INSTYTUT INŻYNIERII CHEMICZNEJ
POLSKIEJ AKADEMII NAUK
GLIWICE

Łukasz Hamryszak

KINETYKA SYNTEZY METANOLU Z DITLENKU WĘGLA I WODORU NA MODYFIKOWANYM GALEM KATALIZATORZE TLENKOWYM Cu/Zn/Zr

Rozprawa doktorska

Promotor: Prof. dr hab. inż. Narcyz Mirosław Grzesik

Gliwice 2021

Mojemu Promotorowi Panu Profesorowi N.M. Grzesikowi
składam podziękowania za okazaną pomoc,
cierpliwość oraz cenne rady i uwagi

Serdeczne podziękowania za współpracę
i pomoc oraz okazaną życzliwość składam
Pani dr hab. inż. Marii Madej–Lachowskiej,
Panu inż. Henrykowi Morozowi
i Pani Hildegardzie Wyżgoł

Spis treści

I. WSTĘP 7
1. Wprowadzenie 7
II. CZĘŚĆ LITERATUROWA 9
1. Modyfikowane katalizatory Cu/Zn/Zr do bezpośredniej syntezy metanolu z ditlenku węgla i wodoru 9
2. Natura centrów aktywnych i chemisorpcja w syntezie metanolu z CO_2 i H_2 na katalizatorach miedziowiowo–cynkowo–cyrkonowych 15
3. Mechanizm syntezy metanolu z H_2 i CO_2 18
4. Badania kinetyczne syntezy metanolu z H_2 i CO_2 20
5. Cel i zakres pracy 32
III. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA 33
1.Katalizatory 33
1.1. Materiały do preparatyki katalizatorów 33
1.2. Preparatyka katalizatorów 33
1.3. Metody analityczne i fizykochemiczne badania katalizatorów 34
1.3.1. Fluorescencyjna spektrometria rentgenowska z dyspersją energii (ED–XRF) 34
1.3.2. Proszkowa dyfrakcja rentgenowska (XRD) 34
1.3.3. Oznaczanie powierzchni właściwej (S_{BET}) i powierzchni aktywnej miedzi (S_{Cu}) oraz charakterystyka porów 34
1.3.4. Temperaturowo programowana redukcja wodorem (H_2–TPR) 34
1.3.5. Analiza termograwimetryczna (TGA) 35
2. Mieszanki gazowe do syntezy metanolu 35
3. Stanowisko badawcze oraz metodyka prowadzenia badań aktywności i testów kinetycznych 35
3.1. Przygotowanie katalizatora do badań aktywności i badań kinetycznych 36
3.2. Sposób wykonania doświadczeń 37
3.3. Analiza substratów i produktów syntezy metanolu 37
3.4. Plan badań aktywności katalizatorów 37
3.5. Plan badań kinetycznych 38
4. Miary postępu reakcji 38
5. Wyniki badań fizykochemicznych i aktywności katalizatorów 39
5.1. Charakterystyka katalizatorów 39

5.2. Badania aktywności 50
6. Badania kinetyczne 55
6.1. Wpływ temperatury na stopnie przemiany CO_2 (α_1 i α_2) 56
6.2. Wpływ ciśnienia na stopnie przemiany CO_2 (α_1 i α_2) 57
6.3. Wpływ GHSV na stopnie przemiany CO_2 (α_1 i α_2) 58
6.4. Wpływ początkowego stężenia H_2, CO_2, CO na stopnie przemiany CO_2 (α_1 i α_2) .. 59
6.5. Porównanie wartości stopnia przemiany α_1 wyznaczonego doświadczalnie z wartościami równowagowymi 62
6.6. Wpływ GHSV na stopnie przemiany CO_2 (α_1 i α_2) dla różnego stężenia początkowego H_2 63
6.7. Wpływ GHSV na stopnie przemiany CO_2 (α_1 i α_2) dla różnego stężenia początkowego CO_2 64
6.8. Wpływ GHSV na stopnie przemiany CO_2 (α_1 i α_2) dla różnego stężenia początkowego CO 65
7. Stabilność katalizatora 66
IV. WYBÓR POSTACI RÓWNAŃ KINETYCZNYCH 68
1. Metodyka określenia postaci równań kinetycznych i ich parametrów 68
2. Proponowane postacie równań kinetycznych 69
2.1. Równania kinetyczne Graafa i wsp. 70
2.2. Równania kinetyczne Vanden Bussche i Froment 73
2.3. Różne postacie równań kinetycznych typu Langmuira–Hinshelwooda 77
2.3.1. Wariant I: a= 4; b= 2 78
2.3.2. Wariant II: a= 2; b= 1 80
2.3.3. Wariant III: a= 3; b= 2 82
V. PODSUMOWANIE I WNIOSKI 85
VI. STRESZCZENIE 87
VI. SUMMARY 89
Literatura cytowana 91
Spis rysunków 100
Spis tablic 103

Wykaz symboli i skrótów

A – stała sorpcji w równaniach kinetycznych Dybkjaera

a – aktywność reagenta

α – stopień konwersji, %

b, b' – stałe sorpcji w równaniach kinetycznych Malinovskaya

BASF – (niem. *Badische Anilin und Soda-Fabrik*) niemieckie przedsiębiorstwo chemiczne

BJH – metoda Barret, Joyner, Halenda

BET – izoterma adsorpcji Brunauera, Emmetta i Tellera

BTS – N-benzylo-p-toluenosulfamid

c – stężenie molowe, $mol \cdot dm^{-3}$

C – (ang. *homogenization method using citric acid*) metoda homogenizacji z użyciem kwasu cytrynowego

CP – (ang. *co-precipitation*) metoda współstrącania

cz.d.a. – odczynnik czysty do analizy

$\mathbf{D_p}$ – średnia wielkość porów, nm

DTG – (ang. *differential thermal grawimetry*) różnicowa termograwimetria

Δh – entalpia reakcji, $J \cdot mol^{-1}$

ΔH – entalpia molowa adsorpcji, $J \cdot mol^{-1}$

E – energia aktywacji reakcji, $J \cdot mol^{-1}$

ED–XRF – (ang. *energy dispersive X-ray fluorescencje*) spektroskopia rentgenowska z wykorzystaniem energii rozproszonej

E–R – mechanizm Eleya–Rideala

$\dot{F}_n$ – molowe natężenie przepływu, $mol \cdot h^{-1}$

FID – (ang. *flame ionization detector*) detektor płomieniowo-jonizacyjny

FWHM – (ang. *full width at half maximum*) szerokość refleksu XRD w połowie jego wysokości

GHSV – (ang. *gas hourly space velocity*) czas przestrzenny przebywania gazu, h^{-1}

GC – (ang. *gas chromatography*) chromatografia gazowa

GO – (ang. *graphene oxide*) tlenek grafenu

$\mathbf{H_2}$**–TPR** – (ang. *hydrogen temperature-programmed reduction*) temperaturowo programowana redukcja wodorem

ICI – (ang. *Imperial Chemical Industries*) brytyjskie przedsiębiorstwo chemiczne

IR – (ang. *infrared spectroscopy*) spektroskopia w podczerwieni

k – stała szybkość reakcji

k_a, k_b, k_c – stałe w równaniach kinetycznych Vanden Bussche i Froment

k_{ad} – szybkość adsorpcji, $mol \cdot kg_{kat.}^{-1} \cdot s^{-1}$

k_{des} – szybkość dsorpcji, $mol \cdot kg_{kat.}^{-1} \cdot s^{-1}$

K_{eq} – stałe termodynamiczne równowagi chemicznej

K_i – stałe sorpcji reagenta *i*-tego reagenta

LH – mechanizm Langmuira–Hinshelwooda

MeOH – metanol

M – liczba zestawów danych w równaniu 22

$m_{ckat.}$ – całkowita masa katalizatora

$m_{kat.}$ – bieżąca masa katalizatora

MTA – (ang. *methanol-to-aromatics*) metanol do węglowodorów aromatycznych

MTO – (ang. *methanol-to-olefins*) metanol do olefin

N – liczba punktów pomiarowych w zestawie danych w równaniu 22

p – ciśnienie reagenta, Pa

p_c – ciśnienie całkowite, Pa

θ_0 – ułamek powierzchni katalizatora zajęty przez centrum aktywne

θ – ułamek powierzchni zajętej przez reagent

r – szybkość reakcji chemicznej, $mol \cdot kg_{kat.}^{-1} \cdot s^{-1}$

R – stała gazowa, $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

RC – (ang. *reverse co-precipitation*) metoda odwrotnego współstrącania

RDS – (ang. *rate determining step)* etap limitujący szybkość reakcji

RE – (ang. *precipitation-reduction*) metoda strącania redukcyjnego

RWGS – (ang. *reverse water-gas shift reaction*) reakcja odwrotna do parowej konwersji gazu syntezowego

S_{BET} – powierzchnia całkowita BET, $m^2 \cdot g^{-1}$

S_{Cu} – powierzchnia aktywna miedzi, $m^2 \cdot g_{Cu}^{-1}$

SIAD – (wł. *Societa Italiana Acetilene e Derivati*) włoskie przedsiębiorstwo chemiczne

S – selektywność produktu, %

τ – bezwymiarowa zmienna przestrzenna

T – temperatura, K

TCD – (ang. *thermal conductivity detector*) detektor termokonduktometryczny

TG – (ang. *thermal gravimetry*) termograwimetria

TGA – (ang. *thermogravimetric analysis*) analiza termograwimetryczna

TMC-3/1 – katalizator miedziowy produkowany przez Grupę Azoty S.A.

