

Katalizator do katalitycznej konwersji dwutlenku węgla do metanu oraz sposób katalitycznej konwersji dwutlenku węgla do metanu

Przedmiotem wynalazku jest katalizator do katalitycznej konwersji dwutlenku węgla do metanu oraz sposób katalitycznej konwersji dwutlenku węgla do metanu. Wykazano, że taki układ katalityczny może katalizować ww. reakcję z selektywnością nawet do 100%.

Przybierająca na sile antropopresja człowieka na środowisko naturalne jest wynikiem coraz szerszego stosowania paliw kopalnych, między innymi do napędzania gospodarek krajów rozwijających się, przechodzących przez stadium intensywnej industrializacji, takich jak Chiny, Indie czy Brazylia. Działalność człowieka spowodowała kilka istotnych zmian na ziemi poprzez emisję gazów cieplarnianych: N_2O , CO_2 , fluorowęglowodorów i chlorofluorowęglowodorów [H. Muroyama i wsp. *J. Catal.* 343 (2016) 178–184]. Przykładowo systematyczny wzrost CO_2 w atmosferze obserwuje się od rewolucji przemysłowej z 280 ppm do 400 ppm w 2016 r. [W. Wang i wsp. *Chem. Soc. Rev.*, 40 (2011) 3703-3727]. Ograniczenie emisji tlenków węgla (CO_x) i tlenków azotu (NO_x), możliwość wykorzystania CO_2 jako surowca oraz poszukiwania dogodnych źródeł wodoru, wolnych od CO_x , dla ogniwi paliwowych stanowi wyzwanie nowoczesnej gospodarki [C.D. Koolen i wsp. *ChemSusChem* 12(2019) 164; R. Lan i wsp. *Front. Energy Res.* 2 (2014) 1]. Ponadto wysiłki podejmowane na rzecz walki z globalnym ociepleniem zakładają stosowanie nowych technologii w celu wykorzystania materiałów odpadowych do pozyskania energii, redukcji zanieczyszczeń oraz ochrony środowiska naturalnego. Dla wielu z wyżej wymienionych problemów kluczowym rozwiązaniem jest kataliza. Konsekwencją założeń dotyczących redukcji emisji gazów cieplarnianych, podjętych przez największe gospodarki światowe jest poszukiwanie nowych, skutecznych, heterogenicznych katalizatorów do wykorzystania gazów cieplarnianych jako potencjalnych źródeł energii, bądź ograniczenia ich szkodliwości dla środowiska. Na szczególną uwagę zasługuje tutaj CO_2 jako atrakcyjny surowiec do wytwarzania metanu (reakcja Sabatiera), który wykorzystuje się jako paliwo do wytwarzania mocy w turbinach gazowych. Metan stanowi naturalny składnik gazu ziemnego a jego transport oraz magazynowanie oparte są na dobrze znanej infrastrukturze.

W literaturze patentowej opisano szereg sposobów wytwarzania nanostruktur metalicznych o zróżnicowanych wymiarach stanowiących struktury typu core-shell z jądrem metalu przejściowego w osnowie z tlenku metalu/i CeO_2 , HfO_2 , TiO_2 , ZnO , ZrO_2 . Katalizatory otrzymuje się głównie poprzez hydrolizę alkoksylanu metalu lub w obecności

kwasu (6-18)-alkanokarboksyłowego na powierzchni nanocząstkowego jądra stanowiącego rdzeń struktury core-shell. [M. Cargnello i wsp., Core-shell nanoparticulate compositions and methods, US2014106260A1]. Otrzymywanie podobnych struktur, w których warstwa tlenkowa umieszczona została na nośniku metalicznym metodą napyłania plazmowego opisano również w innym wynalazku [C.S. Hwang i wsp., Metal supported solid oxide fuel cell and method for manufacturing the same, US2014051006]. Powszechnie znana jest również metoda Stöbera, dotycząca syntezy katalizatorów na bazie SiO_2 , TiO_2 , ZnO oraz nanoszenie metali na powierzchnię nośników metodą mokrej impregnacji [D. Leamon, Catalyst production method and system, US20110143916A1]. Reasumując, właściwości materiału zależą od ścieżki jego syntezy i w każdym z przypadków modyfikacja struktury jak również metoda syntezy nanocząstek może wpływać na aktywność katalizatora.

