

Wiesława Ćwikła, Dobiesław Nazimek

Metale szlachetne i ich stopy jako katalizatory redukcji tlenków azotu w gazach spalinowych

Obieg gazowych składników powietrza atmosferycznego w biosferze zapewnia utrzymywanie się stałego składu chemicznego powietrza. Jednak na skutek nadmiaru dopływających do atmosfery pyłów i gazów ich obieg w biosferze ulega zakłóceniu, powodując skutki lokalne, a nawet globalne [1]. Główny składnik powietrza – azot – podlega ciągłemu obiegowi w przyrodzie dzięki różnorodności form jego występowania. W atmosferze ciągle wzrasta stężenie tlenków azotu, które stanowią jedno z najgroźniejszych (obok SO_2) zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego. Z punktu widzenia ochrony środowiska najbardziej istotne są trzy związki azotu: tlenek azotu, dwutlenek azotu i od paru lat podtlenek azotu, które odznaczają się wysoką toksycznością [2]. Stężenie powyżej dopuszczalnych norm, tzn. średniorocznego dopuszczalnego stężenia NO_2 w powietrzu atmosferycznym, wynoszącego $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$, a dla obszarów chronionych $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [3], powoduje:

- zmianę stopnia utlenienia żelaza w hemoglobinie z utworzeniem methemoglobiny i częściowo nitrozohemoglobiny, co powoduje zablokowanie przenoszenia tlenu,

- rozszerzenie naczyń krwionośnych wywołujące spadek ciśnienia krwi oraz zawroty i bóle głowy,

- powstawanie w glebie rakotwórczych i mutagennych nitrozoamin,

- utlenianie węglowodorów zawartych w powietrzu atmosferycznym do bardzo toksycznych związków będących składnikami smogu fotochemicznego (np. azotanu nadtlenoacetylowego),

- niszczenie materiałów (płowienie, spadek trwałości i wytrzymałości tekstyliów, przyspieszenie starzenia się wyrobów gumowych oraz korozję stopów niklowo-mosiężnych,

- uszkodzenia roślin.

Wpływ wysokich stężeń tlenków azotu na efekty zanieczyszczenia atmosfery przedstawia tabela 1.

łałnością człowieka. Tlenek i dwutlenek azotu znajdujące się w powietrzu powstają głównie wskutek rozkładu związków azotowych przez drobnoustroje glebowe oraz podczas wybuchu wulkanów i wyładowań atmosferycznych w wyniku bezpośredniej syntezy z azotu i tlenu. Emisja naturalna jest jednak bardzo rozproszona, w związku z czym poziom tła naturalnego dla tlenku azotu szacuje się na $2,0+2,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [5]. W skali lokalnej daleko bardziej istotne są antropogeniczne źródła tlenków azotu, ze względu na ich duże nagromadzenie na często małym obszarze (tab.2).

Tlenki azotu, których emisja spowodowana jest działalnością człowieka tworzą się podczas:

- wysokotemperaturowego ($1.200+ 1.760^\circ\text{C}$) spalania paliw ($\text{N}_2+2\text{O}_2\rightarrow 2\text{NO}_2$),

- procesów z udziałem stężonego kwasu azotowego,

- rozkładu związków azotowych,

- procesów pirotechnicznych,

- ogrzewania w łuku elektrycznym,

- wyładowań elektrycznych o wysokim napięciu.

Struktura emisji tlenków azotu, według udziału poszczególnych rodzajów źródeł zanieczyszczeń sztucznych, jest podobna w wielu krajach (tab.3). Największy udział NO_x wnoszą spalanie paliw w celach energetycznych, czyli energetyka zawodowa, lokalne kotłownie i paleniska domowe (ok. 53%). Drugim istotnym źródłem jest spalanie paliw na potrzeby transportu (ok. 45%). Szacunkowo małe znaczenie w skali globalnej ma emisja NO_x z procesów przemysłowych, tzn. z fabryk kwasu azotowego, nawozów sztucznych, nitro związków i z galwanizerni.

Tlenki azotu z gazów odlotowych najczęściej usuwa się metodą katalitycznej redukcji z zastosowaniem jako katalizatorów metali VIII grupy układu okresowego, a w szczególności rodu, platyny, palladu i ich stopów. Stopy metali tej grupy

Tabela 1. Wpływ tlenków azotu na efekty zanieczyszczenia atmosfery [4]

Rodzaj NO_x	Stężenia ppb	Średni czas życia	Efekt cieplarniany	Niszczenie warstwy ozonowej	Smog fotochemiczny	Kwaśne deszcze
NO, NO_2	$10^{-3}+ 10^3$	doby	-	+	+	+
N_2O	310	150 lat	+	+	-	-

Tlenki azotu znajdujące się w atmosferze są pochodzenia zarówno naturalnego jak i antropogenicznego. Naturalna emisja tlenków azotu w skali całej kuli ziemskiej nieznacznie przewyższa globalną emisję tych tlenków spowodowaną dzia-

stały się przedmiotem zainteresowania w dziedzinie katalizy heterogenicznej dopiero pod koniec lat pięćdziesiątych. Rozważano wówczas różne kombinacje nie tylko metali szlachetnych, np. Ni-Fe, Ni-Co, ale i ich układy z grupą IB, np. Ni-Cu, Pd-Au, Pt-Ag. Przyjmowany wtedy model czynnika elektronowego zakładał możliwość wypełnienia pasma *d* w podstawowym pierwiastku przez elektrony *s* i *p* metalu

Tabela 2. Całkowita roczna emisja* dwutlenku azotu (IOŚ, 1991 r.)

Źródło emisji	Emisja NO ₂	
	tys.t	%
Ogółem	1.205	100,0
Energetyka zawodowa	395	32,8
Energetyka przemysłowa	140	11,6
Technologie przemysłowe	175	14,5
Inne źródła stacjonarne	100	8,3
Źródła mobilne	395	32,8

* dane szacunkowe wyliczone na podstawie zużycia paliw i wskaźników technologicznych

** kotłownie lokalne, paleniska domowe, warsztaty rzemieślnicze, rolnictwo i inne

Tabela 3. Roczna emisja tlenków azotu w różnych krajach (GUS, 1993 r.)