U – (ang. *ultrasound field*) ultradźwięki

W – wydajność reagenta, $g \cdot kg^{-1} \cdot h^{-1}$

X – procent molowy reagenta, % mol.

x – ułamek molowy reagenta

XPS – (ang. *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) rentgenowska spektrometria fotoelektronów

XRD – (ang. *X-ray diffraction*) dyfrakcja rentgenowska

$\mathbf{V_t}$ – całkowita objętość porów, $cm^3 \cdot g^{-1}$

Indeksy dolne i górne

0 – stan początkowy

1 – reakcja pierwsza

2 – reakcja druga

3 – reakcja trzecia

I – pierwsze centrum aktywne sorpcji wg mechanizmu Graafa

II – drugie centrum aktywne sorpcji wg mechanizmu Graafa

+ – reakcja przebiegająca w prawo w równaniu Askgaarda

- – reakcja przebiegająca w lewo w równaniu Askgaarda

a, b – wykładniki potęgowe odnoszące się do równań kinetycznych (57) i (58) zamieszczonych w Rozdziale IV.2.3

doś – wartość doświadczalna

i – i-ty reagent

j – odnosi się do reakcji w równaniu 22

k – stan końcowy

kat. – katalizator

l – odnosi się do próbek w równaniu 22

n – n-ta reakcja

obl **–** wartość obliczona

I. WSTĘP

1. Wprowadzenie

Globalne ocieplenie spowodowane między innymi wzrostem stężenia ditlenku węgla (CO_2) w atmosferze oraz wyczerpywaniem paliw kopalnych, tj. gazu ziemnego, ropy naftowej, węgla kamiennego, staje się ogromnym wyzwaniem dla współczesnego społeczeństwa. Ciągły wzrost emisji CO_2 (sięgający 37 mld t w 2019 r.) jest spowodowany gwałtownym rozwojem światowej gospodarki. Istnieje wiele jego źródeł, a wśród nich energetyka, ciepłownictwo i przemysł chemiczny. Katalityczna konwersja CO_2 do metanolu jest obiecującą i ekologiczną drogą, która może pomóc w rozwiązaniu problemu zagospodarowania nadmiaru antropogenicznego CO_2 i ograniczenia eksploatacji paliw kopalnych [1].

Metanol jest ważnym związkiem chemicznym o szerokim zastosowaniu w wielu gałęziach gospodarki, m.in. w przemyśle chemicznym, tworzyw sztucznych, paliwowym oraz energetyce. W latach 2010–2018 jego światowa produkcja wzrosła z 50 do ponad 80 mln t [2]. W przemyśle chemicznym metanol odgrywa ogromną rolę w produkcji szerokiej gamy chemikaliów, m.in. formaldehydu, eteru dietylowgo, kwasu octowego, olefin MTO (ang. *methanol-to-olefins*) oraz węglowodorów aromatycznych MTA (ang. *methanol-to-aromatics*) [3–5]. Ponadto metanol jest jednym z ciekłych „nośników energii", można go przekształcić poprzez rozkład lub parowy reforming w wodór, np. zasilający ogniwa paliwowe [6, 7].

Pierwszą przemysłową produkcję metanolu uruchomił koncern BASF w latach dwudziestych XX wieku w Leuna (Niemcy). Metanol produkowano w obecności katalizatora chromowo–cynkowego (Cr_2O_3/ZnO) z gazu syntezowego (mieszaniny H_2 i CO) metodą wysokociśnieniową (30 MPa) w zakresie temperatur 573–673 K [8]. Przełomem dla przemysłowej syntezy metanolu był opracowany w 1947 roku przez Eugeniusza Błasiaka katalizator miedziowo–cynkowy (Cu/Zn) z dodatkiem tlenku glinu (Al_2O_3). Katalizator ten pozwolił na prowadzenie syntezy metanolu pod znacznie niższym ciśnieniem (5 MPa) i w zakresie niższych temperatur (453–523 K). Zastosowanie modyfikowanego katalizatora Cu/Zn dało możliwość na osiągnięcie wysokich wydajności i selektywności w kierunku tworzenia metanolu. Jedyną wadą tych katalizatorów jest wysoka wrażliwość na przegrzanie i zatrucie np. siarką czy chlorem. W latach 50 XX wieku Kotowski z powodzeniem wdrożył katalizator Błasiaka do produkcji metanolu w Zakładach Chemicznych w Oświęcimiu [9]. Od lat sześćdziesiątych XX w. na świecie przybywało instalacji produkujących metanol metodą niskociśnieniową na kataliza-

torach miedziowo–cynkowych modyfikowanych m.in. chromem (katalizator ICI). Surowcem do produkcji metanolu metodą niskociśnieniową jest mieszanina H_2 i CO z dodatkiem CO_2 nie większym niż 2% ze względu na możliwość dezaktywacji katalizatora [10]. W Polsce w latach 1975–2001 produkowano metanol w Zakładach Azotowych w Chorzowie na katalizatorze Cu/Zn/Al umieszonym w wielostopniowym reaktorze adiabatycznym z chłodzeniem (międzystopniowymi wtryskami zimnego surowca gazowego). Zdolność produkcyjna metanolu wynosiła 100 000 $t \cdot rok^{-1}$. Od końca lat 90 podejmuje się próby produkcji metanolu bezpośrednio z ditlenku węgla i wodoru na skalę przemysłową. Pierwsze pilotowe instalacje powstały w Japonii, Kanadzie i na Islandii. Zdolność produkcyjna metanolu na tych instalacjach mieści się w zakresie 18–400 000 $t \cdot rok^{-1}$ [7]. Produkcja metanolu z CO_2 i H_2 na pilotowej instalacji w Japonii realizowana jest na modyfikowanym katalizatorze Cu/Zn, pod ciśnieniem 5 MPa w temperaturze 523 K [11]. Należy podkreślić, że surowy metanol otrzymywany bezpośrednio z CO_2 i H_2 odznacza się dużo większą czystością w porównaniu z tradycyjną metodą jego produkcji z gazu syntezowego [12].

Reakcje chemiczne w procesie syntezy metanolu z wykorzystaniem CO_2 zachodzą zgodnie z równaniami [7]:

- bezpośrednia synteza metanolu z ditlenku węgla i wodoru

$$CO_2 + 3H_2 \xrightarrow[\text{T}]{\text{Kat.}} CH_3OH + H_2O \qquad \Delta h_{298\,\text{K}} = -49{,}4\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \qquad (1)$$

- reakcja odwrotna do parowej konwersji gazu syntezowego (RWGS)

$$CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O \qquad \Delta h_{298\,\text{K}} = 41{,}1\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \qquad (2)$$

Reakcja (1) jest egzotermiczna, a (2) endotermiczna.

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 [4]. Dotychczas stosowane katalizatory miedziowo–cynkowe w przemysłowej syntezie metanolu z gazu syntezowego, nie nadają się do syntezy metanolu bezpośrednio z CO_2 i H_2. 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.

II. CZĘŚĆ LITERATUROWA

1. Modyfikowane katalizatory Cu/Zn/Zr do bezpośredniej syntezy metanolu z ditlenku węgla i wodoru

Z powodu olbrzymiej ilości dostępnych danych literaturowych dotyczących produkcji metanolu w niniejszym przeglądzie ograniczono się do omówienia modyfikowanych katalizatorów miedziowo–cynkowo–cyrkonowych do syntezy metanolu bezpośrednio z CO_2 i H_2 (Tabela 1).

Dane literaturowe wskazują, że to układ miedziowo–cynkowy (Cu/Zn) (po redukcji wodorem) ma działanie katalityczne w procesie syntezy metanolu. Herman i wsp. [13] dowodzą, że miedź bez dodatku tlenku cynku i tlenek cynku bez miedzi nie wykazują właściwości katalitycznych w syntezie metanolu. Współdziałanie cząsteczek miedzi i tlenku cynku nie zostało jednak jednoznacznie wyjaśnione [14–18]. Istniejące hipotezy wskazują, że cynk pełni m.in. rolę stabilizującą, poprawiając dyspersję atomów miedzi w katalizatorze [5, 19].

Wzrost aktywności katalizatora Cu/Zn osiągnięto poprzez modyfikację tlenkami różnych metali. Katalizator miedziowo–cynkowy modyfikowany Al_2O_3 był z powodzeniem stosowany przez wiele lat w przemyśle [1, 20]. Przy zwiększonej zawartości CO_2 w gazie syntezowym, katalizator Cu/Zn/Al ulegał jednak dezaktywacji. W związku z brakiem możliwości użycia stosowanych do tej pory katalizatorów do syntezy metanolu dla gazu o zwiększonej zawartości CO_2, podejmuje się próby opracowania nowego katalizatora poprzez zastosowanie odpowiednich dodatków. Stosowano tu m.in. tlenek cyrkonu (ZrO_2) oraz inne nieredukowalne tlenki: Cr_2O_3, Ga_2O_3 i TiO_2 [21, 22]. Huang i wsp. [22] stwierdzili, że wprowadzenie niewielkiej ilości tlenku chromu (ok. 1% mas.) do katalizatora Cu/Zn wpłynęło znacząco na poprawę wydajność metanolu z 22 do 64 $g \cdot kg_{kat.}^{-1} \cdot h^{-1}$. Jednakże dalsze zwiększanie zawartości tlenku chromu powodowało zmniejszenie aktywności i powierzchni aktywnej miedzi. Saito i wsp. [23] wykazali, że dodatek do katalizatora Cu/Zn tlenku chromu lub galu zwiększa jego aktywność bez zmiany dyspersji Cu, natomiast tlenki glinu lub cyrkonu powodują wzrost jej dyspersji, nie wpływając na poprawę aktywności katalizatora. Fujitani i wsp. [24] stwierdzili, że wprowadzenie 20–30% tlenku galu do katalizatora Cu/Zn powoduje 40% wzrost powierzchni aktywnej miedzi (S_{Cu}), wydajności metanolu z ok. 200 $g \cdot kg_{kat.}^{-1} \cdot h^{-1}$do ponad 300 $g \cdot kg_{kat.}^{-1} \cdot h^{-1}$ dla 473 K, w stosunku do katalizatorów Cu/Zn i Cu/Zn/Al. Spadaro i wsp. [20] badali wpływ na aktywność i stabilność kataliza-

tora Cu/Zn/Ce stosunku tlenku miedzi do tlenku ceru (w zakresie 0,2–1,2), osiągając najlepszą wydajność metanolu na poziomie 158 $g \cdot kg_{kat.}^{-1} \cdot h^{-1}$ w 523 K przy stosunku 0,5. Modyfikacja Cu/Zn tlenkiem cyrkonu spowodowała zwiększenie tolerancji katalizatora na wodę powstającą w reakcjach (1) i (2) oraz poprawiła jego stabilność i aktywność [25–28].

