

## ZASTOSOWANIE SPEKTROSKOPII W PODCZERWIENI W ADSORPCJI I KATALIZIE (II)

### APPLICATION OF INFRARED SPECTROSCOPY IN ADSORPTION AND CATALYSIS (II)

**Zenon Sarbak**

*Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza,  
ul. Grunwaldzka 6, Poznań  
e-mail: sarbak@amu.edu.pl*

---

Abstract

Wstęp

1. Chemisorpcja tlenku węgla na katalizatorach platynowych
  - 1.1. Chemia powierzchni katalizatorów platynowych osadzonych na różnych nośnikach
  - 1.2. Chemia powierzchni katalizatorów Pt-Sn osadzonych na różnych nośnikach
  - 1.3. Chemia powierzchni katalizatorów Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Degussa C syntezowanych według różnych procedur
2. Badanie depozytu węglowego (koks) na adsorbentach i katalizatorach

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane

---



**Prof. dr hab. Zenon Sarbak** urodził się w 1940 r. w Poznaniu. Studiował chemię na Uniwersytecie im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Stopień doktora i doktora habilitowanego uzyskał na UAM odpowiednio w 1975 i 1986 r., a tytuł profesora w 2000 r. Na jego dorobek naukowy składa się około 200 publikacji, 5 monografii oraz ponad 100 prezentacji na konferencjach naukowych. Jest również autorem lub współautorem 7 skryptów i podręczników akademickich. Pracował w amerykańskich i europejskich laboratoriach naukowych. Współpracował z krajowymi i zagranicznymi ośrodkami naukowymi.

Wygłosił tam również szereg wykładów. W kraju brał udział w realizacji kilku projektów badawczych. Był głównym organizatorem cyklu 10 Ogólnopolskich Mikrosympozjów Tematycznych dotyczących procesów adsorpcji i katalizy oraz metod badania adsorbentów i katalizatorów. Jego główne zainteresowania naukowe dotyczą syntezy i badań katalizatorów stosowanych w przemyśle rafineryjno-petrochemicznym oraz adsorbentów o potencjalnym znaczeniu dla ochrony środowiska. W tym celu stworzył Pracownię Adsorpcji i Katalizy w Ochronie Środowiska, którą kierował do przejścia na emeryturę. Za swoje osiągnięcia uzyskał nagrody Ministra Nauki, Szkolnictwa Wyższego i Techniki (1981) i Ministra Edukacji Narodowej (1998). Obecnie ma status profesora – seniora Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza.

## ABSTRACT

The review presents important results on infrared examination of adsorbents and catalysts, which were obtained in Laboratory of Adsorption and Catalysis in Environmental Protection at Adam Mickiewicz University – conducted under the author guidance.

In the first chapter results on chemisorption of carbon monoxide on Pt and Pt–Sn catalysts supported on various carriers such as alumina with different specific surface area and silica were described. For these catalysts different amount of Pt or Pt and Sn were used. Besides, catalysts obtained by different preparation procedures were also investigated.

Second chapter contains description of coke deposit on alumina and silica supports as well as on Pt and Pt–Sn catalysts supported on above mentioned carriers.

Special attention was also devoted to coke deposition on aluminosilicate, zeolite type A, X and ZSM-5 and Pt–Cr, Pt–Mo and Pt–W catalysts supported on alumina.

Moreover, coke deposition on alumina contained chloride ions and molybdena-(VI) ions on alumina activated by reduction and sulfidation were also investigated.

It seems that above presented results based on infrared examination will help to better understand of adsorbents and catalysts structure and their action during adsorption and catalytic reactions.

Keywords: FT-IR, carbon monoxide, chemisorption, catalyst surface, coke deposition, catalysts

Słowa kluczowe: IR, tlenku węgla, chemisorpcja, powierzchnia katalizatorów, depozyt węglowy, katalizatory

---

---

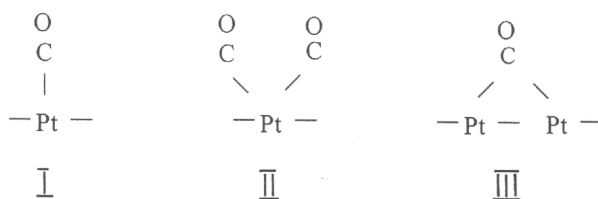
## WSTĘP

Jak wykazano w pierwszej części niniejszego opracowania spektroskopia w podczerwieni jest z powodzeniem stosowana w rozwiązywaniu wielu problemów dotyczących budowy chemicznej adsorbentów i katalizatorów oraz charakteryzowaniu ich powierzchniowych centrów aktywnych. Przedstawiono również możliwość zastosowania spektroskopii w podczerwieni w badaniu reakcji oligomeryzacji olefin oraz określania sposobu adsorpcji dihydroksybenzenów techniką odbiciową. W obecnie prezentowanej pracy uwagę poświęcono zagadnieniom chemisorpcji tlenku węgla na adsorbentach i katalizatorach celem identyfikacji powierzchniowych centrów aktywnych na katalizatorach platynowych i platynowo-cynowych naniesionych w różnej ilości i według różnych procedur na różne nośniki. Poza tym uwagę zwrócono na rodzaj depozytu węglowego (koksu) osadzającego się w czasie adsorpcji i katalizy. Powyższe zagadnienia znalazły odbicie w cyklicznie organizowanych konferencjach naukowych [1–5].

### 1. CHEMISORPCJA TLENKU WĘGLA NA KATALIZATORACH PLATYNOWYCH

Katalizatory platynowe stosowane są zwykle w reakcjach z udziałem wodoru (uwodornienie, hydrogenoliza, reforming) oraz utlenianiu (usuwanu zanieczyszczeń środowiska np. ze spalin samochodowych). Wykazano, że ulegają one stosunkowo silnej dezaktywacji związanej z powierzchniowym osadzaniem tzw. depozytu węglowego zwanego koksem. Depozyt węglowy jest substancją niepożądaną, gdyż blokuje dostęp cząsteczkom reagentów do centrów aktywnych, których znaczne ilości występują głównie na powierzchni porów o małych i średnich rozmiarach. Określenie rodzaju koksu tworzącego się na katalizatorach i czynników odpowiedzialnych za ten proces jest jednym z praktycznie ważnych zagadnień. Bardzo pomocną w tym względzie metodą jest analiza widm IR związana z chemisorpcją tlenku węgla.

Poniżej przedstawiono wyniki badań chemisorpcji CO na katalizatorach platynowych (3% wag. Pt) naniesionych na  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o różnej wielkości powierzchni (250 i 90  $\text{m}^2/\text{g}$ ) oraz na  $\text{SiO}_2$  (190  $\text{m}^2/\text{g}$ ) [2]. Wykazano, że największa dyspersja platyny występuje na  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o dużej powierzchni właściwej a CO adsorbuje się w trzech różnych formach (Schemat 1), którym odpowiadają kolejno następujące pasma absorpcji w widmie IR: 2078, 2130 i 1840  $\text{cm}^{-1}$ .

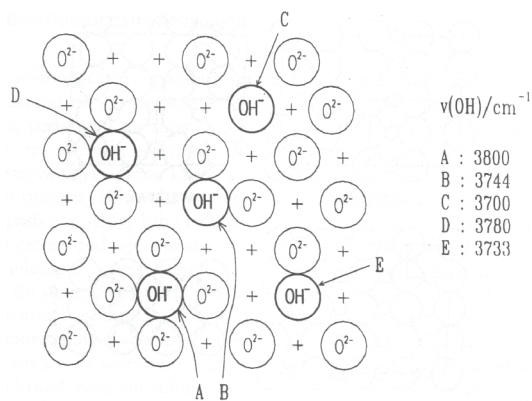


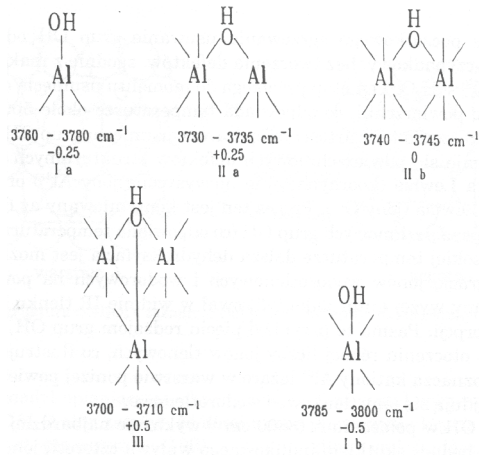
Schemat 1

Scheme 1

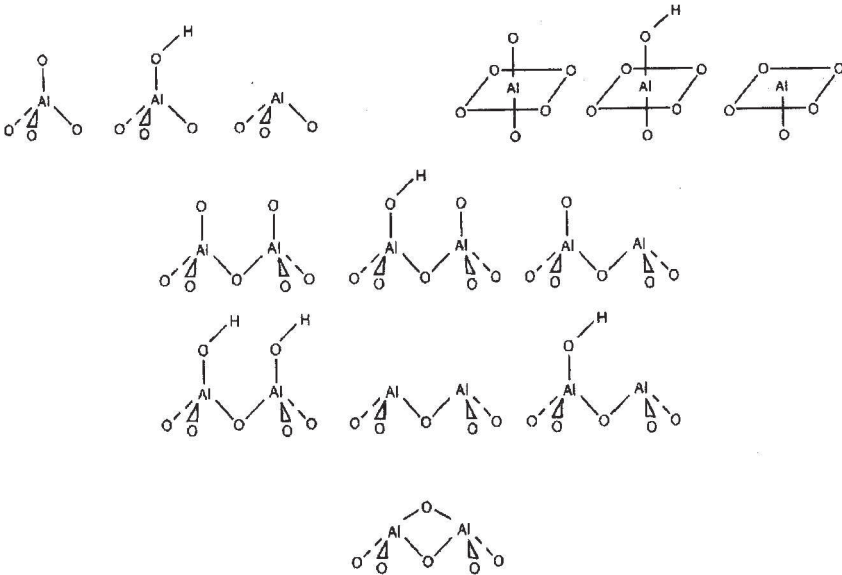
### 1.1. CHEMIA POWIERZCHNI KATALIZATORÓW PLATYNOWYCH OSADZONYCH NA RÓŻNYCH NOŚNIKACH [7]

W prezentowanych badaniach zastosowano katalizatory platynowe naniesione na takie nośniki jak  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Rys. 1–3) o niskiej i wysokiej powierzchni właściwej oraz  $\text{SiO}_2$  (Rys. 4, 5).

