

Изследване на катализатор (10%Co+0.5%Pd)/TiO₂ в процеса хидрогениране на CO при ниско и високо налягане

М. Шопска¹, С. Тодорова¹, А. К. Мартинес², Г. Кадинов¹

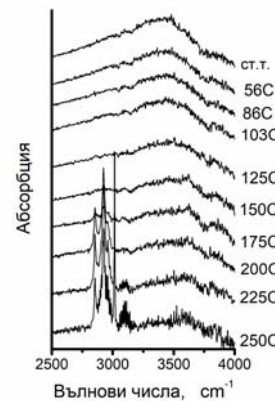
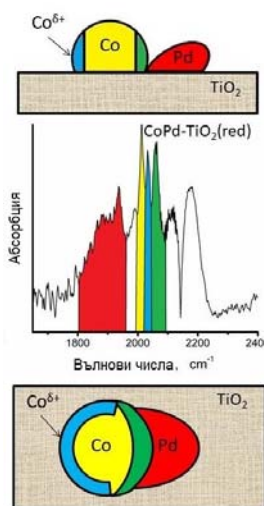
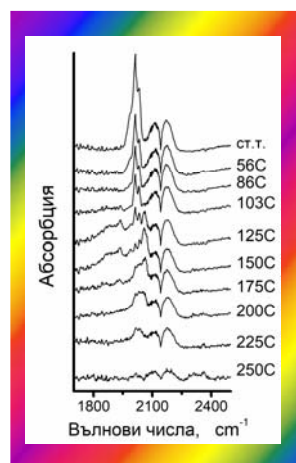
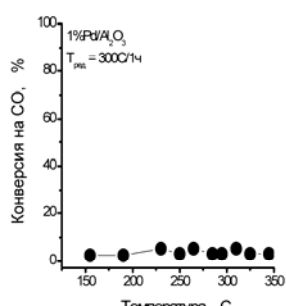
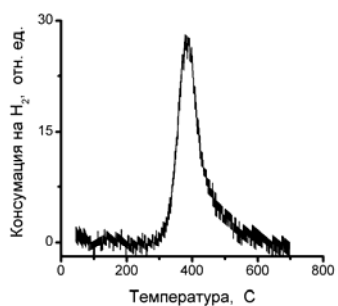
¹Институт по катализ, БАН, София, България

²Институт по материалознание, Севиля, Испания

Предварителни измервания

Каталитични тестове - T_{ред} = 300, 400, 450C; T_{реак} = 150 - 350C, P = 1 atm, 140 mg катализатор, [H₂/CO (4/1)] – 27 ml/min

Ин ситу ДОИЧС изследвания - T_{ред} = (300, 400)450C; T_{реак} = 25 - 250C, P = 1 atm, [H₂/CO (4/1)] – 8 ml/min



150C - CH_x
150 - 250C - нарастват CH_x, появяват се и нарастват CH₄
225 - 250C – 3015 cm⁻¹ (CH₄), нараства 3.7 пъти I(CH₂) > I(CH₃)

- места за стабилна адсорбция на CH_x

- вероятност за образуване на C₁₊ при 1 atm и H₂/CO = 4/1 (въпреки, че предполага ниска вероятност за образуване и удължаване на въглеродна верига)

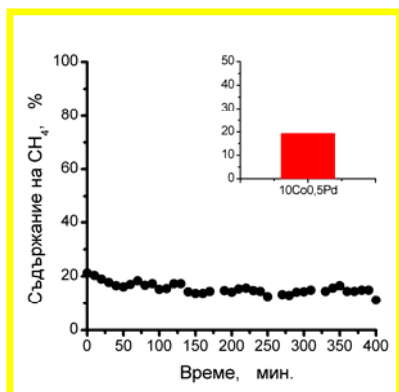
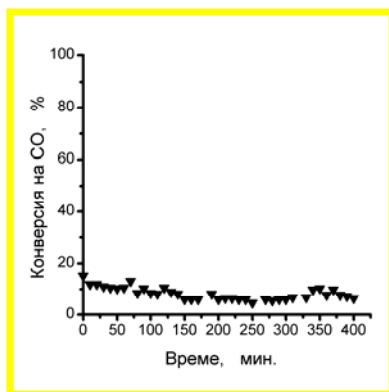
Нарастване на T_{ред} - Намаление на конверсията на CO и количествата CH₄ и CO₂.

