Marlena Nadziejko*, Paweł Adamski, Dariusz Moszyński

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

Doped cobalt-molybdenum catalysts for the ammonia synthesis

Domieszkowane katalizatory kobaltowo-molibdenowe do syntezy amoniaku

DOI: *10.15199/62.2020.10.4*

The Co-Mo oxide catalyst was modified with Ce, Cr and K ions by an impregnation method and treated with NH_3 at 700°C for 5 h. The contents of promoters, phase compn. and sp. surface of catalyst were detd. The catalyst were used for NH_3 synthesis at 400°C and 10 MPa and then subjected to aging at 650°C for 12 h in order to assess their thermal stability. The effect of promoter concn. on the activity, sp. surface and content of cryst. phases of Co_2Mo_3N and Co_3Mo_3N were detd.

Zbadano katalizatory kobaltowo-molibdenowe stanowiące alternatywę dla katalizatorów żelazowych do syntezy amoniaku. Określono wpływ stężenia związków cezu, chromu oraz potasu, zastosowanych jako promotory, na zawartość faz krystalicznych azotków kobaltu i molibdenu (Co_2Mo_3N i Co_3Mo_3N) w katalizatorach przed i po procesie syntezy amoniaku. Ustalono także wpływ stężenia promotorów na takie właściwości katalizatorów, jak aktywność katalityczna i wielkość powierzchni.

Synteza amoniaku jest dojrzałą i stabilną technologią. Nadal prowadzone są badania zmierzające do znalezienia katalizatorów o większej aktywności i efektywności ekonomicznej niż klasyczny żelazowy katalizator syntezy amoniaku. W bardzo ograniczonym zakresie zastosowanie przemysłowe znalazł katalizator rutenowy na nośniku w postaci węgla aktywnego[1, 2]. Katalizator rutenowy, opracowany przez grupę Kellogg, Engelhard i British Petroleum, jest objęty ścisłą tajemnicą i nie stanowi oferty handlowej. Jest on aktywniejszy od tradycyjnego katalizatora żelazowego (w przeliczeniu na masę), nawet przy niskim ciśnieniu (6–9 MPa) i dla dużych wartości stopnia przemiany. Wysoka cena rutenu, a także pojawiające się problemy z metanizacją nośnika nie sprzyjają szerszemu wdrożeniu tego układu w praktyce przemysłowej[3, 4].

Korzystną propozycją są tu katalizatory kobaltowe. Brytyjski koncern ICI (Imperial Chemical Industries) w latach 70. XX w. wdrożył do praktyki przemysłowej kobalt jako składnik stopowego katalizatora żelazowego pracującego pod obniżonym ciśnieniem (ok. 8 MPa)[5]. Późniejsze badania[6, 7] aktywności bimetalicznych układów żelazowo-kobaltowych osadzonych na nośniku węglowym dowiodły, że kobalt daje bardzo korzystny efekt katalityczny w procesie syntezy amoniaku, pod warunkiem że jest promowany barem.

Kolejną ważną pozycją dotyczącą analizy katalizatorów kobaltowych są prace dotyczące otrzymywania aktywnych samonośnych katalizatorów kobaltowych, wykorzystujące nowatorską metodę templatowania[3]. Układy te otrzymywane są na bazie matrycy węglowej i promowane cerem oraz barem. Jednak metoda templatowania jest trudna do przeniesienia na skalę przemysłową.

Inne badania[8, 9] wykazały, że kobaltowe katalizatory promowane barem (Co/Ba) lub barem i cerem (Co/Ce/Ba), uzyskane przez strącenie lub współstrącenie, są z przemysłowego punktu widzenia atrakcyjną alternatywą dla katalizatora żelazowego. Dodatkowym atutem tych katalizatorów jest duża stabilność termiczna[8].

Teoretyczne analizy katalitycznego procesu syntezy amoniaku wskazują, że układ katalityczny będący połączeniem kobaltu i molibdenu ma w tym procesie potencjalnie największą aktywność katalityczną,

Mgr inż. Marlena NADZIEJKO w roku 2010 ukończyła studia na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. Obecnie jest doktorantką na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej ZUT w Szczecinie. Specjalność – nieorganiczna technologia chemiczna.

*** Autor do korespondencji:**

Katedra Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, al. Piastów 42, 71-065 Szczecin, tel.: (91) 449-47-30, fax: (91) 449-46-86, marlena.nadziejko@zut.edu.pl

Mgr inż. Paweł ADAMSKI jest doktorantem na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. Od stycznia 2020 r. realizuje projekt badawczy w ramach programu Lider pt. „Otrzymywanie wysoce aktywnych kobaltowo-molibdenowych katalizatorów syntezy amoniaku o rozwiniętej powierzchni właściwej". Specjalność – nieorganiczna technologia chemiczna.

co zostało przedstawione w postaci tzw. krzywej wulkanicznej[10]. Analizę teoretyczną poparto badaniami laboratoryjnymi. Azotki kobaltu i molibdenu promowane związkami pierwiastków alkalicznych wykazują większą aktywność katalityczną niż katalizatory przemysłowe. Ten typ katalizatorów jest rozważany jako realna alternatywa dla klasycznych katalizatorów syntezy amoniaku[11].

