



Окисление на СО и летливи органични съединения върху нанесени мед-манганови катализатори

Димитър Димитров и Елица Коленцова
Катедра „Обща химия“, Аграрен Университет – Пловдив

Oxidation of CO and Volatile Organic Compounds on supported copper-manganese catalysts

Dimitar Dimitrov and Elitsa Kolentsova
Dept of Chemistry, Agricultural University - Plovdiv

Abstract

Обект на изследването са катализатори, съдържащи мед-манганов шпинел, нанесен на различни носители. Изследвано е влиянието на вида на носителя върху състава, каталитичната активност и селективността на нанесени CuO/MnO_2 катализатори по отношение на пълното окисление на СО и летливи органични съединения (диметилов етер (ДМЕ) и метанол). Всички катализатори са получени чрез импрегниране на различни медни и манганови соли върху макропорест и микропорест силикагел, модифициран с Al_2O_3 силикагел и чист $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Използувани бяха два типа водоразтворими соли на мед и манган – нитрати и ацетати. Каталитичните измервания бяха проведени на поточна апаратура с изотермичен реактор. Газовете на вход и изход от реактора бяха анализирани за съдържание на метанол, ДМЕ, СО и CO_2 на газов хроматограф.

Установена беше силна зависимост на каталитичната активност от вида на използвания носител. Направен е изводът, че най-подходящ носител на медно-манганови катализатори за окисление на СО и летливи органични съединения е чистият $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Keywords: мед - манганови катализатори, окисление на СО и ЛОС

Въведение

Каталитичното окисление на СО и летливи органични съединения (ЛОС) е обект на значителен интерес поради многобройните му приложения в индустрията и опазването на околната среда [1]. Конвекционалното изгаряне на органични замърсители обикновено изисква високи температури (над 1000°C), което води до оскъпяване на очистването. Каталитичното окисление обикновено се приема за един от най-ефективните методи за унищожаване на ЛОС при ниски температури [2]. През последните години този подход остава без алтернатива поради по-ниската си себестойност при пречистване на отпадни газове най-вече от промишлени инсталации и двигатели с вътрешно горене.

Катализаторите на основа благородни метали са най-често използваните за каталитично очистване на газови смеси от вредни вещества [3]. В световен мащаб се синтезират комплекси на база наночастици от Pt, Ag, Ru, Au и др., нанесени на метални оксиди [4-8].

Широко обсъждани в научните среди са златни наночастици, отложени върху метални оксиди на преходни и редки метали като TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 и др. [9]. Въпреки голямата им активност, високата цена на благородните метали мотивира търсенето на други катализатори, с които да бъдат заменени [10]. Значителни усилия са насочени към дизайна на образци на база чисти оксиди или смесени оксиди на преходни метали [11]. С напредването на нанотехнологиите се установи, че някои не достатъчно активни оксидни комплекси, получени по утвърдени методи, показват забележителни резултати, ако се синтезират като наночастици [12]. Поради това приготвянето на активни и стабилни катализатори без благородни метали продължава да бъде сериозно предизвикателство.

Тъй като обикновено еднокомпонентните катализатори трудно се конкурират с тези на база благородни метали, опити за подобряване на каталитичната активност се правят чрез комбиниране на два или повече елементи на преходните метали [2,

13]. Поради тази причина разработките върху смесени оксиди преобладават в научната литература.

Една от често дискутираните комбинации е мед-мангановите оксидни системи. За някои технологични приложения те се считат за потенциални кандидати, заместващи благородните метали като катализатори за окисление на CO и ЛЮС [1,3,14-24]. Един от най-широко използваните търговски продукти за премахване на тези газове от газови смеси е *Nopcalite*, който се е наложил на пазара поради ниската си себестойност [25]. Намира приложение в устройства за пречистване на въздух, за защита на дихателните пътища в минната промишленост, а също така и в контрола на вредни емисии [26, 27]. За съжаление има сравнително ниска активност и бързо се деактивира във влажна среда [26-28].

В последно време много методи са създадени за синтез на Cu-Mn-оксидни комплекси като например съутаяване, зол-гел методи, импрегниране, редукция и др. [1,14-18]. Структурата, морфологичните и каталитичните свойства обаче на мед-мангановите оксиди силно се влияят от методите на получаване [29-32], в това число и природата на носителя, върху който се отлагат оксидите на активната фаза. Този факт е довел до публикуването на голям брой резултати в научната литература, но все още продължава търсенето на подходящи решения относно съотношението активност—цена.

