, na podstawie pomiarów wielkości około 1000 krystalitów, obliczyłem ich średnie rozmiary  $\bar{d}_s$ , równe odpowiednio: 3,2 i 3,3 nm. W przypadku katalizatorów K7 i K8, w odróżnieniu od wszystkich pozostałych, wartości H/Pt z tabeli 5 nie wykazują efektu wpływu temperatury redukcji na chemisorpcję  $H_2$ . Obydwa przygotowałem na nośniku MgO - 4 o czystości spektralnej.

Wyrzwanie układu Pt/MgO w tlenie w 823 K spowodowało wzrost dyspersji Pt. Fakt ten odzwierciedlają zarówno wartości H/Pt wynoszące 0,15 i 0,42 (etapy 12 i 14 w tabeli 5), uzyskane odpowiednio przed i po obróbce K4 w atmosferze  $O_2$ , jak również poszerzenie linii dyfrakcyjnej Pt (111), wynikające z porównania widm XRD dla etapów 12 i 14 (rys.3a).

Szczegółowe badania nad redyspersją oraz stabilnością fazy aktywnej w wysokich temperaturach, a więc nad zjawiskami uwarunkowanymi w poważnym



stopniu oddziaływaniami w układzie metal-nośnik, wykonałem technikami TEM oraz XRD dla katalizatorów K7 i K8 [139]. Obydwa katalizatory przygotowane na identycznym nośniku MgO - 4 (tabela 3), na skutek użycia odmiennych prekursorów platyny, zawierały różne ilości chloru (tabela 4). Tabela 6 obejmuje wyniki oznaczeń dyspersji Pt metodą TEM po zastosowanych etapach obróbek sekwencyjnych dla obu katalizatorów.

Tabela 6

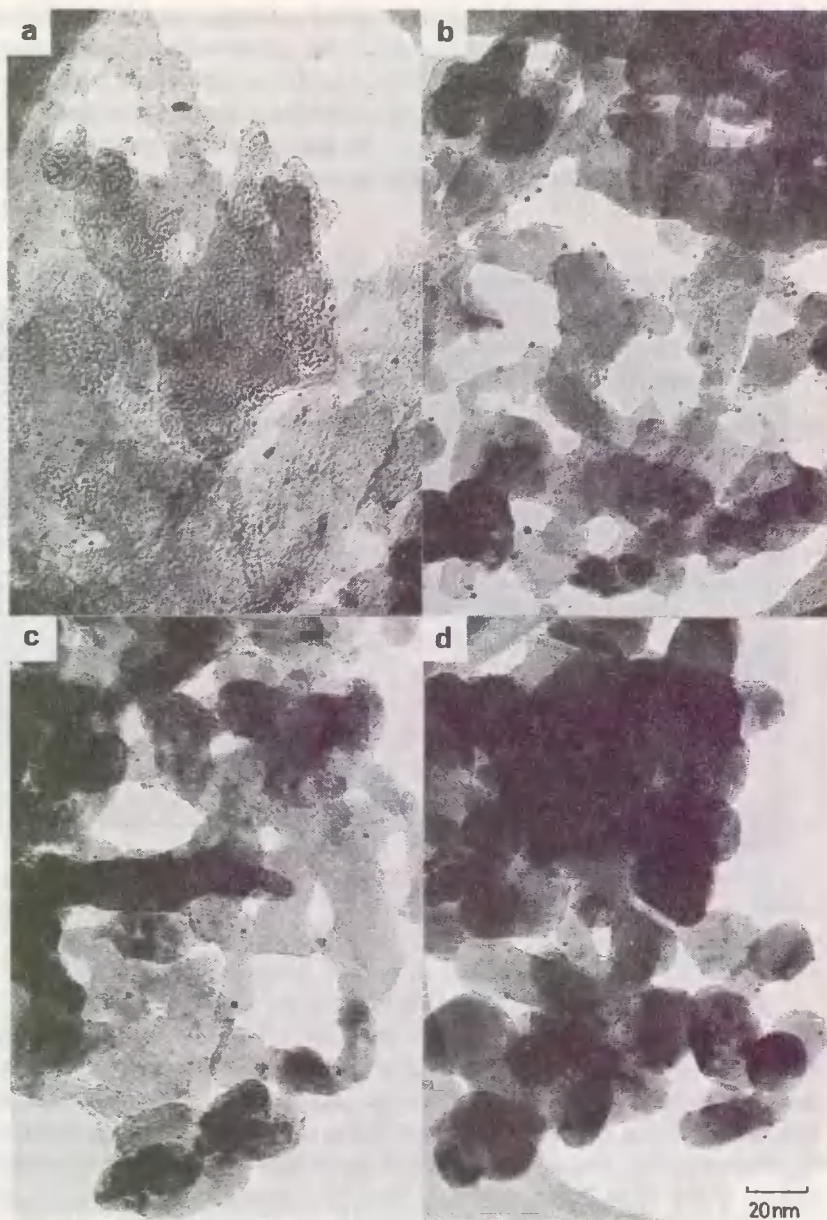
Elektronomikroskopowe wyniki badań redispersji w O<sub>2</sub> dla katalizatorów K7 (0,6% Pt/MgO - 4, zawartość Cl = 0,515%) oraz K8 (0,53% Pt/MgO - 4, zawartość Cl = 0,011%) wraz z odsyłacznymi do mikrofotografii TEM i widm XRD zamieszczonych w niniejszej pracy

Nr etapu obróbki	Rodzaj obróbki gaz-czas-temperatura		$\bar{d}_s$ [nm]		Liczba zmierzonych krystalitów Pt		Zdjęcie TEM nr rys.		Widmo XRD nr rys.	
	[h]	[K]	K7	K8	K7	K8	K7	K8	K7	K8
	1	H <sub>2</sub> - 1	573	3,1	10,2	207	482	5a	6a	7A
2	H <sub>2</sub> - 1	773	3,3	12,3	590	411	5b	-	7B	8B
3	O <sub>2</sub> - 16	823	2,8	4,4	65	74	-	6b	-	8C
4	H <sub>2</sub> - 1	773	2,2	3,0	518	865	5c	6c	7D	8D
5	O <sub>2</sub> - 16	973	3,4	3,7	72	58	-	-	-	-
6	H <sub>2</sub> - 1	773	1,8	2,2	624	1124	-	6d	7E	8E
7	O <sub>2</sub> - 2	1073	2,4	-	32	-	-	6e	-	-
8	H <sub>2</sub> - 1	773	1,9	2,4	563	983	5d	6f	7F	8F

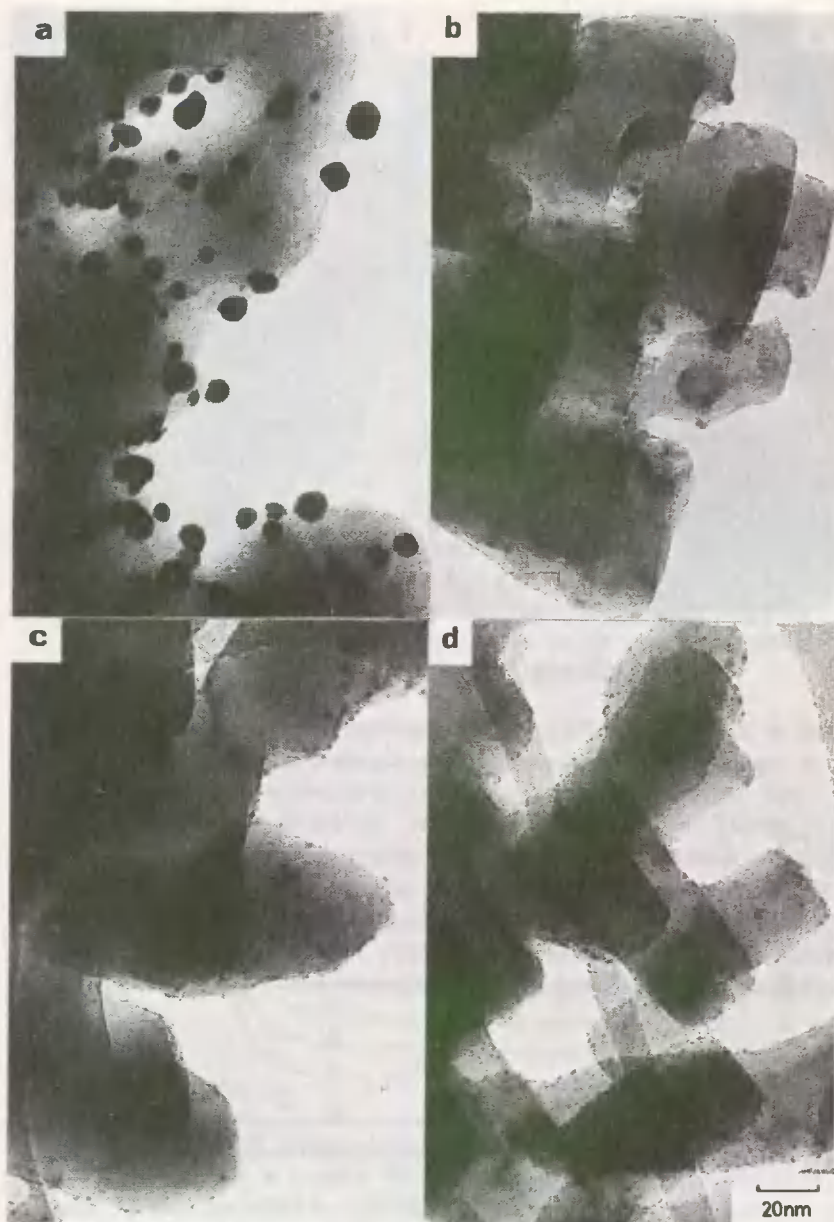
Porównując elektronmikrofotografie na rys.5 i 6, jak również dane z tabeli 6, widać wyraźnie, że próbki obu katalizatorów, po każdym kolejnym utlenieniu, wykazują obecność tylko nielicznych krystalitów Pt i różnią się znacznie pod tym względem od próbek zredukowanych wodorem.

W przypadku K8, poddane działaniu O<sub>2</sub> w temperaturze 1073 K, nie zaobserwowałem w ogóle krystalitów (rys.6e), chociaż neutronowa analiza aktywacyjna dla obu katalizatorów, po ostatnim etapie obróbek, nie wykazała żadnych strat Pt wskutek ulatniania. O zachodzeniu redispersji Pt w tlenie, w zakresie temperatur 823 - 973 K, świadczy zarówno zmniejszenie się  $\bar{d}_s$  krystalitów, jak również wzrost poszerzenia i spadek intensywności linii Pt (111) widm XRD w pozycji 39,8°2 $\theta$  (rys.7 i 8).

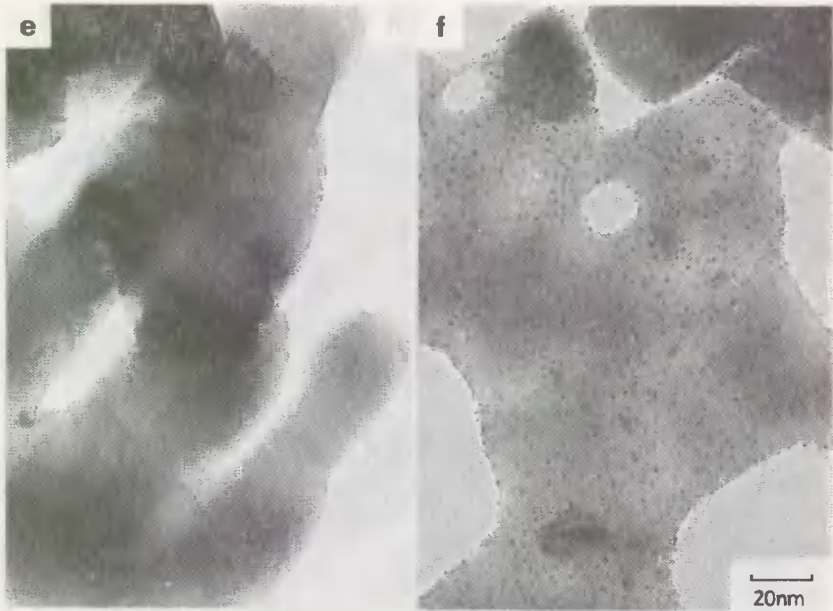
Dwa intensywne maksima zarejestrowane w widmach XRD, po obu stronach Pt (111) pochodzą od następujących linii dyfrakcyjnych nośnika MgO: (111) w położeniu 36,8°2 $\theta$  ( $d_{hkl} = 2,431$  nm) oraz (200) w położeniu 42,8°2 $\theta$  ( $d_{hkl} = 2,106$  nm). Obserwacja zmian ich pozycji oraz intensywności stanowi wygodny sposób kontroli przejść fazowych, jakie mogą zachodzić w materiale nośnika podczas obróbek wysokotemperaturowych.



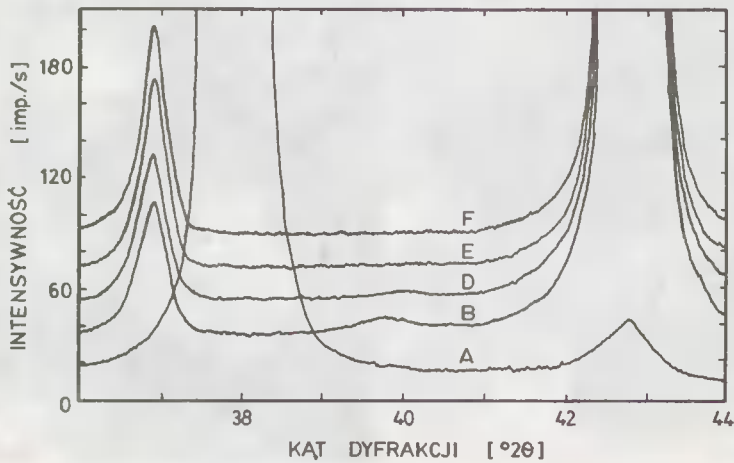
Rys.5. Elektronomikrofotografie katalizatora K7: 0,6 % Pt/MgO - 4 poddanego sekwencyjnym obróbkom termicznym (tabela 6):  
 a -  $H_2$  - 573 K, b -  $H_2$  - 773 K, c -  $O_2$  - 823 K i  $H_2$  - 773 K,  
 d -  $O_2$  - 973 K,  $H_2$  - 773 K,  $O_2$  - 1073 K i  $H_2$  - 773 K



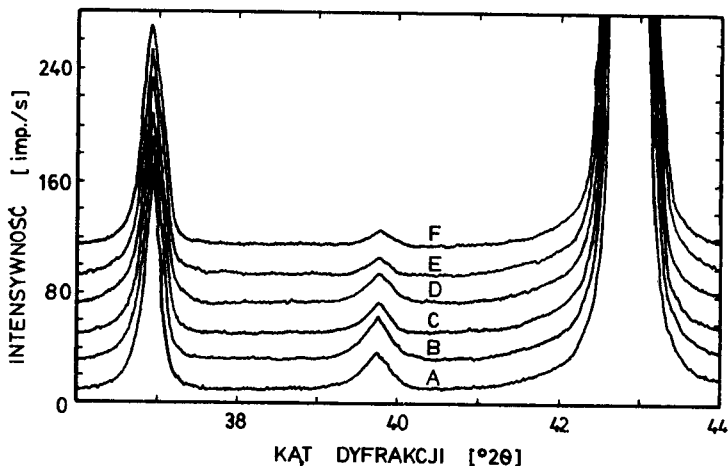
**Rys.6.** Elektronomikrofotografie katalizatora K8: 0,53 % Pt/MgO-4  
 poddanego sekwencyjnym obróbkom termicznym (tabela 6):  
 a -  $H_2$  - 573 K, b -  $H_2$  - 773 K i  $O_2$  - 823 K, c -  $H_2$  - 773 K,  
 d -  $O_2$  - 973 K i  $H_2$  - 773 K



Rys.6.cd.: e -  $O_2$ -1073 K, f -  $H_2$ -773 K



Rys.7. Widma XRD katalizatora K7: 0,6 % Pt/MgO-4 poddanego sekwencyjnym obróbkom termicznym (tabela 6): A -  $H_2$ -573 K, B -  $H_2$ -773 K, D -  $O_2$ -823 K i  $H_2$ -773 K, E -  $O_2$ -973 K i  $H_2$ -773 K, F -  $O_2$ -1073 K i  $H_2$ -773 K. Widma przesunięto o 20 impulsów/s celem uzyskania przejrzystości rysunku



Rys.8. Widma XRD katalizatora KB: 0,53 % Pt/MgO-4 poddanego sekwencyjnym obróbkom termicznym (tabela 6): A - H<sub>2</sub>-573 K, B - H<sub>2</sub>-773 K, C - O<sub>2</sub>-823 K, D - H<sub>2</sub>-773 K, E - O<sub>2</sub>-973 K i H<sub>2</sub>-773 K, F - O<sub>2</sub>-1073 K i H<sub>2</sub>-773 K. Widma przesunięto o 20 impulsów/s celem uzyskania przejrzystości rysunku

W obecnych badaniach zaobserwowałem podobne przejście w katalizatorze K7, przygotowywanym techniką impregnacji z roztworu wodnego. W widmie XRD próbki po redukcji w temperaturze 573 K (rys.7A) pojawiło się intensywne maksimum w obszarze 37,95°2θ, odpowiadające linii (101) o  $d_{hkl} = 2,365$  nm dla Mg(OH)<sub>2</sub>. Jego charakterystyczną, gąbczastą strukturę uwidacznia elektronmikrografia na rys.5a. Kolejna redukcja w temperaturze 773 K spowodowała zanik wspomnianej linii dyfrakcyjnej (rys.7B), wskutek rozkładu termicznego Mg(OH)<sub>2</sub> do MgO. Proces dehydratacji zachodzi w zakresie temperatur 623-773 K i towarzyszy mu około 30 % ubytek masy początkowej próbki [140].

