

Streszczenie pracy doktorskiej

„Morfologia i właściwości katalityczne nanomateriałów kobaltowo-niklowych w reakcji reformingu parowego etanolu”

mgr Grzegorz Słowik

Globalną wizją 21 wieku jest osiągnięcie zrównoważonego rozwoju w gospodarce, połączonego z poprawą poziomu życia i zdrowia całego społeczeństwa. W osiągnięciu tych celów energia odgrywa kluczową rolę. Wzrost populacji, gospodarki i poprawa stylu życia są siłą napędową dla rosnącego w alarmującym tempie zużycia paliw kopalnych. W przybliżeniu, 80% światowego zapotrzebowania na energię zaspokajane jest paliwami kopalnymi (węglem, ropą naftową, gazem ziemnym). Niedobór tych paliw w przyszłości może stanowić poważny problem energetyczny. Dlatego też wzrasta zainteresowanie pozyskiwaniem energii z odnawialnych źródeł. Obecnie mianem paliwa przyszłości najczęściej określa się wodór, który jest jednym z czystych źródeł energii (jego spalanie nie emituje CO₂), a jego rola w najbardziej dogodnych dla użytkowania niskotemperaturowych ogniach paliwowych typu PEM okazuje się być niezastąpiona. Zastosowanie wodoru jako paliwa w ogniach paliwowych pozwala uzyskać energię elektryczną z wysoką wydajnością, a także odgrywa istotną rolę w redukcji emisji gazów cieplarnianych (nie tylko CO₂, ale także NO_x) do środowiska. Do efektywnych metod produkcji wodoru zalicza się reforming parowy organicznych związków tlenowych, takich jak metanol, etanol i propanol. Wśród tych ciekłych źródeł wodoru, etanol jest szczególnym i najlepszym kandydatem z wielu powodów: jest odnawialny i powszechnie dostępny, łatwy do transportu, ulega biodegradacji, niskotoksyczny, może ulec rozkładowi w obecności wody, tworząc bogatą w wodór mieszaninę, a także pozbawiony jest trucizn katalizatorów, takich jak np. związki siarki. Etanol może być wytwarzany z szeregu surowców odnawialnych, co także jest jego ogromną zaletą.

Reforming parowy etanolu (SRE): $C_2H_5OH + 3H_2O \rightarrow 6H_2 + 2CO_2$ jest wydajnym procesem proponowanym do produkcji wodoru. Wytwarzanie wodoru w wyniku konwersji etanolu jest nie tylko przyjazne dla środowiska, ale także otwiera nowe możliwości dla zastosowania globalnie dostępnych, odnawialnych źródeł energii. Istnieje szereg możliwych ścieżek reakcji reformingu parowego etanolu, które mogą prowadzić do generowania także niepożądanych produktów, w zależności od warunków reakcji, stosunku mieszaniny etanol/woda, temperatury, a także właściwości zastosowanego katalizatora. Dlatego też w reformingu parowym etanolu katalizator pełni jedną z istotnych ról w osiągnięciu selektywnej i kompletnej konwersji etanolu, jak również jest decydujący dla procesu pod względem jego opłacalności. Dla uzyskania kompletnej i selektywnej konwersji w katalitycznym reformingu parowym etanolu istotne jest opracowanie specyficznego i wydajnego układu katalitycznego. Nośnikowe katalizatory zawierające fazę aktywną z metali szlachetnych wykazują wysoką aktywność w tym procesie, ale wysoki koszt tych układów ogranicza ich zastosowanie. Alternatywę dla tych układów stanowią katalizatory z kobaltową i niklową fazą aktywną, których koszty są o wiele mniejsze niż katalizatorów z metalami szlachetnymi, a ich aktywność i selektywność jest porównywalna do metali

szlachetnych. Zastosowanie bi- lub polimetalicznych układów katalitycznych jest jednym z obiecujących sposobów pozwalających na otrzymanie stabilnego materiału katalitycznego. Polimetaliczne katalizatory heterogeniczne, składające się głównie z bimetalicznych nanocząstek osadzonych na nieorganicznych tlenkowych nośnikach, pozwalają uzyskać dosyć wysokie osiągi (dzięki zwiększonej aktywności i selektywności do pożądaných produktów, długiej żywotności, wysokiej odporności na zatrucia, osadzanie koksu czy spiekanie), które wynikają z pozytywnych efektów interakcji pomiędzy dwoma metalami. Z tych to powodów są one proponowane dla wielu reakcji, w tym również takich, których zadaniem jest wytwarzania wodoru (np. reforming parowy etanolu). Ponadto, dodatek promotora o właściwościach alkalicznych jest jedną z efektywnych metod poprawy właściwości katalizatora w SRE. Również osadzenie kobaltowo-niklowej fazy aktywnej na nośniku z tlenku ceru wiąże się z jego istotnymi z katalitycznego punktu widzenia właściwościami magazynowania i mobilności tlenu.