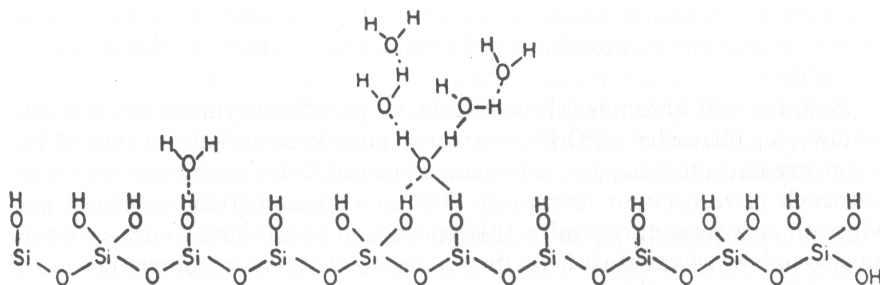
Rysunek 1. Model powierzchni  $\text{Al}_2\text{O}_3$  według Periego [6]Figure 1.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  surface model according to Peri [6]



Rysunek 2. Konfiguracje grup hydroksylowych w tlenku glinu i odpowiadające im częstotliwości drgań w widmie IR oraz wyliczony ładunek [6]  
 Figure 2. Configuration of hydroxyl groups in alumina oxide and adequate frequency of vibration in IR spectra and calculated charge [6]

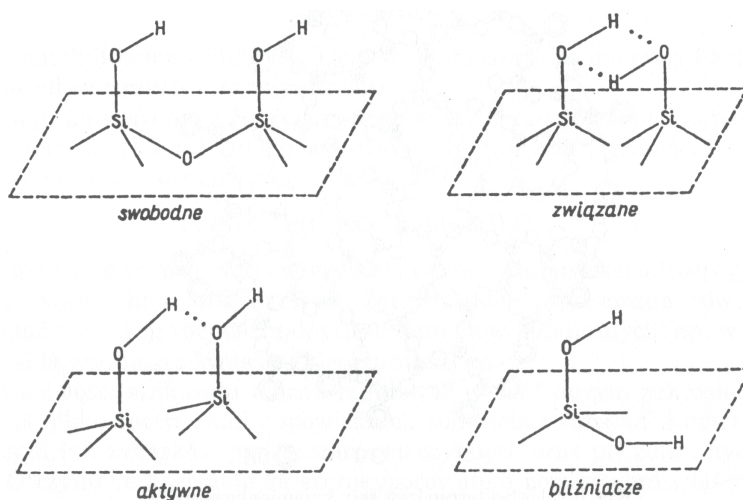


Rysunek 3. Defekty strukturalne w tlenku glinu [6]  
 Figure 3. Structural defects in alumina oxide [6]



Rysunek 4. Schemat rozmieszczenia różnych grup hydroksylowych i cząsteczek wody na powierzchni krzemionki [6]

Figure 4. Scheme of localization of various hydroxyl groups and water molecules on silica surface [6]



Rysunek 5. Rodzaje grup hydroksylowych występujących na powierzchni krzemionki [6]

Figure 5. Types of hydroxyl groups present on silica surface [6]

Platynę w ilości 3,0% mas. naniesiono metodą impregnacji (tzw. *incipient wetness impregnation*) stosując roztwór wodny kwasu heksachloroplatynowego  $H_2PtCl_6$ .

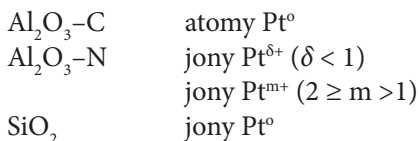
Charakterystykę katalizatorów przedstawiono w Tabeli 1. Badania w kuwecie z okienkami NaCl, która była połączona z systemem próżniowym i instalacją dozowania tlenu węgla. Próbkę (50 mg) sprasowano w cienki dysk o powierzchni około  $3,0\text{ cm}^2$  i po zamocowaniu w kuwecie poddano aktywacji w temperaturze  $350^\circ\text{C}$  pod próżnią  $10^{-3}\text{ Tr}$  ( $\text{Tr} = \text{Torr}$ ) przez 1 godzinę. Następnie przeprowadzono redukcję wodorem (300 Tr) w temperaturze  $350^\circ\text{C}$  i próżni  $10^{-3}\text{ Tr}$ . Po ewakuacji wodoru, kuwetę ochłodzono do  $100^\circ\text{C}$  i wprowadzono 20 Tr tlenu węgla. Po 1 godzinie przeprowadzono w temperaturze  $100^\circ\text{C}$  i próżni  $10^{-3}\text{ Tr}$  desorpcję CO.

Na podstawie otrzymanych widm IR adsorbowanego CO przed desorpcją i po desorpcji określono położenia pasm absorpcji, które wskazują na rodzaj centrów platynowych uczestniczących w chemisorpcji.

Tabela 1. Charakterystyka katalizatorów i nośników  
Table 1. Characterisation of catalysts and supports [7]

Katalizator i jego oznaczenie	Powierzchnia właściwa (m <sup>2</sup> /g)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Degussa C	93
3Pt/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -C	92
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Norton	251
3Pt/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -N	230
SiO <sub>2</sub> -Cab-O-Sil	188
3Pt/SiO <sub>2</sub>	162

Głównymi centrami chemisorpcyjnymi dla katalizatorów platynowych naniesionych są następujące:

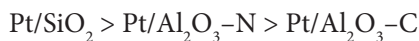


W Tabeli 2 przedstawiono z kolei wielkość powierzchni pod pasmami absorpcji przed i po desorpcji CO.

Tabela 2. Powierzchnia pasm IR adsorbowanego CO  
Table 2. Surface area of IR bands of CO adsorbed [7]

Katalizator	Powierzchnia pasm (j.u.)		Różnica (%)
	przed desorpcją	po desorpcji	
2Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -C	60,9	40,0	33,0
2Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -N	121,4	103,0	15,2
3Pt/SiO <sub>2</sub>	33,8	32,0	5,3

Otrzymane wyniki świadczą, że siła oddziaływania CO z powierzchnią katalizatora maleje w kolejności:



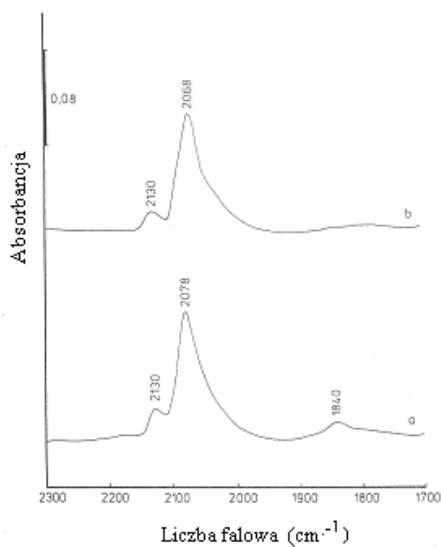
a ilość zaadsorbowanego CO maleje zgodnie z następującą kolejnością:



i nie jest ona zależna od wielkości powierzchni właściwej nośnika oraz rodzaju katalizatora.

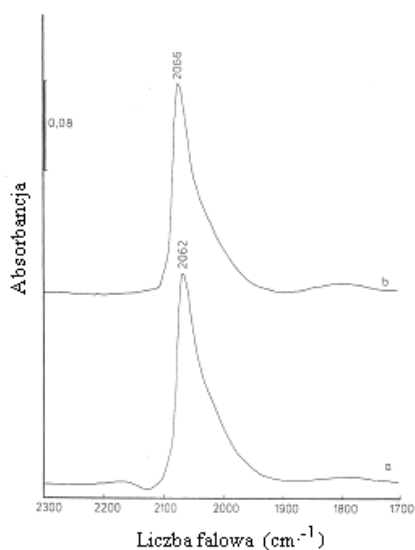


Widma FT-IR przed i po desorpcji co przedstawiono na Rys. 6–8.



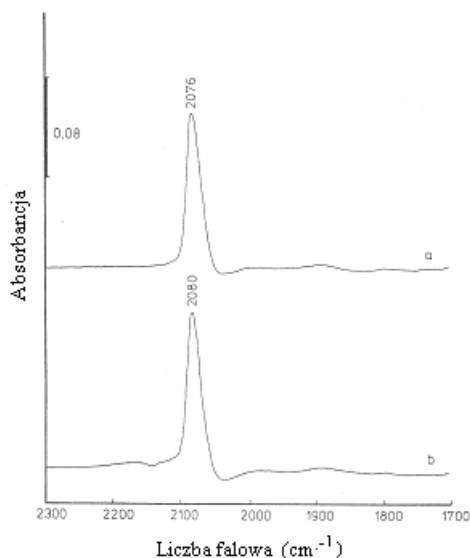
Rysunek 6. Widma FT-IR tlenku węgla chemisorbowanego na katalizatorze 3% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Degussa) przed (a) i po (b) desorpcji [7]

Figure 6. FT-IR spectra of carbon monoxide chemisorbed on 3% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Degussa) catalyst before (a) and after (b) desorption [7]



Rysunek 7. Widma FT-IR tlenku węgla chemisorbowanego na katalizatorze 3% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Norton) przed (a) i po (b) desorpcji [7]

Figure 7. FT-IR spectra of carbon monoxide chemisorbed on the 3% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Norton) catalyst before (a) and after (b) desorption [7]



Rysunek 8. Widma FT-IR tlenku węgla chemisorbowanego na katalizatorze 3% Pt/SiO<sub>2</sub> (Cab-O-Sil) przed (a) i po (b) desorpcji [7]

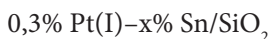
Figure 8. FT-IR spectra of carbon monoxide chemisorbed on 3% Pt/SiO<sub>2</sub> (Cab-O-Sil) catalyst before (a) and after (b) desorption [7]

## 1.2. CHEMIA POWIERZCHNI KATALIZATORÓW Pt-Sn OSADZONYCH NA RÓŻNYCH NOŚNIKACH [8]

W tej części pracy uwagę zwrócono na katalizatory Pt-Sn naniesione na nośniki o różnej wielkości powierzchni właściwej oraz zawierające różne ilości komponentów.

Platynę oraz cynę naniesiono w ilościach: 0,3; 0,6; 1,0 i 3,0% mas. (Oznaczenie stężenia komponentów w %mas. odnosi się do wszystkich preparatów opisanych w niniejszej pracy).

W pierwszej serii badań przeprowadzono chemisorpcję CO na katalizatorach o różnym nominalnym składzie, które oznaczono ogólnie w następujący sposób:



gdzie  $x = 0; 0,3; 0,6; 1,0$  i  $3,0$ .

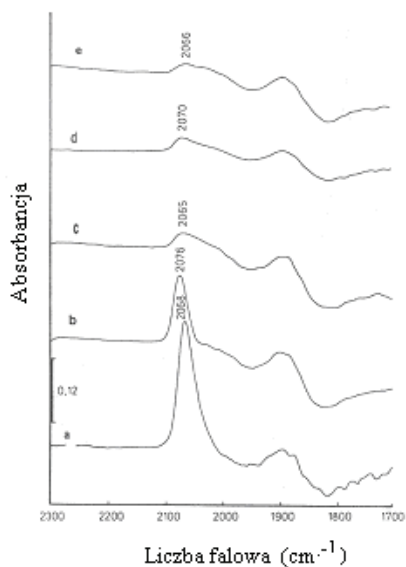
W tej serii próbek platynę wprowadzono na nośnik na pierwszym etapie impregnacji. Stwierdzono (Rys. 9a), że wraz ze wzrostem stężenia cyny ulega zanikowi pasmo absorpcji CO przy około 2065–2076 cm<sup>-1</sup>, które przypisuje się zwykle liniowym ugrupowaniom CO zaadsorbowanym Pt<sup>0</sup> i Pt<sup>δ+</sup> ( $\delta < 1$ ) (Schemat 1-I). Natomiast drugie słabe ale szerokie pasmo z maksimum przy około 1900 cm<sup>-1</sup> jest związane z mostkowymi ugrupowaniami CO zaadsorbowanymi na atomach Pt<sup>0</sup> (Schemat 1-III) i nie obserwuje się w tych przypadkach drastycznych zmian w wiel-

kości tego pasma. W badanej serii próbek zauważa się jednakże brak pasma powyżej  $2100\text{ cm}^{-1}$ , które zwykle przypisuje się drganiom symetrycznym bliźniaczych (dikarbonylowych) ugrupowań CO zaadsorbowanych na  $\text{Pt}^{m+}$  ( $2 \geq m > 1$ ) (Schemat 1-II).

