

MONOLITYCZNE KATALIZATORY PEROWSKITOWE $\text{La}_{1-x}\text{Pt}_x\text{MnO}_3$ W UTLENIANIU METANU I CO

Barbara KUCHARCZYK, Jerzy ZABRZESKI

Instytut Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych, Politechnika Wrocławska,
ul. Wybrzeże S. Wyspiańskiego, Wrocław, barbara.kucharczyk@pwr.wroc.pl

STRESZCZENIE

Zastąpienie od 0,1 do 0,2 mola lantanu w perowskicie LaMnO_3 platyną podwyższa aktywności tego perowskitu w utlenianiu CO. Najwyższą aktywność w tym procesie wykazuje katalizator z perowskitem $\text{La}_{0,9}\text{Pt}_{0,1}\text{MnO}_3$. W utlenianiu metanu zastąpienie 0,1 mola lantanu platyną w katalizatorze LaMnO_3 podwyższa jego aktywność. Wzrost zawartości platyny w perowskicie LaMnO_3 obniża odporność katalizatora perowskitowego na naprzemienne zmiany temperatury. Zastąpienie części lantanu w perowskicie LaMnO_3 platyną obniża powierzchnię właściwą perowskitu z $8,58 \text{ m}^2/\text{g}$ (LaMnO_3) do $3,1 \text{ m}^2/\text{g}$ ($\text{La}_{0,8}\text{Pt}_{0,2}\text{MnO}_3$).

1. Wstęp

W utlenianiu CH_4 i CO najwyższą aktywność wykazują metale szlachetne Pd, Pt, Au [1-3]. Wysoką aktywność w tych procesach oraz dobrą odporność termiczną wykazują także tlenki o strukturze perowskitu o ogólnym wzorze ABO_3 , w którym A to kation metali ziem rzadkich a B kation metalu przejściowego [4-5]. Wysoką aktywność w procesach utleniania wykazują perowskity LaBO_3 , w których B to Mn, Fe, Co, Ni, Cr. Aktywność ta zmniejsza się w szeregu $\text{LaCoO}_3 > \text{LaMnO}_3 > \text{LaFeO}_3$, LaCrO_3 [4] i w znacznym stopniu zależy od metody preparatyki perowskitu. Aktywne są także perowskity AFeO_3 gdzie A to Nd lub Sm [5].

Częściowe zastąpienie metalu w pozycji A lub B metalem o innej wartościowości powoduje zmiany struktury perowskitu i wzrost jego aktywności [6-10]. Dobre rezultaty otrzymuje się zastępując metal w pozycji A srebrem [6-7] lub metal w pozycji B platyną lub palladem [8-9]. Badania wpływu częściowego zastąpienia La w perowskicie LaMnO_3 takimi metalami jak Ce, Sr, Ag na jego aktywność w utlenianiu CO i CH_4 [6] wykazały, że aktywność ta zmniejsza się w szeregu $\text{Ag} > \text{Ce} > \text{Sr} > \text{La}$ i jest najwyższa dla stopnia zastąpienia lantanu 0,3 ($\text{La}_{0,7}\text{M}_{0,3}\text{MnO}_3$) [6]. Wysoką aktywność wykazują także zawierające srebro perowskity $\text{La}_{0,7}\text{Ag}_{0,3}\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ i $\text{La}_{0,7}\text{Ag}_{0,3}\text{FeO}_3$ [7]. Aktywność perowskitu w utlenianiu węglowodorów i CO można podwyższyć nanosząc na jego powierzchnię Pd ($\text{Pd}/\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_3$, $\text{Pd}/\text{LaFe}_{0,08}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$) [8-9] lub zastępując część żelaza w perowskicie Pd ($\text{LaFe}_{0,77}\text{Co}_{0,17}\text{Pd}_{0,06}\text{O}_3$) [9]. Wysoką aktywność w utlenianiu CH_4 i CO wykazują Pd lub Pt naniesione na powierzchnię heksaaluminy ($\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ lub $\text{LaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$) [10]. Świeże katalizatory zawierające Pt są aktywniejsze od katalizatorów zawierających Pd.

