

НАНЕСЕНИ ВЪРХУ АКТИВЕН ВЪГЛЕН $M_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ (M = Cu, Co, Mn, Ni) ФЕРИТИ КАТО КАТАЛИЗАТОРИ ЗА РАЗЛАГАНЕ НА МЕТАНОЛ

Р. Иванова^{1*}, Б. Цинцарски¹, Г. Исса¹, И. Спасова², Д. Ковачева², Н. Велинов³, Т. Цончева¹

¹Институт по органична химия с Център по Фитохимия, БАН, ул. "Акад. Георги Бончев", бл. 9, 1113 София, България

²Институт по обща и неорганична химия, БАН, ул. "Акад. Георги Бончев", бл. 11, 1113 София, България

³Институт по катализ, БАН, ул. "Акад. Георги Бончев", бл. 11, 1113 София, България

Въведение

Изгарянето на ископаеми горива е пряко свързано със замърсяването на въздуха, емисиите на въглероден оксид, глобалното затопяне, здравословните проблеми, търговските дефицити и енергийната сигурност. Водородното гориво е обещаваща бъдеща алтернатива на заместващите течни горива на петролна основа, тъй като предлага предимства като почти нулеви емисии на замърсители, разнообразен първичен енергиен източник, висока енергийна ефективност, а единственият страничен продукт е водата. Въпреки разнообразието на процедурите, познати за освобождаване на водород от метанол, разграждането на метанола се споменава като най-простият и рентабилен метод.