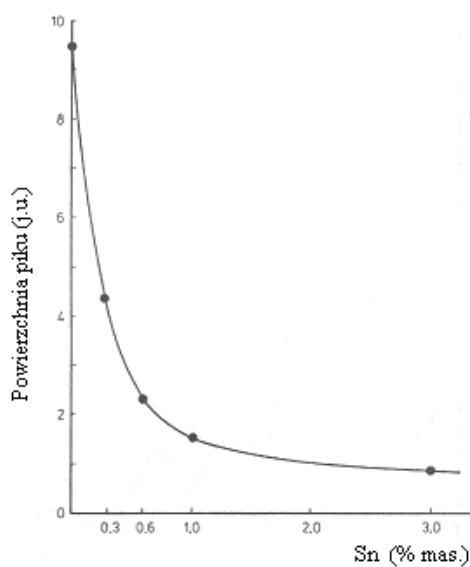
Na podstawie analizy otrzymanych wyników widać, że CO chemisorbuje się w przypadku próbek preparowanych w dwóch etapach  $0,3\% \text{ Pt(I)-}x\% \text{ Sn/SiO}_2$  na trzy różne sposoby: liniowo, dikarbonylowo i mostkowo. Oznacza to, że w tej serii próbek występują ugrupowania  $\text{Pt}^0$  i  $\text{Pt}^{\delta+}$  ( $\delta^+ < 1$ ) oraz  $\text{Pt}^{m+}$  ( $2 \geq m > 1$ ). Wprowadzenie cyny powoduje wyraźny zanik ugrupowań związanych z liniową adsorpcją CO. Można więc sądzić, że przy tym sposobie syntezy katalizatorów i następnej ich aktywacji, przy wyższych stężeniach Sn ( $\text{Sn} \geq 0,6$ ) następuje zanik ugrupowań  $\text{Pt}^{\delta+}$  ( $\delta^+ < 1$ ) natomiast ten sposób preparatyki nie ma widocznego wpływu na zmiany w stężeniu metalicznych ugrupowań Pt.

Na podstawie pomiarów wielkości powierzchni pasma odpowiadającego liniowej chemisorpcji CO w zależności od ilości wprowadzonej cyny uzyskuje się ilościową zależność (Rys. 9b).

a)



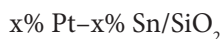
b)



Rysunek 9. a – Widma FT-IR tlenku węgla chemisorbowanego na katalizatorze  $0,3\% \text{ Pt(I)-}x\% \text{ Sn/SiO}_2$ :  $x = 0$  (a),  $x = 0,3$  (b),  $x = 0,6$  (c),  $x = 1,0$  (d) i  $x = 3,0$  (e); b – Zależność między ilością chemisorbowanego tlenku węgla a zawartością Sn w katalizatorze  $0,3\% \text{ Pt(I)-}x\% \text{ Sn/SiO}_2$  [8]

Figure 9. a – FT-IR spectra of carbon monoxide chemisorbed on  $0,3\% \text{ Pt(I)-}x\% \text{ Sn/SiO}_2$  catalysts:  $x = 0$  (a),  $x = 0.3$  (b),  $x = 0.6$  (c),  $x = 1.0$  (d) and  $x = 3.0$  (e); b – Relationship between an amount of carbon monoxide chemisorbed and contents of Sn on  $0,3\% \text{ Pt(I)-}x\% \text{ Sn/SiO}_2$  catalysts [8]

W przypadku serii katalizatorów oznaczonych ogólnym wzorem:



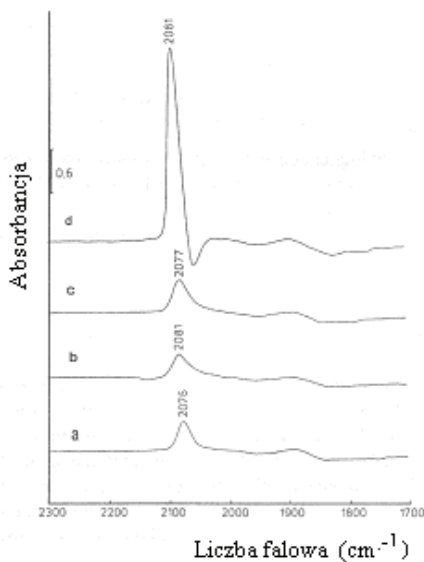
gdzie:  $x = 0,3; 0,6; 1,0$  i  $3,0\%$  mas.

Chemisorbowany CO wykazywał pasma absorpcji w zakresie  $2076\text{--}2081\text{ cm}^{-1}$ , które przypisuje się liniowym ugrupowaniom CO na  $\text{Pt}^0$  i  $\text{Pt}^{\delta+}$ . Natomiast pasmo około  $1900\text{ cm}^{-1}$  było bardzo słabe i rozmyte oraz nie wykazywało zmian wraz ze zmianą stężeń komponentów (Rys. 10a).

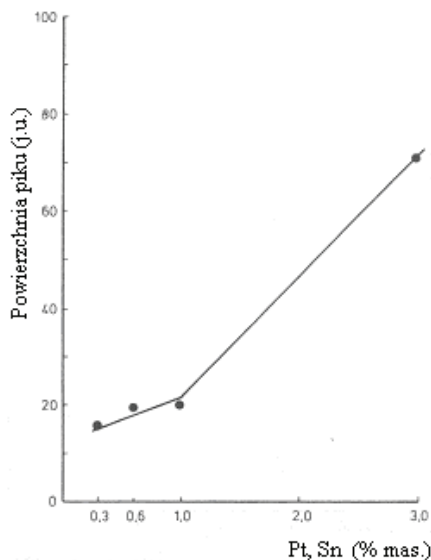
Jednoczesna impregnacja powierzchni  $\text{SiO}_2$  jonami Pt i Sn prowadzi do otrzymania katalizatorów, w których znaczącymi ugrupowaniami są jony  $\text{Pt}^{\delta+}$  ( $\delta^+ < 1$ ), natomiast platyna metaliczna wykazuje tylko nieznaczną obecność.

W przypadku jednoczesnego naniesienia Pt i Sn na  $\text{SiO}_2$  obserwuje się prawie że liniowy wzrost powierzchni rozpatrywanego pików w zależności od stężenia komponentów co przedstawia (Rys. 10b).

a)



b)



Rysunek 10. **a** – Widma FT-IR tlenku węgla chemisorbowanego na katalizatorze  $x\% \text{ Pt} - x\% \text{ Sn/SiO}_2$ :  $x = 0$  (a),  $x = 0,3$  (b),  $x = 0,6$  (c),  $x = 1,0$  (d) i  $x = 3,0$  (e); **b** – Zależność między ilością chemisorbowanego tlenku węgla a zawartością Pt, Sn w katalizatorze Pt-Sn/SiO<sub>2</sub> [8]

Figure 10. **a** – FT-IR spectra of carbon monoxide chemisorbed on  $x\% \text{ Pt}-x\% \text{ Sn/SiO}_2$ :  $x = 0$  (a),  $x = 0.3$  (b),  $x = 0.6$  (c),  $x = 1.0$  (d) and  $x = 3.0$  (e); **b** – Relationship between an amount of carbon monoxide chemisorbed and contents of Pt, Sn on  $x\% \text{ Pt}-x\% \text{ Sn/SiO}_2$  catalysts [8]

Dla serii katalizatorów otrzymanych na drodze jednoczesnej impregnacji nośnika  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--C}$  jonami Pt i Sn, dla których wprowadzono ogólne oznaczenie:

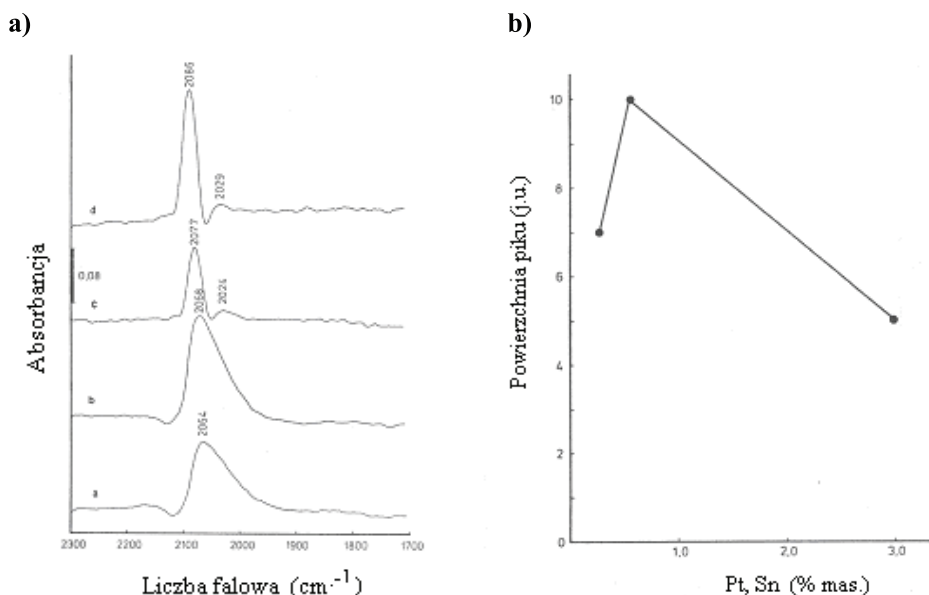


gdzie:  $x = 0,3; 0,6; 1,0$  i  $3,0\%$  mas.

Chemisorpcja CO manifestuje się przy niższych stężeniach komponentów (0,3 i 0,6%) szerokim pasmem absorpcji z maksimami w zakresie  $2064$  i  $2068 \text{ cm}^{-1}$ . Natomiast dla wyższych stężeń komponentów (1,0 i 3,0%) obserwuje się występowanie dwóch pasm  $2077$  i  $2024 \text{ cm}^{-1}$  oraz  $2086$  i  $2029 \text{ cm}^{-1}$ . Na podstawie analizy widm można sądzić, że szerokie pasma składają się z dwóch – jednego przypisywanego liniowej chemisorpcji CO i drugiego przypisywanego symetrycznym drganiom ugrupowań dikarbonylowych (Rys. 11a).

Synteza katalizatorów Pt-Sn na drodze jednoczesnej impregnacji nośnika  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$  powoduje tworzenie się stosunkowo dużej ilości liniowych ugrupowań CO na  $\text{Pt}^{\delta+}$  ( $\delta^+ < 1$ ) – wyraźnie wzrastającej dla maksymalnej zawartości metalicznych komponentów katalizatora. Obserwuje się również obecność ugrupowań dikarbonylowych  $\text{Pt}^{m+}$  ( $2 \geq m > 1$ ), których ilość znacznie zmniejsza się dla wyższych zawartości Pt i Sn. Natomiast brak jest przekonujących dowodów wskazujących na istnienie metalicznej platyny na powierzchni nośnika.

Na podstawie uzyskanych wyników ustalono zależność między ilością chemisorbowanego CO a zawartością komponentów w tej serii katalizatorów (Rys. 11b).



Rysunek 11. **a** – Widma FT-IR tlenku węgla chemisorbowanego na katalizatorze  $x\% \text{ Pt-x}\% \text{ Sn/Al}_2\text{O}_3$  (Degussa C)  $x = 0$  (a),  $x = 0,3$  (b),  $x = 0,6$  (c),  $x = 1,0$  (d) i  $x = 3,0$  (e); **b** – Zależność między ilością chemisorbowanego tlenku węgla a zawartością Pt, Sn w katalizatorze  $\text{Pt-Sn/Al}_2\text{O}_3$  (Degussa C) [8]

Figure 11. **a** – FT-IR spectra of carbon monoxide chemisorbed on  $x\% \text{ Pt-x}\% \text{ Sn/Al}_2\text{O}_3$  (Degussa C) catalysts:  $x = 0$  (a),  $x = 0.3$  (b),  $x = 0.6$  (c),  $x = 1.0$  (d) and  $x = 3.0$  (e); **b** – Relationship between an amount of carbon monoxide chemisorbed and contents of Pt, Sn on  $\text{Pt-Sn/Al}_2\text{O}_3$  (Degussa C) catalysts [8]

Ostatnia seria badań obejmuje katalizatory o następującym wzorze ogólnym:



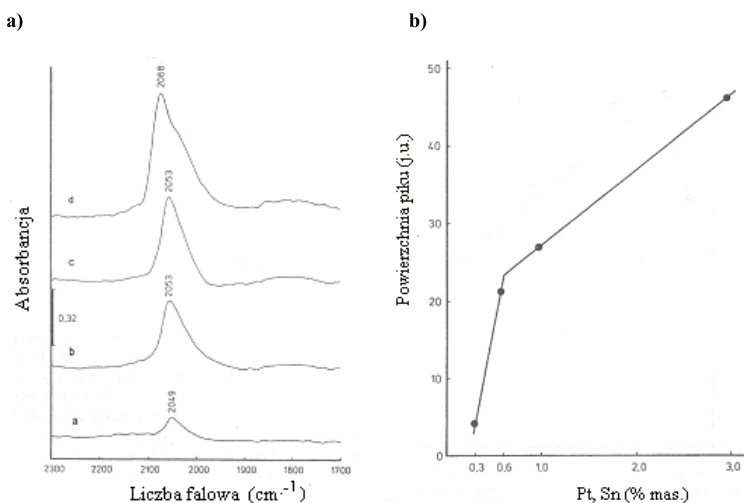
gdzie:  $x = 0,3; 0,6; 1,0$  i  $3,0\%$  mas.

