

A novel method of capturing catalyst poisons in industrial hydrocarbon streams

Nowatorska metoda wychwytu trucizn katalizatora ze strumienia węglowodorów

DOI: 10.15199/62.2023.1.3

Contaminants present in trace amts. in industrial hydrocarbon stream were captured in situ by adsorption on rough Pd electrodes for 5 or 14 days. After the adsorption process, the electrodes were tested using classical electrochem. methods and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Potential catalyst poisons present in trace amts. in the stream were identified. The effect of adsorbed substances on H₂ electro-sorption processes in Pd was studied.

Keywords: catalysts poisons, industrial hydrocarbon stream, palladium electrodes

Opracowano pośrednią metodę wykrywania i wychwytywania trucizn obecnych w śladowych ilościach w przemysłowych strumieniach węglowodorów. Zanieczyszczenia były wychwytywane *in situ* poprzez specyficzną adsorpcję na elektrodach z litego palladu, w strumieniu węglowodorów w zakładzie przemysłowym PKN Orlen. Po procesie adsorpcji elektrody zostały przebadane klasycznymi metodami elektrochemicznymi oraz z wykorzystaniem spektroskopii fotoelektronów wybijanych promieniowaniem rentgenowskim (XPS). Zidentyfikowano potencjalne trucizny katalizatora obecne w strumieniu w śladowych ilościach. Zbadano wpływ adsorbowanych substancji na procesy elektrosorpcji wodoru w palladzie.

Słowa kluczowe: trucizny katalizatora, przemysłowe strumienie węglowodorów, elektrody palladowe

Metaliczny pallad (Pd) należy do najczęściej wykorzystywanych metali stanowiących główny składnik aktywny większości katalizatorów reakcji uwodornienia¹⁾. Specyficzna adsorpcja związków obecnych w reagentach, nawet w śladowych ilościach, w warunkach procesowych może istotnie zmieniać właściwości sorpcyjne Pd, a przez to również jego aktywność katalityczną. Celem przeprowadzonych badań było zbadanie możliwości wykrycia substancji obecnych w śladowych ilościach ulegających silnej specyficznej adsorpcji na powierzchni Pd. Należy przy tym zauważyć, że wykrycie tych związków na powierzchni typowego katalizatora praktycznie nie jest możliwe ze względu na małą zawartość składnika aktywnego (Pd) w masie katalizatora.

W związku z tym w badaniach zastosowano czysty Pd w postaci elektrod o limitowanej objętości LVE (*limited volume electrodes*)²⁻⁴⁾. Takie podejście pozwoliło na zbadanie

wplywu zaadsorbowanych związków na procesy sorpcji wodoru na Pd za pomocą klasycznych metod elektrochemicznych. W badaniach wykazano, że pomimo małego stężenia niepożądanych substancji obecnych w strumieniu węglowodorów ulegają one silnej specyficznej adsorpcji na powierzchni Pd, co znacząco wpływa na kinetykę procesów sorpcji wodoru. W celu jakościowej analizy zaadsorbowanych związków przeprowadzono również analizę powierzchni Pd metodą spektroskopii fotoelektronów wybijanych promieniowaniem rentgenowskim XPS (*X-ray photoelectron spectroscopy*). Badania te wykazały obecność rtęci oraz związków siarki na powierzchni Pd po procesie adsorpcji. Należy przy tym podkreślić, że jak wykazano w odrębnych badaniach, stężenie rtęci i siarki w strumieniu znajduje się poniżej granicy detekcji bardzo czułych metod analitycznych, takich jak chromatografia gazowa sprzężo-



Mgr inż. Damian KRUSZEWSKI w roku 2017 ukończył studia magisterskie na Wydziale Budownictwa, Mechaniki i Petrochemii Politechniki Warszawskiej w Płocku. Od 2011 r. pracuje w zakładzie petrochemicznym PKN Orlen SA. Obecnie realizuje studia doktorskie w ramach projektu „Doktorat Wdrożeniowy” na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Specjalność – technologia chemiczna.



Dr Piotr POŁCZYŃSKI (ORCID: 0000-0003-3225-5828) w roku 2011 ukończył studia na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego realizowane w ramach kolegium Międzywydziałowych Indywidualnych Studiów Matematyczno-Przyrodniczych. W 2016 r. uzyskał z wyróżnieniem stopień doktora nauk chemicznych na tym samym wydziale. Od 2017 r. jest zatrudniony na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, obecnie na stanowisku adiunkta. Specjalność – elektrochemia nowych materiałów.

na z detektorem emisji atomowej AED (*atomic emission detector*), której granica oznaczalności wynosi < 10 ppb), co pozwala stwierdzić, że substancje te występują w strumieniu węglowodorów jedynie w śladowych ilościach i świadczy jednocześnie o skuteczności opracowanej metody.

Część doświadczalna

Materiały

Do wychwytu trucizn katalizatora ze strumienia węglowodorów stosowano elektrody przygotowane przez elektrochemiczne osadzenie Pd na podkładzie Au (Sigma Aldrich, 99,99%). Do czyszczenia stosowano mieszaninę stężonego kwasu siarkowego(VI) H_2SO_4 (POCH 99,99%) i perhydrolu H_2O_2 (POCH 99,99%).

