

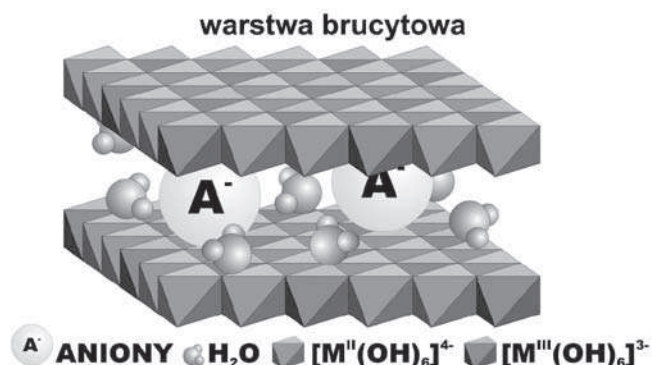
Mieszane tlenki Mg-Cu-Fe pochodzenia hydrotalkitowego jako katalizatory procesu selektywnego utleniania amoniaku do azotu i pary wodnej (SCO)

Magdalena JABŁOŃSKA, Lucjan CHMIELARZ, Agnieszka WĘGRZYN, Stefan WITKOWSKI – Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Kraków; Marek MICHALIK – Instytut Nauk Geologicznych, Uniwersytet Jagielloński, Kraków

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2012, 66, 7, 750-757

Wstęp

Hydrotalkit to mieszany warstwowy wodorotlenek magnezowo-glinowy o sumarycznym wzorze: $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$. Struktura hydrotalkitu może być modelem dla syntetycznych materiałów, złożonych z warstw brucytopodobnych o ogólnym wzorze $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}A^{z-}_{x/z} \cdot nH_2O$, gdzie M^{II} i M^{III} to kationy odpowiednio dwu- i trójwartościowych metali, A – aniony międzywarstwowe, natomiast x to molowy stosunek kationów metali, którego wartość waha się w zakresie 0,15-0,34 [1]. Warstwy brucytopodobne składają się z oktaedrycznie skoordynowanych kationów metali M^{II} i M^{III} przez grupy hydroksylowe, tak że każde dwa ośmiościany posiadają wspólną krawędź (Rys. 1).

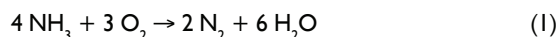


Rys. 1. Struktura hydrotalkitu

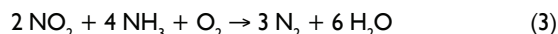
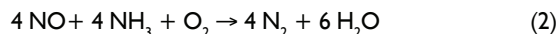
W naturalnym hydrotalkicie część kationów Mg^{2+} jest zastąpiona przez kationy Al^{3+} . Nadmiarowy ładunek dodatni warstw brucytopodobnych jest kompensowany przez aniony, które wraz z cząsteczkami wody, znajdują się w przestrzeniach międzywarstwowych. Możliwa jest synteza materiałów hydrotalkitowych, w których pewna część jonów Mg^{2+} lub/i Al^{3+} podstawiona jest innymi kationami dwu- lub trójwartościowymi o zbliżonych rozmiarach. Najczęściej w położeniach M^{II} spotyka się kationy: Mg^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} i Fe^{2+} , a w pozycjach M^{III} kationy: Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} [2,3]. Oprócz modyfikacji składu warstw brucytopodobnych do przestrzeni międzywarstwowych można wprowadzać różne aniony, których rodzaj decyduje o właściwościach chemicznych materiału oraz o dostępności powierzchni wewnętrznej hydrotalkitu. Do przestrzeni międzywarstwowej można wprowadzać bardzo szeroką grupę anionów, zarówno nieorganicznych (m.in. halogenki, węglany, polianiony metali przejściowych, heteropolikwasy), jak i organicznych (m.in. aniony kwasów karboksylowych, kompleksy metaloorganiczne, barwniki, substancje biologicznie czynne, polimery i inne.) [4, 5].