Целта на настоящата работа е да се установи влиянието на типа на носителя и вида на изходящите соли за синтеза върху каталитичната активност на смесени мед-манганови оксиди. За тестови реакции са използвани окислението на CO, метанол и диметил етер, които са отпадни продукти в производство на формалин, създаващо реални екологични проблеми.

Материали и методи

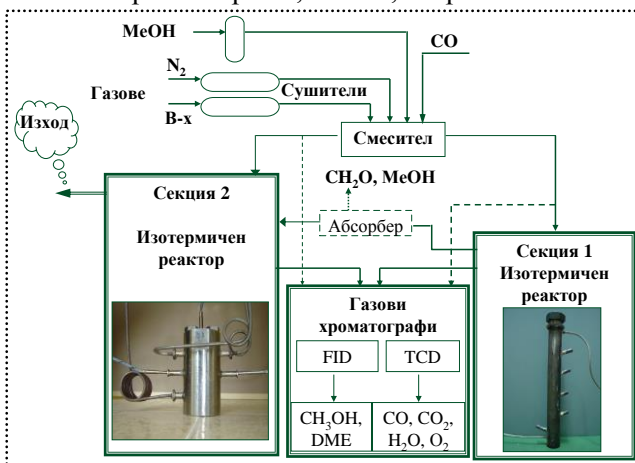
Смесените мед-манганови оксиди са получени по метода на мокро импрегниране. Синтезирани са две серии образци – с използване на меден и манганов нитрати ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) - нитратна серия и с използване на меден и манганов ацетати ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) - ацетатна серия. В много от научните разработки се споменава, че най-активната комбинация от медни и манганови оксиди е в съотношение Cu:Mn=1:2 [17]. Поради тази причина при синтеза съотношението между медта и мангана при всички образци е 1:2. С цел нанасяне на по-голямо количество активна фаза са използвани концентрирани водни разтвори. Количеството на нанесения активен компонент върху носителя за всички катализатори е около $10\% \pm 0,5\%$.

С получените разтвори на солите са импрегнирани макропорест и микропорест SiO_2 , модифициран с

$17\% \text{Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 и чист $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Размерът на импрегнираните носители е фракция 0,6 – 1 mm.

Носителите са накалиени преди пропиването за два часа при температура 500°C . След темпериранието им до стайна температура са прибавени към Cu-Mn разтвори от нитрати или ацетати в зависимост от синтеза на съответната серия. Носителите престояват в разтворите на солите при температура 80°C в продължение на 12 часа. Следва сушене при температура 120°C за 16 часа и накаливане при 500°C в продължение на 17 часа.

Каталитичните измервания са проведени на поточна апаратура в четири канален изотермичен реактор от неръждаема стомана, показана схематично на фиг. 1. Условието при анализа са както следва: работа при атмосферно налягане, размер на катализаторните зърна 0,6-1 mm, скорост на газова



Фиг. 1. Поточна апаратура за каталитично изследване

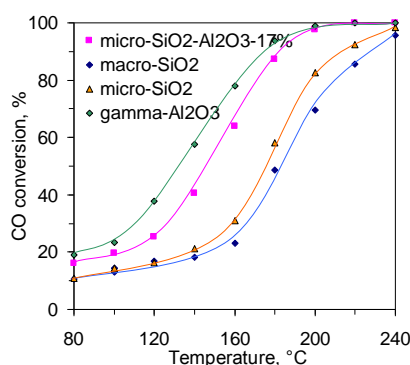
смес през катализаторния слой 10 L/h , количество на катализаторния слой 1 ml , обемна скорост $10\,000 \text{ h}^{-1}$, изследван температурен интервал $40\text{-}380^\circ\text{C}$, концентрация на CH_3OH и CO в газовата смес 2% , съдържание на DME – 1% във въздух. Окислението на CH_3OH , CO и диметил етер (DME) върху изследваните катализатори е проведено поотделно. За целите на анализа DME е получаван чрез дехидратиране на метанол върху $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в тръбен псевдо-изотермичен реактор (секция 1).

Анализът на входящите и изходящите от реакторите газове са анализирани на газов хроматограф HP 5890 Series II, оборудван с пламъчно-йонизационен детектор (FID), с катарометър (TCD), колона Porapak Q и колона MS-5A.

