

Agnieszka BORZĘCKA, Anna MUSIALIK-PIOTROWSKA

e-mail: agnieszka.borzecka@pwr.wroc.pl

Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska, Wydział Ochrony Środowiska, Politechnika Wroclawska

Badania aktywności monolitycznego katalizatora perowskitowego LaMnO_3 w reakcji utleniania wybranych lotnych związków organicznych

Wstęp

Katalityczne utlenianie lotnych związków organicznych (LZO) jest efektywną i szeroko stosowaną metodą ograniczania emisji tego typu zanieczyszczeń powietrza, zarówno ze źródeł stacjonarnych jak i ruchomych. W skład LZO wchodzi wiele grup związków organicznych o różnej budowie, często o własnościach toksycznych. Najczęściej są to węglowodory aromatyczne i alifatyczne oraz pochodne tlenowe np. aldehydy, ketony, estry czy alkohole. Źródłem ich emisji są procesy produkcyjne, technologie lakiernicze, wchodzi również w skład spalin silnikowych.

Zazwyczaj czynnikiem aktywnym katalitycznie są metale szlachetne, gwarantujące zarówno odpowiednią aktywność, a więc i skuteczność procesu, jak i odporność chemiczną oraz termiczną. W procesach stacjonarnych nanoszone są zwykle na nośniki ziarniste. Do oczyszczania spalin silnikowych powszechnie stosowane są nośniki monolityczne. Ich zalety użytkowe, przede wszystkim małe opory przepływu, przyczyniają się do coraz szerszego zastosowania takiej formy katalizatora również do oczyszczania gazów odlotowych ze źródeł przemysłowych. W ostatnich latach, ze względu na stale rosnące ceny metali szlachetnych, wzrosło zainteresowanie poszukiwaniem nowych formuł katalizatorów, opartych na tańszych tlenkach metali. Wśród nich szczególnie interesującą grupę stanowią tlenki złożone o strukturze perowskitu (wzór ogólny ABO_3). Jak większość katalizatorów tlenkowych wykazują one dużą aktywność w utlenianiu połączeń tlenowych, natomiast znacznie mniejszą w utlenianiu węglowodorów, szczególnie aromatycznych.

W utlenianiu LZO wysoką aktywność jako katalizatory wykazują perowskity zawierające lantan jako metal w pozycji A (LaBO_3), oraz Co, Mn, Cr, Ni lub Fe jako metal w pozycji B. Największą aktywnością w utlenianiu LZO charakteryzują się katalizatory bazujące na LaMnO_3 oraz LaCoO_3 [Einaga i in., 2010].

Zakres i metodyka badań

Preparatyka katalizatora perowskitowego

Nośnik katalizatora monolitycznego wykonano ze stali żaroodpornej typu 00H20J5 o grubości 0,05 mm. Gładką i plisowaną folię zwinęto w walec o średnicy 21 mm i wysokości 20 mm, następnie nośnik od tłuszczano i wytrawiano. Jako warstwę pośrednią zastosowano $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, który naniesiono metodą *Makarova*. Po wysuszeniu w 120°C przez 1 h i kalcynacji w 400°C przez 3 h, zawartość $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ wyniosła 1,6% mas.

Na tak przygotowany nośnik naniesiono czynnik aktywny z zawiesiny o składzie: perowskit LaMnO_3 + Puralox ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) + woda zdemineralizowana w stosunku masowym 1:1:4. Zawiesinę otrzymano przez homogenizację składników w młynie kulowym. W tak przygotowanej zawieszynie zanurzono nośnik z warstwą pośrednią i pozostawiono przez 1/2 h, a następnie wysuszono w 120°C przez 2 h i kalcynowano w 600°C przez 5 h. W rezultacie zawartość czynnika aktywnego (LaMnO_3 i Puralox, w stosunku masowym 1:1) wyniosła 21,3%. Powierzchnia właściwa czynnika aktywnego zmierzona metodą BET wyniosła $105 \text{ m}^2/\text{g}$.