Rozkład termiczny materiałów hydrotalkitowych prowadzi do uzyskania mieszaniny tlenków, charakteryzujących się wysoką rozwiniętą powierzchnią właściwą, homogeniczną dyspersją składników oraz dużą stabilnością termiczną. Metale przejściowe w katalizatorach pochodzenia hydrotalkitowego charakteryzują się bardzo dużym stopniem dyspersji, przez co zachowany jest bardzo dobry kontakt pomiędzy poszczególnymi fazami tych materiałów. Powierzchnie właściwe są stosunkowo duże ($>200 \text{ m}^2/\text{g}$), pomimo znacznej zawartości wprowadzonych metali przejściowych. Materiały takie wykazują stosunkowo wysoką stabilność termiczną, nawet w temperaturach znacznie przekraczających zakres temperatur przebiegu procesu selektywnego utleniania amoniaku. Dodatkową zaletą jest możliwość syntezy materiałów zawierających różne metale przejściowe w stosunkowo szerokim zakresie ich zawartości. Własności kwasowo-zasadowe mogą być regulowane poprzez zmianę stosunku Mg/Al w tych materiałach [6].

Materiały hydrotalkitowe są prekursorami katalizatorów różnorodnych procesów katalitycznych, takich jak: proces DeNOx, selektywna redukcja tlenków azotu amoniakiem [6], selektywne utlenianie amoniaku [7], rozkład N_2O [8]. Ostatnio wzrasta zainteresowanie selektywnym katalitycznym utlenianiem amoniaku do azotu i pary wodnej (SCO) (równanie 1):



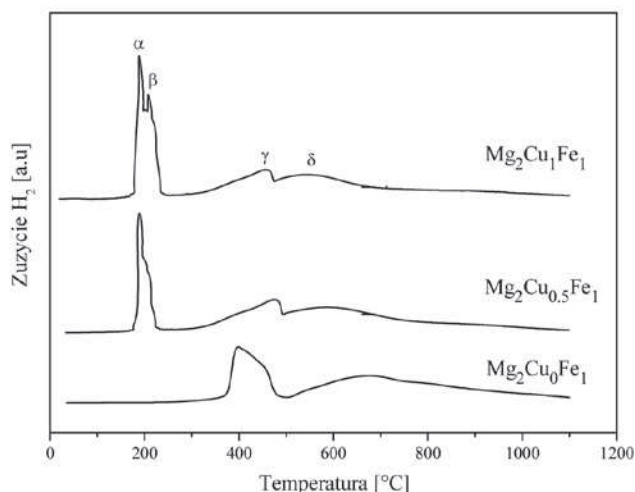
ze względu na możliwość zastosowania tego procesu do usuwania toksycznego i agresywnego chemicznie amoniaku z gazów poprocesowych i spalinowych (np. po procesie DeNOx) (równania 2, 3):



Amoniak jest utleniany przez tlen zawarty w gazach spalinowych. Dotychczas prowadzone badania katalizatorów procesu selektywnego utleniania amoniaku koncentrowały się na trzech grupach materiałów: metale szlachetne (m.in. platyna [9], pallad [10], iryd [11]), tlenki metali przejściowych (m.in.: $Fe_2O_3-Al_2O_3$, $Fe_2O_3-TiO_2$, $Fe_2O_3-ZrO_2$ [12], $Fe_2O_3-SiO_2$ [13]) i zeolity modyfikowane metalami przejściowymi (m.in. zeolit Y, ZSM-5, mordenit, beta, ferieryt, chabazyt [14]). Wśród przebadanych katalizatorów, najwyższe aktywności i selektywności do azotu stwierdzono dla układów zawierających miedź i/lub żelazo.

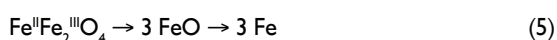
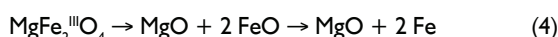
Przeprowadzone badania mieszanych tlenków Cu-Mg-Al pochodzenia hydrotalkitowego jako katalizatorów procesu selektywnego utleniania amoniaku, wykazały wysoką ich aktywność w zakresie niskich temperatur, jednak selektywność do azotu ulegała obniżeniu wraz ze wzrostem temperatury reakcji [3,6,15]. Z kolei w obecności układów tlenkowych Mg-Fe-Al stwierdzono mniejszą aktywność katalizatora, ale wyraźny wzrost selektywności do azotu.

Właściwości redoksove kalcynowanych katalizatorów, badano metodą temperaturowo programowanej redukcji (TPR). Wyniki tych badań zaprezentowano na Rysunku 3.