Активността на образците е оценена по степента на окисление на газовете, преминали през катализаторния слой, в проценти.

Резултати и обсъждане

Каталитичните измервания показаха силна зависимост на активността от вида на използвания носител при синтеза и на двете серии катализатори. Степента на окисление на CO в зависимост от температурата за серията „нитрати“ е показана на фиг. 2.

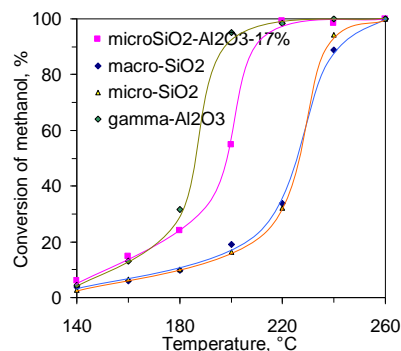


Фиг. 2. Температурна зависимост на конверсията на CO върху образци, получени чрез импрегниране с нитрати

Според получените резултати активността в зависимост от използвания носител нараства в реда: macro-SiO₂ < micro-SiO₂ < micro-SiO₂-Al₂O₃-17% < γ -Al₂O₃. Забелязва се, че окислението върху образци с макро- и микро- порест SiO₂ е с много малка разлика от около 5% при високите температури. Този факт показва, че в случая големината на порите при SiO₂ не е от съществено значение по отношение на активността при окислението на CO. От резултатите може да се заключи, че внасянето на известно количество Al₂O₃ в състава на носителя от SiO₂ води до значително повишаване на активността. При 160°C степента на превръщане върху micro-SiO₂-Al₂O₃-17% е над 60% или с около 30% по-висока от тази на micro-SiO₂. Както се вижда от фигурата най-активен е образецът с нанесени Cu-Mn оксиди върху γ -Al₂O₃. При 140°C активността на катализатора с γ -Al₂O₃ е по-висока с около 15% от активността на micro-SiO₂-Al₂O₃-17% при същата температура. Пълно окисление на CO върху всички образци се постига при температури над 240°C, като върху катализатора с γ -Al₂O₃ се достига още при 200°C.

Подобна тенденция в експерименталните резултати се наблюдава и при окислението на CH₃OH и DME върху катализаторите, получени с импрегниране на носителите с нитрати на използваните елементи. Повишаването на степента на окисление върху образците в зависимост от

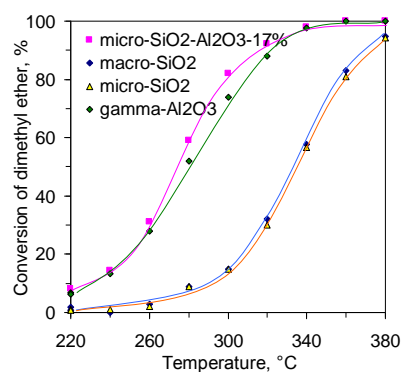
използвания носител е в същия ред, както при окислението на CO. Опитните резултати са представени във фигури 3 и 4. От фиг. 3 се вижда, че измеримо окисление на CH₃OH върху всички образци



Фиг. 3. Температурна зависимост на конверсията на CH₃OH върху образци, получени чрез импрегниране с нитрати

започва при температури над 140°C. Тук разлика в активността между macro-SiO₂ и micro-SiO₂ практически няма. Наличието на 17%Al₂O₃ в micro-SiO₂ обаче води до повишаване степента на окисление с около 70% при 220°C в сравнение с тази на macro-SiO₂ и micro-SiO₂. Най-голямата разлика в активностите на micro-SiO₂-Al₂O₃-17% и най-активния образец с γ -Al₂O₃ в този случай е около 40% при температура 200°C. Пълно окисление на CH₃OH се постига при температури над 220°C с използване на носители micro-SiO₂-Al₂O₃-17% и с γ -Al₂O₃.