Kraj	Emisja NO _x w przeliczeniu na NO ₂		
	tys. t	kg/osobę	t/km ²
Polska	1.205	30,9	3,7
RFN	2.605	43,4	10,7
NRD	629	34,6	5,8
USA	18.760	79,2	2,1
Szwecja	305	46,6	0,9

stanowiącego domieszkę. Dane doświadczalne wykazały, że najwyższą aktywność katalityczną mają metale dużych okresów układu okresowego. Są to metale grup: I, VI, VII i VIII (miedź, srebro, platyna, wanad, nikiel, kobalt, pallad, rod i inne). Są to pierwiastki przejściowe o niepełnej podpowłoce *d*, mające zmienną wartościowość, podatność do tworzenia kompleksów i niewielką energię potrzebną do oderwania elektronu. Badania roli pasma *d* w metalach przejściowych były prowadzone na drodze oceny właściwości katalitycznych i adsorpcyjnych tych metali. Wykazały one, że istnieje wyraźna zależność pomiędzy składem stopów a ich właściwościami adsorpcyjnymi. Rezultaty tych badań uzyskane w latach 60. nad stopami i wpływem składu powierzchni na ich aktywność katalityczną ujawniły sposób segregacji powierzchniowej stopów, tj. segregacji fazowej.

Zastosowanie mieszanych układów metalicznych w praktyce przemysłowej było stosunkowo ograniczone do końca lat sześćdziesiątych; jako nieliczne przykłady można wymienić stopy Pt–Rh stosowane do utleniania amoniaku lub układ Pd–Pb (tzw. katalizator Lindlara) do selektywnego uwodornienia acetylenu. W ostatnich dwudziestu latach zainteresowanie metalicznymi układami mieszanymi znacznie wzrosło dzięki zastosowaniu w procesie reformowania benzyn układu Pt–Re, o większej odporności i trwałości w porównaniu z czystą platyną [7]. Inne złożone układy stosowane w tym procesie to Pt–Ir oraz Pt–Sn. Obecnie ponad 90% nowoczesnych przemysłowych procesów chemicznych wykorzystuje zjawisko katalizy i stosuje katalizatory na dużą skalę.

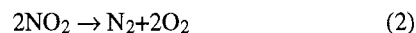
Katalityczna konwersja tlenków azotu do azotu

Podtlenek azotu usuwany jest w procesie katalitycznego rozkładu zachodzącego zgodnie z reakcją:



Procesy usuwania tlenku i dwutlenku azotu znane są pod nazwą DENOX (*NO_x destruction*). Dzielą się one na katalityczną redukcję selektywną (SCR – *Selective Catalytic Reduction*) oraz na selektywną redukcję bez udziału katalizatora (SNCR – *Selective Noncatalytic Reduction*).

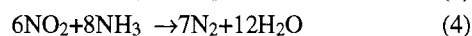
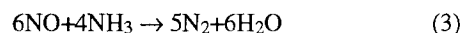
Tlenki azotu z gazów odlotowych najczęściej usuwa się metodą katalitycznej redukcji. W obecności tlenu proces ten może przebiegać selektywnie lub nieselektywnie. W pierwszym przypadku reduktor (np. amoniak) reaguje głównie z tlenkami azotu, a w drugim reduktory (H₂, CO, węglowodory) reagują najpierw z tlenem zawartym w oczyszczanym gazie, a dopiero po związaniu tlenu redukują tlenki azotu. Pierwszy sposób jest stosowany przede wszystkim w procesie denitracji gazów odlotowych z instalacji kwasu azotowego, a drugi w procesie oczyszczania spalin z silników samochodowych. Do tej grupy procesów można będzie prawdopodobnie dołączyć także proces katalitycznego rozkładu tlenków azotu bez udziału katalizatora:



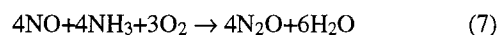
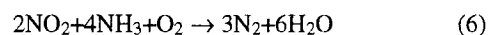
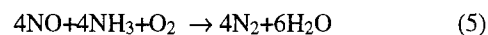
który jest obecnie na etapie badań laboratoryjnych. Zadaniem tych procesów jest konwersja szkodliwych tlenków azotu do obojętnego dla środowiska azotu. Jako reduktory w procesach SCR stosuje się amoniak, metan lub inne węglowodory, tlenek węgla, wodór [8].

Reakcje redukcji tlenków azotu przy pomocy poszczególnych reduktorów można przedstawić następującymi równaniami sumarycznymi:

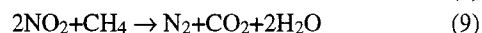
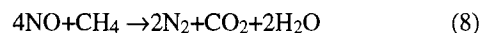
– redukcja amoniakiem:



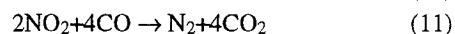
– redukcja amoniakiem w obecności tlenu:



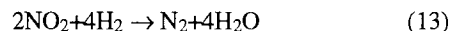
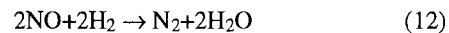
– redukcja metanem:



– redukcja tlenkiem węgla:



– redukcja wodorem:



Dotychczas obniżenie emisji NO_x ze źródeł stacjonarnych, emitujących także duże ilości tlenu, osiąga się na drodze redukcji amoniakiem. Amoniak jest bowiem jedynym używanym reduktorem tlenków azotu w obecności tlenu, ponieważ w warunkach reakcji nie ulega on nieselektywnemu utlenieniu. Jednakże nawet amoniak jest utleniany tlenem, gdy jego zawartość w gazach odlotowych jest zbyt wysoka, jak to ma miejsce w przypadku dużych stacjonarnych silników Diesla i turbin parowych.

