

Katalytische Luftoxidation von Kohlenmonoxid bei Raumtemperatur durch Rutheniumdioxid-Hydrat**

Ling Zang und Horst Kisch*

Die katalytische Oxidation von Kohlenmonoxid bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck ist für Atemschutz und industrielle Luftreinigung von elementarer Wichtigkeit. Sie findet praktische Anwendung in Sicherheitsvorrichtungen für Bergbau, Weltraumtechnologie, Tiefseetauchen, Rauchgasreinigung, Stabilisierung von CO₂-Lasern und Brennstoffzellen.^[1] Auf Grund dieser enormen Bedeutung gibt es viele Bemühungen, die katalytische Oxidation bei Temperaturen unterhalb von 100 °C zu verbessern. Dabei wurde gefunden, dass auf Metalloxiden geträgerete Edelmetalle wie Au, Ag, Pd, Pt und Ru die Oxidation im Bereich von 30–75 °C katalysieren können.^[2] Ein typisches Beispiel ist Gold auf MnO_x, Fe₂O₃, Co₃O₄, NiO und CuO als Trägermaterial.^[3] Allerdings sind die meisten dieser Katalysatoren für eine praktische Anwendung ungeeignet, da sie an feuchter Luft einer anodischen Korrosion unterliegen. Aus diesem Grund gibt es vielfältige Anstrengungen, die wertvollen Edelmetalle durch gemischte Metalloxide zu ersetzen. Eines der bekanntesten Beispiele ist Hopcalit,^[4] CuMn₂O₄, welches die aktive Komponente in diversen technischen Geräten ist. Weitere Beispiele sind SnO₂/CuO-Gele,^[5] Mn/Ag-Oxide,^[6] Cu/Zn-Oxide,^[7] und geträgerete PdCl₂/CuCl₂-Katalysatoren.^[8] Im Folgenden berichten wir, dass ein einfaches binäres Oxid, Ruthenium(IV)-oxid-Hydrat, ein effizienter Katalysator für die Raumtemperaturoxidation von Kohlenmonoxid an feuchter Luft ist. Obwohl dieses Oxid vielfach als Katalysator für die photochemische und thermische Oxidation von Wasser zu Sauerstoff eingesetzt wurde,^[9, 10] konnten wir in der Literatur keinen entsprechenden Hinweis auf eine Oxidation von Kohlenmonoxid unter ähnlich milden Bedingungen finden. Raumtemperatur und ungetrocknete Luft unterscheiden sich signifikant von den experimentellen Bedingungen einer jüngst beschriebenen Reaktion, in der Kohlenmonoxid an der (110)-Fläche von Rutheniumdioxideinkristallen bei 600 K oxidiert wird; nachfolgendes Erhitzen auf höhere Temperaturen rekonstituiert die Oberfläche.^[11]

Abbildung 1 zeigt die Umsatzkurven für die Raumtemperaturoxidation von CO (0.8 Vol.-%) durch ungetrocknete Luft in Gegenwart einer mit RuO₂·xH₂O beschichteten Glasplatte. Nach 20 min Betrug der Umsatz zu CO₂ beinahe 40%. Die gute Stabilität des Katalysators folgt aus der nur geringfügigen Änderung der Umsatz-Zeit-Kurve, wenn nach 40% Umsatz wieder die ursprüngliche Konzentration von CO eingestellt wird. Das Auftreten eines isosbestischen Punkts in den *in situ* gemessenen IR-Spektren deutet auf einen einheitlichen Reaktionsverlauf.

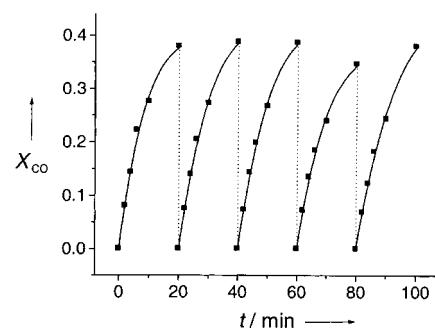


Abbildung 1. Fünf Cyclen der katalytischen Raumtemperaturoxidation von CO durch ungetrocknete Luft in Gegenwart von RuO₂·xH₂O (getrocknet bei 150 °C); X_{CO}=CO-Umsatz. Die punktierten Geraden symbolisieren die Wiedereinstellung der anfänglichen CO-Konzentration (0.8 Vol.-%) nach einer Reaktionszeit von 20 min.