Testy aktywności katalizatora

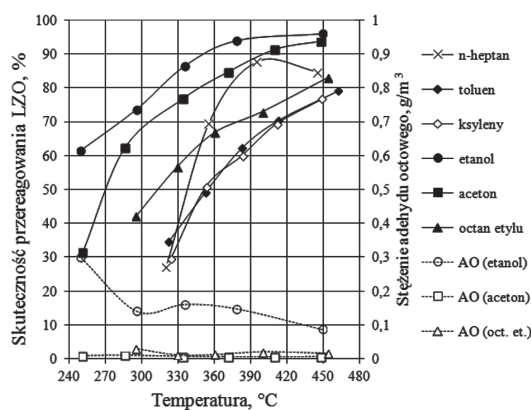
Aktywność katalizatora przebadano w reakcji utleniania wybranych lotnych związków organicznych (LZO) o różnej budowie: n-heptanu, reprezentującego węglowodory alifatyczne, toluenu i mieszaniny ksyle-
nów, reprezentujących węglowodory aromatyczne oraz trzech pochod-

nych tlenowych – etanolu, acetonu i octanu etylu. Badania prowadzono w reaktorze kwarcowym o średnicy 21 mm ogrzewanym elektrycznie w zakresie temperatur reakcji $250\text{--}460^\circ\text{C}$, przy obciążeniu katalizatora 10000 h^{-1} . Stężenie spalanego związku wynosiło około $1 \text{ g}/\text{m}^3$.

Przereagowanie utlenianego związku wyliczono z jego stężeń w gazach przed i za reaktorem, mierzonych metodą chromatografii gazowej na chromatografie *Perkin-Elmer 3920*, z detektorem typu FID. Warunki analizy dobierano tak, aby wykryć ewentualne produkty pośrednie reakcji, głównie aldehyd octowy. W gazach poreaacyjnych analizowano również stężenie CO (analyzer *PG250, Horiba*).

Wyniki badań i ich analiza

Wyniki badań aktywności katalizatora przedstawiono na rys. 1, natomiast w tab. 1 zestawiono temperatury 50% i 80% przereagowania utlenianych związków.



Rys. 1. Skuteczność przereagowania wybranych LZO oraz stężenie aldehydu octowego (AO) w gazach poreaacyjnych

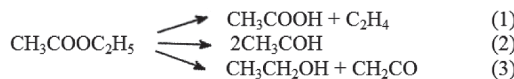
Tab. 1. Temperatury [$^\circ\text{C}$] 50% i 80% przereagowania utlenianych LZO

Związek	$t_{50\%}$	$t_{80\%}$
Etanol	<250	315
Aceton	270	345
Heptan	335	370
Octan etylu	310	435
Toluen	355	460
Ksyleny	350	460

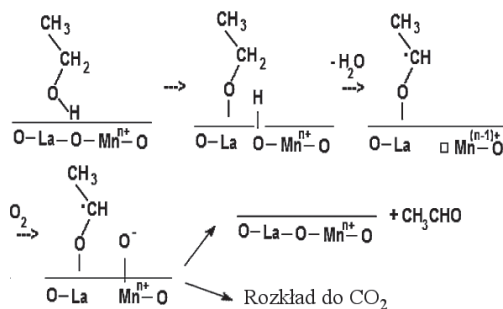
Reaktywność przebadanych związków malała zgodnie z szeregiem: etanol > aceton > heptan > octan etylu > toluen = ksyleny.

Zgodnie z oczekiwaniami najbardziej reaktywnymi związkami utlenianymi na katalizatorze perowskitowym były związki tlenopochodne (Rys. 1). Szereg reaktywności tych związków jest zgodny z teorią, według której reaktywność związków organicznych zależy od energii najsłabszego wiązania C–H oraz od zdolności adsorpcji par na powierzchni katalizatora [O'Malley i Hodnett, 1999]. Energia najsłabszego wiązania C–H etanolu wynosi $390 \text{ kJ}/\text{mol}$, acetonu oraz octanu etylu – około $410 \text{ kJ}/\text{mol}$ [O'Malley i Hodnett, 1999; Saheb i Hosseini, 2013]. Znacząca różnica temperatur 80% konwersji acetonu i octanu etylu (90 deg) może wynikać ze złożoności mechanizmów reakcji utleniania estrów – reakcja ta przebiega wieloetapowo, z wytworzeniem produktów przejściowych.