Нарастване на T_{реак} - Нарастване на конверсията на CO и количествата CH₄ и CO₂.

Роля на Pd – слаб принос за каталитичния процес; стимулира редукцията на кобалт (формиране на метални частици и модифициране на повърхността им)

Ниско налягане

T_{ред} = 300C/2 h, T_{реак} = 280C, P = 1 atm, 140 mg катализатор, [H₂/CO (4/1)] – 27 ml/min



Адсорбционни измервания - H₂ - 15 mmol/g-at_{Me}, CO (слабо свързан) - 27 mmol/g-at_{Me}, CO (необратимо свързан) - 22 mmol/g-at_{Me}, H/CO = 2.9 - съотношението на адсорбция предполага, че многоцентровата адсорбция на CO преобладава

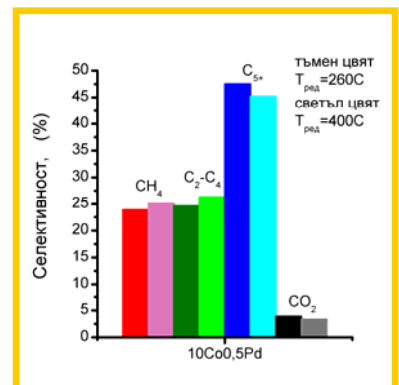
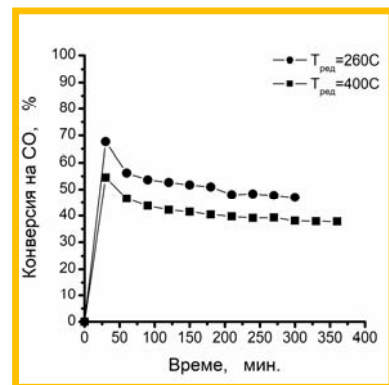
Каталитични измервания

T_{реак} = 280C - минимално производство на CO₂

- не е регистрирано отделяне на CO₂
- постоянство на каталитичните свойства в изследвания времеви отрязък
- възможни източници за образуване на CO₂ са реакциите диспропорциониране на CO и конверсия на CO с водна пара (КВОВП)
- постоянният състав на изходящата от реактора газова смес показва, че отлагането на въглерод по повърхността на катализатора е пренебрежимо малко

Високо налягане

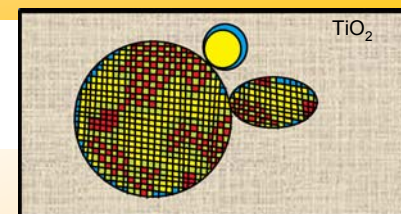
T_{ред} = 260(400)C/15 h, T_{реак} = 260C, P = 10.2 atm, 250 mg катализатор + 250 mg SiC, [H₂/CO (2/1) + N₂] - 35 ml/min



Каталитични измервания

T_{ред} = 260C

- повишена на конверсия и производство на CH₄ и CO₂, образуване на C₂₊
- намаление на конверсията с времето, възможно агломерирание
- възможни източници за образуване на CO₂ са реакциите КВОВП и диспропорциониране на CO
- засилено отлагане на въглерод по повърхността на катализатора и/или затруднено отделяне на реакционни продукти



T_{ред} = 400C – предполага по-пълна редукция, но и агломерирание

- намаление на конверсията и производството на C₅₊ и CO₂, нарастване на количеството CH₄ и C₂₊
- намаление на конверсията в изследвания времеви отрязък
- агломерирание – намалява достъпния метал, възможност за сплавяне, хомогенизиране на биметални частици, модифицирани свойства на металите (Co с повишена електронна плътност, Pd с частичен положителен заряд), улеснена дисоциация на CO
- повишено общо налягане - повишена вероятност за полимеризация, компенсирание на намалената активност на Pd в дисоциацията на H₂

H₂/CO = (2/1) (< 4/1) – повишено общо налягане при намалено съотношение на агентите

T_{реак} = 260 (T < 280C) – благоприятства образуване на C₂₊ продукти, намалено отлагане на кокс по повърхността и КВОВП вследствие повишено налягане

T_{ред} = 400 (T > 260 и 300C) – стимулира по-пълна редукция на нанесените метали и трудно редуцируеми като CoTiO₃