Um den Einfluss der Trocknungstemperatur auf die katalytische Aktivität zu untersuchen, wurden die frisch gefällten Katalysatoren auf 60–600 °C erhitzt und anschließend bei 21 ± 1 °C in Gegenwart einer CO/O₂-Mischung des Partialdruckverhältnisses 1:1 getestet (Tabelle 1). Die nicht erhitze Probe enthielt 82 Gew.-% Wasser und war kaum reaktiv. Wurde sie an der Luft getrocknet, stieg die Anfangsgeschwindigkeit von 0.1 auf 5.3 mL min⁻¹. Die höchsten Geschwindig-

Tabelle 1. Abhängigkeit von Anfangsgeschwindigkeit v₀ [mL min⁻¹] und CO-Umsatz X_{CO} [%]^[a] nach 10 min vom Wassergehalt x_{H₂O} [Gew.-%], der nach unterschiedlichen Trocknungszeiten t bei verschiedenen Temperaturen T erreicht wird; p(CO)/p(O₂) = 1/1.

T [°C]	t [h]	x _{H₂O} [Gew.-%]	v ₀ [mL min ⁻¹]	X _{CO} [%]
RT ^[b]	1.5 ^[b]	82	0.1	0.1
21	15 ^[c]	33	5.3	2.9
60	12	16	75	36
150	4	10	82	46
250	10	9	90	42
450	0.5	2	1.1	0.7
600	2	0.6	0.9	0.6

[a] Bezogen auf gebildetes CO₂. [b] Wasserreiche Probe, nach Abfiltrieren 1.5 h an Luft bei Raumtemperatur gelagert. [c] An Luft.

keiten und Umsätze von 80–90 mL min⁻¹ bzw. 42–46% (nach 10 min) wurden erhalten, wenn die Trocknung bei 150–250 °C stattfand. Diese Pulver enthielten 9–10 Gew.-% Wasser. Temperaturen von 450 oder 600 °C ergeben Katalysatoren, deren Aktivität fast so niedrig ist wie die der ungetrockneten Proben. Dieser markante Abfall der Aktivität dürfte auf teilweiser Zersetzung oder Verkleinerung der spezifischen Oberfläche beruhen. Letztere kann durch Sinterungs- und Kristallisationsprozesse ausgelöst werden.^[9] Wird der Katalysator auf Kieselgel aufgebracht, erreicht er schon bei relativ niedriger Belegung (RuO₂·xH₂O/SiO₂ = 3/10 (w/w)), eine Anfangsgeschwindigkeit von 71 mL min⁻¹, welche dem bei 150 °C getrockneten, ungeträgeren Katalysator entspricht. Diese bessere spezifische Aktivität des geträgeren Metalloxids könnte an der großen spezifischen Oberfläche des verwendeten SiO₂ (340 m² g⁻¹) und der daraus resultierenden höheren Konzentration an katalytischen Zentren liegen.

[*] Prof. Dr. H. Kisch, Dr. L. Zang

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
91058 Erlangen (Deutschland)
Fax: (+49) 9131-857363
E-mail: horst.kisch@chemie.uni-erlangen.de

[**] L.Z. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Stipendium.

Auch TiO_2 -Pulver, welches hauptsächlich aus Anatas und zu einem geringeren Teil aus Rutil bestand, wurde als Träger verwendet. Ausschlaggebend dafür war seine Ungiftigkeit und die Tatsache, dass RuO_2 und Rutil isostrukturell sind. Ein weiterer Vorteil ist seine sehr gute Haftung auf der Glasplatte, wodurch sich die Reproduzierbarkeit einer Katalysatorpräparation bestimmter Aktivität deutlich verbesserte. Die Temperaturabhängigkeit der CO-Oxidation wurde daher mit diesem System im Bereich von 22 bis 79 °C in Gegenwart von Sauerstoff ($p(\text{CO})/p(\text{O}_2) = 1/1$) untersucht (Abbildung 2 a). Aus der Temperaturabhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit ergab sich eine Aktivierungsenergie (E_a) von 8.6 kcal mol⁻¹ (Abbildung 2 b). Im Vergleich zu anderen Metalloxiden wie Cu_2O (13.9 kcal mol⁻¹), CuO (16.7 kcal mol⁻¹) und Fe_2O_3 (26.4 kcal mol⁻¹)^[12, 13] ist dieser Wert deutlich kleiner, im Einklang mit der höheren katalytischen Aktivität von Ruthenium(iv)-oxid-Hydrat.

