

Kinetiek van synthesegas-reacties

Binnen de werkgemeenschap van Katalyse is in een aantal werkgroepen onderzoek gaande aan de omzetting van synthesegas in koolwaterstoffen. In twee van de werkgroepen, aan de TH Eindhoven onder leiding van H. S. van der Baan, in Nijmegen onder leiding van de schrijver van dit artikel, is dit onderzoek in hoofdzaak gericht op de reactiekinetiek.

Studie van de kinetiek van katalytische reacties is nuttig in twee opzichten. In de eerste plaats is er een technologisch belang: ontwerp, optimalisering en besturing van een katalytische reactor zijn slechts mogelijk indien het kinetisch gedrag van de reactie, binnen de te verwachten procescondities bekend is. Het onderzoek in Eindhoven en Nijmegen is meer in het bijzonder gericht op de tweede doelstelling: het kinetisch gedrag hangt ten nauwste samen met het katalytisch mechanisme en het kan daarover belangrijke informatie opleveren. Beide hier te bespreken onderzoeken verschillen vooral door het karakter van de toegepaste katalysator, en daarmee in de samenstelling van de produkten.

In Nijmegen werkt men met nikkelkatalysatoren en daarop is methaan praktisch het enige produkt in de reactie van koolmonoxide en waterstof. Dit proces, methanering genoemd, wordt op grote schaal technisch toegepast voor omzetting van sporen CO (die in proceswaterstof zitten) in methaan (dat niet als katalysator werkt). In het energieperspectief kan de reactie in de toekomst belangrijk worden wanneer beschikbaarheid van natuurlijk aardgas achter gaat blijven bij de vraag. Steenkool kan worden omgezet in synthesegas waaruit men synthetisch methaan ('substitute natural gas') kan verkrijgen.

De Eindhovense groep gebruikt vooral kobalt- en ijzerkatalysatoren, en bij een dergelijke omzetting van synthesegas ontstaan dan naast methaan ook hogere olefinen en alkanen. Dit proces heet Fischer-Tropschsynthese. In Zuid-Afrika gebruikt men een vorm van dit proces – met ijzerkatalysatoren – voor het verkrijgen van motorbrandstoffen uit steenkool als primaire energiebron. Het onderzoek in Eindhoven richt zich meer op het verkrijgen van grondstoffen voor de petrochemische industrie, waar speciaal de olefinen bijzonder waardevol zijn. In dit artikel zal het kinetische onderzoek aan kobaltkatalysatoren worden belicht.

Mechanistische aspecten

Ieder katalytisch mechanisme is complex; de reactie verloopt in een aantal parallele en volgreacties. Voor gepostuleerde mechanismen kunnen snelheidsvergelijkingen worden afgeleid waarin de snelheidsconstanten van de elementaire reacties als parameters voorkomen. Toetsing van deze vergelijkingen aan kinetische gegevens zou dan tot het juiste mechanisme kunnen leiden. Deze aanpak is niet zonder gevaar: de op een mechanisme gebaseerde vergelijkingen zijn in het algemeen vergelijkingen met veel parameters, die daardoor flexibel zijn in hun aanpassing van meetgegevens. Daardoor verliest de gewenste mechanismekeuze aan zekerheid en kan niet als uniek worden geaccepteerd. Daarom hanteert men zowel in Eindhoven als in Nijmegen een omgekeerde aanpak:

op grond van langs andere weg verkregen gegevens worden zoveel mogelijk de vrijheidsgraden in de mechanismekeuze beperkt. In de praktijk komt dit er nagenoeg op neer, dat voor een reeds op goede argumenten gepostuleerd mechanisme wordt geverifieerd of dit ook het belangrijke kinetisch gedrag van de reactie kan beschrijven.

In de oudere literatuur (1) nam men zowel voor de methanering als voor de Fischer-Tropschreactie een zuurstofhoudend intermediair – een gehydrogeneerde vorm van CO dus – aan in het katalytisch mechanisme. Onderzoek in de afgelopen zes jaar (2-6), waarin ook Nederlandse onderzoekers een belangrijk aandeel hadden, heeft echter tot de overtuiging geleid dat dissociatieve adsorptie van CO, vorming van geadsorbeerde koolstof- en zuurstofatomen, een belangrijke vroege stap in het mechanisme is. Dit werd reeds door Fischer in 1930 gesuggereerd (7). Gegeven de veel eenvoudiger produktsamenstelling bij de methanering mag men verwachten dat ook het mechanisme daarvan aanzienlijk minder complex is dan bij de Fischer-Tropschreactie. In het volgende zullen wij daarom eerst kinetiek en mechanisme van de methanering bespreken.