Aparatura

Pomiary elektrochemiczne wykonane zostały za pomocą potencjostatu Solartron 1286 kontrolowanego przez oprogramowanie CorrWare 3.5 Scribner Associates, Inc. Do odtleniania układu pomiarowego stosowano argon (Air Products, BIP+ 99,99997%).

Pomiary spektroskopii fotoelektronów wybijanych promieniowaniem rentgenowskim wykonano za pomocą aparatu firmy SPECS Surface Nano Analysis GmbH (Berlin, Niemcy), wykorzystując linię Al $K\alpha$ o energii 1486,6 eV. Detekcja odbywała się z wykorzystaniem detektora hemisferycznego Phoibos 150 o promieniu 150 mm (wersja NAP) z detektorem 2D-DLD. Ciśnienie bazowe w trakcie pomiarów było rzędu 10^{-10} mbar. Do analizy widm wykorzystano oprogramowanie CasaXPS w wersji 2.3.24 PR1.0, a analizy ilościowe przeprowadzono z wykorzystaniem wbudowanych w oprogramowanie Casa XPS względnych współczynników czułości Scofielda, tła typu Shirley oraz syntetycznych funkcji gausowsko-lorentzowskich opisujących dane eksperymentalne z najmniejszym błędem. Do stworzenia najlepszego dopasowania widm syntetycznych do danych eksperymentalnych wykorzystano teoretyczne stosunki powierzchni komponentów dubletu typu p (2:1) (dla sygnału S 2 p), jak i f (4:3) (dla sygnału Hg 4 f), wynikające z degeneracji odpowiednich stanów spinowych, jak i referencyjne wartości rozszczepienia energii wiązania elektronów wynikającego ze sprzężenia spinowo-orbitalnego^{5,6}. Obrazy SEM wykonano za pomocą aparatu FIB-SEM Crossbeam 540 FEG (Zeiss).

Metodyka badań

Cienkie warstwy Pd LVE o zróżnicowanej morfologii powierzchni osadzono elektrochemicznie na podkładzie złotym. Warstwy Pd osadzono galwanostatycznie z roztworu zawierającego 0,1 M $[PdCl_4]^{2-}$ na złotych dyskach o średnicy 0,4 cm. Stopień rozwinięcia powierzchni Pd kontrolowano gęstością prądu osadzania. Przy gęstości prądu $j = -0,4$ mA/cm² otrzymano elektrody o małym (LO) rozwinięciu powierzchni ($R_f = 2,4$), a przy gęstości prądu $j = -8,0$ mA/cm² otrzymano warstwy charakteryzujące się dużym (HI) rozwinięciem powierzchni ($R_f = 34$). Przed pomiarami szkło oraz złote podkłady były czyszczone w świeżo przygotowanym kwasie „Caro”, czyli mieszaninie stężonego kwasu siarkowego(VI) H_2SO_4 (POCH 99,99%) i perhydrolu H_2O_2 (POCH 99,99%) w stosunku 10:1.

W celu wychwytu trucizn katalizatora wytworzone elektrody palladowe umieszczono w stalowym próbniku zaopatrzonym w dwa króćce umożliwiające podłączenie do linii gazowej. Następnie próbnik wypełniony początkowo argonem wpięto do strumienia węglowodorów w instalacji przemysłowej PKN Orlen. Adsorpcja trucizn odbywała się w stałym przepływie strumienia, przy czym stosowano pięcio- lub czternastodniowy czas adsorpcji. Następnie otrzymane w ten sposób próbki Pd poddano badaniom elektrochemicznym oraz XPS. Próbki do pomiarów XPS przygotowano w komorze rękawicowej, aby uniknąć utlenienia substancji zaadsorbowanych na powierzchni elektrod.

Pomiary elektrochemiczne wykonano w układzie trójelektrodowym w środowisku kwaśnym w roztworze 0,5 M kwasu siarkowego(VI). W elektrochemicznych badaniach elektrod palladowych wykorzystano chronowoltamperometrię cykliczną. Metoda ta polega na cyklicznej liniowej zmianie potencjału narzucanego na elektrodę pracującą w zadanym zakresie²). Krzywe chronowoltamperometryczne rejestrowano poprzez pomiar prądu płynącego w obwodzie elektrycznym w zależności od narzucanego potencjału elektrody pracującej. Elektrodę pracującą stanowiły osadzone na podkładzie złotym warstwy Pd, a badania prowadzono zarówno przed, jak i po wychwycie trucizn ze strumienia węglowodorów. Potencjały były mierzone względem siarczanowo-ręciowej elektrody odniesienia, której potencjał wynosił $E = -687$ mV względem odwracanej elektrody wodorowej RHE (*reversible hydrogen electrode*). Wszystkie potencjały w tej pracy podano względem elektrody RHE. Przeciwelektroda wykonana była z folii



Dr Maciej T. GORZKOWSKI (ORCID: 0000-0003-1227-1599) w roku 2005 ukończył studia na kierunku chemia na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. W 2013 r. uzyskał stopień doktora nauk chemicznych na tym samym wydziale. Od 2016 r. pracuje jako specjalista naukowo-techniczny w ramach Korpusu Operatorów w Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych Uniwersytetu Warszawskiego. Specjalność – kataliza i fizykochemia powierzchni.



