



národní
úložiště
šedé
literatury

Úplná oxidace organických látek obsažených ve vzduchu na oxidických katalyzátorech

Ludvíková, Jana
2011

Dostupný z <http://www.nusl.cz/ntk/nusl-42784>

Dílo je chráněno podle autorského zákona č. 121/2000 Sb.

Tento dokument byl stažen z Národního úložiště šedé literatury (NUŠL).

Datum stažení: 02.06.2024

Další dokumenty můžete najít prostřednictvím vyhledávacího rozhraní [nusl.cz](http://www.nusl.cz) .

Úplná oxidace organických látek obsažených ve vzduchu na oxidických katalyzátorech

Ing. Jana Ludvíková, Ústav chemických procesů AV ČR, Rozvojová 135, Praha 6,
www.icpf.cas.cz, tel.: +420 220 390 294, fax: 220 920 649, ludvikova@icpf.cas.cz
Ing. Květa Jiráťová CSc., Ústav chemických procesů AV ČR, Rozvojová 135, Praha 6,
www.icpf.cas.cz, tel.: +420 220 390 295, fax: 220 920 649, jiratova@icpf.cas.cz
Doc. Ing. František Kovanda CSc., VŠCHT, Technická 1905, Praha 6, www.ict.cz, tel.:
+420 220 444 087, fkovanda@vscht.cz
Ing. Jan Klempa, Ústav chemických procesů AV ČR, Rozvojová 135, Praha 6,
www.icpf.cas.cz, tel.: +420 220 390 294, fax: 220 920 649, klempa@icpf.cas.cz

ÚVOD

Těkavé organické látky (VOC) produkované v městských a průmyslových oblastech jsou považovány za rostoucí zdroje znečištění ovzduší^[1]. Katalytické spalování je jedním z neúčinnějších způsobů snižování jejich emisí, protože oxidace VOC na katalyzátorech probíhá při teplotách mnohem nižších než při tepelném spalování. Dalšími výhodami jsou extrémně nízké emise NO_x a nepálených uhlovodíků^[2]. K tomuto účelu jsou obvykle užívány dva typy katalyzátorů: 1) katalyzátory na bázi vzácných kovů a 2) katalyzátory na bázi oxidů kovů^[3]. Široce používanými katalyzátory jsou obvykle vzácné kovy dispergované na porézních nosičích, např. Pt nebo Pd na Al₂O₃, SiO₂ atd. Ačkoli jsou tyto katalyzátory velmi aktivní, jsou poměrně drahé a citlivé k dezaktivaci otravou, zejména v přítomnosti sloučenin obsahujících Cl, S a P nebo v přítomnosti vody, jednoho z produktů spalování^[3]. Proto se často nahrazují levnějšími oxidickými katalyzátory odolnými vůči dezaktivaci. V této souvislosti jsou studovány zejména katalyzátory na bázi přechodných kovů (Ni, Cu, Co, Cr, Mn, Fe aj.). Vhodnými prekurzory katalyzátorů pro oxidaci VOC jsou podvojně vrstevnaté hydroxidy (LDH) obecného chemického složení M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)₂Aⁿ⁻_{x/n}·yH₂O, kde M^{II} a M^{III} je dvojmocný, resp. trojmocný kovový kation výše zmíněných přechodných kovů a Aⁿ⁻ n-mocný anion^[4-10].

Cílem této práce bylo prostudovat vliv různé kombinace kovů Cu, Co, Ni, Mn, případně Al na vlastnosti prekurzorů LDH a jejich kalcinátů, prozkoumat možnosti tvorby těchto vrstevnatých hydroxidů na modelovém nosiči, a to anodicky zoxidované hliníkové folii, a zjistit katalytickou aktivitu kalcinovaných prekurzorů při oxidaci modelové sloučeniny, ethanolu.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Příprava katalyzátorů