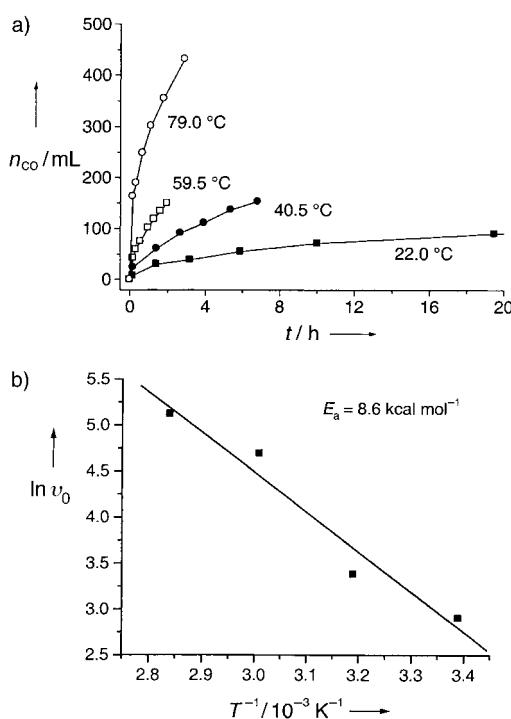


Abbildung 2. Temperaturabhängigkeit der katalytischen CO-Oxidation durch Sauerstoff in Gegenwart von $\text{RuO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}/\text{TiO}_2$; $p(\text{CO})/p(\text{O}_2) = 1/1$. a) Umsatz-Zeit-Kurven, n_{CO} = CO-Verbrauch; b) Arrhenius-Diagramm, v_0 = Anfangsgeschwindigkeit.

In Tabelle 2 ist der Einfluss der Zusammensetzung des CO/O₂-Gemisches auf die Anfangsgeschwindigkeit zusammengefasst. Als Katalysator wurde die bei 150 °C getrocknete Probe eingesetzt. Wie daraus zu entnehmen ist, steigt die Anfangs-

Tabelle 2. CO-Oxidationsgeschwindigkeiten v_0 und -Umsätze $X^{[a]}$ für verschiedene CO/O₂-Partialdruckverhältnisse.

CO/O ₂	1/11.5	1/4	1/1.5	1/0.89	1/0.56	1/0.16
v_0 [mL min ⁻¹] ^[b]	5.4	12	56	84	113	150
X [%] ^[c]	18	19	29	33	36	20

[a] Bestimmt aus der CO-Abnahme. [b] Anfangsgeschwindigkeit. [c] Nach 6 min.

geschwindigkeit stetig mit zunehmendem CO-Gehalt. Der Umsatz erreicht dagegen bei einem Partialdruckverhältnis von $p(\text{CO})/p(\text{O}_2) = 1/0.56$ ein Maximum. In den drei Versuchen mit CO im Überschuss war die Reaktion so heftig, dass der Katalysator rot aufglühte. Vermutlich wird bei dieser hohen Temperatur Ruthenium(iv)-oxid irreversibel reduziert, denn beim größten Verhältnis von 1/0.16 nahm die katalytische Aktivität nach einigen Minuten stark ab. Bei kleineren CO-Gehalten weist der neue Katalysator hingegen eine sehr gute Stabilität und eine hohe katalytische Aktivität auf. Zusammen mit seiner Unempfindlichkeit gegenüber Luftfeuchtigkeit besitzt er damit hervorragende Eigenschaften für die katalytische Entfernung von CO in diversen Systemen. Als Beispiele für praktische Anwendungen seien Brennstoffzellen, Luftfilter, Sicherheitsfarben und Geräte des Umweltschutzes erwähnt.

