



UvA-DARE (Digital Academic Repository)

Solid 'oxygen reservoirs' for selective hydrogen oxidation

Beckers, J.

Publication date
2009

[Link to publication](#)

Citation for published version (APA):

Beckers, J. (2009). *Solid 'oxygen reservoirs' for selective hydrogen oxidation*. [Thesis, fully internal, Universiteit van Amsterdam].

General rights

It is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), other than for strictly personal, individual use, unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

Disclaimer/Complaints regulations

If you believe that digital publication of certain material infringes any of your rights or (privacy) interests, please let the Library know, stating your reasons. In case of a legitimate complaint, the Library will make the material inaccessible and/or remove it from the website. Please Ask the Library: <https://uba.uva.nl/en/contact>, or a letter to: Library of the University of Amsterdam, Secretariat, Singel 425, 1012 WP Amsterdam, The Netherlands. You will be contacted as soon as possible.

Samenvatting

Het **eerste hoofdstuk** is een algemene inleiding op de toepassing van ceria en op ceria gebaseerde materialen als katalysatoren voor selectieve oxidaties. Het hoofdstuk is in drieën opgedeeld: ten eerste een inleiding op ceria en op ceria gebaseerde materialen als katalysator; dan volgt een bespreking van enkele specifieke eigenschappen van ceria en op ceria gebaseerde materialen die van belang zijn voor de katalyse; ten slotte het gebruik van ceria en op ceria gebaseerde materialen als katalysatoren voor selectieve oxidaties. De kern van dit proefschrift is het gebruik van gedoopte ceria's als vaste zuurstofreservoirs (*Eng.* solid oxygen reservoir, SOR) voor de selectieve oxidatie van waterstof. Dopen betekent hier 'toevoegen aan' of 'vervangen': een deel van de ceriumatomen in het kristalrooster wordt vervangen door die van een ander element. De selectieve waterstofoxidatie is onderdeel van een nieuw oxidatief propaan-dehydrogenatieproces. Hierbij wordt de roosterzuurstof van de SOR gebruikt om het waterstof selectief weg te oxideren uit het reactiemengsel. Dit gebeurt bij een temperatuur van 550 °C. Dit proces heeft drie belangrijke voordelen: het verschuift het dehydrogenatie-evenwicht naar de productkant, het kan ter plaatse hitte genereren - wat voordelig is in verband met de endotherme dehydrogenatiereactie - en het vereenvoudigt de productscheiding.

Het **tweede hoofdstuk** gaat over de zoektocht naar actieve, selectieve en stabiele SOR's. **Deel 2.1** beschrijft hoe een genetisch algoritme (GA) wordt gebruikt om gedoopte ceria's met de gewenste katalytische eigenschappen te vinden. Dit type algoritmes bootst de evolutionaire biologie na. Een generatie katalysatoren wordt gemaakt en getest, en de volgende generatie wordt geselecteerd aan de hand van de prestaties van de voorgaande generaties. Selectie vindt plaats op basis van de zogenaamde *fitness* (geschiktheid) van de katalysatoren, die bepaald wordt door de activiteit en de selectiviteit. We hebben zesentwintig verschillende elementen gebruikt om vijf generaties gedoopte ceriakatalysatoren te maken, met als resultaat in totaal zevenennegentig katalysatoren. We hebben zes elementen gevonden waarmee selectieve katalysatoren gemaakt kunnen worden, namelijk: bismut, chroom, koper, kalium, mangaan, lood en tin (de zogenaamde 'goede' elementen). Het dopen met andere metalen levert inactieve katalysatoren op (bijvoorbeeld bij dopen met ytterbium,

