

Synteza metanolu z ditlenku węgla i wodoru na bazie katalizatora CuO/ZnO/ZrO₂ z dodatkami

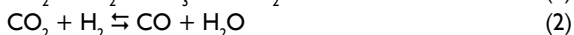
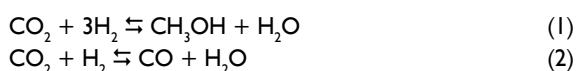
Maria MADEJ-LACHOWSKA – Instytut Inżynierii Chemicznej Polskiej Akademii Nauk, Gliwice; Katedra Zastosowań Chemii i Mechaniki, Politechnika Opolska, Opole; Aleksandra KASPRZYK-MRZYK*, Henryk MOROZ – Instytut Inżynierii Chemicznej Polskiej Akademii Nauk, Gliwice; Andrzej I. LACHOWSKI – Katedra Zastosowań Chemii i Mechaniki, Politechnika Opolska, Opole; Hildegarda WYŻGÓŁ – Instytut Inżynierii Chemicznej Polskiej Akademii Nauk, Gliwice

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2014, 68, 1, 61–68

Wstęp

Metanol jest jednym z najważniejszych surowców, znajdującym zastosowanie w syntezie licznych związków chemicznych, jak np. formaldehyd, kwas octowy czy chlorometan. Ponadto jest on bardzo dobrym rozpuszczalnikiem. W ostatnich latach wzrosło również znaczenie metanolu jako składnika paliw silnikowych [1–3]. Metanol przetwarzany w procesie reformingu parą wodną do gazu bogatego w wodór, może posłużyć do zasilania ogniw paliwowych w celu generowania energii elektrycznej.

Przełom w procesie syntezy metanolu nastąpił w momencie stwierdzenia faktu, iż w przypadku użycia katalizatorów miedziowych, głównym jej substratem jest ditlenek węgla, a nie – jak zakładano wcześniej – tlenek węgla. Podstawowe reakcje chemiczne, jakie zachodzą w procesie syntezy metanolu są następujące:



Obie reakcje są egzotermiczne i odwracalne.

Z technologicznego punktu widzenia proces syntezy metanolu wyłącznie z ditlenku węgla i wodoru jest mniej atrakcyjny, ze względu na zwiększone zużycie wodoru, niż w procesie wykorzystującym mieszaninę CO, CO₂ oraz H₂. Z drugiej strony ditlenek węgla jest tanim gazem odpadowym, produktem ubocznym w wielu procesach chemicznych, a jego zagospodarowanie ma aspekt ekologiczny. Stosowane w przemyśle katalizatory do syntezy metanolu opracowane dla gazu syntezowego zawierającego wodór, tlenek węgla oraz tylko niewielkie ilości ditlenku węgla, w obecności zwiększenia zawartości ditlenku węgla ulegają dezaktywacji. W związku z tym pojawiła się potrzeba opracowania katalizatora do syntezy metanolu z gazu bogatego w ditlenek węgla. Świadczą o tym liczne prace dotyczące tego zagadnienia pojawiające się na łamach czasopism naukowych. Zdecydowana większość badań, to próby odpowiedniej modyfikacji dotychczas stosowanego w syntezie metanolu katalizatora miedziowego [4]. Większość prac [5, 6] wskazuje, że to układ Cu/ZnO jest odpowiedzialny za aktywność katalizatorów miedziowych, a nie miedź metaliczna. Stosunek molowy Cu:Zn w przemysłowych katalizatorach miedziowych wytwarzanych metodą współstrącania wynosi zwykle ok. 70:30 [6]. Fujitani i wsp. [7] stwierdzili liniową zależność między aktywnością katalizatorów miedziowych w procesach syntezy metanolu, a powierzchnią aktywną miedzi.