Obecnie dostępne technologie otrzymywania metanu w procesie Sabatiera koncentrują się na zastosowaniu katalizatorów Ru, Rh, Pd, Ni na nośnikach tlenkowych np.: Al_2O_3 , SiO_2 , zeolity, TiO_2 , CeO_2 , $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ [K.R. Thampi i wsp. Nature 327 (1987) 506; J.-N. Park i wsp. J. Catal. 266 (2009) 92; S. Fujita i wsp. Appl. Catal. A: Gen. 104 (1993) 87; A. Westermann i wsp. Appl. Catal. B: Environ. 174–175 (2015) 120; G. Garbarino i wsp. Int. J. Hydrogen Energy 39 (2014) 11557]. Najlepsze katalizatory z tej grupy, na przykład Ru/ TiO_2 , są już aktywne w temperaturze pokojowej [K.R. Thampi i wsp. Nature 327 (1987) 506], jednak z uwagi na koszty możliwości ich zastosowania są ograniczone.

W literaturze patentowej ujawniono rozwiązanie dotyczące katalizatora na bazie pierwiastków wybranych z grupy obejmującej Ru, Rh, Ni, Co oraz domieszkowanych Re na nośniku stanowiącym kompozycję tlenków La, Ce, Zr. Zawartość Ru:Re w katalizatorze wynosi odpowiednio 0,1-20 %wag. oraz 0,01-20 %wag. w przeliczeniu do całkowitej ilości katalitycznie aktywnej kompozycji. Stopień konwersji CO_2 do CH_4 w zakresie temperatur 200-260°C mieści się w przedziale 49-95%. Katalizator umożliwia selektywną metanizację tlenku węgla w strumieniach gazów zawierających wodór i dwutlenek węgla. Katalizator taki może być stosowany do przeprowadzania reakcji metanizacji w zakresie temperatur 100-300°C głównie w procesie produkcji wodoru do zastosowań w ogniwach paliwowych [A. Milanov i wsp., Ruthenium-rhenium-based catalyst and a method for the selective methanation of carbon monoxide, WO2016151031A1].

W literaturze patentowej opisano również katalizator Re/MeO, gdzie MeO = ZrO_2 i/lub CeO_2 domieszkowanych Al_2O_3 z dodatkiem metali ziem alkalicznych: Ga, Nd, Pr, W, Ge, Fe do prowadzenia procesu metanizacji w wysokich temperaturach 450-900°C. Reakcję prowadzono dla mieszanki gazowej o składzie: 10% CO , 15% CO_2 , 10% N_2 , 65% H_2 , pod

ciśnieniem 225 psig (15,5 bar) w 450°C, przy DGSV = 27 200 L/godz., prędkość przepływu gazu 40 000 L/godz. oraz stosunku S/G = 0,47 [J. P. Wagner i wsp., Ultra high temperature shift catalyst with low methanation, US8119558B2].

Kolejne publikacje obejmują rozwiązania pokrewne, ale nie identyczne, których zakres zastosowań nie wchodzi w zakres niniejszego wynalazku. Przykładowo ujawniono sposób wytwarzania katalizatora stanowiącego kompozyt Re-Pd/Al₂O₃, przydatny w selektywnym uwodornieniu grup karbonylowych. Zawartość Re w katalizatorze wynosi 4-5 %wag. natomiast zawartość Pd mieści się w przedziale 0,5-5 %wag. Reakcje uwodornienia furanylo-2-karbaldehydów do 2-furanometanoli prowadzono w 25-400°C pod ciśnieniem wodoru w zakresie 1-10 Ba przez 1 godzinę. W efekcie uzyskano około 97% konwersję z selektywnością: 33,3% - 5-HMF, 4,1% - 2,5-DHMF, 1,4% - 5-metylofurfural 15,1% 2,5-dimetylofuran oraz 43,6% - pozostałych niezidentyfikowanych produktów. Analizę prowadzono w oparciu o technikę GC-FID [H. H. Lamb i wsp., Palladium, rhenium and alumina catalysts for the selective hydrogenation of carbonyls, their synthesis, and methods of using the same, WO2016154599A1].

