



KATEDRA INŻYNIERII CHEMICZNEJ I PROCESOWEJ
WYDZIAŁ CHEMICZNY
POLITECHNIKA RZESZOWSKA im. Ignacego Łukasiewicza



Prof. dr hab. inż. Roman Petrus
profesor zwyczajny

Al. Powstańców Warszawy 6
35-959 Rzeszów

tel. (+48 17) 865 15 28
fax. (+48 17) 854 36 55
email: ichrp@prz.edu.pl

Rzeszów, 18 sierpnia, 2021 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej **mgr inż. Łukasza HAMRYSZAKA**
pt.: „**Kinetyka syntezy metanolu z ditlenku węgla i wodoru**
na modyfikowanym galem katalizatorze tlenkowym Cu/Zn/Zr”

Praca Pana mgr inż. Łukasza Hamryszaka pt.: „*Kinetyka syntezy metanolu z ditlenku węgla i wodoru na modyfikowanym galem katalizatorze tlenkowym Cu/Zn/Zr*” została wykonana w Instytucie Inżynierii Chemicznej Polskiej Akademii Nauk w Gliwicach pod kierunkiem **prof. dr. hab. inż. Narcyza Mirosława Grzesika** i przedstawiona Radzie Naukowej Instytutu, jako rozprawa doktorska.

Szybki rozwój gospodarki na świecie, a przede wszystkim takich jej gałęzi jak: energetyka, ciepłownictwo, przemysły metalurgiczny i chemiczny, powoduje ciągły wzrost emisji ditlenku węgla do atmosfery, co jest jedną z głównych przyczyn globalnego ocieplenia klimatu na ziemi. Nakazem chwili, w celu poprawienia warunków klimatycznych, jest poważna redukcja ilości wytwarzanego i emitowanego do atmosfery CO₂. Jednym ze sposobów realizacji

tego celu, jest prowadzenie badań, rozwijanie i wprowadzanie do produkcji katalitycznej technologii konwersji ditlenku węgla do metanolu, który jest substancją chemiczną, wykorzystywaną jako ważny surowiec dla przemysłu chemicznego, farmaceutycznego, tworzyw sztucznych oraz jako paliwo w motoryzacji i energetyce. Uważam więc, że tematyka pracy jest jak najbardziej aktualna.

Celem ocenianej pracy było:

- wytworzenie katalizatorów tlenkowych miedziowo-cynkowo-cykonowych (Cu/Zn/Zr) modyfikowanych tlenkami ceru (Ce), chromu (Cr), gadolinu (Ga) lub kombinacją mieszanin tlenków tych pierwiastków, których dodatek według doniesień literaturowych poprawia aktywność katalityczną, stabilność pracy i wielkość powierzchni aktywnej miedzi w otrzymanych katalizatorach,
- wyznaczenie własności fizyko-chemicznych opracowanych katalizatorów, a w szczególności ich aktywności katalitycznej w odniesieniu do reakcji powstawania metanolu z ditlenku węgla,
- przeprowadzenie badań wpływu składu mieszaniny substratów, temperatury i ciśnienia w reaktorze na szybkość reakcji zachodzących w procesie katalitycznej syntezy metanolu z CO₂,
- dla wybranego katalizatora w oparciu o przeprowadzone eksperymenty, przeprowadzenie badań kinetycznych i wyznaczenie równań kinetycznych najlepiej opisujących zmierzone szybkości reakcji oraz wartości parametrów tych równań (stałe przedwykładnicze szybkości, energie aktywacji oraz stałe adsorpcji).

Należy stwierdzić, że założony program badawczy był programem dość ambitnym, zarówno ze względów naukowych, jak i utylitarnych.

Ocenianą pracę doktorską praktycznie można podzielić na dwie części: literaturową i eksperymentalno-obliczeniową z równoczesną interpretacją uzyskanych wyników.