Liczne prace [4, 8, 9] pokazują, że katalizatory miedziowe z dodatkiem cyrkonu są bardziej aktywne niż katalizatory konwencjonalne. Ortelli i wsp. [9] wykazali, że katalizatory miedziowe na nośniku cyrkonowym są wysoce stabilne termicznie i mechanicznie oraz cechują się znaczną powierzchnią właściwą.

Opracowanie nowego, aktywnego katalizatora wymaga nie tylko, wytypowania odpowiednich jego składników, ale też określenie ich zawartości. Spośród licznych doniesień literaturowych wybrano: gal [4, 7, 10–14], cer [15–18], pallad [19], lantan [20–22] oraz chrom [17, 22–24] jako dodatki do trójskładnikowego katalizatora CuO/ZnO/ZrO₂.

Autor do korespondencji:
Mgr inż. Aleksandra KASPRZYK-MRZYK, e-mail: a.kasprzyk@iich.gliwice.pl

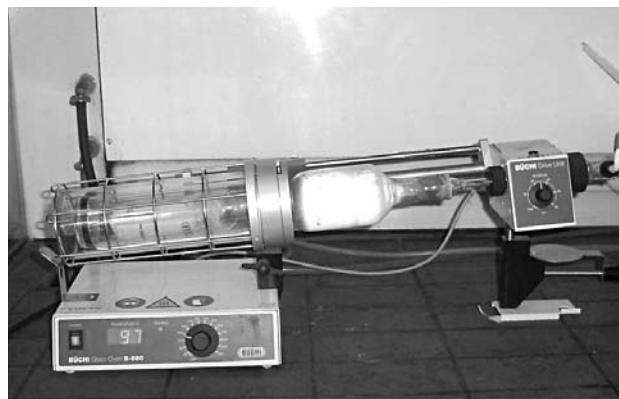
Ma i wsp. [4] w swoim artykule przeglądowym informują, że dodatek Ga i Cr do Cu/Zn/Al powoduje zwiększenie aktywności katalizatora w odniesieniu do powierzchni miedzi. W wyniku badań procesu syntezy metanolu Fornero i wsp. [10] stwierdzili, że katalizator – 2%wtCu/6wt%Ga₂O₃/ZrO₂ jest najbardziej aktywny spośród rozpatrywanych. Badania Toyira i wsp. [14] nad katalizatorami miedziowymi z dodatkiem Ga pokazują, iż ZnO jest lepszym nośnikiem niż SiO₂. Fujitani i wsp. [7] stwierdzili, że powierzchnia miedzi w katalizatorze Cu/ZnO/Ga₂O₃ o zawartości 20–30% Ga₂O₃, jest o 40% większa niż dla katalizatorów Cu/ZnO i Cu/ZnO/Al₂O₃. Huang i wsp. [24] opisują znaczną poprawę aktywności katalizatora miedziowego, w syntezie metanolu, po dodaniu niewielkiej ilości Cr (do ok. 1 %wag.). Dalsze dodawanie Cr powoduje zmniejszenie powierzchni miedzi, a co zatem idzie zmniejszenie jego aktywności.

Jak widać, doniesienia literaturowe dotyczące wybranych promotorów odnoszą się do różnych układów katalitycznych, dlatego trudno jest przewidzieć, jaki wpływ na aktywność katalizatora CuO/ZnO/ZrO₂ będzie miał wprowadzany dodatek.

Celem niniejszej pracy jest zbadanie wpływu wybranych promotorów na aktywność katalizatora CuO/ZnO/ZrO₂ w procesie syntezy metanolu z ditlenku węgla i wodoru.