W innym opisie patentowym ujawniono katalizator na bazie soli Re osadzony na nośniku stanowiącym węgiel aktywny (Degussa 180 firmy Degussa AG, Dusseldorf). Katalizator domieszkowany jest metalami z gr 8 lub 1B (Ru, Pd, Os, Ir, Pt, Cu, Ag, Co) w zakresie 0,03 do 30% wagowych, w przeliczeniu na całkowitą ilość katalizatora. Uwodornienie γ -butyrolaktanu prowadzi się w fazie ciekłej na katalizatorach stałych pod ciśnieniem w zakresie od 5 do 220 Ba i w temperaturze w zakresie od 110 do 250°C. Przykładowo katalizator Pd-Re/C o zawartości 0,5 %wag. Pd oraz 2,0 %wag. Re pozwala na uzyskanie konwersji na poziomie 80%, gdzie główny produkt stanowił około 77% [BASF AG, Supported rhenium catalyst, useful for the production of tetrahydrofuran and gamma-butyrolactone by reduction of carbonyl compounds, contains a further Group 8 or 1b metal and is prepared using a bimetallic precursor compound, DE10252281A1].

Głównymi problemami dla w reakcji metanizacji CO i/lub CO₂ są ograniczenia kinetyczne oraz warunki środowiskowe. W metanizacji CO₂ podwyższenie temperatury powyżej 450°C zwiększa udział reakcji RWGS (ang. reverse water gas shift) powodując wzrost niepożądanego produktu ubocznego - CO. W tym czasie następuje zahamowanie konwersji CO₂ do CH₄. Dlatego, aby uzyskać wysoką wydajność CH₄ przy ciśnieniu 1 atm temperatura reakcji nie powinna przekraczać 300°C. Obecnie stosowane rozwiązania w obszarze metanizacji tlenków węgla prowadzi się w wysokich temperaturach, co wynika z niskiej aktywności stosowanych katalizatorów. Najczęściej proces prowadzi się

w temperaturach powyżej 250°C, nawet do 600°C pod ciśnieniem w zakresie 1-100 Ba. Sposób prowadzenia reakcji wpływa na ekonomikę procesu i wprowadza niedogodności związane z intensywnym ogrzewaniem złoża katalitycznego. Na poziomie technicznym temperatura jest ważnym parametrem decydującym o potencjale wykorzystania ciepła egzotermicznego procesu metanizacji. Dezaktywacja katalizatora obejmuje wypadkową różnych procesów, z których najistotniejszymi zjawiskami są zatrucie, koksowanie i spiekanie ziaren, ogólnie intensyfikujące się wraz ze wzrostem temperatury procesu. Odkładanie depozytu węglowego oraz spiekanie ziaren katalizatora zwłaszcza dla układów na bazie Ni może rozpocząć się w stosunkowo niskich temperaturach 200-450°C. Efektem tych zjawisk może być również powstawanie karbonylków zatrujących powierzchnię katalizatora. W odróżnieniu od znanych rozwiązań niniejszy wynalazek pozwala na ograniczenie lub całkowitą eliminację ww. opisanych trudności poprzez prowadzenie reakcji w znacznie łagodniejszej temperaturze pod ambientnym ciśnieniem gazów.

Celem twórców niniejszego wynalazku było opracowanie metalicznego nanomateriału kompozytowego, który umożliwia poprawę możliwości pracy katalizatora w procesie metanizacji CO₂. W odróżnieniu od znanych rozwiązań niniejszy wynalazek pozwala na ograniczenie lub całkowitą eliminację ww. opisanych trudności poprzez prowadzenie reakcji w znacznie łagodniejszej temperaturze.

W rozwiązaniu według niniejszego wynalazku przedstawiono wyniki badań dotyczących metalicznego kompozytowego nanokatalizatora do zastosowań w procesie niskotemperaturowej metanizacji CO₂ w oparciu o nanocząstki Re, Pd osadzone na ziarnach niklu i/lub tlenkach niklu.

Istotę wynalazku stanowi katalizator do redukcji tlenków azotu charakteryzujący się tym, że stanowi nikłowy nośnik katalityczny z naniesioną na nim fazą aktywną w postaci nanocząstek metali przejściowych Pd oraz Re, o rozmiarach nanocząstek od 1 do 100 nm, korzystnie dla Pd poniżej 20 nm, najkorzystniej ≤ 10 nm, a dla Re poniżej 10 nm, najkorzystniej ≤ 5 nm, przy czym zawartość nanocząstek fazy aktywnej na powierzchni nośnika katalitycznego wynosi od 0,01 %wag. do 6 %wag., a stosunek molowy nanocząstek Pd do Re wynosi od 20 : 1 do 1 : 20, korzystnie 10 : 1.