Nenosičové třísoložkové oxidické katalyzátory byly připraveny kalcinací prekurzorů majících krystalovou strukturu LDH. Prekurzory Me-Mn(Al), kde Me je kombinace kovů Cu, Co nebo Ni v poměru 1:1, byly získány spolusrážením vodných roztoků (450 ml) příslušných dusičnanů s celkovou koncentrací kovových iontů 1,0 mol l⁻¹, které byly dávkovány rychlostí 7,5 ml min⁻¹ do 1000 ml vsádkového intenzivně míchaného reaktoru obsahujícího 200 ml destilované vody. Tok současně přidávaného alkalického roztoku 0,5M Na₂CO₃ a 3M NaOH byl řízen tak, aby bylo zajištěno reakční pH = 10,0 ± 0,1. Výsledná suspenze byla míchána 1 h při 25 °C, poté byl produkt odfiltrován, důkladně promyt destilovanou vodou a sušen přes noc při 60 °C na vzduchu. Po ztabletování sušiny byly tablety kalcinovány při 500 °C po dobu 4 h na vzduchu. Získané katalyzátory byly označeny ve tvaru Me-Mn nebo Me-Al, např. Cu-

Ni-Mn nebo Co-Cu-Al. Stejným způsobem byly připraveny i dvousložkové katalyzátory Co-Mn, Cu-Mn a Ni-Mn s molárním poměrem 2:1.

Vybrané prekurzory LDH byly naneseny na hliníkové folie postupem dle Chena a kol. [11]. Nejdříve byla hliníková fólie (čistota > 99,9 %) o tloušťce 0,1 mm po dobu 60 min podrobena anodické oxidaci v 2,8 M kyselině sírové při proudové hustotě 30 mA cm⁻² a pokojové teplotě. Anodizovaná folie pokrytá vrstvou Al₂O₃ byla promyta vodou a usušena při 60 °C. Na připravený nosič Al₂O₃/Al (4x12 cm) byly naneseny vrstevnaté hydroxidy LDH tak, že nosič byl ponořen svisle do vodných roztoků (75 ml) obsahujících různé dvojmocné kovové dusičnany (molární poměr kationtů 1:1:1; celková koncentrace kovových iontů 1 mol l⁻¹) a dusičnanu amonného (0,6 mol l⁻¹), pH 6,8 - 8,75 bylo nastaveno přidáním zředěného vodného roztoku amoniaku. Nanášení bylo provedeno za hydrotermálních podmínek ve 100 ml nerezových autoklávech vyložených teflonem při 140 °C po dobu 65 h. Složení a molární zlomky kovových kationtů v použitých roztocích byly nastaveny takto: Co-Mn (2:1), Ni-Co-Mn, Ni-Cu-Mn a Co-Cu-Mn (všechny 1:1:1). Poté byly prekurzory nosičových katalyzátorů vyjmuty, promyty destilovanou vodou a sušeny při 60 °C. Kalcinací vysušených prekurzorů při 500 °C po dobu 4 h na vzduchu byly získány směsné oxidické katalyzátory na nosiči.

Metody charakterizace katalyzátorů

Chemická analýza byla provedena pomocí metody AAS. Texturní struktura katalyzátorů byla určena z adsorpční/desorpční izotermy dusíku při -196 °C pomocí přístroje Micromeritics ASAP 2010. Specifický povrch a distribuce velikosti pórů byly určeny metodou BET, resp. metodou BJH. Objem mikropórů byl zjištěn metodou t-plot. Teplotně programovaná redukce (TPR) byla použita k určení redukovatelnosti složek. Redukce byla prováděna v proudu plynné směsi dusík-vodík (40 ml min⁻¹) obsahující 10 mol. % H₂. Množství vzorku bylo 25 mg, teplotní rozmezí 25 až 1000 °C, lineární nárůst teploty 20 °C/min. Změna koncentrace vodíku byla zaznamenávána hmotnostním spektrometrem Omnistar 200. Pro kvantitativní vyhodnocení TPR dat bylo užita spotřeba vodíku potřebného na redukci známého množství CuO.

