

OTMAR VOGT*, JAN OGONOWSKI*, BARBARA LITAWA**

WPLYW WŁAŚCIWOŚCI KWASOWO-ZASADOWYCH I REDUKOWALNOŚCI KATALIZATORÓW Bi-Si-O MODYFIKOWANYCH WYBRANYMI JONAMI METALI NA ICH AKTYWNOŚĆ W PROCESIE OCM-CO₂

THE INFLUENCE OF ACID-BASIC PROPERTIES AND REDUCIBILITY OF Bi-Si-O CATALYSTS MODIFIED WITH CHOSEN IONS OF TRANSITIONAL METALS ON THEIR ACTIVITY IN THE OCM-CO₂ PROCESS

Streszczenie

Badano wpływ właściwości kwasowo-zasadowych oraz redukowalności katalizatora Bi-Si-O modyfikowanego jonami chromu, manganu, miedzi i cynku na aktywność w procesie OCM-CO₂. Najwyższą aktywność w badanym procesie wykazał katalizator modyfikowany jonami cynku. Kontaktowi temu odpowiadały również największa konsumpcja wodoru oraz najmniejsze stężenie centrów kwasowych i zasadowych.

Słowa kluczowe: metan, ditlenek węgla, OCM, tlenek bizmutu

Abstract

The influence of the acid-basic properties and the reducibility of Bi-Si-O catalysts modified with ions of chromium, manganese, copper and zinc on their activity in the OCM-CO₂ process was studied. Catalyst modified with ions of zinc showed the highest activity in the studied process. This catalysts showed also the largest consumption of hydrogen and the lowest concentration of the acidic and basic centres.

Keywords: methane, carbon dioxide, OCM, bismuth oxide

* Dr inż. Otmar Vogt, prof. dr hab. inż. Jan Ogonowski, Instytut Chemii i Technologii Organicznej, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska.

** Mgr inż. Barbara Litawa, Międzynarodowe Studium Doktoranckie IKiFP PAN.

1. Wstęp

Postępujące zmiany klimatyczne są jednym z głównych problemów ekologicznych ostatnich lat. Globalne ocieplenie klimatu jest związane głównie z rosnącą emisją gazów cieplarnianych (m.in. ditlenku węgla) do atmosfery. Stąd też ograniczenie emisji tych związków do atmosfery przez włączenie ich do różnych procesów technologicznych stanowi tak ważny przedmiot badań. Obecnie zastosowanie ditlenku węgla w syntezie chemicznej jest ograniczone zaledwie do kilku procesów przemysłowych, m.in. do syntezy mocznika, kwasu salicylowego, węglanów nieorganicznych oraz jako dodatek do gazu syntezowego w syntezie metanolu.

Innym istotnym gazem cieplarnianym, ze względu na bogate zasoby oraz możliwość zastosowania jako surowca energetycznego i surowca do syntez, jest metan. Obecnie odgrywa coraz większą rolę jako paliwo do silników spalinowych (CNG – *Compressed Natural Gas*). Ponadto metan stosuje się pośrednio do wielu syntez chemicznych, m.in. syntezy metanolu w oparciu o gaz syntezowy, syntezy eterów (MTBE, DME), etylenu i propylenu (proces MTO).

Jedną z możliwych dróg wspólnego wykorzystania obydwu wymienionych gazów, w celu uzyskania cenniejszych komponentów, jest bezpośrednia konwersja metanu do wyższych węglowodorów w procesie utleniającego sprzęgania (OCM–CO₂). Dotychczasowe badania doprowadziły do opracowania wielu katalizatorów (złożonych głównie z tlenków metali), przejawiających aktywność katalityczną w procesie utleniającego sprzęgania metanu w obecności tlenu [1, 2]. Podstawową wadą takiej realizacji procesu jest znaczny udział reakcji głębokiego utleniania CH₄, będący efektem zastosowania bardzo reaktywnego czynnika utleniającego. W celu ograniczenia problemów wynikających ze stosowania tlenu jako czynnika utleniającego proponuje się prowadzenie reakcji utleniającego sprzęgania metanu w obecności znacznie łagodniejszego utleniacza, jakim jest CO₂ [3].

W pracach realizowanych w naszym zespole jednym z układów katalitycznych przejawiających aktywność w badanej reakcji był katalizator bizmutowy naniesiony na krzemionkę. Dla tego układu katalitycznego przeprowadzono testy temperaturowo programowanej redukcji oraz temperaturowo programowanej desorpcji ditlenku węgla i amoniaku. Do badań użyto katalizatory o zawartości tlenku bizmutu: 10%, 33% oraz 50% wag. Porównawczo wykonano również testy dla tlenku bizmutu oraz nośnika. Z przeprowadzonych badań wynika, że katalizatory łatwiej ulegające redukcji charakteryzowały się większą aktywnością. Na przebieg procesu korzystnie wpływała obecność mocnych centrów kwasowych i zasadowych oraz centrów kwasowych średniej mocy [4]. W niniejszym artykule przedstawiono aktywność katalizatora Bi–Si–O (33% Bi₂O₃) modyfikowanego jonami metali przejściowych. Domieszkę wprowadzano w takiej ilości, aby stosunek atomowy Metal/Bi wynosił 1:10.