Dr hab. Adam LEWERA, prof. UW (ORCID: 0000-0003-1290-056X), w roku 1998 ukończył studia magisterskie na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. W 2003 r. uzyskał stopień doktora, a w 2013 r. stopień doktora habilitowanego w tej samej jednostce. Od 2006 r. jest zatrudniony na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, obecnie na stanowisku profesora uczelni. Specjalność – kataliza i fizykochemia powierzchni.

palladowej o powierzchni ok. 5 cm². Do odtleniania układu pomiarowego stosowano argon. Identyfikację trucizn przeprowadzono metodą XPS. Pomiary wykonano dla elektrod przed i po umieszczeniu w strumieniu węglowodorów.

Metody analityczne

Badania przeprowadzono, wykorzystując klasyczne metody elektrochemiczne, spektroskopię fotoelektronów wybijanych promieniowaniem rentgenowskim (XPS), skaningową mikroskopię elektronową (SEM) oraz chromatografię gazową sprzężoną ze spektrometrią mas (GC-MS) i detektorem emisji atomowej (GC-AED). W metodach chromatograficznych S i Hg były poza limitem detekcji ze względu na ich małe stężenie w badanym strumieniu węglowodorów.

Wyniki badań i ich omówienie

Na rys. 1 przedstawiono porównanie obrazów powierzchni elektrod wykonanych metodą skaningowej mikroskopii elektronowej. Na zdjęciach przedstawiono odcinek odpowiadający długości 400 nm. Dla elektrody o małym (LO) stopniu rozwinięcia powierzchni (rys. 1A) widoczna jest dość jednolita struktura, a dla elektrody o dużym (HI) stopniu rozwinięcia powierzchni (rys. 1B) obserwowano rozbudowaną strukturę z krystalitami o rozmiarach 100–400 nm. Duże rozwinięcie powierzchni osadzonego na elektrodzie Pd pozwalało na zaadsorbowanie większych ilości zanieczyszczeń wychwyconych ze strumienia węglowodorów, co ułatwiało ich dalsze oznaczenie.

Na rys. 2 przedstawiono krzywą chronowoltamperometryczną zarejestrowaną dla cienkiej warstwy Pd osadzonej

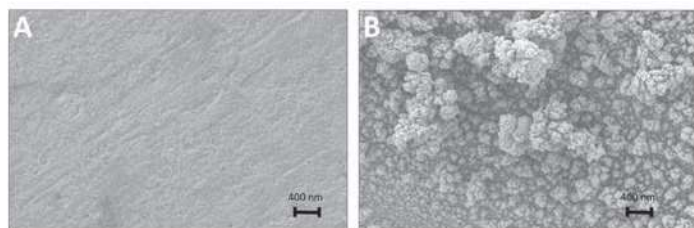


Fig. 1. SEM images of the palladium electrode surface with a low (LO, A) and high (HI, B) degree of surface development

Rys. 1. Porównanie zdjęć powierzchni elektrody palladowej o małym (LO, A) oraz dużym (HI, B) stopniu rozwinięcia powierzchni wykonanych metodą skaningowej mikroskopii elektronowej



Dr hab. Rafał JURCZAKOWSKI, prof. UW (ORCID: 0000-0002-5071-5763), w roku 1998 ukończył studia magisterskie na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. W 2003 r. uzyskał stopień doktora, a w 2016 r. stopień doktora habilitowanego na tym samym wydziale. Od 2005 r. jest zatrudniony na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, obecnie na stanowisku profesora uczelni. Specjalność – elektrochemia nowych materiałów.

* Adres do korespondencji:

Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych, Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski, ul. Żwirki i Wigury 101, 02-093 Warszawa, tel.: (22) 552-65-50, e-mail: rafjur@chem.uw.edu.pl

na podkładzie złotym w 0,5 M kwasie siarkowym. Na woltamperogramie dla potencjałów poniżej 0,4 V vs RHE widoczny jest tzw. obszar wodorowy, w którym występują prądy związane z procesami adsorpcji wodoru ($0,1 \text{ V} < E < 0,4 \text{ V}$), adsorpcji wodoru w głąb metalu ($E < 0,1 \text{ V}$) oraz wydzielania gazowego wodoru ($E < 0 \text{ V}$). Obszar wodorowy jest rozdzielony obszarem ładowania warstwy podwójnej od obszaru tlenkowego ($E > 0,7 \text{ V}$) związanego z tworzeniem monowarstwy tlenku palladu(II) na powierzchni metalu.