Korzystnie, nikłowy nośnik wykonany jest z czystego niklu.

Korzystnie, nikłowy nośnik wykonany jest z tlenku niklu.

Korzystnie, nikłowy nośnik ma postać proszku o ziarnach w rozmiarze od 2 do 170 μm , najkorzystniej 50 μm .

Korzystnie, nikłowy nośnik ma postać elementu standardowo stosowanego jako wypełnienie reaktorów katalitycznych, zwłaszcza drutu, siatki lub piany metalicznej.

Istotę wynalazku stanowi również sposób katalitycznej konwersji dwutlenku węgla do metanu polegający na tym, że strumień gazu w postaci dwutlenku węgla wraz z wodorem, przepuszcza się z natężeniem przepływu w zakresie od 0,5 do 12 dm³/h, korzystnie od 2 do 3 dm³/h, przez umieszczone w reaktorze złożo katalizatora stanowiącego nikłowy nośnik katalityczny z naniesioną na nim fazą aktywną w postaci nanocząstek metali przejściowych Pd oraz Re, o rozmiarach nanocząstek od 1 do 100 nm, korzystnie dla Pd poniżej 20 nm, najkorzystniej ≤ 10 nm, a dla Re poniżej 10 nm, najkorzystniej ≤ 5 nm, przy czym zawartość nanocząstek fazy aktywnej na powierzchni nośnika katalitycznego wynosi od 0,01 %wag. do 6 %wag., a stosunek molowy nanocząstek Pd do Re wynosi od 20 : 1 do 1 : 20, korzystnie 10 : 1, a proces prowadzi się w temperaturze od 195°C do 550°C, korzystnie od 362°C do 445°C.

Korzystnie, strumień gazu w postaci CO₂ + H₂ stosuje się w proporcjach od 0,5:4 do 2:4, najkorzystniej 1:4.

Korzystnie, do przeprowadzenia reakcji stosuje się nikłowy nośnik wykonany z czystego niklu.

Korzystnie, do przeprowadzenia reakcji stosuje się nikłowy nośnik wykonany z tlenku niklu.

Korzystnie, do przeprowadzenia reakcji stosuje się nikłowy nośnik w postaci proszku o ziarnach w rozmiarze od 2 do 170 μ m, najkorzystniej 50 μ m.

Korzystnie, do przeprowadzenia reakcji stosuje się nikłowy nośnik w postaci elementu standardowo stosowanego jako wypełnienie reaktorów katalitycznych, zwłaszcza drutu lub siatki lub piany metalicznej.

Korzystnie, proces prowadzi się w sposób ciągły w układzie co najmniej dwóch połączonych ze sobą równolegle reaktorów wyposażonych w węzły usuwania ubocznych produktów reakcji w obrębie strefy reakcji, w taki sposób, że naprzemiennie, w czasie gdy w jednym reaktorze prowadzi się reakcję selektywnej katalitycznej konwersji tlenku węgla i/lub dwutlenku węgla do metanu to w drugim reaktorze prowadzi się równolegle proces regeneracji złoża katalitycznego, przy czym w najkorzystniejszym wariantcie ciepło odzyskane w procesie regeneracji złoża wykorzystuje się do wstępnego podgrzewania strumienia reagentów w reaktorze znajdującym się w fazie procesowej.

Korzystnie, po obniżeniu aktywności złoża katalitycznego przygotowuje się układ do kolejnego cyklu, w taki sposób, że katalizator poddaje się regeneracji polegającej na

usunięciu zaadsorbowanych na katalizatorze pozostałości reakcji, poprzez przepuszczenie przez złożę katalizatora strumienia wodoru w czasie od 10 do 150 minut, korzystnie 20 minut, w temperaturze powyżej 300°C, korzystnie w temperaturze 380°C.