Powyższe wytyczne stanowiły kryterium do wyboru nanomateriałów kobaltowo-niklowych będących przedmiotem badań w niniejszej pracy.

Do kluczowych czynników, które mają istotny wpływ na właściwości katalityczne katalizatora w reformingu parowym etanolu należą jego nanostruktura i skład. Właściwości katalizatorów zazwyczaj uzależnione są od ich precyzyjnej atomowej struktury i ułożenia bardzo specyficznych aktywnych miejsc. Skład specyficznych katalitycznych miejsc aktywnych i precyzyjna atomowa nanostruktura ściśle wpływają na wydajność układu katalitycznego. Właściwości układów katalitycznych zależą również od kształtu i wielkości cząstek, składu i miejscowej kompozycji, wiązań chemicznych, nanostruktury powierzchni katalizatora, oddziaływania pomiędzy warstwą powierzchniową nośnika a cząstką metalu, a także od zmian tych kluczowych parametrów podczas syntezy katalizatorów, aktywowania i stosowania. Dlatego też, strukturalna i chemiczna charakterystyka katalizatorów staje się istotnym wymogiem w celu określenia zależności strukturalno-wydajnościowych charakteryzujących syntezowane heterogeniczne układy katalityczne, co staje się jednym z kluczowych aspektów badań w tej pracy.

Ostatnie lata pokazują, że charakterystyka heterogenicznych katalizatorów została znacznie udoskonalona dzięki zastosowaniu nowoczesnych fizykochemicznych metod badawczych, a w szczególności – mikroskopii elektronowej. Obecnie jest to bardzo dynamicznie rozwijająca się i skuteczna technika używana w badaniach materiałów katalitycznych. Transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM), skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM) i skaningowo-transmisyjna mikroskopia elektronowa (STEM), w połączeniu ze spektroskopią rozpraszania energii promieniowania rentgenowskiego (EDS), to istotne metody dostarczające unikalnych informacji na temat struktury i chemii stałych katalizatorów. W dzisiejszych czasach są one dobrze rozpoznawalnymi i nieocenionymi narzędziami do tego typu badań. Możliwości mikroskopii elektronowej pozwalają na monitorowanie bardzo wielu kluczowych parametrów katalizatorów, które to w konsekwencji staną się użyteczne w projektowaniu wydajnego układu katalitycznego. W związku z tym, w tej pracy szeroko wykorzystane zostały możliwości metod mikroskopii elektronowej (S/TEM i SEM), połączonych ze spektroskopią dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDS).

Przedstawione powyżej informacje stanowiły podstawę i wskazówki w tematyce badawczej zrealizowanej w niniejszej pracy doktorskiej. Praca ta podzielona została na dwie główne części. Pierwsza z nich zawiera przegląd literatury, w którym zamieszczona została charakterystyka procesu reformingu parowego etanolu, omówione zostały (mono- i bimetaliczne) układy katalityczne proponowane do tego procesu, przyczyny ich dezaktywacji oraz wpływ struktury i morfologii katalizatorów na różne procesy katalityczne. Druga część zawiera opis i wnioski własnych badań eksperymentalnych, które stanowią odpowiedź na główne cele pracy, obejmujące poznanie wpływu i określenie roli składu kobaltowo-niklowej fazy aktywnej oraz promotora potasowego w katalizatorach z nośnikiem nano-CeO₂ w determinowaniu: (i) morfologii katalizatorów w formie tlenkowej, aktywowanych oraz po pracy w SRE (poznaniu, co faktycznie jest fazą aktywną: osobne metale, bimetale, stop metali, tlenki, forma metaliczna + tlenek), (ii) aktywności i selektywności w SRE, (iii) stabilności aktywności i selektywności w SRE, (iv) zmian morfologii katalizatorów w warunkach SRE, (v) podatności fazy aktywnej katalizatorów na spiekanie w warunkach SRE, (vi) podatności fazy aktywnej katalizatorów na utlenianie w warunkach SRE, (vii) podatności katalizatorów na zawęglanie w warunkach SRE (obecność i rodzaj(lub rodzaje) depozytu węglowego). Perspektywnym celem badań było uzyskanie wskazań przydatnych do opracowania receptury bardzo dobrego i odpornego na czynniki dezaktywujące katalizatora do reformingu parowego etanolu, dla otrzymywania wodoru zasilającego ogniwa paliwowe typu PEM, będące sprawnym źródłem energii elektrycznej. Badaniom poddane zostały niepromowane i promowane potasem układy zawierające w swoim składzie 10% wag. Co lub Ni (katalizatory monometaliczne) oraz bimetaliczne katalizatory kobaltowo-niklowe z różnymi proporcjami Co i Ni (ich sumaryczna zawartość także wynosiła 10% wag.). Założone cele pracy zostały zrealizowane dzięki zastosowaniu nowoczesnych metod badawczych (XRF, XRD, chemisorpcji wodoru, adsorpcji azotu, TPR, spektroskopii Ramana, grawimetrii oraz referencyjnego układu reaktorowego przeznaczonego do analizy aktywności, selektywności i stabilności układów katalitycznych), a w szczególności, wiodących w pracy, metod mikroskopii elektronowej (TEM i SEM) w połączeniu ze spektroskopią dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDS). Przeprowadzone wnikliwe badania doprowadziły do istotnych wniosków i odpowiedzi na pytania zadane w celach pracy, m.in. dotyczące zależności efektów reformingu parowego etanolu od składu i morfologii katalizatorów. Na podstawie otrzymanych wyników sformułowano następujące (najważniejsze) wnioski:

