

Oxizi micști ex-LDH pe bază de metale tranziționale, catalizatori pentru combustia metanului

Teză de doctorat

Autor: Hussein Mahdi S. AL-AANI

Conducător de doctorat: Prof. dr. habil. Ioan-Cezar MARCU

REZUMAT

Într-o încercare de a converge beneficiile preparării oxizilor micști din precursori hidroxizi dubli lamelari (HDL) cu activitatea mare în combustia metanului a sistemelor pe bază de cupru și ținând seama, în același timp, de un posibil efect de sinergie Cu-Ce, prima parte a acestei lucrări este dedicată unor noi catalizatori oxizi micști Cu-Ce-MgAlO ex-LDH. Astfel, a fost preparată o serie de cinci oxizi micști Cu(x)CeMgAlO cu conținut diferit de cupru (x) în domeniul 6-18 % (% atomi față de cationi), dar cu conținut fix de 10 % Ce și raport atomic Mg/Al = 3, prin descompunerea termică la 750 °C a unor precursori constând într-un amestec de faze LDH și boehmit (AlOOH) slab cristalizate. Caracterizarea structurii cristaline atât a precursorilor cât și a materialelor calcinate s-a realizat prin difracție de raze X (DRX) în pulbere, iar morfologia și compoziția chimică a acestora au fost determinate cu ajutorul microscopiei electronice cu baleiaj cuplată cu spectroscopia de raze X dispersivă în energie (MEB-EDXS). Proprietățile texturale și reductibilitatea catalizatorilor oxizi micști au fost studiate prin adsorbție/desorbție de azot și, respectiv, termoreducere programată cu hidrogen (H₂-TPR). Compoziția și starea de valență a elementelor la suprafața catalizatorului au fost determinate prin spectroscopie fotoelectronică de raze X (XPS), în timp ce spectroscopia UV-Vis cu reflexie difuză (DR UV-Vis) a fost utilizată pentru a obține informații despre stereochemia și agregarea cuprului în oxizii micști conținând acest element. S-a arătat că oxizii micști conțin un sistem bimodal de pori sub forma de fantă și au suprafețe specifice relativ mari care scad continuu de la 169 la 108 m² g⁻¹ cu creșterea conținutului de Cu. Aceștia constau într-un amestec de faze Mg(Al)O periclaz și CeO₂ fluorină, cu excepția Cu(18)CeMgAlO care mai conține și cristalite de CuO bine dezvoltate. La conținut scăzut de Cu,

crystalite înalt disperaste de dioxid de ceriu dopat cu Cu coexistă în matricea Mg(Al)O cu specii oligomerice $(\text{Cu}^{2+} - \text{O}^{2-} - \text{Cu}^{2+})_n^{2+}$, în timp ce la conținut mare de cupru, crystalite mai dezvoltate de dioxid de ceriu dar mai puțin expuse la suprafața catalizatorului coexistă cu particule separate de CuO care îmbogățesc suprafața. Proprietățile lor catalitice în oxidarea totală a metanului, utilizat ca moleculă model pentru compușii organici volatili (COV), au fost evaluate și comparate cu cele ale unui catalizator industrial Pd/Al₂O₃. Comportamentul lor catalitic a fost explicat pe baza proprietăților lor fizico-chimice. S-a arătat că raportul atomic Cu(II)/Cu superficial este un factor cheie care controlează activitatea catalitică a catalizatorilor Cu(x)CeMgAlO. Într-adevăr, oxidul mixt Cu(15)CeMgAlO, având cel mai ridicat raport atomic Cu(II)/Cu superficial, este cel mai activ catalizator din această serie cu o valoare T₅₀ (temperatura corespunzătoare unui grad de conversie a metanului de 50 %) cu doar cca. 45 °C mai ridicată decât cea a unui catalizator industrial Pd/Al₂O₃. Activitatea mai mare a acestui catalizator a fost atribuită unei dispersii excelente a oxidului de cupru, specii oligomerice $(\text{Cu}^{2+} - \text{O}^{2-} - \text{Cu}^{2+})_n^{2+}$ coexistând cu crystalite mici de CuO, invizibile la DRX, aflate în interacție puternică cu dioxidul de ceriu, ceea ce conduce la un puternic efect de sinergie între Cu și Ce. Centrii catalitici sunt situați la interfața particulelor CuO-CeO₂. Scăzând temperatura de calcinare a precursorului Cu(15)CeMgAl de la 750 la 650 și 550 °C s-au obținut oxizi micști cu suprafață specifică mai ridicată și, deci, activitate catalitică în termeni de T₅₀ mai mare care pentru sistemul Cu(15)CeMgAlO-550 este cu doar cca. 25 °C mai ridicată decât cea a catalizatorului industrial Pd/Al₂O₃. Totuși, în termeni de viteză intrinsecă cel mai activ catalizator a fost cel calcinat la 750 °C dând seama de o mai puternică interacție Cu-Ce cu creșterea temperaturii de calcinare. Au fost, de asemenea, studiate influențele timpului de contact și a concentrației de metan în gazul de alimentare asupra performanței catalitice a sistemului Cu(15)CeMgAlO calcinat la 750 °C și a fost pusă în evidență stabilitatea lui ridicată în flux.