Najpierw odniosę się do skromnej, pierwszej części literaturowej. Przedstawiono tu omówienie modyfikowanych katalizatorów tlenkowych miedziowo-cynkowo-cyrkonowych stosowanych do bezpośredniej syntezy metanolu z ditlenku węgla i wodoru. Analiza materiału literaturowego wykazała, że zastosowanie tlenków ceru, chromu i galu do modyfikacji katalizatorów Cu/Zn/Zr może poprawić ich stabilność, aktywność w syntezie metanolu oraz powierzchnię aktywną miedzi w katalizatorze.

Omówiono naturę centrów aktywnych oraz proces adsorpcji CO₂ i H₂ w syntezie metanolu z powyższych substratów na katalizatorach miedziowo-cynkowo-cyrkonowych.

Zaprezentowano prawdopodobne mechanizmy uwodornienia ditlenku węgla do metanolu. W literaturze dominuje pogląd, że synteza metanolu zachodzi głównie według modelu Langmuira-Hinshelwooda z jednym lub kilkoma etapami limitującymi szybkość rozważanego procesu. Tylko w jednym przypadku zasugerowano, że proces uwodornienia CO₂ do metanolu przebiega według mechanizmu Eley'a-Rideala, gdzie etapem limitującym jest reakcja zaadsorbowanego na katalizatorze CO₂ z wodorem (H₂) zawartym w strumieniu przepływającego płynu.

Dokonano przeglądu badań kinetycznych procesu wytwarzania metanolu z CO₂ i H₂ oraz zaprezentowano wynikające z tych badań równania kinetyczne opisujące szybkość reakcji limitujących proces. Większość badań dotyczy reakcji zachodzących na katalizatorach Cu/Zn/Al. Katalizatory takie, w obecności powstającej w przemianie chemicznej wody, ulegają szybko dezaktywacji i tracą swoje własności katalityczne w reakcji tworzenia metanolu.

Wypływające z części literaturowej wnioski wskazują, że uzasadnionym jest opracowanie nowych katalizatorów na bazie Cu/Zn/Zr z dodatkiem tlenków galu, chromu i/lub ceru i przeprowadzenie ich gruntownych badań.

W części drugiej, eksperymentalno-obliczeniowo-interpretacyjnej, w pierwszej kolejności wytworzono 8 różnych katalizatorów (o różnej zawartości

wymienionych wyżej 6 tlenków metali). Do wytworzenia katalizatorów wykorzystano, zaczerpniętą z literatury, metodę homogenizacji kwasem cytrynowym nazywaną „metodą cytrynianową”. Metoda ta polega na kompleksowaniu azotanów odpowiednich metali (6 wymienionych powyżej) kwasem cytrynowym, co w konsekwencji umożliwia otrzymanie katalizatorów z wysoko zdyspergowaną fazą aktywną oraz dużą homogenizacją zawartych w nich składników.

Otrzymane katalizatory poddano szczegółowym badaniom fizykochemicznym. Stosując fluorescencyjną metodę spektroskopii rentgenowskiej, przeprowadzono analizę fazową wytworzonych katalizatorów określając na podstawie widm ED-XRF składy tlenkowe poszczególnych katalizatorów. W oparciu o metodę proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej XRD wyznaczono wielkości krystalitów tlenków miedzi (CuO , Cu_2O) oraz miedzi Cu w próbkach katalizatorów świeżych i po przeprowadzeniu na nich syntezy metanolu. Na podstawie izotermy niskotemperaturowej adsorpcji azotu metodą BET wyznaczono powierzchnię właściwą ($S_{\text{BET}} [m^2/g]$), powierzchnię aktywnej miedzi ($S_{\text{Cu}} [m^2/g_{\text{Cu}}]$), całkowitą objętość porów ($V_t [cm^3/g]$) oraz średnią średnicę porów ($D_p [nm]$) we wszystkich wytworzonych katalizatorach. Przeprowadzono również, z każdym katalizatorem, badania temperaturowo programowanej redukcji wodorem, wyznaczając widma H_2 -TPR oraz analizę termogravimetryczną, stosowaną do oceny aktywnej formy katalizatora.