Podczas utleniania wszystkich połączeń tlenowych w gazach poreakcyjnych wykryto aldehyd octowy (AO), typowy produkt niepełnego ich spalania. W procesie utleniania octanu etylu w gazach poreakcyjnych wykryto dodatkowo etanol, jego najwyższe stężenie nie przekraczało 7 mg/m^3 w temperaturze 300°C , powyżej 360°C nie obserwowano już etanolu. Jeden z mechanizmów reakcji utleniania octanu etylu z wytworzeniem kwasu octowego i etylenu (1), aldehydu octowego (2) oraz etanolu i etenonu (3) zaproponowali Saheb i Hosseini [2013]:



Utlenianie etanolu zazwyczaj przebiega z wytworzeniem acetaldehydu, niezależnie od rodzaju katalizatora. Przykładowy mechanizm utlenienia etanolu do aldehydu octowego na katalizatorze perowskitowym LaMnO_3 przedstawiono na rys. 2.



Rys. 2. Mechanizm utleniania etanolu do aldehydu octowego na katalizatorze perowskitowym LaMnO_3 [Najjar i Batis, 2010]

Utlenianie etanolu zarówno na katalizatorze LaMnO_3 [Najjar i Batis, 2010] jak i platynowym [Liotta, 2010] może przebiegać zgodnie z mechanizmem oksydacyjno-redukcyjnym, obejmującym reakcje cząsteczki LZO i tlenu na katalizatorach (mechanizm Mars-van Krevelena). Wykazano ponadto, że tlenki mieszane dodatkowo zwiększają zdolność adsorpcji tlenu na powierzchni kontaktu, przez co są aktywniejsze w reakcji utleniania etanolu nawet od komercyjnych katalizatorów $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [Pérez i in., 2011].

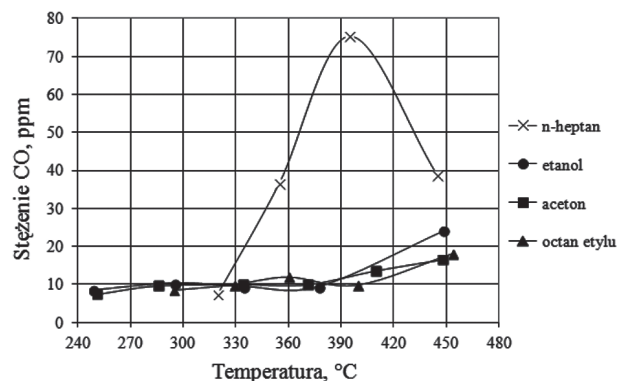
Stężenie aldehydu octowego w gazach poreakcyjnych w trakcie spalania acetonu oraz octanu etylu było małe i wynosiło odpowiednio 10 oraz 40 mg/m^3 . Najwyższe stężenie aldehydu octowego zaobserwowano podczas spalania etanolu, w najniższej przebadanej temperaturze 250°C wyniosło $0,3 \text{ g/m}^3$, i malało z rosnącą temperaturą reakcji. Nieco wyższe stężenia AO, sięgające $0,5 \text{ g/m}^3$, wykryto podczas utleniania etanolu w podobnych warunkach, na nasypowym katalizatorze perowskitowym $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ [Blasin-Aubé i in., 2003]. Skuteczność przereagowania etanolu sięgała w temperaturze 420°C 100% . Duże stężenia AO podczas utleniania etanolu na perowskicie LaMnO_3 wykryli również Najjar H. i Batis [2010].

Podobnie jak większość katalizatorów tlenkowych, katalizator perowskitowy wykazał znacznie mniejszą aktywność w utlenianiu węglowodorów, szczególnie aromatycznych [Musialik-Piotrowska i Kucharczyk, 2006]. Podczas ich utleniania nie zaobserwowano tworzenia się organicznych produktów niepełnego spalania. Aktywność katalizatora perowskitowego w reakcji spalania n-heptanu dość gwałtownie rosła ze wzrostem temperatury reakcji (Rys. 1). Różnica między temperaturą 50 i 80% konwersji heptanu wyniosła 35 deg i była około trzykrotnie mniejsza od różnic $t_{50\%}$ i $t_{80\%}$ w utlenianiu pozostałych przebadanych związków.