#### 4.3.2. Układ Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Wyniki pomiarów chemisorpcji wodoru w układzie Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, w zależności od rodzaju obróbki w tlenie i zastosowanej temperatury redukcji, zawiera tabela 7, zaś porównawcze badania XRD w postaci serii widm dla katalizatora K12 przedstawia rys.9.

Przejście z temperaturą redukcji od 573 do 773 K dla dobrze zdyspergowanych próbek K10 (etapy 8 i 9 w tabeli 7) oraz K13 (etapy 17 i 18 w tabeli 7) spowodowało niewielkie obniżenie wartości H/Pt od około 1 do około 0,8, które może być wynikiem nieznacznego spiekania krystalitów Pt. Powyższą interpretację potwierdza mocno rozmyte maksimum przy 40°2θ, tzn. w rejonie linii dyfrakcyjnej Pt (111) (rys.9b) zarejestrowane w widmie XRD, będącym różnicą widm etapów 9-8.

Wpływ obróbki w  $O_2$  oraz temperatury redukcji  
na chemisorpcję  $H_2$  w katalizatorach Pt/ $Al_2O_3$

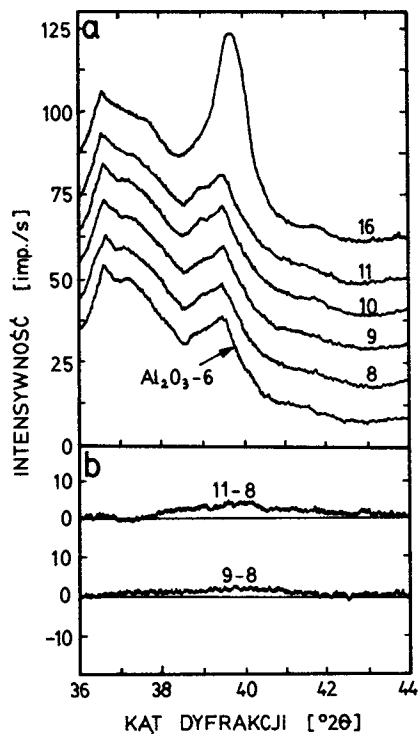
Katalizator	Pt [%] - nośnik	Obróbka w $O_2$ czas [h] - temperatura [K]	Temperatura redukcji [K]	Numer kolejny obróbki	H/Pt		
K9	1,07 - $Al_2O_3$ - 6	1 - 823	573	1	0,32		
			773	2	0,31		
		16 - 823	573	3	0,29		
			773	4	0,26		
			973	5	0,03		
		24 - 295 <sup>a</sup>	773	6	0,18		
			973	7	0,03		
K12	1,27 - $Al_2O_3$ - 6	1 - 823	573	8	1,13		
			773	9	0,83		
		0,5 - 295	973	10	0,33		
			973 <sup>b</sup>	11	0,19		
			773	12	0,49		
			773	13	0,55		
		0,5 - 373	773	14	0,55		
			773	15	0,55		
		0,5 - 473	773	16	0,22		
			773				
		0,5 - 573					
		1 - 973					
		K13	1,06 - $Al_2O_3$ - 5	1 - 823	573	17	1,04
					773	18	0,79

<sup>a</sup> W etapie nr 6 zastosowałem powietrze zamiast tlenu.

<sup>b</sup> W etapie nr 11 czas redukcji wynosił 16 h, a w pozostałych - 1 h.

Kolejne podwyższenie temperatury redukcji do 973 K wywołało wyraźne obniżenie wartości H/Pt (etapy 5, 7, 10 i 11 w tabeli 7), podobne do efektów związanych z SMSI. Widmo XRD na rys.7b, uzyskane z różnicy widm etapów 11 - 8 wykazuje maksimum w okolicy linii Pt (111). Świadczy ono co prawda o nieznacznej aglomeracji krystalitów Pt w atmosferze  $H_2$  w temperaturze 973 K, jednak nie może tłumaczyć drastycznego obniżenia wartości H/Pt od około 1 do 0,19. Katalizator 1,27 % Pt/ $Al_2O_3$  o rzeczywistej dyspersji H/Pt = 0,19 powinien posiadać intensywną linię Pt (111) o wyglądzie zbliżonym do widocznej na rys.9a, zarejestrowanej w widmie XRD dla etapu 16.

Należy podkreślić, że podobnie jak w przypadku katalizatorów wykazujących efekty SMSI, ponowne przywrócenie zdolności chemisorpcyjnych  $H_2$  układu Pt/ $Al_2O_3$  zbliżonych do wyjściowych, osiągnąłem przez działanie tlenem już w zakresie temperatur 295 - 373 K (etapy 12 - 13 w tabeli 7).



Rys.9. Widma XRD dla katalizatora K12: 1,27 % Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-6 oraz czystego nośnika Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-6: a - zarejestrowane w pamięci komputera i odtworzone z przesunięciem 10 impulsów/s oelem uzyskania przejrzystości rysunku, b - uzyskane przez odjęcie „punkt po punkcie” za pomocą komputera. Numery od 8 do 16 oznaczają obróbki z tabeli 7

Dalsze studia w układzie Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dotyczyły ustalenia roli chloru w procesie redispersji fazy aktywnej, podczas wysokotemperaturowych obróbek w tlenie. Do badań użyłem trzech katalizatorów o różnej zawartości tego pierwiastka. Za pomocą neutronowej analizy aktywacyjnej stwierdziłem, że dwa z nich, tzn. K9 i K11, zawierały śladowe jego ilości ( $\leq 0,041\%$ ). W trzecim K10 zwiększyłem zawartość chloru do 1,405 % poprzez impregnację próbki K9 wodnym roztworem HCl (tabela 4).

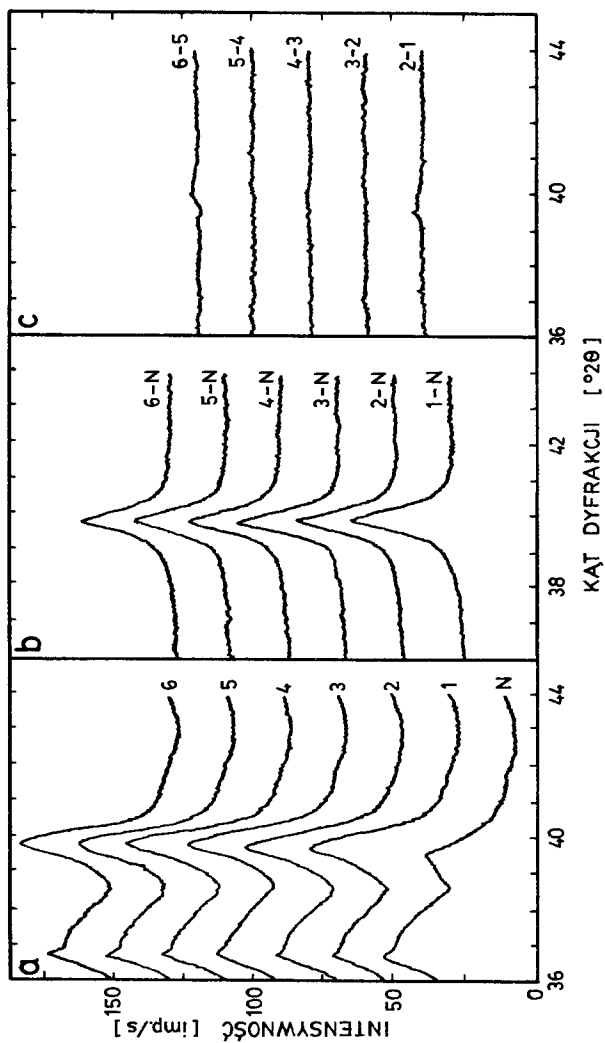
Wyniki badań chemisorpcji H<sub>2</sub> przez wspomniane katalizatory przedstawia tabela 8. W celu ustalenia, czy uzyskane zmiany wartości H/Pt odpowiadają zmianom dyspersji Pt, posłużyłem się również niezależną metodą XRD. Wyniki pomiarów XRD w postaci serii widm obejmujących region występowania linii dyfrakcyjnej Pt (111) dla katalizatorów K9 i K10 przedstawiają odpowiednio rys.10 i 11. W ostatniej kolumnie tabeli 8 umieściłem dane odnośnie procentowego udziału frakcji Pt wykrytej na podstawie analizy linii Pt (111), ważne dla oszacowania dyspersji metodą XRD.

Wpływ obróbki termicznej w O<sub>2</sub> i H<sub>2</sub> oraz zawartości chloru na dyspersję Pt w katalizatorach Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

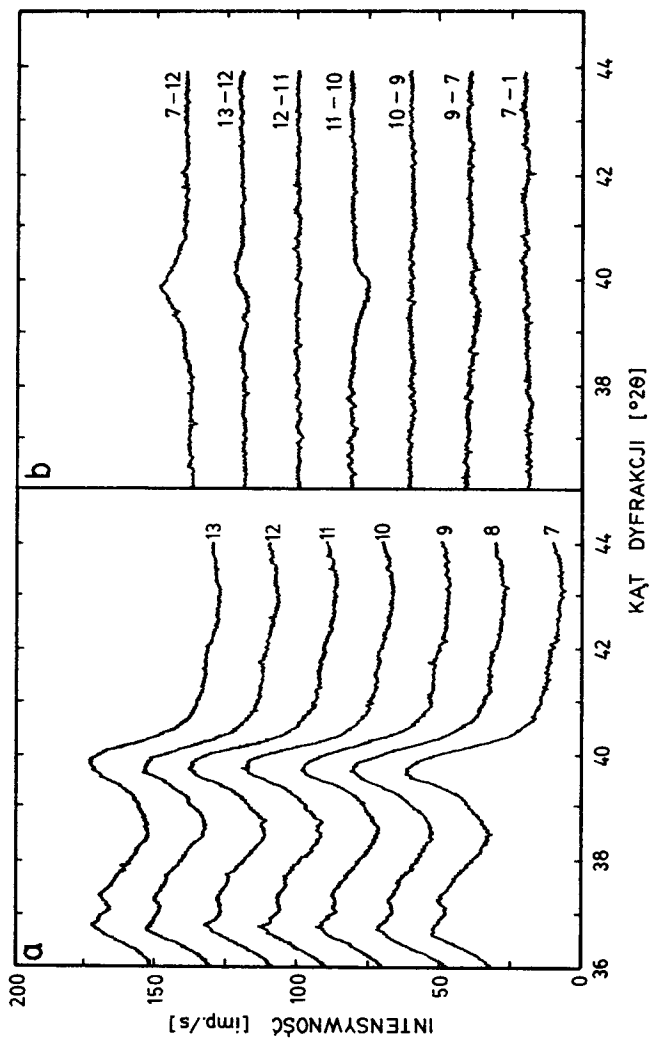
Katalizator	Pt [%] - nośnik	Numer etapu obróbki	Opis obróbki gaz-czas-temperatura [h] [K]	Zawartość Cl [%]	H/Pt	Ilość Pt odkrytej XRD [%]
K 9	1,07 - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 6	1	H <sub>2</sub> -1-773	0,04	0,30	65
		2	O <sub>2</sub> -1-823, H <sub>2</sub> -1-573		0,31	65
		3	H <sub>2</sub> -1-773		0,31	65
		4	O <sub>2</sub> -16-823, H <sub>2</sub> -1-573	0,04	0,29	65
		5	H <sub>2</sub> -1-773		0,26	65
		6	H <sub>2</sub> -1-973		0,03	65
K 10	1,07 - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 6	7	H <sub>2</sub> -1-573	1,40	0,09	65
		8	H <sub>2</sub> -1-773		0,11	65
		9	O <sub>2</sub> -1-823, H <sub>2</sub> -1-573		0,38	60
		10	H <sub>2</sub> -1-773		0,33	60
		11	O <sub>2</sub> -16-823, H <sub>2</sub> -1-573	0,50	0,53	50
		12	H <sub>2</sub> -1-773		0,46	50
		13	H <sub>2</sub> -1-973		0,10	50
K 11	1,05 - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 7	14	H <sub>2</sub> -1-773	0,02	0,80	
		15	O <sub>2</sub> -1-823, H <sub>2</sub> -1-773		0,74	
		16	H <sub>2</sub> -1-973	0,02	0,28	
		17	O <sub>2</sub> -1-973, H <sub>2</sub> -1-773		0,19	
K 12	1,27 - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 6	18	H <sub>2</sub> -1-773	1,02	0,76	
		19	O <sub>2</sub> -1-823, H <sub>2</sub> -1-773		0,85	
		20	H <sub>2</sub> -1-973	0,43	0,33	
		21	O <sub>2</sub> -1-973, H <sub>2</sub> -1-773		0,27	

Wyniki pomiarów chemisorpcji zawarte w tabeli 8 wskazują, że obróbki praktycznie wolnego od chloru katalizatora K9 w tlenie, w temperaturze 823 K (etapy 1-5) wywoływały niewielkie zmiany wartości H/Pt. Widma XRD na rys.10 (zwłaszcza uzyskane przez odjęcie - rys.10c) nie odzwierciedlają zauważalnych różnic w stanie dyspersji Pt. Metodą XRD wykryłem około 65 % Pt obecnej w badanym katalizatorze. Średni rozmiar krystalitów w tej frakcji oszacowałem na 15 nm. Pozostała część fazy aktywnej, reprezentowana przez krystality o rozmiarach  $\leq 2$  nm, znalazła się poza granicą czułości użytej metody instrumentalnej. Powyższe ustalenia wskazują, że stosunki H/Pt dla etapów 1-5 (tabela 8) odpowiadają w przybliżeniu dyspersji Pt. Wartość H/Pt = 0,03, zmierzona po redukcji próbki K9 w temperaturze 973 K (etap 6), nie koreluje z rzeczywistą dyspersją Pt, ponieważ wygląd linii Pt (111) pozostał praktycznie nie zmieniony po zastosowaniu tej obróbki (widmo 6-5 na rys.10c).