2. Preparatyka i metodyka badań katalizatorów

Katalizatory monolityczne wykonano na nośniku z folii żaroodpornej typu 00H20J5. Zastosowano nośnik o przekroju plastra miodu o gęstości 112 kanałów/ cm^2 i grubości ścianki 0,05 mm. Stosując metodę zol-żel nośnik pokryto warstwą pośrednią o składzie Al_2O_3 - TiO_2 - La_2O_3 . Ilość warstwy pośredniej wynosiła 2% wag. w stosunku do masy nośnika. Fazę aktywną stanowiły tlenki typu perowskitów o składach LaMnO_3 lub $\text{La}_{1-x}\text{Pt}_x\text{MnO}_3$ $x=0,05$;

0,1; 0,15; 0,2. Fazy aktywne otrzymywano przez zmieszane określonych ilości $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i H_2PtCl_6 . Otrzymane mieszaniny suszono w temperaturze 120°C i kalcynowano 6 h w temperaturze 750°C a następnie rozdrabniano do średnicy ziaren 0,07 mm. Warstwę aktywną nanoszono przez zanurzenie nośnika w zawieszynie odpowiedniego perowskitu w kwasie cytrynowym. Katalizatory wypalano 3 h w powietrzu w temperaturze 500°C . Katalizatory miały kształt walców o wysokości 70 mm i średnicy 26 mm.

Powierzchnię właściwą BET perowskitów (S_{BET}), średnią wielkość porów i powierzchnie mikroporów określano przez sorpcję azotu w temperaturze ciekłego azotu stosując aparat Autosorb-1C wyposażony w Quantachrome Instruments.

Charakterystykę badanych katalizatorów i perowskitów przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Charakterystyka katalizatorów i perowskitów $\text{La}_{1-x}\text{Pt}_x\text{MnO}_3$ $x=0,05-0,2$

Skład warstwy aktywnej katalizatora	Zawartość warstwy aktywnej (%)	S_{BET} perowskitów (m^2/g)	Średnia wielkość porów (nm)	Powierzchnia mikroporów (m^2/g)
LaMnO_3	14,6	8,58	35	0,95
$\text{La}_{0,95}\text{Pt}_{0,05}\text{MnO}_3$	13,2	7,72	30	0,30
$\text{La}_{0,9}\text{Pt}_{0,1}\text{MnO}_3$	12,2	3,39	15; 60	0,84
$\text{La}_{0,85}\text{Pt}_{0,15}\text{MnO}_3$	14,2	3,93	30	0,27
$\text{La}_{0,8}\text{Pt}_{0,2}\text{MnO}_3$	12,2	3,10	30	0,33

W celu określenia przyczepności warstwy aktywnej i pośredniej do podłoża w wysokich temperaturach wykonano badania odporności termicznej katalizatorów. Przeprowadzono je w specjalnym piecu, umożliwiającym szybkie ogrzanie badanej próbki do temperatury 1000°C i ochłodzenie do temperatury pokojowej. Miarę odporności termicznej katalizatorów stanowiła względna zmiana masy próbek po określonej ilości cykli ogrzewania i chłodzenia.

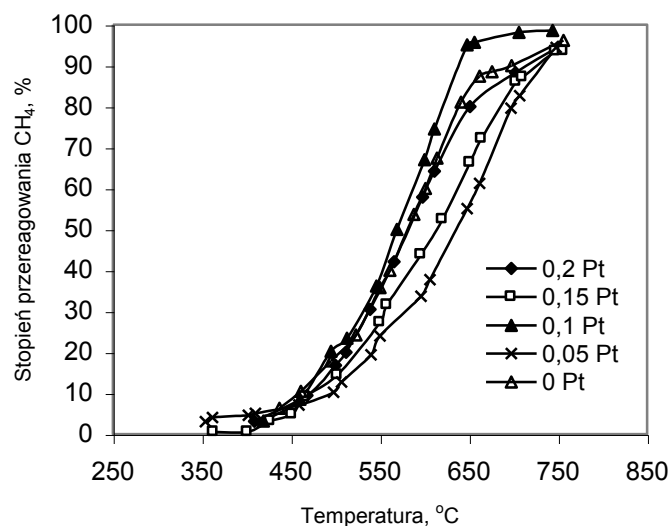
Badania spalania metanu na katalizatorach przeprowadzono w przepływowym reaktorze laboratoryjnym umieszczonym w piecu grzewczym z kontrolowanym narostem temperatury $3^\circ/\text{min}$. Utlenianie 1% metanu w powietrzu wykonano przy przestrzennej szybkości przepływu mieszaniny gazów 5800 h^{-1} . Utlenianie 1% CO w powietrzu prowadzono przy przestrzennej szybkości przepływu mieszaniny gazów 10000 h^{-1} . Do oznaczania stężenia CO zastosowano analizatory: MEXA-544GE firmy Horiba i Monoxor II firmy Bacharach. Do oznaczania stężenia CH_4 zastosowano analizator Sniffer firmy Bacharach.