Na rys. 3 i 4 przedstawiono krzywe chronowoltamperometryczne zarejestrowane dla elektrod palladowych o małym (LO) oraz dużym (HI) stopniu rozwinięcia powierzchni w 0,5 M kwasie siarkowym. Krzywe przedstawione na rys. 3 zarejestrowano w węższym zakresie potencjałów, aby uwidocznić procesy adsorpcji wodoru. Pomimo takiej samej powierzchni geometrycznej elektrod dla elektrody (HI) obserwowano czternastokrotnie wyższe prądy odpowiadające procesom adsorpcji i desorpcji wodoru ($0,15\text{--}0,4 \text{ V vs RHE}$) oraz ładowania warstwy podwójnej ($0,4\text{--}0,7 \text{ V vs RHE}$), co potwierdza duży stopień rozwinięcia powierzchni tej elektrody. Pomimo takich samych warunków pomiarowych dla elektrody o dużym rozwinięciu powierzchni obserwowano ośmiokrotnie wyższe prądy odpowiadające procesom adsorpcji i desorpcji wodoru, co świadczy o znacznie podwyższonej kinetyce adsorpcji wodoru wynikającej z dużego rozwinięcia powierzchni tej elektrody (rys. 4). Wzrost prądów adsorpcji wodoru wynikał z szybszej kinetyki tego procesu dla elektrody szorstkiej. Wyniki potwierdzają opisany w literaturze kluczowy wpływ procesów powierzchniowych na kinetykę adsorpcji wodoru⁷⁾.

Na rys. 5 i 6 przedstawiono krzywe chronowoltamperometryczne zarejestrowane dla elektrody palladowej o dużym rozwinięciu powierzchni przed (oznaczone jako „ref.”) i po umieszczeniu w strumieniu węglowodorów (oznaczone jako „strumień”). Na rys. 5 przedstawiono krzywą zarejestrowaną w zakresie potencjałów $0,15\text{--}1,27 \text{ V vs RHE}$. Na krzywej zarejestrowanej dla elektrody po umieszczeniu w strumieniu rejestrowane prądy były ok. dziesięciokrotnie mniejsze niż prądy zarejestrowane dla czystej elektrody, co świadczyło o znacznym zablokowaniu powierzchni Pd produktami dysocjatywnej adsorpcji nienasyconych węglowodorów lub truciznami powierzchniowymi obecnymi w strumieniu. W zakresie potencjałów $0,7\text{--}1,3 \text{ V vs RHE}$, czyli w obszarze tworzenia oraz redukcji tlenków powierzchniowych, obserwowano znaczne zmniejszenie ładunku tworzenia tlenków oraz zwiększenie nieodwracalności tego procesu. Taka obserwacja dodatkowo potwierdza hipotezę adsorpcji zanieczyszczeń ze strumienia. Należy zauważyć, że zaadsorbowane zanieczyszczenia nie utleniają ani nie redukują się w badanym zakresie potencjałów, co świadczy o ich silnej adsorpcji na powierzchni Pd oraz o ich znacznej bierności chemicznej. Na podstawie stosunku ładunków zaadsorbowanego wodoru obliczonych dla elektrody palladowej przed i po umieszczeniu w strumieniu

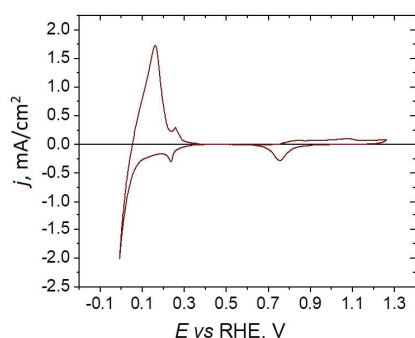


Fig. 2. Chronovoltamperometric curves recorded for a thin layer of palladium deposited on a gold substrate in $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$; scan rate $v = 10 \text{ mV/s}$

Rys. 2. Krzywa chronowoltamperometryczna zarejestrowana dla cienkiej warstwy palladu osadzonej na podkładzie złotym w $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$; szybkość polaryzacji $v = 10 \text{ mV/s}$

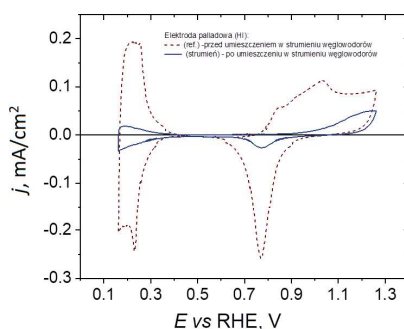


Fig. 5. Chronovoltamperometric curves recorded for the electrode (HI) before (ref.) and after (stream) placing it in the stream of hydrocarbons; scan rate $v = 10 \text{ mV/s}$ in $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$

Rys. 5. Krzywe chronowoltamperometryczne zarejestrowane dla elektrody (HI) przed (ref.) i po (strumień) umieszczeniu jej w strumieniu węglowodorów; szybkość polaryzacji $v = 10 \text{ mV/s}$ w $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$

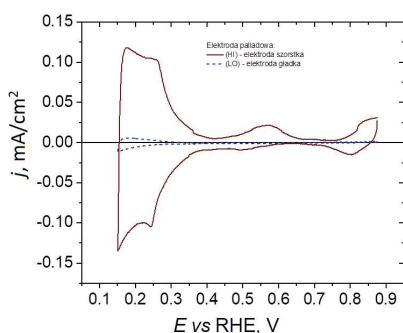


Fig. 3. Chronovoltamperometric curves recorded in the potential range of $0.15\text{--}0.875 \text{ V vs. RHE}$ for palladium electrodes with a high (HI) and low (LO) degree of surface development in $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$; scan rate $v = 10 \text{ mV/s}$