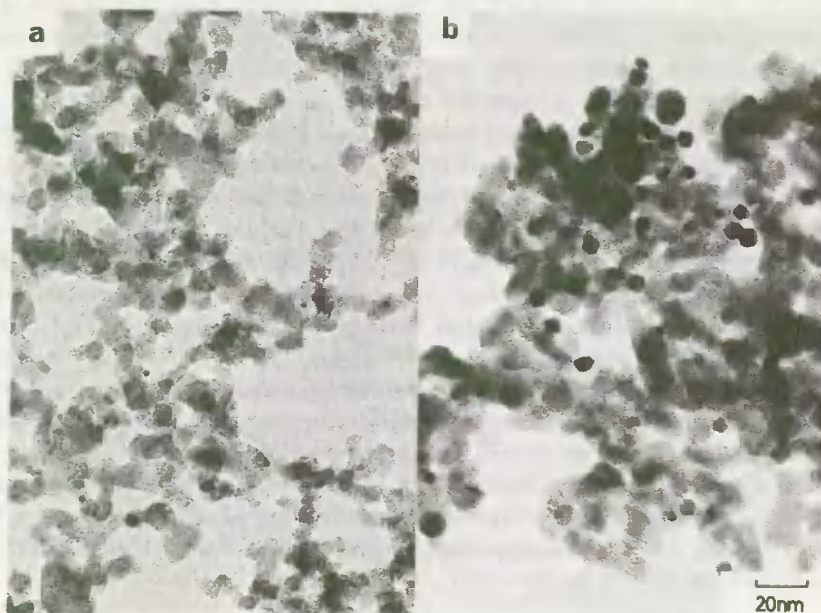


Rys.10. Widma XRD dla katalizatora K9: 1,07 % Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-6 (0,04 % Cl) oraz czystego nośnika N: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-6: a - zarejestrowane w pamięci komputera, b - otrzymane przez odjęcie widma nośnika "punkt po punkcie" za pomocą komputera, c - otrzymane przez odjęcie widm "poprzedniego od następnego" w ten sam sposób. Wszystkie widma utworzone z przesunięciem 20 impulsów/s w celu uzyskania przejrzystości rysunku. Numery 1-6 odpowiadają etapom z tabeli 8



Rys.11. Widma XRD dla katalizatora K10: 1,07 % Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 6 (1,4 % Cl): a - zarejestrowane w pamięci komputera, b - otrzymane przez odjęcie widm „punkt po punkcie” za pomocą komputera. Wszystkie widma odtworzono z przesunięciem 20 impulsów/s w celu uzyskania przejrzystości rysunku. Numery 1 - 13 odpowiadają obróbkom z tabeli 8

Podobne rezultaty (tabela 8) otrzymałem dla katalizatora K11 zawierającego również śladowe ilości chloru [132]. Badania TEM wykazały, że pierwsze trzy obróbki sekwencyjne (etapy 14-16) nie wywołały istotnych zmian dyspersji Pt. Typowy wygląd K11 dla wszystkich trzech etapów przedstawia przykładowo elektronmikrografia na rys.12a, zarejestrowana dla etapu 16.



Rys.12. Elektronmikrografie katalizatora K11: 1,05% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 7 poddanego sekwencyjnym obróbkom termicznym (tabela 8):  
 a - H<sub>2</sub> - 973 K (etap 16)  $D_{TEM} > 0,5$ , H/Pt = 0,28; b - O<sub>2</sub> - 973 K i H<sub>2</sub> - 773 K (etap 17)  $D_{TEM} = 0,20$ , H/Pt = 0,19.

Zidentyfikowane, nieliczne krystality Pt o rozmiarach 1-2 nm odpowiadają w przybliżeniu dyspersji  $D_{TEM} > 0,5$ . Wartość ta dla etapów 14 i 15 pozostaje w zgodzie z pomiarami chemisorpcyjnymi i oznacza, że faza aktywna utrzymuje się w stanie wysokiej dyspersji po obu obróbkach termicznych.

Niezgodność wyników obu metod dla etapu 16 spowodowana została wpływem redukcji w temperaturze 973 K na właściwości chemisorpcyjne układu Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w stosunku do wodoru (efekt typu SMSI). W następstwie kolejnej obróbki katalizatora K11 w tlenie, w temperaturze 973 K (etap 17) nastąpił drastyczny wzrost rozmiarów krystalitów Pt na skutek spiekania i aglomeracji (rys.12b). W tym przypadku uzyskałem dobrą zgodność dyspersji Pt oznaczonej elektronmikroskopowo ( $\bar{d}_s = 5$  nm,  $D_{TEM} = 0,20$ , rys.12b) i chemisorpcyjnie (H/Pt = 0,19, tabela 8).

Rezultaty pomiarów chemisorpcji H<sub>2</sub> dla katalizatora K10 zawierającego 1,4% Cl, różnią się w sposób zasadniczy od wyników uzyskanych dla dwóch poprzednio omówionych (tabela 8). Po redukcji tego katalizatora, zarówno w

573 jak i 773 K (etapy 7 i 8), bez uprzedniego wygrzewania w tlenie, zarejestrowałem anomalnie niskie wartości H/Pt rzędu 0,1. Podobieństwo widm XRD (1 i 7 na rys.11a oraz 7-1 na rys.11b) dowodzi, że tak niskie wartości H/Pt nie zostały spowodowane zmianami dyspersji. Gdyby stosunek H/Pt = 0,09 odzwierciedlał rzeczywistą dyspersję K10 po redukcji, wówczas jego widmo XRD w rejonie linii Pt (111) powinno różnić się wyraźnie od widma K9 po redukcji, dla którego H/Pt = 0,30. Opisany inhibujący wpływ chlorku na chemisorpcję wodoru, mierzoną po redukcji katalizatora w temperaturze 573 - 773 K, został zaobserwowany przez autora i współpracowników [132, 141] również dla innych próbek w układzie Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Kolejne obróbki w atmosferze tlenu w temperaturze 823 K, nie tylko eliminują ten efekt, ale również powodują redyspersję Pt, wyrażoną poprzez zmniejszenie się frakcji metalu, wykrytej metodą XRD z 65 do 50% (etapy od 7 do 12 z tabeli 2 oraz widmo 7-12 na rys.11b). Z porównania par wartości H/Pt dla etapów 9 i 10 oraz 11 i 12 wynika, że podwyższenie temperatury redukcji od 573 do 773 K wiąże się z nieznacznym zmniejszeniem tego stosunku. Fakt ten nie wywołał zmian intensywności linii Pt (111), ponieważ produkty odjęcia widm 10-9 i 12-11 (rys.11b) nie wykazują odchylenia od linii zerowej. Przyczyną takiego zachowania katalizatora może być albo zmiana stechiometrii chemisorpcji, względnie nieznaczna aglomeracja małych (< 2 nm) krystalitów Pt we frakcji pozostającej poza granicą czułości metody XRD. W ostatnim etapie obróbki (nr 13 w tabeli 8) nastąpił znaczny spadek wartości H/Pt, będący wspomnianym wcześniej efektem redukcji w temperaturze 973 K, nie zaś konsekwencją pogorszenia dyspersji na skutek aglomeracji (widmo 13-12 na rys.11b).

#### 4.3.3. Układy Pt/Sil-ZSM-5 i Pt/ZSM-5

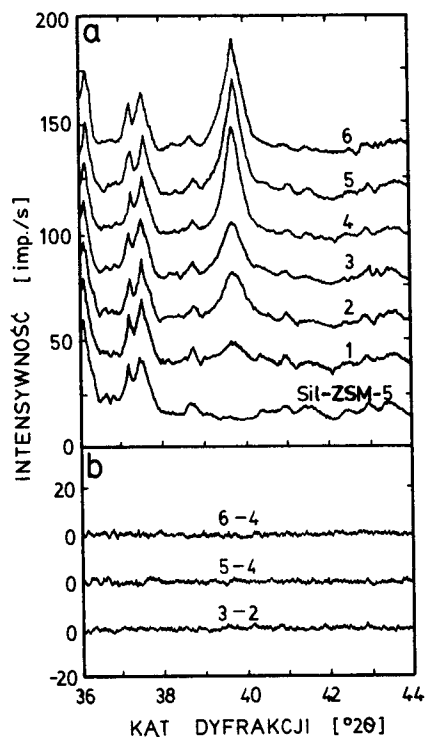
Wyniki pomiarów chemisorpcji w tabeli 9 (wartości H/Pt dla obróbek 2-3, 4-5 i 6-7) oraz odpowiadające im widma XRD (rys.13) wskazują, że redukcja układu Pt/Sil-ZSM-5 w temperaturze 773 K, poprzedzona działaniem tlenu w temperaturze 823 K, daje anomalnie niskie wartości H/Pt, analogicznie jak w przypadku zjawiska SMSI. Metodą TEM nie zaobserwowałem również większych różnic w wyglądzie krystalitów Pt zredukowanych w temperaturach 573 i 773 K. Wyznaczone elektronomikroskopowo średnie wielkości krystalitów  $\bar{d}_s$  dla obu temperatur redukcji wynoszą odpowiednio 4,6 i 5,0 nm (rys.14b i 14c). Obliczone dla nich wartości dyspersji  $D_{TEM}$  równe 0,22 i 0,20 dają dobrą zgodność z wartością H/Pt, otrzymaną jedynie w przypadku redukcji w temperaturze 573 K (etap 2 w tabeli 9).

Na podstawie danych XRD (widma 1 i 2 na rys.13a) można wnioskować o zachodzeniu procesu spiekania fazy aktywnej katalizatora pod wpływem tlenu w temperaturze 823 K. Potwierdza to wzrost krystalitów Pt, zarejestrowanych na elektronomikrofotografiach dla obróbek 1 i 2 (rys.14a i 14b). Natomiast redukcja katalizatora w temperaturze 773 K nie wywołuje podobnego efektu, o czym świadczy rezultat odjęcia widm: 3-2, 5-4 oraz 6-4 na rys.13b.

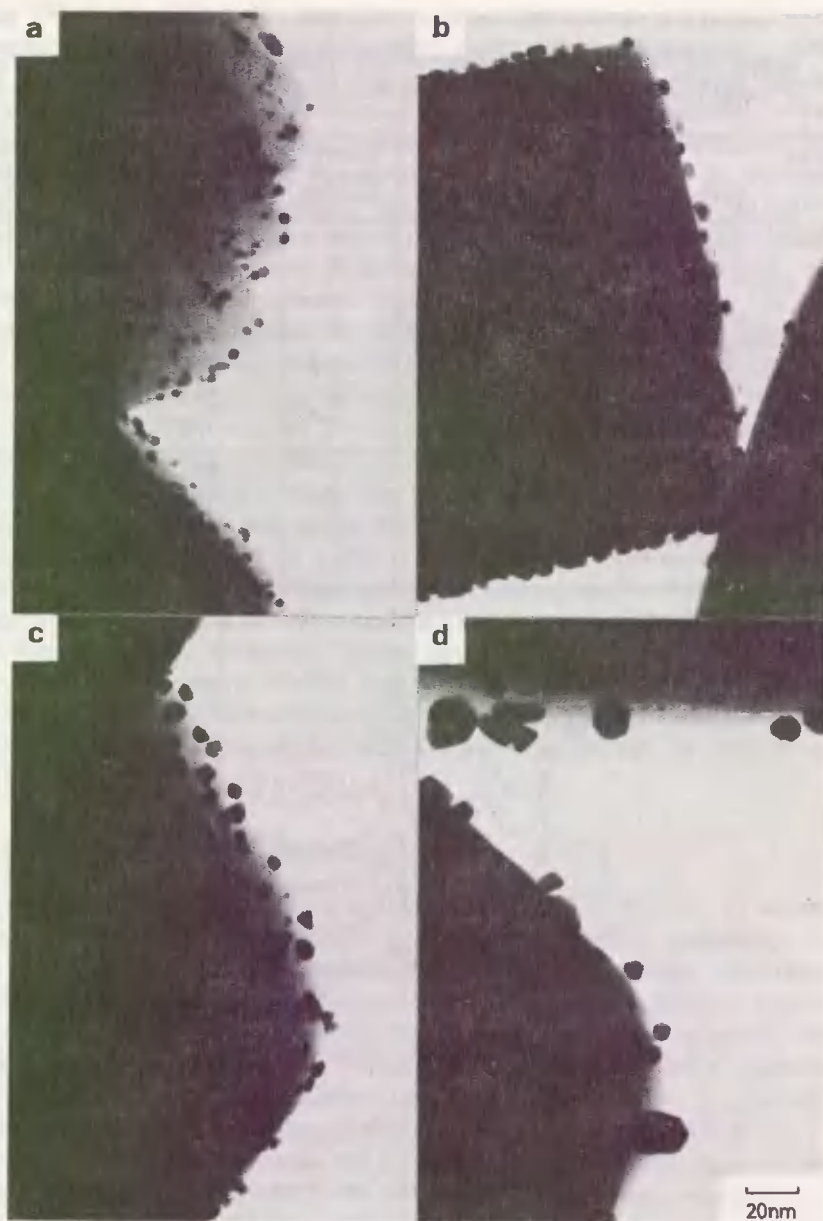
Tabela 9

Wpływ obróbki w O<sub>2</sub> oraz temperatury redukcji na chemisorpcję H<sub>2</sub>  
w katalizatorach K14: 0,98 % Pt/Sil-ZSM-5 i K15: 5,6 % Pt/ZSM-5

Katalizator	Obróbka O <sub>2</sub> czas [h] - temperatura [K]		Numer etapu obróbki	Temperatura redukcji [K]	H/Pt	Ilość Pt wykrytej XRD [%]
K 14	1	-	823	1	773	0,58
				2	573	0,25
				3	773	0,14
	1	-	973	4	573	0,06
				5	773	0,00
	1	-	673	6	573	0,07
				7	773	0,01
K 15	1	-	823	8	573	0,39
				9	773	0,36
				10	573	0,19
				11	773	0,17



Rys.13. Widma XRD dla katalizatora K14: 0,98 % Pt/Sil-ZSM-5 oraz czystego nośnika Sil-ZSM-5: a - zarejestrowane w pamięci komputera, b - uzyskane przez odjęcie „punkt po punkcie” za pomocą komputera. Wszystkie widma odtworzono z przesunięciem 20 imp./s w celu uzyskania przejrzystości rysunku. Numery od 1 do 6 odpowiadają etapom z tabeli 9



Rys.14. Elektronomikrofotografie katalizatora K14: 0,98 % Pt/Sil-ZSM-5 poddanego sekwencyjnym obróbkom termicznym (tabela 9):

a -  $H_2$  - 773 K (etap 1)  $\bar{d}_s = 2,6$  nm,  $D_{TEM} = 0,39$ ; b -  $O_2$  - 823 K i  $H_2$  - 573 K (etap 2)  $\bar{d}_s = 4,6$  nm,  $D_{TEM} = 0,22$ ; c -  $H_2$  - 773 K (etap 3)  $\bar{d}_s = 5,0$  nm,  $D_{TEM} = 0,20$ ; d -  $O_2$  - 973 K,  $H_2$  - 573 K i  $H_2$  - 773 K (etapy 4 i 5)  $\bar{d}_s = 11$  nm,  $D_{TEM} = 0,09$

Kolejne utlenienie katalizatora w temperaturze 973 K i redukcje w temperaturze 573 i 773 K doprowadziły do dalszej aglomeracji platyny wyraźnej poprzez zwiększenie intensywności linii Pt (111) (widma 4 i 5 na rys.13a) oraz wzrost wyznaczonego metodą TEM średniego rozmiaru krystalitów  $\bar{d}_g$  do wartości 11 nm (rys.14d).