- Strukturalno-wydajnościowe relacje katalizatorów kobaltowo-niklowych z nośnikiem z tlenku ceru zależą od rodzaju i składu fazy aktywnej, wielkości krystalitów fazy aktywnej oraz rodzaju i ilości depozytu węglowego powstającego na katalizatorach w reakcji reformingu parowego etanolu. Znaczenie wydaje się mieć również lokalizacja depozytu węglowego na katalizatorze.
- Mono-metaliczne katalizatory niklowe są bardziej stabilne i wykazują większą selektywność tworzenia metanu niż ich odpowiedniki kobaltowe, aldehyd octowy tworzył się tylko na katalizatorze tracącym swą aktywność a aceton nie powstawał wcale. Początkowa selektywność tworzenia wodoru była nieco większa w obecności katalizatorów kobaltowych, lecz z biegiem czasu trwania procesu SRE zależność ta uległa odwróceniu.

- Im większa jest zawartość niklu w bimetalicznej kobaltowo-niklowej fazie aktywnej, tym katalizatory wykazują większą stabilność swoich właściwości w reformingu parowym etanolu. Następuje również wzrost selektywności reakcji SRE do metanu oraz spadek selektywności reakcji SRE do aldehydu octowego i acetonu, lecz maleje także początkowa selektywność tworzenia wodoru.
- Promotor potasowy nie wpływa w istotny sposób na aktywność katalizatora i selektywność do produktów gazowych katalizowanego procesu reformingu parowego etanolu.
- Nośnik z tlenku ceru oraz promotor potasowy nie zapobiegały tworzeniu depozytu węglowego na katalizatorach kobaltowych, niklowych i bimetalicznych kobaltowo-niklowych oraz nie zapewniały ich długotrwałej stabilności w warunkach reformingu parowego etanolu. Jednakże, pomimo stopniowej dezaktywacji, powodowanej głównie przez depozyt węglowy, katalizatory te wciąż zapewniały względnie wysoką selektywność SRE do dwóch najbardziej pożądaných produktów reakcji (H_2 and CO_2).
- Maksimum ilości węgla osadzającego się na katalizatorach podczas reformingu parowego etanolu obserwowano na układzie bimetalicznym zawierającym jednakowe ilości kobaltu i niklu.
- Wielkość krystalitów fazy aktywnej ma o wiele większy wpływ na selektywność SRE oraz ilość tworzącego się podczas reakcji depozytu węglowego, niż dodatek promotora alkalicznego do katalizatora. Im większe są krystality fazy aktywnej tym więcej tworzy się depozytu węglowego i obserwowana jest szybsza dezaktywacja katalizatora w procesie SRE. Niepromowany katalizator, ale posiadający mniejsze krystality fazy aktywnej niż w katalizatorze promowanym potasem, wykazuje większą aktywność, lepszą selektywność i stabilność podczas testów katalitycznych w reformingu parowym etanolu.
- Zasadniczą różnicą pomiędzy mono-metalicznymi katalizatorami kobaltowymi i niklowymi użytymi w reformingu parowym etanolu jest rodzaj depozytu węglowego powstającego na tych układach. Na katalizatorach kobaltowych przeważa depozyt niewłóknisty nad udziałem depozytu włóknistego, natomiast na katalizatorach niklowych tworzą się przede wszystkim krótkie i cienkie lub długie i grube depozyty włókniste, w zależności od tego czy katalizator jest niepromowany czy promowany potasem. Na bimetalicznych katalizatorach (wszystkie z promotorem potasowym) obserwowano depozyty węglowe charakterystyczne dla katalizatorów mono-metalicznych.
- Natura i udział różnych rodzajów depozytów węgla w obu katalizatorach kobaltowych oraz na obu katalizatorach niklowych (niepromowanych i promowanych potasem) są dosyć podobne, z tym, że występują niewielkie różnice w ilościowym udziale fazy bogatej w amorficzny węgiel sp^3 , mocno nieuporządkowanej oraz wysoko uporządkowanej faz grafitowych sp^2 .

Gregorz Stawik