neodymium of strontium) of niet selectieve katalysatoren (bijvoorbeeld bij dopen met ruthenium, palladium of platina, de zogenaamde 'slechte' elementen). Er is weinig synergie en het gedrag van katalysatoren gedoopt met twee elementen kan afgeleid worden uit het gedrag van katalysatoren gedoopt met de afzonderlijke elementen. De analyse van de elektronegativiteit, de ionradius en de concentratie toont aan dat de elektronegativiteit van de meeste 'goede' elementen tussen de 1,5 en 1,9 ligt. De gemiddelde *fitness* van de generaties neemt toe tot en met de derde generatie en blijft dan gelijk. Een belangrijke eigenschap van de gedoopte ceria's is dat ze veel stabiel zijn dan gedragen metaaloxides. Een met chroom en zirkonium gedoopte katalysator ($\text{Ce}_{0.90}\text{Cr}_{0.05}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_2$) vertoonde een hoge selectiviteit en activiteit gedurende tweehonderdvijftig cycli met een totale tijd van 148 uur, bij 550 °C. Er vond geen fasescheiding plaats tijdens de reactie en de deeltjesgrootte bleef gelijk.

In **deel 2.2** wordt onderzocht of perovskieten gebruikt kunnen worden als SOR's. Uit de veertien geteste perovskieten blijkt dat de katalytische eigenschappen in grote mate van de samenstelling van de katalysator afhangen. Het veranderen van het **B** atoom in LaBO_3 toont dat mangaan en kobalt een hogere selectiviteit geven dan ijzer en chroom. Daarnaast kunnen de katalytische eigenschappen ook beïnvloed worden door een deel van de La-atomen te vervangen door strontium of calcium. De beste resultaten worden verkregen met strontium-gedoopt LaMnO_3 . $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ is actief, selectief en stabiel, zelfs na 125 redox cycli bij 550 °C (totale reactietijd 70 uur). Een belangrijke ontdekking is dat de perovskieten een hogere activiteit per vierkante meter hebben dan de gedoopte ceria's.

Deel 2.3 gaat over met lood gedoopte ceria's. Loodoxide op alumina of silica en met lood gedoopt ceria zijn zeer actief en selectief, maar het lood(oxide) is niet stabiel gedurende de reactie. Met loodchromaat werden wel goede resultaten verkregen. Dit materiaal is het meest actieve en selectieve dat we tot nu toe getest hebben. Na 125 cycli zakt de activiteit weliswaar naar 25% van de beginwaarde, maar deze activiteit is nog steeds hoger dan die van de gedoopte ceria's en de perovskieten. Bovendien is voor de metingen puur loodchromaat gebruikt. De stabiliteit hiervan kan mogelijk verder verhoogd worden.

Het **derde hoofdstuk** gaat over de karakterisering van de katalysatoren. In **deel 3.1** worden de reductie- en oxidatie-eigenschappen (Eng. 'redox') van zes gedoopte ceria's onderzocht met behulp van temperatuurgeprogrammeerde reductie (TPR) en thermogravimetrische analyse (TGA). De gedoopte ceria's geven over het algemeen meer zuurstof af dan pure ceria. Verder is de temperatuur waarbij zuurstofafgifte plaatsvindt meestal ook lager, variërend van 110 °C (Cu-CeO₂) tot 550 °C (Ca-CeO₂, bepaald met H₂-TPR). Dit betekent dat de katalysatoren over een groot temperatuurgebied gebruikt kunnen worden. De reductiesnelheid bij 550 °C is gerelateerd aan de TPR-reductietemperatuur. Katalysatoren met een relatief lage TPR-reductietemperatuur, zoals met koper, mangaan, bismut of met lood gedoopt ceria, vertonen een hoge reductiesnelheid bij 550 °C. Omgekeerd hebben katalysatoren met een hoge TPR-reductietemperatuur, zoals Fe-CeO₂ en pure ceria, een lage reductiesnelheid bij 550 °C.

