



UNIWERSYTET JAGIELLOŃSKI W KRAKOWIE

AUTOREFERAT

Selective catalytic ammonia oxidation into nitrogen and water vapour in the presence of multicomponent oxide systems doped with noble metals

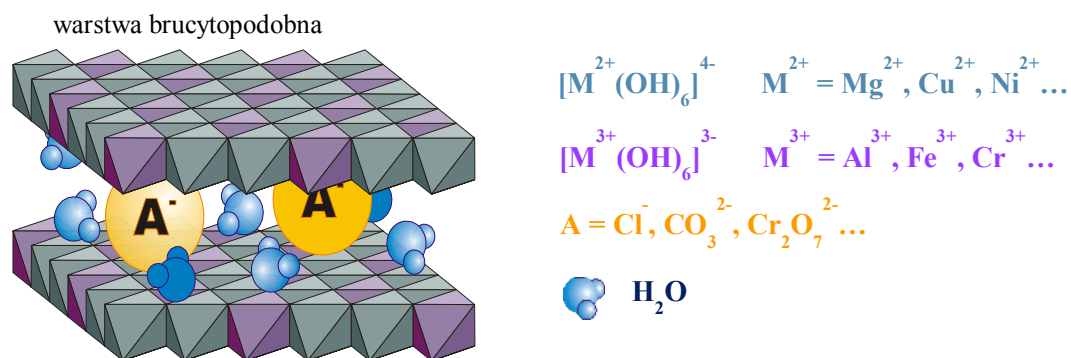
MAGDALENA JABŁOŃSKA

Promotor: dr hab. LUCJAN CHMIELARZ, prof. UJ

KRAKÓW 2014

Celem niniejszej rozprawy doktorskiej było otrzymanie aktywnych, selektywnych i stabilnych dwu-funkcyjnych katalizatorów na bazie mieszanych tlenków metali pochodzenia hydrotalkitowego dedykowanych do procesu selektywnego utleniania amoniaku do azotu i pary wodnej (NH₃-SCO). Proces ten jest obecnie jedną z najbardziej obiecujących metod eliminacji toksycznego amoniaku z gazów spalinowych i poprocesowych. Metoda ta nie wymaga wprowadzania do strumienia gazów dodatkowych reagentów ponieważ tlen, pełniący rolę utleniacza, jest typowym składnikiem gazów odlotowych. Problemem jest natomiast opracowanie aktywnego, selektywnego i stabilnego katalizatora pracującego w temperaturach niewymagających dodatkowego dogrzewania tych gazów.

Jako katalizatory procesu NH₃-SCO przebadano mieszane tlenki metali pochodzenia hydrotalkitowego. Hydrotalkity stanowią grupę materiałów warstwowych, których budowę określa ogólny wzór $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}A^{n-}_{x/n} \cdot mH_2O$, gdzie odpowiednie symbole oznaczają: M²⁺ i M³⁺ – kolejno kationy dwu- i trójwartościowych metali, Aⁿ⁻ – aniony międzywarstwowe, natomiast x – molowy stosunek kationów metali (M³⁺/M²⁺+M³⁺), którego wartość waha się w przedziale od 0,17 do 0,50, jakkolwiek istnieją liczne doniesienia literaturowe o udanych syntezach materiałów poza tym zakresem. Strukturę hydrotalkitów wywodzi się z brucytu Mg(OH)₂, w którym oktaedry koordynacyjne tworzą równoległe warstwy. Wprowadzenie trójwartościowych kationów metali generuje dodatni ładunek kompensowany przez lokujące się w przestrzeniach międzywarstwowych aniony, którym towarzyszą cząsteczki wody. Schematyczną strukturę przestrzenną hydrotalkitu przedstawiono na Rys. 1. Unikalność hydrotalkitów polega na łatwości wprowadzania do warstw brucytopodobnych różnorodnych kationów metali o zbliżonym promieniu jonowym, np.: Mg²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Al³⁺, Cr³⁺, V³⁺. Innym sposobem modyfikacji hydrotalkitów jest interkalacja w przestrzeniach międzywarstwowych różnych anionów (nieorganiczne, organiczne, polianiony metali przejściowych, itd.).

