

WPLYW DODATKU PLATYNY NA AKTYWNOŚĆ PEROWSKITU LaMnO_3 W UTLENIANIU WYBRANYCH ZANIECZYSZCZEŃ POWIETRZA

Anna MUSIALIK-PIOTROWSKA

Politechnika Wrocławska, Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska

ul. Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

anna.musialik-piotrowska@pwr.wroc.pl

STRESZCZENIE

Porównano aktywność utleniania wybranych związków, węglowodorów, połączeń tlenowych i n-propyloaminy, na dwóch katalizatorach monolitycznych na bazie perowskitu LaMnO_3 , samego i z dodatkiem platyny. W utlenianiu pochodnych tlenowych i aminy sam LaMnO_3 wykazał nieznacznie niższą aktywność niż perowskit dotowany Pt, jednak znacząco niższą w utlenianiu obu węglowodorów. Węglowodory spalały się do CO_2 i wody, pozostałe związki poprzez produkty pośrednie. Perowskit z dodatkiem platyny umożliwił głębokie utlenianie wszystkich testowanych związków praktycznie powyżej 320°C , podczas gdy w obecności samego perowskitu produkty pośrednie w gazach poreakcyjnych wykrywano nawet w najwyższych testowanych temperaturach (do 470°C).

1. Wprowadzenie

Stale rosnąca cena metali szlachetnych powoduje wzrost zainteresowania możliwością uzyskania wysoko aktywnych katalizatorów na bazie tlenków metali. Spośród nich szczególnym zainteresowaniem cieszą się struktury perowskitowe, wykazujące wysoką aktywność, szczególnie w utlenianiu specyficznych zanieczyszczeń powietrza np. połączeń tlenowych, natomiast wyraźnie niższą od metali szlachetnych w spalaniu węglowodorów [1, 2]. Dodatek metali szlachetnych – Pt, Pd czy złota – może wyraźnie poprawić aktywność struktur perowskitowych w utlenianiu wszystkich grup zanieczyszczeń [3, 4].

2. Metodyka badań

2.1. Katalizatory przeznaczone do badań

Do badań wytypowano dwa katalizatory, jeden zawierający sam perowskit LaMnO_3 (PER), drugi natomiast z dodatkiem platyny (PER-Pt), naniesione na monolityczny nośnik metalowy z folii ze stali żaroodpornej, typu alumel. Warstwę pośrednią katalizatora PER stanowił $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ z dodatkiem TiO_2 i La_2O_3 , w ilości 2%mas. Prekursor perowskitu otrzymano z wodnych roztworów azotanów lantanu i manganu. Czynniki aktywne nanoszono poprzez zanurzenie szkieletu nośnika z warstwą pośrednią w zawiesinie prekursora perowskitowego w kwasie cytrynowym, po czym suszono i kalcynowano w 500°C przez 3 h. Warstwę pośrednią drugiego katalizatora stanowił również $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ale z dodatkiem 5% mas. SiO_2 , naniesioną w ilości 2,15% mas. Tak przygotowany nośnik zanurzono w wodnej zawiesinie prekursora perowskitowego LaMnO_3 i $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (z wstępnie naniesioną platyną w ilości 0,5% mas.), w proporcjach 1:2. Całość suszono przez 1 h w temperaturze 200°C i kalcynowano przez 5 h w 600°C . Zawartość czynnika aktywnego wyniosła 20% mas. Oba katalizatory wykonano poprzez zwinięcie folii gładkiej i plisowanej, długość boku trójkątnej komórki wynosił około 0,9 mm, liczba komórek wyniosła $112/\text{cm}^2$, wolny przekrój – 84%.