Prowadzone są próby zastosowania katalizatorów o silnych właściwościach kwasowo-zasadowych do redukcji tlenków azotu węglowodorami w warunkach dużej zawartości tlenu. W warunkach SCR stosuje się katalizatory metaliczne, tlenkowe, zeolityczne, węglowe oraz katalizatory będące stałymi kwasami, czyli protonowe formy zeolitów. Aktywnym skład-

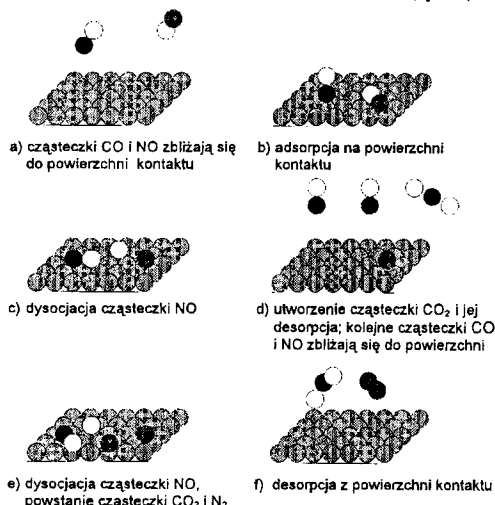
nikiem metalicznych katalizatorów nośnikowych są metale szlachetne, jak rod, pallad, platyna, ruten [9–11], które są wprawdzie drogie, ale ich stosowanie jest często bardziej opłacalne niż katalizatorów tlenkowych, ponieważ są zazwyczaj bardziej aktywne, nie ulegają dezaktywacji i nietrudno je odzyskać ze zużytego katalizatora. Ważnym atutem jest także szybkość reakcji, która dla metali szlachetnych wzrasta o cztery rzędy wielkości. Najbardziej obiecujący w tej grupie jest katalizator rodowy [9], który znalazł już zastosowanie komercyjne do ograniczania emisji NO_x z silników stosowanych w transporcie i komunikacji. Metale te nanosi się na nośniki. Z uwagi na wysoką cenę tych katalizatorów poszukuje się metod preparatyki zapewniających otrzymanie kontaktów o niskiej zawartości metali szlachetnych. Uzyskuje się to przez dobór nośnika o optymalnej porowatości i powierzchni właściwej, a także przez odpowiedni sposób nanoszenia metalu szlachetnego, zapewniający właściwy rozkład jego stężenia w ziarnie katalizatora.

Katalizatory stosowane do usuwania zanieczyszczeń z różnego typu gazów odlotowych i gazów spalinowych były zazwyczaj umieszczane na monolitach ceramicznych w kształcie plastra miodu o różnej wielkości porów, w zależności od zastosowania: mniejszych do oczyszczania gazów spalinowych z silników samochodowych, natomiast większych do oczyszczania gazów odlotowych w fabrykach przemysłu chemicznego. Obecnie dużo uwagi poświęca się monolitom metalicznym o identycznym kształcie jak monolity ceramiczne. Użycie monolitów metalicznych ma duże znaczenie w katalizatorach oczyszczających spaliny z silników samochodowych. Szybkie grzanie katalizatora do temperatury pracy ogranicza emisję zanieczyszczeń po starcie wychłodzonego silnika. Katalizatory na monolitach metalicznych mają lepszą przewodność cieplną oraz są znacznie bardziej odporne na szoki termiczne i wstrząsy mechaniczne niż katalizatory na nośnikach ceramicznych.

Aby zaproponować zarówno metodę preparatyki, jak i skład fazy aktywnej, należy poznać mechanizm oraz kinetykę reakcji zachodzących pomiędzy tlenkami azotu a czynnikami redukującymi.

Redukcja tlenków azotu na metalach szlachetnych

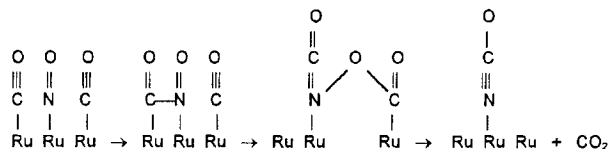
Mechanizmy katalitycznej redukcji tlenków azotu na poszczególnych typach katalizatorów są różne (rys.1). Stwier-



Rys. 1. Mechanizm redukcji tlenków azotu na katalizatorach metalicznych

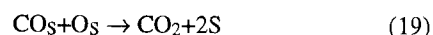
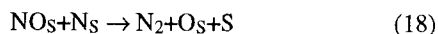
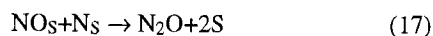
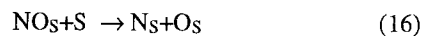
dzono, że na katalizatorach metalicznych zachodzi dysocjacyjna adsorpcja tlenku azotu [13]. Zauważono tworzenie połączenia przejściowego pomiędzy jonem amonowym i tlenkiem azotu [14]. Rozpad takiego adduktu prowadzi do utworzenia cząsteczki azotu i dwu cząsteczek wody. Zużyty przy tym tlen sieciowy jest uzupełniany z fazy gazowej.

Mechanizm redukcji tlenku azotu węglowodorami na katalizatorach z metali szlachetnych obejmuje tworzenie przejściowego połączenia $^*\text{NCO}$, które tworzy następnie addukt ON-NCO . Rozpad adduktu prowadzi do azotu i dwutlenku węgla. Badania prowadzone przy pomocy spektroskopii IR dowodzą, że na powierzchni takich metali jak Rh, Pt czy Ru, tworzą się grupy izocyjanianowe typu Me-NCO , bez względu na poziom aktywności katalizatora [15]. Znajduje tu zastosowanie mechanizm wysokotemperaturowej oksygenolizy CO za pomocą tlenu pochodzącego z tlenków azotu. Pierwszym etapem jest chemisorpcja cząsteczki NO i przynajmniej dwu cząsteczek CO na centrum aktywnym. Następujące po nim przegrupowanie prowadzi do powstania desorbującej się z powierzchni cząsteczki dwutlenku węgla i pozostającego na powierzchni katalizatora ugrupowania $-\text{N}\equiv\text{C}-\text{O}$ (rys.2).