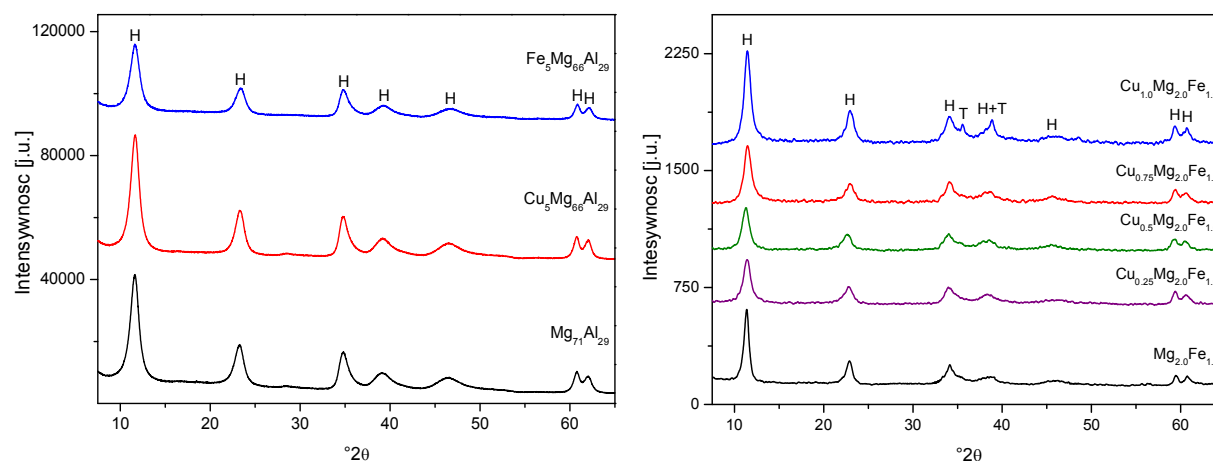


Rys. 1. Schematyczna struktura przestrzenna hydrotalkitu.

Rozkład termiczny hydrotalkitów prowadzony w odpowiedniej temperaturze (400-800°C), prowadzi do uzyskania mieszanych tlenków metali, charakteryzujących się homogeniczną dystrybucją metali, stosunkowo dużą powierzchnią właściwą, jak również wysoką stabilnością termiczną i mechaniczną. Dodatkowo istnieje możliwość generowania kwasowo-zasadowych, jak i redoksowych centrów powierzchniowych. Ze względu na wymienione właściwości, mieszane tlenki metali są szeroko badane jako katalizatory procesów ważnych z punktu widzenia ochrony środowiska, takich jak selektywna redukcja tlenków azotu amoniakiem (NH₃-SCR) lub węglowodorami (HC-SCR), selektywne utlenianie amoniaku (NH₃-SCO), rozkład podtlenku azotu (DeN₂O) czy też dopalanie lotnych związków organicznych (VOCs), itd.