Rys. 3. Profil TPR zarejestrowany dla kalcynowanych hydrotalkitów. Warunki reakcji: 30 mg katalizatora, 10% H₂/Ar, całkowity przepływ gazów = 6 ml/min

Intensywne maksima redukcyjne związane z redukcją związków miedzi występują przy 190-195°C (pik α) i 200-205°C (pik β). Pik α jest związany z redukcją wysoko zdyspergowanych tlenków miedzi, które obejmują pojedyncze jony miedzi oraz dwu- i trójwymiarowe klastry [20÷23]. Pik β odpowiada redukcji fazy tlenku miedzi(II), która zawiera duże ilości klastrów oraz krystaliny tlenku miedzi(II). Intensywność tego piksu wzrasta wraz ze wzrostem zawartości miedzi w próbce. Maksima związane z redukcją związków żelaza, występujące w temperaturach 460-480°C i 540-620°C, oznaczono jako γ i δ. Badania strukturalne układów tlenkowych wykazały, że żelazo może być obecne w postaci MgFe₂^{III}O₄ i/lub Fe^{II}Fe₂^{III}O₄. Niestety metoda XRD nie pozwoliła jednoznacznie rozstrzygnąć, która z tych faz spinelowych jest obecna w próbkach. Informacje takie uzyskano dopiero na podstawie analizy wyników badań TPR. Zakładając, że żelazo w obydwu spinelach jest redukowane w dwóch etapach [23,24] proces można przedstawić równaniami 4 (redukcja spinelu MgFe₂^{III}O₄) oraz 5 (redukcja spinelu Fe^{II}Fe₂^{III}O₄).

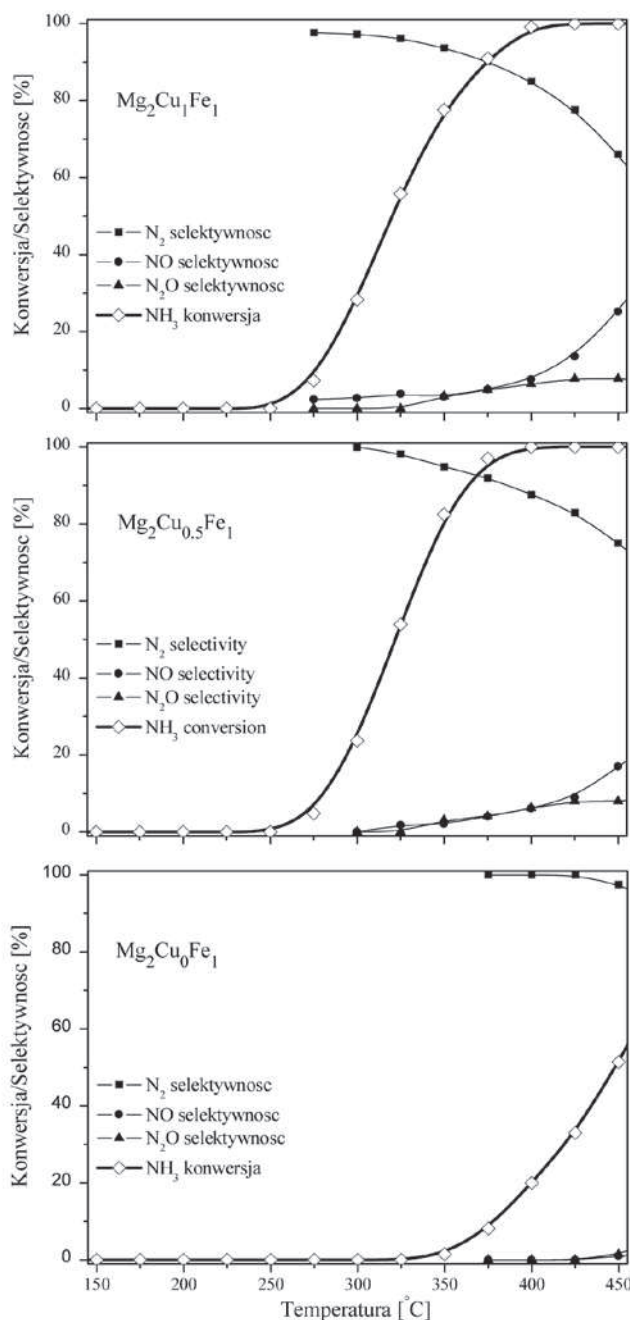


Podczas redukcji żelaza w MgFe₂^{III}O₄ stosunek konsumpcji wodoru w obu etapach wynosi: 1:2, podczas gdy w Fe^{II}Fe₂^{III}O₄ 1:3. Analiza wyników TPR wykazała, że dla przebadanych układów tlenkowych stosunek ten zmienia się w zależności od zawartości miedzi w katalizatorze i wynosi: 1:2.27 (Mg₂Cu₁Fe₁), 1:2.14 (Mg₂Cu_{0.5}Fe₁), 1:2.42 (Mg₂Cu₀Fe₁). Uzyskane wyniki, potwierdziły obecność obu spineli w próbkach, jakkolwiek dominuje spinel MgFe₂^{III}O₄.

