

mgr inż. Magdalena Zybert

Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny

Katedra Technologii Chemicznej

Streszczenie rozprawy doktorskiej

**Preparatyka, właściwości i aktywność
promowanych katalizatorów kobaltowych do syntezy amoniaku**

Promotor: dr hab. inż. Wioletta Raróg-Pilecka

Przedstawiono właściwości fizykochemiczne oraz aktywność katalizatorów kobaltowych promowanych lantanem i barem przeznaczonych do procesu syntezy amoniaku. Układy katalityczne z kobaltem w roli fazy aktywnej stanowią nową, bardzo obiecującą grupę materiałów katalizujących reakcję syntezy NH_3 . Niezwykle istotną kwestią jest jednak dobór odpowiednich promotorów dla kobaltu, wpływających na poprawę jego aktywności.

Spreparowano dwie serie katalizatorów kobaltowych, w których w charakterze promotorów zastosowano lantan oraz bar. Otrzymano układy katalityczne różniące się zawartością lantanu (0-60,4%wag.) oraz temperaturą kalcynacji prekursorów katalizatorów. Podczas preparatyki zastosowano metodę współstrącania jako stosunkowo prostą i atrakcyjną z technologicznego punktu widzenia. Drugi promotor (bar) wprowadzano metodą impregnacji kapilarnej prekursora katalizatora roztworem soli baru. Opracowano oryginalną metodę oznaczania składu badanych prekursorów katalizatorów w formie tlenkowej, opartą o analizę termogravimetryczną otrzymanych materiałów, prowadzoną w atmosferze gazu obojętnego oraz redukującego.

Otrzymane materiały poddano szczegółowej charakterystyce fizykochemicznej. Układy w formie tlenkowej (prekursory katalizatorów) zbadano pod względem składu chemicznego, składu fazowego oraz właściwości teksturalnych. Natomiast badania materiałów w formie zredukowanej (katalizatory) obejmowały analizę składu fazowego, właściwości strukturalnych oraz charakterystykę powierzchni fazy aktywnej. Do badań wykorzystano następujące techniki: termogravimetrię sprzężoną ze spektrometrią mas, optyczną spektrometrię emisyjną ze wzbudzeniem w plazmie indukowanej, fizysoorpcję azotu, dyfrakcję rentgenowską, skaningową mikroskopię elektronową oraz temperaturowo-programowaną desorpcję wodoru. W celu określenia wpływu obecności promotorów na

przebieg redukcji katalizatorów przeprowadzono pomiary temperaturowo-programowanej redukcji sprzężonej ze spektrometrią mas.

Aktywność katalityczną badanych kontaktów testowano w reakcji syntezy NH_3 w warunkach zbliżonych do przemysłowych warunków pracy katalizatorów ($T = 370\text{-}470^\circ\text{C}$, $p = 6,3 \text{ MPa}$, $\text{H}_2:\text{N}_2 = 3:1$), stosując całkową metodę pomiaru. Z kolei pomiar różniczkowy umożliwił wyznaczenie charakterystyki kinetycznej, tzn. zależności szybkości reakcji od zawartości NH_3 w fazie gazowej dla najaktywniejszych spośród spreparowanych kontaktów. Stabilność termiczną otrzymanych układów katalitycznych określono poprzez badania zmian wielkości powierzchni fazy aktywnej oraz zmian aktywności katalizatorów na skutek ich wygrzewania w temperaturze wyższej niż standardowa temperatura pracy katalizatora w reaktorze syntezy NH_3 .

Stwierdzono, że podstawowymi czynnikami determinującymi właściwości badanych układów katalitycznych na bazie kobaltu są zawartość lantanu (promotora) oraz temperatura kalcynacji prekursorów katalizatorów. Zwiększenie temperatury kalcynacji prekursorów katalizatorów wpływa niekorzystnie na ich właściwości fizykochemiczne ze względu na silne spiekanie tych materiałów.

Dowiedziano, że lantan jest efektywnym promotorem katalizatorów kobaltowych, jednak efekt promujący ściśle zależy od ilości wprowadzonego promotora. Zwiększenie zawartości lantanu znacząco poprawia parametry teksturalne prekursorów katalizatorów, jak również strukturę układów w formie zredukowanej. Zaobserwowano wyraźną korelację pomiędzy wzrostem wielkości powierzchni fazy aktywnej oraz jej aktywności, a wzrostem ilości wprowadzonego promotora. Stwierdzono, że w badanych układach katalitycznych lantan pełni funkcję promotora strukturalnego.

Postuluje się, że funkcja baru w otrzymanych katalizatorach jest podwójna. Podobnie jak lantan, bar działa strukturotwórczo, tzn. zapobiega spiekaniu kobaltu w warunkach reakcji. Jednak dominująca rola baru polega na modyfikowaniu powierzchni fazy aktywnej, co skutkuje znacznym wzrostem aktywności kobaltu. W wyniku współpromocji kobaltu lantanem i barem zaobserwowano efekt synergii.

Stwierdzono, że katalizatory o najwyższej zawartości lantanu ($\text{Co/La}(55,7)/\text{Ba}$ oraz $\text{Co/La}(60,4)/\text{Ba}$) są aktywniejsze niż katalizator żelazowy KM I, stosowany powszechnie w przemysłowej syntezie amoniaku. Charakterystyka kinetyczna katalizatorów kobaltowych wskazuje także, że są one mniej wrażliwe na zmiany stężenia NH_3 w fazie gazowej niż kontakt żelazowy. Ocena głównych właściwości katalitycznych badanych układów, tj. aktywności początkowej, termostabilności oraz charakterystyki kinetycznej, wskazuje na

duży potencjał aplikacyjny otrzymanych kontaktów kobaltowych promowanych znaczną ilością lantanu ($\geq 55,7\%$ wag.). Zastosowanie opracowanego, aktywnego katalizatora kobaltowego, w charakterze uzupełnienia dla katalizatora żelazowego w dolnych warstwach złoża w reaktorze dwuzłożowym, kreśli perspektywy osiągnięcia wymiernych oszczędności energetycznych w procesie syntezy amoniaku.

Magdalena Zybort