Obecnie prowadzone są intensywne próby udoskonalenia katalizatora Cu/Zn/Zr poprzez wprowadzenie m.in. tlenków: glinu [23, 29], boru [30], ceru [31, 32], galu [30, 33, 34], gadolinu [30], grafenu (GO) [4], indu [30], lantanu [31, 35], magnezu, manganu [30, 36], neodymu [31], palladu [35], prazeodymu [31], krzemu [37], wolframu [1], itru [30, 34]. Tlenki te powodują w większości przypadków znaczącą poprawę aktywności, zmniejszenie adsorpcji wody na powierzchni katalizatora, która działa hamująco na tworzenie się metanolu. Większość spośród modyfikowanych katalizatorów Cu/Zn/Zr otrzymano metodą współstrącenia. Różniły się one zarówno powierzchnią właściwą BET i powierzchnią aktywną miedzi. Katalizatory te badano w zakresie temperatur 453–573 K i ciśnień 2–8 MPa dla obciążeń 3300–10000 h^{-1} przy stałym stosunku molowym mieszaniny zasilającej H_2:CO_2 wynoszącym 3:1 (Tabela 1).

Spośród przedstawionych w Tabeli 1 katalizatorów największą aktywność wykazywały katalizatory Cu/Zn/Zr/Al oraz Cu/Zn/Zr/Al/Ga otrzymane metodą współstrącenia, opisane przez Saito i wsp. [23]. Osiągały one wydajności metanolu 700 – 800 $g \cdot kg_{kat.}^{-1} \cdot h^{-1}$ dla 523 K i ciśnienia 5 MPa. Warto jednak zauważyć, że są to wyniki, których nie udało się uzyskać innym badaczom [29].

Ban i wsp. [31] przeprowadzili badania aktywności katalizatorów Cu/Zn/Zr modyfikowanych tlenkiem ceru, lantanu, neodymu, prazeodymu otrzymanych metodą współstrącenia. Dodatek tlenku ceru zwiększa wydajność metanolu o ponad 60% w temperaturze 503 K i ciśnieniu 3 MPa oraz zmniejsza powierzchnię S_{BET} katalizatora w porównaniu z dodatkami tlenku: lantanu, neodymu, prazeodymu.

Słoczyński i wsp. [30] stwierdzili, że tlenki: B, Ga, Gd, In, Mg, Mn, Y wprowadzone do Cu/Zn/Zr zwiększają dyspersję miedzi, a tym samym aktywności katalizatorów. Dowiedli również, że synteza katalizatorów metodą cytrynianową w porównaniu z metodą współstrącania zwiększa ich odporność na dezaktywację. Najwyższa wydajność metanolu, przekraczająca 200 $g \cdot kg_{kat.}^{-1} \cdot h^{-1}$ przy 70% selektywności w kierunku metanolu dla 493 K i ciśnienia 8 MPa została osiągnięta dla katalizatora Cu/Zn/Zr/Ga.

W pozostałych badaniach przeprowadzonych przez Ladere i wsp. [33], Witoona i wsp. [4], Lachowską i wsp. [36] oraz Phongamwonga i wsp. [37] otrzymano prawie

trzykrotną poprawę aktywności modyfikowanych katalizatorów Cu/Zn/Zr/Ga, Cu/Zn/Zr/GO, Cu/Zn/Zr/Mn, Cu/Zn/Zr/Si przy zawartości tlenków: Ga, grafenu (GO), Mn, Si na poziomie 1–3% w stosunku do Cu/Zn/Zr. Dalsze zwiększanie zawartości dodatków powodowało jednak zmniejszenie aktywności, powierzchni BET i S_{Cu}.

Jest wiele publikacji dotyczących opracowania katalizatorów do syntezy metanolu w wyniku uwodornienia CO_2. Jednakże wciąż trwają prace nad udoskonaleniem tych układów. Nawet niewielka poprawa aktywności katalizatora jest bardzo istotna ze względu na wciąż rosnące zapotrzebowanie na metanol.

W pracy do modyfikacji układu Cu/Zn/Zr zastosowano tlenki ceru, chromu i galu, każdy z osobna oraz ich mieszaniny. Analiza literaturowa wykazała, że wprowadzenie tych tlenków metali może poprawić aktywność, stabilność, powierzchnię BET i powierzchnię aktywną miedzi.

Tabela 1. Zestawienie wybranych modyfikowanych tlenkami metali katalizatorów Cu/Zn/Zr do syntezy metanolu z CO_2 i H_2

Katalizator	S_{BET}/S_{Cu} $(m^2 \cdot g^{-1})/(m^2 \cdot g^{-1} Cu)$	Metoda syntezy*	$H_2:CO_2$	α_{CO_2} (%)	W_{MeOH} $(g \cdot kg_{kat.}^{-1} \cdot h^{-1})$	S_{MeOH} (%)	Warunki pomiaru	Lit.
Cu/Zn/Zr	56/34	CP–RE	3:1	15–23	0,16–0,21 $(g \cdot ml^{-1} \cdot h^{-1})$	57–67	T = 503–543 K, p = 5 MPa GHSV = 4600 h^{-1}	[14]
	91/17	CP	3:1	19	80	49	T = 503 K p = 3 MPa	[29]
	40–79/10–14	CP	3:1	4–26	165–486	14–50	T = 513–613 K, p = 5 MPa GHSV = 10000 h^{-1}	[28]
Cu/Zn/Zr/Al	50/–	CP	3:1	–	767	–	T = 523 K p = 5 MPa	[23]
	106/17	CP	3:1	23	120	60	T = 503 K p = 3 MPa	[29]
Cu/Zn/Zr/B	44/–	CP	3:1	–	160	–	T = 493 K p = 8 MPa GHSV = 3300 h^{-1}	[30]
$Cu_{38–40\% mas}/Zn/Zr_{23–36\% mas}/Ce_{9–25\% mas}$	107–162/25–45	RC,U	3:1	2–16	67–198	57–97	T = 453–513 K p = 3 MPa	[32]
Cu/Zn/Zr/Ce	61/–	CP	3:1	23	102	53	T = 503 K p = 3 MPa	[31]
$Cu/Zn/Zr/Ga_{0,2-3\% mas}$	102–127/12–13	CP	3:1	3–24	160–224	61–89	T = 463–573 K, p = 3–7 MPa	[33]
Cu/Zn/Zr/Ga	143/57	CP	3:1	–	114–369	–	T = 453–513 K, p = 2 MPa	[34]
	40/–	CP	3:1	–	200	–	T = 493 K p =8 MPa GHSV = 3300 h^{-1}	[30]
	21/–	C		–	200	70		

Katalizator	S_{BET}/S_{Cu} $(m^2 \cdot g^{-1})/(m^2 \cdot g^{-1}Cu)$	Metoda syntezy*	$H_2:CO_2$	α_{CO_2} (%)	W_{MeOH} $(g \cdot kg_{kat.}^{-1} \cdot h^{-1})$	S_{MeOH} (%)	Warunki pomiaru	Lit.
Cu/Zn/Zr/Gd	39/–	CP	3:1	–	150	75	T = 493 K p =8 MPa	[30]
Cu/Zn/Zr/$GO_{0,5\text{-}11\%\ mas}$ **	95–145/18–25	RC	3:1	2–24	50–80	5–70	T = 473–553 K p =2 MPa	[4]
Cu/Zn/Zr/In	33/–	CP	3:1	–	24	–	T = 493 K p =8 MPa	[30]
Cu/Zn/Zr/La	72/–	CP	3:1	20	86	50	T = 503 K p = 3 MPa	[31]
	16/7	C	3:1	17	205	70	T = 493 K p = 8 MPa GHSV = 3300 h^{-1}	[35]
Cu/Zn/Zr/Mg	12/–	C	3:1	–	75	63	T = 493 K p = 8 MPa GHSV = 3300 h^{-1}	[30]
Cu/Zn/Zr/Mn	15/–				148	67		
	19/–	CP			146	66		
Cu/Zn/$Zr_{4\text{-}6\%\ mas.}$/$Mn_{2\text{-}4\%\ mas.}$	–	C	3:1	–	88–138	91–100	T = 493 K p = 8 MPa GHSV = 3300 h^{-1}	[36]
Cu/Zn/Zr/Nd	67/–	CP	3:1	19	64	40	T = 503 K p = 3 MPa	[31]
Cu/Zn/Zr/Pd	24/7	C	3:1	14	159	72	T = 493 K p = 8 MPa GHSV = 3300 h^{-1}	[35]
Cu/Zn/Zr/Pr	74/–	CP	3:1	19	70	42	T =503 K p = 3 MPa	[31]
Cu/Zn/Zr/$Si_{0,5\text{-}5\%\ mas.}$	122–214/33–60	RC	3:1	2	–	10–70	T = 473–553 K p = 2 MPa	[37]