Podobnie jak poprzednio, jedynie stosunek H/Pt, otrzymany z pomiarów chemisorpcji  $H_2$  po redukcji katalizatora w temperaturze 573 K, wyraża rzeczywistą dyspersję fazy aktywnej. Zanik efektu podobnego do SMSI oraz powrót do poprzednich właściwości uzyskałem w następstwie utleniania próbki w temperaturze 673 K i redukcji ponownie w temperaturze 573 K (etap 6 w tabeli 9 oraz widmo 6 na rys.13a).

W układzie 5,6 % Pt/ZSM-5 nie stwierdziłem żadnych efektów charakterystycznych dla stanu SMSI (etapy 8-11 w tabeli 9). Jediną, poważniejszą zmianę dyspersji wywołaną spiekaniem krystalitów Pt zarejestrowałem po utlenieniu tego katalizatora w temperaturze 823 K (etap 10 w tabeli 9).

#### 4.4. Dyskusja

##### 4.4.1. Przyczyny wywołujące zjawiska SMSI w badanych katalizatorach

We wszystkich trzech zbadanych układach Pt/nośnik trudny do redukcji wykryłem zjawisko typu SMSI. Przejawiało się ono obniżeniem lub całkowitym zanikiem właściwości chemisorpcyjnych fazy aktywnej w stosunku do wodoru po redukcji katalizatorów w temperaturze 773 K w przypadku Pt/MgO (tabela 5) i Pt/Si1-ZSM-5 (tabela 9) oraz w temperaturach 573 - 773 K i 973 K w przypadku Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (tabela 7 i 8). Całkowity lub częściowy powrót katalizatorów będących w stanie SMSI do poprzednich właściwości chemisorpcyjnych, uzyskałem w wyniku utleniania w temperaturze 675 - 823 K (w zależności od rodzaju nośnika), a następnie redukcji w temperaturze 573 K. Wykonane równoległe kontrolne badania dyspersji metodami niezależnymi XRD i TEM wykluczyły spiekanie (aglomerację) Pt jako przyczynę zaobserwowanego efektu.

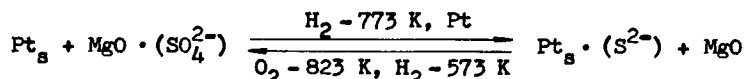
W celu wyjaśnienia istoty zjawiska w układzie Pt/MgO, badaniami objąłem 8 katalizatorów (tabela 5) przygotowanych na nośnikach o różnej czystości (tabela 3). Zanik właściwości chemisorpcyjnych po redukcji w temperaturze 773 K, zarejestrowałem dla katalizatorów K1 - K6. Czynniki takie, jak: wyjściowa dyspersja fazy aktywnej, zawartość chloru oraz rodzaj użytego prekursora Pt, nie posiadały istotnego wpływu na występowanie zjawiska SMSI. Badania próbek K7 i K8 nie wykazały obecności w nich stanu SMSI, ponieważ właściwości chemisorpcyjne obu katalizatorów pozostawały nie zmienione przy przejściu z temperaturą redukcji od 573 do 773 K (tabela 5).

Jediną istotną cechą odróżniającą te dwa katalizatory od poprzednio wspomnianych K1 - K6 był brak siarki, ponieważ przygotowałem je na nośniku o czystości spektralnej (tabela 3). Z powyższego spostrzeżenia wyciągnąłem

wniosek, że zasadniczą przyczyną występowania zjawiska typu SMSI była obecność siarki w nośniku MgO, wywołującej zatrucie fazy aktywnej. Zaproponowana interpretacja przebiegu zjawisk w układzie Pt/MgO zanieczyszczonym siarką, poddanych obróbkom termicznym w wodorze i tlenie, przedstawia się następująco. W stadium wyjściowym, po redukcji katalizatora w temperaturze 573 K, siarka znajduje się w MgO w postaci jonów  $\text{SO}_4^{2-}$  [37], nie wpływających na właściwości chemisorpcyjne w stosunku do wodoru. W trakcie ogrzewania katalizatora w temperaturze 773 K w atmosferze wodoru, jony  $\text{SO}_4^{2-}$  mogą migrować na powierzchnię nośnika, gdzie ulegają redukcji do jonów  $\text{S}^{2-}$ . Wykonane przez Wanga i współpracowników [37] badania widm IR wykazały, że podczas nieobecności metalu podobna redukcja nie zachodziła. Dlatego też rola Pt polega najprawdopodobniej na katalizowaniu tej reakcji. Wytworzone jony  $\text{S}^{2-}$  migrują następnie na powierzchnię kryształitów Pt, gdzie zatrzymują selektywnie centra odpowiedzialne za chemisorpcję wodoru. W wytworzonym stanie katalizator, pomimo braku widocznych oznak utraty centrów aktywnych ne skutek spiekania (aglomeracji) fazy aktywnej, wykazuje w pomiarach chemisorpcyjnych wartości H/Pt równe lub zbliżone do zera.

Autorzy szeregu prac [118, 119, 142] wykazali, że zastosowana temperatura redukcji katalizatorów równa 573 K była za niska do przeprowadzenia jonów  $\text{SO}_4^{2-}$  w  $\text{S}^{2-}$ . Dlatego też układy zawierające siarkę w postaci  $\text{SO}_4^{2-}$  po redukcji w temperaturze 573 K wykazują normalne właściwości chemisorpcyjne w stosunku do wodoru.

Jak wynika z danych w tabeli 5, omawiane zjawisko w układzie Pt/MgO jest odwracalne, podobnie jak SMSI w układzie Pt/TiO<sub>2</sub> [4]. Działanie tlenem w temperaturze 823 K i redukcja w temperaturze 573 K spowodowały powrót katalizatorów do poprzednich właściwości chemisorpcyjnych, ponieważ jony  $\text{S}^{2-}$  po utlenieniu do  $\text{SO}_4^{2-}$  uległy migracji z powierzchni metalu ponownie do nośnika. Opisane procesy można przedstawić schematycznie za pomocą reakcji:



W pionierskich studiach nad układem Pt/TiO<sub>2</sub> Tauster i współpracownicy [4] wykluczyli obecność zanieczyszczenia siarką jako przyczynę zjawiska SMSI. Autorzy ci utrzymują, że obróbka tlenem w temperaturze 773 K eliminuje całkowicie siarkę z katalizatora. Obecne badania nie potwierdzają takiego rozumowania. Jeżeli przyjmiemy się przykładowo, iż redukcja katalizatora K 2 w temperaturze 773 K (tabela 5) doprowadza do zablokowania 50 % powierzchni Pt przez siarkę oraz, że cała ta ilość opuszcza katalizator w wyniku utlenienia w temperaturze 823 K, wówczas mniej niż dwa cykle obróbek redukcja - utlenienie wystarczyłyby do kompletnego usunięcia siarki w katalizatorze K 2 (0,02 % S). Tymczasem na podstawie danych w tabeli 5 (etap 9) widać, że efekt obniżenia chemisorpcji H<sub>2</sub> wystąpił nawet po pięciu cyklicznych obróbkach w wodorze i tlenie, a zawartość S w katalizatorze po tych obróbkach w dalszym ciągu kształtowała się na poziomie 0,02 %.

Jeżeli cała siarka (0,02 %) zawarta w K 2 działała jako trucizna fazy aktywnej, to jej stężenie wynosi około 6 μmol/g MgO wobec stężenia Pt równego



30  $\mu\text{mol/g}$  MgO. Porównanie obu wartości nasuwa pytanie, czy tak niewielka ilość siarki może zatruć powierzchnię metalu do tego stopnia, aby wartość H/Pt zmalała prawie do zera? Powyższą wątpliwość daje się wyjaśnić w oparciu o zjawisko zatrutowania selektywnego oraz wpływu, jaki atomy S mogą wywierać na centra aktywne, położone w ich sąsiedztwie. Panuje przekonanie, że w zjawisku tym dominuje efekt elektronowy siarki [143]. Silne wiązanie chemiczne utworzone pomiędzy S i Pt powoduje osłabienie oddziaływań fazy aktywnej z innymi adsorbatami i może w efekcie doprowadzić do utraty przez nią zdolności dysocjowania cząsteczek  $\text{H}_2$ . Poza tym, pewna ilość centrów aktywnych w bezpośrednim sąsiedztwie atomów siarki może również ulec dezaktywacji spowodowanej efektem elektronowym, polegającym na zmniejszeniu gęstości elektronowej wskutek elektroujemnego charakteru siarki.

Powyższa dyskusja dowodzi, że zaobserwowane zjawisko zaniku właściwości chemisorpcyjnych w stosunku do wodoru w układzie Pt/MgO posiada zupełnie inną naturę, niż SMSI w przypadku Pt/TiO<sub>2</sub>. Badania elektronomikroskopowe wszystkich katalizatorów Pt/MgO, zredukowanych w temperaturze 773 K, nie wykazały w nich obecności cienkich krystalitów o morfologii „pill-box” (rys.5 i 6), w których oddziaływania metal-nośnik, polegające na przejściu elektronów w warstwie metalu przylegającej bezpośrednio do nośnika, mogłyby zostać przeniesione efektywnie na warstwę powierzchniową metalu, kontaktującą się z adsorbatem.

Należy zwrócić uwagę, że oprócz przedstawionej głównej przyczyny efektu SMSI w układzie Pt/MgO, jaką jest toksyczne działanie siarki w stosunku do powierzchni fazy aktywnej, inne czynniki lub ich kombinacja mogłyby również odgrywać pewną rolę w oddziaływaniach metal-nośnik. Ze względu na czystość spektralną i wysoki stopień krystaliczności, użyty do badań MgO-4 charakteryzuje się niskim stężeniem defektów powierzchniowych oraz mniejszą zawartością powierzchniowych grup hydroksylowych [37]. Istnieje zatem uzasadnione podejrzenie, że wymienione właściwości nie pozostają bez wpływu na te oddziaływania. Wykonane przez Heinemanna i współpracowników [144] badania TEM in situ, katalizatorów Pd osadzonych na wysokiej czystości MgO o orientacji (100) i (111), ujawniły epitaksjalny wzrost Pd oraz tendencję krystalitów Pd do przyjmowania silnie spłaszczonych form na użytym MgO. Zdaniem autorów, powyższe cechy świadczą o zachodzeniu oddziaływań pomiędzy metalem i nośnikiem. Niestety wspomniane badania nie podają żadnych implikacji zaobserwowanych zjawisk na właściwości chemisorpcyjne bądź katalityczne układu Pd/MgO, przez co wykorzystanie ich w celu wyjaśnienia efektu SMSI jest ograniczone.

W kolejnym, przebadanym układzie Pt/Sil-ZSM-5 efekty typu SMSI zaobserwowałem każdorazowo po redukcji katalizatora K14 w temperaturze 773 K (tabela 9). Ze względu na zachowanie się tego układu pod wpływem obróbek termicznych, podobne jak w przypadku Pt/MgO zawierającego siarkę, postuluje się, że zjawisko zmniejszenia zdolności chemisorpcyjnych w stosunku do wodoru wywołane zostało również zatrutowaniem fazy aktywnej [33, 38]. Jak do tego czasu, nie udało się ustalić rodzaju trucizny, lecz wydaje się bardzo prawdopodobne, iż pochodzi ona z substratów użytych do preparatyki nośnika [14].

Wspomniane analogie z układem Pt/MgO sugerują rozważenie ewentualnej roli siarki jako jednej z możliwych przyczyn stanu SMSI. Jeżeli obecność 0,02 % S w katalizatorach ~0,5 % Pt/MgO o dyspersji rzędu 0,25 (K2 i K3 w tabeli 9) powoduje obniżenie chemisorpcji wodoru prawie do zera, to można oczekiwać, że podobne zjawisko, lecz o mniejszej intensywności, jakie zaobserwowałem w układzie 0,98 % Pt/Sil-ZSM-5 o podobnej dyspersji (etapy 2 i 3 w tabeli 9), zostałyby wywołane zawartą w nim siarką w ilości nieco poniżej czułości (0,01 %) metody użytej w niniejszej pracy do oznaczenia tego pierwiastka. Gdy w wyniku utleniania w temperaturze 973 K, dyspersja H/Pt układu K14 zredukowanego w 573 K zmalała od 0,25 do 0,06 (etap 2 i 4 w tabeli 9) na skutek spiekania fazy aktywnej, to stężenie siarki względnie innej substancji trującej było wystarczające, aby po redukcji w temperaturze 773 K spowodować spadek wartości H/Pt do zera (etap 5 w tabeli 9). Warto zauważyć, że uruchomienie procesu zatrucia wymaga wstępnego ogrzania katalizatora w atmosferze tlenu (etap 2 w tabeli 9). Wykryte zjawisko typu SMSI w układzie Pt/Sil-ZSM-5 jest również odwracalne. Powrót do poprzednich zdolności chemisorpcyjnych uzyskałem poprzez obróbkę katalizatora w tlenie w temperaturze 673 K, a następnie w wodorze w temperaturze 573 K.

Ostatni z przebadanych układów Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, w trakcie sekwencyjnych obróbek termicznych w O<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>, wykazał dwa charakterystyczne zjawiska zmniejszenia zdolności chemisorpcyjnych w stosunku do wodoru. Spowodowane zostały one zupełnie odmiennymi czynnikami, z których żaden nie wiąże się z obniżeniem dyspersji fazy aktywnej, co wykazałem w niniejszej pracy w części poświęconej omówieniu wyników badań.

Pierwsze ze zjawisk polega na inhibitującym wpływie chloru wprowadzanego z nośnikiem, na chemisorpcję H<sub>2</sub> mierzoną po redukcji katalizatora w temperaturze 573 - 773 K (etapy 7 i 8 w tabeli 8). Na podstawie obserwacji zmian zawartości chloru w katalizatorach K10 i K12, poddanych sekwencyjnym obróbkom termicznym (etapy 7-13 i 18-21 w tabeli 8), można dostrzec, że ogrzewanie w atmosferze suchych gazów O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> i N<sub>2</sub> w zakresie temperatury 573 - 973 K, nie prowadzi do efektywnego usunięcia chloru z układu Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. W obu próbkach, po zakończeniu sekwencji obróbek, pozostaje wciąż około 0,5 % tego pierwiastka. Z drugiej strony, utlenianie katalizatora w temperaturze 823 K (etap 9 w tabeli 8), powoduje zanik efektu wywołanego obecnością chloru.

Dla wyjaśnienia zaobserwowanego zjawiska w niniejszej pracy zaproponowałem interpretację, według której działanie tlenem w temperaturze 823 K powoduje usunięcie chloru jedynie z powierzchni oraz sąsiedztwa krystalitów Pt [132], co w konsekwencji eliminuje oddziaływania Pt-Cl odpowiedzialne za pogorszenie zdolności chemisorpcyjnych katalizatora w stosunku do wodoru. Podobnych skutków nie wywołują obróbki w atmosferze redukującej i obojętnej.

Inne zjawisko typu SMSI występuje po redukcji układu Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w temperaturze 973 K (etapy 5, 7, 10 i 11 w tabeli 7). Wyniki obecnych badań dowiodły, że jest ono charakterystyczne dla wszystkich użytych w pracy katalizatorów.

lizatorów, bez względu na zawartość chloru (tabele 7 i 8). Zaobserwowany efekt SMSI można wyjaśnić albo procesem tworzenia się kompleksu powierzchniowego pomiędzy Pt i produktami częściowej redukcji nośnika [28, 31, 105], względnie w oparciu o hipotezę zachodzenia silnej chemisorpcji wodoru połączonej z absorpcją [123, 145]. W obecnych badaniach, widma XRD zarejestrowana w zakresie  $10-90^{\circ}2\theta$  dla próbek zredukowanych w temperaturze 973 K, nie wykazały obecności żadnych, dodatkowych linii dyfrakcyjnych. Niestety, ze względu na ograniczoną czułość metody XRD, fakt ten nie może być uważany za dowód nietworzenia się hipotetycznego kompleksu. Należy jednak zauważyć, że efekt zmniejszenia chemisorpcji  $H_2$  jest słabiej zaznaczony dla katalizatora K 12 o wysokiej dyspersji w porównaniu z katalizatorem K 9 o niższej dyspersji (tabela 7). W pierwszym z nich, z uwagi na zwiększony kontakt pomiędzy metalem i nośnikiem, tworzenie kompleksu powierzchniowego powinno przebiegać relatywnie łatwo.