Metoda otrzymywania katalizatora zawierającego azotki kobaltu i molibdenu wpływa na jego strukturę oraz aktywność. Wytworzenie formy aktywnej tego katalizatora może odbywać się różnymi sposobami, takimi jak odparowanie rozpuszczalnika, adsorpcja, wymiana jonowa, impregnacja nośnika lub spiekanie. Azotki kobaltu i molibdenu otrzymywane z roztworów wykazują wyższą aktywność od azotków spiekanych[12]. Najpowszechniej stosowana jest metoda strąceniowa. Wstępnie uzyskuje się tlenkowe prekursory, które poddaje się aktywacji polegającej na azotowaniu molibdenianów kobaltu w atmosferze amoniaku do azotków kobaltu i molibdenu[13]. Wykazano, że w pewnych warunkach powstają katalizatory będące mieszaniną dwóch faz krystalograficznych azotków kobaltu i molibdenu: Co_3Mo_3N oraz Co_2Mo_3N[14]. Możliwe jest także występowanie azotku kobaltu i molibdenu Co_6Mo_6N. Najnowsze badania przedstawiają otrzymanie bimetalicznych nanocząstek kobaltowo-molibdenowych o jednolitym rozkładzie pierwiastków stopowych, które z powodzeniem umieszczono na tlenku ceru[11, 15]. Osadzanie nanocząstek na CeO_2 odbywa się poprzez redukcję w fazie ciekłej przy użyciu naftolanu sodu. Wysoce jednorodne bimetaliczne nanocząstki Co-Mo/CeO_2-(NaNaph) wykazują dużą aktywność katalityczną[16].

Badania układu Co-Mo-N wskazały, że jego właściwości strukturalne, mechaniczne i katalityczne można znacznie modyfikować przez dodanie niewielkich ilości soli innych pierwiastków. Część z tych modyfikacji wykazuje pozytywny wpływ na pracę tego układu katalitycznego. Zastosowane domieszki można zatem traktować jako promotory katalizatora. Dodatek promotorów alkalicznych do katalizatorów może ułatwiać przekazywanie elektronów do miejsc aktywnych katalizatora (promotory elektronowe) lub zmieniać powierzchnię właściwą katalizatora (promotory strukturalne).

W niniejszej pracy skupiono się na wpływie związków cezu, potasu oraz chromu na właściwości katalizatorów syntezy amoniaku zawierających azotki kobaltu i molibdenu. Wprowadzenie cezu lub potasu do katalizatorów kobaltowo-molibdenowych prowadzi zasadniczo do zwiększenia ich aktywności katalitycznej w procesie syntezy amoniaku. Jednak wysokie stężenie cezu lub potasu w tych katalizatorach prowadzi do zmniejszenia ich powierzchni właściwej, a w konsekwencji także aktywności katalitycznej[17]. Chrom wykorzystano jako promotor strukturalny katalizatorów kobaltowo-molibdenowych[17]. Powoduje on zwiększenie stopnia rozwinięcia powierzchni tych materiałów.

Celem pracy było porównanie właściwości katalizatorów kobaltowo-molibdenowych domieszkowanych solami cezu, potasu oraz chromu. Szczególną uwagę zwrócono na wpływ domieszek na strukturę krystaliczną, właściwości katalityczne oraz termostabilność tych materiałów.

Część doświadczalna

Materiały

Do przygotowania prekursora tlenkowego wykorzystano czterowodny molibdenian(VI) amonu $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$ (cz.d.a., prod. Chempur) oraz sześciowodny azotan(V) kobaltu(II) $Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ (cz.d.a., prod. Chempur). Do impregnacji prekursora stosowano jednowodny wodorotlenek cezu (cz.d.a., prod. Fluka), dziewięciowodny azotan(V) chromu(III) (cz.d.a., prod. Acros Organics) oraz wodorotlenek potasu (cz.d.a., prod. Chempur).

Stosowano także kwas azotowy(V) (65%, cz.d.a., prod. Chempur) i nadtlenek wodoru (30%, cz.d.a., prod. Chempur).

Dr hab. inż. Dariusz MOSZYŃSKI, prof. ZUT, w roku 1994 ukończył studia na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Szczecińskiej. Pracuje w Katedrze Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. Specjalność – technologia chemiczna.

Metodyka badań

Przygotowanie katalizatorów

Prekursor tlenkowy przygotowano dla wszystkich badanych katalizatorów metodą strąceniową, wykorzystując roztwory czterowodnego molibdenianu(VI) amonu oraz sześciowodnego azotanu(V) kobaltu(II). Strącanie przeprowadzono w temp. 95°C. Wytrącony fioletowy osad oddzielono od roztworu przez sączenie pod obniżonym ciśnieniem, a następnie przemyto wodą destylowaną oraz alkoholem etylowym. Otrzymany osad suszono przez 12 h w temp. 150°C. Modyfikację solami cezu, chromu oraz potasu prowadzono metodą impregnacji otrzymanego prekursora tlenkowego wodnymi roztworami jednowodnego wodorotlenku cezu, dziewięciowodnego azotanu(V) chromu(III) oraz wodorotlenku potasu. Impregnację prowadzono w wyparce próżniowej pod ciśnieniem 100 mbar w temp. 50°C. Po impregnacji osad ponownie suszono przez 12 h w temp. 150°C. Stężenia pierwiastków promujących przeliczone dla gotowych, zredukowanych katalizatorów kobaltowo-molibdenowych mieściły się w granicach: dla cezu w zakresie 0,25–3% mas., dla chromu 0,25–5% mas. i dla potasu 0,3–3,5% mas.