Experimentelles

0.439 g $\text{RuCl}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ (41% Ru) werden unter Rühren zu 30 mL dreifach destillierten Wassers gegeben. Nach 30 min wird die Lösung mit 2 M NaOH auf einen pH-Wert von 4.5–5.0 gebracht und weitere 30 min gerührt. Durch erneute Zugabe von 2 M NaOH wird der pH-Wert auf 6.0 erhöht, wobei $\text{RuO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ auszufallen beginnt. Nach weiteren 60 min unter Rühren wird der pH-Wert schließlich auf 7.0 eingestellt. Nach 60 min zusätzlichen Röhrens wird die Suspension 2 h auf 100 °C gehalten, um eine vollständige Reaktion zu erreichen. Der schwarze Niederschlag von $\text{RuO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ wird abfiltriert und zehnmal mit Wasser gewaschen. Im Falle der beiden geträgerten Katalysatoren wurde die wässrige Suspension von ungetrocknetem Katalysator (0.09 mg) und Kieselgel bzw. Titandioxid (0.30 g) zunächst im Ultraschallbad behandelt. Nach dem Abfiltrieren wurden die Proben zuerst bei 60 °C (2 Tage) und dann bei 150 °C (4 h, $\text{RuO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 3/10$ (w/w)) bzw. bei 200 °C im Luftstrom (20 min, $\text{RuO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}/\text{TiO}_2 = 3/10$ (w/w)) getrocknet. Die CO-Oxidation wurde in einer geschlossenen Glasapparatur (Membranpumpe für Gaszirkulation, IR-Gasküvette, Gesamtvolumen 2435 mL) durchgeführt, in welcher der Katalysator auf einem heizbaren Glasplättchen (4 × 4 cm) aufgebracht war. In allen Experimenten wurde für die Gasmischungen (CO/Luft, CO/O₂) ein Gesamtdruck von 1 atm aufrechterhalten. Nach Kalibrierung mit den reinen Gasen wurden die Bildung von CO₂ und das Verschwinden von CO durch FT-IR-Reaktionsspektroskopie verfolgt.

Eingegangen am 11. April 2000 [Z14969]

- [1] D. L. Shawn, T.-Ch. Hsiao, J.-R. Chang, A. S. Lin, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 97.
- [2] S. D. Gardner, G. B. Hoflund, D. R. Schryer, J. Schryer, B. T. Upchurch, E. J. Kielin, *Langmuir* **1991**, *7*, 2135.
- [3] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima, *J. Catal.* **1989**, *115*, 301.
- [4] a) T. H. Rogers, C. S. Piggot, W. H. Bahlke, J. M. Jennings, *J. Am. Chem. Soc.* **1921**, *43*, 1973. b) H. A. Jones, H. S. Taylor, *J. Phys. Chem.* **1923**, *27*, 623.
- [5] M. J. Fuller, M. E. Warwick, *J. Catal.* **1974**, *34*, 445.
- [6] S. Imamura, H. Sawada, K. Uemura, S. Ishida, *J. Catal.* **1988**, *109*, 198.
- [7] S. H. Taylor, G. J. Hutchings, A. A. Mirzai, *Chem. Commun.* **1999**, 1373.
- [8] J. S. Lee, E. D. Park, B. J. Song, *Catal. Today* **1999**, *54*, 57.
- [9] A. Mills, *Chem. Soc. Rev.* **1989**, *18*, 285.
- [10] A. Harriman, *Platinum Met. Rev.* **1983**, *27*, 102.
- [11] a) H. Over, Y. D. Kim, A. P. Seitsonen, S. Wendt, E. Lundgren, M. Schmid, P. Varga, A. Morgante, G. Ertl, *Science* **2000**, *287*, 1474 (wir danken einem der Gutachter für diesen Literaturhinweis); b) A. Böttcher, M. Rogozia, A. Niehus, H. Over, G. Ertl, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 6267.
- [12] J. S. Walker, G. I. Straguzzi, W. H. Manogue, G. C. A. Schuit, *J. Catal.* **1988**, *110*, 298.
- [13] G. G. Jernigan, G. A. Somorjai, *J. Catal.* **1994**, *147*, 567.