Wyniki w tabeli 7 mogą być wyjaśnione zjawiskiem silnej chemisorpcji wodoru, który nie uległ desorpcji w trakcie jego usuwania azotem w temperaturze 773 K (odgazowanie), poprzedzającego pomiary H/Pt. Przykładowo, zwiększenie temperatury odgazowania próbki K 9 z 773 K (etap 7) do 973 K spowodowało wzrost wartości H/Pt od 0,03 do 0,06. Należy jednak mieć na uwadze, że analogiczny efekt zaobserwuje się również wówczas, gdy przyozymami spadku zdolności chemisorpcyjnych wodoru będą procesy zatrucia lub blokowania powierzchni Pt zredukowanymi formami nośnika. Większość powierzchniowych atomów Pt, zajęta przez silnie zachemisorbowany wodór, nie zostanie wykryta zastosowaną metodą pomiaru chemisorpcji  $H_2$  w temperaturze pokojowej. Jednakże część z nich może w tych warunkach przereagować z tlenem odzyskując swoje normalne właściwości chemisorpcyjne, co uwidaczniają wartości H/Pt dla etapów 6 i 12 (tabela 7). Przy dalszym wzroście temperatury utleniania do 373 K, cały silnie zachemisorbowany wodór przereagował z tlenem, czyniąc ponownie powierzchnię fazy aktywnej dostępną dla pomiarów H/Pt (etap 13 w tabeli 7).

Badania licznych autorów [109, 123, 145, 146] dostarczyły szeregu dowodów występowania wodoru na platynie w stanie silnej chemisorpcji.

Menon i Froment [109] wykazali za pomocą TPD, że im wyższą temperaturę redukcji zastosowano dla układu Pt/ $Al_2O_3$ , tym wyższą temperaturę należało później użyć do całkowitej desorpcji wodoru. Candy i współpracownicy [145], wykonując badania termodesorpcyjne układów Pt/nośnik trudny do redukcji, wyróżnili trzy formy wodoru chemisorbowanego na platynie. Dwie pierwsze  $\beta_1$  i  $\beta_2$ , odnalezione w niższych temperaturach, przypisano adsorpcji na powierzchniowych atomach Pt ( $\beta_1$ ), względnie w pozycjach międzywęzłowych ( $\beta_2$ ). Natomiast forma  $\beta_3$ , odpowiadająca stanowi silnej chemisorpcji, pojawiała się wtedy, gdy adsorpcję wodoru prowadzono w temperaturze 900 K. W celu wyjaśnienia stanu  $\beta_3$ , ci sami autorzy postulują tworzenie się połączeń typu Al-O-H-Pt w reakcji atomowego wodoru z mostkami Al-O-Al w nośniku. Powyższa hipoteza znalazła potwierdzenie w pracy [146], w której, w warunkach wystąpienia  $\beta_3$ , w widmie IR katalizatora zaobserwowano nowe pasmo w pozycji  $950\text{ cm}^{-1}$ . Zdaniem Paala i Menona [122], połączenia takie stanowią naj-

prawdopodobniej formy pośrednie dla wodoru migrującego z metalu na nośnik (spillover) i na odwrót.

Z przedstawionej dyskusji rezultatów badań własnych nad zjawiskami SMSI w grupie katalizatorów Pt osadzonej na trzech nośnikach trudnych do redukcji wynika, że oddziaływania tego typu przejawiające się wyraźnym pogorszeniem właściwości chemisorpcyjnych fazy aktywnej w stosunku do wodoru pod wpływem redukcji w wysokiej temperaturze, nie mogą być prostym następstwem przeskoaku elektronu pomiędzy metalem i nośnikiem. Jakkolwiek zidentyfikowany główny czynnik odpowiedzialny za wystąpienie zjawiska SMSI jest odmienny w każdym z trzech przebadanych układów, to jednak końcowy efekt sprowadza się do zablokowania centrów chemisorpcyjnych na powierzchni platyny przez truciznę, silnie chemisorbuje się wodór, bądź przez inne, bliżej nieokreślone indywidua (ang. „species”), migrujące z nośnika. Wielu badaczy [71, 76, 147-150] sądzi, że uwalniane indywidua, obok trucizn (np. siarka), mogą stanowić różne produkty częściowej redukcji materiału nośnika. W katalizatorach Me/nośnik łatwy do redukcji, których przykładem jest Pt/TiO<sub>2</sub>, substancją zdolną do migracji i blokowania centrów aktywnych na powierzchni metalu, byłby TiO<sub>x</sub> [75-85].

W przypadku układów z nośnikiem trudnym do redukcji (np. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) może mieć również miejsce proces częściowej redukcji powierzchniowej [23, 151], ułatwiony poprzez obecność metalu adsorbującego wodór dysocjatywnie [105]. Powyższe ustalenia wskazują na bardziej uniwersalny charakter teorii opartych na efektach pokrywania powierzchni metalu przez różne indywidua migrujące z nośnika, w zastosowaniu do opisu zjawiska SMSI.

Od szeregu lat termin SMSI używany bywa powszechnie do określania zjawisk często nie posiadających związku z faktycznymi oddziaływaniami, polegającymi na przeniesieniu elektronu pomiędzy fazą aktywną i nośnikiem. Dla większości badaczy, jedynym pewnym kryterium rozstrzygającym o wystąpieniu stanu SMSI, jest następująca sekwencja zarejestrowanych zmian właściwości chemisorpcyjnych układu [152]:

1. Po redukcji niskotemperaturowej (zwykle  $\leq 573$  K) katalizator wykazuje normalne właściwości chemisorpcyjne w stosunku do H<sub>2</sub> i CO, tzn. wartości H/Me<sub>s</sub> i CO/Me<sub>s</sub> odpowiadają w przybliżeniu jedności.
2. Po redukcji wysokotemperaturowej (zwykle  $\geq 723$  K) następuje wyraźny zanik chemisorpcji H<sub>2</sub> i CO, który nie jest spowodowany zmniejszeniem powierzchni właściwej metalu w następstwie splekania jego krystalitów (stan SMSI).
3. Obróbka w tlenie lub w powietrzu, a następnie redukcja niskotemperaturowa powoduje przywrócenie normalnych właściwości chemisorpcyjnych układu.
4. Kolejna redukcja w wysokiej temperaturze wywołuje ponownie stan SMSI.
5. Etapy 3 i 4 powtarzane cyklicznie powodują te same efekty.

Powstaje więc pytanie, czy terminem SMSI można określać zjawiska blokowania centrów aktywnych przez trucizny lub migrujące fazy częściowo zredukowanego nośnika, które wywołują analogiczną sekwencję zmian właściwości chemisorpcyjnych? Bond i Burch [152] dali negatywną odpowiedź na powyższe

pytanie, chociaż, z drugiej strony, autorzy ci przyznali, że aż do chwili obecnej nie uzyskano właściwie żadnej pewności co do faktycznej przyczyny SMSI. Tauster i współpracownicy [4, 5] wprowadzili pojęcie SMSI dla wyrażenia efektów związanych z obecnością nośnika, nie zaś z powodu wykrycia jakichkolwiek bezpośrednich symptomów silnych oddziaływań pomiędzy metalem i nośnikiem. Ponieważ pojęcie to, używane w większości prac, odnosi się właśnie do sekwencji zmian właściwości chemisorpcyjnych wymienionych w etapach 1-5, zatem żadna z prawdopodobnych przyczyn tłumaczących zjawiska 1-5 nie powinna być odrzucona.

Migracja różnych indywiduów z nośnika do fazy aktywnej wydaje się być bardzo przekonująca, i w niej należałoby upatrywać głównej przyczyny występowania stanu SMSI w układach zawierających zarówno nośnik łatwy do redukcji, jak i trudny do redukcji. Według Wankego i współpracowników [153], substancje te po znalezieniu się na powierzchni metalu mogą utrudniać dostęp do jego centrów aktywnych (blokada fizyczna), bądź też oddziaływać chemicznie z powierzchnią metalu (zatrucie lub promotorowanie). W związku z powyższym rozumowaniem autorzy ci proponują zastąpienie nazwy SMSI bardziej adekwatnym określeniem „zatrucie lub promotorowanie metalu wywołane obecnością nośnika” SIMPP (ang. Support-Induced Metal Poisoning or Promotion).

#### 4.4.2. Wpływ chloru na zjawisko redispersji Pt w badanych katalizatorach

Od kilkunastu lat badania nad sposobami regeneracji katalizatorów zużytych w wyniku długotrwałego przebywania w warunkach reakcji stanowią jedno z ważniejszych zagadnień w pracach laboratoriów katalitycznych wielu znanych ośrodków naukowych i przemysłowych na świecie. Stosunkowo największej uwagi poświęca się przy tym opracowaniu metod redispersji spieczonej fazy aktywnej, za pomocą obróbek cieplnych w atmosferze różnych gazów. W celu wyjaśnienia natury zjawisk spiekania (aglomeracji) i redispersji sformułowano dwa alternatywne mechanizmy: migracji atomowej (cząsteczkowej) [154] oraz migracji i pęknięcia krystalitów metali [155, 156].

Należy podkreślić, że dotychczasowe dane doświadczalne nie pozwalają na jednoznaczną odpowiedź, który ze wspomnianych wyżej mechanizmów jest obowiązujący. W opinii przeważającej liczby autorów [154, 157, 158] dysponujących TEM jako techniką bezpośrednią, migracja cząstek metali o rozmiarach od kilku do kilkunastu nm jest praktycznie niezauważalna, względnie dotyczy tylko niewielkiej ich liczby. Nie ulega natomiast wątpliwości, że w procesach redispersji jak i spiekania (aglomeracji) fazy aktywnej, kluczową rolę odgrywają oddziaływania typu metal-nośnik. Opublikowane na ten temat obszernie monografie [159-161] zawierają liczne wyniki badań oraz szczegółowe ustalenia dotyczące wpływu rodzaju metalu, nośnika, atmosfery gazowej oraz temperatury na przebieg i zasięg obu zjawisk, szczególnie w odniesieniu do najlepiej pod tym względem rozpoznanej grupy układów Me/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Bardzo mało uwagi poświęcono natomiast znaczeniu chloru w procesach aglomeracji, a zwłaszcza redispersji, zważywszy na fakt, iż pierwiastek

ten bywa często wprowadzany wraz z prekursorem metalu (np.  $H_2PtCl_6$ ) na etapie preparatyki katalizatorów, względnie występuje jako zanieczyszczenie w wielu produkowanych nośnikach. Dlatego też fragment badań nad oddziaływaniami metal-nośnik, których dyskusję zawiera niniejszy rozdział pracy, poświęciłem zagadnieniu wpływu tak wprowadzonego chloru na zjawisko redispersji platyny osadzonej na trzech nośnikach:  $Al_2O_3$ ,  $MgO$  i ZSM-5.

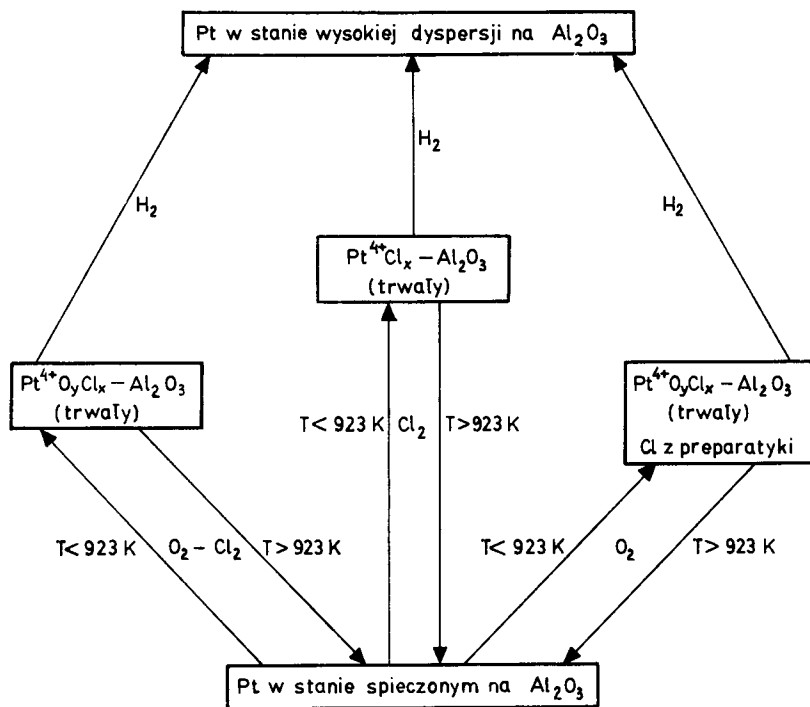
Według wcześniejszych ustaleń, dokonanych na podstawie wieloletnich eksperymentów różnych badaczy, układ  $Pt/Al_2O_3$  ulega redispersji pod działaniem tlenu, w temperaturach  $\leq 873$  K [159-162]. Mechanizm zjawiska podany przez Fiedorowa i Wanke [162] zakłada powstawanie tlenku  $PtO_2$ , który w trakcie rozprzestrzeniania się po nośniku może z nim oddziaływać chemicznie. Gdy na katalizator w stanie utlenionym podziała się wodorem, to proces redukcji dobrze zdyspergowanego  $PtO_2$  prowadzi do stanu zwiększonej dyspersji metalu. Jeżeli w zastosowanej temperaturze utleniania  $PtO_2$  jest nietrwały (zwykle  $>873$  K), względnie oddziaływania metal-nośnik są zbyt słabe, wówczas obróbka w tlenie wywołuje zjawisko odwrotne, tj. spiekanie fazy aktywnej. W późniejszych badaniach [163, 164, 166] zamiast tlenków  $PtO_2$ ,  $PtO$  względnie  $PtO_y$  przyjęto mówić o kompleksie powierzchniowym typu np.  $PtO_y-Al_2O_3$ , ażeby wyraźnie zaznaczyć istnienie silnych oddziaływań pomiędzy utlenionymi formami metalu i nośnikiem.

W generalnym zarysie przedstawione powyżej założenia pozostają słuszne do dziś, jakkolwiek wyniki najnowszych studiów autora i współpracowników [132, 163] oraz Lieske i współpracowników [164] wykazały, że warunkiem koniecznym do redispersji układu  $Pt/Al_2O_3$  jest obecność chloru w nośniku względnie w fazie gazowej. Z danych w tabeli 8 wynika, że ogrzewanie w atmosferze tlenu w temperaturze 823 K doprowadziło jedynie do redispersji fazy aktywnej układów K10 i K12, w których zawartość chloru wprowadzonego w trakcie preparatyki wynosiła  $>1$  %. Dwa pozostałe katalizatory K9 i K11 ze śladowymi ilościami tego pierwiastka ( $\leq 0,041$  %) nie wykazały podobnego zjawiska.

Stopień redispersji, a także temperatura (zwykle mieści się ona w zakresie 773-873 K) [159-162], w której zjawisko redispersji ma miejsce podczas ogrzewania w atmosferze utleniającej wolnej od chloru, zależy od ilości tego pierwiastka wprowadzonej do układu wraz z nośnikiem lub prekursorem metalu. Wydaje się zatem bardzo prawdopodobne, że katalizatory  $Pt/Al_2O_3$ , dla których w pracach [162-165] zarejestrowano redispersję w czystym tlenie, musiały zawierać pozostałości chloru z etapu ich preparatyki. Ostatnio Foger i Jaeger [166] oraz Yu i współpracownicy [132] dokonali redispersji omawianego układu w trakcie ogrzewania w mieszanych atmosferach  $Cl_2+N_2$  oraz  $HCl+H_2O+O_2+N_2$ . Warto wspomnieć, że katalizatory, których nośnik  $Al_2O_3$  zawiera znaczne ilości chloru, wykazują zwiększoną odporność na spiekanie w obróbkach tlenowych [167, 168].