W widmach FT-IR chemisorbowanego CO, obserwuje się stosunkowo szerokie pasma z maksimumami w zakresie  $2049\text{--}2068\text{ cm}^{-1}$ . Jedno z pasm wykazuje wyraźnie przegięcie przy około  $2030\text{ cm}^{-1}$ . Można więc sądzić, że pozostałe pasma zawierają w sobie dwa i charakteryzują zarówno drgania liniowo chemisorbowanego CO jak i symetryczne drgania ugrupowań dikarbonylowych (Rys. 12a).

Na podstawie powyższych danych można twierdzić, że na powierzchni  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-N}$  generowane są centra  $\text{Pt}^{\delta+}$  ( $\delta^+ < 1$ ) oraz  $\text{Pt}^{m+}$  ( $2 \geq m > 1$ ), natomiast istnienie centrów metalicznej platyny nie znalazło ewidentnego potwierdzenia w widmie podczerwonym.

Natomiast zależność między ilością chemisorbowanego CO a zawartością Pt i Sn wykazuje dla badanej serii katalizatorów występujący liniowy przebieg z załamaniem (Rys. 12b).

Przedstawione widma FT-IR oraz analiza położenia pasm absorpcji wskazują, że w zależności od rodzaju nośnika oraz sposobu preparatyki, jak również ilości wprowadzanych jonów Pt i Sn na powierzchnię nośników otrzymuje się katalizatory o różnym składzie chemicznym powierzchni a przez to również o różnej aktywności i selektywności. Rolą cyny jest generowanie określonych platynowych centrów aktywnych.



Rysunek 12. **a** – Widma FT-IR tlenku węgla chemisorbowanego na katalizatorze  $x\% \text{ Pt-x}\% \text{ Sn/Al}_2\text{O}_3$  (Norton)  $x = 0$  (a),  $x = 0,3$  (b),  $x = 0,6$  (c),  $x = 1,0$  (d) i  $x = 3,0$  (e); **b** – Zależność między ilością chemisorbowanego tlenku węgla a zawartością Pt, Sn w katalizatorze  $\text{Pt-Sn/Al}_2\text{O}_3$  (Norton) [8]

Figure 12. **a** – FT-IR spectra of carbon monoxide chemisorbed on  $x\% \text{ Pt-x}\% \text{ Sn/Al}_2\text{O}_3$  (Norton) catalysts:  $x = 0$  (a),  $x = 0.3$  (b),  $x = 0.6$  (c),  $x = 1.0$  (d) and  $x = 3.0$  (e); **b** – Relationship between an amount of carbon monoxide chemisorbed and contents of Pt, Sn on  $\text{Pt-Sn/Al}_2\text{O}_3$  (Norton) catalysts [8]

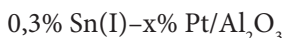
### 1.3. CHEMIA POWIERZCHNI KATALIZATORÓW Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-DEGUSSA C SYNTEZOWANYCH WEDŁUG RÓŻNYCH PROCEDUR [9]

W badaniach stosowano katalizatory 0,3% Pt-x% Sn naniesione na  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Degussa C) preparowane w różny sposób, określony kolejnością wprowadzania tych komponentów na nośnik (Tab. 3).

Tabela 3. Charakterystyka katalizatorów Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
Table 3. Characterisation of Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts [9]

Oznaczenie katalizatora	Skład (% mas.)		Impregnacja
	Pt	Sn	
Pt-Sn(I)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,3	0,3	dwustopniowa (Sn pierwsza)
	0,3	0,6	
	0,3	1,0	
	0,3	3,0	
Pt(I)-Sn/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,3	0,3	dwustopniowa (Pt pierwsza)
	0,3	0,6	
	0,3	1,0	
	0,3	3,0	
Pt-Sn/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,3	0,3	jednostopniowa
	0,3	0,6	
	0,3	1,0	
	0,3	3,0	

W przypadku katalizatora oznaczonego w następujący sposób:



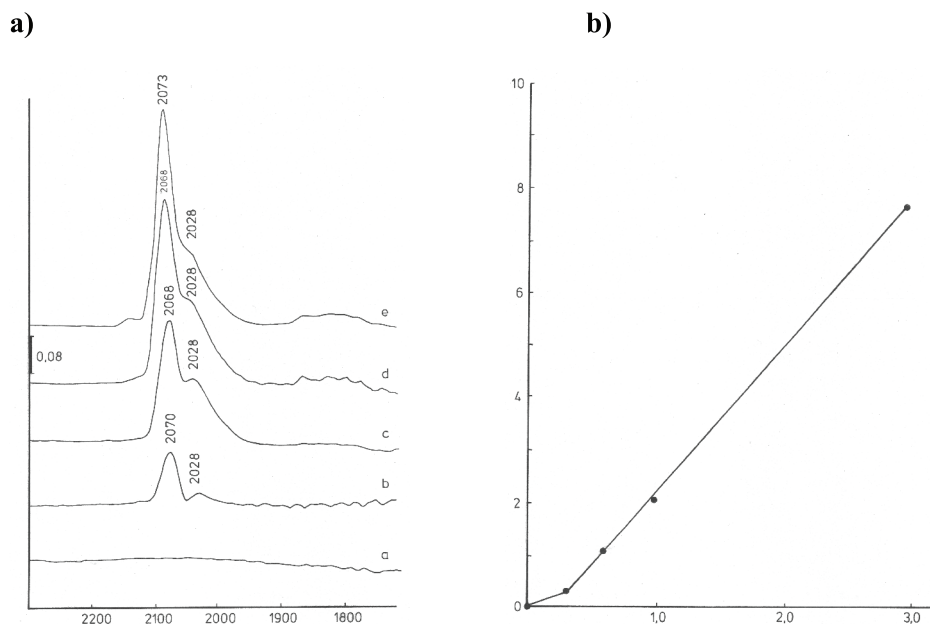
gdzie  $x = 0; 0,3; 0,6; 1,0$  and  $3,0\%$  mas.

Jony cyny były wprowadzone na nośnik na pierwszym etapie impregnacji po czym nastąpiło suszenie i wprowadzanie jonów platyny.

Na widmie FT-IR (Rys. 13a) katalizatora w zależności od ilości wprowadzonej platyny widać wyraźnie, że występują dwa pasma absorpcji, jedno przy około 2068–2070 cm<sup>-1</sup> a drugie przy 2028 cm<sup>-1</sup>. Opierając się na danych literaturowych [2,7–9] dotyczących interpretacji pasm szczegółowo omówionych w pracach należy stwierdzić, że pierwsze z pasm charakteryzuje liniowo chemisorbowany CO na Pt<sup>0</sup> and Pt<sup>δ+</sup> ( $\delta^+ < 1$ ) podczas gdy drugie charakteryzuje symetryczne drgania w ugrupowaniu dikarbonylowym na Pt<sup>m+</sup> ( $2 \geq m > 1$ ).

Obserwuje się również, co jest oczywiste, że wraz ze wzrostem stężenia platyny następuje wzrost intensywności obu wspomnianych wyżej pasm. Jednocześnie wyraźnie zaznacza się w przypadku dwóch najwyższych stężeń Pt występowanie bardzo słabych i rozmytych pasm przy około 1860 cm<sup>-1</sup> co można przypisać drganiom związanym z mostkowo chemisorbowanym CO na Pt<sup>0</sup>.

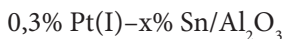
Wykreślona zależność powierzchni pierwszych dwóch pasm od stężenia platyny jest linią prostą wskazującą na proporcjonalność między obu parametrami (Rys. 13b).



Rysunek 13. **a** – Widma FT-IR tlenku węgla chemisorbowanego na katalizatorze 0,3% Sn(I)-x%Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Degussa C) x = 0 (a), x = 0,3 (b), x = 0,6 (c), x = 1,0 (d) i x = 3,0 (e); **b** – Zależność między ilością chemisorbowanego tlenku węgla a zawartością Pt w katalizatorze 0,3% Sn(I)-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Degussa C) [9]

Figure 13. **a** – FT-IR spectra of carbon monoxide chemisorbed on 0.3% Sn(I)-x% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Degussa C) catalysts: x = 0 (a), x = 0.3 (b), x = 0.6 (c), x = 1.0 (d) and x = 3.0 (e); **b** – Relationship between an amount of carbon monoxide chemisorbed and contents of Pt on 0.3% Sn(I)-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Degussa C) catalysts [9]

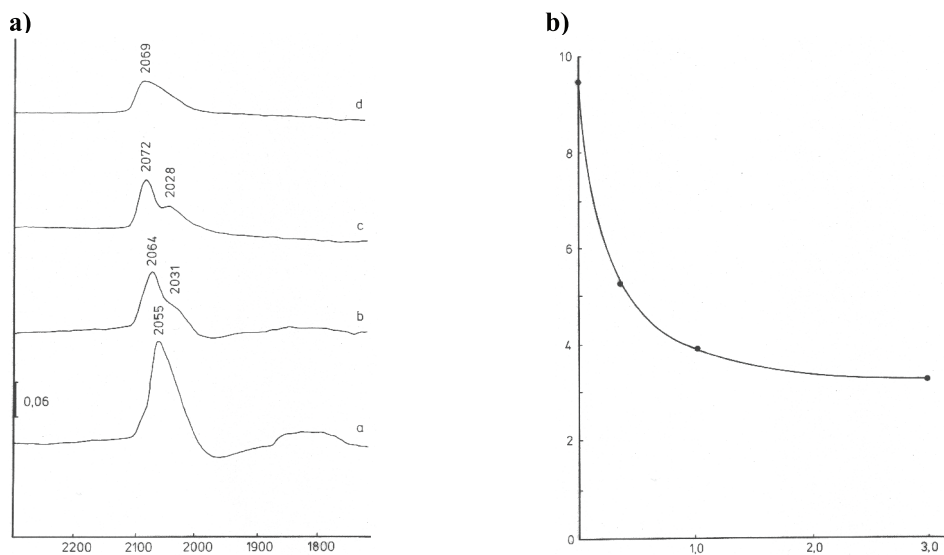
Całkowicie inny obraz obserwuje się dla serii katalizatorów o ogólnym oznaczeniu;



gdzie: x = 0; 0,3; 1,0 i 3,0% mas. otrzymanej poprzez wprowadzenie jonów platyny na nośnik na pierwszym etapie impregnacji a jonów cyny na drugim.