Podstawowymi zaletami rozwiązania według wynalazku, istotnie odróżniającymi go od znanych rozwiązań, są:

- obniżenie energochłonności procesu metanizacji CO₂, w niskich temperaturach w odniesieniu do obecnie stosowanych rozwiązań, co przekłada się na redukcję kosztów inwestycyjnych i większe bezpieczeństwo realizacji ww. procesów;
- ograniczenie powstawania depozytu węglowego, spiekania ziaren i odkładania karbonylków na powierzchni katalizatora poprzez synergistyczne oddziaływanie kombinacji metali Pd : Re : Ni i/lub ich tlenków, jednocześnie pozwalające na samooczyszczanie powierzchni katalizatora;
- ograniczenie zawartości nanometali aktywnych (Re oraz Pd) preferencyjnie do 1% na nośniku niklowym i/lub tlenkach niklu pozwala na ograniczenie kosztów produkcji funkcjonalnych katalizatorów oraz otwiera drogę do komercjalizacji wynalazku na szerszą skalę;
- niskie koszty i łatwość regeneracji katalizatora bez konieczności usuwania złoża katalitycznego z reaktora poprzez przepalenie złoża katalizatora wodorem, proces może być realizowany w sposób automatyczny na podstawie osiągniętych stopni konwersji mierzonych w gazach opuszczających reaktor katalityczny;
- możliwość ponownego i wielokrotnego wykorzystania katalizatora po przeprowadzeniu procesu regeneracji.

Przedmiot wynalazku przedstawiono w poniższych przykładach realizacji oraz na rysunku Fig. 1, który pokazuje krzywą procesową dla katalizatorów o zawartości nanometali 0,1-5% Pd:Re(10:1)/Ni o stosunkach molowych nanocząstek Pd:Re odpowiednio 1:10 lub 1:2 lub 1:1 lub 2:1 lub 10:1 do prowadzenia procesu metanizacji CO₂ w zakresie temperatur 195-550°C.

Przykład 1

Katalizator 0,1% PdRe(10:1)/Ni w procesie metanizacji CO₂.

W reaktorze przepływowym o średnicy 7,5 mm ze stałym złożem umieszczono 200 mg katalizatora w postaci nanocząstek Pd o rozmiarach w zakresie 1-100 nm, głównie 7 nm oraz nanocząstek Re o rozmiarach w zakresie 1-100 nm, głównie 3 nm, naniesionych na proszek Ni o wielkości ziaren 5 μm, przy czym nanocząstki Pd i Re stanowiły 0,1% wag. złoża

katalitycznego a proszek Ni - 99,9%wag., a stosunek molowy nanocząstek Pd do Re wynosił 10:1. Katalizator ułożono w formie jednej warstwy a reaktor przepływowy zasilano strumieniem CO_2+H_2 w stosunku objętościowym 1:4 ze stałym natężeniem przepływu $2 \text{ dm}^3/\text{h}$.

W wypływającym z reaktora strumieniu gazów analizowano zawartość metanu za pomocą GC-TCD. Prowadząc proces w temperaturze 450°C po kilku milisekundach osiągnięto poziom konwersji CO_2 na poziomie 73,2%. Krzywe procesowe dla zakresu temperatur $195-550^\circ\text{C}$ ww. stosunku molowego nanocząstek Re i Pd zestawiono na Fig. 1. W trakcie 3-godzinnego testu nie zaobserwowano spadku aktywności katalizatora. Po zakończonym procesie metanizacji CO_2 każdorazowo przeprowadzono regenerację katalizatora poprzez przepuszczenie przez złożo katalityczne strumienia wodoru w temperaturze 400°C w czasie 20 minut.

Przykład 2

Katalizator 1% PdRe(10:1)/Ni w procesie metanizacji CO_2 .

W reaktorze przepływowym o średnicy 7,5 mm ze stałym złożem umieszczono 200 mg katalizatora w postaci nanocząstek Pd o rozmiarach w zakresie 1-100 nm, głównie 10 nm oraz nanocząstek Re o rozmiarach w zakresie 1-100 nm, głównie 5 nm, naniesionych na proszek Ni o wielkości ziaren $150 \mu\text{m}$ i spieczony z siatką niklową, przy czym nanocząstki Pd i Re stanowiły 1%wag. złoża katalitycznego a proszek Ni - 99%wag., a stosunek molowy nanocząstek Pd do Re wynosił 10:1. Katalizator ułożono w formie jednej warstwy a reaktor przepływowy zasilano strumieniem CO_2+H_2 w stosunku objętościowym 1:4 ze stałym natężeniem przepływu $2 \text{ dm}^3/\text{h}$.