2.2. Metodyka badań

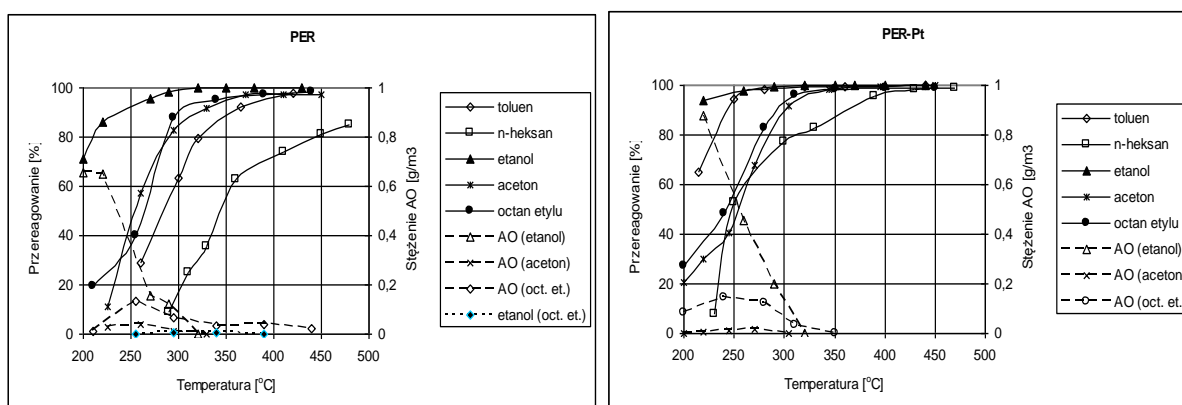
Katalizatory umieszczone były w piecach ogrzewanych elektrycznie. Temperatura pieca była regulowana i rejestrowana, rejestrowana była również temperatura reakcji termoelementem, umieszczonym w warstwie katalizatora. Pary testowanych związków wytwarzano w dozownikach i mieszano z powietrzem dożądanego stężenia, wynoszącego około 1 g/m^3 . Tak przygotowaną mieszaninę reakcyjną kierowano na katalizator. Testy spalania prowadzono w zakresie temperatur reakcji $200\text{-}500^\circ\text{C}$, przy stałym obciążeniu wynoszącym 10000 h^{-1} .

Aktywność katalizatorów przebadano w spalaniu wybranych węglowodorów – toluenu i n-heksanu, połączeń tlenowych – etanolu, acetonu, octanu etylu, oraz n-propyloaminy. Analizę jakościową i ilościową utlenianych związków i ewentualnych organicznych produktów pośrednich reakcji wykonywano metodą chromatografii gazowej, na chromatografie N-504 Mera Elwro (z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym i kolumnami pakowanymi), sprzężonym z komputerem. Do analizy aminy zastosowano kolumnę z wypełnieniem 60/80 Carbowax B 4% Carbowax R 20M (0,8% KOH), temperatura pracy 180°C , natomiast pozostałych związków kolumnę z wypełnieniem 10% DC-200 Gas-Chrom Q 100-120 mesh i temperaturą pracy 120°C . Temperatura dozownika i detektora wynosiła 200°C . Podczas spalania aminy mierzono również stężenia tlenków azotu oraz tlenku węgla za pomocą analizatora gazów PG-250 Horiba, przy czym odczytane wartości podane w ppm przeliczono na g/m^3 .

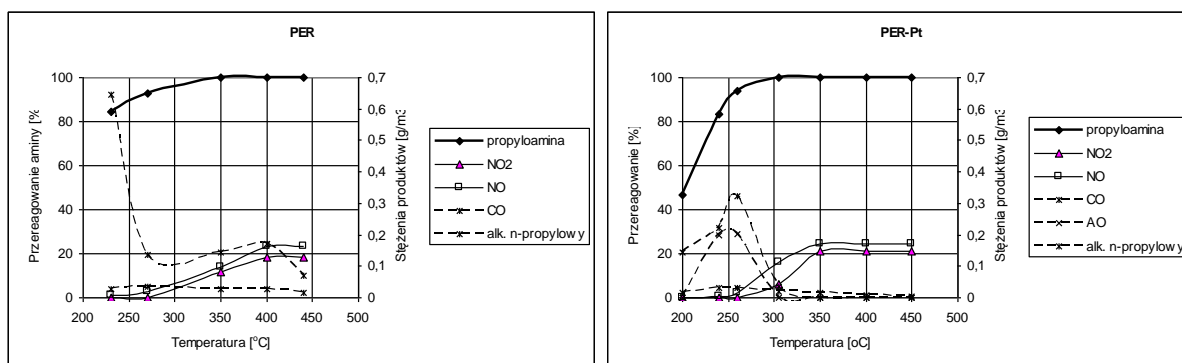
3. Wyniki badań

Wyniki badań aktywności obu przebadanych katalizatorów przedstawiono na rys. 1 i 2 oraz w tabeli 1. Obok przereagowania utlenianych połączeń, na wykresach przedstawiono stężenia powstających produktów reakcji, zarówno związków organicznych jak i CO, NO i NO_2 powstających podczas spalania n-propyloaminy. Aktywność katalizatorów określano na podstawie skuteczności przereagowania utlenianych związków, wyliczoną z ich stężeń na wlocie i wlocie reaktora.

