

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

WPŁYW SPOSOBU PREPARATYKI NA AKTYWNOŚĆ UKŁADÓW La–Mg–O

THE EFFECT OF PREPARATION OF La–Mg–O CATALYSTS ON THEIR ACTIVITY

Streszczenie

Badano wpływ metodyki preparatyki nośnika oraz katalizatora na jego aktywność w procesie OCM–CO₂. Najlepsze wyniki uzyskano dla katalizatora opartego na tlenku magnezu otrzymanym metodą strącaniową. Układ o składzie 10,5% mol La₂O₃/MgO uzyskany metodą współstrącenia wykazał wyższą aktywność w porównaniu z katalizatorem otrzymanym metodą impregnacji.

Słowa kluczowe: utleniająca kondensacja metanu, CO₂

Abstract

The influence of carrier and catalyst preparation methodology on its activity in OCM–CO₂ process was studied. The best results were received for catalyst supported on magnesium oxide, obtained in the precipitation method. 10,5% mol. La₂O₃/MgO composition synthesized by co-precipitation has given higher activity then catalyst based on the impregnation method.

Keywords: oxidative coupling of methane, CO₂

* 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

Opublikowane w 1982 roku wyniki badań Kellera i Bahsina [1] zapoczątkowały szereg prac zmierzających do opracowania aktywnego katalizatora w procesie utleniającego sprzęgania metanu (OCM). Wśród testowanych układów znaczącą grupę stanowią katalizatory oparte na tlenku magnezu [2–6]. Istotnym elementem badań tych układów jest wpływ rodzaju [4–6, 8] i masy [5] użytego modyfikatora na właściwości katalizatora. Ponadto wiele uwagi poświęcono wpływowi, jaki wywiera rodzaj użytego prekursora [2, 7] i metoda otrzymywania katalizatora [3, 7, 9–11] na jego właściwości fizykochemiczne oraz aktywność w omawianym procesie. Wcześniejsze badania [12] wykazały, że spośród katalizatorów lantanowo-magnezowych najwyższą aktywność w procesie utleniającego sprzęgania metanu w obecności ditlenku węgla wykazuje katalizator o składzie 10,5% mol $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MgO}$. Obecne badania mają na celu określenie wpływu preparatyki nośnika oraz katalizatora na jego aktywność w reakcji konwersji metanu do węglowodorów C_2 w obecności CO_2 .

2. Część badawcza

2.1. Metodyka badań

Serię katalizatorów lantanowo-magnezowych o składzie: 10,5% mol $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ przygotowano metodą impregnacji tlenku magnezu wodnym roztworem octanu lantanu (LOBA-CHEMIE). W charakterze nośnika stosowano tlenek magnezu otrzymany metodami strącania $\text{MgO}(1)$ i cytrynianową $\text{MgO}(2)$. Ponadto w badaniach porównawczych użyto produktu handlowego firmy POCH – $\text{MgO}(3)$.

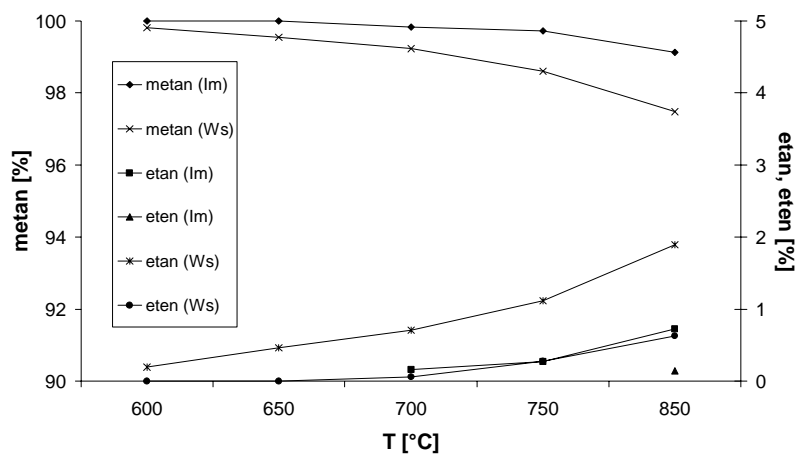
Chcąc określić wpływ metody otrzymywania katalizatora o wyżej wymienionym składzie na jego aktywność, przeprowadzono również jego syntezę metodą współstrącania. Proces współstrącania tlenków magnezu i lantanu odpowiednio z azotanu magnezu (POCH) i octanu lantanu (LOBA-CHEMIE) przeprowadzono w temperaturze pokojowej w obecności amoniaku, jako czynnika strącającego. Strącanie prowadzono przy $\text{pH} = 10$ przez 2 h. Następnie osad odsączono, przemyto wodą i suszono przez 1 dzień w temperaturze pokojowej. Prekursor otrzymany zarówno w procesie impregnacji, jak i podczas współstrącania suszono w suszarce przez 8 h, po czym kalcynowano w przepływie powietrza w temperaturze 850°C przez 8 h. Do badań katalitycznych używano granulatu o uziarnieniu 0,2–0,3 mm. Każdorazowo w mikroreaktorze umieszczano 50 mg katalizatora.