Otrzymane po modyfikacji związkami cezu, chromu i potasu materiały poddano działaniu strumienia czystego amoniaku. Proces prowadzono w poziomym reaktorze rurowym. Po wstępnym podgrzaniu układu proces azotowania prowadzono w temp. 700°C przez 5 h. Po naturalnym schłodzeniu reaktora układ rozszczelniono w celu przeprowadzenia pasywacji powierzchni otrzymanych katalizatorów.

Metody analityczne

Otrzymane po procesie aktywacji próbki katalizatorów roztworzono w 65-proc. kwasie azotowym z dodatkiem 30-proc. nadtlenku wodoru. Zawartość pierwiastków promotorów w katalizatorach określono, wykorzystując atomową spektrometrię emisyjną OES-ICP (Perkin Elmer Optima 5300DV). Zawartość związków cezu, chromu i potasu w katalizatorach wyrażono w przeliczeniu na masę pierwiastka promującego w aktywnym katalizatorze. Stosunek molowy kobaltu do molibdenu oznaczono z wykorzystaniem fluorescencji rentgenowskiej (PANalytical Epsilon 3). Zawartość azotu w azotkach kobaltu i molibdenu określono z wykorzystaniem analizy elementarnej (LECO ONH 836). Skład fazowy prekursorów oraz katalizatorów po aktywacji i po procesie syntezy amoniaku określono za pomocą rentgenowskiej analizy fazowej, wykorzystując dyfraktometr rentgenowski X'pert Pro MPD firmy PANalytical z lampą miedzianą. Analizę fazową otrzymanych danych przeprowadzono za pomocą programu PANalytical High Score plus z dostępem do bazy danych ICDD PDF 4+.

Powierzchnię właściwą katalizatorów zmierzono przed badaniami ich aktywności katalitycznej, a następnie po zakończeniu testów aktywności, za pomocą urządzenia Quantachrome Quadrasorb Si KrMP. Do pomiaru powierzchni właściwej katalizatorów zastosowano metodę BET, która opiera się na pomiarze izotermy adsorpcji fizycznej Brunauera, Emmetta i Tellera. Aktywność katalizatorów badano w warunkach zbliżonych do warunków przemysłowej syntezy amoniaku w instalacji opisanej w pracy[11]. Katalizatory badano w sześciokanałowym reaktorze, który jest częścią instalacji do pomiaru aktywności katalitycznej w warunkach wysokiego ciśnienia. Katalizatory redukowano mieszaniną azotowo-wodorową (N_2:H_2 = 1:3). Syntezę amoniaku prowadzono pod ciśnieniem 10 MPa w temp. 400°C. Stężenie amoniaku określano przez pomiar pochłaniania promieniowania podczerwonego w aparacie Siemens Ultramat 6 NDIR.

Po wykonaniu analizy aktywności katalizatorów były one starzone w temp. 650°C w atmosferze gazu syntezowego przez 12 h. Następnie analiza aktywności została powtórzona.

Wyniki badań

Przeanalizowano wpływ domieszkowania azotków kobaltu i molibdenu związkami potasu, cezu oraz chromu na skład fazowy, rozwinięcie powierzchni oraz aktywność katalityczną azotków.

Wpływ domieszkowania na skład fazowy katalizatorów kobaltowo-molibdenowych

Analiza dyfrakcyjna katalizatorów otrzymanych po procesie aktywacji prekursora wskazywała na obecność dwóch faz krystalicznych azotków kobaltu i molibdenu, Co_3Mo_3N i Co_2Mo_3N. Otrzymane dla każdego katalizatora kobaltowo-molibdenowego dyfraktogramy poddano pełnozakresowej analizie profilu dyfrakcyjnego metodą Rietvelda. Na jej podstawie określono skład masowy faz krystalograficznych obecnych w tych materiałach. Zaobserwowano, że stosunek stężeń faz Co_3Mo_3N oraz Co_2Mo_3N zmieniał się w zależności od stężenia związków potasu, cezu oraz chromu.