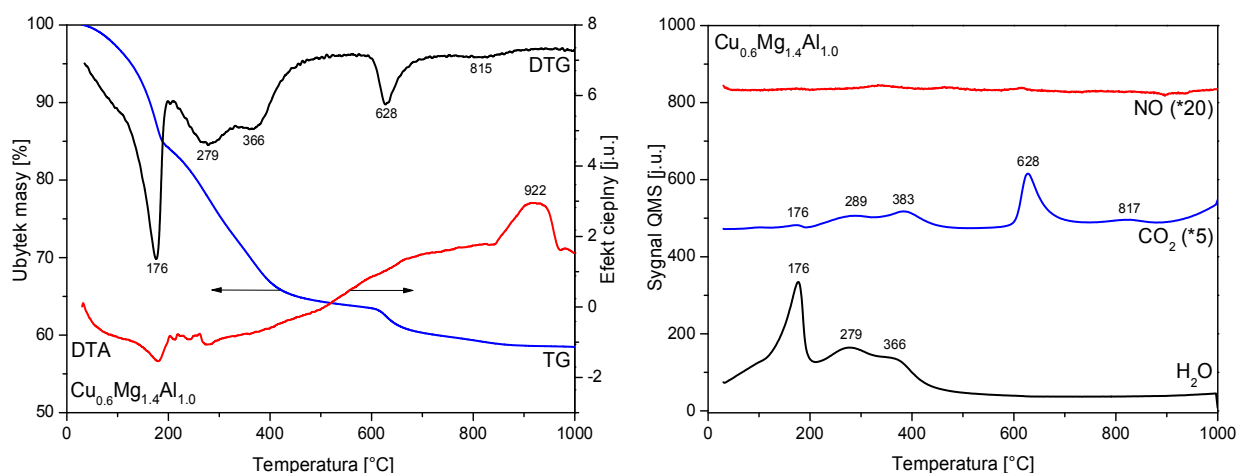
W ramach niniejszej rozprawy doktorskiej przeprowadzono syntezę hydrotalkitów o różnych stosunkach molowych metali, zawierających oprócz glinu i magnezu (lub cynku) również miedź i żelazo, które odgrywają rolę składników aktywnych katalitycznie. Hydrotalkity, zawierające w strukturze aniony CO₃²⁻, uzyskano standardową metodą współstrącania z rozcieńczonych wodnych roztworów odpowiednich azotanów metali, przy stałej kontroli pH (10, 11) oraz w stałej temperaturze 60°C.

Dyfraktogramy otrzymane dla zsyntetyzowanych próbek, których wybrane przykłady pokazano na Rys. 2., wskazują, że wszystkie materiały posiadały krystaliczną strukturę charakterystyczną dla hydrotalkitu o symetrii romboedrycznej R3m. Jedynie w przypadku materiałów zawierających znaczną zawartość miedzi, pojawiła się dodatkowa faza w postaci tenorytu (CuO). Ta faza występująca w przypadku wprowadzenia wzrastającej zawartości miedzi do warstw brucytopodobnych, powstała na skutek efektu Jahn-Tellera, polegającego na zniekształceniu oktaedrów koordynacyjnych.



Rys. 2. Dyfraktogramy uzyskane dla hydrotalkitów; H – hydrotalkit, T – tenoryt (CuO).

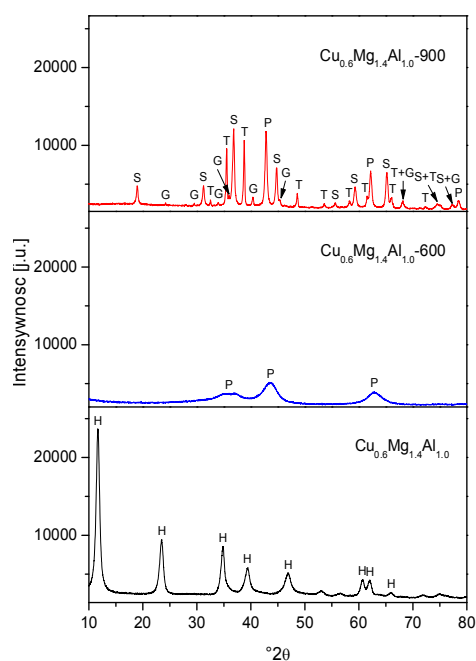
Ważną kwestią objętą zrealizowaną rozprawą doktorską było określenie przemian termicznych hydrotalkitów do mieszanych tlenków metali, zachodzących podczas procesu ich kalcynacji. Warunki procesu kalcynacji miały wpływ na skład fazowy i krystaliczność próbek, a przez to także w istotny sposób wpływały na ich aktywność katalityczną. Badania przemian termicznych zostały wykonywane dla serii prekursorów hydrotalkitowych o zróżnicowanych składach kationowych z zastosowaniem metody wysoko-temperaturowej dyfrakcji rentgenowskiej (HT-XRD) w atmosferze utleniającej i redukującej, jak również badań termogravimetrycznych z analizą składu gazów resztkowych (QMS). Rezultatem tych badań było określenie poszczególnych etapów rozkładu termicznego materiałów hydrotalkitowych oraz warunków formowania się poszczególnych faz krystalicznych. Przykładowe krzywe termogravimetryczne (TG, DTA, DTG) wraz z analizą linii masowych gazowych produktów rozkładu przedstawiono na Rys. 3. Rozkład termiczny zsyntetyzowanych hydrotalkitów przebiegał w większości przypadków według podobnego mechanizmu. Dla hydrotalkitu, zawierającego w warstwach brucytopodobnych miedź, magnez i glin, w pierwszym etapie rozkładu nastąpiła utrata wody związanej fizycznie w przestrzeniach międzywarstwowych, co reprezentuje minimum, znajdujące się około 176°C. W zakresie wyższych temperatur, reprezentowanych przez minima przy 279 i 366°C, nastąpił całkowity rozkład warstwowych grup hydroksylowych oraz węglanowych i azotanowych anionów międzywarstwowych. Dodatkowo wydzielanie CO₂ powyżej 600°C, świadczyło o obecności w materiale termicznie stabilnych węglanów.