Rys. 3. Krzywe chronowoltamperometryczne zarejestrowane w zakresie potencjałów $0,15\text{--}0,875 \text{ V vs RHE}$ dla elektrod palladowych o dużym (HI) i małym (LO) stopniu rozwinięcia powierzchni w $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$; szybkość polaryzacji $v = 10 \text{ mV/s}$

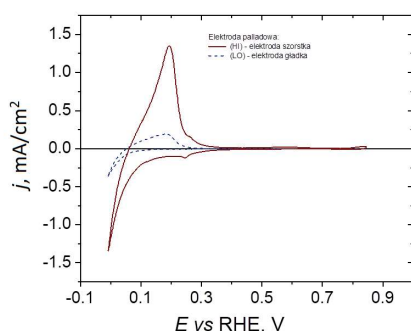


Fig. 4. Chronovoltamperometric curves recorded in the potential range of $0.0\text{--}0.845 \text{ V vs. RHE}$ for palladium electrodes with a high (HI) and low (LO) degree of surface development in $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$; scan rate $v = 10 \text{ mV/s}$

Rys. 4. Krzywe chronowoltamperometryczne zarejestrowane w zakresie potencjałów $0,0\text{--}0,845 \text{ V vs RHE}$ dla elektrod palladowych o dużym (HI) i małym (LO) stopniu rozwinięcia powierzchni w $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$; szybkość polaryzacji $v = 10 \text{ mV/s}$

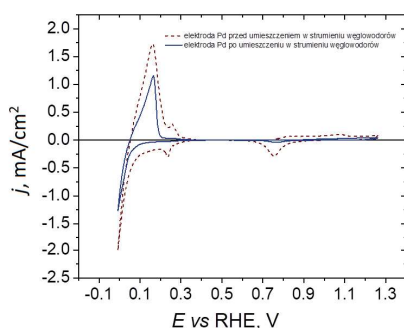


Fig. 6. Graphs showing the process of hydrogen absorption into the metal for the palladium electrode before and after placing it in the stream of hydrocarbons

Rys. 6. Wykresy przedstawiające proces absorpcji wodoru do wnętrza metalu dla elektrody palladowej przed i po umieszczeniu jej w strumieniu węglowodorów

węglowodorów oszacowano, że stopień pokrycia powierzchni Pd tymi substancjami był duży i wyniósł 0,83.

Na rys. 6 przedstawiono krzywe chronowoltamperometryczne zarejestrowane w szerszym zakresie potencjałów, na którym widoczny był również prąd odpowiadający absorpcji wodoru do wnętrza metalu. Co ciekawe, dla elektrody po umieszczeniu w strumieniu węglowodorów (krzywa „strumień” na rys. 6), pomimo zablokowania powierzchni, co było potwierdzone brakiem pików prądu związanych z adsorpcją wodoru, obserwowano jedynie nieznaczny spadek kinetyki absorpcji wodoru. Zjawisko absorpcji wodoru poprzez warstwę z zaadsorbowanej trucizny jest znane w literaturze. Birry i Lasia⁸⁾ zaobserwowali nawet przyspieszenie procesu absorpcji wodoru na elektrodzie palladowej pokrytej fioletem krystalicznym.

W celu wyznaczenia składu powierzchni próbek Pd przed i po umieszczeniu ich w strumieniu węglowodorów wykorzystano XPS. W wyniku analizy na powierzchni Pd wykryto obecność węgla, a dla próbek otrzymanych po umieszczeniu w strumieniu stwierdzono także obecność siarki i rtęci. Obecność śladowych ilości rtęci w strumieniach węglowodorowych jest zjawiskiem spotykanym w przemyśle rafineryjno-petrochemicznym. Rtęć elementarna w skorupie ziemskiej występuje w stężeniu od 10 ppb mas. nawet do 20

ppm mas.⁹⁾ Jest ona jednym z najniebezpieczniejszych zanieczyszczeń gazu ziemnego oraz frakcji ropy naftowej obecnych w przemyśle naftowym ze względu na jej właściwości korozyjne¹⁰⁾. Uznawana jest również za silną truciznę katalizatorów wykorzystywanych do procesów technologicznych¹¹⁾. Przyjmuje się, że we frakcjach gazowych węglowodorów rtęć obecna jest w postaci pierwiastkowej Hg^0 . Wykonanie analiz identyfikacji rtęci *in situ* staje się problematyczne ze względu na specyfikę i zaawansowanie aparatury umożliwiającej oznaczanie rtęci w tak małych stężeniach. Zazwyczaj analiza odbywa się w laboratorium poprzez badanie pobranych próbek *ex situ*¹⁰⁾. Należy jednak pamiętać, że śladowa ilość rtęci stanowi bardzo duży problem w identyfikacji i zazwyczaj analizowana macierz poddawana jest zateżnieniu *ex situ*¹¹⁾.