Methanering

In de afgelopen jaren werd het snelheidsgedrag (8) van de methanering van mengsels van CO en H₂ op een Ni/SiO₂-katalysator doorgemeten in een stromingssysteem met differentiële reactor over een breed gebied van temperaturen (190-570 °C) en deelspanningen van reagentia (CO 0,1-90 kPa, H₂ 7-93 kPa). De snelheidsgegevens omspannen een factor 10⁵. In overeenstemming met elders verkregen gegevens bleek de reactie-orde in waterstof steeds positief doch afhankelijk van de overige condities, de orde in koolmonoxide neemt afhankelijk van de condities zowel positieve als negatieve waarden aan.

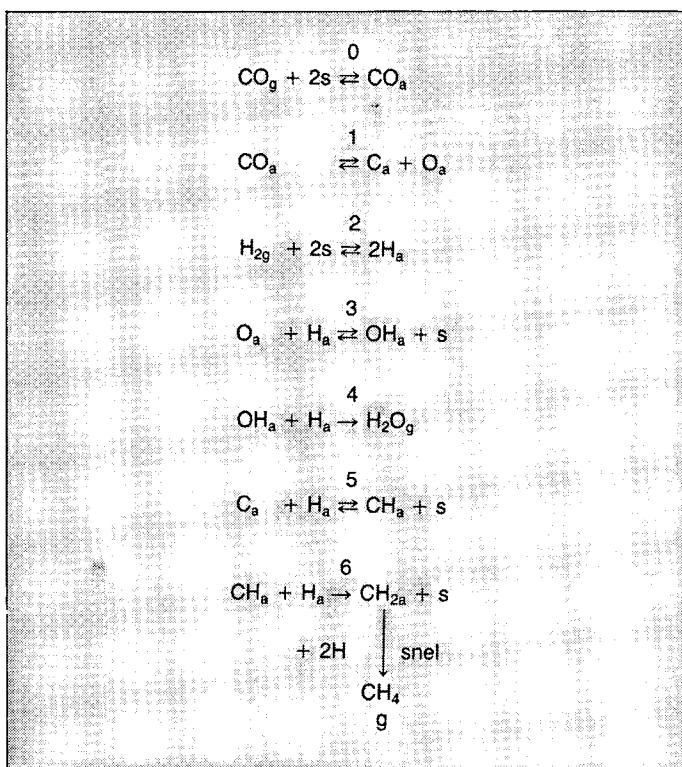
Voor de interpretatie van deze gegevens werd nu een op literatuurgegevens gebaseerd en in feite reeds eerder voorgesteld mechanisme gebruikt, als weergegeven in fig. 1, waarin dissociatieve adsorptie van CO en H₂ in twee parallele reactiepaden wordt gevolgd door successieve aanleg van waterstofatomen aan koolstof en zuurstof op het oppervlak met uiteindelijke vorming van CH₄ en H₂O.

Strikt genomen is de reactie niet absoluut selectief voor methaan, er ontstaat ook ethaan en CO₂, doch in geringe hoeveelheden. In goede benadering kunnen we daarom de snelheid in de CH₄-tak en in de H₂O-tak gelijkstellen.

Op grond van het mechanisme kan men nu een aantal snelheidsvergelijkingen afleiden, afhankelijk van de vraag waar de snelheidsbepalende stap in de twee parallele takken is gelokaliseerd. Wanneer we de kinetische gegevens naast deze vergelijkingen zetten, kunnen we concluderen, dat adsorptie van waterstof, adsorptie en dissociatie van CO en hydrogenering van geadsorbeerd koolstof tot CH niet snelheidsbepalend kunnen zijn. Naarmate de snelheidsbepalende stap later in het mechanisme ligt, wordt de snelheidsvergelijking complexer en het aantal parameters groter. De eenvoudigste vergelijking die globaal gezien het snelheidsgedrag leek te kunnen beschrijven, werd verkregen met de aanname, dat reactie (6), vorming van CH₂ uit geadsorbeerd CH en H, snelheidsbepalend is. Parallel daaraan is OH + H dan snelheidsbepalend in de parallele tak waarin water wordt gevormd.