Na zakończenie eksperymentów pozwalających na ocenę otrzymanych katalizatorów przeprowadzono badania ich aktywności w kierunku uwodornienia ditlenku węgla do metanolu. Badania te wykonano w stałych warunkach ciśnienia, obciążenia katalizatora, składu podawanego do reaktora strumienia surowców oraz zmieniającej się temperatury procesu w zakresie $453 \div 513 \text{ K}$. W oparciu o przeprowadzoną gruntowną analizę wszystkich otrzymanych wyżej wyników badań eksperymentalnych zdecydowano, że katalizator tlenkowy $\text{Cu}/\text{Zn}/\text{Zr}/\text{Ga}$ osiąga stabilną, względnie wysoką selektywność i produktywność

w reakcji tworzenia metanolu przy równoczesnym zmniejszeniu ułamka zanieczyszczenia w reakcji tworzenia tlenku węgla CO w temperaturach wyższych od 493 K. Na tej podstawie powyższy katalizator został wybrany, jako jedyny do dalszych badań kinetycznych.

Badania kinetyczne z wykorzystaniem katalizatora Cu/Zn/Zr/Ga prowadzono zmieniając: temperaturę w reaktorze w zakresie $T = 433 \div 513 \text{ K}$, ciśnienie w reaktorze w zakresie $p = 3 \div 8 \text{ MPa}$, obciążenie katalizatora $GHSV = 1600 \div 10000 \text{ h}^{-1}$ oraz skład mieszaniny reakcyjnej na wlocie do reaktora, przy czym dwie z zaprezentowanych mieszanek miały zdecydowany niedomiar ditlenku węgla w swoim składzie. W ramach przeprowadzonych eksperymentów kinetycznych przebadano wpływ zmian głębokości przereagowania ditlenku węgla w reakcji (1) i (2) w zależności od: zmiany temperatury reaktora dla różnych wartości ciśnienia w reaktorze, zmiany ciśnienia w reaktorze dla różnych wartości temperatury, zmiany obciążenia katalizatora GHSV dla różnych ciśnień, zmiany zawartości CO₂ w strumieniu wlotowym do reaktora dla różnych wartości temperatury, zmiany obciążenia katalizatora GHSV dla różnych zawartości wodoru lub ditlenku węgla w mieszaninie wlotowej do reaktora oraz zmiany głębokości przereagowania ditlenku węgla w reakcji (1) i (2) i zdolności produkcyjnej od czasu wykorzystania katalizatora w procesie otrzymywania metanolu dla ustalonych warunków jego przebiegu.

Wykorzystując otrzymane wyniki pomiarów szybkości reakcji, spróbowano opisać je równaniami kinetycznymi Graafa i współpr. oraz równaniami Vanden Bussche i Fromenta. Po wyznaczeniu parametrów obydwu modeli okazało się, że model Graafa opisuje wyniki eksperymentów kinetycznych z dokładnością $\pm 27\%$, natomiast model Bussche z dokładnością $\pm 36\%$. Podjęto zatem próbę opisu kinetyki procesu równaniami wynikającymi z teorii Langmuira-Hinshelwooda. Po wyznaczeniu parametrów modelu okazało się, że wyprowadzone z teorii Langmuira-Hinshelwooda równania kinetyczne opisują zmierzone szybkości reakcji z maksymalnym odchyleniem $\pm 18\%$.

Do treści zaprezentowanych w recenzowanej pracy mam również kilka uwag krytycznych:

1. Przedstawione w pracy definicje *stopnia przereagowania* (stopnia przemiany) równ. (15) i (16) są niepoprawne z punktu widzenia teorii reaktorów chemicznych. *Stopień przereagowania*, w teorii reaktorów, jest definiowany w oparciu o liczbę moli (stężenia lub strumienie molowe) składnika kluczowego będącego substratem w mieszaninie reakcyjnej.

Nie preferuje w języku polskim wyrażenia *stopień konwersji*, a w szczególności wyrażonego w procentach.