Na rys. 7 przedstawiono przykładowe widma XPS w zakresie C 1s dla próbek o dużym rozwinięciu powierzchni próbki referencyjnej (A) oraz próbki uprzednio umieszczonej w strumieniu węglowodorów na okres 14 dni ((HI) strumień_(14 dni)) (rys. 7B). W drugim przypadku na widmie zaobserwowano znaczący wzrost ilości węgla (o 2,25

razy). Należy jednocześnie pamiętać, że sygnał od węgla jest zawsze obecny w badaniach XPS przy ok. 284,8 eV ze względu na obecność tzw. węgla z zanieczyszczeń przypadkowych (*adventitious carbon*). Na widmach XPS zarejestrowanych dla badanych próbek obserwowano układ sygnałów charakterystycznych dla węgla przypadkowego, można więc przyjąć, że ilość węgla uzyskana dla próbki ((HI) ref.) odpowiada czystej powierzchni w badaniach elektrochemicznych. Umieszczenie próbki w strumieniu węglowodorów powoduje zwiększenie pokrycia powierzchni Pd warstwą związków węgla, przy czym dla wszystkich badanych próbek na każdy atom Pd przypada statystycznie 1,5–2,5 atomu węgla. Można zatem stwierdzić, że znacząca część powierzchni Pd jest blokowana przez produkty dysocjatywnej adsorpcji węglowodorów. Tworzenie warstw tego typu poprzez adsorpcję alkinów oraz ich wpływ na procesy katalitycznego uwodornienia został opisany w literaturze¹². Zaobserwowany wzrost ilości węgla może więc tłumaczyć zmniejszenie powierzchni aktywnej obserwowane w badaniach elektrochemicznych.

Ponadto w próbkach umieszczonych w strumieniu węglowodorów stwierdzono znaczne ilości siarki (rys. 8 i 9) oraz rtęci (rys. 10). Świadczy to o możliwości wychwytu związków siarki i rtęci ze strumienia węglowodorów na powierzchni Pd pomimo ich bardzo małego stężenia (poniżej limitu detekcji GC-AED). W przypadku siarki stwierdzono obecność dwóch nierozdzielonych dubletów $2p$ (rys. 8 i 9), przy czym położenie sygnałów sugeruje obecność siarczków (sygnał przy ok. 162,8 eV) i siarczanów(VI) lub związków zawierających grupę sulfonową (sygnał przy ok. 168,0 eV)⁵, a względna zawartość obu postaci siarki jest zmienna, prawdopodobnie ze względu na możliwość utlenienia siarki siarczkowej tlenem z powietrza. W przypadku próbki porowatej (HI) większość siarki występuje w postaci siarczków, a w przypadku próbki gładkiej (LO) siarczany(VI) lub związki sulfonowe stanowią ok. 32% całkowitej zawartości siarki (rys. 9).

W tabeli zestawiono ilości siarki i rtęci na powierzchni elektrod wyrażone w procentach atomowych. Ilości znormalizowano do wartości sygnału palladu $3d$. W tabeli przedstawiono wyniki dla elektrody palladowej (HI) strumień_(14 dni) umieszczonej w strumieniu węglowodorów na ok. 2 tygodnie oraz elektrod (LO) strumień_(5 dni) i (HI) strumień_(5 dni) umieszczonych w strumieniu węglowodorów na 5 dni, a także elektrod przed umieszczeniem w strumieniu (LO) ref. i (HI) ref. Co ciekawe, dla elektrody palladowej (HI) umieszczonej w strumieniu węglowodorów na 5 dni nie stwierdzono rtęci. Jej znaczne ilości wykryto natomiast w przypadku elektrod palladowych (LO) i (HI) umieszczonych w strumieniu węglowodorów odpowiednio na 5 i 14 dni. Badania wykazały, że stężenie rtęci w strumieniu również jest zmienne w czasie. Dla próbki HI umieszczonej w strumieniu węglowodorów na dwa tygodnie analiza XPS wykazała dużą zawartość rtęci na poziomie 4,42%, dla próbki LO umieszczonej

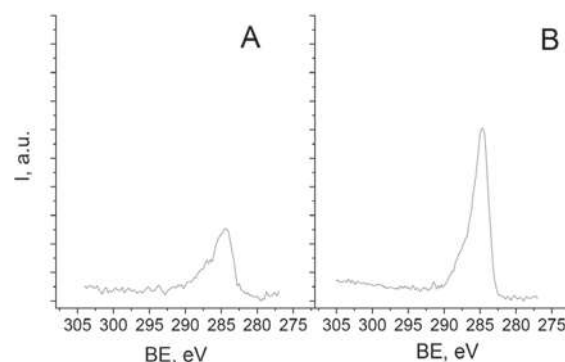


Fig. 7. XPS spectra in the C 1s range for Pd samples with a large surface area; A – reference sample, B – sample after placing the electrode in the stream of hydrocarbons

Rys. 7. Widma XPS w zakresie C 1s dla próbek Pd o dużym rozwinięciu powierzchni; A – próbka referencyjna, B – próbka po umieszczeniu elektrody w strumieniu węglowodorów