3. Wyniki badań i dyskusja

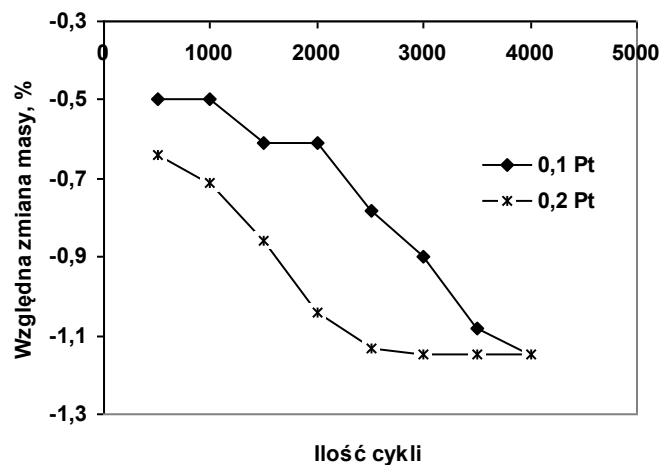
W utlenianiu metanu najwyższą aktywność wykazuje katalizator monolityczny z perowskitem $\text{La}_{0,9}\text{Pt}_{0,1}\text{MnO}_3$. Perowskit ten posiada zarówno mikropory (średnica 15 nm i objętość $0,84 \text{ m}^2/\text{g}$) jak i mezopory (średnica 60 nm). Pozostałe katalizatory w których część lantanu zastąpiono platyną nie wykazują w spalaniu metanu aktywności wyższej od katalizatora z perowskitem LaMnO_3 (rys. 1). Wynikać to może ze znacznego obniżenia powierzchni właściwej perowskitu przy wzroście zawartości platyny. Powierzchnia właściwa obniża się z $8,58 \text{ m}^2/\text{g}$ (LaMnO_3) do $3,1 \text{ m}^2/\text{g}$ ($\text{La}_{0,8}\text{Pt}_{0,2}\text{MnO}_3$) (tabela 1). Przy dużej zawartości Pt w perowskicie może być obecny chlor pozostały z rozkładu H_2PtCl_6 .

Utlenianie metanu na katalizatorach perowskitowych zachodzi w wysokich temperaturach dochodzących do 800°C . Zachodzące w tym procesie zmiany temperatury mogą powodować pękanie i odpadanie z powierzchni nośnika zarówno warstwy pośredniej

jak i perowskitu. Dlatego w procesie tym ważna jest dobra przyczepność perowskitu do podłoża przy zmianie temperatury. Badania odporności katalizatorów z perowskitami $\text{La}_{1-x}\text{Pt}_x\text{MnO}_3$ $x=0,1$ i $0,2$ na naprzemienne ogrzewanie i chłodzenie pokazują na zmniejszanie się masy katalizatora przy wzroście ilości cykli ogrzewania i chłodzenia próbek katalizatorów. Po 4000 cyklach ogrzewania i chłodzenia względna zmiana masy katalizatorów wynosi $-1,2\%$. Przy mniejszej ilości cykli ogrzewania i chłodzenia wzrost zawartości Pt w perowskicie podwyższa względne obniżenie masy katalizatora przy zmianach temperatury (rys. 2).



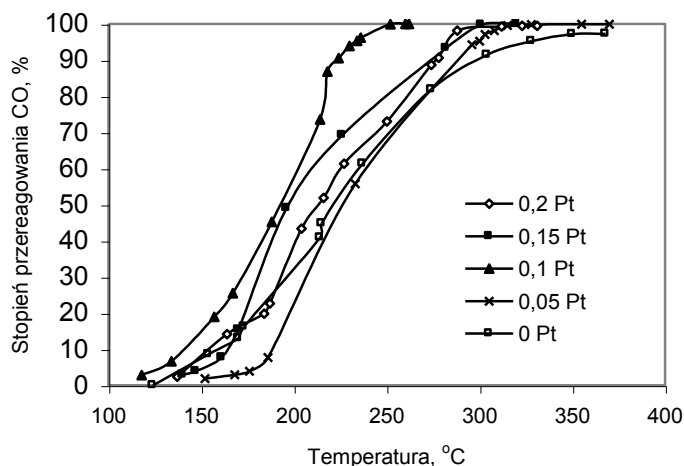
Rys. 1. Stopień przereagowania CH_4 na monolitycznych katalizatorach $\text{La}_{1-x}\text{Pt}_x\text{MnO}_3$ w zależności od zawartości platyny (x) w perowskicie