Równania (15) i (16) zawarte w pracy doktorskiej, przedstawiają miarę postępu reakcji, pochodną od liczby postępu reakcji (lecz musi to być bez procentów).

2. Wzór (16) nie jest w teorii reaktorów definicją wydajności reakcji. Wzór ten definiuje jednostkową zdolność produkcyjną katalizatora:

$$P = \frac{\Delta F_{MOH} M_{MOH}}{m_{kat}}. \quad (1)$$

3. Równanie (17) nie jest poprawną definicją selektywności. Poprawna definicja ma postać:

$$S = \frac{\Delta F_{MOH}}{\Delta F_{CO_2}}. \quad (2)$$

Równanie (17) z pracy doktorskiej daje identyczne wyniki z wzorem (2), gdy strumień wejściowy do reaktora nie zawiera CO, w przeciwnym przypadku wyniki te są rozbieżne.

4. W przypadku produktu niepożądanego (CO) nie mówi się o selektywności, a o ułamku zanieczyszczenia

$$Z = \frac{\Delta F_{CO}}{\Delta F_{CO_2}} = 1 - S. \quad (3)$$

5. Nie rozumiem wyników zawartych w tabeli 5. Dlaczego skład chemiczny obliczony t^{**} oraz skład chemiczny wyznaczony p^{**} nie są znormalizowane do

100 % mas ? Dlaczego skład sumaryczny t^{**} oraz skład sumaryczny p^{**} różnią się nawet o około 20% dla Cu/Zn/Zr/Ce/Ga?

6. Jakie ciekawe wnioski można wyciągnąć z pomiarów kinetycznych dla mieszanin z niedomiarem CO_2 ?

7. Na str. 58 autor pisze: „GHSV można postrzegać jako miarę czasu przebywania”. To stwierdzenie jest nieprawdziwe. GHSV jest odwrotnością czasu przebywania.

8. Uważam, że wymienione wyżej wielkości: stopień przereagowania α_{CO_2} , selektywność S, ułamek zanieczyszczenia Z, ułamek molowy x_{CO} powinno się wyrażać w postaci liczby dziesiętnej. W obecnej pracy wprowadzenie wielkości wyrażonych w „%” (w szczególności: X_i – procent molowy reagenta), powoduje niezręczności językowe typu: str. 61 „...stężenia początkowych procentów molowych...” lub wręcz błędy formalne (patrz poniżej).

9. Wzory (20) i (21) są napisane niepoprawnie z uwagi na stężenia w procentach molowych.

10. Nie rozumiem dlaczego wielkość τ we wzorach (20) i (21) jest zmienną przestrzenną, skoro jest zdefiniowana jako stosunek dwóch różnych mas katalizatora. Wielkość τ zawsze kojarzy mi się ze zmienną związaną z czasem.

11. Na miejscach aktywnych katalizatora zachodzi proces adsorpcji reagentów, a nie jak pisze autor, proces sorpcji. W związku z powyższym w oznaczeniach powinno być : A , K_i –stałe **równowagi** adsorpcji, natomiast k_{ad} – **stała** szybkości adsorpcji, k_{des} – **stała** szybkości desorpcji.

12. Część równań w modelu Vanden Bussche i Fromenta na stronach 73 i 74 jest niepoprawnie napisanych: (42), (43), (45) i (46). Błędnie są również zapisane równania kinetyczne (55) i (56) w porównaniu z wyrażeniami (52), (53) oraz (54).

Mimo przedstawionych wyżej uwag, pracę doktorską uważam za wartościową. Pan mgr inż. Łukasz Hamryszak posiada odpowiednie zdolności i wytrwałość w prowadzeniu badań doświadczalnych i ich interpretacji. Wykazał

się również usystematyzowaną wiedzą i umiejętnościami samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.

Podsumowując uważam, że recenzowana rozprawa odpowiada w pełni warunkom stawianym pracom doktorskim w Ustawie o Stopniach Naukowych i Tytule Naukowym z dnia 14 marca 2003 roku i wnoszę o dopuszczenie Pana mgr inż. Łukasza Hamryszaka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