Měření katalytické aktivity

Katalytická reakce byla prováděna v laboratorním průtočném reaktoru (s vnitřním průměrem 5 mm) v teplotním rozmezí 100 – 400 °C, přičemž teplota byla lineárně zvyšována rychlostí 4,5 °C.min⁻¹. Katalyzátor (0,1 – 0,4 g) byl testován při prostorové rychlosti 20 m³ h⁻¹ kg⁻¹. Vstupní koncentrace ethanolu, modelové VOC, ve vzduchu byla 1,4 g m⁻³. Reakční směs byla analyzována připojeným plynovým chromatografem HP 6890 vybaveným plamenno-ionizačním detektorem a kapilární kolonou (HP-5 19091 J-413, 30 m × 0,32 mm × 0,25 mm s 5% phenylmethyl siloxanem). Katalytická aktivita byla vyjádřena pomocí teplot T₅₀ a T₉₀, při kterých byla pozorována 50 %, resp. 90 % konverze VOC. Přesnost stanovení konverze byla ± 2 %.

VÝSLEDKY A DISKUZE

Nenosičové katalyzátory

Přehled připravených prekurzorů katalyzátorů je uveden v Tab. 1. Jak ukázala chemická analýza, prekurzory LDH připravené koprecipitací obsahovaly aktivní složky zhruba v požadovaném molárním poměru 1:1:1. Obsah sodíku pocházejícího ze srážecího činidla byl v prekurzorech velmi nízký (méně než 0,1 hm.%), a proto lze konstatovat, že katalyzátory byly dobře promyty. Celkové množství složek v prekurzorech obsahujících Al bylo mírně

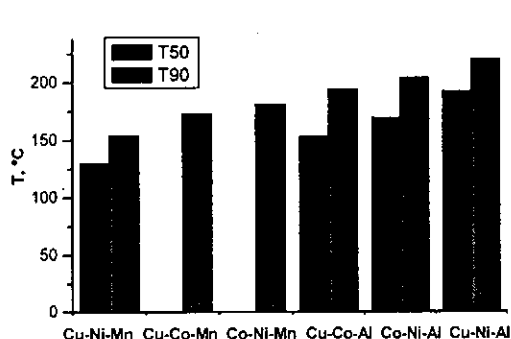
vyšší než v odpovídajících prekurzorech obsahujících Mn. Příčinou mohlo být nižší množství uhličitánů a vody.

Měrný povrch kalcinovaných tříslložkových katalyzátorů typu LDH obsahujících Mn se pohyboval kolem $60 \text{ m}^2/\text{g}$, zatímco povrch katalyzátorů obsahujících Al byl vyšší ($100 - 150 \text{ m}^2/\text{g}$). Katalyzátory obsahovaly také určitá množství mikropórů. Objem mikropórů byl o něco vyšší v případě katalyzátorů s Al (s výjimkou katalyzátoru Co-Cu-Mn). Střední velikost mesopórů byla u katalyzátorů obsahujících Mn přibližně dvakrát vyšší než u katalyzátorů s Al.

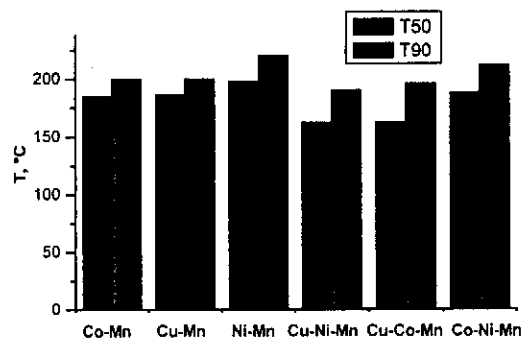
Tabulka 1: Chemické složení tříslložkových LDH prekurzorů a texturní charakteristiky jejich kalcinátů