Na otrzymanym widmie występuje pasmo przy około 2055–2072 cm<sup>-1</sup> i należy je przypisać zgodnie z wcześniej podaną interpretacją liniowej chemisorpcji CO na Pt<sup>0</sup> lub Pt<sup>δ+</sup> (δ<sup>+</sup> < 1). W przypadku wszystkich badanych katalizatorów występuje również drugie pasmo przy 2028–2031 cm<sup>-1</sup>. Pasma występujące przy około 2030 cm<sup>-1</sup> jest przypisane symetrycznym drganiom w wiązaniu dikarbonylowym, które to ugrupowanie jest chemisorbowane na Pt<sup>m+</sup> (2 ≥ m > 1). W przypadku katalizatora 0,3Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nie zawierającego cyny zauważa się również rozmyte pasmo o małej intensywności leżące w zakresie 1750–870, które przypisuje się drganiom mostkowym chemisorbowanego CO, co wskazuje na obecność Pt<sup>0</sup> (Rys. 14a).



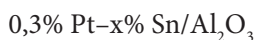


Rysunek 14. **a** – Widma FT-IR tlenku węgla chemisorbowanego na katalizatorze 0,3% Pt(I)-x% Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Degussa C) x = 0 (a), x = 0,3 (b), x = 0,6 (c), x = 1,0 (d) i x = 3,0 (e); **b** – Zależność między ilością chemisorbowanego tlenku węgla a zawartością Sn w katalizatorze 0,3% Pt(I)-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Degussa C) [9]

Figure 14. **a** – FT-IR spectra of carbon monoxide chemisorbed on 0.3% Pt(I)-x% Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Degussa C) catalysts: x = 0 (a), x = 0.3 (b), x = 0.6 (c), x = 1.0 (d) and x = 3.0 (e); **b** – Relationship between an amount of carbon monoxide chemisorbed and contents of Pt, Sn on 0.3% Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Degussa C) catalysts [9]

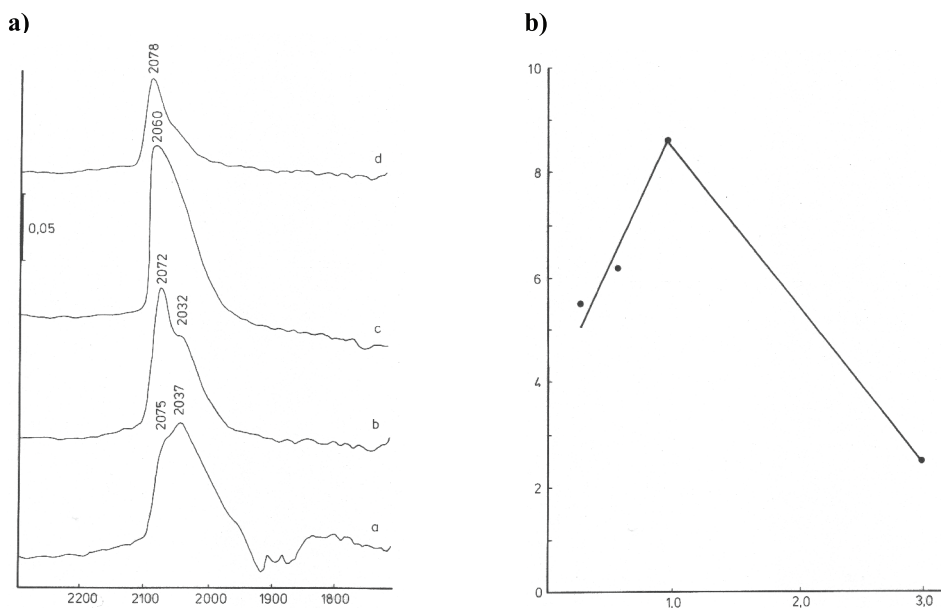
Zależność między powierzchnią pików a zawartością cyny wskazuje na wykładniczo malejącą ilość powierzchniowej platyny wraz ze wzrostem stężenia cyny w katalizatorze (Rys. 14b).

Trzecią serię katalizatorów o ogólnym oznaczeniu:



gdzie: x = 0,3; 0,6, 1,0; 3,0% mas. otrzymano na drodze jednoczesnej impregnacji nośnika roztworem zawierającym oba jony.

W tym przypadku widma chemisorbowanego CO charakteryzują się stosunkowo dużym rozmyciem. Widać wyraźnie, że składają się z dwóch pasm absorpcji z maksimami przy 2060–2078 cm<sup>-1</sup> oraz przy 2032–2037 cm<sup>-1</sup> (Rys. 15a). Pasma te wskazują na drgania przypisywane liniowej chemisorpcji CO na Pt<sup>0</sup> i/lub Pt<sup>δ+</sup> (δ<sup>+</sup> < 1) w pierwszym przypadku oraz symetryczne drgania w ugrupowaniu dikarbonylowym, w drugim – co oznacza chemisorpcję na Pt<sup>m+</sup> (2 ≥ m > 1). Obserwując występowanie mało intensywnego ale rozmytego pasma w zakresie 1750–1850 cm<sup>-1</sup> w przypadku katalizatora 0,3% Pt–0,3% Sn oraz jego brak w pozostałych katalizatorach tej serii można twierdzić, że przy wyższych zawartościach cyny w katalizatorze niż 0,3% mas. platyna metaliczna nie jest obecna na powierzchni katalizatorów.



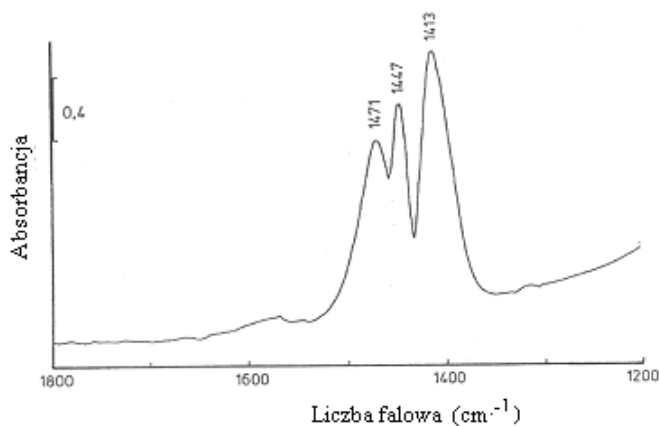
Rysunek 15. **a** – Widma FT-IR tlenku węgla chemisorbowanego na katalizatorze 0,3% Pt-x% Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Degussa C) x = 0 (a), x = 0,3 (b), x = 0,6 (c), x = 1,0 (d) i x = 3,0 (e); **b** – Zależność między ilością chemisorbowanego tlenku węgla a zawartością Sn w katalizatorze 0,3% Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Degussa C) [9]

Figure 15. FT-IR spectra of carbon monoxide chemisorbed on 0.3% Pt-x% Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Degussa C) catalysts: x = 0 (a), x = 0.3 (b), x = 0.6 (c), x = 1.0 (d) and x = 3.0 (e); **b** – Relationship between an amount of carbon monoxide chemisorbed and contents of Sn on 0.3% Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Degussa C) catalysts [9]

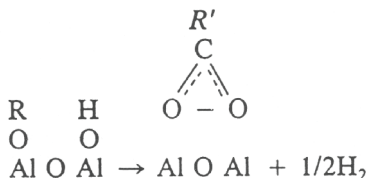
Zależność wielkości powierzchni pików świadczących o ilości chemisorbowanego CO a zawartością cyny, ma postać krzywej wulkanicznej (Rys. 15b). Przebieg omawianej krzywej wskazuje, że najwyższe stężenie powierzchniowych jonów Pt występuje dla katalizatora 0,3% Pt-1,0% Sn.

## 2. BADANIE DEPOZYTU WĘGLOWEGO (KOKSU) NA ADSORBENTACH I KATALIZATORACH

Innym przykładem zastosowania spektroskopii w podczerwieni są badania depozytu węglowego (koku) wytwarzanego na katalizatorach i powodującego jego dezaktywację [10]. W przypadku Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oraz katalizatorów Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wytwarzany z etylenu (Rys. 16) depozyt koksowy związany jest przede wszystkim z tworzeniem ugrupowań karboksylowych (Rys. 17) w których uczestniczą zasadowe grupy hydroksylowe tlenku glinu (Schemat 2).



Rysunek 16. Widmo FT-IR gazowego etylenu zaadsorbowanego na  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Degussa C) przed desorpcją [10]  
 Figure 16. FT-IR spectrum of ethylene gas adsorbed on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Degussa C) before desorption [10]



Schemat 2

Scheme 2

Koks wytwarzany z etylenu na powierzchni katalizatorów platynowych i platynowo-cynowych osadzonych na takich nośnikach jak  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (o niskiej i wysokiej powierzchni właściwej),  $\text{SiO}_2$  i  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  był przedmiotem szerokich badań opisanych w pracy [10].

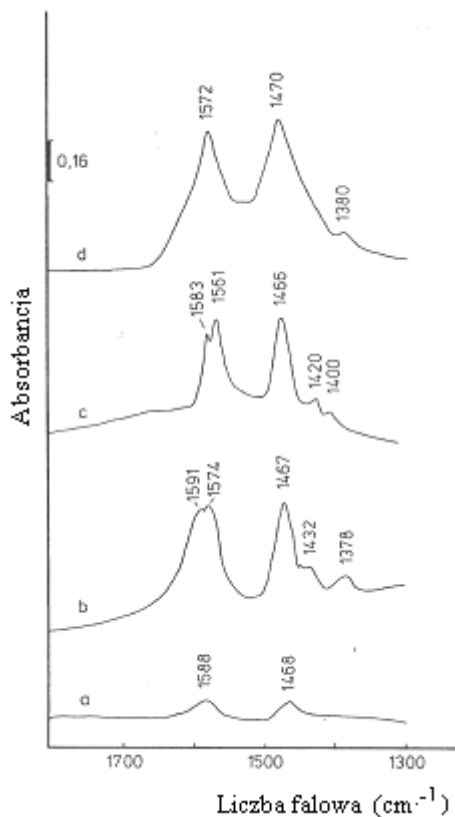
W oparciu o charakterystykę pasm w widmie IR oraz ich interpretację przedstawioną już we wcześniej przytaczanych tutaj opisach wykazano, że ilość wytworzonego koks jak i jego rodzaj zależy od typu i ilości komponentów wprowadzonych na nośnik oraz od rodzaju samego nośnika. Stwierdzono, że powierzchnia właściwa nośnika nie ma zasadniczego wpływu na rodzaj ugrupowań w depozycie węglowym.

Stwierdzono, obecność różnych ugrupowań powierzchniowych, a w tym grup karboksylowych, struktur pseudo-grafitowych (poliaromatycznych), grup polifenylowych i acetylowych, karbonylowych typu acetonowego lub aldehydowego oraz ugrupowań enolowych.

Na katalizatorach  $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$  o niskiej powierzchni właściwej (Degussa C) (Rys. 17) występował depozyt zawierający ugrupowania karboksylowe pasma około  $1561\text{--}1588\text{ cm}^{-1}$  oraz  $1465\text{--}1470\text{ cm}^{-1}$  oraz grupy pseudo-grafitowe lub polia-

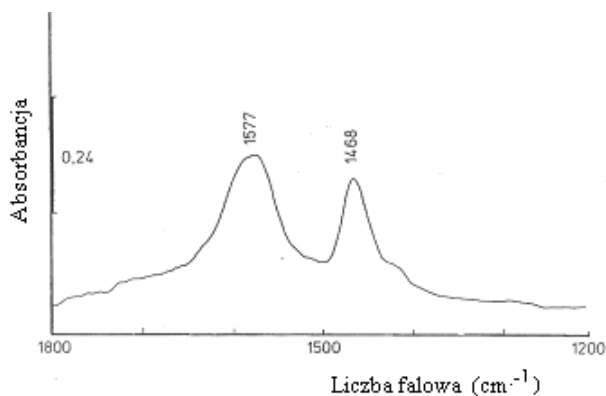
romaticzne struktury ( $1583\text{--}1591\text{ cm}^{-1}$ ). Słabe pasma przy  $1378\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$  oraz  $1420\text{--}1432\text{ cm}^{-1}$  przypisuje się odpowiednio drganiom deformacyjnym wiązań C–H w grupie  $-\text{CH}_3$  i drganiom zginającym wiązania C–H.

