

mgr inż. Radosław Ciesielski

Łódź, 31.07.2018

Promotor: dr hab. inż. Tomasz Maniecki, prof. PŁ

Promotor pomocniczy: dr hab. inż. Paweł Mierczyński

Politechnika Łódzka

Wydział Chemiczny

Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej

**„Synteza metanolu na nośnikowych ($\text{CeO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$) katalizatorach
miedziowo - palladowych”**

Metanol szeroko stosowany jest w przemyśle jako rozpuszczalnik i surowiec niezbędny do uzyskania różnorodnych produktów chemicznych, takich jak: formaldehyd, kwas octowy, metakrylan metylu i dodatków do paliw, które zwiększają liczbę oktanową (np. eter metylowo-tert-butyłowy). Metanol, ze względu na wysoki stosunek węgla do wodoru w cząsteczce, może być źródłem wodoru wykorzystywanego do zasilania ogniw paliwowych. Alkohol metylowy wytwarza się przez katalityczne uwodornienie tlenków węgla. Reakcję tę prowadzi się w obecności katalizatora miedziowego ($\text{Cu-Zn-Al}_2\text{O}_3$) w temperaturze $250\text{ }^\circ\text{C}$ i pod ciśnieniem 4-10 MPa. Dużą uwagę w ostatnim czasie skupia się na próbie opracowania nowych wydajnych katalizatorów do syntezy metanolu, które umożliwią znaczne obniżenie temperatury i ciśnienia reakcji, przy jednoczesnym zachowaniu akceptowalnej wydajności reakcji syntezy metanolu.

Niniejsza praca doktorska prezentuje rezultaty badań właściwości fizykochemicznych i katalitycznych katalizatorów Cu i Pd-Cu naniesionych na binarne układy tlenkowe typu $\text{ZrO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CeO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ i $\text{ZnO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ stosowane do reakcji syntezy metanolu. Głównym celem pracy jest określenie charakteru i stanu chemicznego powierzchni katalizatorów nośnikowych, a także wyjaśnienie wpływu składu fazy aktywnej i oddziaływań metal-metal i metal-nośnik na katalityczne właściwości katalizatorów bimetalicznych w reakcji syntezy metanolu.

Teoretyczna część pracy zawiera istotne informacje dotyczące procesu syntezy metanolu, w tym warunki reakcji, opis prawdopodobnego mechanizmu reakcji i powszechnie stosowanych katalizatorów. Część eksperymentalna opisuje wyniki badań właściwości fizykochemicznych i katalitycznych mono i bimetalicznych katalizatorów nośnikowych.

Nośniki katalizatorów otrzymano metodą współstrącania wodorotlenków z odpowiednich azotanów przy użyciu amoniaku, jako środka strącającego. Osadzanie fazy aktywnej na

powierzchni otrzymanych tlenków binarnych przeprowadzono za pomocą konwencjonalnej metody impregnacji na mokro. Właściwości fizykochemiczne katalizatorów badano technikami: BET, TPR-H₂, TPD-NH₃, XRD, SEM-EDS i FT-IR. Testy aktywności katalitycznej w reakcji syntezy metanolu z ditlenku węgla i wodoru przeprowadzono przy użyciu ciśnieniowego reaktora bezgradientowego w temperaturze 220 °C pod ciśnieniem 3,5 MPa.

Wyniki pomiarów wielkości powierzchni właściwej (BET) katalizatorów pokazują, że zmniejsza się ona wraz z dodatkiem tlenku miedzi i palladu. Pomiary podatności na redukcję pokazały wzajemne oddziaływanie pomiędzy tlenkiem miedzi i palladem, co jest związane z przesunięciami efektów redukcji widocznych na profilach TPR zarejestrowanych dla katalizatorów Pd-Cu/nośnik. Jednoczesna obecność w tym samym miejscu palladu i miedzi została potwierdzona pomiarami SEM-EDS. Widma EDS otrzymane po redukcji w temperaturze 300 °C wskazują na nierównomierny rozkład pierwiastków na powierzchni katalizatorów bimetalicznych. Na tej podstawie stwierdzono, że powierzchnia katalizatora silnie niejednorodna. Wyniki pomiarów XRD katalizatorów po redukcji w 300 °C wykazały obecność następujących faz krystalograficznych: Cu, ZnAl₂O₄, CeO₂, ZrO₂, Al₂O₃. Dodatkowo, w przypadku katalizatorów bimetalicznych, zaobserwowano również występowanie fazy PdCu. Obecność stopu PdCu potwierdza oddziaływanie pomiędzy Pd i CuO podczas procesu redukcji i wyjaśnia przesunięcie profili redukcyjnych w kierunku niższych temperatur (stopowanie może mieć miejsce tylko w przypadku równoczesnej obecności w bezpośrednim sąsiedztwie tlenku miedzi i palladu). Pomiary całkowitej kwasowości powierzchni badanych układów wykazały, że całkowita kwasowość miedziowych układów katalitycznych maleje wraz ze wzrostem zawartości metalu aktywnego. Wprowadzenie palladu do układu miedziowego skutkuje zwiększeniem całkowitej kwasowości. Badania FTIR „in situ” uwodornienia CO₂ przeprowadzone dla katalizatorów mono- i bimetalicznych naniesionych na binarny tlenek typu CeO₂:Al₂O₃ potwierdziły obecność grup powierzchniowych HCO₂⁻, CH₃O⁻ na powierzchni nośnika w trakcie prowadzenia procesu. Obecność tych form potwierdziła fakt, że na powierzchni nośnika adsorbuje się CO₂, który w kolejnych etapach reakcji uwodorniany jest do pośrednich grup powierzchniowych (węglany, wodorowęglany, grupy mrówczanowe i metoksy), które dalej reagując z wodorem powierzchniowym tworzą metanol. Na podstawie przeprowadzonych pomiarów aktywności katalitycznej udowodniono promocyjny wpływ palladu na aktywność katalityczną układów miedziowych w reakcji syntezy metanolu. Wzrost aktywności bimetalicznych katalizatorów palladowo-miedziowych w reakcji syntezy

metanolu wyjaśniono faktem tworzenia się stopu PdCu. Stop PdCu powstający podczas aktywacji katalizatorów przed testami aktywności jest czynnikiem determinującym aktywność i selektywność reakcji syntezy metanolu.

Radosław Ciewelki