Jacques Coenen (1923) studeerde Chemische Technologie te Delft. In 1950 trad hij in dienst van Unilever Research (katalytisch en fysisch-chemisch onderzoek naar de verwerking van vetten en vetzuren). Promotie in 1958: 'Onderzoek van technische nikkelkatalysatoren op drager', uitgevoerd in Unileverdienst. In 1966 buitengewoon hoogleraar in reactiekinetiek en katalyse te Nijmegen. Een van de oprichters en gedurende een tiental jaren voorzitter van de Sectie voor Katalyse van de K.N.C.V.



REACTIEMECHANISME voor de omzetting van synthesegas op nikkelkatalysatoren. Reacties 4 en 6 worden geacht snelheidsbepalend te zijn (figuur 1)

Met een speciaal computerprogramma werden de waarden van de parameters gezocht waarvoor de vergelijking het best het gehele veld van snelheidsgegevens beschrijft.

Daarbij bleek dat bepaalde termen in de som die in de noemer van de vergelijking voorkomen, vergeleken met de overige termen konden worden verwaarloosd, waardoor de vergelijking eenvoudiger werd:

$$r = (A \cdot p_{\text{CO}}) / (1 + B(p_{\text{CO}}/p_{\text{H}}))^2 \quad (1)$$

Deze eenvoudige vergelijking beschrijft het snelheidsgedrag bij een bepaalde temperatuur, aangezien de parameters A en B complexe functies van snelheidsconstanten zijn en daardoor afhankelijk van de temperatuur. Deze parameters kunnen echter worden geschreven als:

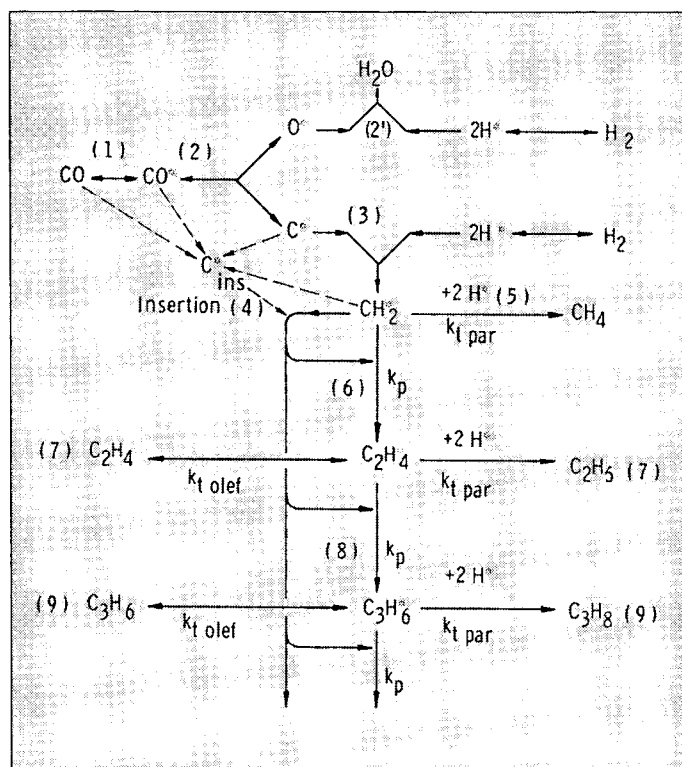
$$A = (kT/h) \cdot F \cdot \exp(\Delta S_A^0/R) \cdot \exp(-\Delta H_A/RT)$$

$$B = \exp(\Delta S_B^0/RT) \cdot \exp(-\Delta H_B/RT)$$

Hierin is F de fractie van nikkeloppervlaktomen die daadwerkelijk bijdraagt tot de waargenomen reactiesnelheid. De snelheid r is uitgedrukt als 'turn-over number' (TON): omzettingssnelheid per nikkelatoom in het oppervlak. Voorsnog is F onbekend en schrijven we F als $\exp(\text{Rln}F/R)$ en combineren deze bijdrage met $\Delta S_A^0/\Delta S_A^0 = \Delta S_A^0 + \text{Rln}F$. Vergelijking (1) wordt dan een vier-parameter-vergelijking.

Deze vergelijking blijkt met een verrassende nauwkeurigheid het gehele veld van snelheidsgegevens, dat een factor 10^5 omspannt, te beschrijven. Als empirische vergelijking is deze dus in ieder geval een geslaagde benadering.

