

Streszczenie

W prezentowanej pracy opisano mikrostrukturę i właściwości katalityczne bimetalicznych katalizatorów Ru-Re oraz Ru-Mo osadzonych na tlenkowych nośnikach γ -Al₂O₃ bądź SiO₂ i porównano z odpowiednimi układami monometalicznymi: Ru, Re lub Mo. Wyniki pozwoliły na wyjaśnienie mechanizmów stabilizacji nanocząstek Ru w tych układach. Katalizatory otrzymano metodą impregnacji, współ-impregnacji albo sukcesywnej impregnacji nośnika roztworami wodnymi soli metali o odpowiednim stężeniu. Dodatkowo dla układów Ru-Re zastosowano nowatorską technikę koloidalną z użyciem mikrofal. Strukturę katalizatorów badano przy użyciu metod ICP-OES, adsorpcji-desorpcji N₂, XRD, TEM, HRTEM, SAED, EDS, XPS, UV-Vis, H₂-TPR oraz stosując chemisorpcję H₂ i O₂ w różnych temperaturach. Aktywność katalityczną otrzymanych katalizatorów mierzono w reakcji całkowitego utleniania lekkich związków organicznych na przykładzie propanu. Stabilność fazy aktywnej określono poprzez pomiar zmian strukturalnych układów po wygrzewaniu w atmosferze utleniającej bądź redukującej w różnych temperaturach.

Wykazano, że dodatek Re bądź Mo zwiększa dyspersję rutenu w bimetalicznych katalizatorach oraz że dyspersja metalu wzrasta wraz z ilością dodanego promotora. Wprowadzenie zbyt dużej ilości atomów renu do katalizatora (9,2% wag.) powoduje, że pewna ich część pozostaje odseparowana od fazy rutenowej w postaci krystalitów Re o rozmiarach kilku nanometrów. W przypadku układu Ru-Mo obserwuje się blokowanie przez fazę MoO_x centrów aktywnych rutenu dostępnych dla chemisorpcji wodoru. Oddziaływanie pomiędzy Ru i Re oraz fazą aktywną a tlenkiem glinu w bimetalicznych układach wpływa na odporność rutenu na spiekanie po redukcji w H₂ w 800°C. W atmosferze utleniającej aglomeracja RuO₂ w bimetalicznych katalizatorach o zawartości renu 9,2% wag. lub molibdenu o stężeniu co najmniej 4,8% wag. następuje w temperaturze wyższej (250°C) niż to ma miejsce dla monometalicznego układu Ru (200°C).

Zastosowana metoda koloidalna pozwoliła otrzymać wysoko-zdyspergowane nanocząstki o dobrze zdefiniowanych rozmiarach i wąskim zakresie tychże rozmiarów, które zostały równomierne osadzone na porowatych nośnikach. Otrzymane nanocząstki RuRe były stabilne, nie ulegały aglomeracji w atmosferze wodoru w temperaturze 400°C. W przypadku wszystkich katalizatorów osadzonych na SiO₂ obserwowano mniejszą dyspersję fazy aktywnej w porównaniu do układów przygotowanych z użyciem γ -Al₂O₃.

Bimetaliczne katalizatory Ru-Re/Al₂O₃ o stosunku atomowym Ru:Re = 9:1 lub 3:1 (zawartość renu \leq 3% wag.) charakteryzuje wyższa aktywność oraz stabilność w reakcji całkowitego utleniania propanu niż układ monometaliczny Ru/Al₂O₃, choć sam ren nie jest aktywny w tej reakcji. Zbyt duża ilość renu (9,2% wag.) w katalizatorze jest niekorzystna z powodu blokowania miejsc aktywnych na Ru przez utlenione formy ReO_x. Podobnie dla katalizatorów Ru-Mo obserwowano obniżenie aktywności rutenu wraz z dodatkiem Mo z powodu zbyt dużego pokrycia fazy Ru przez zdyspergowane utlenione formy MoO_x, a aktywność układu była tym mniejsza im wyższe było stężenie molibdenu w próbce.

Abstract

Microstructure characterization and catalytic results of bimetallic Ru-Re and Ru-Mo systems and also monometallic Ru, Re and Mo catalysts supported on γ -Al₂O₃ or SiO₂ was studied in the presented work. The results allowed the elucidation of the mechanisms of stabilization of nanoparticles Ru in these systems. The catalysts were prepared by the incipient wetness impregnation, co-impregnation or sequential impregnation methods of the support with a mixture solution of the metal precursors. Additionally the colloidal method was used for the preparation of the Ru-Re nanocatalysts. The structure of the catalysts was studied by ICP-OES, BET, XRD, TEM, HRTEM, SAED, EDS, XPS, UV-Vis, H₂-TPR techniques and also by the volumetric H₂ and O₂ chemisorption methods performed at different temperatures. The activity was measured in the total oxidation of volatile organic compounds. Propane was chosen as a representative molecule of linear short chain alkanes. The stability of the active phase was studied according to the measurements the catalysts structural changes after heating the samples in the oxygen or hydrogen atmosphere at the different temperatures.

The results revealed that the addition of Re or Mo atoms improves a dispersion of the ruthenium in the bimetallic Ru-Re or Ru-Mo catalysts, respectively, and the metal dispersion increased with the promoter loading. For the latter it could be observed some blocking of Ru active sites for H₂ chemisorption by MoO_x species. The strong interaction between Ru and Re and between the active phase and γ -Al₂O₃ support in the bimetallic systems causes that the catalysts were more resistant to the sintering in hydrogen at 800°C. In the oxidizing atmosphere the agglomeration of RuO₂ in the bimetallic catalysts with the Re amount of 9.2 wt.% or with the Mo loading more than 4.8 wt.% occurs at the higher temperature (250°C) than in the case of the monometallic Ru system (200°C).

Using the colloidal technique let us obtain small nanoparticles, well dispersed in the support surface and the distributions of the particles size were narrow. The RuRe nanoparticles supported on γ -Al₂O₃ were very stable and did not have tendency to agglomeration at hydrogen atmosphere at 400°C. All obtain catalysts supported on the SiO₂ had lower metal dispersion in comparison to the samples prepared by using the γ -Al₂O₃ as the support due to a weaker interaction between the active phase and the support in the former case.

The addition of the rhenium up to 3 wt.% to the ruthenium system improved the catalytic activity and stability in the total propane oxidation. At the high Re loading (9,2 wt.%) a decline of the activity caused by blocking of the ruthenium phase by ReO_x species was observed. The Ru-Mo catalysts were always less active in the total oxidation of propane than the monometallic Ru system and the activity of the catalysts decreased with increasing the Mo content. The highly dispersed MoO_x layer covers the Ru particles and blocks the accessibility of the Ru active sites for the substrates.