Katalyzátor	Cu (%)	Ni (%)	Co (%)	Mn (%)	Al (%)	Na (%)	Cu:Ni:Co:Mn:Al mol. poměr	S_{BET} (m^2g^{-1})	V_{micro} (mm^3g^{-1})	V_{meso} (cm^3g^{-1})	$R=2V/S_{\text{BET}}$ (nm)
Cu-Ni-Mn	25.8	24.0	0	21.9	0	0.06	1:1:0:0,97:0	54	14	0.44	16.3
Cu-Co-Mn	25.1	0	22.6	21.7	0	0.08	1:0:0,97:1:1	62	40	0.57	18.4
Co-Ni-Mn	0	24.6	23.4	21.8	0	0.06	0:0,95:0,95:1,02	63	14	0.51	16
Cu-Ni-Al	28.2	25.3	0	0	12.1	0.04	1:1:0:0:1,05	150	37	0.42	5
Cu-Co-Al	28.5	0	24.8	0	11.8	0.1	1:0:0,9:0:0:1	96	22	0.50	8.5
Co-Ni-Al	0	27.2	25.7	0	12.2	0.05	0:1:0,96:0:0,98	131	28	0.51	6.1

Stanovení katalytické aktivity spolusrážených tříslložkových katalyzátorů při zatížení $20 \text{ l h}^{-1}\text{g}_{\text{kat}}^{-1}$ (Obr. 1a) ukázalo, že katalyzátory obsahující Mn byly velmi aktivní (Cu-Ni-Mn byl neaktivnější), všechny katalyzátory obsahující Al byly méně aktivní. Za daných podmínek nebylo možno u některých Mn katalyzátorů odečíst T_{50} z důvodu adsorpčních jevů, proto bylo pro další měření zvoleno vyšší zatížení katalyzátoru ($80 \text{ l h}^{-1}\text{g}_{\text{kat}}^{-1}$), při kterém byly tříslložkové manganové katalyzátory porovnány s dvousložkovými (Obr. 1b). Z dvousložkových katalyzátorů byly neaktivnější kombinace Co-Mn a Cu-Mn. Lze konstatovat, že modifikaci katalyzátoru Cu-Mn dalším kovem (Co nebo Ni) bylo dosaženo vyšší katalytické aktivity.



Obrázek 1a: Aktivity tříslložkových spolusrážených katalyzátorů s Mn při úplné oxidaci ethanolu (zatížení $20 \text{ l h}^{-1}\text{g}_{\text{kat}}^{-1}$)

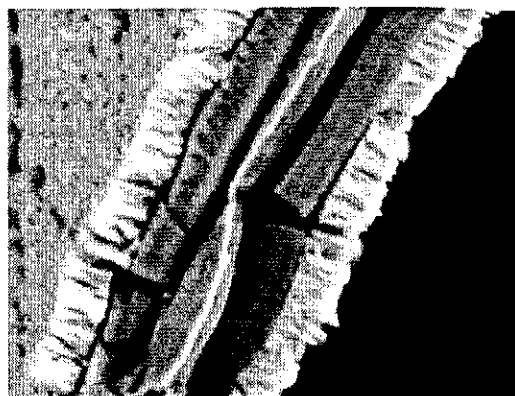


Obrázek 1b: Aktivity dvousložkových a tříslložkových oxidických katalyzátorů při úplné oxidaci ethanolu (zatížení $80 \text{ l h}^{-1}\text{g}_{\text{kat}}^{-1}$)

Katalyzátory připravené nanesením LDH na anodizovanou Al folii

Předchozí studium vlastností kalcinovaných LDH prekurzorů připravených koprecipitací ukázalo, že kombinace kovů Cu, Co, Ni, Mn v molárním poměru 1:1:1 v kalcinátu vede ke katalyzátorům velmi aktivním při úplné oxidaci organických látek, konkrétně ethanolu. Vzhledem k tomu, že úplná oxidace organických látek při aplikaci probíhá v oblasti vysokých konverzí ($> 95 \%$), není celý objem částic katalyzátoru (tablet, extrudátů) zcela využit.

Nevyužitá hmota katalyzátoru vede ke zbytečně vysokým nákladům na katalyzátor. Proto je výhodné pro proces oxidace VOC nasadit takový katalyzátor, u kterého jsou aktivní složky soustředěny v tenké vrstvě u povrchu částic katalyzátoru, kterými mohou být tablety (extrudáty) nebo monolity. V další fázi studia jsme se proto pokusili nanést některé z výše zmíněných prekurzorů LDH na modelový nosič, anodizovanou hliníkovou folii.