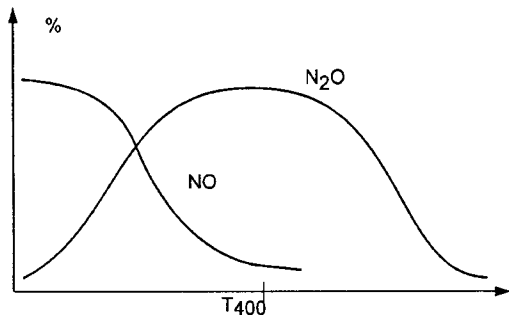
Rys. 2. Przebieg reakcji pomiędzy NO i CO na powierzchni krystalitu Ru [16]

Ze względu na fakt, że tlenek azotu stanowi pierwszy etap utleniania azotu z mieszaniny azotowo-tlenowej, jego stężenie w gazach odlotowych pochodzących ze spalania paliw silnikowych jest najwyższe. Z tego powodu stanowi on najczęściej stosowany reagent w badaniach. Jako czynniki redukujące badane są zarówno węglowodory, wodór oraz tlenek węgla, jak też amoniak. Badania kinetyki redukcji tlenków azotu dowodzą, że na powierzchni Rh można zasadniczo wydzielić sześć reakcji [15]:



przy czym dominującą formą adsorpcji jest adsorpcja molekularna. Przedstawiony zapis pozwala zauważyć powstawanie niepożądanego produktu, jakim jest podtlenek azotu obok cząsteczki azotu. Stwierdzono także, że zastosowanie katalizatorów w pojazdach samochodowych może być znaczącym źródłem emisji podtlenku azotu. Według mechanizmu reakcji na powierzchni kontaktu pojawiają się cząsteczki NO i atomy azotu. W temperaturze pracy takiego katalizatora (ok. 130°C) powstaje i łatwo ulega desorpcji podtlenek azotu. Procentowy udział tlenków azotu w spalinach w zależności od temperatury pracy katalizatora ilustruje rysunek 3.

Badając wpływ stężenia tlenu na przebieg reakcji oksygenolizy CO za pomocą NO na katalizatorach rodowym i platynowym zauważono, że jest pewne optymalne stężenie tlenu, przy którym selektywność i wydajność reakcji oksygenolizy jest największa [17]. Zmniejszenie stężenia tlenu poniżej

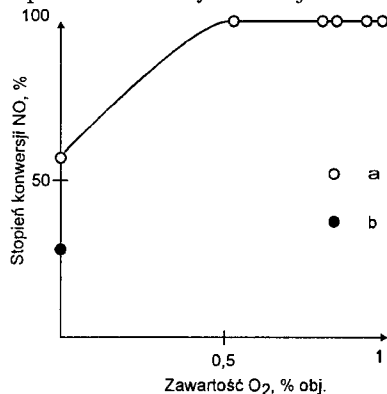


Rys. 3. Zawartość tlenków azotu w spalinach w zależności od temperatury pracy katalizatora

0,5% powoduje spadek wydajności reakcji oraz spadek jej selektywności, natomiast wzrost stężenia tlenu do 0,5% daje najkorzystniejsze wyniki (rys.4).

Selektywność procesu jest uwarunkowana przez stopień konwersji reakcji redukcji NO [15]. Przy stopniu konwersji powyżej 50% przebieg reakcji w głównym stopniu zależy od ciśnienia cząstkowego CO oraz NO. Pożądany wzrost selektywności reakcji w kierunku azotu cząsteczkowego można uzyskać poprzez wzrost temperatury reakcji lub zmniejszenie szybkości objętościowej gazów reakcyjnych (zwiększając czas kontaktu).

Wiele nośnikowych katalizatorów przemysłowych wymaga, aby metal aktywny w procesie był w stanie wysokiej dyspersji. Znaczny wzrost dyspersji metali powoduje zmiany ich właściwości elektronowych. Rozważając różną geometrię krystalitów wyliczono wielkość frakcji atomów powierzchniowych o niskich liczbach koordynacyjnych w funkcji wielkości krystalitu metalu. Atomy te znajdują się na narożach i krawędziach kryształu i stanowią miejsca szczególnie podatne dla procesu adsorpcji. Rozkład wielkości krystalitów metalu oraz ich struktura jest uzależniona od sposobu otrzymywania kontaktu, a nawet od sposobu przygotowania nośnika. Stwierdzono zasadniczy wpływ metod preparatyki katalizatorów metalicznych na ich późniejszą aktywność oraz selektywność w reakcji kontaktowej [19]. Metale w postaci wysokozdyspergowanej wykazują zupełnie odmienne właściwości fizyczno-chemiczne niż układy, w których znajdują się one w formie krystalitów o wielkości powyżej około 5,0 nm. Odnotowane zmiany w szeregu pracach związane są z pojawieniem się na powierzchni krystalitów metalu niskokoordynacyjnych atomów oraz atomów powierzchniowych. Przeprowadzone obliczenia dla kuboooktaedrycznej struktury krystalitu metalu (jest to najczęściej spotykana forma występowania krystalitów metali VIII grupy układu okresowego) wykazały, że powierzchnia krystalitów jest mocno zróżnicowa



Rys. 4. Stopień konwersji NO w funkcji zawartości O₂ dla katalizatorów Pt i Rh
a – po usunięciu tlenu, b – dla nowej próbki

wana w różne rodzaje centrów aktywnych, w zależności od wielkości krystalitu metalu [21]. Stwierdzono, że w zakresie wielkości krystalitów 1+5 nm dużym zmianom ulegają centra zwane B₅, B₄ oraz B₇. Ich występowanie jest okresowo i ściśle związane z wysokoindeksowymi ścianami krystalitu metalu.