Katalizator	S_{BET}/S_{Cu} $(m^2 \cdot g^{-1})/(m^2 \cdot g^{-1}Cu)$	Metoda syntezy*	$H_2:CO_2$	α_{CO_2} (%)	W_{MeOH} $(g \cdot kg_{kat.}^{-1} \cdot h^{-1})$	S_{MeOH} (%)	Warunki pomiaru	Lit.
$Cu/Zn/Zr_{1-2,8}/W_{0,2-2}$	46–128/11–78	CP	3:1	6–20	–	49–64	T = 513 K p = 3 MPa	[38]
Cu/Zn/Zr/Y	96/74	CP	3:1	–	122–338	–	T = 453–513 K, p = 2 MPa	[34]
	29/–	CP	3:1	–	180	62	T = 493 K p = 8 MPa	[30]
Cu/Zn/Zr/Al/Ga	44/–	CP	3:1	–	785	–	T = 523 K p = 5 MPa	[23]
$Cu/Zn/Zr/Al/Si_{0,6-2,2\%\ mas.}$	73–85/14–28	CP	3:1	–	395–609 $g \cdot l_{kat}^{-1} \cdot h^{-1}$	100	T =523 K p = 5 MPa GHSV = 10000 h^{-1}	[39]
Cu/Zn/Zr/Y/Ga	125/94	CP	3:1	–	115–334	35–96	T = 453–513 K, p = 2 MPa	[34]

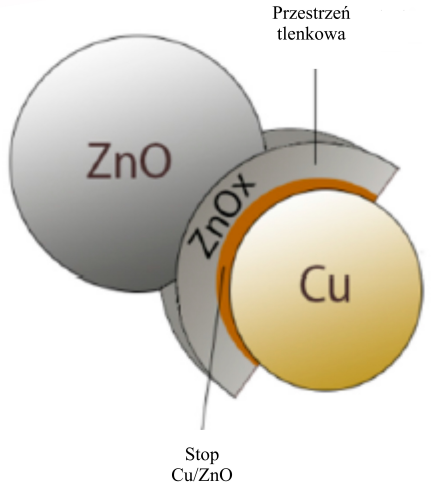
* Metoda otrzymywania katalizatorów:
CP – współstrącanie, RC – odwrotne współstrącanie, U – ultradźwięki, C – cytrynianowa, RE – redukcja
** GO – tlenek grafenu.

2. Natura centrów aktywnych i chemisorpcja w syntezie metanolu z CO_2 i H_2 na katalizatorach miedziowiowo–cynkowo–cyrkonowych

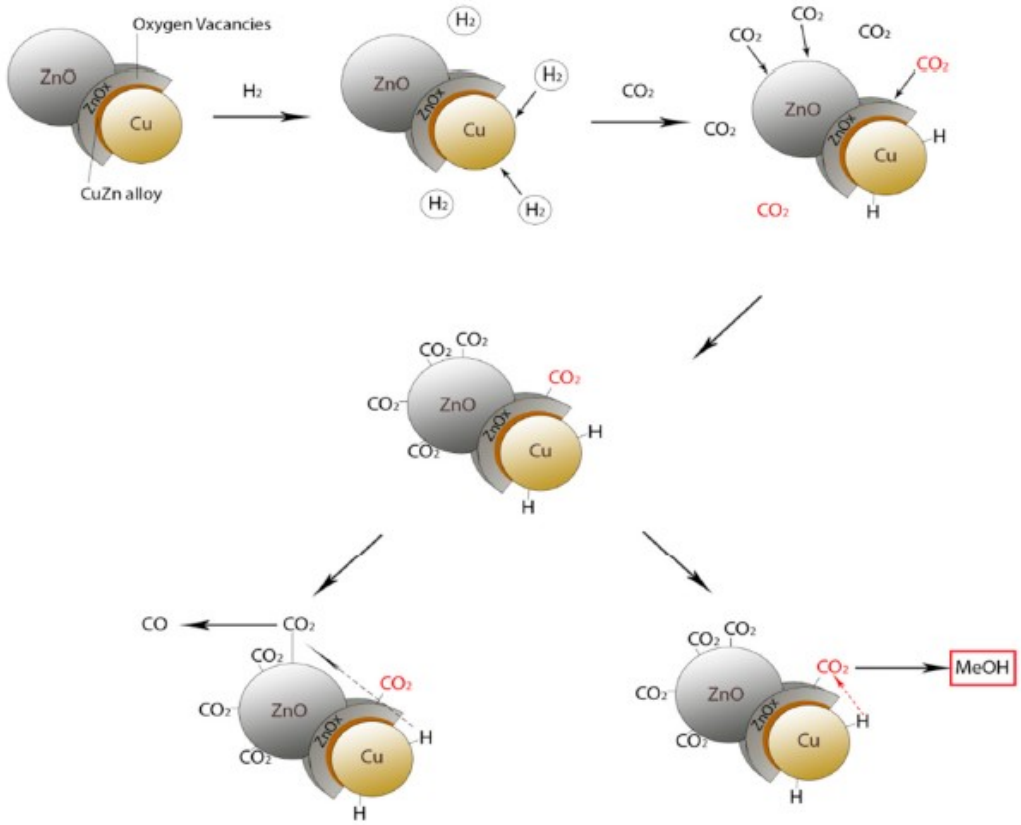
Wiedza o tym, jak działa katalizator oraz jakie zmiany zachodzą na jego powierzchni ma ogromne znaczenie dla racjonalnego doboru katalizatora do procesu.

W pracach Hermana i wsp. [13], Fujitani i wsp. [40], Burcha i wsp. [41], Tasfy i wsp. [42] przedstawiono badania dotyczące roli miedzi w syntezie metanolu. Badania te dowodzą, że aktywną rolę w tym procesie może odgrywać zarówno Cu^0, Cu^0/Cu^+ lub stop Cu/Zn. Burcha i wsp. [41] stwierdzili, że za powstanie fazy aktywnej Cu^0 jest odpowiedzialny ZnO, wokół którego gromadzi się wodór utrzymując katalizator w formie zredukowanej. Zawartość fazy aktywnej Cu^0 w zredukowanych katalizatorach zależy od początkowego stężenia CuO (przed redukcją) oraz składu gazu syntezowego [13].

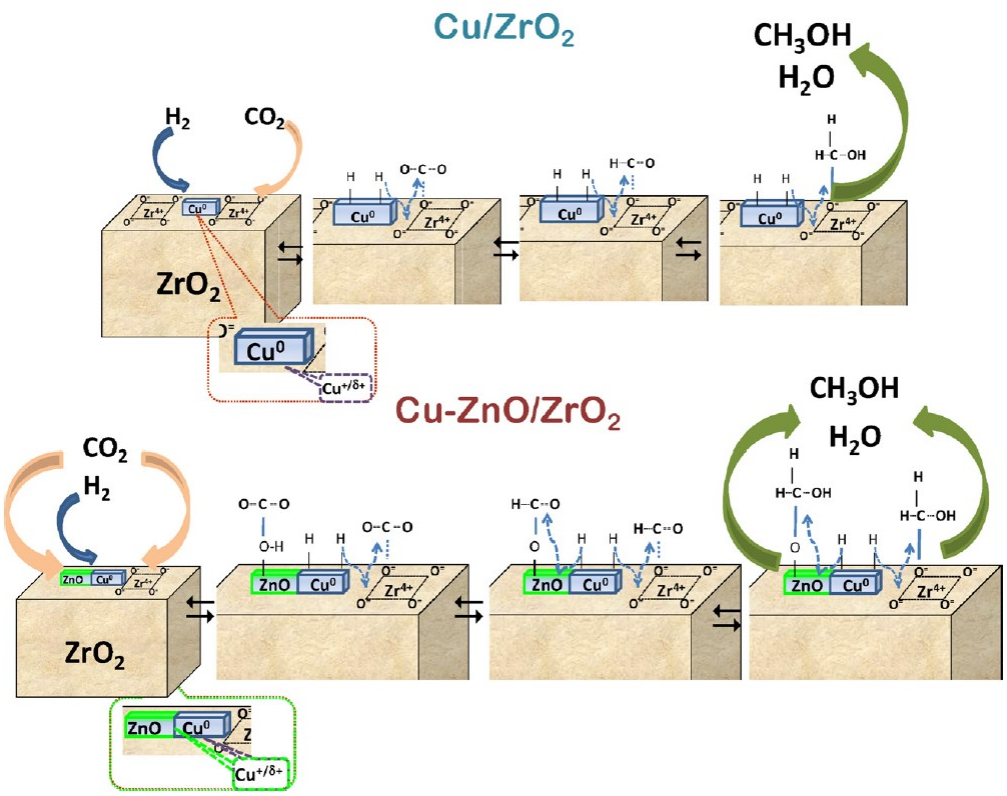
Badania chemisorpcji prowadzone przez Chinchena i wsp. [43] dowiodły, że reakcja syntezy metanolu zachodzi wyłącznie na powierzchni miedzi, natomiast ZnO, Al_2O_3 lub inne tlenki metali pełnią rolę promotorów stabilizujących powierzchnię aktywną miedzi, zapobiegając aglomeracji jej cząsteczek. W cytowanej wcześniej pracy Hermana i wsp. [13] sugeruje się istnienie dwóch rodzajów centrów aktywnych. Pierwsze to Cu^0, które chemisorbuje CO_2 i CO, drugie to ZnO, które jest źródłem centrów aktywnych dla H_2 i H_2O. Odmienne podejście przedstawiają Bianchi i wsp. [44], Fisher i wsp. [45] oraz Rhodos i wsp. [46] sugerując, że chemisorpcja cząsteczki H_2 i jej równoczesny rozpad do kationu wodoru zachodzi na powierzchni Cu^0, podczas gdy adsorpcja CO_2 w postaci wodorowęglanu ma miejsce na ZnO. Na ZnO następuje stopniowe uwodornienie wodorowęglanu przez migrujący z powierzchni miedzi atom wodoru. Jest to mechanizm podwójnego miejsca (ang. *dual–site mechanism*). Interesujące wyniki badań chemisorpcji CO_2 i H_2 na katalizatorze miedziowo–cynkowym przedstawili Tisseraud i wsp. [47]. Badacze zaproponowali sferyczny model katalizatora, w którym znaczącą rolę odgrywa przestrzeń pomiędzy cząsteczkami Cu i Zn (Rys. 1). W tej strukturze H_2 i CO_2 ulegają chemisorpcji na różnych miejscach aktywnych katalizatora. Cu słabo adsorbuje wodór, natomiast ZnO i ZnO_x adsorbują CO_2. Słabo adsorbowany wodór przemieszcza się częściowo w kierunku zaadsorbowanego ditlenku węgla na ZnO_x (prowadząc do powstania metanolu) oraz częściowo na ZnO (prowadząc do powstania CO) (Rys. 2) [48]. Arena i wsp. [49] przedstawili zmodyfikowany mechanizm podwójnego miejsca uwzględniający rolę tlenku cyrkonu w reakcji uwodornienia CO_2 na katalizatorze Cu/Zr i Cu/Zn/Zr (Rys. 3).