Obr. 2: Snímek SEM prekurzoru Co-(Mn)-Al typu LDH narostlého na Al_2O_3/Al folii

Typický vzhled krystalů prekurzorů LDH narostlých za hydrotermálních podmínek na anodizované folii je patrný z obr. 2. Zřetelně lze rozeznat tenkou vrstvu krystalů vrstevnatých hydroxidů LDH orientovaných kolmo na povrch folie.

Přehled podmínek aplikovaných při přípravě všech nosičových LDH prekurzorů včetně jejich chemické analýzy je uveden v Tab. 2. Bylo zjištěno, že v závislosti na podmínkách provedení narostlo na foliích celkem 25 - 64 % LDH. Významný vliv na velikost přírůstku má hodnota pH: prekurzory LDH připravené krystalizací při vyšším pH vykazovaly vyšší hodnoty přírůstku. Jak je z tabulky 2 též patrné, molární poměr kovů v prekurzorech se od žádaných poměrů významně lišil - zejména množství manganu bylo, v porovnání s ostatními složkami, velmi nízké.

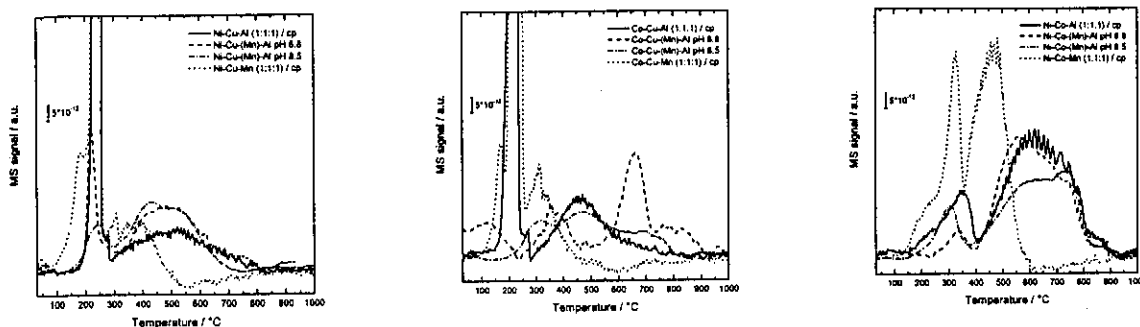
Tabulka 2: Přehled připravených LDH prekurzorů a jejich chemická analýza

Kationty v roztoku (molární poměr)	Roztok pH	Hmotnostní přírůstek / g g ⁻¹	Obsah kovu v prekurzoru hm. %			
			Ni	Co	Cu	Mn
Co, Mn (2:1)	6.8	0.356	-	27.4	-	0.2
	8.5	0.640	-	52.2	-	1.3
Ni, Co, Mn (1:1:1)	6.8	0.443	22.0	13.1	-	1.3
	8.5	0.599	21.7	24.9	-	1.2
Ni, Cu, Mn (1:1:1)	6.8	0.400	17.7	-	11.2	2.7
	8.5	0.457	31.1	-	3.9	8.7
Co, Cu, Mn (1:1:1)	6.8	0.247	-	19.6	15.3	0.5
	8.5	0.375	-	37.4	6.0	4.2

Porézní struktura katalyzátorů vzniklých kalcinací prekurzorů LDH narostlých na foliích se zásadně nelišila od kalcinovaných koprecipitovaných prekurzorů. Měrný povrch katalyzátorů připravených na foliích při pH 6,8 se pohyboval v rozmezí od 28 m²/g (Co-(Mn)-Al) do 84 m²/g (Ni-Co-(Mn)-Al) (Tab. 3).