Wyniki prac z zakresu wpływu wielu rodzajów centrów aktywnych na przebieg procesów adsorpcji gazów, np. N₂ oraz N₂O sugerują, że otrzymane wyniki są konsekwencją procesu selektywnego zatrucia tlenem centrów aktywnych na powierzchni katalizatorów platynowych czy też rodowych. Szczególnie podatne na działanie tlenu są centra B₅ [18]. Centra te są najbardziej podatne na utlenianie powierzchni za pomocą podtlenku azotu, co w sposób bezpośredni sugeruje ich szczególną aktywność wobec tego związku w procesie dysocjacyjnej chemisorpcji (centra te są utleniane w temperaturze 25 °C). Taka koncepcja zespołu centrów aktywnych sugeruje, że do preparatyki katalizatorów oksigenolizy tlenku węgla za pomocą tlenku azotu należy używać takiej metody preparatyki, która pozwala na sterowanie wielkością dyspersji metalu (platyny, rod, rutenu). Istotne bowiem jest, że najwyższe stężenia centrów B₅ na tych metalach rozkładają się różnie, a ich rozkład w funkcji dyspersji krystalitów metalu jest bardzo wąski. Dlatego też aby otrzymać kontakty o wysokim stężeniu tych centrów należy stosować preparatyki pozwalające na kontrolowanie stanu powierzchni i zapewniające wąski rozkład wielkości krystalitów w funkcji ich stężenia.

Przeprowadzone badania rozkładu NO na różnych ścianach krystalitu platyny wykazały ścisłą zależność pomiędzy reakcją dysocjacji NO a ścianą krystalitu platyny, na którym proces przebiega [22]. Na płaszczyznach (111) oraz (100), a także wysokoindeksowej płaszczyźnie (113), można wyróżnić szczególnie interesujące ugrupowania atomów nazwane centrami B₅ (lub S₅). Centra te wzbudziły duże zainteresowanie ze względu na stwierdzone korelacje pomiędzy stężeniem tych centrów na powierzchni wysokozdyspergowanych metali, a ich właściwościami adsorpcyjnymi. Sądzi się, że te właśnie ugrupowania mogą być poszukiwanymi centrami aktywnymi, których stężenie w zespole centrów aktywnych może stanowić wyznacznik katalitycznej aktywności kontaktu oraz decydować o kierunku reakcji [23]. Stężenie tych centrów na powierzchni pojedynczego krystalitu metalu zmienia się okresowo wraz ze zmianą jego wymiarów, a w polidyspersyjnym układzie wraz ze spadkiem dyspersji. Dodatek drugiego składnika do fazy metalu aktywnego powoduje rozcieńczenie dogodnych do reakcji centrów aktywnych. W efekcie występują zmiany w parametrach kinetycznych procesu. Następuje zawężenie pasma elektronów *d*, które prowadzi do wzrostu lokalnych gęstości stanów w ustabilizowanych zakresach energii, które mają wpływ na zjawisko przenoszenia elektronów z metalu do adsorbentu oraz odwrotnie. Opisane zjawisko wynika ze zmienionej struktury elektronowej stopów.

Efektom komplikującym badania stopów jest segregacja powierzchniowa stopów, czyli wzbogacenie powierzchni stopu w metal o niższym cieple sublimacji, efektem czego ich właściwości sorpcyjne i katalityczne różnią się znacznie od odpowiednich właściwości metali składowych, a dodatek drugiego metalu może zadziałać w zależności od rodzaju reakcji w kierunku zwiększenia lub zmniejszenia szybkości reakcji. Z interpretacji równania Burtona [24] wynika, że nawet w warstwie atomów powierzchniowych będą miejsca o różnym składzie w zależności od jego położenia, tj. na płaszczyźnie, krawędziach czy narożach.

Badania adsorpcji wodoru i tlenku węgla na układach stopowych wykazały proporcjonalność pomiędzy wielkością adsorpcji a stężeniem metali na powierzchni stopów. Sachtlar [25] wprowadził do katalizy na metalach pojęcie „efekt ligandów”. Teoria ta uwidacznia rolę czynnika geometrycznego oraz niemożliwość rozdzielenia pojęć struktura elektronowa – geometria rozłożenia atomów powierzchniowych i ich wpływu na adsorpcyjną oraz katalityczną aktywność układów.

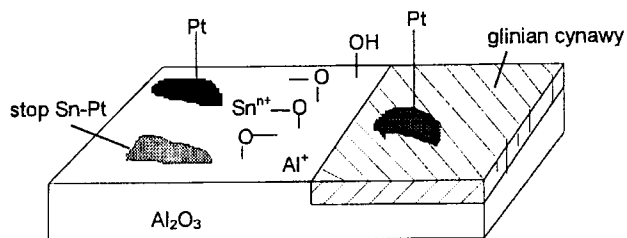
Wyjaśnienie mechanizmu działania układów bimetalicznych oraz prawidłowa interpretacja zależności pomiędzy ich właściwościami katalitycznymi i składem wymaga dokładnej znajomości struktury układu, a zwłaszcza analizy ilościowej składu powierzchni. Analiza danych doświadczalnych wskazuje, że sposób ułożenia składników w układach bimetalicznych może być różny: metale mogą tworzyć układy wielofazowe, roztwory stałe o strukturze nieuporządkowanej lub uporządkowane nadstruktury. Modyfikację właściwości układów bimetalicznych tłumaczy się występowaniem dwóch podstawowych efektów:

- efektu geometrycznego, polegającego na blokowaniu przez pokrywanie lub rozcieńczanie liczby atomów metalu aktywnego przez dodatek drugiego składnika,

- tzw. efektu ligandów, polegającego na oddziaływaniu elektronowym pomiędzy atomami aktywnego metalu i otaczającymi je atomami drugiego składnika, które pełnią rolę ligandów.