Rys. 1. Sferyczny model katalizatora Cu/Zn [48].



Rys. 2. Schemat przedstawiający mechanizm i centra aktywne syntezy metanolu na katalizatorze Cu/Zn [48].



Rys. 3. Schemat przedstawiający rolę ZrO_2 w syntezie metanolu z CO_2 i H_2 na katalizatorze Cu/Zr i Cu/Zn/Zr [49].

Uzyskane wyniki eksperymentalne przez zespół Arena [49] prowadzą do wniosku, że jednoczesne wprowadzenie ZnO i ZrO_2 do katalizatora miedziowego powoduje zwiększenie jego powinowactwa do adsorpcji CO_2. Dodatkowo następuje zwiększenie dostępności powierzchni katalizatora, na której powstaje produkt pośredni (mrówczan), przekształcany do metanolu. Jony Zr^{4+} rozproszone w przestrzeni krystalicznej ZnO powodują powstanie dodatnich jonów Cu^{+} na powierzchni Cu-ZnO. Jony Cu^{+} mogą stabilizować i tworzyć bardziej aktywne miejsca (Cu^{0}-Cu^{+}-O-Zn^{2+}) na powierzchni katalizatora (Rys. 3). Podobnie jak poprzednio adsorpcja cząsteczki H_2 i jej rozpad do atomów ma miejsce na powierzchni miedzi, podczas gdy adsorpcja CO_2 odbywa się na sąsiadujących z miedzią cząsteczkach m.in. ZrO_2. Jak pokazano na rysunku 3 wodór atomowy migruje z powierzchni miedzi na powierzchnię ZrO_2 i uwodornia zaadsorbowane produkty pośrednie do metanolu. Warto zauważyć, że katalizator miedziowy o zwiększonym stosunku cyrkonu do cynku powoduje obniżenie pozornej energii aktywacji o 9–20 $kJ \cdot mol^{-1}$. Dlatego wyjątkowo ważne jest zapewnienie optymalnego składu takiego katalizatora tak, aby była zapewniona odpowiednia liczba miejsc aktywnych (równowaga Cu^{0} i Cu^{+} oraz Zn i Zr), dla adsorpcji H_2 i CO_2.

3. Mechanizm syntezy metanolu z H_2 i CO_2

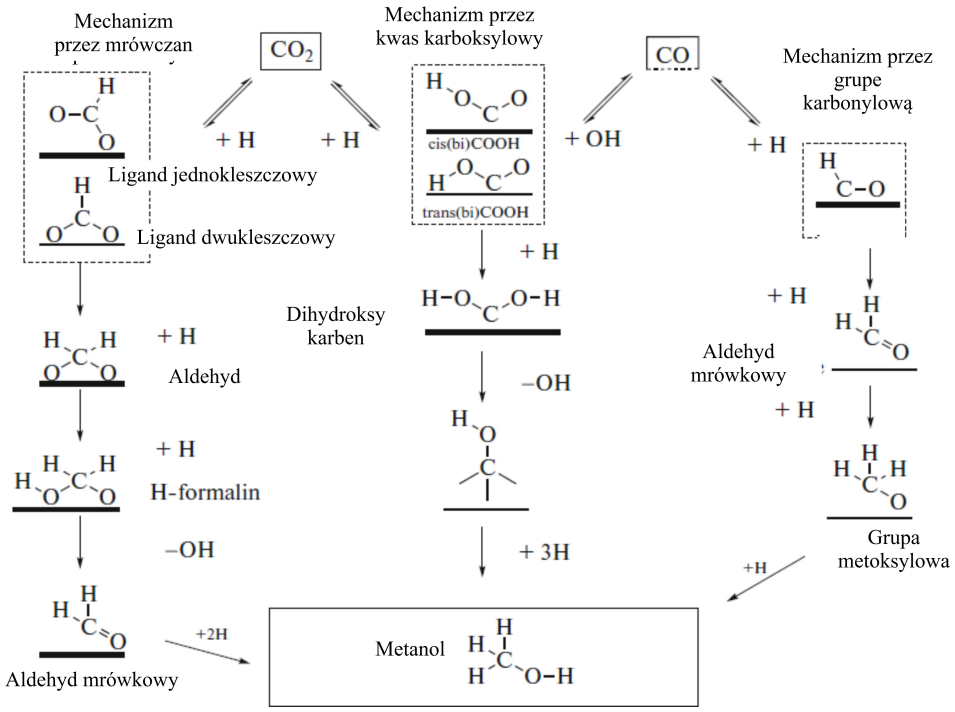
Mechanizm syntezy metanolu z ditlenku węgla i wodoru jest stosunkowo słabo poznany. Istnieje brak zgodności w odniesieniu do wytypowania zasadniczych reakcji chemicznych.

W latach siedemdziesiątych Kagan i wsp. [50] wykazali, że metanol powstaje z CO_2, a nie jak dotąd sądzono z CO. Potwierdzeniem tej tezy były badania z izotopami węgla ^{14}C oraz doświadczenia z użyciem mieszaniny CO i H_2 (dokładnie oczyszczonej z CO_2 i H_2O), a także argumenty natury kinetycznej i termodynamicznej. Potwierdzeniem słuszności poglądów Kagana były badania przeprowadzone przez Chinchena i wsp. [51], Weigela i wsp. [52] oraz Fihera i wsp. [53] na katalizatorach Cu/Zn/Al, Cu/Zr, Cu/Si i Cu/Zr/Si.

Całkowicie odmienne stanowisko prezentowali Błasiak i Kotowski [54] oraz Herman i wsp. [13], którzy stwierdzili, że głównym źródłem metanolu jest CO, natomiast obecność CO_2 w gazie syntezowym jest konieczna do ustabilizowania miedzi w postaci Cu^+ rozproszonej w strukturze ZnO i ochrony katalizatora przed zbyt gwałtowną dezaktywacją.

W ostatnich latach przeprowadzono szeroko zakrojone badania fizykochemiczne mające na celu identyfikację wszystkich produktów pośrednich towarzyszących syntezie metanolu, adsorbujących na powierzchni katalizatora miedziowego. Badania spektroskopowe w podczerwieni (IR) wykazały tworzenie się grup formylowych (CH_2O^*) z adsorbujących cząsteczek CO i H_2 na powierzchni ZnO w Cu/Zn i Cu/Zn/Al [55]. Grupy te są nietrwałe i łatwo ulegają uwodornieniu z wytworzeniem grup metoksylowych (CH_3O^*). Te z kolei są bardziej stabilne niż grupy formylowe, ale mniej trwałe niż mrówczanowe (H_2COO^*), jak stwierdził Rasmussen i wsp. [56]. Millar i wsp. [57] wykazali, że grupy mrówczanowe są związkami pośrednimi w powstaniu metanolu, a ich uwodornienie stanowi etap limitujący szybkość całego procesu. Najnowsze badania nad mechanizmem syntezy metanolu przeprowadzone przez zespół Volinina i wsp. [58] potwierdzają wcześniejsze przewidywania o stopniowym uwodornieniu CO_2 poprzez produkty pośrednie (Rys. 4).

Jak pokazano na rysunku 4 mechanizm poprzez mrówczan rozpoczyna się od interakcji pomiędzy CO_2 zaadsorbowanym na powierzchni katalizatora a atomem wodoru, tworząc ligandy jednokleszczowe (ang. *monodetate*) lub dwukleszczowe (ang. *bidentate*), które następnie przekształcają się w wyniku dalszego uwodornienia do aldehydu mrówkowego i dalej do metanolu.



Rys. 4. Prawdopodobne mechanizmy uwodornienia CO_2 do metanolu [58].