Teplotně programovaná redukce je citlivou metodou umožňující stanovit snadnost redukce oxidů kovů přítomných v katalyzátorech. Koprecipitované tříložkové katalyzátory obsahující mangan vykazovaly dva hlavní píky, z nichž nízkoteplotní pik odpovídal redukci CuO ($T_{max} \sim 230 \text{ }^\circ\text{C}$) nebo Co₃O₄ ($T_{max} \sim 330 \text{ }^\circ\text{C}$) nebo MnO₂ ($T_{max} \sim 450 \text{ }^\circ\text{C}$). Druhý hlavní pik - vysokoteplotní - odpovídá redukci nízkovalemtních oxidů Co a Mn. Záměna manganu

v třísloužkových katalyzátorech za hliník se projevila posunem vysokoteplotního píku k vyšším hodnotám teplot, zřejmě z důvodu redukce spinelů vzniklých při kalcinaci. Redukce kalcinovaných LDH připravených na foliích při pH 6,8 se blížila redukci třísloužkových katalyzátorů obsahujících hliník. Výsledek je pochopitelný, protože tyto katalyzátory obsahují málo manganu.



Obr. 3: Průběh TPR křivek pro různé systémy kalcinovaných LDH kovů Cu, Co, Ni, Mn(Al) koprecipitovaných (označené cp) a narostlých na hliníkových foliích při dvou hodnotách pH (označené pH 6,8 a pH 8,5)

Kvantitativní analýza spotřeb vodíku při TPR v rozmezí teplot 25-1000 °C ukázala, že kalcinované prekurzory katalyzátorů (LDH) na anodizované hliníkové folii připravené při nízkém pH vykazovaly velmi nízké hodnoty (Tab. 3). Ty odpovídají celkovému nízkému obsahu redukovatelných složek v těchto katalyzátorech. Z nich nejvyšší celkovou spotřebu vodíku vykázal katalyzátor Co-(Mn)-Al. S rostoucí hodnotou pH při přípravě LDH prekurzoru se celková spotřeba H₂ při redukci katalyzátoru zvyšovala (Tab. 4). Hodnoty spotřeb vodíku v rozmezí 25-500 °C mohou mít vztah ke katalytické aktivitě při oxidaci těkavých organických látek. Jak z tabulky 4 vyplývá, z kalcinovaných prekurzorů LDH připravených na foliích při pH 6,8 vykazoval nejvyšší hodnotu spotřeby vodíku katalyzátor Ni-Cu-(Mn)-Al, avšak podstatně nižší, než kalcinované prekurzory LDH připravené při

Tabulka 3: Vlastnosti kalcinovaných prekurzorů kovů nanesených na folii při různých hodnotách pH

Vzorek	T ₅₀ °C	T ₉₀ °C	S _{BET} / m ² g ⁻¹	Spotřeba H ₂ / mmol _{H2} g ⁻¹	
				(25 – 1000 °C)	(25 – 500 °C)
Co-(Mn)-Al pH 6,8	242	284	28	3,57	0,68
Ni-Co-(Mn)-Al pH 6,8	218	262	84	3,31	0,62
Co-Cu-(Mn)-Al pH 6,8	268	307	70	0,51	0,03
Ni-Cu-(Mn)-Al pH 6,8	204	228	37	1,99	1,00
Co-(Mn)-Al pH 7	272	334	-	1,70	0,39
Co-(Mn)-Al pH 7,5	255	290	-	3,24	0,82
Co-(Mn)-Al pH 8,25	230	270	-	7,56	2,12
Co-(Mn)-Al pH 8,75	197	253	-	7,20	1,94
Ni-Co-(Mn)-Al pH 8,5	210	247	-	5,93	1,57
Co-Cu-(Mn)-Al pH 8,5	260	295	-	2,52	1,21
Ni-Cu-(Mn)-Al pH 8,5	200	234	-	3,44	2,14
Co-(Mn)-Al pH 8,5	207	252	-	6,47	1,59

vyšších hodnotách pH. Z kalcinovaných tříslložkových prekurzorů nanosených na folie při pH 8,5 vykázal nejvyšší spotřebu vodíku v oblasti teplot 25-500 °C katalyzátor Ni-Cu-(Mn)-Al.