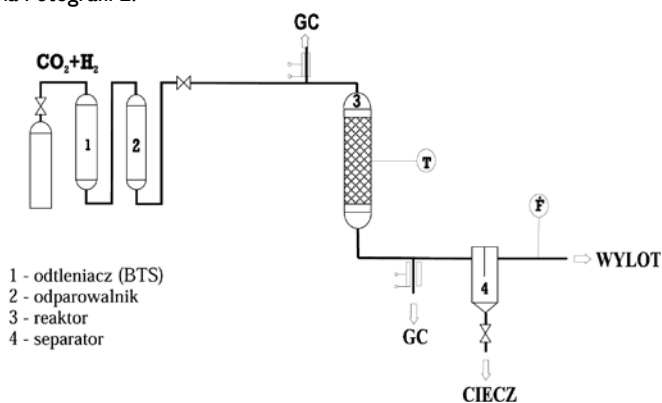
Część eksperymentalna

Do preparatyki katalizatorów wybrano metodę homogenizacji z zastosowaniem kwasu cytrynowego. Polega ona na kompleksowaniu składników wyjściowych kwasem, co pozwala na otrzymanie katalizatora o wysokim stopniu dyspersji fazy aktywnej, bardzo dobrej homogenizacji składników oraz uzyskanie doskonałej powtarzalności wykonanych partii, metoda ta opisana została przez Courtego [25]. Pierwszym etapem preparatyki jest przeprowadzenie soli nieorganicznych (azotanów) poszczególnych składników w kompleksy organiczne kwasu cytrynowego, w wyniku czego powstają cytryniany tworzące struktury przestrzenne, które powodują idealne wymieszanie poszczególnych składników. Otrzymany roztwór jest odparowywany w wyparce próżniowej w temperaturze nieprzekraczającej 380 K, aż do uzyskania ciała stałego, będącego mieszaniną cytrynianów metali. Otrzymaną mieszaninę cytrynianów poddaje się rozkładowi w 403 K przy dostępie powietrza, a następnie kalcynacji w zakresie temperatur od 373 do 573 K.



Fot. 1. Obrótowy piec rurowy firmy Buechi do rozkładu katalizatora

Pomiary aktywności katalizatorów prowadzono w reaktorze rurowym o stałym złożu katalizatora, wykonanym ze stali nierdzewnej. Przed przystąpieniem do badań katalizator został zgranulowany za pomocą prasy hydraulicznej, a następnie pokruszony i przesiany do uzyskania frakcji 0,8–1,0 mm. W złożu znajdowały się 2 g katalizatora, ułożone pomiędzy dwiema warstwami porcelany. Redukcję katalizatora prowadzono pod ciśnieniem atmosferycznym, gazem o zawartości ok. 7% obj. wodoru w azocie (gazie obojętnym). Aktywność katalizatora w procesie syntezy metanolu wyznaczano w zakresie temperatur od 433 do 513 K, dla ciśnienia 8 MPa, GHSV 3300 l/h i składu gazu syntezowego: H₂–66%, CO₂–22%, N₂–12%. Po opuszczeniu reaktora, mieszaninę reakcyjną analizowano za pomocą chromatografu gazowego Varian Star 3800 podłączonego do reaktora *on line*. Metanol oznaczano ilościowo na kolumnie CP-Wax, stosując detektor FID. Gazy natomiast oznaczano na kolumnie Carbo Plot, stosując detektor TCD. Schemat aparatury przedstawiono na Rysunku 1, a zdjęcie instalacji na Fotografii 2.



Rys. 1. Schemat aparatury



Fot. 2. Instalacja syntezy metanolu

Powierzchnię właściwą katalizatorów określano metodą BET (z izotermi adsorpcji) stosując niskotemperaturową adsorpcję azotu (77 K). Rozkład objętości porów obliczano metodą BJH w oparciu o izotermę desorpcji azotu. Pomiary prowadzono używając aparat Autosorb-1 firmy Quantachrome. Powierzchnię aktywną miedzi w zredukowanym katalizatorze określono na podstawie reaktywnej adsorpcji N₂O w 363 K (VG/ Fisons Quartz 200D).

Wyniki

Podczas badań przygotowano sześć różnych katalizatorów, których skład oraz wielkości powierzchni właściwej BET i powierzchni miedzi aktywnej przedstawiono w Tabelcy 1.