In **deel 3.2** worden de reductie- en oxydatie-eigenschappen van met koper gedoopt ceria en koperoxide op ceria onderzocht. Met behulp van TPR en Röntgendiffractie (XRD) tonen we aan dat de reductie plaatsvindt bij ~110 °C, ~150 °C, of ~190 °C, afhankelijk van het type katalysator. We schrijven de reductie bij ~110 °C toe aan in grote mate gedispergeerd koper, gedoopt in het ceria, en die bij ~190 °C aan koperoxide op ceria. Het is opvallend dat beide types na een redoxcyclus een reductietemperatuur van 150 °C hebben. De reductietemperatuur van het gedoopte ceria neemt toe na de redoxcyclus, waarschijnlijk door de vorming van koperclusters aan het oppervlak. Omgekeerd neemt de reductietemperatuur van het koper op ceria af doordat de koperoxidedeeltjes zich over het ceria-oppervlak verspreiden. Met deze kennis is een met koper gedoopte katalysator geanalyseerd na 16 cycli in de selectieve waterstofoxidatiereactie (bij 550 °C). Na de reactie werd geen koperoxide aangetroffen en de reductietemperatuur was ongeveer 110 °C. Dit toont aan dat het met koper gedoopt ceria de actieve fase is voor de selectieve waterstofoxidatie. Calorimetrische metingen tonen bovendien aan dat de waterstofoxidatie door gedoopte ceria's inderdaad exotherm kan zijn.

In **deel 3.3** beschrijven we vier manieren om met bismut gedoopte ceriakatalysatoren selectiever te maken. Het met bismut gedoopte ceria is een veelbelovende katalysator, maar de selectiviteit ervan zou verbeterd moeten

worden. We hebben ontdekt dat de selectiviteit hoger wordt door verhoging van de waterstofconcentratie, toevoeging van platina (waardoor een platina-bismut legering wordt gevormd die selectiever is dan de aparte metalen), toevoeging van tin (dit verhindert het zogenaamde *coken*, dat wil zeggen de vorming van vast koolstof op het katalysatoroppervlak) en door aanpassing van de reactietemperatuur. De beste resultaten worden verkregen bij een reactietemperatuur van 400 °C. Met behulp van waterstof- en propeen-TPR kunnen we beredeneren waarom dit zo is: 400 °C is *hoger* dan het reductiemaximum van waterstof maar *lager* dan het reductiemaximum van propeen. Anders gezegd, deze temperatuur is hoog genoeg om de waterstof te verbranden maar te laag voor een reactie met de koolwaterstoffen. Bij het niet selectieve pure ceria zijn de reductiemaxima omgekeerd: het reductiemaximum van waterstof ligt hier *boven* dat van propeen.

In **deel 3.4** onderzoeken we de relatie tussen de katalytische eigenschappen van gedoopte ceria's en de kristal grootte, en de hoeveelheid toegevoegd element. We tonen aan dat de mate van het *coken* van de koolwaterstoffen gerelateerd is aan de kristal grootte (kleine kristallen *coken* meer) en dat de mate van koolwaterstofoxidatie toeneemt door het dopen. Het toevoegen van chroom of koper verhoogt zowel de selectiviteit als de activiteit en de stabiliteit van het ceria. De propaanoxidatie neemt echter lineair toe met de hoeveelheid koper. Het beste resultaat verkregen we met de met chroom-gedoopte ceria's, die een maximale selectiviteit van 98% gaven, en een hoeveelheid waterstofoxidatie van maximaal 15% van de toegevoerde waterstof. De grote met chroom gedoopte ceriakristallen (tot aan 50 nm groot) vertonen de minste *coking* en de hoogste activiteit. Ook zijn deze katalysatoren stabiel in het reducerende gas: zelfs als de katalysator, nadat de waterstofoxidatie gestopt, is gedurende tien minuten in de dehydrogenatie-gasstroom blijft, wordt geen extra *coke* gevormd.

Bijlage I bevat een tabel met alle katalysatoren die voor dit onderzoek gemaakt zijn en laat de relatie zien tussen het succes van de synthese en het type en de concentratie van het element waarmee gedoopt wordt. **Bijlage II** bevat een overzicht van de activiteit van de SOR's, gegroepeerd naar analysemethode. Hierbij wordt ook aangegeven wat de relatie is tussen de hoeveelheid SOR die nodig is in het voorgestelde oxidatieve dehydrogenatieproces en de activiteit van de SOR.