Jak dokumentuje tabulka 3, aktivita kalcinovaných prekurzorů LDH připravených na Al₂O₃/Al folii při oxidaci ethanolu, vyjádřená teplotami T₅₀ a T₉₀, se zvyšovala (tyto teploty klesaly) s rostoucí hodnotou pH použitou při přípravě LDH. Mezi katalyzátory připravenými při pH 8,5 byl nejaktivnější katalyzátor obsahující složky Ni-Cu-(Mn)-Al.

ZÁVĚR

Spolusrážené tříslložkové katalyzátory bez nosiče (připravené kalcinací LDH-prekurzorů) obsahovaly aktivní složky v molárním poměru zhruba 1:1:1. Všechny tříslložkové katalyzátory obsahující mangan byly při oxidaci ethanolu velmi aktivní. Katalyzátory obsahující místo manganu hliník měly vyšší specifický povrch a vyšší objem mesopórů. Naproti tomu katalyzátory s manganem vykazovaly vyšší střední velikost pórů. Tento fakt zřejmě způsobil vyšší aktivitu katalyzátorů, neboť byl usnadněn transport reaktantů do objemu částice. Nejaktivnějším katalyzátorem ze všech byl katalyzátor Cu-Ni-Mn (teploty T₅₀ a T₉₀ byly nejnižší). Z katalyzátorů obsahujících hliník byl nejaktivnější Co-Cu-Al, který vykazoval vyšší střední velikost pórů ve srovnání s Ni-Co-Al a Ni-Cu-Al. Z dvousložkových katalyzátorů měl nejvyšší aktivitu Co-Mn (2:1), podobnou aktivitu měl katalyzátor Cu-Mn (2:1).

Katalyzátory nanosené na anodizovaný hliník Al₂O₃/Al neobsahovaly aktivní složky v žádaném poměru 1:1:1, resp. 2:1. Obsah Mn v katalyzátorech byl značně nízký, především u katalyzátorů připravených při pH nižším než 7. Vyšší hodnota pH aplikovaná při růstu krystalů na hliníkové folii byl podíl katalytické hmoty v katalyzátoru vyšší. Specifické povrch katalyzátorů připravených na folii se nelišily od povrchů katalyzátorů připravených koprecipitací. V důsledku vyššího obsahu aktivních komponent u katalyzátorů připravených na foliích při vyšším pH vykazovaly tyto katalyzátory při oxidaci ethanolu vyšší aktivitu.

Poděkování

Autoři děkují Grantové agentuře GA ČR za finanční podporu (Granty P106/10/1762 a GD203/08/H032)

Literatura

1. Zhou J., Wu D., Jiang W., Li Y., Chem. Eng. Technol. 32(10) (2009) 1520-1526.
2. Takeguchi T., Aoyama S., Ueda J., Kikuchi R., Eguchi K., Topics in Catalysis 23 (2003) 159-162.
3. Wang L., Tran T.P., Vo D.V., Sakurai M., Kameyama H., Appl. Catal. A 350 (2008) 150-156.
4. Bahranowski, K., Bielanska, E., Janik, R., Machej, T., Serwicka, E.M., Clay Miner. 34 (1999) 67-77.
5. Basile, F., Vaccari, A., in: Rives, V. (Ed.), Layered Double Hydroxides: Present and Future. Nova Science Publishers, New York, pp. 285-321, 2001.
6. Jirátová, K., Čuba, P., Kovanda, F., Hilaire, L., Pitchon, V., Catal. Today 76, 43-43, 2002.
7. Kovanda, F., Jirátová, K., Rymeš, J., Koloušek, D., Appl. Clay Sci. 18, 71-80, 2001.
8. Li, F., Duan, X., in: Duan, X., Evans. D.G. (Eds.), Layered Double Hydroxides, Structure and Bonding, Vol. 119. Springer, Berlin/Heidelberg, pp. 193-223, 2006.
9. Takehira, K., Shishido, T., Catal. Surv. Asia 11, 1-30, 2007.
10. Zhang, F., Xiang, X., Li, F., Duan, X., Catal. Surv. Asia 12, 253-265, 2008.
11. Chen, H., Zhang, F., Fu, S., Duan, X., Adv. Mater. 18, 3089-3093, 2006.