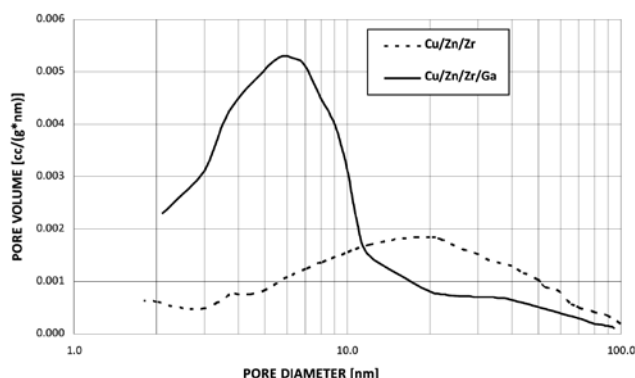
Katalizator bazowy CuO/ZnO/ZrO₂ cechuje się stosunkowo płaskim rozkładem objętości porów (Rys. 2), którego maksimum przypada dla średniej średnicy 20 nm. Dodatek galu powoduje, w widoczny sposób, zmianę rozkładu wielkości porów. Tak więc wyraźnie widać

powstanie porów o średnich średnicach od 3 do 11 nm. Ten wzrost objętości porów (z 0,0812 cm³/g do 0,1014 cm³/g) powoduje wzrost powierzchni właściwej S_{BET}

Tabelca 1

Skład oraz wielkości powierzchni właściwej BET i powierzchni miedzi aktywnej badanych katalizatorów

Katalizator	CuO %mas	ZnO %mas	ZrO ₂ %mas	Promotor	Stężenie promotora %mas	S _{BET} m ² g ⁻¹	Powierzchnia aktywna Cu m ² g _{kat} ⁻¹
Cu/Zn/Zr	62,4	25,0	12,6	—		20	6,1
Cu/Zn/Zr/Ce	65,3	26,3	4,5	Ce ₂ O ₃	3,9	15	7,9
Cu/Zn/Zr/Cr	65,2	26,3	7,7	Cr ₂ O ₃	0,7	24	8,7
Cu/Zn/Zr/Ga	65,3	26,3	4,5	Ga ₂ O ₃	3,9	21	8,7
Cu/Zn/Zr/La	65,3	26,3	4,5	La ₂ O ₃	3,9	16	7,3
Cu/Zn/Zr/Pd	65,2	26,3	4,5	PdO	3,9	24	6,7



Rys. 2. Rozkład objętości porów

Wyniki testów katalitycznych zostały przedstawione w postaci wykresów zależności od stopnia przereagowania CO₂ (Rys. 3), selektywności w kierunku tworzenia metanolu (Rys. 4), wydajności metanolu (Rys. 5) Tabelcy 2.

Tabelca 2

Wybrane wyniki testów katalitycznych

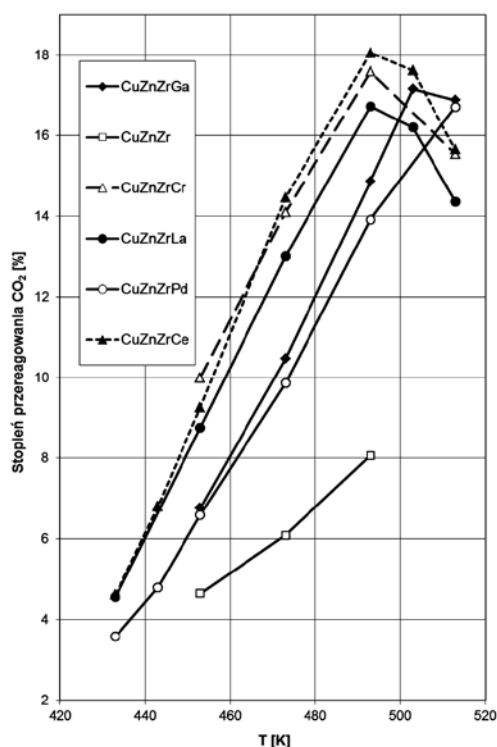
Katalizator	Temperatura, stopień przereagowania oraz selektywność dla maksymalnej wydajności metanolu				Parametry aktywności katalizatora dla T=473K		
	α %	W _{MeOH} g(kg _{kat} ·h) ⁻¹	S _{MeOH} %	T	α %	W _{MeOH} g(kg _{kat} ·h) ⁻¹	S _{MeOH} %
Cu/Zn/Zr	8	83	61	493	6	68	73
Cu/Zn/Zr/Ce	15	202	69	493	12	146	65
Cu/Zn/Zr/Cr	18	194	68	493	14	148	69
Cu/Zn/Zr/Ga	17	211	71	513	10	120	74
Cu/Zn/Zr/La	17	205	70	493	13	152	67
Cu/Zn/Zr/Pd	17	199	73	513	10	105	80