Przeniesienie elektronów do atomów Pt obserwuje się np. w układach Pt-Sn. Dzięki temu oddziaływaniu charakter i energia wiązania pomiędzy zaadsorbowaną cząstką a metalem stanowiącym centrum aktywne może ulec zmianie. W przypadku reakcji wymagających dużych zespołów, zmianę właściwości katalitycznych układów bimetalicznych w stosunku do układów jednoskładnikowych przypisuje się zazwyczaj efektowi geometrycznemu. Pod wpływem blokowania części powierzchni lub rozcieńczania składnika aktywnego przez dodatek drugiego składnika reakcje zachodzą wolniej lub ulega zmianie mechanizm reakcji. Efekty te wpływają na dwa zasadnicze parametry katalizatorów, tj. aktywność i selektywność. Aktywność i jej stabilność, w trakcie prowadzenia procesu kontaktowego, wiąże się ze stabilnością powierzchni aktywnej katalizatorów, składem powierzchniowym, temperaturą, w której prowadzona jest reakcja, chemicznymi właściwościami składników katalizatora i reagentów reakcji. Jednym z ważniejszych kierunków prac badawczych w katalizie jest opracowanie metod preparatyki katalizatorów o określonych, przewidywalnych i kontrolowanych właściwościach. Selektywność katalizatorów, a szczególnie katalizatorów metalicznych, jest uzależniona od struktury elektronowej katalizatora (czynnik elektronowy, efekt ligandów) oraz składu powierzchni i struktury (czynnik geometryczny, efekty zespołowe).

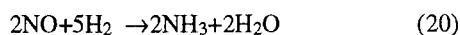
W preparatyce monometalicznych katalizatorów nośnikowych najbardziej obiecujące są reakcje prowadzące do zdyspergowanych, jonowych form powierzchniowych o znanej strukturze, które po redukcji tworzą fazę metaliczną o wysokiej dyspersji. W preparatyce nośnikowych katalizatorów bimetalicznych kontrolowanie przebiegu reakcji jonów metali z powierzchniowymi grupami hydroksylowymi nośnika nie prowadzi jedynie do powstania bimetalicznych form powierzchniowych. Na powierzchni nośnika mogą powstać różne formy powierzchniowe, charakteryzujące się odmiennymi typami oddziaływań metal–metal, metal–nośnik oraz mieszanymi, zgodnie ze schematem podanym na rysunku 5.



Rys. 5. Różne formy powierzchniowe katalizatora Pt-Sn/Al₂O₃

Metodą zapewniającą utworzenie określonych form powierzchniowych jest opracowana przez Margitfalvię [27] metoda kontrolowanych reakcji powierzchniowych, która zapewnia wpływ zarówno na formę jak i na otoczenie krystalitu metalu czy metali na powierzchni katalizatora. Różnorodność efektów występujących w układach bi- i multimetalicznych, różnorodność wzajemnego ułożenia składników w tych układach, jak i zmiany w ich strukturze zachodzące pod wpływem reagentów reakcji są powodem, że obecnie brak jest teorii, która pozwoliłaby przewidzieć jednoznacznie wpływ dodatku innych składników do metali aktywnych.

Dobór katalizatora do rozkładu NO_x stwarza wiele problemów. Wiąże się to z trudnościami procesowymi. W zbyt bogatej mieszance paliwowej tworzy się NH₃, a we wcześniej opisywanych przypadkach dość znaczne ilości N₂O. Redukcja NO przebiega etapowo (wodór jako reduktor):



Platyna i pallad są dobrymi katalizatorami dla reakcji (20), ale nie rozkładają efektywnie amoniaku wg reakcji (21). Bardzo aktywnym i selektywnym katalizatorem rozkładu NO_x jest ruten, ponieważ nawet w ekstremalnie redukujących warunkach nie tworzy się amoniak. Selektywność katalizatorów rutenowych jest uzależniona od sposobu ich otrzymywania, co daje się interpretować różnym rozkładem centrów aktywnych (naroża, dyslokacje) na powierzchni krystalitów rutenu. Niestety metal ten w warunkach utleniających tworzy lotne tlenki i jest usuwany z reaktora [28]. Rod przyspiesza reakcję redukcji tlenków azotu do N₂ za pomocą CO i H₂ i zwiększa jej selektywność. W badaniach nad wpływem stosunku Rh/Pt, przy stałej sumarycznej zawartości metali wynoszącej 1,77 g/dm³ katalizatora, na przebieg redukcji NO_x i dopalanie związków węgla uzyskano zadowalający przebieg reakcji przy zawartości Rh powyżej 20% [29]. Pallad jest tańszy od platyny i wykazuje stosunkowo wysoką aktywność w procesach dopalania CO i węglowodorów, lecz jest mniej selektywny w reakcji redukcji NO_x niż platyna i rod. Niekiedy zaleca się dodawanie do katalizatorów Pt–Rh/Al₂O₃ tlenku ceru, który stabilizuje termicznie te układy. Katalizatory zawierające co najmniej dwa metale z grupy platynowców: Pt–Rh, Pd–Rh lub Pt–Pd–Rh mogą redukować NO_x bez wytworzenia amoniaku tylko w warunkach bliskich stechiometrycznemu stosunkowi powietrze/paliwo lub w warunkach nadmiaru paliwa. Ich zastosowanie stało się możliwe dopiero wówczas, gdy opanowano sterowanie składem mieszanki.

Obecnie dużo uwagi poświęca się relacjom pomiędzy właściwościami katalitycznymi a stopniem zdyspergowania metali i rozmiarami ich krystalitów. Stwierdzono że, aktywność katalityczna platyny i palladu maleje wraz ze wzrostem średnicy ziarna. Maksymalną aktywność osiągają ziarna mniejsze niż 25 Å. Dla rodu występuje optimum aktywności w zakresie

od 20 do 100 Å. Odpowiednią aktywność metalu szlachetnego (stopień zdyspergowania, rozmiary krystalitów) uzyskuje się przez dobór parametrów procesu nanoszenia fazy aktywnej na nośnik.