Na rys. 1 przedstawiono zależność stężenia fazy Co_2Mo_3N od stężenia zastosowanych pierwiastków promujących. Udział fazy Co_3Mo_3N był dopełnieniem udziału fazy Co_2Mo_3N do 100% mas. W katalizatorze niepromowanym stężenie fazy Co_2Mo_3N stanowiło 18% masy katalizatora. Stężenie fazy Co_2Mo_3N w katalizatorach, które zawierały domieszki potasu lub cezu w zakresie stężeń do ok. 1% mas. wzrastało w niewielkim stopniu. Zarówno dla katalizatorów zawierających potas, jak i cez w zakresie stężeń 0,8–1,0% mas. obserwowano maksymalne stężenie fazy Co_2Mo_3N. Stanowiła ona ok. 38% masy katalizatora dla materiału promowanego związkami cezu oraz 47% masy katalizatora promowanego związkami potasu. Z dalszym zwiększaniem stężenia potasu lub cezu w katalizatorze (powyżej 1,0% mas.) udział fazy Co_2Mo_3N w masie katalizatora ulegał zmniejszeniu. Przykładowo, przy stężeniu potasu wynoszącym 1,3% mas. udział fazy Co_2Mo_3N wynosił 32% masy katalizatora, a przy stężeniu potasu 3% mas. spadał do 21% masy katalizatora. Podobne zmiany obserwowano dla katalizatorów promowanych cezem. Przy stężeniu cezu wynoszącym 1,4% mas. udział fazy Co_2Mo_3N wynosił 35% masy katalizatora, a dla stężenia cezu 3% mas. spadał do 30% masy katalizatora. Wyniki te wskazują, że wysokie stężenie związków potasu i cezu w tych katalizatorach niekorzystnie wpływało na stabilność fazy Co_2Mo_3N.

Domieszkowanie katalizatorów kobaltowo-molibdenowych związkami chromu prowadziło do powstania materiałów o znacznie mniejszym udziale fazy Co_2Mo_3N niż obserwowany dla pierwiastków alkalicznych oraz katalizatora niepromowanego. Przy stężeniu chromu wynoszącym 1% mas. faza Co_2Mo_3N stanowiła ok. 7% masy katalizatora, a przy stężeniu chromu 2% mas. spadła poniżej 4% masy katalizatora.

Analizie dyfrakcyjnej poddano katalizatory po procesie starzenia, a zależność udziału masowego fazy Co_2Mo_3N od stężenia promotorów przedstawiono na rys. 2. Udział fazy Co_2Mo_3N w katalizatorze niepromowanym zarówno przed starzeniem, jak i po nim wynosił 18% mas. Dla katalizatorów promowanych związkami potasu lub cezu zależność ta (rys. 2) również wykazywała identyczny charakter jak obserwowany dla tych materiałów przed starzeniem, z wyraźnym maksimum udziału masowego fazy Co_2Mo_3N przy zawartości ok. 1% mas. promotora alkalicznego. W całym badanym zakresie stężeń promotorów alkalicznych udział masowy fazy Co_2Mo_3N po starzeniu katalizatorów zmniejszał się w stosunku do udziału obserwowanego dla katalizatorów przed starzeniem. Przykładowo, przy stężeniu ok. 1% mas. występowało maksymalne stężenie fazy Co_2Mo_3N zarówno dla domieszkowania potasem, jak i cezem, wynoszące 44% mas. katalizatora promowanego związkami potasu i 33% mas. katalizatora promowanego związkami cezu. Wraz ze wzrostem stężenia pierwiastków alkalicznych udział masowy fazy Co_2Mo_3N malał w katalizatorach promowanych potasem i cezem. Przy stężeniu 3% mas. udział fazowy Co_2Mo_3N dla katalizatora promowanego cezem wyniósł 27% masy katalizatora, a dla katalizatora promowanego potasem o tym samym stężeniu wyniósł 19% jego masy. Udział masowy fazy Co_2Mo_3N katalizatorów starzonych promowanych chromem, odmiennie od zależności obserwowanych dla katalizatorów promowanych metalami alkalicznymi, zmieniał się nieznacznie. Przy zawartości chromu wynoszącej 1% mas. udział fazy Co_2Mo_3N przed starzeniem wyniósł 7% mas., a po starzeniu 8% mas. Przy stężeniu 2% mas. chromu udział fazy Co_2Mo_3N zarówno przed starzeniem, jak i po tym procesie wynosił 4% masy katalizatora. Obserwowane zmiany mieściły się w granicach dokładności metody pomiarowej i wskazywały na dużą stabilność strukturalną katalizatorów promowanych chromem.

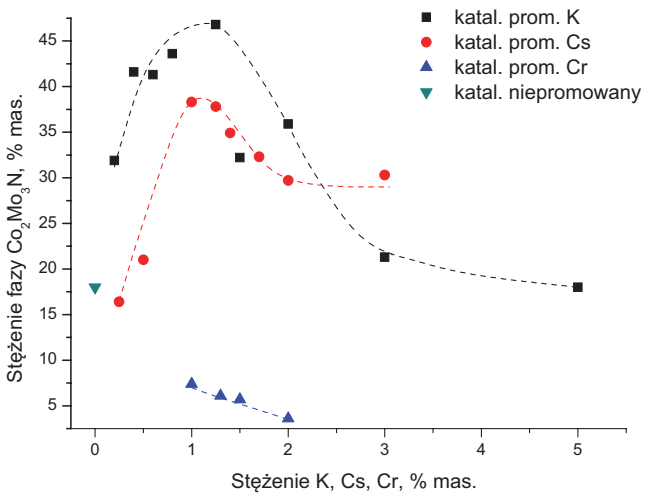

Fig. 1. The concentration of Co_2Mo_3N phase vs. the concentration of K, Ce or Cr in the catalysts before the ammonia synthesis process; the lines depicted in the figure do not represent the actual fitting of the results, they are intended for eye guidance only