Stopień przereagowania CO₂ i selektywność w kierunku tworzenia metanolu liczone według wzorów:

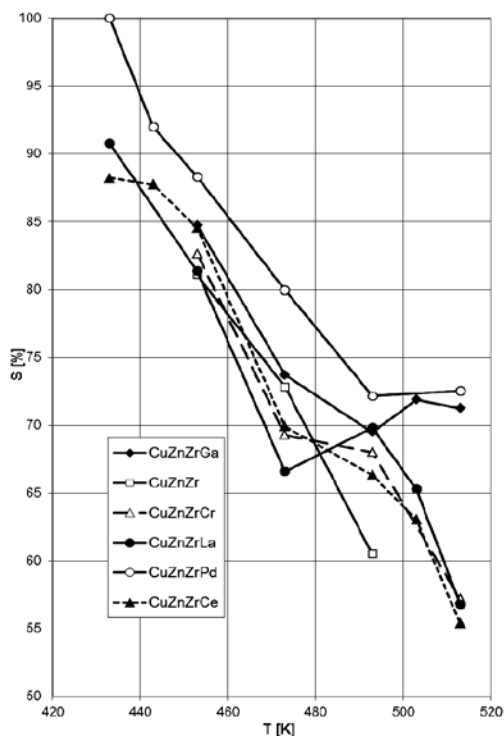
$$\alpha = \frac{-\Delta n_{CO_2}}{(n_{CO}^0 + n_{CO_2}^0)} \cdot 100\% \quad S = \frac{\Delta n_{MeOH}}{(\Delta n_{MeOH} + \Delta n_{CO})} \cdot 100\%$$

gdzie: α – stopień przereagowania CO₂, %
 S – selektywność w kierunku tworzenia metanolu
 n_i^0 – strumienie początkowe składnika i
 n_i^k – strumienie końcowe składnika i

$$\Delta n_i = n_i^k - n_i^0$$



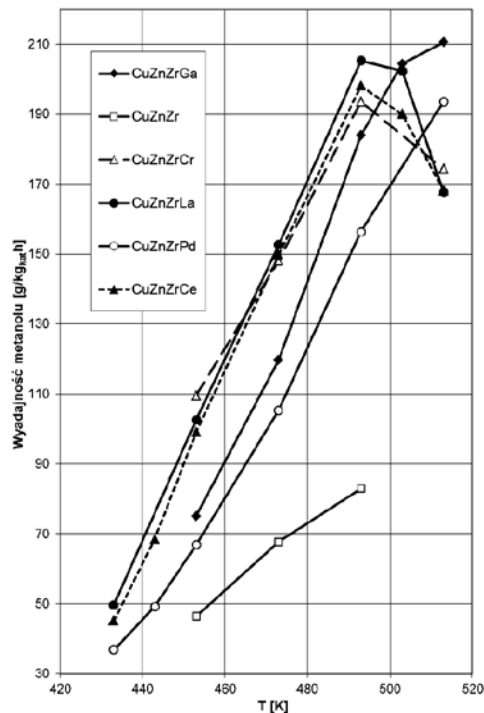
Rys. 3. Wpływ temperatury na stopień przereagowania CO₂



