

mgr. inż. Wojciech Patkowski

Katedra Technologii Chemicznej

Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej

Promotor: dr hab. inż. Wioletta Raróg-Pilecka, prof. uczelni

Promotor pomocniczy: dr inż. Magdalena Zybert

Katalizatory kobaltowe do syntezy amoniaku osadzone na wybranych tlenkach metali ziem rzadkich

Streszczenie

Optymalna formuła katalizatora kobaltowego do syntezy amoniaku nie została jak dotąd opisana, a jej opracowanie może być dokonane dopiero po dogłębnym poznaniu zależności między właściwościami składników kontaktu, a jego aktywnością. W niniejszej rozprawie opisano właściwości i aktywność katalizatorów kobaltowych do syntezy NH_3 osadzonych na tlenkach metali ziem rzadkich, przedstawiono ich wzajemne zależności oraz wyjaśniono przyczyny ich różnic i zmian.

Przedmiotem badań była grupa nośnikowych katalizatorów kobaltowych osadzonych na wybranych tlenkach metali ziem rzadkich: La_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 i Gd_2O_3 . Kontakty preparowano poprzez impregnację kapilarną poddanych wysokotemperaturowej obróbce nośników wodnym roztworem soli kobaltu do zawartości 10%_{wag.} Co oraz ich następczą kalcynację i aktywację (redukcję). Otrzymane materiały poddano szczegółowej charakterystyce z wykorzystaniem szerokiej gamy metod. Badaniom poddano nośniki, prekursorzy tlenkowe katalizatorów oraz ich postaci zredukowane (aktywne). Określono skład ilościowy i fazowy materiałów, ich stabilność termiczną, parametry teksturalne i strukturalne, morfologię, redukowalność, skład chemiczny powierzchni, zasadowość, parametry teksturalne fazy aktywnej, jej właściwości chemisorpcyjne, a także aktywność katalizatorów reakcji syntezy NH_3 . Eksperymenty prowadzono z wykorzystaniem spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukowanej, fizysorpcji azotu, termogravimetrii sprzężonej ze spektrometrią mas, temperaturowo-programowanej desorpcji wodoru i tlenku węgla(IV), temperaturowo-programowanej redukcji, transmisyjnej mikroskopii elektronowej, spektroskopii fotoelektronów wzbudzonych promieniowaniem rentgenowskim, dyfuzyjnej refleksyjnej spektroskopii w podczerwieni z transformatą Fouriera i dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego na materiale proszkowym. Aktywność katalizatorów kobaltowych wyznaczono w warunkach symulujących warunki przemysłowej instalacji syntezy NH_3 (470°C, 6,3 MPa, $\text{H}_2/\text{N}_3 = 3$) przy użyciu specjalistycznej aparatury wysokociśnieniowej do pomiarów szybkości reakcji syntezy.

Wyniki badań wskazują, że właściwości tlenków metali ziem rzadkich wykazują stopniową i regularną zmienność pomiędzy kolejnymi tlenkami w szeregu lantanowców. Do

zastosowań w roli nośników katalizatorów kobaltowych predysponuje je wysoka zasadowość oraz stabilność termiczna w warunkach redukujących. Jednocześnie ich ograniczeniami są niskie rozwinięcie powierzchni właściwej, brak porowatości, a także reaktywność względem H_2O , CO_2 oraz spinelu Co_3O_4 .

Wykazano, że metaliczny kobalt osadzony na tlenku metalu ziem rzadkich to układ zdolny do katalizowania reakcji syntezy amoniaku pod obniżonym ciśnieniem (6,3 MPa), z osiągnięciem wymiernych szybkości reakcji. Najwyższą aktywnością odznaczają się układy osadzone na tlenkach lekkich tj. La_2O_3 i Nd_2O_3 , a dla kolejnych układów aktywność stopniowo maleje, wraz ze spadkiem liczby atomowej lantanowca tworzącego tlenek. Faza aktywna powstająca w wyniku redukcji prekursora $LnCoO_3$, ma postać częściowo osadzonych w objętości nośnika cząstek metalicznego kobaltu.

Rodzaj tlenku metalu ziem rzadkich nie wywiera istotnego wpływu na parametry teksturalne fazy aktywnej. Jednocześnie udowodniono, że jej osadzenie na zasadowym nośniku podnosi zasadowość jej powierzchni, poprzez wykształcenie na niej centrów zasadowych typu Lewisa (donora elektronów). O sile wzmocnienia zdolności elektronodonorowych metalu decyduje rodzaj tlenku metalu ziem rzadkich i jego zasadowość. Do zwiększania gęstości elektronowej na powierzchni fazy aktywnej w układach Co/Ln_2O_3 przyczynia się występowanie oddziaływań SMSI. Aktywny wodór tworzący się na powierzchni cząstek kobaltu może ulegać zjawisku spływania (ang. spillover) na nośnik. Prowadzi to do jego lokalnej, częściowej redukcji i powstania form Ln_2O_{3-x} stanowiących promotor elektronowy.

Wskazano, że w układach typu Co/Ln_2O_3 o całkowitej aktywności katalizatora decyduje aktywność przypadająca na pojedyncze centrum reakcyjne (TOF). Ta determinowana jest przez siłę promującego wpływu nośnika, czyli jego zdolność do zwiększania gęstości elektronowej na powierzchni kobaltu. Ta uzależniona jest od promienia jonowego kationu Ln^{3+} . Wraz ze wzrostem promienia jonowego kationu tworzącego tlenek wzrasta jego przewodność i zasadowość, a w konsekwencji także zasadowość powierzchni katalizatora i jego aktywność. Aktywność katalizatorów (TOF) w reakcji syntezy NH_3 oraz zasadowość wzrasta wykładniczo ze wzrostem promienia jonowego kationu Ln^{3+} . Tak opisane zależności stwarzają możliwość projektowania nowych, sfunkcjonalizowanych katalizatorów kobaltowych o określonych właściwościach i kreśli perspektywy ich dalszego rozwoju i optymalizacji.

Słowa kluczowe: synteza amoniaku, katalizator kobaltowy, tlenki metali ziem rzadkich, lantanowce, SMSI, nośnik, promotor elektronowy

Wojciech Polkowski