Maar de conclusies gaan verder, aangezien de parameters fysische betekenis hebben. ΔH_A , ΔH_B en ΔS_B^0 blijken volkomen acceptabele waarden te hebben. Op de details daarvan kunnen we hier niet ingaan. Deze constatering geeft vertrouwen in ons resultaat. We kunnen concluderen dat het mechanisme van figuur 1 inderdaad het snelheidsgedrag van de methanering goed beschrijft. Maar dan kunnen we tenslotte ook nog de waarde van ΔS_A^0 beschouwen. De entropiebijdragen in ΔS_A^0 kunnen we met vrij grote



REACTIENETWERK voor Fischer-Tropsch-synthese op een cobalt/alumina-katalysator (vgl. ref. 11) (figuur 2)

nauwkeurigheid schatten. Daardoor krijgen we dan een indicatie voor F, de fractie van oppervlakknikkelatomen die echt werken. Het blijkt dat slechts een kleine fractie, minder dan 1%, werkelijk actief is. Blijkbaar is in de stationaire toestand het grootste deel van het nikkeloppervlak bezet met vrij inactieve koolstofhoudende species.

Cobaltkatalysatoren

De experimentele opzet van het Eindhovense onderzoek (10, 11) is sterk analoog aan die van het Nijmeegse. In dit geval gebruikte men een Co/Al₂O₃-katalysator. Omdat nu ook hogere koolwaterstoffen ontstaan, is de gaschromatische analyse gecompliceerder. De produktsamenstelling werd tot en met C₇-koolwaterstoffen gevolgd. De reactie werd alleen bij 250 °C doorgemeten.

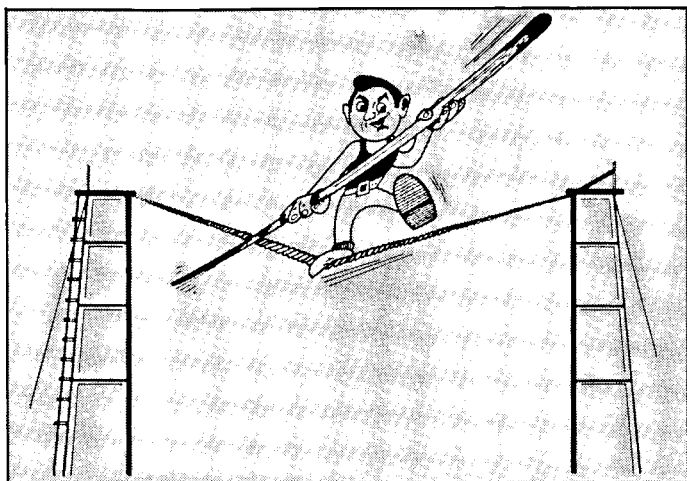
Voor de interpretatie maakte men gebruik van het in fig. 2 getoonde reactiemechanisme, dat tot en met de vorming van CH₄ identiek is aan dat voor de methanering.

Vanuit het CH₂-intermediair bestaat nu echter naast hydrogenering tot CH₄ de mogelijkheid van combinatie van CH₂-intermediaren tot geadsorbeerd C₂H₄ en hogere homologen. Voor elk daarvan bestaat dan weer de keuze tussen desorptie als olefine en hydrogenering en desorptie als alkaan. Voor de totale omzettingssnelheid tot koolwaterstoffen wordt weer, evenals eerder bij de methanering, de vorming van het centrale CH₂-intermediair snelheidsbepalend verondersteld.

De op basis van deze aanname afgeleide snelheidsvergelijking blijkt de gegevens voor de totale synthesnelheid goed te beschrijven.

Afgezien van de nagenoeg te verwaarlozen vorming van C₂-koolwaterstoffen en CO₂ op nikkel hebben we daar niet met een selectiviteitsaspect te maken. Op cobalt is dat geheel anders. Ofschon ook daar methaan nog een belangrijk produkt is, worden er tevens vergelijkbare hoeveelheden van hogere koolwaterstoffen gevormd.

Voor de beschrijving van het selectiviteitspatroon van Fischer-Tropschreacties wordt veelal het Schulz-Flory-formalisme gebruikt. Dit is gebaseerd op de experimentele observatie, dat de



CATALYST MAKING is like tight-rope walking: unless one follows a very narrow path there is a steep drop in the performance

vormingssnelheid van opeenvolgende homologen kleiner wordt met de ketenlengte. Het formalisme komt erop neer dat de verhouding van vormingssnelheden voor opeenvolgende homologen r_{j+1}/r_j constant is. Deze verhouding α is de niet-toenemende Schulz-Flory-constante.