Powyższe obserwacje prowadzą do wniosku, że chlor powinien być częścią składową kompleksu powierzchniowego, odpowiedzialnego za efekty redispersji i spiekania. W istocie, w widmach UV-VIS układów  $Pt/Al_2O_3$  zawierających  $Cl$ , poddanych redispersji w atmosferach utleniających  $O_2$ ,  $Cl_2$  i  $Cl_2 +$

+ O<sub>2</sub> odkryto obecność związków powierzchniowych typu PtO<sub>y</sub>Cl<sub>x</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [164, 168] oraz PtCl<sub>x</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [166], w których platyna występuje w postaci jonów Pt<sup>4+</sup> [164, 169, 170]. Powstają one zwykle w temperaturach < 923 K. Ich trwałość oraz zdolność do migracji warunkują zachodzenie redispersji bądź spiekania (aglomeracji) fazy aktywnej. Podczas wędrówki po nośniku wspomniane kompleksy mogą być wychwycone przez centra nośnika silnie oddziaływające z nimi. Redukcja katalizatora, w którym kompleksy powierzchniowe Pt<sup>4+</sup> są dobrze rozdyspergowane na powierzchni nośnika, prowadzi w efekcie do powstania krystalitów fazy Pt<sup>0</sup> w stanie wysokiej dyspersji. W temperaturach powyżej 923 K w atmosferze utleniającej kompleksy te cechuje niestabilność. Zachodząca w tych warunkach ich gwałtowna dekompozycja pociąga za sobą zjawisko spiekania (aglomeracji). Za pomocą TPR Callender i Miller [170] stwierdzili, że indywidualnie zawierające Pt<sup>4+</sup> rozkładają się bezpośrednio do Pt<sup>0</sup> nie tworząc stadiów pośrednich z udziałem Pt<sup>2+</sup>. Schemat zjawisk redispersji i spiekania przebiegających w atmosferach utleniających w układzie Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> przedstawia rys.15.



Rys.15. Schemat przebiegu zjawisk redispersji i spiekania w atmosferach utleniających dla układu Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Chociaż w przedstawionej dyskusji kluczowa rola chloru w redispersji układu Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> została wyraźnie udokumentowana, to jednak szczegółowy mechanizm powstawania powierzchniowych kompleksów platyny, odpowiedzialnych

za to zjawisko, budzi wciąż wiele wątpliwości. Nie wiadomo na przykład, czy chlor powoduje odrywanie indywiduów Pt od trójwymiarowych krystalitów metalu, czy też odpowiada raczej za stabilizację kompleksów powierzchniowych. Wyniki badań autora i współpracowników [132, 163] dowiodły, że redispersja omawianego układu zachodzi również bez udziału chloru w fazie gazowej, zaś obecność tego pierwiastka w nośniku podczas obróbki termicznej w atmosferze czystego tlenu, stanowi wówczas warunek konieczny, a zarazem wystarczający do wystąpienia zjawiska. Nie jest wykluczone, iż Cl zawarty w  $Al_2O_3$  uruchamia protony na nośniku, które atakując krystality powodują migrację cząsteczkowych indywiduów Pt po jego powierzchni.

Pozostałe przebadane w niniejszej pracy układy: Pt/MgO i Pt/Sil-ZSM-5 charakteryzują się odmiennym zachowaniem podczas redispersji w atmosferze tlenu. Wcześniejsze studia nad Pt/MgO [34, 35] wykazały, że ulega on redispersji w temperaturze 823 K, lecz wszystkie zastosowane w nich katalizatory zestawiono na nośniku MgO - 2 firmy Alfa Ventron, w którym oznaczona przeze mnie zawartość chloru była znaczna i wynosiła 0,412 % (tabela 3). Zadanie moje polegało więc na rozstrzygnięciu kwestii, czy obecność tego pierwiastka stanowi warunek konieczny do wystąpienia redispersji fazy aktywnej. Do tego celu posłużył katalizator 0,53 % Pt/MgO (K 8), który przygotowałem metodą impregnacji nośnika MgO - 4 o czystości spektralnej (tabela 3) za pomocą  $Pt(C_5H_7O_2)_2$  w acetonie. Zawartość śladowych ilości chloru (0,011 %), wykryta za pomocą neutronowej analizy aktywacyjnej, była zbliżona do górnej granicy czułości techniki pomiarowej.

Zastosowanie połączonych metod chemisorpcji  $H_2$ , TEM oraz XRD do tego katalizatora przed i po obróbce w tlenie, w temperaturze 823 K, dostarczyło przekonujących dowodów zachodzenia zjawiska redispersji bez udziału chloru, zarejestrowanych w postaci wzrostu wartości H/Pt (tabela 5), przy jednoczesnym zmniejszeniu się rozmiarów krystalitów (tabela 6 oraz rys. 6 i 8). Podobne wyniki (tabele 5 i 6 oraz rys. 5 i 7) uzyskałem dla równoległe badanego katalizatora porównawczego K 7: 0,6% Pt/MgO, który zawierał 0,515 % Cl. Należy również zauważyć, że wydłużenie czasu utlenienia w temperaturze 823 K od 1 do 16 h spowodowało wzrost stopnia redispersji (tabela 5).

Kolejnym, interesującym zjawiskiem odkrytym w trakcie dalszych badań jest wysoka stabilność termiczna układu Pt/MgO w atmosferze utleniającej [139]. W odróżnieniu od Pt/ $Al_2O_3$ , zjawisko redispersji zachodzi tu aż do temperatury 973 K, bez względu na zawartość chloru. Początkowe oznaki nieznacznego spiekania w tlenie, wyrażone poprzez niewielki wzrost rozmiarów krystalitów, zaobserwowałem dopiero w temperaturze 1073 K (tabela 6). Platyna osadzona na  $Al_2O_3$  ulega w podobnych warunkach gwałtownej aglomeracji do formy dużych krystalitów [159].

Uzyskane przeze mnie rezultaty badań układu Pt/MgO wskazują, że proces redispersji zachodzi w nim poprzez migrację utworzonych tlenków  $PtO_y$ , które w następnym etapie mogą być stabilizowane przez pewne centra na nośniku, zdolne do silnych oddziaływań z fazą  $PtO_y$ . W wyniku stabilizacji powstaje kompleks powierzchniowy typu  $PtO_y$ -MgO, w skład którego nie musi wcho-



dział chlor. Kompleks ten odpowiada bezpośrednio za zjawisko redispersji fazy aktywnej, ponieważ po redukcji wodorem wydziela metaliczną platynę w postaci dużej liczby drobnych krystalitów. Jak dotychczas nie ma dostatecznych dowodów, czy fakt nieobecności chloru w składzie  $PtO_y-MgO$  implikuje inny mechanizm redispersji katalizatorów  $Pt/MgO$  w porównaniu z  $Pt/Al_2O_3$ , czy też związany jest wyłącznie z odmienną naturą związku powierzchniowego w obu rozpatrywanych układach [163].

Nie ulega natomiast wątpliwości, że  $PtO_y$  oraz kompleks powierzchniowy wykazują wyższą trwałość termiczną w atmosferze tlenu na nośniku  $MgO$  w porównaniu z  $Al_2O_3$ . Doświadczalnie ustaliłem, że optymalna temperatura procesu redispersji układu  $Pt/MgO$  wynosi 973 K [139] wobec wartości 823 K znalezionej dla układu  $Pt/Al_2O_3$  [154, 159].

Ostatni z przebadanych układów,  $Pt/Sil-ZSM-5$  wykazał nieznaczny, lecz zauważalny wzrost dyspersji po obróbce w tlenie, w temperaturze 673 K (porównanie wartości  $H/Pt$  oznaczonych dla etapów 5-7 w tabeli 9). Ponieważ użyty do doświadczeń katalizator K14 zawierał  $< 0,02\%$  Cl (tabela 4), można stąd wnioskować, że zjawisko redispersji zachodzi w nim również bez udziału chloru. Z kolei stabilność termiczna tego układu w atmosferze tlenu wydaje się być najmniejsza wśród wszystkich trzech zastosowanych w badaniach. Podczas utleniania w temperaturze 823 K zaobserwowałem w nim wyraźne efekty aglomeracji krystalitów (tabela 9) w postaci spadku wartości  $H/Pt$  przy jednoczesnym wzroście procentowego udziału frakcji platyny wykrytej za pomocą XRD oraz zmniejszeniu się wartości dyspersji wyznaczonej metodą TEM (rys. 14a i 14b). Wzrost temperatury utleniania do 923 K spowodował daleko idące pogłębienie wszystkich zauważonych zmian.

## 5. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Przeprowadzone badania wykazały, że w układach Pt/nośnik trudny do redukcji występują zjawiska typu SMSI, przejawiające się wyraźnym pogorszeniem właściwości chemisorpcyjnych fazy aktywnej w stosunku do wodoru pod wpływem redukcji katalizatorów w wysokich temperaturach (773 - 973 K). Przywrócenie normalnych właściwości chemisorpcyjnych uzyskałem każdorazowo, poddając układ w stanie SMSI działaniu kolejno: tlenu (w temperaturze 373 - 823 K), a następnie wodoru (w temperaturze 573 K). Wymieniona sekwencja obróbek termicznych, powtarzana wielokrotnie, daje za każdym razem analogiczne efekty, tzn. pogorszenie właściwości chemisorpcyjnych - powrót do normalnych właściwości chemisorpcyjnych.

Informacje uzyskane na podstawie wyników badań przedstawionych w niniejszej pracy pozwoliły mi na sformułowanie kilku ważnych wniosków odnośnie natury zjawiska silnych oddziaływań metal-nośnik w badanych katalizatorach Pt/nośnik trudny do redukcji.

1. W przypadku układu Pt/MgO zjawisko SMSI wywołuje siarka obecna jako zanieczyszczenie w postaci jonów  $\text{SO}_4^{2-}$  w nośnikach MgO, użytych do przygotowania katalizatorów. W wyniku redukcji w temperaturze 773 K wobec Pt, wytworzone jony  $\text{S}^{2-}$  migrują z nośnika na metal i zatrzymują selektywnie jego centra powierzchniowe, odpowiedzialne za chemisorpcję wodoru. W zaistniałym stanie katalizator wykazuje w pomiarach H/Pt wartości równe lub zbliżone do zera, co stanowi charakterystyczną oznakę SMSI.
2. Dla układu Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , świeżo zredukowanego w temperaturze 573 - 773 K stan tylko częściowo przypominający SMSI jest wynikiem inhibitującego wpływu chlorku zawartego w nośniku na chemisorpcję wodoru. Działanie tlenem w temperaturze 823 K powoduje usunięcie Cl z powierzchni oraz sąsiedztwa krystalitów Pt, co eliminuje oddziaływania Pt-Cl odpowiedzialne za pogorszenie zdolności chemisorpcyjnych układu. Podobnej właściwości nie wykazują obróbki w atmosferze redukującej ( $\text{H}_2$ ) i obojętnej ( $\text{N}_2$ ).
3. W tym samym układzie Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , przyczynami zjawiska SMSI występującego po redukcji w temperaturze 973 K są: silna chemisorpcja wodoru względnie tworzenie kompleksu powierzchniowego pomiędzy platyną i zredukowanymi formami nośnika. Silnie chemisorbowany wodór nie ulega usunięciu podczas wymywania azotem w temperaturze 773 K, poprzedzającego oznaczenie dyspersji H/Pt. Fakt ten sprawia, że część atomów Pt zajęta przez wodór pozostaje w dalszym ciągu niedostępna dla metody pomiarowej, a katalizator przejawia typowe cechy stanu SMSI. Zupełnie podobne zachowanie wykazuje układ w następstwie częściowej blokady powierzchni fazy aktywnej przez migrujące produkty częściowej redukcji nośnika, z wytworzeniem kompleksu powierzchniowego.

4. Wykryty w trakcie obecnych badań efekt SMSI w układzie Pt/Sil-ZSM-5 wywołany został najprawdopodobniej przez zatrucie lub fizyczną blokadę centrów chemisorpcyjnych metalu przez substancję migrującą z nośnika podczas redukcji w temperaturze 773 K. Omawiany przypadek posiada wiele analogii z funkcją siarki w katalizatorach Pt/MgO, chociaż jak dotychczas, nie udało się zidentyfikować rodzaju trucizny. Istnieje duże prawdopodobieństwo, że została ona wprowadzona łącznie z substratami zastosowanymi do produkcji nośnika Sil-ZSM-5.
5. Poza wyżej wymienionymi głównymi przyczynami stanu SMSI we wszystkich trzech badanych układach mogą istnieć również inne, dodatkowe czynniki uboczne, działające równolegle. Należałoby zaliczyć do nich przede wszystkim migrację produktów procesu częściowej redukcji nośników, ułatwionego obecnością metalu adsorbującego wodór dysocjatywnie.
6. Stan SMSI w badanych układach nie jest następstwem przejścia elektromu pomiędzy metalem i nośnikiem, które leży u podstaw licznych interpretacji SMSI stosowanych przez wielu autorów, szczególnie dla zjawisk w układach Me/nośnik łatwy do redukcji. Zaburzenia chemiczne w krystalitach fazy aktywnej, wywołane takim przejściem i zlokalizowane w warstwie metalu bezpośrednio przylegającej do nośnika, byłyby skutecznie ekranowane w krystalitach trójwymiarowych przez kolejne warstwy atomów metalu. Brak cząstek płaskich (dwuwymiarowych) o morfologiach „pill-box” i „raft-like” oraz obecność trójwymiarowych krystalitów Pt jako form typowych, stwierdziłem za pomocą mikroskopu elektronowego we wszystkich trzech badanych układach.

Na podstawie wyników przedstawionych w niniejszej pracy oraz rezultatów badań innych autorów można sądzić, iż pomimo braku uniwersalnej przyczyny SMSI, końcowy efekt tego zjawiska polega na fizycznej bądź chemicznej blokadzie centrów chemisorpcyjnych na powierzchni metalu, w następstwie redukcji w wysokich temperaturach. Wśród substancji blokujących w układach Me/nośnik trudny do redukcji zasadniczą rolę odgrywają: zanieczyszczenia, silnie chemisorbujący się wodór oraz inne, często bliżej nieokreślone indywidualne chemiczne migrujące z nośnika. W przypadku katalizatorów zawierających nośnik łatwo redukowalny podobną funkcję będą spełniać przede wszystkim produkty jego częściowej redukcji. W związku z powyższym o wystąpieniu i intensywności SMSI może decydować szereg różnorodnych czynników, związanych głównie z rodzajem metalu, właściwościami nośnika, użytą metodą preparacyjną oraz obecnością zanieczyszczeń.

Należy podkreślić, że fakt występowania zjawisk SMSI wymaga szczególnie ostrożnego podejścia do wyników oznaczeń dyspersji fazy aktywnej uzyskanych jedynie za pomocą chemisorpcji wodoru. W celu ich weryfikacji warunkiem koniecznym staje się równoległe użycie do pomiarów dyspersji dodatkowej metody porównawczej. Jak wykazano w niniejszej pracy, chemisorpcja  $H_2$  łącznie z transmisyjną mikroskopią elektronową i dyfrakcją rentgenowską stanowią korzystną kombinację technik do badania zjawisk SMSI w katalizatorach Me/nośnik.

Badania zjawiska redispersji platyny w trzech wybranych układach, przeprowadzone pod kątem wyjaśnienia roli chloru w tym procesie, stały się podstawą do wyciągnięcia przeze mnie kolejnych wniosków, przedstawionych poniżej.

