

STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

„Projektowanie oraz synteza nowych nośnikowych katalizatorów kobaltowych do syntezy amoniaku”

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

Podstawę przemysłu nawozowego stanowi synteza amoniaku z wodoru i azotu. Poza produkcją nawozów, amoniak stosuje się przy wytwarzaniu produktów codziennego użytku, tj. mydła, papieru, szkła. Ważnym nowym zastosowaniem amoniaku jest wykorzystanie go jako nośnika wodoru. Reakcja rozkładu amoniaku rozpatrywana jest jako źródło czystego wodoru do ogniw paliwowych. Rozwój procesu syntezy amoniaku zapoczątkowany pracami Habera i Boscha rozpoczął się wraz z uruchomieniem pierwszej instalacji syntezy amoniaku w 1913 r. i trwa aż do dzisiaj. Strategicznym kierunkiem rozwoju procesu są badania zmierzające do opracowania nowego katalizatora, pracującego efektywnie w warunkach obniżonego ciśnienia i temperatury.

Celem rozprawy doktorskiej było opracowanie aktywnego katalizatora syntezy amoniaku na bazie kobaltu osadzonego na nośniku typu $MgO-Ln_2O_3$ ($Ln = La, Nd, Eu$), który byłby alternatywą do stosowanych w przemyśle katalizatorów żelazowych. Realizacja tak określonego celu badawczego wymagała wykonania szeregu zadań badawczych, w których dobrano optymalną formułę i sposób syntezy nośnika i katalizatora. Otrzymane materiały poddano szczegółowej charakterystyce fizykochemicznej, wykorzystując takie techniki jak: fizysozorcję azotu, termogravimetrię sprzężoną ze spektrometrią mas, dyfrakcję rentgenowską, mikroskopię elektronową, rentgenowską spektroskopię fotoelektronów, temperaturowo-programowaną desorpcję wodoru. Testy aktywności katalizatorów w syntezie amoniaku przeprowadzono w aparaturze wysokociśnieniowej w warunkach zbliżonych do przemysłowej pracy katalizatorów. Dla najaktywniejszego spośród otrzymanych katalizatorów wyznaczono charakterystykę kinetyczną przedstawiającą zależność szybkości reakcji od zawartości amoniaku w gazie syntezowym.

Rezultaty badań wykazały, że istnieje ścisła korelacja pomiędzy składem chemicznym nośnika i jego właściwościami fizykochemicznymi a aktywnością katalizatorów kobaltowych w syntezie amoniaku. Określono optymalny stosunek molowy tlenku magnezu do tlenku metalu ziem rzadkich, zapewniający występowanie na powierzchni nośnika dużej ilości centrów zasadowych typu Lewisa. W wyniku zwiększonej zasadowości powierzchni nośnika zaobserwowano wzrost aktywności katalizatorów w syntezie amoniaku. W badaniach dotyczących wpływu sposobu wprowadzania prekursora kobaltu na nośnik stwierdzono, że w zależności od sposobu preparatyki parametry teksturalne i chemisorpcyjne charakteryzujące opracowane katalizatory różnią się. Największą aktywnością odznaczał się katalizator kobaltowy otrzymany metodą impregnacji mokrej. Wykazano, że katalizator ten posiadał cząstki metalicznego kobaltu o rozmiarze sprzyjającym występowaniu na jego powierzchni miejsc adsorpcyjnych o zróżnicowanej sile wiązania wodoru. Spowodowało to zwiększoną

dostępność miejsc aktywnych w warunkach syntezy amoniaku, a w konsekwencji wzrost aktywności katalizatora. W badaniach nad wpływem dodatku promotora na właściwości i aktywność katalizatora wykazano, że spośród zastosowanych promotorów z grupy metali ziem alkalicznych (Ca, Ba), jedynie jony baru działały silnie aktywująco na kobalt. Obserwowany wzrost aktywności względem katalizatora niepromowanego wynikał przede wszystkim ze zmiany charakteru miejsc aktywnych zdolnych do chemisorpcji azotu i wodoru. Opracowany katalizator kobaltowy promowany barem wykazywał od 2- do 5-krotnie większą szybkość reakcji względem przemysłowego katalizatora żelazowego. Ocena głównych właściwości opracowanego katalizatora kobaltowego, tj. aktywności i termostabilności, wskazuje na jego duży potencjał i możliwość zastosowania w przemysłowej syntezie amoniaku.

Hubert Ronduda