Mieszane tlenki Mg-Cu-Fe pochodzenia hydrotalkitowego przetestowano w roli katalizatorów w procesie selektywnego utleniania amoniaku. Pożądanymi produktami reakcji są azot i para wodna, podczas gdy głównymi produktami ubocznymi są: NO i N₂O. Katalizatory procesu selektywnego utleniania amoniaku powinny efektywnie pracować w zakresie stosunkowo niskich temperatur (< 400°C). Wyniki tych badań zaprezentowano na Rysunku 4.

Utlenianie amoniaku rozpoczyna się już w temperaturze ok. 225-250°C, natomiast całkowita jego konwersja następuje w zakresie 425-450°C. Wyjątek stanowi katalizator niezawierający miedzi (Mg₂Cu₀Fe₁), dla którego utlenianie amoniaku rozpoczyna się w 325°C, natomiast jego całkowite usunięcie nie zostaje osią-

gnięte w badanym zakresie temperaturowym. Dlatego wydaje się, że miedź aktywuje układy katalityczne w zakresie niskotemperaturowym, ale jednocześnie w wyższych temperaturach powoduje zwiększenie selektywności reakcji utleniania amoniaku do tlenków azotu. Z kolei żelazo jest aktywne wyłącznie w zakresie wysokotemperaturowym.



Rys. 4. Selektywne katalityczne utlenianie amoniaku w obecności katalizatorów tlenkowych Mg-Cu-Fe pochodzenia hydrotalkitowego. Warunki reakcji: 100 mg katalizatora, [NH₃] = 0,5%, [O₂] = 2,5%, [He] = 97%, całkowity przepływ gazów = 40 ml/min

Biorąc pod uwagę zarówno wysoką aktywność jak i selektywność do azotu, optymalny wynik uzyskano dla próbki zawierającej żelazo oraz niewielką ilość miedzi (Mg₂Cu_{0.5}Fe₁). Całkowita konwersja amoniaku była możliwa w obecności tej próbki już w temperaturze 400°C, przy wysokiej selektywności do azotu, wynoszącej ok. 88%.

Podsumowanie i wnioski

Mieszane tlenki Mg-Cu-Fe pochodzenia hydrotalkitowego są bardzo interesującym układem katalitycznym dla procesu selektywnego utleniania amoniaku do azotu i pary wodnej. Aktywność i selektywność katalizatorów otrzymanych z prekursorów hydrotalkitowych silnie za-

leży od składu chemicznego próbek. Optymalne właściwości katalityczne stwierdzono dla próbki zawierającej jednocześnie miedź oraz żelazo – $Mg_2Cu_{0.5}Fe_1$. Miedź aktywuje katalizatory w procesie nisko-temperaturowego selektywnego utleniania amoniaku, ale w wyższych temperaturach jest odpowiedzialna za skierowanie reakcji do niepożądanych tlenków azotu. Żelazo jest aktywne katalitycznie tylko w zakresie wysokotemperaturowym.