Dit snelheidsgedrag past logisch in het in fig. 2 weergegeven mechanisme. Daaruit zien we immers dat voor iedere C_j -intermediair in het oppervlak ($j \geq 2$) drie wegen voor omzetting bestaan, nl. desorptie als olefine, hydrogenering en desorptie als alkaan en vorming van C_{j+1} -intermediair door insertie van een CH_2 -groep. Het moet dan duidelijk zijn dat in de stationaire toestand op het oppervlak de concentratie aan C_j -intermediaren niet toenemen met j . Het is een logische aanname te veronderstellen dat $\theta_{j+1}/\theta_j = \alpha$.

Vergelijken

Gaan we nu deze overwegingen vergelijken met de experimentele observaties uit Eindhoven, dan blijkt het gedrag toch complexer te zijn. Allereerst blijkt de produktie van methaan te hoog en die van etheen te laag en deze beide afwijkingen worden groter bij hogere waterstof-deelspanningen. Deze waarneming heeft geleid tot de veronderstelling dat op het oppervlak een deel van het gevormde C_2H_4 -intermediair door hydrokraken wordt omgezet in CH_4 .

Dit kan echter niet juist zijn, omdat extra-verbruik van C_2H_4 -intermediaren op het oppervlak voor de methaanvorming niet

slechts de etheenproduktie maar ook de ethaanproduktie zou verlagen. De propaan/ethaanverhouding blijkt geen functie van de waterstof-deelspanning, de propeen/etheenverhouding stijgt met toenemende waterstofspanning.

De propaan/propeenverhouding stijgt praktisch lineair met de waterstofspanning, de ethaan/etheenverhouding veel meer dan lineair. Het moet dus wel zo zijn, dat een deel van het produkt etheen door hydrokraken wordt omgezet in methaan.

Uit de Eindhovense observaties is verder gebleken dat ook de aanname van een constante α voor het gehele produktenpakket niet juist is: systematisch worden meer hogere koolwaterstoffen gevormd dan overeenkomt met constante α , ofwel α stijgt met stijgend aantal koolstofatomen van het produkt. Zoals uit het weergegeven mechanisme blijkt, is de constante α een weergave van de balans tussen propagatie (naar intermediair met een C-atoom meer) en terminatie (naar olefine en alkaan). De deelspanningen van de reactanten hebben invloed op deze balans en daarmee op α . Uit de analyse blijkt dat de deelspanningen vooral de grootte van de snelheidsconstante voor terminatie beïnvloeden.

Uit het bovenstaande zal duidelijk zijn, dat de methanering en de Fischer-Tropsch-reactie mechanistisch een hoge mate van analogie vertonen. Het verschil is gelegen in de mogelijkheden voor verdere reactie van het snelheidsbepalende sleutelintermediair CH_2 , dat op nikkel praktisch kwantitatief in methaan wordt omgezet, terwijl er op cobalt daarnaast een kettingreactie plaatsvindt met vorming van olefinen en alkanen.

De analogie gaat nog verder: ook in Eindhoven concludeerde men dat slechts een kleine fractie van het metaaloppervlak, 1% of minder, daadwerkelijk bijdraagt tot de waargenomen synthese-snelheid (12).

REFERENTIES

1. R. B. Anderson: *Catalysis* 4, 257 (1956), Reinhold, New York.
2. M. Araki en V. Ponec: *J. Catal.* 44, 439 (1976).
3. P. Biloen, J. N. Helle en W. M. H. Sachtler: *J. Catal.* 58, 95 (1979).
4. J. A. Rabo, A. P. Risch en M. L. Poutsma: *J. Catal.* 53, 295 (1978).
5. P. R. Wentrock, B. J. Wood en H. Wise: *J. Catal.* 43, 363 (1976).
6. D. W. Goodman, R. D. Kelley, T. E. Madey en J. T. Yates: *J. Catal.* 63, 226 (1980).
7. F. Fischer: *Brennstoffchemie* 24, 489 (1930).
8. R. Z. C. van Meerten, J. G. Vollenbroek, M. H. J. M. de Croon, P. F. M. T. van Nisselrooy en J. W. E. Coenen: *Appl. Catal.* 3, 29 (1982).
9. P. F. M. T. van Nisselrooy, J. A. M. Luttkholt, R. Z. C. van Meerten, M. H. J. M. de Croon en J. W. E. Coenen: *Appl. Catal.* 6, 271 (1983).
10. A. O. I. Rautavuoma: *Dissertatie Eindhoven* (1978).
11. A. O. I. Rautavuoma en H. S. van der Baan: *Appl. Catal.* 1, 247 (1981).
12. A. O. I. Rautavuoma en H. S. van der Baan: *J. Catal.* 71, 423 (1981).