Rys. 4. Wpływ temperatury na selektywność w kierunku tworzenia metanolu

Analiza wyników testów katalitycznych wykazuje znaczną poprawę właściwości katalitycznych po wprowadzeniu promotorów do katalizatora bazowego Cu/ZnO/ZrO₂. Na Rysunku 3 zaprezentowano zależność stopnia przereagowania ditlenku węgla od temperatury. Najwyższe stopnie przereagowania osiągają katalizatory z dodatkiem Cr i La.

Na Rysunku 4 przedstawiono zależność selektywności od temperatury. Daje się zauważyć wyraźny spadek selektywności wraz z wzrostem temperatury. Najlepszą selektywność wykazał katalizator z dodatkiem palladu, a dla górnego zakresu temperatur 493–513 K, katalizator z dodatkiem galu.



Rys. 5. Wpływ temperatury na wydajność metanolu

Zależność wydajności metanolu od temperatury przedstawiono na Rysunku 5. Na wielkość wydajności metanolu ma wpływ stopień przereagowania oraz selektywność. Wyższa temperatura korzystnie wpływa na przebieg reakcji równoległej (2); rośnie jej równowagowy stopień przemiany oraz równowagowa zawartość tlenu węgla, więc więcej ditlenku węgla przereagowuje w kierunku tlenku węgla, a więc zmniejsza się wydajność metanolu [26]. Dla najaktywniejszych katalizatorów z dodatkami Ce, La oraz Ga, które już w niskich temperaturach osiągają wysokie stopnie przereagowania, krzywe zależności wydajności metanolu od temperatury osiągają maksimum. W przypadku pozostałych katalizatorów, w przebadanym zakresie temperatur, krzywe te mają charakter rosnący. Różnice wydajności dla poszczególnych katalizatorów są niewielkie, pozostają w granicach błędów pomiarowego, za wyjątkiem nieco niższych wartości, jakie osiąga w przebadanym zakresie temperatur katalizator CuO/ZnO/ZrO₂/PdO. Na uwagę, wg opinii Autorów, zasługuje katalizator z dodatkiem galu; swoją maksymalną wydajność osiąga wprawdzie dla temperatury 513 K, jednak charakteryzuje się bardzo dobrą selektywnością w górnym zakresie temperatur (ok. 70%).

Podsumowanie

- Dodatek odpowiednich promotorów do katalizatora Cu/ZnO/ZrO₂ korzystnie wpływa na jego właściwości katalityczne. W zależności od rodzaju zastosowanego promotora, można podnieść wydajność metanolu nawet dwukrotnie.
- Najwyższe wydajności metanolu w temp. 493 K otrzymano dla katalizatorów z dodatkiem La, Cr lub Ce.
- Katalizator z dodatkiem galu osiąga najlepsze parametry w górnym zakresie badanych temperatur.