2. Część badawcza

2.1. Metodyka badań

Katalizator bizmutowy 33% Bi₂O₃/SiO₂ przygotowano metodą impregnacji żelu krzemionkowego wodnym roztworem azotanu bizmutu. Binarny układ Bi₂O₃/SiO₂ modyfikowano kolejno jonami: chromu, miedzi, manganu i cynku przy stosunku atomowym

Metal : Bi = 1:10. Źródłem jonów chromu, miedzi, manganu i cynku były odpowiednie azotany. Prekursor suszono w suszarce przez 8 h, po czym kalcynowano w przepływie powietrza w temperaturze 750°C przez 8 h. Otrzymany katalizator ucierano w moździerzu, prasowano i kruszono, uzyskując stosowaną w dalszych badaniach frakcję o uziarnieniu 0,2–0,3 mm.

Właściwości kwasowo-zasadowe oraz redukowalność otrzymanych kontaktów badano w reaktorze kwarcowym połączonym *on-line* z chromatografem wyposażonym w detektor TCD. Do badań TPR-H₂ użyto próbki o masie 0,1 g, natomiast do analiz TPD-CO₂ i TPD-NH₃ próbki o masie 0,3 g. We wszystkich przypadkach próbki odgazowano w przepływie helu. Następnie, w przypadku TPD-CO₂ i TPD-NH₃ przeprowadzono przez 30 min adsorpcję, odpowiednio, ditlenku węgla lub amoniaku, w temperaturze 100°C. Kolejnym etapem było usunięcie fizycznie zaadsorbowanego czynnika. W tym celu przez 2 h przepuszczano przez reaktor hel, przy natężeniu przepływu 30 cm³/min. Tak przygotowane próbki poddawano procesowi temperaturowo programowanej desorpcji. Próbkę ogrzewano w przepływie helu do temperatury 750°C, przy stałym naroście temperatury wynoszącym 10°C/min. W badaniach TPR-H₂ do redukcji katalizatora użyto mieszaniny wodoru–argon w stosunku objętościowym 1:5. Natężenie przepływu mieszaniny redukującej wynosiło 30 cm³/min. Temperaturowo programowaną redukcję prowadzono, zachowując identyczny, jak w przypadku TPD-CO₂ i TPD-NH₃ reżim temperaturowy.

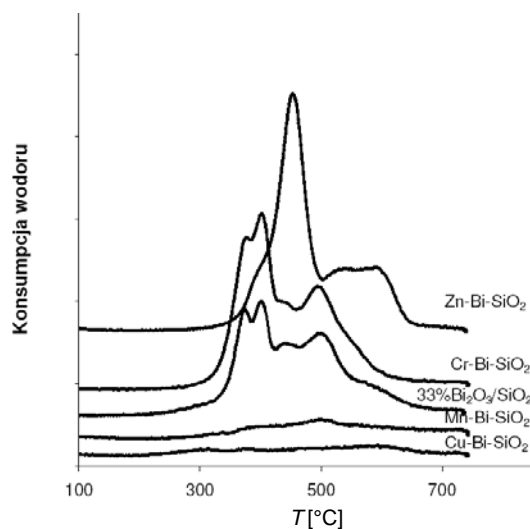
Testy katalityczne przeprowadzono w mikroreaktorze kwarcowym, zasilanym strumieniem surowca, o stosunku molowym CO₂/CH₄ = 4. Natężenie przepływu (10 cm³/min) oraz skład surowca regulowano za pomocą cyfrowych przepływomierzy masowych. Proces prowadzono w temperaturze 750°C. Każdorazowo w mikroreaktorze umieszczano 0,5 g katalizatora. Produkty reakcji analizowano jednocześnie na chromatografach wyposażonych w detektory TCD i FID.

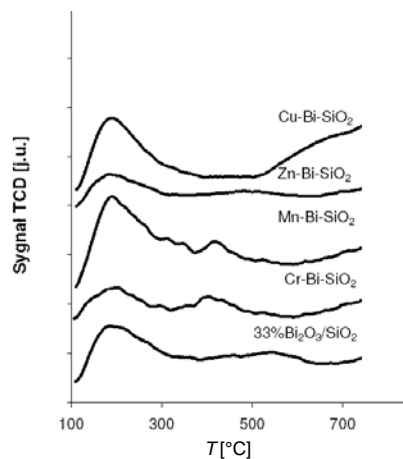
2.2. Wyniki badań

Wyniki badań przedstawiono na poniższych rysunkach (rys. 1–6).