Inny rozważany mechanizm uwodornienia CO_2 do metanolu prowadzi przez grupy karboksylowe (Rys. 4), które przekształcają się w dihydroksykarben. Ten następnie, w wyniku uwodornienia trzema atomami wodoru, przekształca się w metanol. Jeżeli w mieszaninie gazowej do syntezy metanolu jest obecny CO, to wtedy jego rolą jest usunięcie grupy hydroksylowej (w trans(bi)COOH) z powierzchni katalizatora i podobnie jak poprzednio wytworzenie dihydroksykarbenu. Mechanizm poprzez grupę karbonylową przedstawiony po prawej stronie rysunku 4 stanowi selektywne uwodornienie CO i przekształcenie kolejno w aldehyd mrówkowy, grupę metoksylową i ostatecznie metanol.

W literaturze przedmiotu rozważa się przede wszystkim mechanizm uwodornienia CO_2 do metanolu wg modelu Langmuira–Hinshelwooda (LH) i wskazuje się na jeden lub więcej etapów limitujących szybkość procesu RDS (ang. *rate determining steps*). Rzadziej rozważanym mechanizmem jest model Eleya–Rideala (E–R), o którym jedynie wspomniano w pracy zespołu Ladery [33].

W mechanizmie Langmuira–Hinshelwooda produkty reakcji (metanol, woda, tlenek węgla) powstają w wyniku interakcji dwóch zaadsorbowanych atomów lub cząsteczek (CO_2 i H_2) na powierzchni katalizatora. Poniżej przedstawiono uproszczony schemat w odniesieniu do:

reakcji (1)

$$CO_2 + \theta_0 \leftrightarrow \theta_{CO_2} \tag{3}$$

$$H_2 + \theta_0 \leftrightarrow \theta_{H_2} \tag{4}$$

$$\theta_{CO_2} + \theta_{H_2} \leftrightarrow \theta_{CH_3OH} + \theta_{H_2O} \tag{5}$$

$$\theta_{CH_3OH} \leftrightarrow CH_3OH + \theta_0 \tag{6}$$

$$\theta_{H_2O} \leftrightarrow H_2O + \theta_0 \tag{7}$$

reakcji (2)

$$\theta_{CO_2} + \theta_{H_2} \leftrightarrow \theta_{CO} + \theta_{H_2O} \tag{8}$$

$$\theta_{CO} \leftrightarrow CO + \theta_0 \tag{9}$$

$$\theta_{H_2O} \leftrightarrow H_2O + \theta_0 \tag{10}$$

gdzie: θ_0 to ułamek wolnej powierzchni katalizatora, θ_i to ułamek powierzchni zajętej przez *i*–ty reagent. Etapem limitującym szybkość całego procesu są reakcje powierzchniowe (5) i (8).

W mechanizmie wg modelu Eleya–Rideala uwodornienie CO_2 do metanolu następuje w wyniku interakcji między zaadsorbowanym CO_2 (lub H_2) a H_2 (lub CO_2) znajdującym się w przestrzeni reakcyjnej (nie adsorbowanym na powierzchni katalizatora):

$$CO_2(\text{lub } H_2) + \theta_0 \leftrightarrow \theta_{CO_2}(\text{lub } \theta_{H_2}) \tag{11}$$

$$H_2(\text{lub } CO_2) + \theta_{CO_2}(\text{lub } \theta_{H_2}) \leftrightarrow \theta_{\text{Produkty pośrednie}} \tag{12}$$

$$H_2(\text{lub } CO_2) + \theta_{\text{Produkty pośrednie}} \leftrightarrow \cdots \leftrightarrow \cdots \leftrightarrow CH_3OH + H_2O \tag{13}$$

Etapem limitującym szybkość całego procesu jest reakcja atomu/cząsteczki zaadsorbowanej na powierzchni katalizatora z cząsteczką w przestrzeni reakcyjnej.

Dokładna identyfikacja pośrednich etapów uwodornienia CO_2 do metanolu nadal pozostaje nierozwiązana i jest przedmiotem intensywnych badań.

4. Badania kinetyczne syntezy metanolu z H_2 i CO_2

Kinetyka syntezy metanolu z udziałem katalizatorów miedziowych jest stosunkowo dobrze poznana [33, 55, 57–71]. Jednakże w literaturze istnieje brak zgodności, co do warunków procesu (temperatury, ciśnienia), składu substratów, a także mechanizmu reakcji.

Prace naukowe z lat 70 XX wieku opisują badania kinetyczne procesu syntezy metanolu z gazu syntezowego (CO i H_2) w obecności katalizatora Cu/Zn/Al [59]. W latach 80 XX wieku pojawiły się pierwsze publikacje prezentujące badania kinetyczne syntezy metanolu z udziałem CO_2 [55, 60–65]. Wtedy to m.in. Graaf i wsp. [60] przedstawili równania kinetyczne syntezy metanolu, opracowane na podstawie 30 punktów pomiarowych w oparciu o mechanizm Langmuira–Hinshelwooda, w którym istnieją dwa centra aktywne: pierwsze adsorbujące CO i CO_2, i drugie – H_2 i H_2O. Doświadczenia zostały przeprowadzone w reaktorze bezgradientowym z katalizatorem umieszczonym w wirującym koszu. Badania te dotyczyły wyboru mechanizmu reakcji uwodornienia CO, CO_2 i RWGS, określenia etapu limitującego szybkość tego procesu (Tabela 2). Równania Graafa sprawdziły się wielokrotnie w warunkach przemysłowej syntezy metanolu (w badanym zakresie parametrów), dlatego są najczęściej używane do modelowania tego procesu w przemysłowych reaktorach chemicznych.

Dostępne dane literaturowe, dotyczące badań kinetycznych syntezy metanolu bezpośrednio z ditlenku węgla i wodoru, odnoszą się przede wszystkim do doświadczeń prowadzonych w obecności katalizatora Cu/Zn/Al. Równania kinetyczne opracowane przez Schuba i Kuznetzova [61], Dybkjaera [62], Malinovskaya i wsp. [63], Rozovskiego i wsp. [64], Skrzypka i wsp. [66], Askgaarda i wsp. [67], Vanden Bussche i Fromenta [68], Šetnica i wsp. [69], Ledakowicza i wsp. [70], Kubota i wsp. [71], Ladera i wsp. [33] uwzględniają w związku z tym dwie liniowo niezależne reakcje: uwodornienie CO_2 do metanolu (1) i RWGS (2). Prezentowane równania kinetyczne różnią się rozpatrywanym mechanizmem determinującym ich postać oraz wartością parametrów. Większość z tych równań kinetycznych została sprawdzona na podstawie danych z reaktorów przemysłowych, a uzyskana zgodność była bardzo dobra.

Schub i Kuznetzov [61] opracowali jedno z pierwszych równań kinetycznych syntezy metanolu z uwzględnieniem tylko CO_2 i H_2. Badania kinetyczne prowadzono w obecności przemysłowego katalizatora Cu/Al/Zn (SNM-1), w reaktorze bezgradientowym z mieszaniem (ang. *recycle gradientless*) pod ciśnieniem atmosferycznym. Zaobserwowano, że wprowadzenie CO do mieszaniny reakcyjnej nie wpływa na szybkość reakcji syntezy metanolu. Jednocześnie stwierdzono, że powstająca woda w procesie działa dezaktywująco na katalizator.

Dybkjaer [62] opracował równania kinetyczne syntezy metanolu w oparciu o dane otrzymane na pilotowej instalacji. Równania te bazują na mechanizmie Langmuira–Hinshelwooda, w których miary postępu wyrażono w postaci aktywności.

Malinovskaya i wsp. [63] przeprowadzili badania kinetyczne syntezy metanolu w szerokim zakresie temperatur, ciśnień oraz składu mieszaniny reakcyjnej (uwzględniając wpływ CO i CO_2). Badania te prowadzono w reaktorze rurowym ze stałym złożem katalizatora przemysłowego SNM-3 (Tabela 2). Zaproponowane równania kinetyczne powstały w oparciu o analizę 105 danych eksperymentalnych dla T = 473–553 K i p = 5–10 MPa. Równania kinetyczne różniły się członem sorpcyjnym. Stałe równowagi w równaniach kinetycznych zostały zaczerpnięte z literatury, natomiast współczynniki fugatywności obliczono na podstawie drugiego współczynnika wiralnego. Tylko dla ośmiu par modeli kinetycznych ich dopasowanie do danych eksperymentalnych wynosiło ok. 10%. W szerokim zakresie parametrów procesowych najlepsze dopasowanie modelu do danych eksperymentalnych uzyskano dla jednego z nich przedstawionego w Tabeli 2.

Skrzypek i wsp. [66] przeprowadzili pełne badania kinetyczne syntezy metanolu w reaktorze rurowym ze stałym złożem katalizatora (przemysłowy katalizator Błasiaka). Badania te uwzględniały w szerokim zakresie wpływ temperatury i ciśnienia oraz różny skład początkowy mieszaniny reakcyjnej na szybkość reakcji (1) i (2) (Tabela 2). Opracowane równania kinetyczne bazowały na 70 punktach pomiarowych i uwzględniały możliwość wystąpienia maksimów zależności pomiędzy szybkościami reakcji (1) i (2) a stężeniami wlotowymi CO_2 i H_2 (dla mieszanin gazowych bez CO). Zaproponowane równania kinetyczne odpowiadają sekwencjom Langmuira–Hinshelwooda z reakcją powierzchniową pomiędzy wodorem a ditlenkiem węgla jako etapem limitującym szybkość reakcji. W badaniach tych po raz kolejny potwierdzono, że to nie CO jest odpowiedzialne za powstanie metanolu tylko CO_2.