Резултатите от окислението на DME за серията

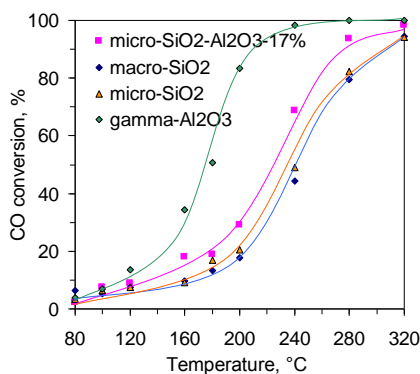


Фиг. 4. Температурна зависимост на конверсията на DME върху образци, получени чрез импрегниране с нитрати

катализатори, синтезирани от нитрати са показани на фиг. 4. Газовият анализ на изходящите продукти показва, че окислението на диметиловия етер протича до получаване на CO₂ и вода в изследвания температурен интервал и при всички катализатори от серията. Както се вижда от опита реакцията започва

при значително по-високи температури в сравнение с окислението на другите два газа. За по-активните катализаторни комплекси с $\text{micro-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-17\%}$ и с $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ това става при около 220°C , докато при останалите два образца окисление се наблюдава при температури над 260°C . Както при конверсията на CH_3OH и тук разликата в активността между малко активните macro-SiO_2 и micro-SiO_2 и най-активния $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ достига 70%. 100% окисление на DME се осъществява при температури над 340°C при образците $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-17\%}$ и с $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Използването на ацетати като прекурсори за синтеза на нанесени смесени Cu-Mn оксидни катализатори в настоящата работа води до получаването на катализаторни образци с по-ниска активност при използването на нитрати. Конверсията на трите газа CO, CH_3OH и DME и при четирите носителя започва при по-високи температури в сравнение със серията катализатори, получени от нитрати. Резултатите



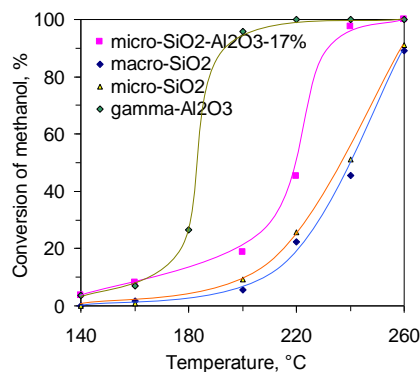
Фиг. 5. Температурна зависимост на конверсията на CO върху образци, получени чрез импрегниране с ацетати

от окислението на CO са представени на фиг. 5. В случая реакцията започва при 80°C за всички носители, докато при „нитратната серия“ по-малко активните micro-SiO_2 и macro-SiO_2 при същата температура конверсията вече достига 10%. Наблюдава се и незначителна разлика в активността на macro-SiO_2 , micro-SiO_2 , и $\text{micro-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-17\%}$, докато при „нитратната серия“ тя е около 30% между micro-SiO_2 и $\text{micro-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-17\%}$. И тук най-активния образец е с нанесени оксиди върху $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Пълно окисление на CO върху него се постига при температури над 240°C , докато при „нитратната серия“ това става при 200°C .

От представените резултати по отношение конверсията на CO може да се направи извода, че съдържанието на 17% Al_2O_3 в SiO_2 не води до увеличаване формирането на активни центрове при нанасянето на Cu-Mn ацетати. Това означава, че в хода на образуване на активните центрове

се създават молекулни формации между смесените соли на нанасяните елементи и повърхността на носителя. Следователно използваната комбинация прекурсор-носител е от съществено значение за активността при приготвянето на този тип катализатори.

Окислението на метанол върху „ацетатната серия“ катализатори показва резултати, близки до тези при „нитратната серия“ (фиг. 3 и фиг. 6). Съществена разлика в активността има между катализатори с $\text{micro-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-17\%}$ синтезиран с нитрати и същия синтезиран с ацетати. Пълно окисление с първия се постига при температура 220°C , докато активността на втория при тази температура е с около 55% по-ниска. Разликата в степента на превръщане при катализаторите с чист



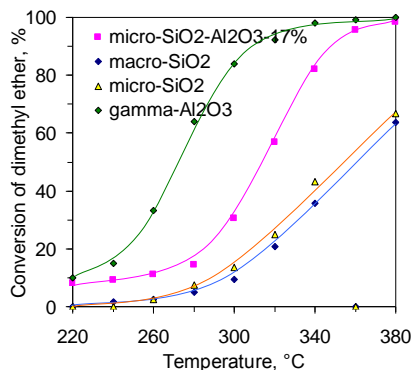
Фиг. 6. Температурна зависимост на конверсията на CH_3OH върху образци, получени чрез импрегниране с ацетати

SiO_2 от двете серии (нитратна и ацетатна), е по-малка, като при температури над 200°C , където образецът micro-SiO_2 с нанесени нитрати е с около 6% по-активен от същия с нанесени ацетати. 100% превръщане на метанола при първия става при температури над 260°C , докато при същата температура превръщането при втория достига 90%. И тук незначителната разлика в активностите между образците с микропорестия и макропорестия носители показва несъществено влияние на големината на порите върху каталитичната активност на тези катализатори.

