

## **STRESZCZENIE**

### **„Kinetyka syntezy metanolu z ditlenku węgla i wodoru na modyfikowanym galem katalizatorze tlenkowym Cu/Zn/Zr”**

Zmiany klimatu spowodowane między innymi wzrostem stężenia ditlenku węgla w atmosferze oraz wyczerpywanie paliw kopalnych stają się ogromnym wyzwaniem dla współczesnego społeczeństwa. Katalityczna konwersja CO<sub>2</sub> do metanolu jest obiecującą i ekologiczną drogą mogącą pomóc w rozwiązaniu problemu zagospodarowania nadmiaru antropogenicznego CO<sub>2</sub>. Metanol jest ważnym związkiem chemicznym o szerokim zastosowaniu w wielu gałęziach przemysłu, jest on jednym z ciekłych „nośników energii”, który można przekształcić w wodór zasilający ogniwa paliwowe.

Katalizator stosowany przy produkcji metanolu powinien charakteryzować się wysoką wydajnością i selektywnością w kierunku tworzenia metanolu oraz odpornością na spiekanie, a także zatrucie siarką i wodą. Dotychczas stosowane katalizatory miedziowo-cynkowe w przemysłowej syntezie metanolu z gazu syntezowego, nie nadają się do syntezy metanolu bezpośrednio z CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>. W związku z czym wciąż konieczne wydaje się poszukiwanie katalizatorów bardziej aktywnych (wydajnych i selektywnych) oraz odpornych, co zapewni ich stabilną pracę w procesie uwodornienia ditlenku węgla do metanolu. W zdecydowanej większości prac dotyczących rozważanego procesu wykazano, że modyfikacja układu Cu/Zn/Zr tlenkami Ce, Cr, Ga lub ich mieszaniną poprawi wydajność metanolu, a także selektywność w kierunku tworzenia metanolu w porównaniu do niemodyfikowanego Cu/Zn/Zr.

Celem pracy były badania aktywności katalizatorów tlenkowych Cu/Zn/Zr modyfikowanych Ce, Cr, Ga lub ich mieszaniną, które poddano charakterystyce fizykochemicznej mającej na celu określenie składu chemicznego, właściwości ich struktury i redukowalności, a następnie wytypowanie katalizatora do badań kinetycznych. W wyniku przeprowadzonych badań kinetycznych syntezy metanolu w obecności wybranego katalizatora opracowano równania kinetyczne procesu oraz wyznaczono ich parametry.

Katalizator Cu/Zn/Zr/Ga, osiągający wysoką, wynoszącą ponad 200 g·kg<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup> wydajność metanolu jako jedyny spośród badanych katalizatorów wykazał stabilną, wynoszącą około 70% selektywność w kierunku tworzenia metanolu, w zakresie temperatur 503–513 K, dlatego został wytypowany do badań kinetycznych.

Przeprowadzone badania kinetyczne wykazały silny wpływ temperatury, składu mieszaniny reakcyjnej – stężenia wodoru i ditlenku węgla na stopień przemiany CO<sub>2</sub>.

Badania kinetyczne przeprowadzono w zakresie temperatur od 433 do 513 K, ciśnień od 3 do 8 MPa, dla początkowych stężeń wodoru od około 48 do 70% mol., ditlenku węgla od 5 do około 22% mol. i tlenku węgla od 0 do około 7% mol. Stwierdzono silny wpływ temperatury, a także składu mieszaniny reakcyjnej na stopień przemiany CO<sub>2</sub>. Otrzymane wyniki badań kinetycznych opracowano w postaci równań kinetycznych typu Langmuira–Hinshewooda. Do obliczeń użyto numerycznej metody Levenberga–Marquardta. Rozważono pięć różnych układów równań kinetycznych, dla których wyznaczono wartości ich parametrów i oszacowano średni błąd względny. Najlepszym okazało się równanie bazujące na koncepcji Yanga–Hougena z wykładnikami potęg ich mianownika równymi  $a=3$  i  $b=2$ . Ze względu na szeroki zakres badanych parametrów procesowych, otrzymane równania mogą być pomocne przy projektowaniu reaktorów przemysłowych.