Rys. 1. Krzywe temperaturowo programowanej redukcji wodorem otrzymane dla badanych katalizatorów

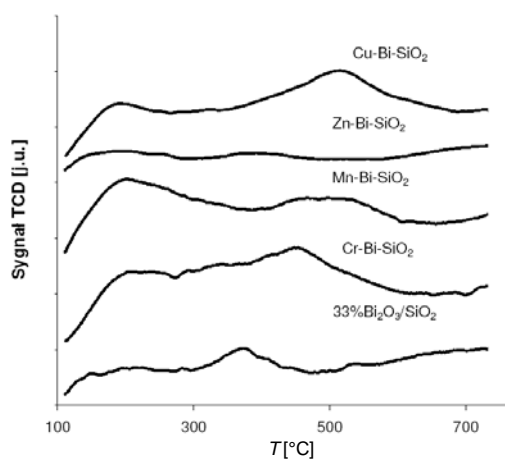
Fig. 1. The temperature-programmed hydrogen reduction curves of used catalysts





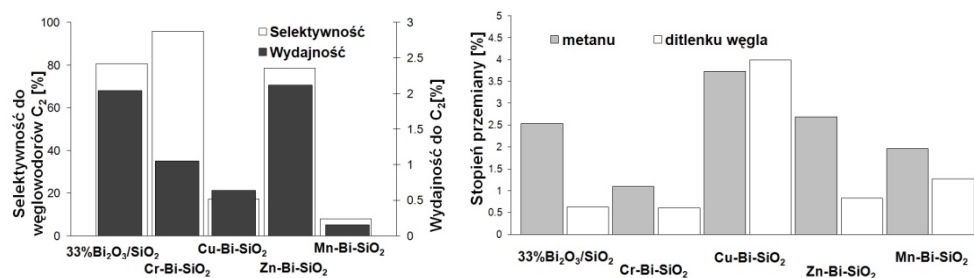
Rys. 2. Krzywe temperaturowo programowanej desorpcji ditlenku węgla z powierzchni badanych katalizatorów

Fig. 2. The temperature-programmed carbon dioxide desorption curves from used catalyst surface



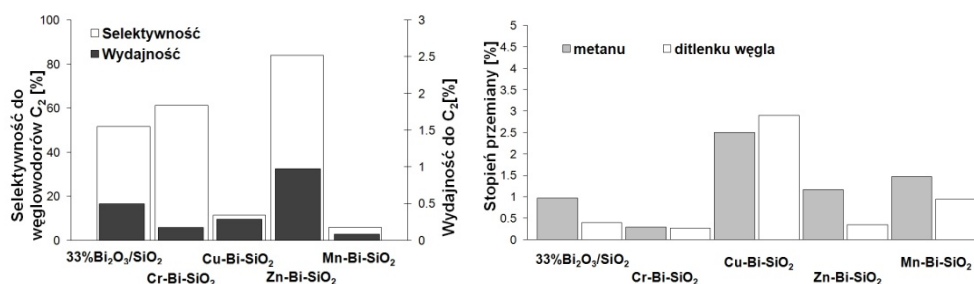
Rys. 3. Krzywe temperaturowo programowanej desorpcji amoniaku z powierzchni badanych katalizatorów

Fig. 3. The temperature-programmed ammonia desorption curves, from used catalyst surface



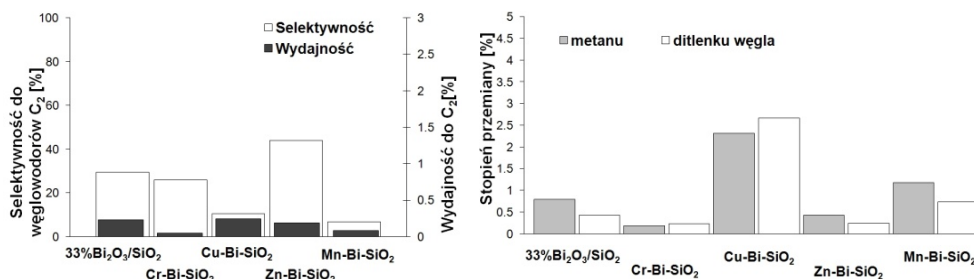
Rys. 4. Aktywność badanych katalizatorów po 20 min procesu