Резултатите от изследване влиянието на температурата и вида на носителя върху степента на превръщане на DME при образци, синтезирани с използване на ацетати като прекурсори, са показани на фиг. 7. От фигурата може да се види, че активността на двата катализатора с чист SiO_2 е много близка по стойност както при окислението на останалите газове. В сравнение със същите образци, получени с нитрати, стойността на каталитичната активност над 300°C в изследвания диапазон, е



по-ниска. При температури над 380°C образците от „нитратната серия“ окисляват DME над 92%, а с тези от „ацетатната серия“ при същата температура се достига едва около 65%. Активността на $\text{micro-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-17\%}$ с ацетати и с нитрати също е



Фиг. 7. Температурна зависимост на конверсията на DME върху образци получени чрез импрегниране с ацетати

различна. Разликата е забележима още при температури над 240°C (около 5%). При 300°C тя минава през максимум, където стойността и е около 52%. С повишаване на температурата реакцията на окисление върху повърхността преминава от кинетична в дифузионна област, което води до намаляване на DME. При $\text{micro-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-17\%}$ използването на нитрати като прекурсор, пълно окисление на диметил етер се постига над 340°C , а върху същия образец от „ацетатната серия“ - над 380°C . Резултатите от фиг. 7 показват, че и при тази реакция най-активен е катализатора с носител $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. При сравнение степените на превръщане на катализаторите от двете серии се забелязва, че образецът от „ацетатната серия“ е малко по-активен от същия на нитратната серия. Разликата е най-голяма в интервала от 280°C до 300°C , където е около 10%. И при двата катализаторни комплекса пълно превръщане на DME става над 340°C .

Според много научни изследвания използването на носители от смесен тип, както в случая Si-Al, води до по-добри резултати при окислението в сравнение с чистите оксиди [33]. Това отчасти се дължи на нарастването на кислородния дефицит по катализаторната повърхност в резултат получаването на кристални дефекти, което от своя страна повишава кислородната адсорбция и допринася за подобряването на окислителната способност. Получените при настоящия експеримент резултати показват повишаване на активността само на модифицирания SiO_2 с Al_2O_3 . Причината за този факт не е изяснена в тази работа.

Заклучение

Всички катализатори в това проучване са получени чрез импрегниране на медни и манганови нитрати или ацетати върху четири различни оксидни носители - макропорест и микропорест силикагел, модифициран с 17% Al_2O_3 силикагел и чист $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Активността на получените образци показва силна зависимост от вида на използвания носител. Анализът на резултатите показва, че най-подходящ носител за получаване на мед-манганови катализатори по отношение пълното окисление на CO, CH_3OH и DME е чистият $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Катализаторите, импрегнирани с водни разтвори на медни и манганови нитрати, показват по-голяма каталитична активност в сравнение с получените образци от водни разтвори на ацетати.

Най-активен е катализаторният комплекс, получен чрез импрегниране на Cu-Mn нитрати върху $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, при който пълно окисление на CO, CH_3OH и DME се постига при 200°C за CO, над 220°C за CH_3OH и 340°C за DME.

