

STRESZCZENIE

W niniejszej rozprawie przedstawiono zjawisko czułości strukturalnej reakcji syntezy amoniaku prowadzonej z udziałem katalizatora kobaltowego. Wyjaśniono również zjawisko synergicznego współdziałania promotorów cerowego i barowego w katalizatorze kobaltowym oraz zbadano wpływ zawartości baru na właściwości i aktywność układu kobaltowego w syntezie amoniaku.

Spreparowano trzy serie katalizatorów kobaltowych. Pierwszą stanowiły katalizatory osadzone na nośniku węglowym, promowane barem, różniące się zawartością kobaltu (4,9-67,7%_{wag.}). Na drugą serię składały się katalizatory bežnośnikowe promowane pojedynczo: cerem lub barem oraz podwójnie: cerem i barem. Przygotowano także trzecią serię katalizatorów, również bežnośnikowych, promowanych jednocześnie cerem i barem, lecz o różnej zawartości baru (0,2-2,6 mmol Ba/g_{Co}).

Otrzymane układy poddano szczegółowej charakterystyce za pomocą odpowiednio dobranych metod badawczych. Badano zarówno materiały przed redukcją (prekursory), jak i po redukcji (katalizatory). Analizowano ich właściwości teksturalne, morfologię, strukturę, skład powierzchni, a także stan chemiczny składników na powierzchni. Określano redukowalność prekursorów, właściwości chemisorpcyjne powierzchni katalizatorów, wielkość powierzchni fazy aktywnej oraz przede wszystkim – aktywność katalizatorów w reakcji syntezy amoniaku. Zastosowano szereg technik badawczych: fizysozorcję azotu, temperaturowo-programowaną desorpcję wodoru, azotu i dwutlenku węgla, temperaturowo-programowaną reakcję powierzchniową uwodornienia zaadsorbowanego azotu, czy temperaturowo-programowaną redukcję. Przeprowadzono eksperymenty z wykorzystaniem transmisyjnej mikroskopii elektronowej, skaningowej mikroskopii elektronowej sprzężonej z mikroanalizą rentgenowską, dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego oraz spektroskopii fotoelektronów wzbudzonych promieniowaniem rentgenowskim. Aktywność katalizatorów zbadano w wysokociśnieniowej instalacji do syntezy amoniaku, stosując metodę różniczkową do wyznaczenia rzeczywistej szybkości reakcji lub metodę całkową do wyznaczenia średniej szybkości reakcji. Aktywność katalizatorów mierzono w warunkach zbliżonych do warunków przemysłowych – w temperaturze 400°C i pod ciśnieniem 6,3 lub 9,0 MPa.

Wyjaśniono zjawisko synergicznego działania promotorów cerowego i barowego w katalizatorze kobaltowym. Wykazano, że wysoka aktywność katalizatora współpromowanego związkami ceru i baru związana jest nie tylko z jednoczesnym działaniem obu promotorów, ale również z obecnością „trzeciego promotora”, jakim jest ceran baru

(BaCeO₃). Zaobserwowano, że związek ten, powstający podczas aktywacji katalizatora ze związków prekursorów ceru i baru, działa korzystnie na fazę aktywną i zapewnia katalizatorowi kobaltowemu wyjątkowe właściwości.

Postuluje się, że wpływ ceranu baru jest istotny ze względu na jego silne właściwości zasadowe. Uważa się, że BaCeO₃ przyczynia się do stabilizacji aktywniejszej w syntezie amoniaku struktury heksagonalnej gęstego upakowania (hcp) kobaltu. Ponadto, obecności BaCeO₃ przypisano zdolność do różnicowania miejsc adsorpcyjnych na powierzchni kobaltu pod względem energetycznym. Zauważono, że ceran baru zapobiega zatruciu wodorowemu powierzchni fazy aktywnej oraz przyczynia się do wyeksponowania miejsc o różnych energiach adsorpcji molekuł N₂ i H₂ na powierzchni kobaltu, stwarzając możliwość nieprzerwanego tworzenia produktu i tym samym przyspieszając reakcję syntezy amoniaku. Wykazano również, że aby zapewnić katalizatorowi kobaltowemu korzystne właściwości poprzez wytworzenie „trzeciego promotora”, kluczowa jest nie tylko obecność związków ceru i baru w prekursorze, ale również odpowiedni stosunek molowy promotorów. Zaobserwowano, że ceran baru tworzy się dopiero przy stosunku molowym baru do ceru większym od jedności (Ba/Ce > 1).

Potwierdzono, że reakcja syntezy amoniaku jest reakcją czułą strukturalnie również w obecności katalizatora kobaltowego, tzn. szybkość reakcji zależy zarówno od struktury fazy aktywnej katalizatora, jak również od wielkości jej cząstek. Wykazano, że najkorzystniejszymi właściwościami katalitycznymi w reakcji syntezy NH₃ charakteryzuje się układ, w którym średnia wielkość cząstek Co mieści się w zakresie 20-30 nm.

Podsumowując, w przedstawionej rozprawie doktorskiej poznano zależności pomiędzy właściwościami dodatków promujących oraz wielkością krystalitów fazy aktywnej, a aktywnością katalizatorów kobaltowych w reakcji syntezy NH₃. Wskazano czynniki, które odpowiadają za wysoką aktywność katalizatora kobaltowego. Dzięki temu, stosując odpowiednie promotory, jak również kontrolując wielkość cząstek fazy aktywnej katalizatora, można wpływać na charakter miejsc aktywnych. Stwarza to możliwość świadomego projektowania katalizatorów kobaltowych o korzystnych właściwościach i wysokiej aktywności w reakcji syntezy amoniaku, co jest niezwykle istotne z punktu widzenia aplikacyjnego.

Słowa kluczowe: synteza amoniaku, katalizator kobaltowy, czułość strukturalna reakcji, efekt synergii, promotor cerowy, promotor barowy, ceran baru