Literatura

- Rahimpour M.R., Pourazadi E., Iranshahi D., Bahmanpour A.M.: *Methanol synthesis in a novel axial-flow, spherical packed bed reactor in the presence of catalyst deactivation*. Chemical Engineering Research and Design 2011, **89**, 2457–2469.
- Pontez F., Liebner W., Gronemann V., Rothaemel M., Ahlers B.: *CO₂ based methanol and DME – Efficient technologies for industrial scale production*. Catalysis Today 2011, **171**, 242–250.
- Centi G., Perathoner S.: *Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon dioxide to fuels*. Catalysis Today 2009, **148**, 191–205.
- Ma J., Sun N., Zhang X., Zhao N., Xiao F., Wei W., Sun Y.: *A short review of catalysis for CO₂ conversion*. Catalysis Today 2009, **148**, 221–231.
- Waugh K.C.: *Methanol synthesis*. Catalysis Letters 2012, **142**, 1153–1166.
- Behrens M., Studt F., Kasatkin I., Kühl S., Hävecker M., Abild-Pedersen F., Zander S., Girgsdies F., Kurr P., Knief B.-L., Tovar M., Fischer R.W., Nørskov J.K., Schlögl R.: *The active site of methanol synthesis over Cu/ZnO/Al₂O₃*. Industrial Catalyst. Science 2012, **336**, 893–897.
- Fujitani T., Saito M., Kanai Y., Takeuchi M., Moria K., Watanabe T., Kawai M., Kakumoto T.: *Methanol synthesis from CO₂ and H₂ over Cu/Zn/Ga₂O₃*. Chemistry Letters 1993, (1079–1080).
- Śloczyński J., Grabowski R., Kozłowska A., Olszewski P., Lachowska M., Skrzypek J., Stoch J.: *Effect of Mg and Mn oxide additions on structural and adsorptive properties of Cu/ZnO/ZrO₂ catalysts for the methanol synthesis from CO₂*. Applied Catalysis A- General 2003, **249**, 129–138.
- Ortelli E.E., Wambach J., Wokaun A.: *Methanol synthesis reactions over a CuZr based catalyst investigated using periodic variations of reactant concentrations*. Applied Catalysis A- General 2001, **216**, 227.
- Fornero E.L., Sanguineti P.B., Chiavassa D.L., Bonivardi A.L.: *Performance of ternary Cu-Ga₂O₃-ZrO₂ catalysts in the synthesis of methanol using CO₂-rich gas mixture*. Catalysis Today 2013, **213**, 163–170.
- Ladera R., Perez-Alonso F.J.: *Catalytic valorization of CO₂ via methanol synthesis with Ga-promoted Cu-ZnO-ZrO₂ catalyst*. Applied Catalysis .B: Environmental 142–143 (2013) 241–248.
- Śloczyński J., Grabowski R., Olszewski P., Kozłowska A., Stoch J., Lachowska M., Skrzypek J.: *Effect of metal oxide additives on the activity and stability of Cu/ZnO/ZrO₂ catalysts in the synthesis of methanol from CO₂ and H₂*. Applied Catalysis A- General 2006, **310**, 127–137.
- Lachowska M., Skrzypek J., Krupa K.: *Uwodornienie dwutlenku węgla w kierunku metanolu na katalizatorze miedziowo-cynkowym z dodatkami Ga oraz Zr*. Inżyniera Chemiczna i Procesowa 2004, **25**, 1294–1253.
- Toyir J., Ramoirez de la Piscina P., Fierro J. L.G., Homs N.: *Catalytic performance for CO₂ conversion to methanol of gallium-promoted copper-based catalysts: influence of metallic precursors*. Applied Catalysis B: Environmental 2001, **34**, 255–266.
- Yoo Ch.-J., Lee D.-W., Kim M.-S., Moon D.J., Lee K.-Y.: *The synthesis of methanol from CO/CO₂/H₂ gas over Cu/Ce_{1-x}Zr_xO₂ catalysts*. Journal of Molecular Catalysis: A Chemical 2013, **378**, 255–262.
- Arena F., Mezzatesta G., Zafarana G., Trunfio G., Frusteri F., Spadaro L.: *How oxide carriers control the catalytic functionality of the Cu-ZnO system in the hydrogenation of CO₂ to methanol*. Catalysis Today 2013, **210**, 39–46.
- Bonura G., Arena F., Mezzatesta G., Cannilla C., Spadaro L., Frusteri F.: *Role of the ceria promoter and carrier on the functionality of Cu-based catalysts in the CO₂-to-methanol hydrogenation reaction*. Catalysis Today 2011, **171**, 251–256.
- Pokrovski K.A., Bell A.: *Effect of dopants on the activity of Cu/M_{0.3}Zr_{0.7}O₂ (M = Ce, Mn and Pd) for CO hydrogenation to methanol*. Journal of Catalysis 2006, **244**, 43–51.
- Melian-Cabrera I., Lopez Granados M., Terreros P., Fierro J.L.G.: *CO₂ hydrogenation over Pd-modified methanol synthesis catalysts*. Catalysis Today 1998, **45**, 251–256.
- Zhang L., Zhang Y., Chen S.: *Effect of promoter SiO₂, TiO₂ or SiO₂-TiO₂ on the performance of CuO-ZnO-Al₂O₃ catalyst for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation*. Applied Catalysis A- General 2012, **415–416**, 118–123.
- Guo X., Mao D., Lu G., Wang S., Wu G.: *The influence of La doping on the catalytic behavior of Cu/ZrO₂ for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 2011, **345**, 60–68.
- Jia L., Gao J., Fang W., Li Q.: *Carbon dioxide hydrogenation to methanol over the pre-reduced LaCr_{0.5}Cu_{0.5}O₃ catalyst*. Catalysis Communications 2009, **10**, 2000–2003.
- Kameoka S., Okada M., Tsai A.P.: *Preparation of Novel Copper Catalyst in Terms of the Immiscible Interaction Between Copper and Chromium*. Catalysis Letter 2008, **120**, 252–256.
- Huang X., Ma L., Wainwright M.S.: *The influence of Cr, Zn, Co additives on the performance of the skeletal copper catalysts for methanol synthesis and related reactions*. Applied Catalysis A- General 2004, **257**, 235–243.
- Courty Ph., Ajot H., Marcilly Ch., Delmon B.: *Powder Technology* 1973, **7**, 21.
- Skrzypek J., Lachowska M., Serafin D.: *Methanol synthesis from CO₂ and H₂: Dependence of equilibrium conversions and exit equilibrium concentrations of components on the main process variables*. Chemical Engineering Science 1990, **45**, 89–96.