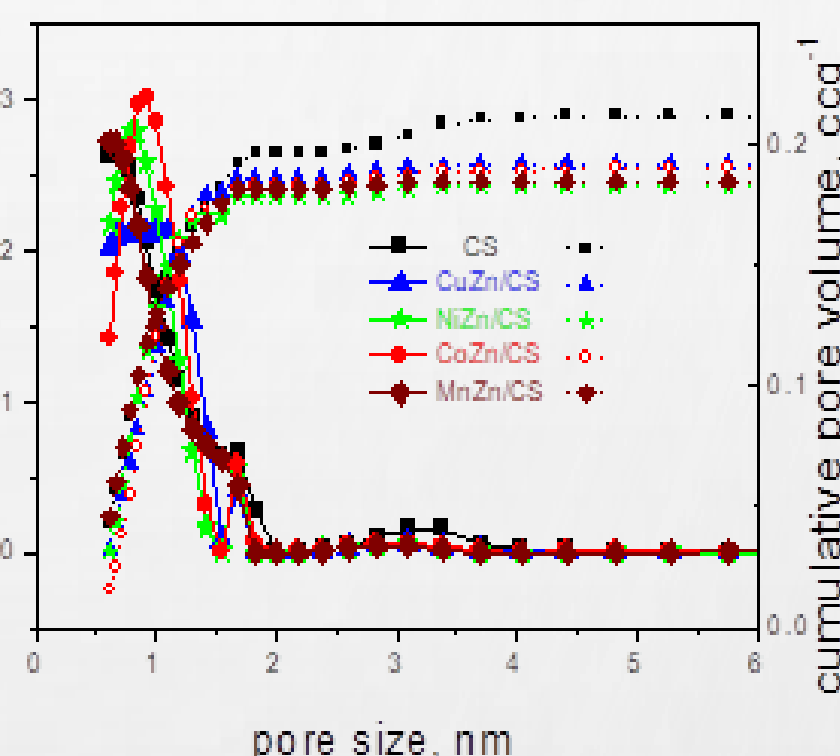
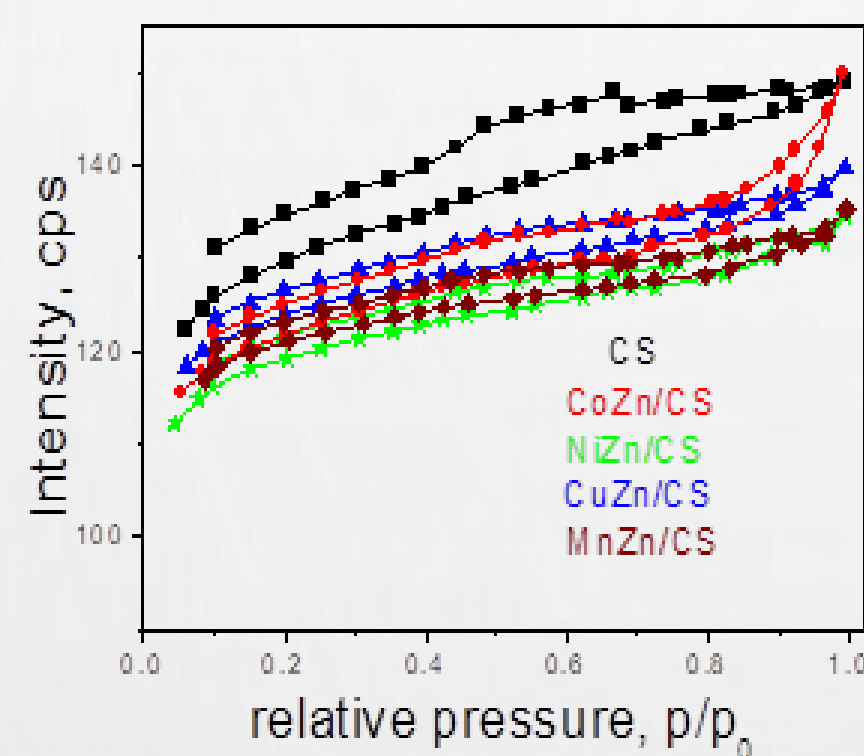
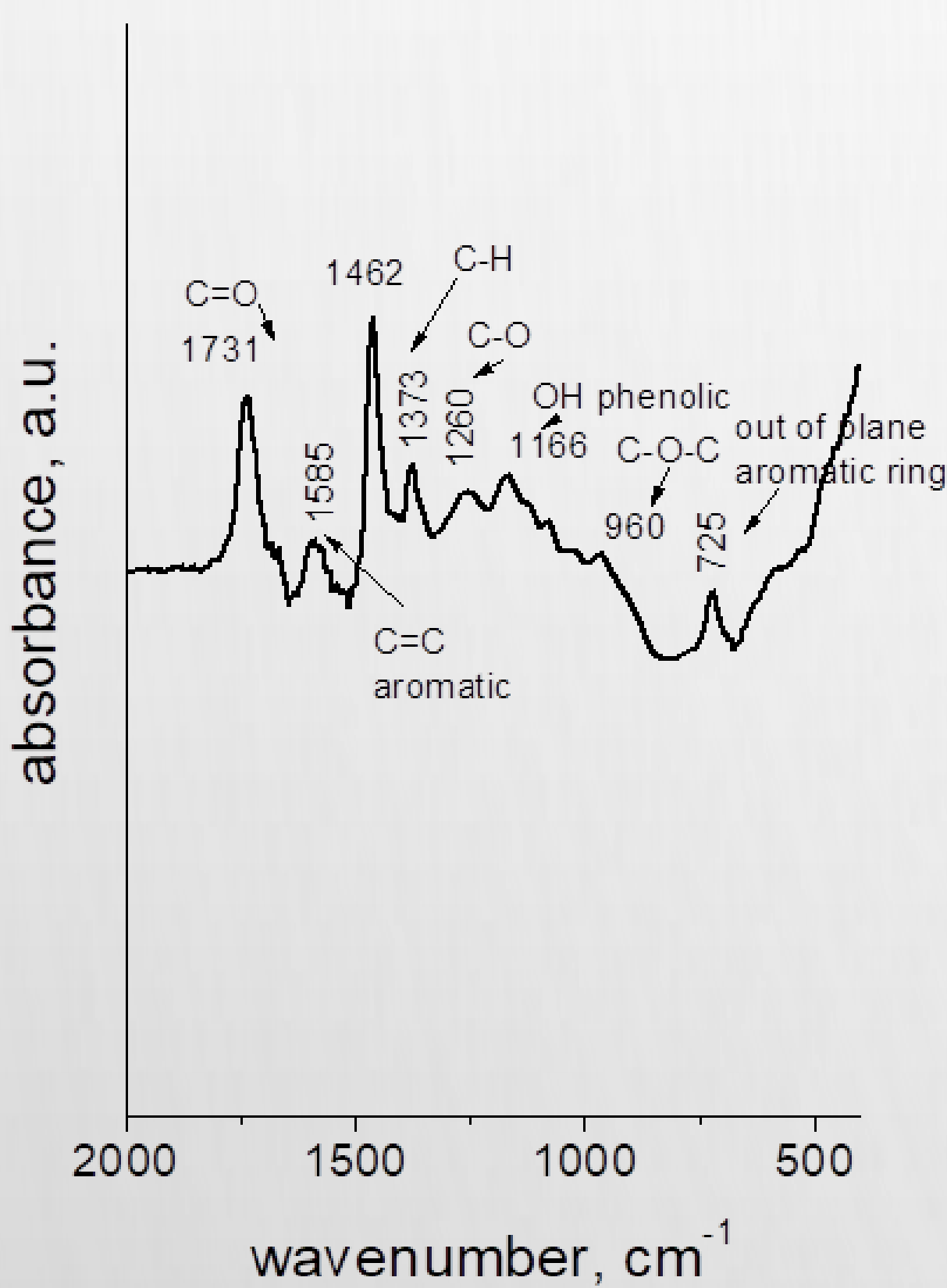
Цел