Testy katalityczne prowadzono techniką impulsową w reaktorze kwarcowym połączonym *on line* z chromatografem gazowym. Jako gaz nośny stosowano argon. Mieszaninę CO_2/CH_4 o określonym stosunku molowym wprowadzano do reaktora za pomocą pętli (pojemność $1,3\text{ cm}^3$) zaworu sześciodrożnego. Proces prowadzono w temp. od 600 do 850°C .

Skład surowca oznaczano za pomocą chromatografu GCHF 18.3 (kolumna Carboxan 1000, 3 m, detektor TCD), natomiast skład węglowodorowy mieszaniny poreakcyjnej analizowano za pomocą chromatografu HP5890 sII (kolumna HP-Al/S 30 $\text{m} \times 0,530 \times 15$, detektor FID).

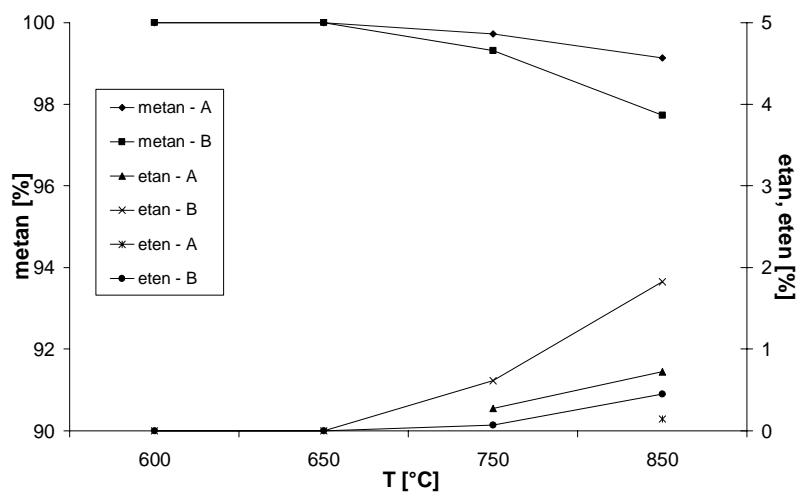
2.2. Wyniki badań

Wyniki badań przedstawiono na ryc. 1–3.



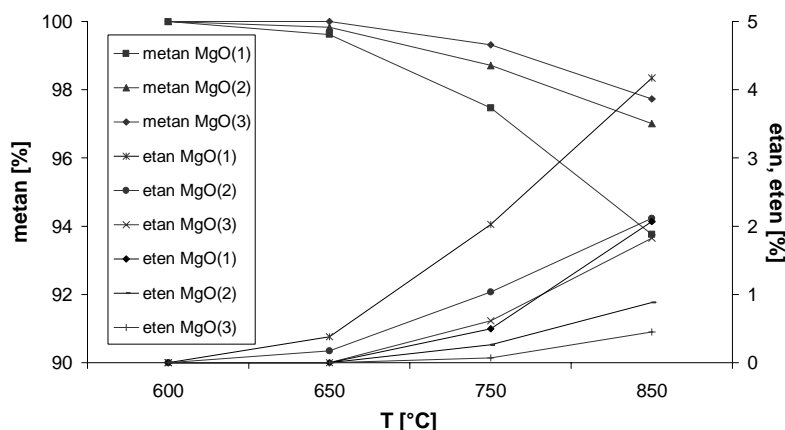
Ryc. 1. Porównanie aktywności katalizatorów otrzymanych metodą współstrącenia i impregnacji przy stosunku molowym $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 2,5$, gdzie: (Ws) – współstrącenie, (Im) – impregnacja

Fig. 1. The comparison of catalyst activity obtained in co-precipitation and impregnation method at the molar ratio $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 2,5$, where: (Ws) – co-precipitation, (Im) – impregnation



Ryc. 2. Wpływ stosunku molowego CO_2/CH_4 na wydajność węglowodorów C_2 na katalizatorze 10,5% mol. $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ (1): A – stosunek molowy $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 2,5$, B – stosunek molowy $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 5$