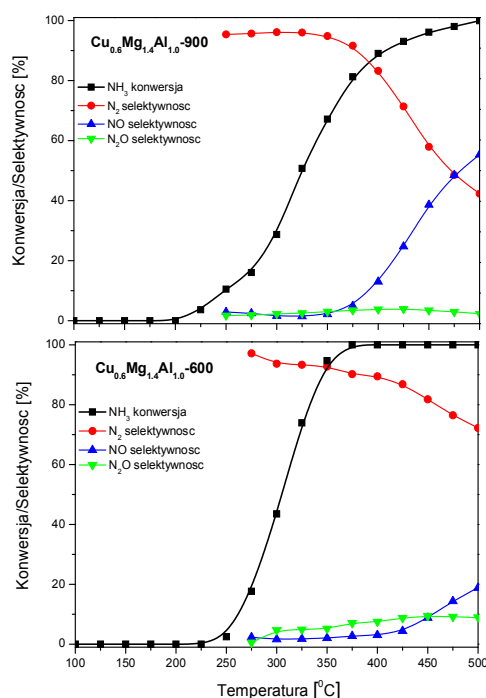
Rys. 3. Krzywe termogravimetryczne i główne linie masowe pochodzące z rozkładu hydrotalkitu.

Optymalizacja syntezy katalizatorów obejmowała badania składu chemicznego, jak również wyboru warunków kalcynacji hydrotalkitów. Wykazano, że miedź jest bardziej aktywna katalitycznie niż żelazo w zakresie niskich temperatur, jednak jej wzrastająca zawartość spowodowała spadek selektywności procesu do azotu. Ponadto, poddano badaniom mieszane tlenki metali uzyskane poprzez kalcynację hydrotalkitów w temperaturach 600 i 900°C. Wybrane dyfraktogramy dla uzyskanych katalizatorów zamieszczono na Rys. 4.

Próbki zawierające miedź, skalcynowane w 600°C, wykazały dużą aktywność katalityczną w badanym procesie ($\text{NH}_3\text{-SCO}$). Badania optymalizacji składu chemicznego przeprowadzono dla serii mieszanych tlenków metali zawierających miedź, magnez i glin. Wzrost temperatury kalcynacji do 900°C, spowodował spadek aktywności katalitycznej uzyskanych układów tlenkowych. Wykazano, że aktywność i selektywność badanych materiałów zależy w dużym stopniu od obecności różnych faz tlenkowych zawierających miedź (CuO , fazy spinelowe) i ich właściwości redoksoowych. Przykładowe wyniki testów katalitycznych zaprezentowano na Rys. 5. Katalizatory, zawierające żelazo były aktywne jedynie w zakresie wyższych temperatur.