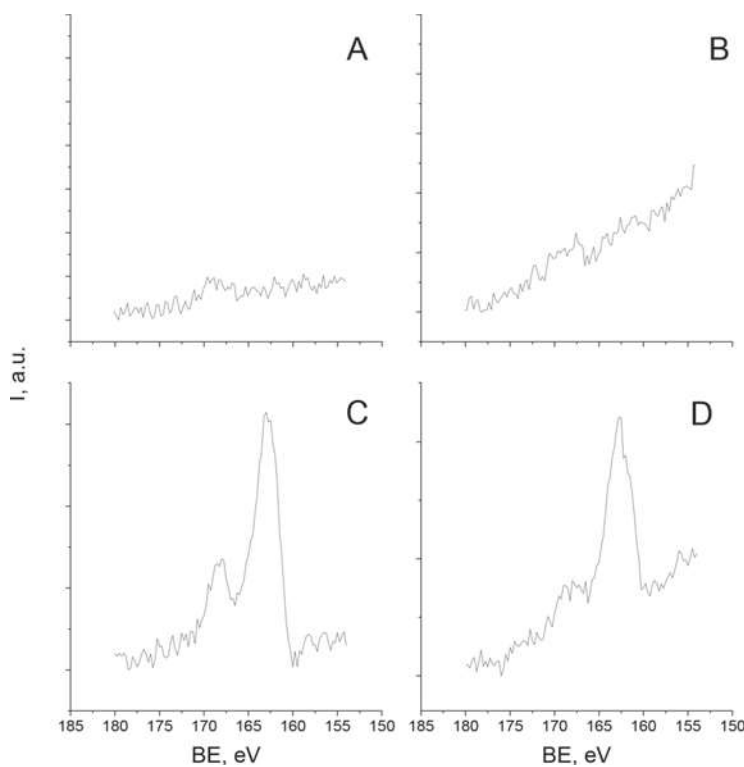


Fig. 8. XPS spectra in the S 2p range for Pd samples with small and large surface area, before and after being placed in the hydrocarbon stream; A – reference sample with small surface area, B – reference sample with large surface area, C – sample with low surface area after placing the electrode in the stream of hydrocarbons, D – sample with high surface area after placing the electrode in the stream of hydrocarbons

Rys. 8. Widma XPS w zakresie S 2p dla próbek Pd o małym i dużym rozwinięciu powierzchni, przed i po umieszczeniu w strumieniu węglowodorów; A – próbka referencyjna o małym rozwinięciu powierzchni, B – próbka referencyjna o dużym rozwinięciu powierzchni, C – próbka o małym rozwinięciu powierzchni po umieszczeniu elektrody w strumieniu węglowodorów, D – próbka o dużym rozwinięciu powierzchni po umieszczeniu elektrody w strumieniu węglowodorów

w strumieniu na 5 dni ilość rtęci wynosiła 1,92%, a dla próbki HI umieszczonej w strumieniu na 5 dni nie stwierdzono obecności rtęci. Dla wszystkich badanych próbek średni sygnał pochodzący od węgla pozostawał na takim samym poziomie.

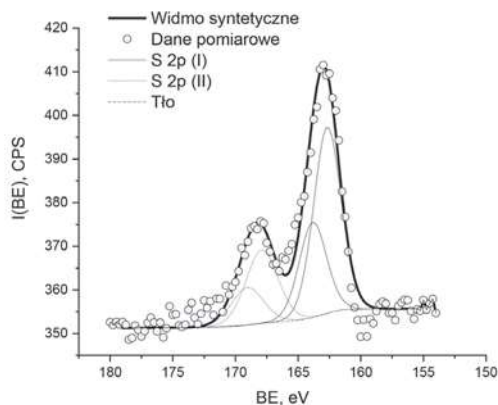


Fig. 9. Deconvolution of the XPS spectrum in the S 2p range for a Pd sample with a small surface area after placing it in the C4 hydrocarbons stream; the components of the S 2p doublet derived from sulfur in the form of sulphides are plotted as a solid line and indicated as (I), the components of the S 2p doublet derived from sulfur as sulphates or sulfones are plotted as a dashed line and indicated as (II)

Rys. 9. Dekonwolucja widma XPS w zakresie S 2p dla próbki Pd o małym rozwinięciu powierzchni po umieszczeniu w strumieniu węglowodorów C4; składniki dubletu S 2p pochodzącego od siarki w postaci siarczków wykreślono linią ciągłą i oznaczono jako (I), składniki dubletu S 2p pochodzącego od siarki w postaci siarczanów(VI) lub sulfonów wykreślono linią przerywaną i oznaczono jako (II)

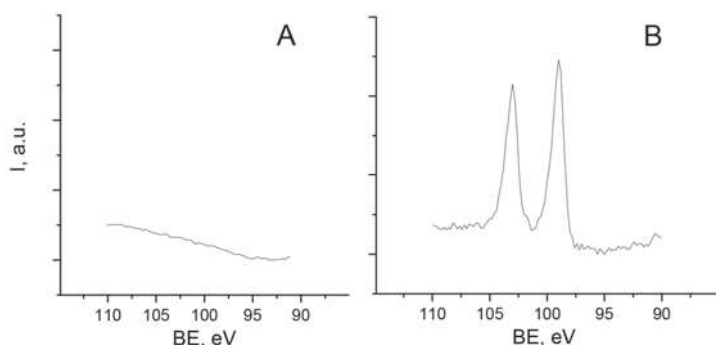


Fig. 10. XPS spectra in the Hg 4f range for Pd samples with small and large surface area, before and after being placed in the hydrocarbon stream; A - reference sample with a small surface area, B - reference sample with a large surface area (HI) stream (14 days)