În partea a doua a lucrării, cu scopul de a îmbunătăți performanța catalitică a oxidului mixt Cu(15)CeMgAlO calcinat la 750 °C în reacția de oxidare totală a metanului, acesta a fost promovat cu diferiți cationi de metale tranziționale M (M = Mn, Fe, Co and Ni), fiind așteptat un efect de sinergie mai intens între Cu și Ce în prezența acestora. Astfel, au fost preparate două serii de oxizi micști multicationici prin descompunerea termică controlată la 750 °C a precursorilor HDL corespunzători obținuți prin coprecipitarea la pH constant egal cu 10 în aer. Prima serie de catalizatori este constituită din patru oxizi micști M(3)CuCeMgAlO având un conținut de 3 % M (M = Mn, Fe, Co, Ni), 15 % Cu, 10 % Ce (% atomi față de cationi) și un raport Mg/Al fixat la 3.

Întrucât Co s-a dovedit a fi cel mai bun promotor și știind că conținutul de promotor metal tranzițional influențează puternic interacțiunea sinergetică trimetalică și, deci, performanța catalitică a oxidului mixt, a doua serie este constituită din patru oxizi micști $\text{Co}(x)\text{CuCeMgAlO}$ cu $x = 1, 3, 6$ și 9% Co și menținând constante concentrațiile de Cu și Ce și raportul atomic Mg/Al. Toți oxizii micști au fost caracterizați utilizând o baterie de tehnici cum ar fi DRX, microscopie electronică cu transmisie, MEB-EDXS, XPS, adsorbția/desorbția azotului la $-196\text{ }^\circ\text{C}$, H_2 -TPR și DR UV-Vis, în timp ce pentru precursorii HDL s-au folosit analiza termică diferențială și termogravimetrică și DRX. Cei din urmă sunt constituiți dintr-o fază HDL bine cristalizată și o fază boehmit (AlOOH) secundară slab cristalizată. Toți oxizii micști calcinați la $750\text{ }^\circ\text{C}$ sunt materiale mezoporoase cu suprafețe specifice mai mici decât a oxidului mixt CuCeMgAlO de bază, în domeniul $66\text{-}78\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, și sunt constituiți dintr-un amestec de faze $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$ periclaz, CeO_2 fluorină și CuO tenorit. S-a observat că segregarea fazei CuO tenorit crește cu conținutul de Co în seria $\text{Co}(x)\text{CuCeMgAlO}$. Natura cationului tranzițional M pentru seria $\text{M}(3)\text{CuCeMgAlO}$ și conținutul de Co pentru seria $\text{Co}(x)\text{CuCeMgAlO}$ influențează de o manieră complexă caracteristicile lor fizico-chimice și, deci, performanța lor catalitică în oxidarea completă a metanului. În seria $\text{M}(3)\text{CuCeMgAlO}$ nu s-a putut observa o corelație clară între performanța catalitică și caracteristicile fizico-chimice ale oxizilor micști. Totuși, activitatea lor mai mare decât a sistemului CuCeMgAlO nepromotat a fost atribuită unei interacțiuni sinergetice mai puternice între Cu și Ce în prezența cationilor tranziționali M. Pe de altă parte, în seria $\text{Co}(x)\text{CuCeMgAlO}$ s-a observat că activitatea catalitică crește odată cu creșterea atât a concentrațiilor superficiale de Co^{3+} , Cu^{2+} și Ce^{4+} , cât și a reductibilității catalizatorului, ceea ce demonstrează fără echivoc că interacția sinergetică între aceste specii este un factor cheie care controlează comportamentul catalitic al acestor oxizi în oxidarea completă a metanului. S-a arătat că oxidul mixt CuCeMgAlO promotat cu 3% Co este cel mai activ în ambele serii, fiind caracterizat de o valoare T_{50} de $438\text{ }^\circ\text{C}$, care este cu doar $19\text{ }^\circ\text{C}$ mai mare decât cea a catalizatorului de referință $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$. De notat că această valoare T_{50} este cu cca. $25\text{ }^\circ\text{C}$ mai mică decât cea observată pentru sistemul CuCeMgAlO nepromotat, ceea ce demonstrează performanța mai bună a catalizatorului promotat cu Co. Activitatea catalitică mai mare a acestuia a fost atribuită unei interacții sinergetice Cu-Co-Ce excelente. De asemenea, s-a observat că sistemul catalitic $\text{Co}(3)\text{CuCeMgAlO}$ prezintă o bună stabilitate în flux.