Literatura

- Cavani F, Trifiro F, Vaccari A.: *Hydrotalcite type anionic clays: preparation, properties and applications*. *Catalysis Today* 1991, **11**, 2, 173.
- Kooli K., Rivero V., Ulibarri M.A.: *Preparation and Study of Decavanadate-Pillared Hydrotalcite-like Anionic Clays Containing Transition Metal Cations in the Layers. I. Samples Containing Nickel-Aluminum Prepared by Anionic Exchange and Reconstruction*. *Inorganic Chemistry* 1995, **34**, 21, 5114.
- Chmielarz L., Kuśtrowski P., Rafalska-Łasocha A., Dziembaj R.: *Influence of Cu, Co and Ni cations incorporated in brucite-type layers on thermal behaviour of hydrotalcites and reducibility of the derived mixed oxide systems*. *Thermochimica Acta* 2002, **395**, 1-2, 225.
- Evans D.G., Slade R.C.T.: *Structural aspects of layered double hydroxides*. *Structure and Bonding* 2006, **119**, 1.
- Rives V., Ulibarri M.A.: *Layered double hydroxides (LDH) intercalated with metal coordination compounds and oxometalates*. *Coordination Chemistry Reviews* 1999, **181**, 1, 61.
- Chmielarz L., Kuśtrowski P., Rafalska-Łasocha A., Majda D., Dziembaj R.: *Catalytic activity of Co-Mg-Al, Cu-Mg-Al and Cu-Co-Mg-Al mixed oxides derived from hydrotalcites in SCR of NO with ammonia*. *Applied Catalysis B: Environmental* 2002, **35**, 3, 195.
- Chmielarz L., Węgrzyn A., Wojciechowska M., Witkowski S., Michalik M.: *Selective Catalytic Oxidation (SCO) of Ammonia to Nitrogen over Hydrotalcite Originated Mg-Cu-Fe Mixed Metal Oxides*. *Catalysis Letters* 2011, **141**, 9, 1345.
- Chmielarz L., Rutkowska M., Kuśtrowski P., Drozdek M., Piewowska Z., Dudek B., Dziembaj R., Michalik M.: *An influence of thermal treatment conditions of hydrotalcite-like materials on their catalytic activity in the process of N_2O decomposition*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2011, **105**, 1, 161.
- Sobczyk D.P., Hensen E.J.M., de Jong A.M., van Santen R.A.: *Low-Temperature Ammonia Oxidation Over Pt/ γ -Alumina: The Influence of the Alumina Support*. *Topics in Catalysis* 2003, **23**, 1-4, 109.
- Long R.Q., Yang R.T.: *Noble Metal (Pt, Rh, Pd) Promoted Fe-ZSM-5 for Selective Catalytic Oxidation of Ammonia to N_2 at Low Temperatures*. *Catalysis Letters* 2002, **78**, 1-4, 353.
- Gang L., Anderson B.G., van Grondelle J., van Santen R.A., van Gennip W.J.H., Niemantsverdriet J.W., Kooyman P.J., Knoester A., Brongersma H.H.: *Alumina-Supported Cu-Ag Catalysts for Ammonia Oxidation to Nitrogen at Low Temperature*. *Journal of Catalysis* 2002, **206**, 1, 60.
- Long R.Q., Yang R.T.: *Selective Catalytic Oxidation of Ammonia to Nitrogen over Fe_2O_3 - TiO_2 Prepared with a Sol-Gel Method*. *Journal of Catalysis* 2001, **207**, 2, 158.
- Fabrizioli P., Burgi T., Baiker A.: *Environmental Catalysis on Iron Oxide-Silica Aerogels: Selective Oxidation of NH_3 and Reduction of NO by NH_3* . *Journal of Catalysis* 2002, **206**, 1, 143.
- Long R.Q., Yang R.T.: *Selective Catalytic Oxidation (SCO) of Ammonia to Nitrogen over Fe-Exchanged Zeolites*. *Journal of Catalysis* 2001, **201**, 1, 145.
- Chmielarz L., Kuśtrowski P., Rafalska-Łasocha A., Dziembaj R.: *Selective oxidation of ammonia to nitrogen on transition metal containing mixed metal oxides*. *Applied Catalysis B: Environmental* 2005, **58**, 3-4, 235.
- Węgrzyn A., Rafalska-Łasocha A., Majda D., Dziembaj R., Papp H.: *The influence of mixed anionic composition of Mg-Al hydrotalcites on the thermal decomposition mechanism based on in situ study*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2010, **99**, 2, 443.
- Downs RT (2006) The RRUFF project: an integrated study of the chemistry, crystallography, Raman and infrared spectroscopy of minerals. In: Program and abstracts of the 19th general meeting of the international mineralogical association in Kobe, Japan. O03-13.
- O'Neill H.S.C., Annersten H., Virgo D.: *The temperature dependence of the cation distribution in magnesioferrite ($MgFe_2O_4$) from powder XRD structural refinements and Mössbauer spectroscopy*. *American Mineralogist* 1992, **77**, 7-8, 725.
- Estrella M., Barrio L., Zhou G., Wang X., Wang Q., Wen W., Hanson J.C., Frenkel A.I., Rodriguez J.A.: *In Situ Characterization of $CuFe_2O_4$ and Cu/Fe_3O_4 Water-Gas Shift Catalysts*. *Journal of Physical Chemistry. C* 2009, **113**, **32**, 14411.
- Kim S.K., Kim K.H., Ihm S.K.: *The characteristics of wet air oxidation of phenol over CuO_x/Al_2O_3 catalysts: Effect of copper loading*. *Chemosphere* 2007, **68**, 2, 287.
- Chary K.V.R., Seela K.K., Ramajanth D.N.P.: *Characterization and reductive amination of cyclohexanol and cyclohexanone over Cu/ZrO_2 catalysts*. *Catalysis Communications* 2008, **9**, 1, 75.
- Dow W.P., Wang Y.P., Huang T.J.: *TPR and XRD studies of yttria-doped ceria/ γ -alumina-supported copper oxide catalyst*. *Applied Catalysis A: General* 2000, **190**, 1-2, 25.
- Balasamy R.J., Khurshid A., Al-Ali A.A.S., Atanda L.A., Legata K., Asamoto M., Zahiro H., Nomura K., Sano T., Takehira K., Al-Khattaf S.S.: *Ethylbenzene dehydrogenation over binary FeO_x - MeO_x /Mg(Al)O catalysts derived from hydrotalcites*. *Applied Catalysis A: General* 2010, **390**, 1-2, 225.
- Holgado M.J., Rivers V., Sanroman M.S., Malet P.: *Hexacyanoferrate-interlayered hydrotalcite*. *Solid State Ionics* 1996, **92**, 3-4, 273.