Rys. 1. Zależność stężenia fazy Co_2Mo_3N w katalizatorach przed procesem syntezy amoniaku od stężenia potasu, cezu lub chromu; przedstawione linie nie reprezentują faktycznego trendu, mają na celu tylko zwiększenie przejrzystości rysunku

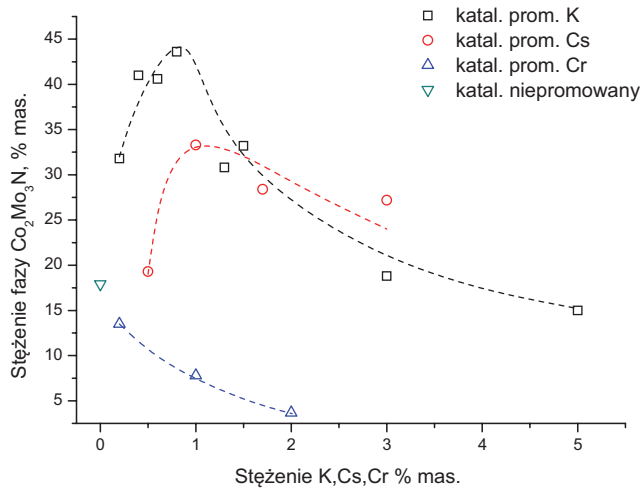

Fig. 2. The concentration of Co_2Mo_3N phase vs. the concentration of K, Ce or Cr in the aged catalysts; The lines depicted in the figure do not represent the actual fitting of the results, they are intended for eye guidance only

Rys. 2. Zależność stężenia fazy Co_2Mo_3N w katalizatorach starzonych od stężenia potasu, cezu lub chromu; przedstawione linie nie reprezentują faktycznego trendu, mają na celu tylko zwiększenie przejrzystości rysunku

Wpływ domieszkowania na strukturę porowatą katalizatorów kobaltowo-molibdenowych

Powierzchnię właściwą wszystkich katalizatorów oznaczono po redukcji prekursorów, a dla wybranych próbek także po zakończeniu testów katalitycznych. Wyniki przedstawiono w postaci zależności wielkości powierzchni właściwej od stężenia danego promotora (rys. 3). W przypadku niepromowanego katalizatora powierzchnia właściwa wynosiła 11 m^2/g.

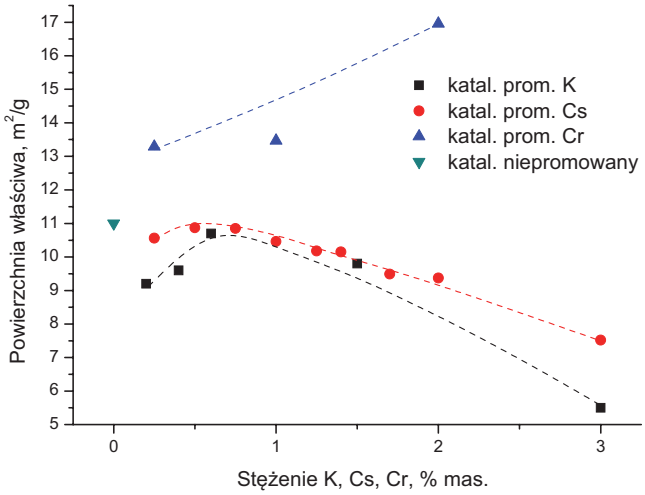

Fig. 3. The specific surface area of cobalt-molybdenum catalysts vs. the concentration of K, Ce or Cr in the catalysts before the ammonia synthesis process; the lines depicted in the figure do not represent the actual fitting of the results, they are intended for eye guidance only

Rys. 3. Zależność powierzchni właściwej katalizatorów kobaltowo-molibdenowych przed procesem syntezy amoniaku od stężenia promotorów; przedstawione linie nie reprezentują faktycznego trendu, mają na celu tylko zwiększenie przejrzystości rysunku

Maksymalną powierzchnię właściwą katalizatorów promowanych potasem i cezem obserwowano dla tych samych stężeń domieszek. Dla katalizatorów promowanych cezem w ilości 0,5% mas. wynosiła ona 10,9 m^2/g, a dla promowanych potasem w stężeniu 0,6% mas. wynosiła 10,7 m^2/g. Wprowadzenie większych ilości związków cezu lub potasu do azotków kobaltowo-molibdenowych prowadziło do spadku stopnia rozwinięcia powierzchni. Powierzchnia właściwa katalizatorów promowanych cezem malała stopniowo w całym zakresie stężeń i dla stężenia cezu 3% mas. wynosiła tylko 7,5 m^2/g. Przy stężeniu potasu 3% mas. powierzchnia właściwa wynosiła tylko 5,5 m^2/g. W zakresie stężeń potasu 0,2–0,4% mas. zaobserwowano nieznaczny przyrost powierzchni właściwej katalizatorów.