Nanoszenie następuje w procesach współstrącania, żelowania, wymiany jonowej lub impregnacji. Najczęściej stosuje się impregnację nośnika w zawiesinie przed nałożeniem warstwy katalitycznej na podłoże. Do procesu impregnacji mogą być użyte związki metali szlachetnych, proste i kompleksowe, jak również zdyspergowany metal. Musi być spełniony warunek, aby związki te nie reagowały z nośnikiem i podłożem oraz aby w trakcie następujących po impregnacji operacjach suszenia, kalcynacji i redukcji, uległy całkowitemu rozkładowi. Odpowiednimi i najczęściej stosowanymi związkami są kwas chloroplatynowy, chlorek potasowo-platynowy, chlorek rodu, tlenki, siarczki i azotany.

Po procesie impregnacji katalizator suszy się i kalcynuje, a następnie redukuje w strumieniu wodoru lub H_2S . Precyzyjny dobór parametrów procesu nanoszenia pozwala sterować aktywnością katalityczną. W ostatnich doniesieniach spotyka się jeszcze jedną operację – obróbkę termiczną w atmosferze pulsującej między warunkami utleniającymi i redukującymi, co znacznie zwiększa długo-wieczność i aktywność katalizatora. We współczesnych samochodowych konwerterach katalitycznych katalizator zawiera Al_2O_3 jako nośnik, platynę albo pallad, modyfikowany rodem.

Najbardziej rozpowszechniony układ w katalizatorach trójfunkcyjnych to układ Pt–Rh w stosunku 5:1. Układ ten wykazuje znaczną przewagę w stosunku do układu Pd–Rh. Obecnie ceny platyny, palladu oraz rodu układają się w relacji 4:1:8, co skłania do kontynuowania badań nad wprowadzeniem palladu. Utrudnieniem w stosowaniu palladu jest tworzenie stopów Pd–Rh i Pd–Pt w trakcie użytkowania katalizatora oraz wrażliwość na zatrucie składnikami paliwa i oleju. Platyna przyspiesza spalanie CO i węglowodorów oraz zwiększa szybkość procesu redukcji tlenków azotu. Dodatek rodu zwiększa odporność, a także stabilność termiczną katalizatorów platynowych.

Wprowadzenie modyfikatora do nośnikowego katalizatora monometalicznego może wpływać na jego aktywność, selektywność lub stabilność. Jeżeli zastosowanym modyfikatorem jest metal, to efektem modyfikacji jest utworzenie nośnikowego układu bimetalicznego z możliwością powstania stopu.

Zastosowanie nośnikowych układów stopowych ma nie tylko duże znaczenie technologiczne, ale korzystniejsze jest też z ekonomicznego punktu widzenia. Opracowano szereg bimetalicznych układów nośnikowych i przeprowadzono testy katalityczne dotyczące katalizatorów z udziałem platyny, rodu, niklu, irydu oraz rutenu. We wszystkich przypadkach aktywnym katalitycznie składnikiem są metale szlachetne. Składniki te są wkomponowane w odpowiedni nośnik. Czas osiągnięcia temperatury, przy której 50% składników szkodliwych ulegnie konwersji dla katalizatorów z udziałem metali szlachetnych jest znacznie krótszy w stosunku do innych układów, tj. metali przejściowych lub ich tlenków.

Metale szlachetne wykazują wysoki stopień konwersji aż do 100% w znacznie niższych temperaturach. Stopień konwersji na tych metalach nie zmienia się pod wpływem fluktuacji przepływu gazów. Bardzo charakterystyczna dla większości platynowców jest adsorpcja różnych gazów i także rozpuszczanie niektórych z nich, a w szczególności wodoru.

Wszystkie te cechy wpływają na właściwości katalityczne metali szlachetnych, które są wszechstronnie wykorzystywane, a w szczególności w motoryzacji do unieszkodliwiania gazów spalinowych.

Podsumowanie

Tlenki azotu z gazów spalinowych najczęściej usuwa się metodą katalitycznej redukcji. W przypadku zastosowania metali VIII grupy układu okresowego jako faz aktywnych, proces ten może przebiegać selektywnie lub nieselektywnie, co zależy w dużej mierze od stężenia tlenu w mieszaninie reakcyjnej.

Jako reduktory tlenków azotu stosuje się amoniak, węglowodory, wodór, tlenek węgla. Amoniak jako reduktor mieszaniny tlenków azotu jest stosowany głównie przy procesie denitracji w instalacjach przemysłowych. Pozostałe wymienione czynniki redukujące stosowane są w procesie oczyszczania spalin pochodzących z silników samochodowych.

W procesie oczyszczania gazów odlotowych stosuje się głównie rod, platynę i pallad. Katalizatory zawierające co najmniej dwa metale z grupy platynowców: Pt–Rh lub Pt–Pd–Rh mogą redukować NO_x bez wytworzenia amoniaku tylko w warunkach bliskich stechiometrycznemu stosunkowi powietrze/paliwo lub w warunkach nadmiaru paliwa. Metale zawsze są stosowane w układzie nośnikowym, co zapewnia wysokie rozwinięcie ich powierzchni aktywnej.

O kierunkach reakcji katalitycznej w większej mierze decyduje czynnik geometryczny (stężenie niskokoordynacyjnych atomów powierzchniowych w zespole centrów aktywnych) niż elektronowy. Dla takich metali jak Ru, Pt czy Rh, poszukiwanymi niskokoordynacyjnymi centrami aktywnymi, od których zależy przebieg procesu, są centra B_5 . Zespół centrów aktywnych jest tworem dynamicznym, a jego wielkość i skład są indukowane przez reagenty reakcji katalitycznej oraz parametry prowadzenia reakcji.

Początkiem reakcji, a jednocześnie początkiem tworzenia się zespołu centrów aktywnych jest chemisorpcja cząsteczki tlenu azotu na niskokoordynacyjnym centrum aktywnym, natomiast powstały aglomerat indukuje powstanie zespołu centrów aktywnych, na których przebiega reakcja.