Najmniej reaktywnymi spośród przebadanych były węglowodory aromatyczne – toluen i ksyleny. Ich przereagowanie miało prawie identyczny przebieg, a temperatury $t_{50\%}$ oraz $t_{80\%}$ dla obu aromatów są zbliżone.

Na rys. 3 przedstawiono stężenia CO w gazach poreakcyjnych w trakcie spalania n-heptanu, etanolu, acetonu oraz octanu etylu.

Przypuszczalną przyczyną powstawania tlenku węgla może być zbyt krótki czas reakcji, na co wskazuje wzrost jego stężeń ze wzro-



Rys. 3. Stężenie CO powstałego w wyniku spalania LZO

stem temperatury reakcji. Stężenie CO w przypadku spalania pochodnych tlenowych w zakresie temperatur $250\text{--}400^\circ\text{C}$ wynosiło około 10 ppm i ze wzrostem temperatury do 450°C rosło do $18\text{--}25 \text{ ppm}$. Jedynie w przypadku spalania n-heptanu maksymalne stężenie CO wyniosło aż 75 ppm w temperaturze 395°C , największego (około 90%) przereagowania heptanu. Stężenie CO w powietrzu laboratoryjnym wynosiło około $1,0\text{--}1,5 \text{ ppm}$.

Wnioski

Przeprowadzone badania potwierdziły możliwość otrzymania aktywnego katalizatora na bazie perowskitu, naniesionego na monolityczny nośnik metaliczny metodą immersyjną. Zastosowana metoda preparatyki pozwoliła na jednorazowe naniesienie odpowiedniej ilości czynnika aktywnego.

Katalizator perowskitowy LaMnO_3 wykazał wysoką aktywność w utlenianiu pochodnych tlenowych – etanolu i acetonu, oraz węglowodoru alifatycznego – n-heptanu, natomiast niższą w utlenianiu octanu etylu. Najniższą aktywność wykazał w utlenianiu związków aromatycznych – toluenu i mieszaniny ksylenów.

LITERATURA

- Blasin-Aubé V., Belkouch J., Monceaux L., 2003. General study of catalytic oxidation of various VOCs over $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_{3+x}$ perovskite catalyst -influence of mixture. *Applied Catalysis B: Environmental*, **43**, 175–186. DOI: 10.1016/S0926-3373(02)00302-8
- Einaga H., Hyodo S., Teraoka Y., 2010. Complete oxidation of benzene over perovskite-type oxide catalysts. *Top Catal*, **53**, 629–634. DOI: 10.1007/s11244-010-9497-5
- Liotta L.F., 2010. Catalytic oxidation of volatile organic compounds on supported noble metals. *Applied Catalysis B: Environmental*, **100**, 403–412. DOI: 10.1016/j.apcatb.2010.08.023
- Musialik-Piotrowska A., Kucharczyk B., 2006. Oxidation of organic air pollutants over noble metal-modified perovskite-based monolithic catalysts. *Environ. Prot. Eng.*, **32**, nr 4, 5-13
- Najjar H., Batis H., 2010. La–Mn perovskite-type oxide prepared by combustion method: Catalytic activity in ethanol oxidation. *Applied Catalysis A: General*, **383**, 192–201. DOI: 10.1016/j.apcata.2010.05.048
- O'Malley A., Hodnett B.K., 1999. The influence of volatile organic compound structure on conditions required for total oxidation. *Catalysis Today* **54**, 31–38. DOI: 10.1016/S0920-5861(99)00166-2
- Pérez A., Montes M., Molina R., Moreno S., 2011. Cooperative effect of Ce and Pr in the catalytic combustion of ethanol in mixed Cu/CoMgAl oxides obtained from hydrotalcites. *Applied Catalysis A: General*, **408**, 96–104. DOI: 10.1016/j.apcata.2011.09.013
- Saheb V., Hosseini S., 2013. Theoretical studies on the kinetics and mechanism of multi-channel gas-phase unimolecular reaction of ethyl acetate. *Computational and Theoretical Chemistry*, **1009**, 43–49. DOI: 10.1016/j.comptc.2012.12.030

Katalizator został wykonany w Hochschule für Technik und Wirtschaft w Dreźnie. Autorki tą drogą składają podziękowania prof. Holgerowi Landmesserowi z HTW za życzliwość i pomoc w prowadzeniu badań.