Powierzchnia właściwa katalizatorów promowanych chromem również zmieniała się wraz ze wzrostem stężenia promotora. Przy zawartości chromu wynoszącej 1% mas. wynosiła 13,5 m^2/g, a przy 2% mas. zwiększyła się do 17 m^2/g. Odmiennie od katalizatorów promowanych cezem lub potasem, wprowadzenie domieszek soli chromu powodowało zwiększenie powierzchni właściwej.

Wyniki badania rozwinięcia powierzchni katalizatorów po procesie syntezy amoniaku oraz starzenia w podwyższonej temperaturze przedstawiono na rys. 4. Powierzchnia właściwa niepromowanego katalizatora po starzeniu spadła do 9,4 m^2/g. W katalizatorach promowanych cezem i potasem powierzchnia właściwa także zmieniła się po procesie starzenia. Największy spadek, z 7,5 m^2/g na 5,7 m^2/g, obserwowano dla stężenia cezu 3% mas. W przypadku materiałów zawierających 0,4–1,5% mas. potasu obserwowano zmniejszanie powierzchni właściwej, np. przy stężeniu potasu 1,5% mas. zmniejszyła się ona do 8,3 m^2/g, a przy stężenia 3% mas. zmalała aż do 6,1 m^2/g. Dla wszystkich katalizatorów zawierających potas powierzchnia po procesie starzenia znacznie się zmniejszyła, średnio o 1–2 m^2/g.

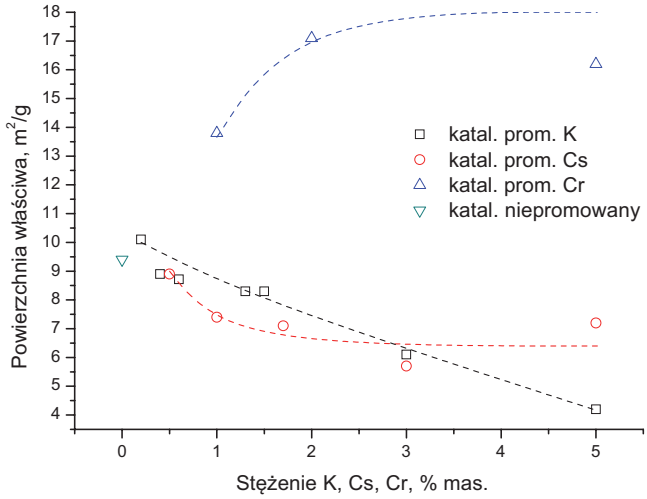

Fig. 4. The specific surface area of aged cobalt-molybdenum catalysts vs. the concentration of K, Ce or Cr; the lines depicted in the figure do not represent the actual fitting of the results, they are intended for eye guidance only

Rys. 4. Zależność powierzchni właściwej starzonych katalizatorów kobaltowo-molibdenowych od stężenia promotorów; przedstawione linie nie reprezentują faktycznego trendu, mają na celu tylko zwiększenie przejrzystości rysunku

W porównaniu z katalizatorami promowanymi cezem lub potasem powierzchnia właściwa katalizatorów promowanych chromem po procesie starzenia nie zmieniła się.

Wpływ domieszkowania na aktywność katalityczną katalizatorów kobaltowo-molibdenowych

Stałe szybkości reakcji syntezy amoniaku obliczono na podstawie zmodyfikowanego równania Tiemkina i Pyzheva[5]. Na rys. 5 i 6 przedstawiono właściwości katalityczne materiałów wyrażone jako względna aktywność katalityczna, czyli stosunek stałej szybkości reakcji dla danego katalizatora do stałej szybkości reakcji dla katalizatora odniesienia, którym był niepromowany katalizator kobaltowo-molibdenowy.

Na rys. 5 przedstawiono zależność aktywności względnej od stężenia promotorów oznaczoną dla katalizatorów bezpośrednio po

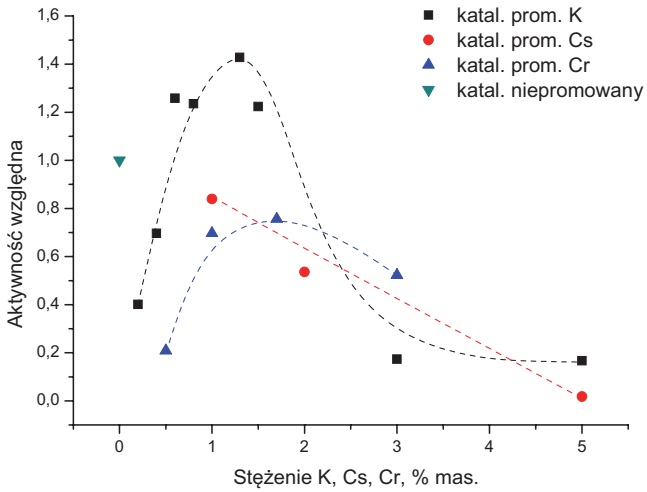

Fig. 5. The relative activity of cobalt-molybdenum catalysts in the process of ammonia synthesis vs. the concentration of the promoters measured immediately after the activation process; the lines depicted in the figure do not represent the actual fitting of the results, they are intended for eye guidance only