Rys. 2. Odporność katalizatorów $\text{La}_{1-x}\text{Pt}_x\text{MnO}_3$ $x=0,1$ i $0,2$ na zmiany temperatury

W utlenianiu CO aktywność katalizatora z perowskitem $\text{La}_{0,95}\text{Pt}_{0,05}\text{MnO}_3$ jest wyższa od aktywności katalizatora LaMnO_3 tylko w temperaturach wyższych od 260°C . Pozostałe badane katalizatory wykazują w utlenianiu CO aktywność wyższą od katalizatora z perowskitem LaMnO_3 . Aktywność ta obniża się przy wzroście stopnia zastąpienia lantanu platyną od $0,1$ do $0,2$ (rys. 3). Wzrost aktywności perowskitu LaMnO_3 przy częściowym

zastąpieniu lantanu platyną wynika z obecności w perowskicie Pt, która jest najaktywniejszym katalizatorem w utlenianiu CO. Jednak ze wzrostem zawartości Pt w katalizatorze wzrasta ilość pozostałego z rozkładu H_2PtCl_6 chloru zatrzymującego katalizator.



Rys. 3. Stopień przereagowania CO na monolitycznych katalizatorach $La_{1-x}Pt_xMnO_3$ w zależności od zawartości platyny (x) w perowskicie

4. Wnioski

Zastąpienie lantanu w perowskicie $LaMnO_3$ platyną obniża powierzchnię właściwą perowskitu z $8,58 \text{ m}^2/\text{g}$ ($LaMnO_3$) do $3,1 \text{ m}^2/\text{g}$ ($La_{0,8}Pt_{0,2}MnO_3$).

W utlenianiu metanu zastąpienie 0,1 mola lantanu platyną w katalizatorze $LaMnO_3$ podwyższa jego aktywność. Wzrost zawartości platyny w perowskicie $LaMnO_3$ obniża odporność perowskitu na naprzemienne zmiany temperatury, co powoduje odpadanie pewnej ilości perowskitu od podłoża.

W utlenianiu CO zastąpienie od 0,1 do 0,2 mola lantanu w perowskicie $LaMnO_3$ platyną powoduje wzrost aktywności tego perowskitu. Najwyższą aktywność w tym procesie wykazuje katalizator z perowskitem $La_{0,9}Pt_{0,1}MnO_3$.

Praca wykonana w ramach projektu badawczego nr 3T09B 121 29 Ministerstwa Nauki i Informatyzacji

Literatura

- Galisteo F. C., Mariscal R., Granados M.L., Fierro J.L.G., Daley R.A., Anderson J.A., Appl. Catal. B, 2005, vol. 59, 227.
- Gelin P., Primet M., Appl. Catal. B, 2002, vol. 39, 1.
- Venezia A.M., Liotta L.F., Pantaleo G., Parola V., Deganello G., Appl. Catal. A, 2003, vol. 251, 359.
- Cimino S., Pirone R., Lisi L., Appl. Catal. B: Environ., 2002, vol. 35, 243.
- Ciambelli P., Cisino S., Rossi S., Lisi L., Minelli G., Porta P., Russo G., Appl. Catal. B, 2001, vol. 29, 239.
- Song K., Cui H.X., Kim S.D., Kang S., Catal. Today, 1999, vol. 47, 155.
- Choudhary V.R., Uphade B.S., Pataskar S.G., Fuel, 1999, vol. 78, 919.
- Tanaka H., Mizuno N., Misono M., Appl. Catal. A, 2003, vol. 244, 371.
- Zhou K., Chen H., Tian Q., Hao Z., Shen D., Xu X., J. Mol. Catal. A., 2002, vol. 189, 23.
- Pocoroba E., Johansson E.M., Jaras S.G., Catal. Today, 2000, vol. 59, 179.