Настоящото изследване е фокусирано върху получаването на материали на основата на активен въглен от костилки от череши като носител на наноразмерни $M_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ (M=Cu, Co, Mn, Ni) ферити. Разгледано бе потенциалното им приложение като катализатори в реакцията на разлагане на метанол до водород и въглероден оксид.

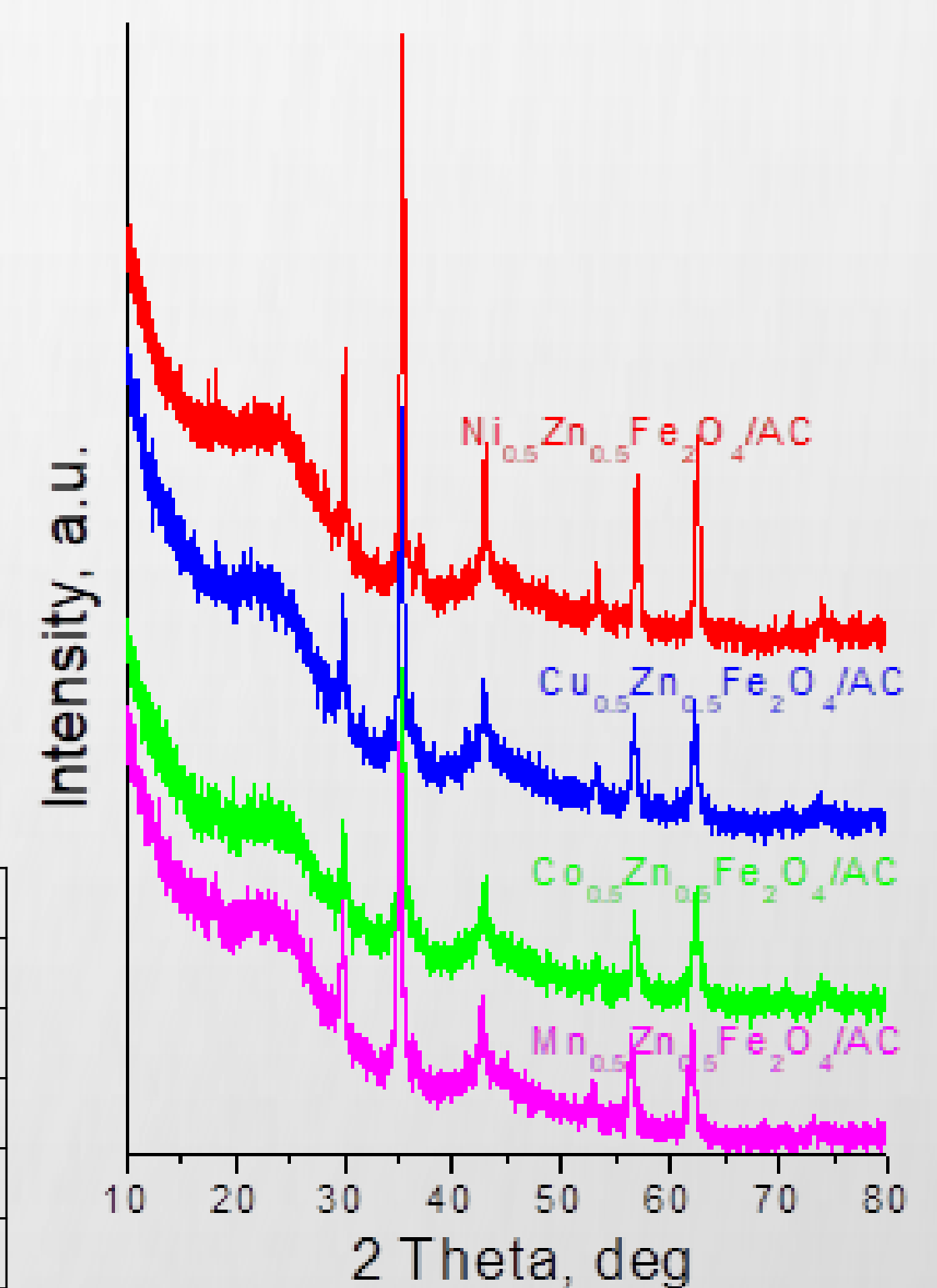
Материали и методи

Нанопорест активен въглен бе получен от костилки от череши чрез хидропирилиза във вертикален реактор от неръждаема стомана, поставен в тръбна пещ, при 973 K за 1 h. Полученият активен въглен бе модифициран с $M_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ (M=Cu, Co, Mn, Ni) ферити чрез импрегниране. Свойствата на композитите бяха изследвани чрез различни техники, сред които азотна физисорбция, прахова рентгенова дифракция, Мьосбаурова и Инфрарчервена спектроскопии и температурно-програмирана редукция с водород.