Rys. 10. Widma XPS w zakresie Hg 4f dla próbek Pd o małym i dużym rozwinięciu powierzchni, przed i po umieszczeniu w strumieniu. A - próbka referencyjna o małym rozwinięciu powierzchni, B - próbka referencyjna o dużym rozwinięciu powierzchni (HI) strumień (14 dni)

Podsumowanie

Opracowano nowatorską metodę wychwytu śladowych ilości trucizn katalizatora bezpośrednio ze strumienia węglowodorów na cienkich warstwach palladu LVE. Zaproponowana metoda potwierdziła obecność trucizn w strumieniu węglowodorów niemożliwych do wykrycia metodą GC-AED. Stosując spektroskopię fotoelektronów wybijanych promieniowaniem rentgenowskim, wykazano obecność śladowych ilości związków siarki i rtęci w strumieniu. Ponadto wykazano znaczną zmienność stężenia tych związków w czasie. Wykorzystując pomiary elektrochemiczne, stwierdzono znaczne zablokowanie powierzchni aktywnej Pd na poziomie 83% dla próbek

Table. The amount of sulfur and mercury expressed in atomic percent relative to palladium, determined by the XPS method

Tabela. Ilość siarki i rtęci wyrażona w procentach atomowych względem palladu, wyznaczona metodą XPS

| Elektroda Pd | S 2p, % | Hg 4f, % |
|----------------------------------|---------|----------|
| (LO) ref. | 0,00 | 0,00 |
| (HI) ref. | 0,00 | 0,00 |
| (HI) strumień ^(14dni) | 0,00 | 4,42 |
| (LO) strumień ^(5 dni) | 17,28 | 1,92 |
| (HI) strumień ^(5 dni) | 13,44 | 0,00 |

po wychwycie trucizn ze strumienia węglowodorów. Wyniki pomiarów wskazują, że wychwycone substancje znacznie spowalniają procesy sorpcji wodoru, co implikuje inhibicję reakcji uwodornienia katalitycznego^{13, 14}. Przedstawione wyniki świadczą o znacznej zmienności stężenia trucizn w strumieniu, a zaproponowana metoda akumulacji na składniku aktywnym katalizatora dzięki silnej specyficznej adsorpcji umożliwia wykrycie związków pojawiających się w strumieniu sporadycznie nawet w śladowych ilościach. Z wykorzystaniem opisanej metody w przypadku nagłego zatrucia katalizatora możliwa jest identyfikacja trucizny, opracowanie strategii regeneracji katalizatora oraz rozważenie zastosowania złoża osłonowego na zidentyfikowaną truciznę.

Praca wykonana w ramach programu „Doktorat Wdrożeniowy” realizowanego na Uniwersytecie Warszawskim na podstawie umowy Nr 0058/DW/2018/01/1, a finansowanego przez MNiSW (obecnie MEiN). Badania wykonano w zakładzie PKN Orlen oraz w Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych Uniwersytetu Warszawskiego, powstałego dzięki współfinansowaniu przez Unię Europejską, z Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego (program operacyjny „Innowacyjna gospodarka”) na lata 2007–2013.

Otrzymano: 03-10-2022

LITERATURA

- [1] M. Szukiewicz, A. Borodziński A. Gotębiowski, *Przem. Chem.* 1998, **77**, nr 9, 340.
- [2] M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *J. Solid State Electrochem.* 2011, **15**, nr 11, 2489.
- [3] U. Koss, K. Hubkowska, M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *Przem. Chem.* 2015, **94**, nr 3, 291.
- [4] A. Czerwiński i in., *J. Electroanal. Chem.* 1999, **471**, nr 2, 190.
- [5] J. Chastain, R.C. King Jr, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, Minesota 1992, **40**, 221.
- [6] D. Briggs, [w:] *XPS: basic principles, spectral features and qualitative analysis in surface analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy* (red. D. Briggs, J. T. Grant), Surface Spectra, Chichester 2003, 31.
- [7] A. Czerwiński, M. Łukaszewski, M. Grdeń, H. Siwek, *Przem. Chem.* 2004, **83**, nr 10, 508.
- [8] L. Birry, A. Lasia, *Electrochim. Acta* 2006, **51**, nr 16, 3356.
- [9] R. Gras, J. Luong, R.A. Shellie, *Anal. Chem.* 2015, **87**, nr 22, 11429.
- [10] M. Enrico i in., *Energy Fuels* 2020, **34**, nr 11, 13307.
- [11] S.M. Wilhelm, N. Bloom, *Fuel Process. Technol.* 2000, **63**, nr 1, 1.
- [12] D. Teschner i in., *Science* 2008, **320**, nr 5872, 86.
- [13] S. Ceyer, *Acc. Chem. Res.* 2001, **34**, nr 9, 737.
- [14] M. Hofman, R. Pietrzak, *Przem. Chem.* 2012, **91**, nr 6, 1275.