Wyniki utleniania węglowodorów i połączeń tlenowych przedstawiono na rys. 1, a n-propyloaminy – na rys. 2. W tabeli 1 zestawiono temperatury 50 i 95% skuteczności przereagowania testowanych związków.



Rys. 1. Zależność skuteczności przereagowania węglowodorów i połączeń tlenowych oraz stężeń produktów pośrednich reakcji od temperatury



Rys. 2. Zależność skuteczności przereagowania n-propyloaminy oraz stężeń produktów reakcji od temperatury

W obecności katalizatora PER reaktywność spalanych związków malała wg szeregu: etanol > n-propyloamina > octan etylu = aceton > toluen > n-heksan, natomiast na PER-Pt: etanol > toluen > n-propyloamina > octan etylu = aceton > n-heksan. W obu przypadkach etanol był najłatwiej utlenianym związkiem i 95% jego przereagowanie uzyskano już w 225 i 270°C, odpowiednio na PER-Pt i PER. Najtrudniej na obu kontaktach spalał się n-heksan. W obecności PER-Pt jego 95% spalanie uzyskano w 385°C, natomiast na PER w najwyższej przebadanej temperaturze 480°C jego przereagowanie wyniosło jedynie 85%. Również na obu katalizatorach podobne było przereagowanie n-propyloaminy, acetonu i octanu etylu. I tak 95% przereagowanie aminy uzyskano w temperaturach 270-280°C, a octanu etylu i acetonu w 350 i 320°C, odpowiednio w obecności PER i PER-Pt. Wyraźnie korzystny wpływ platyny zaobserwowano podczas spalania toluenu, a wynika to z faktu iż platyna jest szczególnie dobrym katalizatorem do spalania węglowodorów aromatycznych [5]. 95% spalanie toluenu na LaMnO₃ uzyskano dopiero w 390°C, a dodatek platyny pozwolił na obniżenie tej temperatury do 250°C.

Tabela 1. Temperatury [°C] 50 i 95% (T₅₀, T₉₅) przereagowania utlenianych związków

Związek	PER		PER-Pt	
	T ₅₀	T ₉₅	T ₅₀	T ₉₅
Toluen	280	390	200	250
n-Heksan	340	> 480	245	385
Etanol	< 200	270	< 200	225
Aceton	255	350	255	320
Octan etylu	270	350	240	320
n-Propyloamina	< 225	280	205	260

3.1. Analiza produktów reakcji

Wszystkie połączenia tlenowe utleniały się poprzez aldehyd octowy (AO), typowy produkt niepełnego spalania. Najwyższe jego stężenia w obecności obu katalizatorów wykryto podczas spalania etanolu, w najniższych temperaturach spalania 200-220°C. W obecności PER i PER-Pt te stężenia sięgały odpowiednio 0,66 i 0,9 g/m³. Ale dla obu katalizatorów aldehydu już nie wykryto powyżej 320°C. Znacznie niższe stężenia aldehydu wykryto podczas spalania octanu. Najwyższe wartości stężeń wykryto w 250°C i wyniosły one 0,13 i 0,14 g/m³, odpowiednio dla PER i PER-Pt. W obecności PER-Pt aldehydu nie wykryto już powyżej 350°C, natomiast na samym perowskicie AO wykryto nawet w najwyższej przebadanej temperaturze 440°C, przy niemal całkowitym przereagowaniu octanu. Poza AO, w gazach poreakcyjnych, w obecności PER wykryto również etanol, będący

produktem częściowej hydrolizy octanu [6], jednak jego stężenia były śladowe. Najniższe stężenia AO stwierdzono w trakcie spalania acetonu – nie przekraczały one 0,04 i 0,017 g/m³, odpowiednio dla PER i PER-Pt.