Fig. 2. The influence of molar ratio CO_2/CH_4 on C_2 hydrocarbons yield on 10,5% mol. $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ (1): A – molar ratio $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 2,5$, B – molar ratio $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 5$



Ryc. 3. Porównanie aktywności katalizatorów otrzymanych metodą impregnacji na podstawie nośników MgO (1), MgO (2) i MgO (3), przy stosunku $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 5$

Fig. 3. The comparison of catalyst activity obtained in impregnation method supported on magnesium oxide MgO (1), MgO (2) i MgO (3), at molar ratio $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 5$

2.3. Omówienie wyników badań

Prezentowane w artykule [12] wyniki badań XRD wykazały obecność tlenków: La_2O_3 , MgO oraz La_2MgO_x lub $\text{La}(\text{OH})_3$. Jednak na podstawie tych badań rozróżnienie $\text{La}(\text{OH})_3$ i La_2MgO_x nie było możliwe. Obecność wodorotlenku lantanu w temperaturze reakcji można jednak wykluczyć, ponieważ ulega on rozkładowi w temp. 300–400°C [13]. Ponadto na podstawie badań DTA-TGA wykonanych dla katalizatora La–Mg–O [12] nie zaobserwowano zmian składu katalizatora w przedziale temperatur, w którym prowadzono testy katalityczne. Wyraźne zmiany widoczne są natomiast w niższych temperaturach i wynikają z oddziaływania katalizatora z parą wodną zawartą w powietrzu, w czasie jego przechowywania.

Porównanie wyników uzyskanych na katalizatorze otrzymanym metodą współstrącenia i impregnacji (ryc. 1) pozwala stwierdzić wyższą aktywność katalizatora przygotowanego pierwszą ze wspomnianych metod. Dodatkową zaletą tego katalizatora jest wykazywanie aktywności w znacznie niższej temperaturze. Stwierdzono również, że wraz ze wzrostem stosunku molowego CO_2/CH_4 (ryc. 2) zwiększa się stężenie węglowodorów C_2 w produktach reakcji.

Dalsze badania, wykonane w obecności katalizatorów lantanowo-magnezowych otrzymanych metodą impregnacji na nośnikach, wykazały, że największy udział węglowodorów C_2 w mieszaninie poreakcyjnej występuje w przypadku zastosowania nośnika otrzymanego metodą strącania.

W przypadku wszystkich badanych katalizatorów stwierdzono, że udział węglowodorów C_2 w produktach reakcji rośnie wraz ze wzrostem temperatury. Wzrost temperatury reakcji prowadzi również do zmiany składu węglowodorów C_2 . W mieszaninie produktów C_2 w niższych temperaturach przeważa etan, a w wyższych rośnie udział etenu.

3. Wnioski

1. Katalizator 10,5% La/MgO przygotowany metodą współstrącenia wykazuje wyższą aktywność w procesie OCM–CO₂ niż układ otrzymany przez impregnację.
2. Najlepsze wyniki pod względem selektywności i wydajności tworzenia węglowodorów C₂ uzyskano dla katalizatorów lantanowych syntezowanych metodą impregnacji, naniesionych na tlenek magnezu uzyskany metodą strącania.

Literatura

- [1] Keller G.E., Bhsin M.M., J. Catal., 73, 1982, 9.
- [2] Choudhary V.R., Rane V.H., Gadce R.V., J. Catal., 145, 1994, 300.
- [3] Zhen K., Li S., Bi Y., Yang X., Wei Q., Catalysis Lett. 23, 1994, 369.
- [4] Choudhary V.R., Rane V.H., Chaudhari S.T., React. Kinet. Catal. Lett., 63, 1998, 371.
- [5] Choudhary V.R., Rane V.H., Chaudhari S.T., App. Catal. A: General, 158, 1997, 121.
- [6] Thomasson P., Tyagi O.S., Knozinger H., App. Catal. A: General, 181, 1999, 181.
- [7] Choudhary V.R., Rane V.H., J. Chem. Soc. Faraday Trans., 90, 1994, 3357.
- [8] Baalint I., Aika K., App. Surface Science, 173, 2001, 296.
- [9] He Y., Yang B., Cheng G., Pan H., Powder Technology, 134, 2003, 52.
- [10] He Y., Yang B., Materiale Letters, 57, 2003, 1880.
- [11] He Y., Yang B., Cheng G., Catalysis Today, 98, 2004, 595.
- [12] Vogt O., Ogonowski J., Litawa B., Czasopismo Techniczne z. 4-Ch/2006, Wyd. Politechniki Krakowskiej, 143.
- [13] Kirk-Othmer Encyclopedia of chemical technology, John Wiley & Sons, 2 ed., Nowy Jork 1967, 12.