W wypływającym z reaktora strumieniu gazów analizowano zawartość metanu za pomocą GC-TCD. Prowadząc proces w temperaturze 381°C po kilku milisekundach osiągnięto poziom konwersji CO_2 na poziomie 100%. Krzywe procesowe dla zakresu temperatur $195-550^\circ\text{C}$ ww. stosunku molowego nanocząstek Re i Pd zestawiono na Fig. 1. W trakcie 10-godzinnego testu nie zaobserwowano spadku aktywności katalizatora. Po zakończonym procesie metanizacji CO_2 każdorazowo przeprowadzono regenerację katalizatora poprzez przepuszczenie przez złożo katalityczne strumienia wodoru w temperaturze 350°C w czasie 30 minut.

Przykład 3

Katalizator 1% PdRe(2:1)/Ni(NiO) w procesie metanizacji CO_2 .

W reaktorze przepływowym o średnicy 7,5 mm ze stałym złożem umieszczono 200 mg katalizatora w postaci nanocząstek Pd o rozmiarach w zakresie 1-100 nm, głównie 10 nm oraz nanocząstek Re o rozmiarach w zakresie 1-100 nm, głównie 5 nm, naniesionych na proszek Ni(NiO) o wielkości ziaren 50 μm , przy czym nanocząstki Pd i Re stanowiły 1% wag. złoża katalitycznego a proszek Ni(NiO) - 99% wag., a stosunek molowy nanocząstek Pd do Re wynosił 2:1. Katalizator ułożono w formie jednej warstwy a reaktor przepływowy zasilano strumieniem CO_2+H_2 w stosunku objętościowym 0,5:4 ze stałym natężeniem przepływu 3 dm^3/h .

W wypływającym z reaktora strumieniu gazów analizowano zawartość metanu za pomocą GC-TCD. Prowadząc proces w temperaturze 370°C po kilku milisekundach osiągnięto poziom konwersji CO_2 na poziomie 93,3%. Krzywe procesowe dla zakresu temperatur 195-550°C ww. stosunku molowego nanocząstek Re i Pd zestawiono na Fig. 1. W trakcie 10-godzinnego testu nie zaobserwowano spadku aktywności katalizatora. Po zakończonym procesie metanizacji CO_2 każdorazowo przeprowadzono regenerację katalizatora poprzez przepuszczenie przez złożo katalityczne strumienia wodoru w temperaturze 360°C w czasie 25 minut.

Przykład 4

Katalizator 1% PdRe(1:1)/Ni(NiO) w procesie metanizacji CO_2 .

W reaktorze przepływowym o średnicy 7,5 mm ze stałym złożem umieszczono 200 mg katalizatora w postaci nanocząstek Pd o rozmiarach w zakresie 1-100 nm, głównie 10 nm oraz nanocząstek Re o rozmiarach w zakresie 1-100 nm, głównie 5 nm, naniesionych na proszek Ni(NiO) o wielkości ziaren 50 μm , przy czym nanocząstki Pd i Re stanowiły 1% wag. złoża katalitycznego a proszek Ni(NiO) - 99% wag., a stosunek molowy nanocząstek Pd do Re wynosił 1:1. Katalizator ułożono w formie jednej warstwy a reaktor przepływowy zasilano strumieniem CO_2+H_2 w stosunku objętościowym 2:4 ze stałym natężeniem przepływu 2 dm^3/h .

W wypływającym z reaktora strumieniu gazów analizowano zawartość metanu za pomocą GC-TCD. Prowadząc proces w temperaturze 260°C po kilku milisekundach osiągnięto poziom konwersji CO_2 na poziomie 11,5%. Krzywe procesowe dla zakresu temperatur 195-550°C ww. stosunku molowego nanocząstek Re i Pd zestawiono na Fig. 1. W trakcie 10-godzinnego testu nie zaobserwowano spadku aktywności katalizatora. Po zakończonym procesie metanizacji CO_2 każdorazowo przeprowadzono regenerację katalizatora poprzez

przepuszczenie przez złożę katalityczne strumienia wodoru w temperaturze 310°C w czasie 40 minut.

Przykład 5

Katalizator 1% PdRe(1:2)/Ni(NiO) w procesie metanizacji CO₂.

W reaktorze przepływowym o średnicy 7,5 mm ze stałym złożem umieszczono 200 mg katalizatora w postaci nanocząstek Pd o rozmiarach w zakresie 1-100 nm, głównie 10 nm oraz nanocząstek Re o rozmiarach w zakresie 1-100 nm, głównie 5 nm, naniesionych na proszek Ni(NiO) o wielkości ziaren 50 μm, przy czym nanocząstki Pd i Re stanowiły 1% wag. złoża katalitycznego a proszek Ni(NiO) - 99% wag., a stosunek molowy nanocząstek Pd do Re wynosił 1:2. Katalizator ułożono w formie jednej warstwy a reaktor przepływowy zasilano strumieniem CO₂+H₂ w stosunku objętościowym 1:4 ze stałym natężeniem przepływu 2 dm³/h.