Rys. 5. Zależność aktywności względnej katalizatorów kobaltowo-molibdenowych bezpośrednio po procesie aktywacji w procesie syntezy amoniaku od stężenia promotorów; przedstawione linie nie reprezentują faktycznego trendu, mają na celu tylko zwiększenie przejrzystości rysunku

ich aktywacji. Zależność ta w przypadku potasu lub cezu wykazywała charakterystyczny dla promowania metalami alkalicznymi kształt z wyraźnym maksimum aktywności[18]. Optymalne stężenie promotora dla katalizatora promowanego potasem wynosiło 1,3% mas. Przy tym stężeniu potasu katalizator był o ok. 50% bardziej aktywny od katalizatora niepromowanego. Wyższe stężenia potasu w katalizatorach powodowały spadek aktywności katalitycznej. Zawartość potasu wynosząca 5% mas. sprawiła, że katalizator wykazywał zaledwie ok. 20% aktywności katalizatora odniesienia. Dla katalizatorów promowanych cezem największą aktywność obserwowano dla stężenia cezu 1,7% mas., jednak stanowiła ona zaledwie ok. 80% aktywności katalizatora odniesienia.

Dla katalizatorów kobaltowo-molibdenowych promowanych solami chromu obserwowano spadek aktywności katalitycznej ze wzrostem stężenia chromu (rys. 5).

Wyniki badania właściwości katalitycznych przeprowadzonych po procesie starzenia katalizatorów zaprezentowano na rys. 6. W stosunku do aktywności katalitycznej wykazywanej przez katalizatory bezpośrednio po procesie ich aktywacji, aktywność względna po procesie starzenia zmniejszyła się średnio o połowę dla katalizatorów promowanych zarówno cezem, jak i potasem. Przy stężeniu potasu 1,3% mas. aktywność względna zmniejszyła się z wartości 1,43 (dla katalizatorów przed starzeniem) do wartości 0,57 (dla katalizatorów po starzeniu). Dla katalizatorów promowanych cezem aktywność względna przy stężeniu cezu 1,7% mas. zmniejszyła się z wartości 0,75 do 0,39 po starzeniu. Aktywność względna katalizatorów promowanych chromem po starzeniu zmieniła się nieznacznie. Przy stężeniu chromu wynoszącym 2% mas. aktywność ta zmniejszyła się z 0,53 dla katalizatorów przed starzeniem do 0,51 po starzeniu.

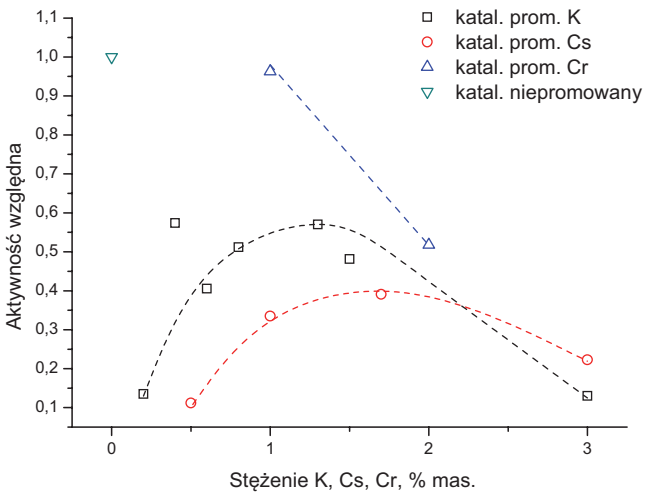

Fig. 6. The relative activity of aged cobalt-molybdenum catalysts in the process of ammonia synthesis vs. the concentration of the promoters; the lines depicted in the figure do not represent the actual fitting of the results, they are intended for eye guidance only

Rys. 6. Zależność aktywności względnej starzonych katalizatorów kobaltowo-molibdenowych w procesie syntezy amoniaku od stężenia promotorów; przedstawione linie nie reprezentują faktycznego trendu, mają na celu tylko zwiększenie przejrzystości rysunku

Wyniki te wskazują, że dodatek cezu lub potasu niekorzystnie wpływał na termostabilność katalizatorów opartych na azotkach kobaltu i molibdenu. Starzenie w 650°C bardzo wyraźnie zmniejszyło ich aktywność katalityczną. Efekt ten związany był zapewne z obserwowanym zmniejszeniem powierzchni właściwej materiału, wywołanym spiekaniem krystalitów katalizatora. Aktywność katalityczna katalizatorów promowanych chromem praktycznie nie uległa zmianie po procesie przegrzewania.

Przedstawione wyniki badań wskazują na wyraźną zależność właściwości katalizatorów opartych na azotkach kobaltowo-molibdenowych od zawartości potasu, cezu lub chromu. Dokonując szczegółowej analizy właściwości katalitycznych, zwrócono uwagę na katalizatory promowane potasem lub cezem. Dodatek związków tych pierwiastków do katalizatorów zwiększał ich aktywność katalityczną w syntezie amoniaku[19]. Dla tych katalizatorów aktywność katalityczna wzrastała pomimo zmniejszania się powierzchni właściwej. Taki efekt również zaobserwowano dla stopowych katalizatorów żelazowych promowanych metalami alkalicznymi[20], który został wyjaśniony za pomocą modelu podwójnej warstwy[21].