РЕЗУЛТАТИ

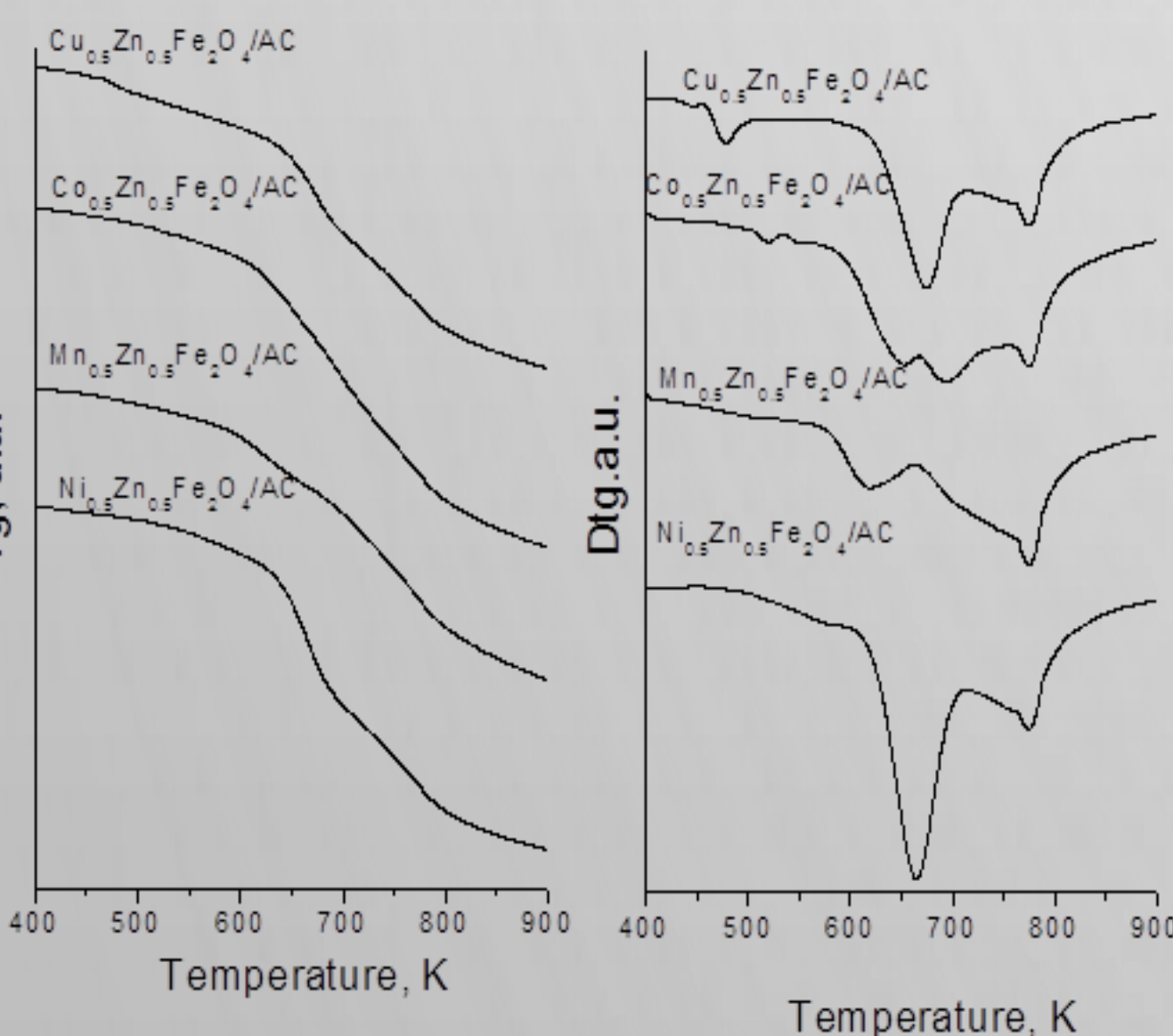


Sample	S_{BET} , m^2g^{-1}	S_{mic} , m^2g^{-1}	V_{mic} , cm^3g^{-1}	V_t , cm^3g^{-1}	V_p , cm^3g^{-1}
AC	488	430	0.18	0.23	0.66
$Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4/AC$	465	417	0.17	0.22	1
$Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4/AC$	459	403	0.16	0.23	0.92
$Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4/AC$	453	411	0.17	0.21	0.61
$Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4/AC$	454	407	0.16	0.21	0.78



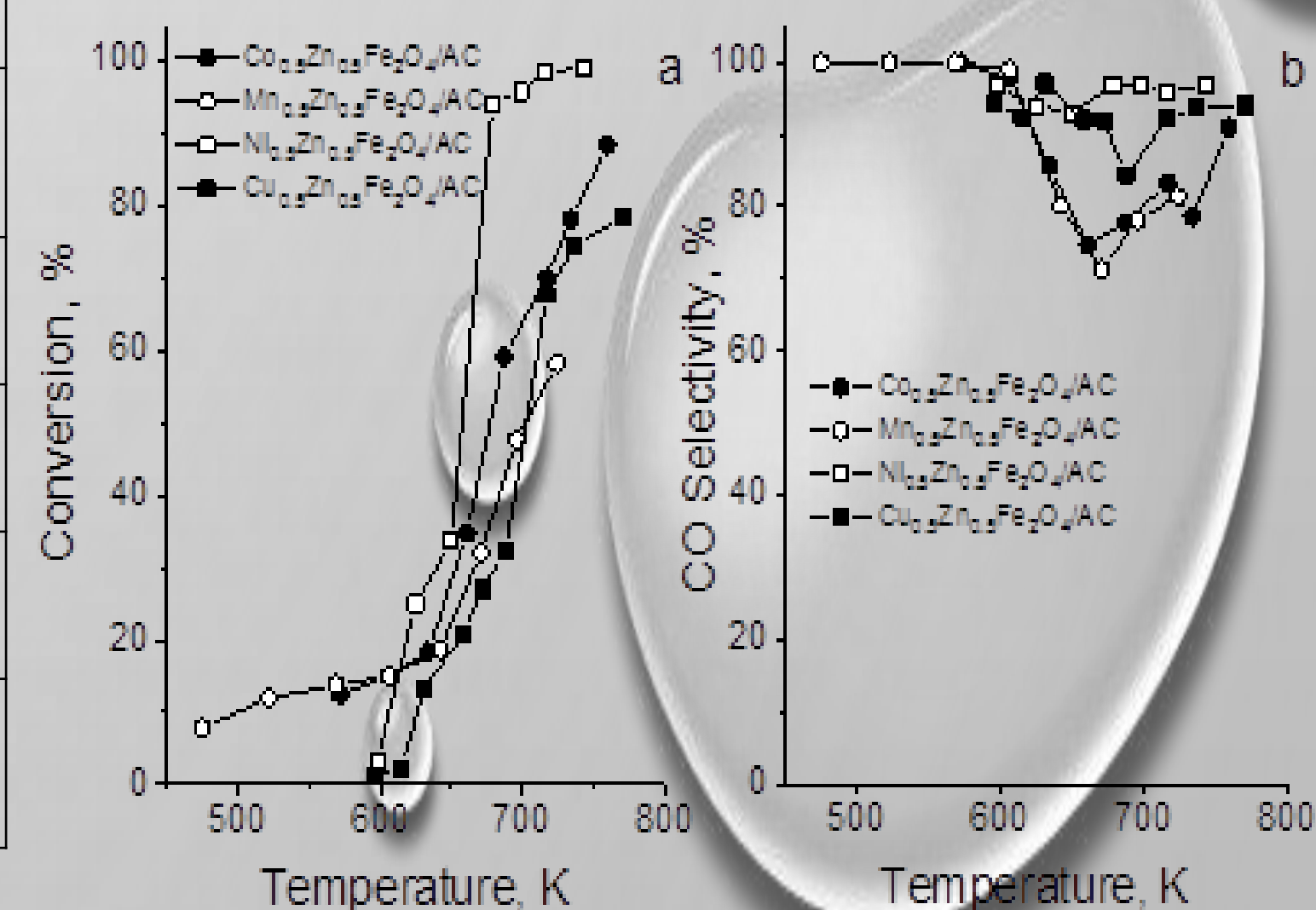
Sample	Acidic groups ($mmol g^{-1}$)				Total basic groups ($mmol g^{-1}$)
	Carboxylic	Lactone	Phenolic	Carbonyl	
AC	BDL	BDL	0.10	0.414	0.218