1. Chlor obecny w nośniku, wprowadzony z prekursorem metalu lub zawarty w atmosferze utleniającej, stanowi czynnik konieczny do wystąpienia zjawiska redispersji platyny osadzonej na  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , podczas ogrzewania w tlenie. Natomiast w układach Pt/MgO i Pt/Sil-ZSM-5 podobny proces zachodzi bez udziału tego pierwiastka.
2. W przypadku układu Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  istotna rola chloru polega najprawdopodobniej na stabilizacji kompleksów powierzchniowych typu  $\text{Pt}^{4+}\text{Cl}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{Pt}^{4+}\text{O}_y\text{Cl}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$  na nośniku.
3. Stabilność termiczną platyny na trzech zastosowanych nośnikach, podczas ogrzewania w atmosferach utleniających, przedstawia następujący szereg:  $\text{MgO} > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Sil-ZSM-5}$ . Odzwierciedla on optymalne temperatury redispersji, które dla układów Pt/MgO, Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  i Pt/Sil-ZSM-5 wynoszą odpowiednio: 973 K, 823 - 873 K i 673 K. Ogrzewanie układów w tlenie powyżej tych temperatur powoduje spiekanie fazy aktywnej oraz wyraźny spadek jej dyspersji.



## 6. LITERATURA

- [1] Satterfield C.N.: *Heterogeneous Catalysis in Practice*. McGraw Hill Book Company, New York 1980
- [2] Geus J.W., in: *Chemisorption and Reactions on Metallic Films*. J.R.Anderson Ed., Academic Press, New York 1971, Ch. 3
- [3] Pilliar R.M., Nutting J.: *Phil. Mag.*, 16, 181 (1967)
- [4] Tauster S.J., Fung S.C., Garten R.L.: *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 170 (1978)
- [5] Tauster S.J., Fung S.C.: *J. Catal.*, 55, 29 (1978)
- [6] Imelik B., Naccache C., Coudurier G., Praliaud H., Meriaudeau P., Gallezot P., Martin G.A., Vadrine J.C., Eds.: *Metal-Support and Metal-Additive Effects in Catalysis*, (Elsevier), Amsterdam 1982
- [7] Baker R.T.K., Tauster S.J., Dumesic J.A.: *Strong Metal-Support Interactions*. ACS Symp. Ser. No 298, Washington 1986
- [8] Szymura J.A.: *Elektronomikroskopowe badania katalizatorów typu metal/nośnik*. Praca doktorska, Politechnika Łódzka, Łódź 1979
- [9] Paryjczak T., Szymura J.A.: *Z. anorg. allgem. Chem.*, 449, 105 (1979)
- [10] Paryjczak T., Szymura J.A.: *React. Kinet. Catal. Lett.*, 13, 345 (1980)
- [11] Adamiec J., Fiedorow R.M.J., Wanke S.E.: *74th Annual AIChE Meeting*, New Orleans, November 8-12, 1981, Paper 13a, Fiche 59
- [12] Kokotailo G.T., Lawton S.L., Olson D.H.: *Nature*, 272, 437 (1978)
- [13] Moretti E., Leofanti G., Padovan M., Solarì M., De Alberti G., Gatti F.: *Stud. Surf. Sci. and Catal.*, (Elsevier), 18, 159 (1984)
- [14] Flaningen E.M., Bennet J.M., Grose R.W., Cohen J.P., Patton R.L., Kirchner R.M., Smith J.V.: *Nature*, 271, 512 (1978)
- [15] Schwab G.M., Schultes H.: *Z. phys. Chem. Abt.*, B9, 265 (1930)
- [16] Schwab G.M.: *Adv. Catal.*, 27, 1 (1978)
- [17] Solymosi F.: *Catal. Rev.*, 1, 233 (1967)
- [18] Bond G.C.: *Stud. Surf. Sci. and Catal.*, (Elsevier), 11, 1 (1982)
- [19] Tatarchuk B.J., Dumesic J.A.: *J. Catal.*, 70, 308 (1981)
- [20] Tatarchuk B.J., Dumesic J.A.: *J. Catal.*, 70, 335 (1981)
- [21] Kao C.C., Tsai S.C., Bahl M.K., Chung Y.W.: *Surf. Sci.*, 95, 1 (1980)
- [22] Mustard D.G., Bartholomew C.H.: *J. Catal.*, 67, 181 (1981)
- [23] Smith J.S., Thrower P.A., Vannice M.A.: *J. Catal.*, 68, 270 (1981)

- [24] Simoens A.J., Baker R.T.K., Dwyer D.J., Lund C.R.F., Madon R.J.: J. Catal., 86, 359 (1984)
- [25] Delk F.S., Vavere A.: J. Catal., 85, 380 (1984)
- [26] Wilson G.R., Hall W.K.: J. Catal., 24, 306 (1972)
- [27] Gonzalez-Tejuca L., Aika K., Namba S., Turkevich J.: J. Phys. Chem., 81, 1399 (1977)
- [28] Dautzenberg F.M., Wolters H.B.M.: J. Catal., 51, 26 (1978)
- [29] Moss R.L., Pope D., Davis B.J., Edwards D.H.: J. Catal., 58, 206 (1979)
- [30] Kunimori K., Okouchi I., Uchijima T.: Chem. Lett., 1513 (1980)
- [31] Kunimori K., Ikeda Y., Coma M., Uchijima T.: J. Catal., 79, 185 (1983)
- [32] Montes M., Soupart J.B., Sacdeleer M., Hodnett B.K., Delmon B.: J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 80, 3209 (1984)
- [33] Szymura J.A., Wanke S.E.: ACS Symp. Ser., (Washington), 298, 169 (1986)
- [34] Adamiec J., Wanke S.E., Tesche B., Klenger U.: Stud. Surf. Sci. and Catal., (Elsevier), 11, 77 (1982)
- [35] Wanke S.E., Klenger U., Tesche B.: Proc. 40th Meeting Electron Microscopy Soc. Amer., G.W. Bailey Ed., Claitor's Publ., Baton Rouge 1982, p. 656
- [36] Goldwasser J., Bolivar C., Ramon Ruiz C., Arenas B., Wanke S.E., Royo H., Barrios R., Giron J.: 8th Int. Congr. Catal., (Berlin), Vol.5, Verlag Chemie, Weinheim 1984, p. 195
- [37] Wang J., Lercher J.A., Haller G.L.: J. Catal., 88, 18 (1984)
- [38] Szymura J.A., Wanke S.E.: Proc. 9th North Amer. Meeting of Catal. Soc., Houston, March 18-21, 1985, Paper B-2
- [39] Horsley J.A.: J. Am. Chem. Soc., 101, 2870 (1979)
- [40] Kao C.C., Tsai S.C., Chung Y.W.: J. Catal., 73, 136 (1982)
- [41] Chien S.H., Shelimov B., Resasco D.E., Lee E.H., Haller G.L.: J. Catal., 77, 301 (1982)
- [42] Resasco D.E., Haller G.L.: J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1150 (1980)
- [43] Fung S.C.: J. Catal., 76, 225 (1982)
- [44] Sanchez J., Koudelka M., Augustynski J.: Electroanal. Chem., 140, 161 (1982)
- [45] Koudelka M., Monnier A., Sanchez J., Augustynski J.: J. Mol. Catal., 25, 295 (1984)
- [46] Herrmann J.M.: J. Catal., 89, 404 (1984)

- [47] Meriaudeau P., Dutel J.F., Dufaux M., Naccache C.: *Stud. Surf. Sci. and Catal.*, (Elsevier), 11, 95 (1982)
- [48] Baker R.T.K., Prestridge E.B., Mc Vicker G.B.: *J. Catal.*, 89, 422 (1984)
- [49] Mc Vicker G.B., Ziemiak J.J.: *J. Catal.*, 95, 473 (1985)
- [50] Tauster S.J.: *ACS Symp. Ser.*, (Washington), 298, 1 (1986)
- [51] Baker R.T.K., Prestridge E.B., Garten R.L.: *J. Catal.*, 56, 390 (1979)
- [52] Baker R.T.K., Prestridge E.B., Garten R.L.: *J. Catal.*, 59, 293 (1979)
- [53] Baker R.T.K.: *J. Catal.*, 63, 523 (1980)
- [54] Baker R.T.K.: *Stud. Surf. Sci. and Catal.*, (Elsevier), 11, 37 (1982)
- [55] Tauster S.J., Fung S.C., Baker R.T.K., Horsley J.A.: *Science*, 211, 1121 (1981)
- [56] Schulz H., Ritapal K., Bronger W., Klemm W.: *Z. anorg. allgem. Chem.*, 357, 299 (1968)
- [57] Brewer L.: *Acta Metall.*, 15, 553 (1967)
- [58] Brewer L.: *Science*, 161, 115 (1968)
- [59] Brewer L., Wengert P.R.: *Metall. Trans.*, 4, 83 (1973)
- [60] Schwab G.M., Block J., Schultze D.: *Angew. Chem.*, 71, 101 (1958)
- [61] Huizinga T.: Ph. D. Thesis. Technische Hogeschool, Eindhoven 1983
- [62] Bahl M.K., Tsai S.C., Chung Y.W.: *Phys. Rev.*, B21, 1344 (1980)
- [63] Sexton B.A., Hughes A.E., Foger K.: *J. Catal.*, 77, 85 (1982)
- [64] Meriaudeau P., Che M., Gravelle P.C., Teichner S.J.: *Bull. Soc. Chim. France*, 13 (1971)
- [65] Meriaudeau P., Ellestad H., Dufaux M., Naccache C.: *J. Catal.*, 72, 243 (1982)
- [66] Huizinga T., Prins R.: *J. Phys. Chem.*, 85, 2156 (1981)
- [67] Baker R.T.K., Prestridge E.B., Murrell L.L.: *J. Catal.*, 79, 348 (1983)
- [68] Apple T.M., Gajardo P., Dybowski C.: *J. Catal.*, 68, 103 (1981)
- [69] Meriaudeau P., Ellestad H., Naccache C.: *Proc. 7th Int. Congr. Catal.*, (Tokyo), T. Seiyama, K. Tanabe, Eds., Kodansha-Elsevier, Tokyo, Amsterdam, New York 1981, part B, p. 1464
- [70] Herrmann J.M., Disdier J., Pichat P.: *Stud. Surf. Sci. and Catal.*, (Elsevier), 11, 27 (1982)
- [71] Resasco D.E., Haller G.L.: *J. Catal.*, 82, 279 (1983)
- [72] Hongli W., Sheng T., Maosong X., Guoxing X., Xiexian G.: *Stud. Surf. Sci. and Catal.*, (Elsevier), 11, 19 (1982)

- [73] Fleisch T.H., Hicks R.F., Bell A.T.: *J. Catal.*, 87, 398 (1984)
- [74] Turlier P., Dalmon J.A., Martin G.A.: *Stud. Surf. Sci. and Catal.*, (Elsevier), 11, 203 (1982)
- [75] Engels S., Freitag B., Mörke W., Roschke W., Wilde H.: *Z. anorg. allg. Chem.*, 474, 209 (1981)
- [76] Santos J., Philips J., Dumesic J.A.: *J. Catal.*, 81, 147 (1983)
- [77] Jiang X.-Z., Hayden T.F., Dumesic J.A.: *J. Catal.*, 83, 168 (1983)
- [78] Spencer M.S.: *J. Phys. Chem.*, 88, 1046 (1984)
- [79] Sadeghi H.R., Heinrich V.E.: *J. Catal.*, 87, 279 (1984)
- [80] Raupp G.B., Dumesic J.A.: *J. Phys. Chem.*, 88, 660 (1984)
- [81] Chung Y.W., Xiong G., Kao C.C.: *J. Catal.*, 85, 237 (1984)
- [82] Haller G.L., Heinrich V.E., Mc Millan M., Sadeghi H.R., Sakellian S.: *Proc. 8th Int. Congr. Catal.*, (Berlin), Verlag Chemie, Weinheim 1984, Vol.5, p. 135
- [83] Ko C.S., Gorte R.J.: *J. Catal.*, 90, 32 (1984)
- [84] Ko C.S., Gorte R.J.: *Surface Sci.*, 151, 296 (1985)
- [85] Demmin R.A., Ko C.S., Gorte R.J.: *J. Phys. Chem.*, 89, 1151 (1985)
- [86] Spencer M.S.: *J. Catal.*, 92, 216 (1985)
- [87] Cairns J.A., Baglin J.E.E., Clark G.J., Ziegler J.F.: *J. Catal.*, 83, 301 (1983)
- [88] Resasco D.E., Haller G.L.: *Appl. Catal.*, 8, 99 (1983)
- [89] Takatani S., Chung Y.-W.: *J. Catal.*, 90, 75 (1984)
- [90] Belton D.N., Sun Y.-M., White J.M.: *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 3059 (1984)
- [91] Naccache J.R.: *Lecture at the 5th Roermond Conf. on Catalysis* (1982)
- [92] Anderson J.R.: *Structure of Metallic Catalysts*. Academic Press, London, New York, San Francisco 1975, p. 446
- [93] Ruckenstein E., Chu Y.F.: *J. Catal.*, 59, 109 (1979)
- [94] Herrmann J.M., Pichat P.: *J. Catal.*, 78, 425 (1982)
- [95] Herrmann J.M., Vergnon P., Teichner S.J.: *Bull. Soc. Chim. France*, 3034 (1972)
- [96] Magneli A.: *The Chemistry of Extended Defects in Non-metallic Solids*. North Holland Publ. Co., Amsterdam 1970
- [97] Dereń J., Haber J., Pampuch R.: *Chemia ciała stałego*. PWN, Warszawa 1977, s. 282
- [98] Burch R., Flambard A.E.: *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 965 (1981)



- [99] Burch R., Flambard A.R.: Stud. Surf. Sci. and Catal., (Elsevier), 11, 193 (1982)
- [100] Belton D.N., Sun Y.-M., White J.M.: J. Phys. Chem., 88, 5172 (1984)
- [101] Belton D.N., Sun Y.-M., White J.M.: J. Phys. Chem., 88, 1690 (1984)
- [102] Conesa J.C., Munuera G., Munoz A., Rives V., Sanz J., Soria J.: Stud. Surf. Sci. and Catal., (Elsevier), 17, 149 (1984)
- [103] Conesa J.C., Malet P., Munuera G., Sanz J., Soria J.: J. Phys. Chem., 88, 2986 (1984)
- [104] Herrmann J.M., Pichat P.: Proc. 5th Int. Symp. "Heterogeneous Catalysis" (Varna), Publ. House of the Bulg. Acad. Sci., Sofia 1983, part 2, p. 389
- [105] Den Otter G.J., Dautzenberg F.M.: J. Catal., 53, 116 (1978)
- [106] Aben P.C., Platteeuw J.C., Stouthamer B.: Proc. 4th Int. Congr. Catal., (Moscow 1968), Vol.1, Akademiai Kiadó, Budapest 1971, p. 395
- [107] Dautzenberg F.M., Platteeuw J.C.: J. Catal., 19, 41 (1970)
- [108] Anderson J.R., Macdonald R.C., Shimoyama Y.: J. Catal., 20, 147 (1971)
- [109] Menon P.G., Froment G.F.: J. Catal., 59, 138 (1979)
- [110] Weller S.W., Montagna A.A.: J. Catal., 21, 303 (1971)
- [111] Ilchenko N.I.: Russ. Chem. Rev., 41, 47 (1972)
- [112] Bronger W., Klemm W.: Z. anorg. allgem. Chem., 319, 58 (1962)
- [113] De Bruin H.J., Moodie A.F., Warble C.E.: J. Mater. Sci., 7, 909 (1972)
- [114] Darling A.S., Selman G.L., Rushforth R.: Plat. Metals Rev., 14, 95 (1970)
- [115] Sprys J.W., Mencik Z.: J. Catal., 40, 290 (1975)
- [116] Bronger W.: J. Less Comm. Met., 12, 63 (1967)
- [117] Darling A.S., Selman G.L., Rushforth R.: Plat. Metals Rev., 14, 54 (1970)
- [118] Maurel R., Leclercq G., Barbier J.: J. Catal., 37, 324 (1975)
- [119] Leclercq G., Boudart M.: J. Catal., 71, 127 (1981)
- [120] Somorjai G.A.: J. Catal., 27, 452 (1972)
- [121] French T.M., Somorjai G.A.: J. Phys. Chem., 74, 2489 (1970)
- [122] Paal Z., Menon P.G.: Catal. Rev., 25, 229 (1983)
- [123] Menon P.G., Froment G.F.: Appl. Catal., 1, 31 (1981)
- [124] Martin G.A., Dutartre R., Dalmon J.A.: React. Kinet. Catal. Lett., 16, 329 (1981)