Mimo że charakter zależności aktywności katalizatorów od stężenia potasu lub cezu w materiale pozostawał bez zmian, to wg uzyskanych wyników promowanie katalizatorów potasem zwiększało aktywność katalityczną bardziej niż promowanie cezem. Wyniki zaprezentowane w pracy Kojima i Aika[15] wskazywały, że katalizatory promowane cezem były bardziej aktywne w syntezie amoniaku od katalizatorów promowanych potasem. Rozbieżność ta mogła wynikać z innych warunków pomiaru aktywności katalitycznej. Badania przedstawione w tej pracy prowadzone były pod ciśnieniem atmosferycznym, a nie w warunkach zbliżonych do rzeczywistego procesu przemysłowego (10 MPa).

Podsumowanie

Przedstawione porównawcze badania katalizatorów kobaltowo-molibdenowych promowanych potasem, cezem oraz chromem wskazują na wyraźną zależność właściwości katalitycznych oraz strukturalnych od zawartości tych promotorów. Chrom może być uznany za czynnik strukturotwórczy, jednak do zwiększenia aktywności katalitycznej układu niezbędny jest dodatek promotorów elektronowych, takich jak metale alkaliczne: potas lub cez.

The scientific work was financed by The Polish National Centre for Research and Development, grant „Lider", project No. LIDER/10/0039/L-10/18/NCBR/2019.

Praca naukowa finansowana ze środków Narodowego Centrum Badań i Rozwoju w ramach programu Lider; Umowa Nr: LIDER/10/0039/L-10/18/NCBR/2019

Otrzymano: 01-06-2020

LITERATURA

[1] R. Strait, *Nitrogen Methanol* 1999, 37.
[2] *Pat. USA* US4163775A (1979).
[3] W. Raróg-Pilecka, E. Miśkiewicz, Z. Kowalczyk, *Catal. Commun*. 2008, **9**, 870.
[4] S. Hagen, R. Barfod, R. Fehrmann, C.J. Jacobsen, H.T. Teunissen i in., *Chem. Commun*. 2002, 1206, DOI: 10.1039/b202781j.
[5] H. Liu, *Ammonia synthesis catalysts. Innovation and practice*, World Scientific, Singapore 2013.
[6] S. Hagen, R. Barfod, R. Fehrmann, C.J. Jacobsen, H.T. Teunissen, I. Chorkendorff, *J. Catal*. 2003, **214**, 327.
[7] W. Raróg-Pilecka, A. Jedynak-Koczuk, J. Petryk, E. Miśkiewicz, S. Jodzis i in., *Appl. Catal. A: General* 2006, **300**, 181.
[8] W. Raróg-Pilecka, M. Karolewska, E. Truszkiewicz, E. Iwanek, B. Mierzwa, *Catal. Lett*. 2011, **141**, 678.
[9] M. Karolewska, P. Wójcik, E. Truszkiewicz, R. Narowski, W. Raróg-Pilecka, *Przem. Chem*. 2012, **91**, nr 11, 2142.
[10] C.J. Jacobsen, S. Dahl, B.S. Clausen, S. Bahn, A. Logadottir, J.K. Nørskov, *J. Am. Chem. Soc*. 2001, **123**, 8404.
[11] D. Moszyński, P. Adamski, I. Pełech, W. Arabczyk, *Przem. Chem*. 2015, **94**, nr 8, 1399.
[12] D.S. Bem, H.P. Olsen, H.-C. zur Loye, *Chem. Mater*. 1995, **7**, 1824.
[13] D. Moszyński, R. Jędrzejewski, J. Ziebro, W. Arabczyk, *Appl. Surf. Sci*. 2010, **256**, 5581.
[14] P. Adamski, D. Moszyński, A. Komorowska, M. Nadziejko, A. Sarnecki, A. Albrecht, *Inorg. Chem*. 2018, **57**, 9844.
[15] R. Kojima, K.-I. Aika, *Appl. Catal. A: General* 2001, **215**, 149.
[16] Y. Tsuji, M. Kitano, K. Kishida, M. Sasase, T. Yokoyama i in., *Chem. Commun*. 2016, **52**, 14369.
[17] D. Moszyński, P. Adamski, M. Nadziejko, A. Komorowska, A. Sarnecki, *Chem. Papers* 2018, **72**, 425.
[18] H. Bonzel, A. Bradshaw, G. Ertl, Materials Science Monographs 57, Elsevier, Amsterdam 1989.
[19] S.M. Hunter, D. Mckay, R.I. Smith, J.S. Hargreaves, D.H. Gregory, *Chem. Mater*. 2010, **22**, 2898.
[20] M. Spencer, *Catal. Lett*. 1992, **13**, 45.
[21] W. Arabczyk, I. Jasinska, R. Jedrzejewski, *Catal. Commun*. 2009, **10**, 182.