Katalizatorem stopowym złożonym z metali szlachetnych można zastąpić katalizator metaliczny zawierający dowolnie wybrany metal VIII grupy w reakcji denitracji i dobierając odpowiednie ciśnienia cząstkowe reagentów otrzymać żądane produkty reakcji. Powierzchnia stopu zmienia swoje właściwości w sposób ciągły i mogą znajdować się na niej różne centra aktywne, których ilość reguluje segregacja powierzchniowa. Dlatego też w takim układzie selektywność katalizatorów o różnym składzie objętościowym jest zmienna wobec niego oraz temperatury prowadzenia reakcji.

Ze względu na wysokie ceny i zmniejszające się pokłady metali szlachetnych wciąż poszukuje się metod preparatyki zapewniających otrzymanie katalizatorów o niskiej zawartości metali szlachetnych, lecz charakteryzujących się wysoką aktywnością i trwałością tej aktywności w czasie procesu redukcji tlenków azotu.

Jednocześnie prowadzone są prace badawcze zmierzające do uzyskania konkurencyjnie aktywnych faz, które nie zawierałyby metali szlachetnych.

LITERATURA

1. J. JUDA: Ochrona powietrza atmosferycznego. PWN, Warszawa 1974.
2. T. DUTKIEWICZ: Indeks zanieczyszczeń powietrza. Ochrona powietrza, 1977, nr 5.
3. J.A. LEE: The Environment. Public Health & Human Ecology, London 1985.
4. M.W. SIGRIST: in: Air Monitoring by Spectroscopic Techniques. Chem. Anal. Ser., Vol. 127, J. Willey & Sons, Inc., New York 1994, pp. 1-26.
5. J.F. FEENSTRA: Cultural property and air pollution ministry of housing. Physical Planning and Environment, Amsterdam 1984.
6. M. HÄFNER: Ochrona Środowiska, Kraków 1974.
7. B. GRZYBOWSKA-ŚWIERKOSZ: Elementy katalizy heterogenicznej. PWN, Warszawa 1993.
8. J. STRASZKO, B. KALISIAK, W. PARUS: Ochrona Powietrza, 125, 1989, 37.
9. J.R. HARDEE, J.W. HIGHTOWER: Journal Catal., 1984, 86, 137.
10. C.G. TAKOUDIS, L.D. SCHMIDT: Journal Phys. Chem., 1983, 87, 958.
11. C.T. CAMPPELL, J.M. WHITE: Appl. Surface Sci., 1978, 1, 347.
12. J. HIROSHAKI: SAE, paper 74250.
13. W.C. HECKER: Journal Catal., 92, 1985, 247.
14. F. JASSEN, R. MEIJER: Catalysis Today, 1993, 16, 157.
15. W.C. HECKER, A.T. BELL: Journal Catal., 1983, 84, 200.
16. M.F. BROWN, R.D. GONZALES: Journal Catal., 1976, 44, 477.
17. W.F. EGELHOFF jr.: in: The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogenous Catalysis, D.A. King & D.P. Woodruff [Eds]. Vol. 4, chapter 9, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, 1982.
18. D. NAZIMEK: Chem. Stos., 1989, 33, 363.
19. J.R. ANDERSON: Sci. Prog. Oxf., 1985, 69, 461.
20. V. PONEC: Adv. Catal., 1983, 32, 149.
21. S. FUENTES, F. MADERA, M. JOSE-YACAMAN: Journal de Chimie Phys. et de Physico-Chimie Biol., 1985, 80, 461.
22. H.P. BONZEL, H.B. AARON: Scr. Metall., 1971, 5, 1057.
23. J.H. SINPLET: Catal. Rev., 1970, 3, 175.
24. J.J. BURTON, E. HYMAN, D.G. FEDAK: Journal Catal., 1975, 37, 106.
25. W.M. SACHTLER, R.A. Van SANTEN: Adv. Catal., 1977, 26, 69.
26. J26. RYCZKOWSKI, E. TALAS, J. MARGITFALVI: Kontrolowane reakcje powierzchniowe w preparatyce katalizatorów bimetalicznych, tom II. Szczecin 1994.
27. J. MARGITFALVI, S. GOBOLOS: Controlled surface reactions for preparation of Sn-Pt/Al₂O₃. Catalysts, 1984, Vol. 4, pp. 903-914.
28. T. KOBYLŃSKI, B.W. TAYLOR: SAE, paper 74250.

Noble Metals and Their Alloys as Catalysts for the Conversion of NO_x in Combustion Gases

Catalytic treatment of combustion gases involves contacts with rhodium, platinum and/or palladium ingredients. These metals are always used in supported catalysts to provide the largest possible active surface. High conversions of NO_x were obtained over the following multi-component catalysts: Pt-Rh; Pd-Rh, and Pt-Pd-Rh. However, the process had to be run at a very narrow range of the air/fuel ratio. Ruthenium is also a catalyst for NO_x reduction, but the high costs involved have directed the attention of environmental scientists and engineers towards the preparation of equally effective catalysts with decreased noble-metal content. Such requirements can be met by using a support of an optimal porosity and an optimal specific surface, as well as by appropriate impregnation of the support with the noble metal. The choice of the preparation method and

of the active phase composition requires knowledge of the kinetics and of the mechanism governing the reaction between NO_x and the reducing agents. The direction of the catalytic reaction depends on the concentration of low-coordinated surface atoms in the active centre complex. The low-coordinated active centres for Ru, Pt and Rh are the so-called B₅ centres. The size and composition of the active centre complex depends on the reagents and on the conditions of the catalytic reaction. In the denitration reaction, each single-noble-metal catalyst can be replaced by a multi-component one containing noble metals. Compared to other active ingredients (e.g., oxides of transition metals or zeolites), noble metals and their alloys are far more cost-effective when used as catalysts for NO_x conversion in the denitration reaction.