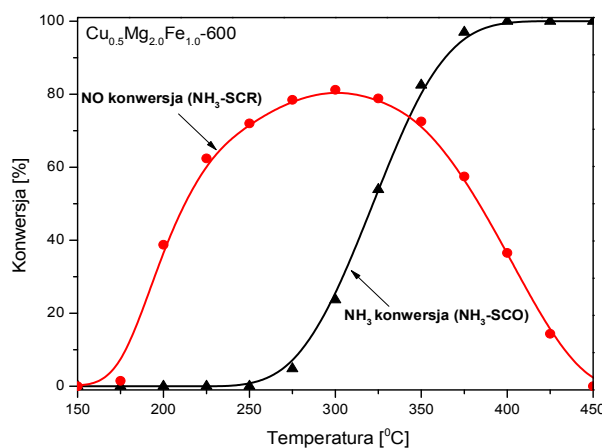


Rys. 4. Dyfraktogramy uzyskane dla hydrotalkitu i mieszanych tlenków metali; H – hydrotalkit, P – MgO , S – MgAl_2O_4 i/lub CuAl_2O_4 , T – CuO , G – Cu_2MgO_3 .



Rys. 5. Wyniki testów katalitycznych w obecności mieszanych tlenków metali pochodzenia hydrotalkitowego. Warunki reakcji: masa katalizatora: 100 mg, mieszanina reakcyjna: $[\text{NH}_3] = 0,5 \text{ vol.}\%$, $[\text{O}_2] = 2,5 \text{ vol.}\%$, $[\text{He}] = 97,0 \text{ vol.}\%$, całkowity przepływ gazów = $40 \text{ cm}^3/\text{min}$, $\text{GHSV} = 15,400 \text{ h}^{-1}$.

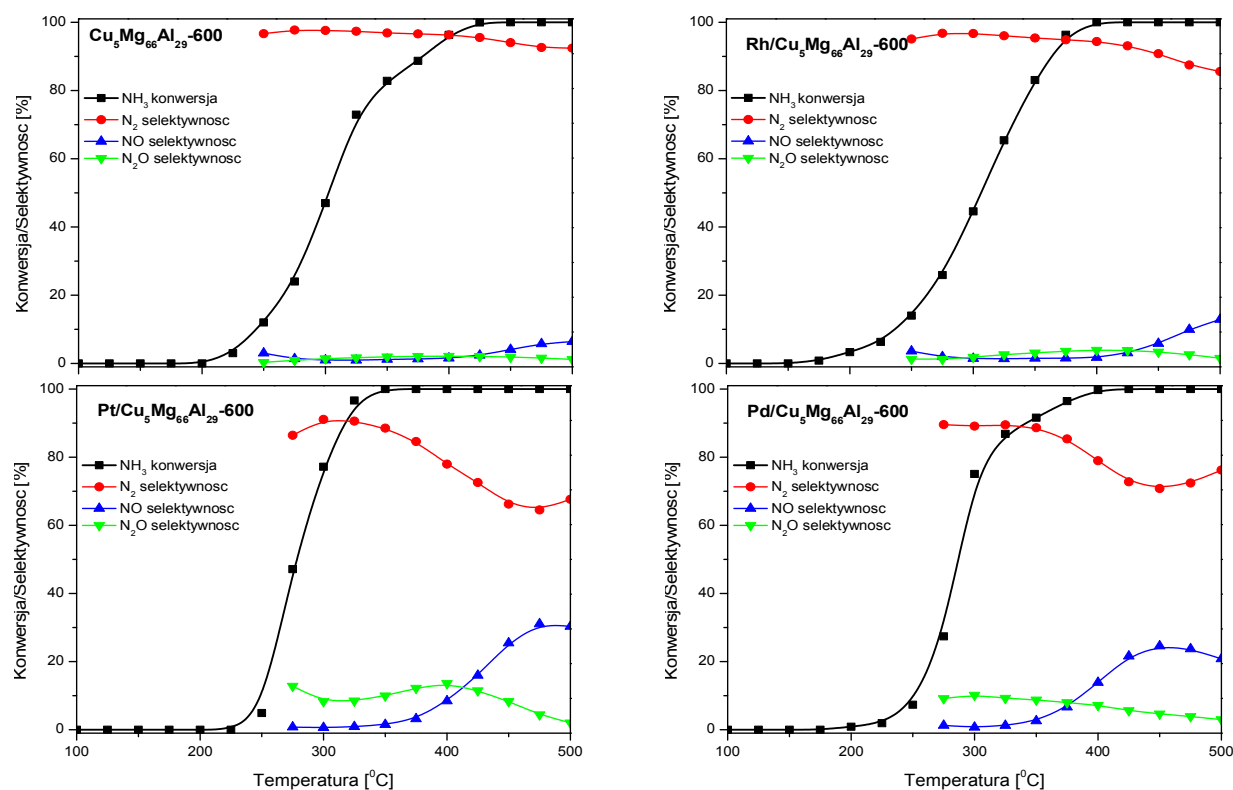
Istotną częścią pracy były badania mechanizmu reakcji, w których wykorzystano metody temperaturowo-programowane (NH_3 -TPD, NH_3 -TPSR) oraz testy katalityczne (NH_3 -SCO) przeprowadzone przy zróżnicowanym czasie kontaktu. Uzyskane rezultaty wskazują, że proces NH_3 -SCO przebiega według mechanizmu wewnętrznej selektywnej katalitycznej redukcji (*i*-SCR), składającego się z dwóch etapów: (i) utlenienia cząsteczek NH_3 do NO i (ii) redukcji NO do N_2 i H_2O , przez nieprzereagowany w pierwszym etapie amoniak. Porównanie wyników testów katalitycznych utleniania amoniaku (NH_3 -SCO) i redukcji NO za pomocą amoniaku (NH_3 -SCR) wykazały, że druga z wymienionych reakcji przebiegała w temperaturze znacznie niższej niż pierwsza w obecności tych samych katalizatorów. Przykładowy wynik zamieszczono na Rys. 6.