Askgaard i wsp. [67] opracowali model kinetyczny dla ok. 40 punktów pomiarowych syntezy metanolu na katalizatorze Cu/Al/Zn w postaci skomplikowanych wielomianów potęgowych uzyskując błąd względny dopasowania modelu do danych eksperymentalnych nieprzekraczający 40% (Tabela 2). W oparciu o badania termodynamiczne i analizę reakcji powierzchniowych na katalizatorze określili etap limitujący szybkość procesu, którym jest uwodornienie zaadsorbowanego produktu pośredniego – H_2COO^* (mrówczanu) do grupy metoksylowej i tlenu (atomu). Stwierdzili, że w temperaturach poniżej 500 K dużą rolę zaczyna odgrywać dyfuzja wewnętrzna, a reakcja syntezy metanolu zwalnia na skutek blokowania centrów aktywnych katalizatora przez tworzący się mrówczan.

Zespół Vanden Bussche i Fromenta [68] przeprowadził pełne badania kinetyczne syntezy metanolu w reaktorze rurowym wypełnionym stałym złożem przemysłowego katalizatora firmy ICI (Tabela 2). Badania te obejmowały określenie wpływu temperatury, ciśnienia oraz składu początkowej mieszaniny reakcyjnej na szybkość reakcji (Tabela 2). W celu określenia postaci równań kinetycznych przyjęto następujące założenia:

- głównym źródłem metanolu jest reakcja uwodornienia CO_2,
- głównym miejscem adsorpcji i rozpadu cząsteczek H_2 i CO_2 jest powierzchnia Cu, natomiast ZnO pełni rolę promotora katalizatora,
- utleniająca adsorpcja CO_2 na powierzchni Cu jest dodatkowo promowana przez śladowe ilości tlenu powierzchniowego lub aniony wodorotlenowe (OH^-),
- na powierzchni utlenionej miedzi powstają węglany (CO_3^{2-}) na skutek adsorpcji CO_2, które są szybko przekształcane do wodorowęglanów (HCO_3^-), a te dalej do mrówczanu miedzi $(HCOO)_2Cu$, formaldehydu (HCOH), anionów metoksylowych (CH_3O^-) i ostatecznie do metanolu. Etapem limitującym szybkość reakcji (1) jest adsorpcja ditlenku węgla i jego rozkład do tlenku węgla i atomu tlenu.
- reakcja RWGS przebiega zgodnie z mechanizmem redoks, w którym CO_2 początkowo ulega adsorpcji, a następnie rozpada się do CO i O^-. Etap ten jest uważany za limitujący szybkość reakcji (2),
- zakłada się stan pseudo stacjonarny stężeń produktów pośrednich (pominiętych w równaniach kinetycznych).

W oparciu o 276 punktów eksperymentalnych i analizę szczegółowego mechanizmu reakcji (1) i (2) zespół wyznaczył postać równań kinetycznych wraz z ich parametrami. Równania bilansu masy z zaproponowanymi równaniami kinetyczne bazujące na reakcji (1) i (2) całkowano, używając metody numerycznej Rungego i Kutta IV i V, a obliczone wartości stopni przemiany porównano z wartościami doświadczalnymi. Estymowano jednocześnie 9 parametrów, wykorzystując metodę regresji nieliniowej Levenberga i Marquardata. Użyte w równaniach stałe termodynamicznej równowagi reakcji (K_{eq1} i K_{eq2}) pochodzą z badań termodynamicznych procesu syntezy metanolu prowadzonych przez Graafa i wsp. [72]. W badanym zakresie parametrów uzyskano dobrą zgodność dopasowania modelu do danych eksperymentalnych.

Badania kinetyczne syntezy metanolu z CO_2 i H_2 prowadzone przez Šetnica i Leveca [69] przebiegały w fazie ciekłej w reaktorze zawiesinowym wypełnionym przemysłowym katalizatorem Cu/Zn/Al. Zespół ten wykazał, że szybkość tworzenia się

metanolu jest wprost proporcjonalna do stężenia ditlenku węgla. Równania kinetyczne zostały opracowane w oparciu o dane eksperymentalne otrzymane w stanie ustalonym. Określenie postaci równań kinetycznych wymagało przyjęcia następujących założeń:

- synteza metanolu przebiega w reaktorze z idealnym wymieszaniem, który pracuje w warunkach izotermicznych i izobarycznych. Z punktu widzenia cieczy jest to reaktor okresowy, z punktu widzenia gazu jest to reaktor przepływowy,
- własności hydrodynamiczne i transportowe w trakcie procesu w zawiesinie nie ulegają zmianie,
- faza gazowa nad cieczą jest dobrze wymieszana, natomiast jej właściwości są takie same jak w mieszaninie gazowo–cieczowej, faza gazowa zachowuje się jak gaz idealny,
- faza ciekła i stała tworzą pseudo homogeniczną zawiesinę, której właściwości można przewidzieć na podstawie właściwości cieczy i ciał stałych,
- w fazie gazowej pomija się opory związane z transportem masy.

Na podstawie 60 danych eksperymentalnych zespól ten zaproponował równania kinetyczne w oparciu o mechanizm Langmuira–Hinshelwooda (Tabela 2).

Rozovski i Lim [64] sprawdzili poprawność opracowanego teoretycznie przez siebie równania kinetycznego badając syntezę metanolu z mieszanki gazowej zawierającej tylko H_2 i CO_2 lub H_2 i CO. Opracowane równanie kinetyczne wykazywało zgodność jedynie z danymi eksperymentalnymi uzyskanymi z reakcji uwodornienia CO_2 do metanolu. Nie sprawdzało się dla mieszanin wzbogaconych w CO. Warto dodać, że równanie to było opracowane w oparciu o następujące założenia teoretyczne: centra aktywne katalizatora podczas syntezy metanolu pokryte są całkowicie przez CO_2 i wodę, wszystkie centra aktywne podczas syntezy metanolu są równe.

Zespół Ledakowicza [70] wykonał testy aktywności katalizatorów oraz badania katalityczne syntezy metanolu w reaktorze rurowym w obecności katalizatorów: Cu/Zn/Al (TMC–3/1), Cu/Zn/Al/Mg oraz Cu/Zn/Al/Zr. W celu opracowania równań kinetycznych przyjęto następujące założenia:

- ze względu na bardzo małe stopnie przemiany CO_2, uznano, że reakcja (1) jest nieodwracalna a jej hamowanie przez produkty było znikome,
- w oparciu o dane literaturowe stwierdzono, że metanol jest wytwarzany jedynie w reakcji (1) [51].

Na podstawie uzyskanych 25 danych eksperymentalnych zostały opracowane empiryczne równania kinetyczne w postaci jednomianów potęgowych z wykładnikami potęg

w postaci ułamków. Dla każdego równania kinetycznego wyznaczono wartości parametrów (stałą przedwykładniczą i energię aktywacji), używając metody regresji nieliniowej. Otrzymane parametry równania kinetycznego i wykładniki potęgowe są różne w zależności od użytego katalizatora. Wartości wykładników potęgowych przy ciśnieniu parcjalnym CO_2 były mniejsze od 1, co, jak stwierdza Ledakowicz i wsp. [70] mogłoby wskazywać na hamujący wpływ CO_2 na szybkość reakcji. Empiryczna postać równań kinetycznych bardzo dobrze opisuje wpływ warunków procesu i służy do porównania aktywności katalizatorów w badanym zakresie temperatur, ciśnień i składów mieszanin gazowych. Jednakże równania te nie uwzględniały wpływu wody i metanolu na szybkość reakcji (Tabela 2). W kolejnym etapie zespół Ledakowicza sięgnął po bardziej złożoną postać równania. Najbardziej odpowiednim okazało się równanie Vanden Bussche i Fromenta, które posłużyło do opisania danych doświadczalnych uzyskanych w obecności katalizatorów TMC–3/1 i Cu/Zn/Al/Zr otrzymując (po skorygowaniu wartości k_1) dopasowanie modelu do danych eksperymentalnych na poziomie 25%. Warto zauważyć, że pozorna energia aktywacji ma wartość ujemną, co zaprzecza fizycznemu znaczeniu tego parametru. W rzeczywistości parametr k_1 jest iloczynem stałej szybkości reakcji w etapie limitującym szybkość całego procesu (w oparciu o założony mechanizm opracowany przez Vanden Bussche i Froment) oraz trzech stałych równowagi pozostałych etapów elementarnych. Zatem suma energii aktywacji i entalpii adsorpcji lub reakcji może skutkować ujemną wartością tego parametru.

Bardzo dobre dopasowanie modelu do własnych danych eksperymentalnych (30 punktów), które nie przekraczało 10% uzyskał Kubota i wsp. [71]. Zespół ten opracował równania kinetyczne syntezy metanolu na podstawie danych uzyskanych z reaktora rurowego ze stałym złożem katalizatora Cu/Zn/Zr/Al/Si. Równania te zostały opracowane przy założeniach, że metanol powstaje z przekształcenia produktów pośrednich (m.in. mrówczanu), etapem limitującym szybkość całego procesu jest reakcja powierzchniowa między zaadsorbowanymi na powierzchni katalizatora związkami pośrednimi a atomami wodoru. Ponadto założono, że reakcja RWGS (2) zachodzi przez bezpośredni rozkład CO_2 do CO na powierzchni Cu. W mianowniku obu równań pominięto ciśnienie parcjalne wodoru ze względu na niewielką zmianę oraz iloraz ciśnienia parcjalnego wody do wodoru ponieważ jest mniejszy od zera. Parametry równań kinetycznych: k_1, k_2, K_{CO_2} zostały wyznaczone poprzez minimalizację sumy kwadratów błędów szybkości reakcji wyznaczonej eksperymentalnie w różnych warunkach procesu

(różne temperatury i ciśnienia parcjalne H_2 i CO_2). W następnej kolejności określono K_{H_2O}. Otrzymane równania kinetyczne okazały się bardzo przydatne do projektowania wysokowydajnej syntezy metanolu z CO_2 i H_2 w reaktorach rurowych.