Mgr Magdalena JABŁOŃSKA – absolwent studiów chemicznych na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego (2010). Obecnie doktorantka w Zakładzie Technologii Chemicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego. Jest współautorem 3 publikacji w prasie naukowo-technicznej, autorką lub współautorką 15 referatów i posterów na konferencjach krajowych i zagranicznych. Staż zagraniczny: Uniwersytet Warwick (2011).

Dr hab. Lucjan CHMIELARZ (prof. UJ) – absolwent studiów chemicznych na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego (1992). W roku 1997 uzyskał stopień doktora, a w roku 2007 doktora habilitowanego również na Wydziale Chemii UJ. Od roku 2009 jest profesorem nadzwyczajnym na Wydziale Chemii UJ. Jest autorem ponad 100 artykułów naukowych, z czego zdecydowana większość została opublikowana w indeksowanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym. Od roku 2008 pełni funkcję kierownika studiów Ochrona Środowiska na UJ oraz kierownika Zespołu Chemicznych Technologii Środowiskowych.

Dr Agnieszka WĘGRZYN – absolwent studiów chemicznych na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego (2005). Praca doktorska została wyróżniona nagrodą. Stypendia i kontrakty zagraniczne: Uniwersytet w Lipsku (2004/2005), Uniwersytet Warwick (2007), Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne (assistant profesor, 2010). Obecnie pracuje na Wydziale Chemii UJ w Zespole Chemicznych Technologii Środowiskowych. Zainteresowania naukowe obejmują zagadnienia związane z katalizą heterogeniczną, otrzymywaniem zaawansowanych materiałów, głównie adsorbentów i katalizatorów oraz technologię związane z ochroną środowiska.

Dr Stefan WITKOWSKI – absolwent studiów chemicznych na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego (1985), doktorat (1998). Zainteresowania naukowe kataliza heterogeniczna, struktura ciał stałych, przemiany strukturalne związane ze zjawiskami katalitycznymi, nowoczesne formy w dydaktyce akademickiej. Jest autorem 4 rozdziałów w i autorem 21 publikacji w czasopismach międzynarodowych. Jest też współautorem jednego zgłoszenia patentowego.

Prof. dr hab. Marek MICHALIK – absolwent Wydziału Geologiczno-Poszukiwawczego Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie (1974). Stopień doktora i doktora habilitowanego uzyskał w Uniwersytecie Jagiellońskim. Zainteresowania naukowe obejmują: petrologię, mineralogię i geochemię stosowaną. Obecnie pełni funkcję Prodziekana Wydziału Biologii i Nauk o Ziemi UJ. W latach 2004-2008 sprawował funkcję Prezesa Polskiego Towarzystwa Mineralogicznego. Jest edytorem czasopisma *Mineralogia* wydawanego przez Polskie Towarzystwo Mineralogiczne.