Fig. 4. The catalysts activity after 20 minutes of process



Rys. 5. Aktywność badanych katalizatorów po 40 min procesu

Fig. 5. The catalysts activity after 40 minutes of process



Rys. 6. Aktywność badanych katalizatorów po 70 min procesu

Fig. 6. The catalysts activity after 70 minutes of process

2.3. Omówienie wyników badań

Na podstawie wyników analiz TPR stwierdzono brak konsumpcji wodoru w badanym zakresie temperatur dla katalizatora 33% Bi₂O₃/SiO₂ modyfikowanego jonami miedzi i manganu. W przypadku kontaktu modyfikowanego jonami chromu temperatura rozpoczęcia redukcji była taka sama jak w przypadku katalizatora niemodyfikowanego. Wprowadzenie jonów cynku spowodowało przesunięcie temperatury początku redukcji (o ponad 50°C) w stronę wyższych temperatur. W badanych przypadkach, z wyjątkiem układu modyfikowanego jonami miedzi i manganu, konsumpcja wodoru była większa niż w przypadku układu niemodyfikowanego.

Z analiz TPD-CO₂ wynika, że modyfikacja kontaktu Bi-Si-O jonami chromu powoduje wzrost liczby centrów zasadowych średniej mocy, przy równoczesnym zmniejszeniu stężenia centrów mocnych. Zmniejszenie stężenia mocnych centrów zasadowych występuje również w przypadku katalizatora modyfikowanego jonami cynku, jednak wówczas stężenie słabych centrów zasadowych również ulega zmniejszeniu. Znaczący wzrost stężenia słabych oraz mocnych centrów kwasowych stwierdzono w przypadku katalizatorów modyfikowanych jonami miedzi, chromu oraz manganu, natomiast na powierzchni kontaktu modyfikowanego jonami cynku nie zaobserwowano centrów kwasowych.

Modyfikacja kontaktu jonami kobaltu i chromu spowodowała wzrost selektywności do węglowodorów C₂ przy równoczesnym spadku stopnia przereagowania metanu. Modyfikacja jonami cynku nie prowadziła do istotnych zmian aktywności katalizatora. Największy wzrost stopnia przemiany zarówno metanu, jak i ditlenku węgla stwierdzono w przypadku katalizatora bizmutowego modyfikowanego jonami miedzi. Podobny wpływ stwierdzono dla kontaktu modyfikowanego jonami manganu. Selektywność i wydajność reakcji na tych kontaktach były jednak niskie. Katalizator modyfikowany jonami miedzi charakteryzował się stałą aktywnością w czasie prowadzenia procesu.

Zarówno katalizator modyfikowany jonami miedzi, jak również katalizator modyfikowany jonami manganu nie ulegały redukcji w badanym zakresie temperatur. Ponadto analiza TPD-CO₂ w obydwu przypadkach nie wykazała wzrostu stężenia centrów zasadowych. W testach katalitycznych katalizatory te charakteryzowały się szczególnie wysokimi stopniami przemiany, głównie ditlenku węgla, i bardzo niską selektywnością do węglowodorów C₂ (przede wszystkim układ modyfikowany jonami miedzi). Układ katalityczny zawierający chrom wykazał dużą zdolność konsumpcji wodoru, ponadto domieszkowanie jonami tego metalu powodowało wzrost stężenia centrów zasadowych średniej mocy, podczas gdy

mocne centra były praktycznie nieobecne. W początkowym etapie reakcji wykazywał on wysoką aktywność, która ulegała zmniejszeniu w czasie procesu. Szczególny przypadek stanowił kontakt modyfikowany jonami cynku, dla którego stężenie zarówno słabych, jak i mocnych centrów zasadowych było mniejsze niż przed modyfikacją. Profil TPR katalizatora 33% Bi₂O₃/SiO₂ modyfikowanego jonami cynku znacznie odbiegał od profilu katalizatora wyjściowego. Kontakt modyfikowany jonami cynku charakteryzował się wysoką wydajnością węglowodorów C₂.

3. Wnioski

1. Najwyższą wydajność i selektywność uzyskano w obecności katalizatora modyfikowanego jonami cynku.
2. Największą konwersję metanu i ditlenku węgla, przy najniższej selektywności tworzenia węglowodorów C₂, uzyskano na katalizatorze modyfikowanym jonami miedzi. Na powierzchni tego kontaktu stwierdzono najwyższe stężenie mocnych centrów kwasowych.
3. Modyfikacja katalizatora 33% Bi₂O₃/SiO₂ jonami Cr, Cu i Mn nie prowadzi do wzrostu wydajności węglowodorów C₂.

Literatura

- [1] Shuben L., Journal of Natural Gas Chemistry, 12, 2003, 1.
- [2] Jingjing W., Haili Z., Song Q., Changwei H., Applied Catalysis A: General, 323, 2007, 126.
- [3] Vogt O., Ogonowski J., Litawa B., Nafta-Gaz, 2, LXII, 2006, 64.
- [4] Litawa B., Ogonowski J., Vogt O., Prace Instytutu Technicznego Państwowej Wyższej Szkoły Zawodowej w Nowym Sączu (w druku).