Wprowadzenie cyny do katalizatora Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Degusa C) (Rys. 18) powoduje tylko nieznaczne zmiany w widmie FT-IR w porównaniu do widma preparatu 3,0% Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$



Rysunek 17. Widma FT-IR depozytu węglowego na  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Degussa C) (a), 0,3% Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (b), 3,0% Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (c) i 9,0% Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (d) [10]

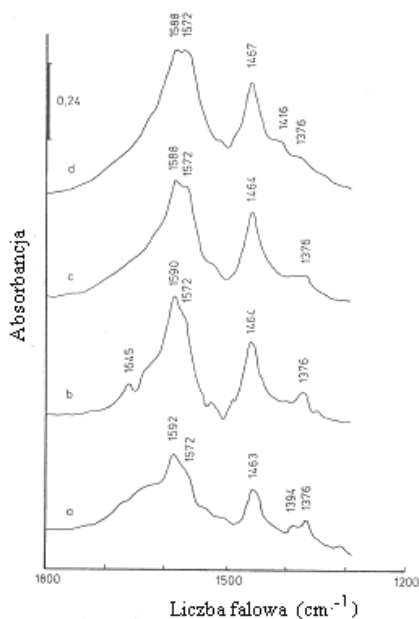
Figure 17. FT-IR spectra of coke deposit on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Degussa C) (a), 0.3% Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (b), 3.0% Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (c) and 9.0% Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (d) [10]



Rysunek 18. Widmo FT-IR depozytu węglowego wytworzonego z etylenu na katalizatorze 3,0% Pt–3,0% Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Degussa C) [10]

Figure 18. FT-IR spectra of coke deposit from ethylene on 3.0% Pt–3.0% Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Degussa C) catalyst [10]

Charakter jakościowy depozytu węglowego na katalizatorach PtSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Norton), w których nośnik ma powierzchnię właściwą około dwa razy większą od Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Degussa C jest prawie taki sam jak koks na katalizatorach PtSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Degussa C) (Rys. 19).

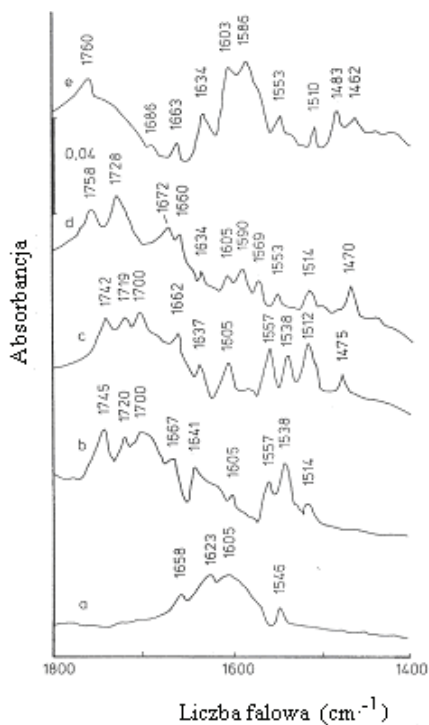


Rysunek 19. Widma FT-IR depozytu węglowego na katalizatorze 0,3%Pt–0,3% Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Norton) (a), 0,6% Pt–0,6% Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Norton) (b), 1,0% Pt–1,0% Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Norton) (c) i 3,0% Pt–3,0% Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Norton) (d) [10]

Figure 19. FT-IR spectra of coke deposit on catalysts: 0.3% Pt–0.3% Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Norton) (a), 0.6% Pt–0.6% Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Norton) (b), 1.0% Pt–1.0% Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Norton) (c) and 3.0% Pt–3.0% Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Norton) (d) [10]

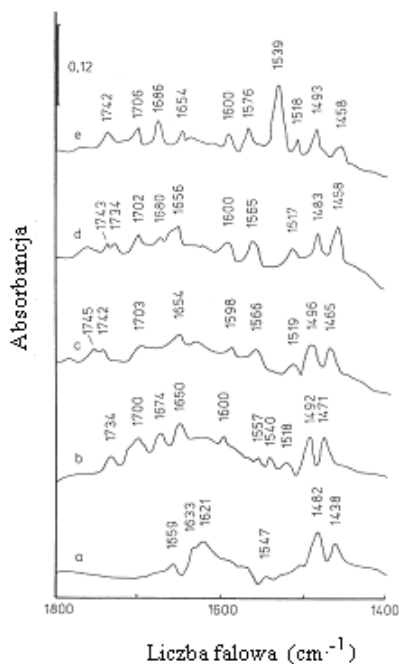
Z kolei depozyt węglowy wytworzony na katalizatorach PtSn osadzonych krzemionce ma strukturę bardziej skomplikowaną niż ten występujący na katalizatorach PtSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Wszystkie widma (Rys. 20b–e) wykazują pasma charakterystyczne dla grup występujących w depozycie węglowym zidentyfikowanym w samej krzemionce oraz liczne nowe pasma powyżej 1700 cm<sup>-1</sup> oraz poniżej 1520 cm<sup>-1</sup>. Pasma przy około 1720 cm<sup>-1</sup> jest typowe dla grup karbonylowych, a pasmo 1695 cm<sup>-1</sup> przypisuje się drganiom deformacyjnym w ugrupowaniu C=C. Pasma występujące w zakresie 1640–1634 cm<sup>-1</sup> można przypisać ugrupowaniom enolowym, natomiast pasma obecne w zakresie 1475–1462 i 1590–1586 cm<sup>-1</sup> odpowiednio do ugrupowania acetylowego i mrówczanowego. Można więc twierdzić, że badanych próbkach obecność ugrupowań pseudo-grafitowych i grup acetylowych i mrówczanowych (Rys. 20).

Depozyt węglowy powstający na katalizatorach PtSn/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Rys. 21) ma również bardzo skomplikowaną strukturę, podobną do tej jaka pojawiła się na katalizatorach PtSn/SiO<sub>2</sub>.



Rysunek 20. Widma FT-IR depozytu węglowego na katalizatorze SiO<sub>2</sub> (Cab-O-Sil) (a), 0,3% Pt–0,3% Sn/SiO<sub>2</sub> (b), 0,6% Pt–0,6% Sn/SiO<sub>2</sub> (c), 1,0% Pt–1,0% Sn/SiO<sub>2</sub> (d) i 3,0% Pt–3,0% Sn/SiO<sub>2</sub> (e) [10]

Figure 20. FT-IR spectra of coke deposit on catalyst: SiO<sub>2</sub> (Cab-O-Sil) (a), 0.3% Pt–0.3%Sn/SiO<sub>2</sub> (b), 0.6% Pt–0.6% Sn/SiO<sub>2</sub> (c), 1.0% Pt–1.0% Sn/SiO<sub>2</sub> (d) and 3.0% Pt–3.0% Sn/SiO<sub>2</sub> (e) [10]

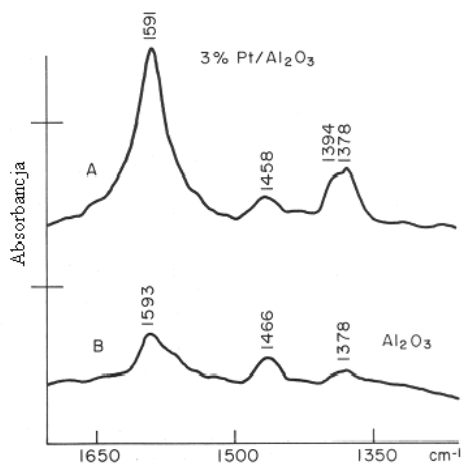


Rysunek 21. Widma FT-IR depozytu węglowego na katalizatorze  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (a), 0,3% Pt–0,3% Sn/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (b), 0,6% Pt–0,6% Sn/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (c), 1,0% Pt–1,0% Sn/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (d) i 3,0% Pt–3,0% Sn/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (e) [10]

Figure 21. FT-IR spectra of coke deposit on catalysts:  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (a), 0.3%Pt–0.3% Sn/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (b), 0.6% Pt–0.6% Sn/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (c), 1.0% Pt–1.0% Sn/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (d) and 3.0% Pt–3.0% Sn/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (e) [10]

Podsumowując wyniki badań dotyczące nośnikowanych katalizatorów Pt i Pt–Sn można twierdzić, że na ich powierzchni tworzony jest depozyt węglowy (koks) o różnym składzie, zależnym zarówno od rodzaju nośnika jak i rodzaju i ilości naniesionych komponentów aktywnych.

W praktyce katalitycznej często stosuje się katalizatory, które ulegają siarczowaniu lub celowo są poddawane temu procesowi. Katalizatory te w trakcie procesu katalitycznego łatwo tracą swoją aktywność i selektywność. Ich dezaktywacja następuje między innymi w wyniku osadzania się depozytu węglowego (koks). W przypadku siarczowanego tlenku glinu i siarczowanego katalizatora platynowego naniesionego na tlenek glinu obserwowano tworzenie się konwencjonalnego (nie karboksylowego) depozytu (koks). Wykazano (Rys. 22), że powstający koks nie ma charakteru karboksylowego, gdyż w widmie IR brak jest dwóch wyraźnych pasm leżących przy  $1580$  i  $1460\text{ cm}^{-1}$  [11].

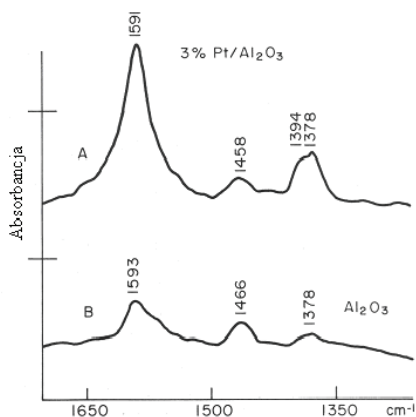


Rysunek 22. Depozyt węglowy na siarczowanym katalizatorze Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A) oraz siarczowanym Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (B) [11]

Figure 22. Coke deposit on sulphided Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A) and sulphided Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (B) catalysts [11]

W przemyśle rafineryjnym i petrochemicznym dużą rolę odgrywają katalizatory molibdenowe, które zwykle naniesione są na Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Katalizatory te stosuje się w formie zredukowanej lub zredukowano-siarczkowej. Aktywność których katalizatorów związana jest nie tylko z sposobem preparatyki, ilością wprowadzonego molibdenu ale również od warunków aktywacji.

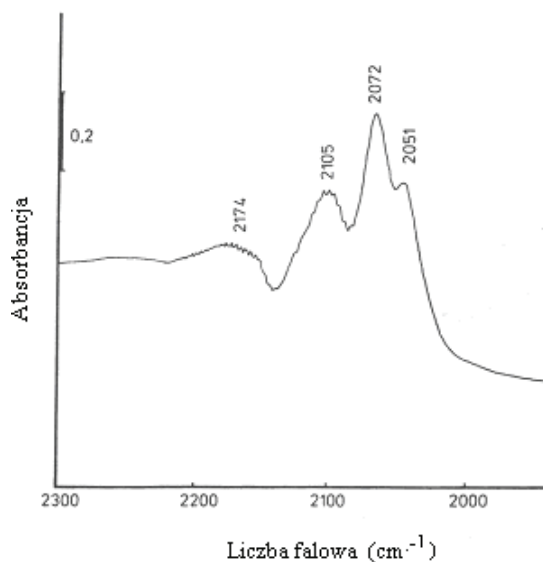
Stosując spektroskopię w podczerwieni wykazano [11], że na powierzchni katalizatora poddanego zarówno redukcji jak i redukcji i siarczowaniu tworzą się typowe ugrupowania karboksylowe (Rys. 23). Stwierdzono ponadto, że w ich tworzeniu biorą udział poza Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> jony Mo<sup>5+</sup> (Rys. 24).