Литература

- [1] L.N. Caia, Y. Guoa, A.H. Lua, P. Brantonb, W.C. Li, Journal of Molecular Catalysis A 360 (2012) 35–41.
- [2] Qing Yea, Jiansheng Zhaoa, Feifei Huoa, Juan Wang, Shuiyuan Chenga, Tianfang Kanga, Hongxing Daib, Catalysis Today 175 (2011) 603–609
- [3] Kun Qian, Zhaoxia Qian, Qing Hua, Zhiquan Jiang, Weixin Huang, Applied Surface Science 273 (2013) 357–363
- [4] S.D. Gardner, G.B. Hoflund, D.R. Schryer, B.T. Upchurch, E.J. Kielin, Langmuir 7 (1991) 2135.
- [5] Y.J. Mergler, A. van Aalst, J. van Delft, B.E. Nieuwenhuys, Appl. Catal. B: Environ. 10 (1996) 245.
- [6] P. Thormohlen, M. Skoglundh, E. Fridell, B. Andersson, J. Catal. 188 (1999) 300.
- [7] D.L. Trimm, Z.I. Onsan, Catal. Rev. Sci. Eng. 43 (2001) 31.
- [8] Z. Zou, M. Meng, Q. Li, Y. Zha, Mater. Chem. Phys. 109 (2008) 373.
- [9] Yu Ren, Zhen Ma, Linping Qian, Sheng Dai, Heyong He, Peter G. Bruce, Catal Lett (2009) 131:146–154
- [10] M. Kang, M.W. Song, C.H. Lee, Appl. Catal. A: Gen. 251 (2003) 143.
- [11] Eric C. Njagia, Chun-Hu Chena, Homer Genuinoa, Hugo Galindoa, Hui Huang, Steven L. Suib, Applied Catalysis B: Environmental 99 (2010) 103–110
- [12] M. Mokhtar, S.N. Basahel, Y.O. Al-Angary, Journal of Alloys and Compounds 493 (2010) 376–384
- [13] M.F. Luo, B. Zhou, X.X. Yuan, Chem. World 34 (1993) 278–281 (in Chinese).
- [14] E.C. Njagi, C.H. Chen, H. Genuino, H. Galindo, H. Huang, S.L. Suib, Appl. Catal. B: Environ. 99 (2010) 103–110.
- [15] G. Fortunato, H.R. Oswald, A. Reller, J. Mater. Chem. 11 (2001) 905–911.
- [16] Y.I. Hasegawa, R.U. Maki, M. Sano, T. Miyake, Appl. Catal. A: Gen. 371 (2009) 67–72.



- [17] Y. Hasegawa, K. Fukumoto, T. Ishima, H. Yamamoto, M. Sano, T. Miyake, *Appl. Catal. B: Environ.* 89 (2009) 420–424.
- [18] Z.R. Tang, C.D. Jones, J.K.W. Aldridge, T.E. Davies, J.K. Bartley, A.F. Carley, S.H. Taylor, M. Allix, C. Dickinson, M.J. Rosseinsky, J.B. Claridge, Z. Xu, M.J. Crudace, G.J. Hutchings, *ChemCatChem* 1 (2009) 247–251.
- [19] P.O. Larsson, A. Andersson, *Applied Catalysis B* 24 (2000) 175–192.
- [20] J. Li, P.F. Zhu, R.X. Zhou, *Journal of Power Sources* 196 (2011) 9590–9598.
- [21] M.H. Kim, K.H. Cho, C.H. Shin, S.E. Kang, S.W. Ham, *Korean Journal of Chemical Engineering* 28 (2011) 1139–1143.
- [22] Y. Tanaka, T. Utaka, R. Kikuchi, T. Takeguchi, K. Sasaki, K. Eguchi, *Journal of Catalysis* 215 (2003) 271–278.
- [23] M. Gupta, J.J. Spivey, *Catalysis Today* 147 (2009) 126–132.
- [24] C. Jones, S.H. Taylor, A. Burrows, M.J. Crudace, C.J. Kiely, G.J. Hutchings, *Chemical Communications* (2008) 1707–1709.
- [25] M. Kramer, T. Schmidt, K. Stowe, W.F. Maier, *Appl. Catal. A: Gen.* 302 (2006)
- [26] D.R. Merrill, C.C. Scalione, *J. Am. Chem. Soc.* 43 (1921) 1982.
- [27] C. Yoon, D.L. Cocke, *J. Catal.* 113 (1988) 267.
- [28] M.A. Brittan, H. Bliss, C.A. Walker, *AIChE. J.* 16 (1970) 305.
- [29] S.B. Kanungo, *J. Catal.* 58 (1979) 419.
- [30] G.J. Hutchings, A.A. Mirzaei, R.W. Joyner, M.R.H. Siddiqui, S.H. Taylor, *Catal. Lett.* 42 (1996) 21.
- [31] S. Veprek, D.L. Cocke, S. Kehl, H.R. Oswald, *J. Catal.* 100 (1986) 250.
- [32] G.J. Hutchings, A.A. Mirzaei, R.W. Joyner, M.R.H. Siddiqui, S.H. Taylor, *Appl. Catal. A: Gen.* 166 (1998) 143.
- [33] Junko Oi-Uchisawa, Shudong Wang, Tetsuya Nanba, Akihiko Ohi, Akira Obuchi, *Applied Catalysis B: Environmental* 44 (2003) 207–215