Spośród produktów utleniania n-propyloaminy w najwyższych stężeniach wykryto produkt pośredni reakcji – alkohol n-propylowy. W obecności samego perowskitu jego najwyższe stężenie, 0,65 g/m³, stwierdzono w 230°C, ale wykrywano go w całym zakresie temperatur. Na katalizatorze PER-Pt alkohol wykrywano poniżej 350°C, przy czym najwyższe stężenie (w 260°C) wyniosło 0,32 g/m³. Na katalizatorze PER-Pt poniżej 305°C wykryto również AO; najwyższe stężenie (w 255°C) wyniosło 0,25 g/m³. Stężenia pozostałych analizowanych związków – CO, NO i NO₂ – były zbliżone dla obu kontaktów, przy czym stężenia CO powyżej 400°C były wyraźnie niższe dla PER-Pt. W obecności katalizatora z dodatkiem platyny, powyżej 350°C stężenia obu tlenków azotu były podobne i nie zmieniały się. Z kolei nieco mniejsza aktywność katalizatora PER spowodowała, że dopiero w 400°C wbudowany w cząsteczkę aminy azot utleniał się do NO i NO₂ podobnie jak na PER-Pt; w niższych temperaturach ich stężenia były nieco mniejsze. Wczesniejsze badania spalania amin alifatycznych wykazały wysoką aktywność katalizatora opartego na tlenkach Cu-Cr-Mn, przy jednoczesnym bardzo małym stężeniu tworzących się tlenków azotu [7].

4. Podsumowanie

Monolityczny katalizator perowskitowy LaMnO₃, w utlenianiu n-propyloaminy i związków tlenopochodnych wykazał wysoką aktywność, porównywalną do PER-Pt. Jednak w procesie utleniania aminy na obu testowanych katalizatorach powstawały znaczne ilości NO_x, co praktycznie eliminuje je do takiego zastosowania. Katalizator na bazie samego LaMnO₃ wykazał wyraźnie niższą aktywność w utlenianiu obu węglowodorów.

Węglowodory spalały się do CO₂ i wody. W procesie utleniania połączeń tlenowych w gazach poreakcyjnych wykryto aldehyd octowy, typowy produkt niepełnego spalania, natomiast podczas spalania aminy AO, alkohol n-propylowy i tlenek węgla.

Dodatek platyny znacząco poprawił aktywność perowskitu w utlenianiu węglowodorów. W obecności PER-Pt powyżej 320°C praktycznie nie wykryto obecności produktów pośrednich reakcji utleniania wszystkich związków, podczas gdy na samym perowskicie ich obecność stwierdzono nawet w najwyższych przebadanych temperaturach.

Literatura

1. Mizuno N., Fuji H., Misono M.: Preparation of perovskite-type mixed oxide supported on cordierite. An efficient combustion catalyst. Chem. Lett., 1986, 1333-1336.
2. Spinicci R., Faticanti M., Marini P., de Rossi S., Porta P.: Catalytic activity of LaMnO₃ and LaCoO₃ perovskite towards VOCs combustion. J. Mol. Catal. A, 2003, v.197, 147-155.
3. Kopponen M., Suwanto M., Pakkanen T.A., i inn.: Synthetic studies of ABB'O₃ (A=La, Pr, Nd; B=Fe, Mn; B'=Pd, Pt) perovskites. Solid State Sci., 2005, v. 7, 7-12.
4. Tanaka H., Uenishi M., Taniguchi M. i in.: The intelligent catalyst having the self-regeneration function of Pd, Rh and Pt for automotive emission control. Cat. Tod., 2006, v. 117, 321-328.
5. Nowicki B., Gawdzik A., Hepter J.: katalizatory palladowe i palladowo-platynowe do oczyszczania przemysłowych gazów odlotowych, Przem. Chem., 2005, v. 84, 3, 167-170.
6. Blasin-Aube V., Belkouch J., Monceaux L.: General study of catalytic oxidation of VOCs over La_{0,8}Sr_{0,2}MnO₃ perovskite catalyst. Influence of mixture. Appl. Catal B, 2003, v. 43, 175-188.
7. Musialik-Piotrowska A., Mendyka B., Syczewska K.: Catalytic oxidation of dipropylamine in air. Environ. Catal., EFCE Publ., ser. 112, 551-554.