Rysunek 23. Widma FT-IR depozytu węglowego na katalizatorze 2%Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> po redukcji (a) oraz po redukcji i siarczowaniu (b) [12]

Figure 23. FT-IR spectra of coke deposit on 2%Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst after reduction (a) and after reduction and sulphidation (b) [12]

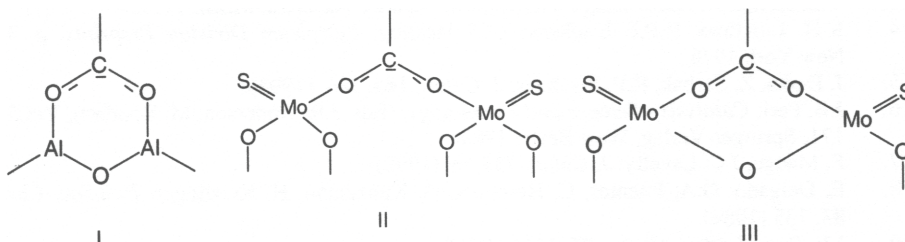




Rysunek 24. Widmo FT-IR chemisorbowanego tlenku węgla na tlenkowej formie katalizatora 2%Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [12]

Figure 24. FT-IR spectrum of carbon monoxide chemisorbed on oxide form of 2%Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst [12]

Na podstawie otrzymanych wyników zaproponowano modele biorące udział w tworzeniu depozytu karboksylowego (Schemat 3)

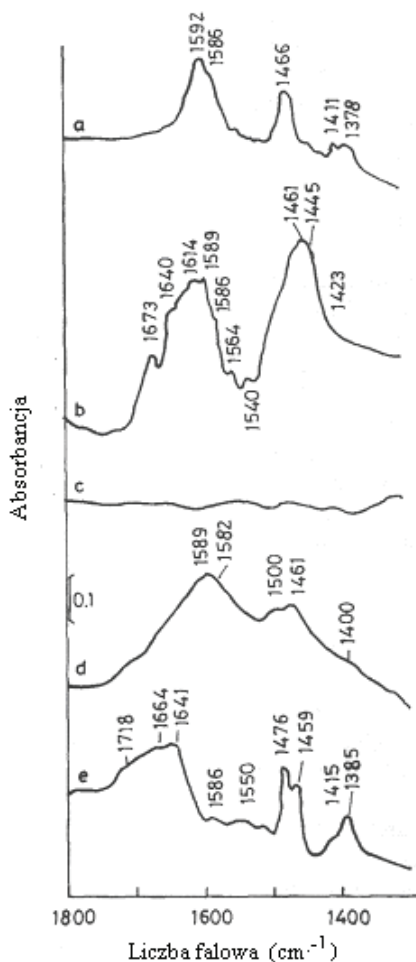


Schemat 3

Scheme 3

Spektroskopię w podczerwienu zastosowano również w badaniach depozytu węglowego na serii zeolitów (HA, HX) i sicie molekularnym (H-ZSM-5) oraz dla porównania na Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Degussa C) i glinokrzemianie [13] (Rys. 25).

Badania potwierdziły wcześniejsze wyniki. Mianowicie na Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depozyt ma charakter karboksylowy, podczas gdy na zeolicie X prócz depozytu karboksylowego udział ma depozyt węglowy typu aromatycznego, a na glinokrzemianie stwierdzono ponadto trzeci rodzaj depozytu, a mianowicie ugrupowania acetylowe. Z kolei na preparacie H-ZSM-5 depozyt karboksylowy był nieobecny; stwierdzono obecność depozytu aromatycznego i ugrupowań acetylowych.

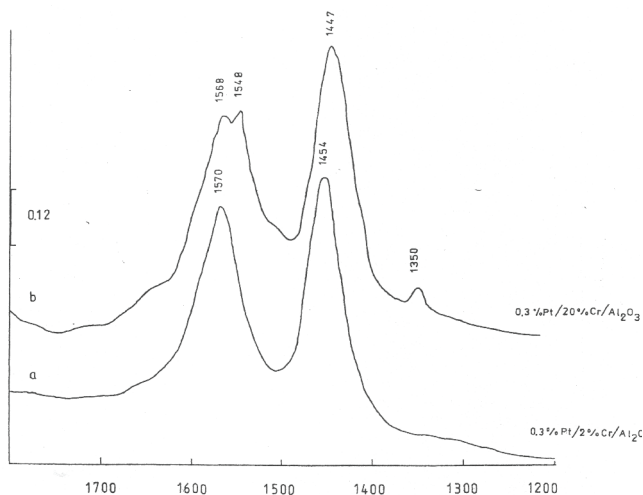


Rysunek 25. Widma FT-IR depozytu węglowego na  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (a), glinokrzemianie (b), zeolicie A (c), zeolicie X (d) i zeolicie ZSM-5 (e) [13]

Figure 25. FT-IR spectra of coke deposit on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (a), aluminasilicate (b), zeolite A (c), zeolite X (d) and zeolite ZSM-5 (e) [13]

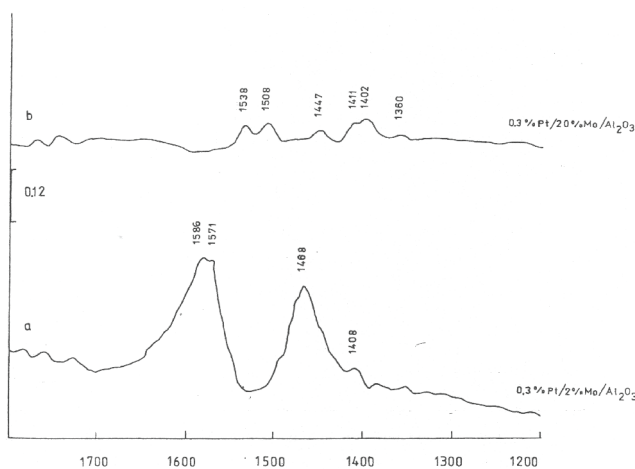
W porównaniu z powyższymi preparatami całkowicie odmiennie zachowywał się zeolit typu A. W tym przypadku nie stwierdzono tworzenia się depozytów węglowych, co prawdopodobnie związane jest z brakiem odpowiednio silnych centrów chemisorpcyjnych lub zbyt małymi porami uniemożliwiającymi dyfuzję i chemisorpcję etylenu jako prekursora w systemie porowatym tego preparatu.

Badania charakteru depozytu węglowego osadzonego na katalizatorach 0,3% Pt-x%Cr/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  [14] wykazały, że w przypadku niskiej zawartości chromu ( $x = 2\%$ ) koks wykazuje w podczerwieni pasma typowe dla ugrupowań karboksylowych. Natomiast na katalizatorach z wysoką zawartością chromu ( $x = 20\%$ ) wytwarza się koks konwencjonalny (aromatyczny) (Rys. 26).



Rysunek 26. Widma FT-IR depozytu węglowego na katalizatorach 0,3% Pt–2% Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a) i 0,3% Pt–20% Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b) [14]

Figure 26. FT-IR spectra of coke deposit on 0.3% Pt–2% Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a) and 0.3% Pt–20% Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b) catalysts [14]

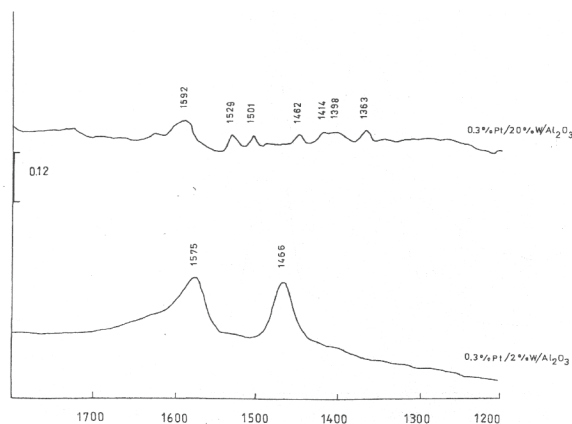


Rysunek 27. Widma FT-IR depozytu węglowego na katalizatorze 0,3% Pt–2% Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a) i 0,3% Pt–20% Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b) [14]

Figure 27. FT-IR spectra of coke deposit on 0.3% Pt–2% Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a) and 0.3% Pt–20% Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b) catalysts [14]

W katalizatorze 0,3% Pt–x% Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zawierającym 2% Mo wyróżnić można pasma charakteryzujące depozyt karboksylowy (1571, 1468 cm<sup>-1</sup>) jak również depozyt aromatyczny (1586, 1468 i 1408 cm<sup>-1</sup>). W przypadku preparatu zawierającego 20% Mo w widmie występują małe i szerokie pasma, wśród których brak tych charakterystycznych do grupowań karboksylowych, a jedynie takie które można przy-

pisac innym postaciom depozytu np. ugrupowaniom alkilonaftalenowym i polifenilenowym albo tez ugrupowaniom aromatycznym z podstawnikami alifatycznymi (Rys. 27).



Rysunek 28. Widma FT-IR depozytu węglowego na katalizatorze 0,3% Pt–2% W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a) i 0,3% Pt–20% W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b) [14]

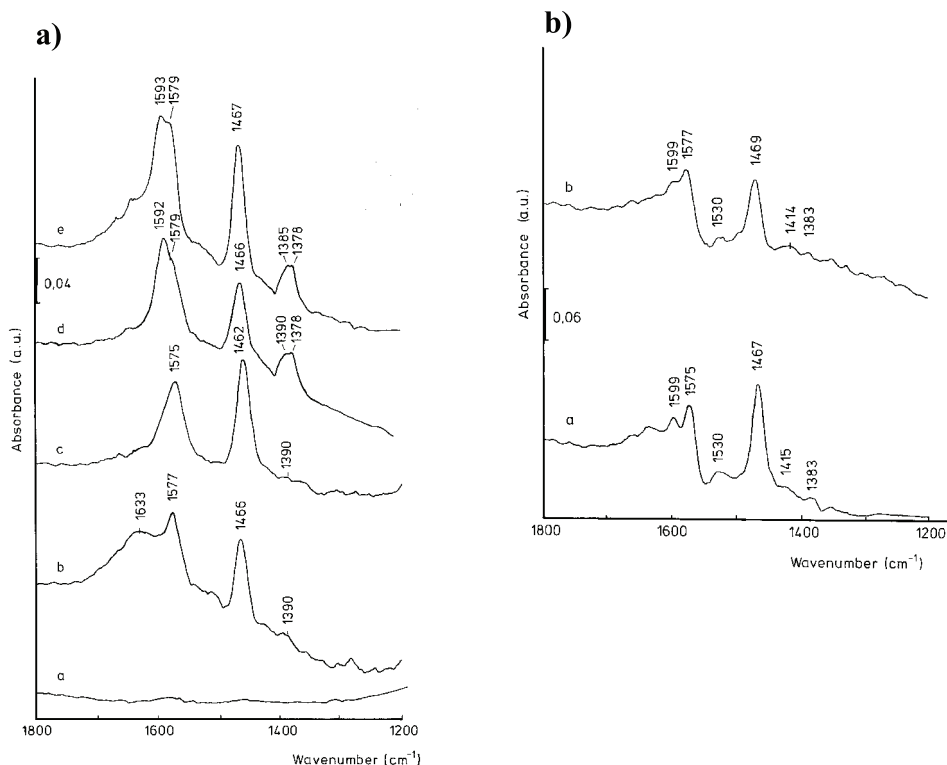
Figure 28. FT-IR spectra of coke deposit on 0.3% Pt–2% W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a) and 0.3% Pt–20% W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b) catalysts [14]

W przypadku katalizatora 0,3% Pt–x% W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zawierającym 2% W widmo jest podobne do występujących w poprzednio omówionych katalizatorach i świadczy o występowaniu karboksylowego depozytu węglowego. Natomiast widmo katalizatora zawierającego 20% W jest nieco bardziej skomplikowane niż widmo katalizatora 0,3% Pt–20% Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, gdyż zawiera pasmo przy 1592 cm<sup>-1</sup>, które przypisuje się obecności mikrokryształicznych struktur grafitowych. Pozostałe pasma związane są z obecnością konwencjonalnego depozytu węglowego (Rys. 28).