- [125] Praliaud H., Martin G.A.: *J. Catal.*, 72, 394 (1981)
- [126] Tauster S.J., Fung S.C., Garten R.L.: *J. Catal.*, 48, 258 (1977)
- [127] Schwank J., Galvagno S., Parravano G.: *J. Catal.*, 63, 415 (1980)
- [128] Briggs D., Dewing J., Burden A.G., Moyes R.B., Wells P.B.: *J. Catal.*, 65, 31 (1980)
- [129] Ott D., Raub C.J.: *Plat. Metals Rev.*, 20, 79 (1976)
- [130] Margitfalvi J., Kern-Talas E., Szedlacsek P.: *J. Catal.*, 92, 193 (1985)
- [131] Tan G., Rangwala H., Szymura J.A., Otto F.D., Wanke S.E.: *Stud. Surf. Sci. and Catal.*, (Elsevier), 19, 123 (1984)
- [132] Yu T.-T., Szymura J.A., Wanke S.E.: Preprints of 10th Canadian Symp. on Catal., Kingston, June 15-18, 1986, p. 536
- [133] Wanke S.E., Lotochinski B.K., Sidwell H.C.: *Can. J. Chem. Eng.*, 59, 357 (1981)
- [134] Paryjczak T.: *Chromatografia gazowa w badaniach adsorpcji i katalizy*. PWN, Warszawa 1975, s. 124
- [135] Klug H.P., Alexander L.E.: *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*. 2nd ed., J. Wiley, New York 1974, p. 687
- [136] Szymura J.A.: *Rev. Roum. Chim.*, 28, 597 (1983)
- [137] Flynn P.C., Wanke S.E., Turner P.S.: *J. Catal.*, 33, 233 (1974)
- [138] Szymura J.A., Paryjczak T.: *Mikroskopia elektronowa w badaniach katalizatorów, nośników i adsorbentów*. Zeszyty Naukowe Politechniki Łódzkiej - Chemia nr 37, Łódź 1980
- [139] Szymura J.A.: *Z. anorg. allgem. Chem.*, 542, 232 (1986)
- [140] Leofanti G., Solari M., Tauszik G.R., Garbassi F., Galvagno S., Schwank J.: *Appl. Catal.*, 3, 131 (1982)
- [141] Szymura J.A., Wanke S.E.: Preprints of 189th ACS Meeting-Division of Petroleum Chemistry Inc., Miami Beach (USA), April 28-May 3, 1985, p. 177
- [142] Fuentes S., Figueras F.: *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 74, 174 (1978)
- [143] Williams D.E., Pritchard J., Sykes K.W.: *Proc. 6th Int. Congr. Catal. (London)*, Vol.2. The Chemical Society, London 1976, p. 417
- [144] Heinemann K., Osaka T., Poppa H., Avalos-Borja M.: *J. Catal.*, 83, 61 (1983)
- [145] Candy J.P., Fouilloux P., Renouprez A.J.: *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 76, 616 (1980)
- [146] Candy J.P., Fouilloux P., Primet M.: *Surface Sci.*, 72, 167 (1978)

- [147] Miessner H., Naito S., Tamaru K.: *J. Catal.*, 94, 300 (1985)
- [148] Schepers F.J., van Senden J.G., van Broekhoven E.H., Ponc V.: *J. Catal.*, 94, 400 (1985)
- [149] Singh A.K., Pande N.K., Bell A.T.: *J. Catal.*, 94, 422 (1985)
- [150] Sudhakar C., Vannice M.A.: *Appl. Catal.*, 14, 47 (1985)
- [151] Tang R.-Y., Wu R.-A., Lin L.-W.: *J. Catal.*, 94, 558 (1985)
- [152] Bond G.C., Burch R., in: *Catalysis-Specialist Periodical Reports*. G.C. Bond, G. Webb Eds., Vol.6, Chap.2. The Royal Soc. Chem., London 1983
- [153] Wanke S.E., Adamiec J., Fiedorow R.M.J.: *Actas del X Simposio Iberoamericano de Catalisis*, 6-12 Julio, 1986, U.L.A.-Merida, Venezuela
- [154] Flynn P.C., Wanke S.E.: *J. Catal.*, 34, 390 (1974)
- [155] Ruckenstein E., Pulvermacher B.: *AIChE J.*, 19, 356 (1973)
- [156] Ruckenstein E., Pulvermacher B.: *J. Catal.*, 29, 224 (1973)
- [157] Baker R.T.K., Thomas C., Thomas R.B.: *J. Catal.*, 38, 510 (1975)
- [158] Chen M., Schmidt L.D.: *J. Catal.*, 55, 348 (1978)
- [159] Wanke S.E., Flynn P.C.: *Catal. Rev.*, 12, 93 (1975)
- [160] Wynblatt P., Gjostein N.A.: *Prog. Solid State Chem.*, 9, 21 (1975)
- [161] Wanke S.E., in: *Progress in Catalyst Deactivation*. J.L. Figueiredo Ed., Martinus Nijhoff Publ., Hague 1982, p. 315
- [162] Fiedorow R.M.J., Wanke S.E.: *J. Catal.*, 43, 34 (1976)
- [163] Wanke S.E., Szymura J.A., Yu T.-T.; in: *Catalyst Deactivation*. E.E. Petersen, A.T. Bell Eds., Marcel Dekker Inc., New York-Basel 1987, p. 65
- [164] Lieske H., Lietz G., Spindler H., Völter J.: *J. Catal.*, 81, 8 (1983)
- [165] Straguzzi G.I., Aduriz H.R., Gigola C.E.: *J. Catal.*, 66, 171 (1980)
- [166] Foger K., Jaeger H.: *J. Catal.*, 92, 64 (1985)
- [167] Bournonville J.P., Martino G.: *Stud. Surf. Sci. and Catal.*, (Elsevier), 5, 159 (1980)
- [168] Lietz G., Lieske H., Spindler H., Hanke W., Völter J.: *J. Catal.*, 81, 17 (1983)
- [169] Birke P., Engels S., Becker K., Neubauer H.D.: *Chem. Techn.*, 31, 473 (1979)
- [170] Callender W.L., Miller J.J.: *Proc. 8th Int. Congr. Catal.* (Berlin), Verlag Chemie, Weinheim 1984, Vol.2, p. 491

## 7. ZAŁĄCZNIKI

Załącznik 1

### Program RXRAY w języku FORTRAN 4 do bezpośredniej rejestracji widm XRD katalizatorów Me/nośnik ze spektrometru rentgenowskiego w pamięci dyskowej komputera Hewlett-Packard 1000

```
&RXRAY T=00003 IS ON CRO0135 USING 00011 BLKS R=0000

0001 FTN4
0002 PROGRAM RXRAY(3,70), PROGRAM TO COLLECT REAL DATA <B31029.105B>
0003 DIMENSION IDCB(144),NAME(5),IBUF(10),ISIZE(2),INBUF(40)
0004 DATA NAME/2HXR,2H ,2H /,ISIZE/40,10/
0005 DATA LAST1,LAST2/0,0/
0006 C
0007 LU=1
0008 LUT=24
0009 C
0010 C
0011 10 WRITE(LU,100)
0012 100 FORMAT(/5X,'ENTER THE RUN # (FOUR DIGITS) FOR THIS RUN')
0013 READ(LU,110) NAME(2),NAME(3)
0014 110 FORMAT(2A2)
0015 DD 1000 I=1,10
0016 1000 IBUF(I)=2H
0017 WRITE(LU,1100)
0018 1100 FORMAT(5X,'ENTER SECURITY CODE FOR YOUR DATA FILE')
0019 READ(LU,210) (IBUF(I),I=1,10)
0020 CALL PARSE(IBUF,20,INBUF)
0021 NAME(4)=INBUF(2)
0022 WRITE(LU,1200)
0023 1200 FORMAT(5X,'ENTER CART. NO. WHERE YOUR FILE IS TO BE CREATED')
0024 READ(LU,*) NAME(5)
0025 IF(NAME(5).EQ.0) NAME(5)=135
0026 IF(INBUF(1).EQ.0.OR.INBUF(1).EQ.2) WRITE(LU,1300) (NAME(I),I=1,5)
0027 1300 FORMAT(/,2X,'YOUR FILE IS: ',3A2,' ',A2,' ',I3)
0028 IF(INBUF(1).EQ.1) WRITE(LU,1400) (NAME(I),I=1,5)
0029 1400 FORMAT(/,2X,'YOUR FILE IS: ',3A2,' ',I5,' ',I3)
0030 WRITE(LU,1500)
0031 1500 FORMAT(2X,'IS THE INFORMATION CORRECT? (Y/N)')
0032 READ(LU,1600) IANS
0033 1600 FDRMAT(A1)
0034 IF(IANS.NE.1HY) GO TO 10
0035 C
0036 115 WRITE(LU,120)
0037 120 FORMAT(/5X,'ENTER THE MAX. ANGLE AT WHICH READING WILL STOP')
0038 READ(LU,*) MAXANG
0039 IF(MAXANG.GT.10700) GO TO 115
0040 WRITE(LU,130)
0041 130 FORMAT(/,5X,'ENTER THE TIME PER STEP')
0042 READ(LU,*) TIME
0043 C
0044 CALL DTACH
0045 C
0046 CALL CREAT(IDCB,IERR,NAME,ISIZE,3,NAME(4),NAME(5))
0047 IF(IERR.LT.0) GO TO BBB
0048 C
0049 CALL OPEN(IDCB,IERR,NAME,0,NAME(4),NAME(5))
0050 IF(IERR.LT.0) GO TO BBB
0051 C
0052 200 CONTINUE
0053 READ(LUT,210) INBUF
0054 210 FORMAT(40A2)
0055 CALL CODE
0056 READ(INBUF,*) IANGLE,RINTEN
0057 IF(IAngle.GT.MAXANG) GO TO 800
0058 IF(IAngle.NE.LAST1.OR.RINTEN.NE.RLAST2) GO TO 300
```

```
0059      GO TO 200
0060 C
0061 300 RINTT=RINTEN/TIME
0062      DO 305 I=1,10
0063 305  IBUF(I)=2H
0064      CALL CODE
0065      WRITE(IBUF,310) IANGLE,RINTT
0066 310  FORMAT(X,15,2X,F8.2)
0067      CALL WRITF(IDC8,IERR,IBUF,10)
0068      IF(IERR.LT.0) GO TO 888
0069      LAST1=IANGLE
0070      RLAST2=RINTEN
0071      GO TO 200
0072 C
0073 800 CALL CLOSE(IDC8,IERR)
0074      IF(IERR.LT.0) GO TO 888
0075      GO TO 999
0076 C
0077 888 WRITE(LU,890) IERR
0078 890 FORMAT(/5X,'TROUBLE IN FMP CALL. IERR ='15)
0079 C
0080 999 STOP
0081      END
```



STUDIES OF STRONG METAL - SUPPORT INTERACTION EFFECTS  
FOR PLATINUM CATALYSTS ON THE SUPPORTS DIFFICULT TO REDUCE

Summary

In this work attempts have been made to explain the nature of strong metal - support interactions (SMSI) in platinum catalysts on the supports difficult to reduce with hydrogen. The investigations of changes of platinum dispersion state for series of Pt/MgO, Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt/Sil-ZSM-5 catalysts subjected to the sequence of various thermal treatments in hydrogen and oxygen were performed by joint use of the following methods: hydrogen chemisorption, transmission electron microscopy (TEM) and X-ray diffraction (XRD).

The results obtained indicate that the main reasons for SMSI effects in systems studied are:

- Pt/MgO - presence of sulphur in MgO supports as SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ions forming S<sup>2-</sup> ions after reduction at 773 K, which then migrate from the support onto the platinum surface and cause its poisoning.
- Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - strong chemisorption of hydrogen or formation of surface complex between Pt and products of partial reduction of the support during treatment with H<sub>2</sub> at 993 K.
- Pt/Sil-ZSM-5 - poisoning or physical blockage of H<sub>2</sub> chemisorption sites on Pt surface by unidentified poison that could be introduced to the system during the support preparation.

Apart from the causes mentioned above, other factors can also operate simultaneously, as for example covering of Pt surface by migrating products of partial reduction of supports. All the explanations of SMSI effects proposed in this work can be included to the group of theories assuming the covering of metal surface by various species.

The effect of impurities such as chlorine and sulphur on the redispersion of active phase, its thermal stability and its hydrogen chemisorption properties have also been examined.

It was shown that chlorine is the necessary factor for redispersion of active phase of Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system subjected to the thermal treatment (773 - 873 K) in oxygen containing atmosphere. Most likely, the crucial role of this element depends on the stabilization of surface complexes such as Pt<sup>4+</sup>Cl<sub>x</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt<sup>4+</sup>O<sub>y</sub>Cl<sub>x</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the support. For two other systems studied redispersion of Pt can proceed without chlorine.

The sequence of thermal stability of supported platinum in oxygen atmosphere is: MgO > Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Sil-ZSM-5.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЯВЛЕНИЯ СИЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТАЛЛ-НОСИТЕЛЬ НА ПРИМЕРЕ ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НАНЕСЕННЫХ НА ТРУДНОВОСТАНОВИМЫЕ НОСИТЕЛИ

Р Е З Ю М Е

Настоящая работа представляет собой попытку объяснения явления сильного взаимодействия металл-носитель в катализаторах состоящих из платины и трудновосстановимого водородом носителя.

Исследования изменения дисперсности ряда катализаторов Pt/MgO, Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Pt/Sil-ZSM-5 подвергнутых различным последовательным термообработкам в водороде и кислороде, были произведены комбинацией методов хемосорбции водорода, просвечивающей электронной микроскопии и дифракции рентгеновских лучей. Результаты исследований показали, что главными причинами сильного взаимодействия металл-носитель (SMSI) в вышеупомянутых системах являются:

- Pt/MgO - Присутствие серы в носителе в виде сульфат-ионов, которые после восстановления при температуре 773 К мигрируют из носителя на поверхность платины вызывая её отравление.
- Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Сильная хемосорбция водорода или образование поверхностного комплекса между металлом и продуктами частичного восстановления носителя при температуре 993 К.
- Pt/Sil-ZSM-5 - Отравление или физическое блокирование хемосорбционных центров на поверхности платины неидентифицированным соединением-ядом, введенным в систему по всей вероятности в стадии приготовления носителя.

Кроме вышеупомянутых причин, не исключено существование параллельно действующих побочных факторов, например блокировка поверхности платины мигрирующими продуктами процесса частичного восстановления носителей. Все предложенные объяснения явления SMSI заключены в группе теорий покрывания поверхности металла.

Изучено тоже явление таких загрязнений как хлор и сера на процесс реди-спергирования активной фазы, её стабильность и хемосорбционные свойства по отношению к водороду.

Найдено, что хлор является необходимым фактором для возникновения реди-спергирования активной фазы системы Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> подвергнутой термообработке (773-873 К) в кислородной атмосфере. Существенная роль этого элемента заключается по всей вероятности в стабилизации поверхностных комплексов типа Pt<sup>4+</sup>Cl<sub>x</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Pt<sup>4+</sup><sub>y</sub>Cl<sub>x</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на носителе. В двух остальных системах реди-спергирование платины может происходить без участия хлора. В кислородной атмосфере термостабильность систем платины нанесенной на три вышеупомянутые носители уменьшается по порядку: MgO > Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Sil-ZSM-5.





**Biblioteka Główna ATR  
w Bydgoszczy**

72195