Dr hab. inż. Maria MADEJ-LACHOWSKA ukończyła studia na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Śląskiej w Gliwicach (1977). Od 1977 r. pracuje w Instytucie Inżynierii Chemicznej PAN w Gliwicach. Specjalność – inżynieria reakcji chemicznych. Od maja 2013 r. zatrudniona na stanowisku Profesora Nadzwyczajnego w Katedrze Zastosowań Chemii i Mechaniki Politechniki Opolskiej.

m.lach@iich.gliwice.pl

* Mgr inż. Aleksandra KASPRZYK-MRZYK ukończyła studia na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Śląskiej w Gliwicach (2007), kierunek „Technology and engineering of fine chemicals and specialty materials”. Od 2008 r. pracuje w Instytucie Inżynierii Chemicznej PAN w Gliwicach. Specjalność – inżynieria reakcji chemicznych.

a.kasprzyk@iich.gliwice.pl

Inż. Henryk MOROZ ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach, specjalizację chemia i technologia organiczna (1979). Pracuje w Instytucie Inżynierii Chemicznej PAN w Gliwicach. Specjalność – inżynieria reakcji chemicznej.

Dr inż. Andrzej I. LACHOWSKI ukończył Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Śląskiej (1974). Doktorat obronił na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej (1982). Obecnie pracuje jako adiunkt w Katedrze Zastosowań Chemii i Mechaniki Politechniki Opolskiej. Od zakończenia studiów do 2013 r. pracował w Instytucie Inżynierii Chemicznej PAN. Jest współautorem 47. publikacji oraz 42. posterów i referatów na konferencjach krajowych i zagranicznych.

a.lachowski@po.opole.pl

Hildegarda WYŻGOŁ od 1992 r. pracuje na stanowisku technika w zespole Katalizy i Kinetyki Chemicznej w Instytucie Inżynierii Chemicznej PAN w Gliwicach.