Sample	Phase composition	Cell parameters, Å	Crystallite size, nm
$Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4/AC$	Spinel, Fd-3m (97%)	8.425	21
	Cu_2O , Pn-3m (3%)	4.284	16
$Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4/AC$	Spinel Traces ZnO (<1%)	8.420	20
$Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4/AC$	Spinel	8.465	21
$Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4/AC$	Spinel	8.404	34



Sample	Components	IS, mm/s	QS, mm/s	Heff, T	FWHM, mm/s	G, %
$Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4/AC$	Sx1-(Cu,Zn) _x Fe _{3-x} O ₄	0.29	0.00	39.5	1.82	39
	Sx2--(Ni,Zn) _x Fe _{3-x} O ₄	0.66	0.00	37.9	2.00	38
	Db-Fe ³⁺ , SPM	0.34	0.50	-	0.54	22
$Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4/AC$	Sx1-(Ni,Zn) _x Fe _{3-x} O ₄	0.29	0.00	44.5	0.98	35
	Sx2--(Ni,Zn) _x Fe _{3-x} O ₄	0.66	0.00	39.8	1.85	48
	Db-Fe ³⁺ , SPM	0.34	1.23	-	1.03	17
$Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4/AC$	Sx1-(Mn,Zn) _x Fe _{3-x} O ₄	0.29	0.00	37.3	1.45	36
	Sx2--(Mn,Zn) _x Fe _{3-x} O ₄	0.66	0.00	34.2	2.00	53
	Db-Fe ³⁺ , SPM	0.36	1.14	-	1.03	11
$Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4/AC$	Sx1-(Co,Zn) _x Fe _{3-x} O ₄	0.29	0.00	44.9	1.60	36
	Sx2--(Co,Zn) _x Fe _{3-x} O ₄	0.66	0.00	40.9	1.88	43
	Db-Fe ³⁺ , SPM	0.34	0.89	-	0.71	21
$Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4/AC$ after cat. test	Sx1- χ -Fe ₅ C ₂	0.22	0.07	18.7	0.58	58
	Sx2- χ -Fe ₅ C ₂	0.17	0.07	10.9	0.70	21
	Sx3- χ -Fe ₅ C ₂	0.25	0.07	21.8	0.38	21

Каталитични тестове



Изводи

Резултатите от физикохимичните анализи показват, че активната фаза върху въглеродния носител представлява сложна смес от фино дисперсни ферити и заместен магнетит, което предполага, че каталитичното поведение на композитите зависи по сложен начин от собствената активност на всеки от компонентите на системата. Резултатите от получените каталитични тестове показват, че синтезираните материали притежават висока активност и изключително висока селективност до CO. Този ефект е най-ясно изразен за образеца, съдържащ Ni, където вероятно наличието на различни фази води до появата на синергизъм, който от своя страна благоприятства каталитичната активност в реакцията на разпадане на метанол.

Благодарности

Авторите изказват благодарности на проект КП-06-H27/9 за финансовата подкрепа. Проект BG05M2OP001-1.002-0019: „Чисти технологии за устойчива околна среда - вода, отпадъци, енергия за кръгова икономика“ (Clean & Circle), за развитие на Център за компетентност.