Interesujące wyniki badań [15] otrzymano dla tlenku glinu, na którym wytwarzano depozyt węglowy w temperaturach w zakresie od 100 do 400°C (Rys. 29a). W widmie zdjętym w 250°C widać dwa pasma absorpcji przy 1572 i 1462 cm<sup>-1</sup>, które charakteryzują ugrupowanie karboksylowe. Natomiast w 100°C widać pasmo przy 1633 cm<sup>-1</sup>, przypisywane zwykle drganiom rozciągającym w ugrupowaniu C=O. W temperaturze 250°C w widmie IR pojawiają się pasma przy 1592, 1390 i 1378 cm<sup>-1</sup>, a w temperaturze 300°C przy 1593, 1385 i 1378 cm<sup>-1</sup>, które przypisuje się drganiom rozciągającym C=C w pierścieniu aromatycznym i zginającym wiązanie C–H.

W celu wzmocnienia charakteru kwasowego Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, wprowadzono na jego powierzchnię jony Cl<sup>-</sup> (Schemat 1 [w części I pracy]), stosując dwa różne źródła tych jonów, a mianowicie roztwory HCl i NH<sub>4</sub>Cl. Depozyt utworzony z etylenu w temperaturze 350°C (Rys. 29b) wykazywał w widmie IR w obu przypadkach podobne widma. Z analizy położenie pasm absorpcji wynika, że tworzą się dwa rodzaje depozytów: karboksylowy – jako jeden i aromatyczny, a dokładniej alkilonaftalenowy.

Porównując intensywności pasm absorpcji widać, że ten ostatni rodzaj depozytu występuje w znacznie mniejszej ilości niż depozyt karboksylowy.



Rysunek 29 a – Widma FT-IR depozytu węglowego na Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w temperaturze: pokojowej (a), 100°C (b), 250°C (c), 350°C (d) i 400°C (e); b – Widma FT-IR depozytu węglowego na Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zawierającym jony Cl<sup>-</sup>, pochodzące z HCl (a) i NH<sub>4</sub>Cl (b) [15]

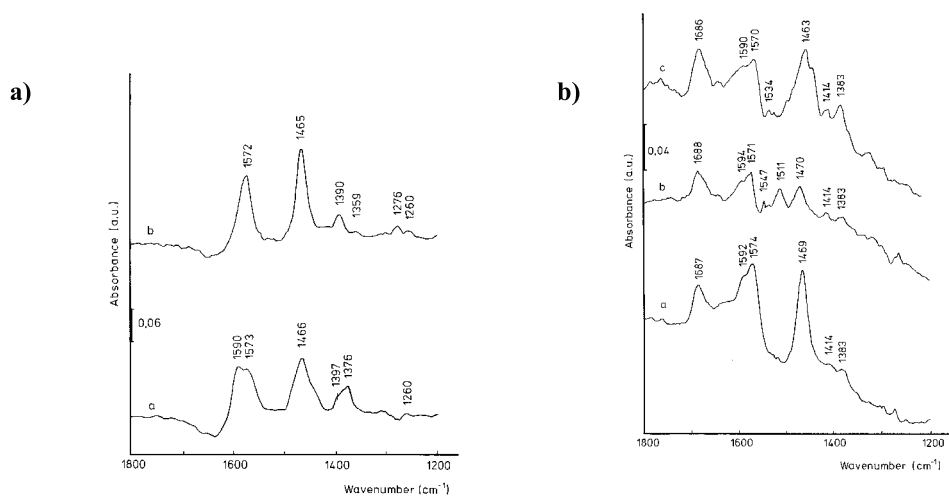
Figure 29. a – FT-IR spectra of coke deposit on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at temperatures: room (a), 100°C (b), 250°C (c), 350°C (d) and 400°C (e); b – FT-IR spectra of coke deposit on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> containing Cl<sup>-</sup> ions, originated from HCl (a) and NH<sub>4</sub>Cl (b) solutions [15]

Depozyt węglowy (koks) towarzyszy różnym reakcją katalitycznym. Źródłem koksu mogą być związki zawierające np. wiązania wielokrotne, gdyż wówczas następuje stosunkowo łatwa chemisorpcja na centrach aktywnych katalizatorów. W poprzednich opisach jako źródło koksu stosowano etylen.

Poniżej opisano badania związane z powstawaniem depozytu węglowego z węglowodorów C<sub>4</sub>: butenu-1 i 2-metylopropenu. Na Rysunku 30a przedstawiono widma FT-IR depozytu powstałego z obu wymienionych wyżej prekursorów na Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. W przypadku depozytu powstałego z butenu-1 obserwuje się występowanie dwóch stosunkowo intensywnych pasm absorpcji przy 1572 i 1465 cm<sup>-1</sup> i i kilku o słabej intensywności przy 1390, 1359, 1276 i 1260 cm<sup>-1</sup>. Oznacza to, że depozyt węglowy ma głównie charakter karboksylowy, a depozyt aromatyczny ma bardzo mały udział. Natomiast w przypadku użycia 2-metylopropenu jako prekursora

koksu, w widmie IR zauważa się nowe pasma przy 1590 i 1376  $\text{cm}^{-1}$ , które również przypisuje się koksovi konwencjonalnemu (aromatycznemu).

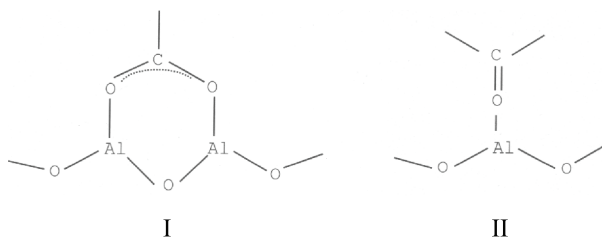
Badanie depozytu węglowego przeprowadzono również na katalizatorach  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , stosując jako prekursor koksu butenu-1 w temperaturze 350°C (Rys. 30b). Widać wyraźnie, że otrzymane widmo FT-IR jest dość skomplikowane. W przypadku katalizatora 0,3%  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  obserwuje się stosunkowo intensywne pasma przy 1574 i 1469  $\text{cm}^{-1}$ , natomiast pozostałe są mniej intensywne. W widmach dwóch pozostałych katalizatorów zawierających 3,0 i 9,0% Pt występują pasma przy 1571 i 1470  $\text{cm}^{-1}$  – w pierwszym z nich oraz 1570 i 1463  $\text{cm}^{-1}$  w drugim oraz w obu pasma o niskiej intensywności leżące w pobliżu 1540, 1414 i 1383  $\text{cm}^{-1}$ . Na tej podstawie można więc sądzić, że w przypadku katalizatora zawierającego 0,3% Pt depozyt węglowy ma głównie charakter karboksylowy, podczas gdy w przypadku katalizatorów 3,0 i 9,0%  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  koks zawiera oprócz ugrupowań karboksylowych także aromatyczne. Wszystkie badane katalizatory wykazywały w swoich widmach pasma o stosunkowo silnej intensywności, położone w zakresie 1686–1688, które są związane z drganiami rozciągającymi w grupie C=O.



Rysunek 30. a – Widma FT-IR depozytu węglowego utworzonego z 2-metylopropenu (a) i butenu-1 na  $\text{Al}_2\text{O}_3$  w temperaturze 350°C; b – Widma FT-IR depozytu węglowego utworzonego z butenu-1 na katalizatorach 0,3%  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (a), 3,0%  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (b), i 9,0 %  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (c) [15]

Figure 30. FT-IR spectra of coke deposit on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  formed from 2-methylpropene (a) and butene-1 at temperature 350°C; b – FT-IR spectra of coke deposit formed from butene-1 on 0.3%  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (a), 3.0%  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (b), and 9.0%  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (c) catalysts [15]

Podsumowując tę część badań można twierdzić, że depozyt węglowy powstały z rozkładu butenu-1 i 2-metylopropenu na  $\text{Al}_2\text{O}_3$  jest typowo karboksylowy (Schemat 4-I). W temperaturze rozkładu prekursorów wynoszącej 100°C zawiera również ugrupowania C=O (Schemat 4).



Schemat 4

Scheme 4

Obecność jonów  $\text{Cl}^-$  wprowadzonych na  $\text{Al}_2\text{O}_3$  w postaci roztworów  $\text{HCl}$  lub  $\text{NH}_4\text{Cl}$  znacznie zmniejsza tworzenie koksu aromatycznego.

W przypadku użycia 2-metylopropenu jako prekursora koksu, stwierdzono, że depozyt ten na  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ma charakter karboksylowy i aromatyczny.

Natomiast depozyt z prekursora, którym jest buten-1, tworzony na katalizatorach  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ma skład bardziej skomplikowany, a mianowicie ze wzrostem zawartości platyny w katalizatorze maleje ilość koksu karboksylowego. W tej serii katalizatorów identyfikuje się również obecność grup  $\text{C}=\text{O}$ .

## PODSUMOWANIE

Z przytoczonych w prezentowanej pracy przykładów widać że spektroskopia w podczerwieni jest bardzo czułą i nie destrukcyjną techniką, którą z powodzeniem można stosować w rozwiązywaniu wielu problemów związanych z adsorpcją i katalizą.

Przedstawione wyniki badań dostarczają ważnych informacji dotyczących syntezy adsorbentów i katalizatorów, gdyż w zależności od obranego sposobu syntezy, otrzymujemy preparaty z określoną aktywnością i selektywnością w wybranym procesie lub reakcji. Technikę IR można stosować samodzielnie lub w połączeniu z innymi znanymi instrumentalnymi metodami badawczymi np. GC-FTIR, DTG-FTIR lub uzupełnić innymi znanymi metodami spektroskopowymi.

## PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] Materiały Ogólnopolskiego Mikrosympozjum, *Zastosowanie spektroskopii w podczerwieni do badań adsorbentów i katalizatorów*, (Ed. Z.Sarbak, L.Wachowski), Poznań 1997.
- [2] Materiały II Ogólnopolskiego Mikrosympozjum, *Zastosowanie spektroskopii w podczerwieni do badań adsorbentów i katalizatorów*, (Ed. Z. Sarbak), Poznań 1998.
- [3] *Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce*, Praca zbiorowa pod redakcją Z. Hubickiego, Lublin 2008.
- [4] *Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce nowe wyzwania i możliwości*, Praca zbiorowa pod redakcją Z. Hubickiego, Lublin 2009.

- 
- [5] *Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce nowe wyzwania i możliwości*, Praca zbiorowa pod redakcją Z. Hubickiego, Lublin 2010.
- [6] Z. Sarbak, *Nieorganiczne materiały nanoporowate*, Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań 2009.
- [7] Z. Sarbak, *Adsorption Sci. & Technol.*, 2002, **20**, 347.
- [8] Z. Sarbak, *Polish J. Appl. Chem.*, 2006, **50**, 95.
- [9] Z. Sarbak, *Polish J. Chem. Technol.*, 2006, **8**, 34.
- [10] Z. Sarbak, *Polish J. Chem. Technol.*, 2007, **9**, 23.
- [11] J. Sarkany, I. Di Cosimo, Z. Sarbak, R.P. Eischens, *J. Catal.*, 1994, **148**, 406.
- [12] Z. Sarbak, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 2005, **84**, 263.
- [13] Z. Sarbak, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 2000, **69**, 177.
- [14] Z. Sarbak, *Appl. Catal. A*, 1999, **177**, 85.
- [15] Z. Sarbak, *Sustainable Strategies for the Upgrading of Natural Gas: Fundamentals, Challenges and Opportunities*, (Ed. E.G. Derouane), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2005.

Praca wpłynęła do Redakcji 3 maja 2011