W wypływającym z reaktora strumieniu gazów analizowano zawartość metanu za pomocą GC-TCD. Prowadząc proces w temperaturze 415°C po kilku milisekundach osiągnięto poziom konwersji CO₂ na poziomie 91,1%. Krzywe procesowe dla zakresu temperatur 195-550°C ww. stosunku molowego nanocząstek Re i Pd zestawiono na Fig. 1. W trakcie 10-godzinnego testu nie zaobserwowano spadku aktywności katalizatora. Po zakończonym procesie metanizacji CO₂ każdorazowo przeprowadzono regenerację katalizatora poprzez przepuszczenie przez złożę katalityczne strumienia wodoru w temperaturze 320°C w czasie 40 minut.

Przykład 6

Katalizator 1% PdRe(1:10)/Ni(NiO) w procesie metanizacji CO₂.

W reaktorze przepływowym o średnicy 7,5 mm ze stałym złożem umieszczono 200 mg katalizatora w postaci nanocząstek Pd o rozmiarach w zakresie 1-100 nm, głównie 10 nm oraz nanocząstek Re o rozmiarach w zakresie 1-100 nm, głównie 5 nm, naniesionych na proszek Ni(NiO) o wielkości ziaren 50 μm, przy czym nanocząstki Pd i Re stanowiły 1% wag. złoża katalitycznego a proszek Ni(NiO) - 99% wag., a stosunek molowy nanocząstek Pd do Re wynosił 1:10. Katalizator ułożono w formie jednej warstwy a reaktor przepływowy zasilano strumieniem CO₂+H₂ w stosunku objętościowym 1:4 ze stałym natężeniem przepływu 3 dm³/h.

W wypływającym z reaktora strumieniu gazów analizowano zawartość metanu za pomocą GC-TCD. Prowadząc proces w temperaturze 394°C po kilku milisekundach osiągnięto

poziom konwersji CO₂ na poziomie 70,9%. Krzywe procesowe dla zakresu temperatur 195-550°C ww. stosunku molowego nanocząstek Re i Pd zestawiono na Fig. 1. W trakcie 10-godzinnego testu nie zaobserwowano spadku aktywności katalizatora. Po zakończonym procesie metanizacji CO₂ każdorazowo przeprowadzono regenerację katalizatora poprzez przepuszczenie przez złożo katalityczne strumienia wodoru w temperaturze 320°C w czasie 40 minut.

Przykład 7

Katalizator 5% PdRe(10:1)/Ni w procesie metanizacji CO₂.

W reaktorze przepływowym o średnicy 7,5 mm ze stałym złożem umieszczono 200 mg katalizatora w postaci nanocząstek Pd o rozmiarach w zakresie 1-100 nm, głównie 16 nm oraz nanocząstek Re o rozmiarach w zakresie 1-100 nm, głównie 9 nm, naniesionych na proszek Ni o wielkości ziaren 50 µm i spieczony z drutem niklowym, przy czym nanocząstki Pd i Re stanowiły 5% wag. złoża katalitycznego a proszek Ni - 95% wag., a stosunek molowy nanocząstek Pd do Re wynosił 10:1. Katalizator ułożono w formie jednej warstwy a reaktor przepływowy zasilano strumieniem CO₂+H₂ w stosunku objętościowym 1:4 ze stałym natężeniem przepływu 3 dm³/h.

W wypływającym z reaktora strumieniu gazów analizowano zawartość metanu za pomocą GC-TCD. Prowadząc proces w temperaturze 398°C po kilku milisekundach osiągnięto poziom konwersji CO₂ na poziomie 65%. Krzywe procesowe dla zakresu temperatur 195-550°C ww. stosunku molowego nanocząstek Re i Pd zestawiono na Fig. 1. W trakcie 5-godzinnego testu nie zaobserwowano spadku aktywności katalizatora. Po zakończonym procesie metanizacji CO₂ każdorazowo przeprowadzono regenerację katalizatora poprzez przepuszczenie przez złożo katalityczne strumienia wodoru w temperaturze 380°C w czasie 1 godziny.