Rys. 6. Wyniki testów katalitycznych w obecności mieszanych tlenków metali pochodzenia hydrotalkitowego. Warunki reakcji: masa katalizatora: 100 mg, mieszanina reakcyjna: $[\text{NH}_3] = 0,5 \text{ vol.}\%$ (w procesie NH_3 -SCR: $[\text{NH}_3] = 0,25 \text{ vol.}\%$, $[\text{NO}] = 0,25 \text{ vol.}\%$), $[\text{O}_2] = 2,5 \text{ vol.}\%$, $[\text{He}] = 97,0 \text{ vol.}\%$, całkowity przepływ gazów = $40 \text{ cm}^3/\text{min}$, $\text{GHSV} = 15,400 \text{ h}^{-1}$.

Zatem, zakładając, że proces NH_3 -SCO przebiega według mechanizmu *i*-SCR, stwierdzono, że pierwszy etap, czyli utlenianie amoniaku do NO, jest etapem limitującym całkowitą szybkość całego procesu. Dlatego pojawiła się idea opracowania katalizatorów dwu-funkcyjnych. Wybrane metale szlachetne (Pt, Pd, Rh), aktywne w procesie utleniania amoniaku do NO, wprowadzono do mieszanych tlenków metali pochodzenia hydrotalkitowego, zawierających miedź lub żelazo, które z kolei są aktywne w procesie selektywnej redukcji NO amoniakiem do N_2 i H_2O . Wprowadzenie metali szlachetnych do katalizatorów tlenkowych doprowadziło do wzrostu ich aktywności w zakresie niskich temperatur, jednak w wyższych temperaturach, spowodowało obniżenie selektywności do azotu. Efekt ten zależał od składu chemicznego poszczególnych układów katalitycznych,

a w szczególności od rodzaju wprowadzonego metalu szlachetnego. Przykładowe wyniki tych badań zaprezentowano na Rys. 7.



Rys. 7. Wyniki testów katalitycznych w obecności mieszanych tlenków metali pochodzenia hydrotalkitowego. Warunki reakcji: masa katalizatora: 100 mg, mieszanina reakcyjna: $[\text{NH}_3] = 0,5 \text{ vol.}\%$, $[\text{O}_2] = 2,5 \text{ vol.}\%$, $[\text{He}] = 97,0 \text{ vol.}\%$, całkowity przepływ gazów = $40 \text{ cm}^3/\text{min}$, GHSV = $15,400 \text{ h}^{-1}$.

Utlenczenie amoniaku wobec próbki zawierającej miedź, magnez i glin było obserwowane już w temperaturze około 225°C , natomiast całkowita konwersja nastąpiła w temperaturze 425°C . Azot był głównym produktem reakcji, którego wartość w badanym zakresie temperatur ($\leq 500^\circ\text{C}$) przekroczyła 90%. Wprowadzenie metali szlachetnych do katalizatorów tlenkowych doprowadziło do wzrostu ich aktywności w zakresie niskich temperatur. Dodatek platyny pozwolił na uzyskanie 100% konwersji amoniaku z mieszaniny reakcyjnej w temperaturze o około 75°C niższej niż w obecności katalizatora niemodyfikowanego, natomiast dodatek palladu i rodu w temperaturze niższej o około 25°C . Wzrost aktywności katalizatorów wiązał się jednak z obniżeniem selektywności do azotu. Najwyższą selektywność zaobserwowano dla próbki modyfikowanej rodem. W przypadku próbek modyfikowanych platyną lub palladem zarejestrowano znaczny spadek selektywności około 450°C , a następnie jej wzrost w wyższych temperaturach. Wzrost selektywności do NO był związany z praktycznie całkowitym utlenianiem amoniaku do tlenku azotu, i w konsekwencji ograniczonym drugim

etapem procesu - redukcją tlenku azotu amoniakiem. Natomiast wzrost selektywności do azotu w wyższych temperaturach przypisano wzrastającej roli drugiego etapu procesu wobec mieszanego tlenku zawierającego miedź.

Uzyskane wyniki są bardzo obiecujące, jednak niezbędna jest szczegółowa optymalizacja zawartości metali szlachetnych w katalizatorach dwu-funkcyjnych. Badania takie będą w przyszłości prowadzone przez Zespół Chemicznych Technologii Środowiskowych.

Wyniki badań zrealizowanych w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej zostały opublikowane w postaci 4 manuskryptów w międzynarodowych czasopismach:

1. L. Chmielarz, A. Węgrzyn, **M. Wojciechowska**, S. Witkowski, M. Michalik, Selective catalytic oxidation (SCO) of ammonia to nitrogen over hydrotalcite originated Mg-Cu-Fe mixed metal oxides, *Catalysis Letters* 141 (2011) 1345-1354. IF = 2.244
2. L. Chmielarz, **M. Jabłońska**, A. Strumiński, Z. Piwowarska, A. Węgrzyn, S. Witkowski, M. Michalik, Selective catalytic oxidation of ammonia to nitrogen over Mg-Al, Cu-Mg-Al and Fe-Mg-Al mixed metal oxides doped with noble metals, *Applied Catalysis B: Environmental* 130-131 (2013) 152-162. IF = 5.825
3. **M. Jabłońska**, L. Chmielarz, A. Węgrzyn, K. Guzik, Z. Piwowarska, S. Witkowski, R.I. Walton, P.W. Dunne, F. Kovanda, Thermal transformations of Cu-Mg(Zn)-Al(Fe) hydrotalcite-like materials into metal oxide systems and their catalytic activity in selective oxidation of ammonia to dinitrogen, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 114 (2013) 731-747. IF = 1.982
4. **M. Jabłońska**, L. Chmielarz, A. Węgrzyn, Selective catalytic oxidation (SCO) of ammonia into nitrogen and water vapour over hydrotalcite originated mixed metal oxides – a short review, *Chemik* 67 (2013) 701-710.