Ladera i wsp. [33] przeprowadzili badania aktywności katalizatora Cu/Zn/Zr/Ga i niepełne badania kinetyczne syntezy metanolu w reaktorze rurowym ze stałym jego złożem, określając wpływ temperatury oraz ciśnienia na szybkość reakcji. Stwierdzono, że po przekroczeniu ok. 520 K wzrasta szybkość reakcji RWGS, natomiast wysokie ciśnienia parcjalne CO_2 (>1,25 MPa) sprzyjają reakcji (1). Zespół Ladera sugeruje, że uwodornienie CO_2 do metanolu może odbywać się zgodnie z mechanizmem Eley–Rideal wg którego etapem limitującym szybkość reakcji jest reakcja zaadsorbowanych cząsteczek CO_2 na katalizatorze z cząsteczkami H_2 znajdującymi się w przestrzeni reakcyjnej. Ponadto na podstawie otrzymanych wyników badań kinetycznych dla reakcji (1) i (2) zespół ten wyznaczył równania kinetyczne w postaci jednomianów potęgowych oraz oszacował jego parametry, nie uwzględniając członów sorpcyjnych.

Przeprowadzone badania kinetyczne dotyczą w głównej mierze syntezy metanolu na katalizatorze Cu/Zn/Al. Katalizator ten, jak wspomniano wcześniej, jest nieodporny na obecność wody w mieszaninie reakcyjnej. Dlatego uzasadnione jest opracowanie nowych, aktywnych katalizatorów na bazie już istniejących z dodatkami różnych tlenków, np. cyrkonu, czy galu, i wykorzystanie ich w badaniach kinetycznych procesu syntezy metanolu. Tego typu badania nie były prezentowane wcześniej w literaturze przedmiotu.

Tabela 2. Zestawienie wybranych parametrów procesu oraz równań kinetycznych i ich wartości parametrów dla procesu syntezy metanolu z CO_2 i H_2.

Katalizator	T (K)	p (MPa)	Skład mieszaniny zasilającej, (% mas.)	Przyjęty model równania kinetycznego	E ($kJ \cdot mol^{-1}$)	k_0, K_{0i}, ΔH_{0i}	Autor, lit.
Cu/Zn/Al	483–516	1,5–5	H_2 (67–90) CO_2 (2–26) CO (0–22)	$r_1 = k_1 K_{CO_2}\left[\frac{p_{H_2}^{1,5} p_{CO_2} - \frac{p_{MeOH} p_{H_2O}}{K_{eq1} p_{H_2}^{1,5}}}{\left(1 + K_{CO} p_{CO} + K_{CO_2} p_{CO_2}\right)\left(p_{H_2}^{0,5} + \frac{K_{H_2O}}{K_{H_2}^{0.5}} p_{H_2O}\right)}\right]$ $r_2 = k_2 K_{CO_2}\left[\frac{p_{H_2} p_{CO_2} - \frac{p_{CO} p_{H_2O}}{K_{eq2}}}{\left(1 + K_{CO} p_{CO} + K_{CO_2} p_{CO_2}\right)\left(p_{H_2}^{0,5} + \frac{K_{H_2O}}{K_{H_2}^{0.5}} p_{H_2O}\right)}\right]$ $r_3 = k_3 K_{CO}\left[\frac{p_{H_2}^{1,5} p_{CO} - \frac{p_{MeOH}}{K_{eq3} p_{H_2}^{0,5}}}{\left(1 + K_{CO} p_{CO} + K_{CO_2} p_{CO_2}\right)\left(p_{H_2}^{0,5} + \frac{K_{H_2O}}{K_{H_2}^{0.5}} p_{H_2O}\right)}\right]$ *	E_1= 65 E_2=123 E_3=109	$k_{01}=1,6 \cdot 10^{6}$ $mol \cdot (kg_{kat.} \cdot h)^{-1}$ $k_{02}=2,6 \cdot 10^{12}$ $mol \cdot (kg_{kat.} \cdot h)^{-1}$ $k_{03}=9,7 \cdot 10^{10}$ $mol \cdot (kg_{kat.} \cdot h)^{-1}$ $K_{0CO}=7,9 \cdot 10^{-12}$ Pa^{-1} $\Delta H_{0CO}=58$ $kJ \cdot mol^{-1}$ $K_{0CO2}=1,0 \cdot 10^{-12}$ Pa^{-1} $\Delta H_{0CO2}=67$ $kJ \cdot mol^{-1}$ $K_{0H2O}/K_{0H2}^{0,5}=4,1 \cdot 10^{-16}$ $\Delta H_{0H2O}/\Delta H_{0H2}=104$ $kJ \cdot mol^{-1}$ $K_{0eq1}=2,4 \cdot 10^{-13}$ Pa^{-1} $\Delta H_{0eq1}=-98$ $kJ \cdot mol^{-1}$ $K_{0eq2}=1,1 \cdot 10^{2}$ Pa^{-1} $\Delta H_{0eq2}=39$ $kJ \cdot mol^{-1}$ $K_{0eq3}=2,5 \cdot 10^{-11}$ Pa^{-1} $\Delta H_{0eq3}=-50$ $kJ \cdot mol^{-1}$	Graaf i wsp. [60]
Cu/Zn/Al (SNM-1)	433–523	0,1	H_2 (8–80) CO_2 (0,05–0,09) CO (0,07–30) CH_3OH (0,008–0,1) H_2O (0,006–0,07)	$r_1 = k\left[\frac{p_{H_2} p_{CO_2}\left(1 - p_{MeOH} \frac{p_{H_2O}}{K_{eq1} p_{H_2}^{3} p_{CO_2}}\right)}{\left(1 + K_1 p_{CO_2} + K_2 \frac{p_{MeOH}}{p_{H_2}}\right)\left(1 + K_3 \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} + K_4 p_{CO}\right)}\right]$ RWGS występuje w stanie równowagi	–	–	Schub i Kuznetzov [61]

Katalizator	T (K)	p (MPa)	Skład mieszaniny zasilającej, (% mas.)	Przyjęty model równania kinetycznego	E ($kJ\cdot mol^{-1}$)	k_0, K_{0i}, ΔH_{0i}	Autor, lit.
Cu/Zn/Al	483-563	5.3–10	–	$r_1 = A_1 A_2 A_3^{0,5}\left[\dfrac{a_{H_2}a_{CO_2} - \dfrac{a_{MeOH}a_{H_2O}}{K_{eq1}a_{H_2}^2}}{\left(1+A_2a_{CO_2}\right)\left(1+A_3^{0,5}a_{H_2}^{0,5}+\dfrac{A_4a_{H_2O}}{A_3a_{H_2}}\right)^{0,5}}\right]$ $r_2 = A_5 A_2 A_3^{0,5}\left[\dfrac{a_{H_2}^{0,5}a_{CO_2} - \dfrac{a_{CO}a_{H_2O}}{K_{eq2}a_{H_2}^{0,5}}}{\left(1+A_2a_{CO_2}\right)\left(1+A_3^{0,5}a_{H_2}^{0,5}+\dfrac{A_4a_{H_2O}}{A_3a_{H_2}}\right)^{0,5}}\right]$	–	–	Dybkjaer [62]
Cu/Zn/Al (SNM-3)	473–553	5–10	H_2 (60–90) CO_2 (1–20) CO (1,3–15)	$r_1 = \dfrac{k_1 p_{H_2} p_{CO_2}\left(1-\dfrac{p_{MeOH}p_{H_2O}}{p_{H_2}^3 p_{CO_2}K_{eq1}}\right)}{p_{CO_2}+b_{H_2O}p_{H_2O}p_{CO_2}+b' p_{H_2O}}$ $r_2 = \dfrac{k_2 p_{H_2} p_{CO_2}\left(1-\dfrac{p_{CO}p_{H_2O}}{p_{H_2}p_{CO_2}K_{eq2}}\right)}{p_{CO_2}+b_{H_2O}p_{H_2O}p_{CO_2}+b' p_{H_2O}}$	E_1= 69 E_2=66	$k_1=7{,}8\cdot 10^{-6}$ $mol\cdot(kg_{kat.}\cdot h\cdot Pa)^{-1}$ $k_2=8{,}1\cdot 10^{-6}\cdot mol\cdot(kg_{kat.}\cdot h\cdot Pa)^{-1}$ b_{H_2O} =1,6 10^7 MPa^{-1} b' =0,1 ΔH_{H_2O} =65$\cdot kJ\cdot mol^{-1}$	Malinovskaya i wsp. [63]

Katalizator	T (K)	p (MPa)	Skład mieszaniny zasilającej, (% mas.)	Przyjęty model równania kinetycznego	E ($kJ\cdot mol^{-1}$)	k_0, K_{0i}, ΔH_{0i}	Autor, lit.
Cu/Zn/Al (katalizator Błasiaka)	460–550	3–9	H_2 (10–80) CO_2 (5–35) CO (0–20)	$r_1 = k_1 K_{H_2}^2 K_{CO_2} \left[\frac{p_{H_2}^2 p_{CO_2} - \frac{p_{MeOH} p_{H_2O}}{K_{eq1} p_{H_2}}}{\left(1 + K_{H_2} p_{H_2} + K_{CO_2} p_{CO_2} + K_{MeOH} p_{MeOH} + K_{CO} p_{CO} + K_{H_2O} p_{H_2O}\right)^3} \right]$ $r_2 = k_2 K_{H_2} K_{CO_2} \left[\frac{p_{H_2} p_{CO_2} - \frac{p_{CO} p_{H_2O}}{K_{eq2}}}{\left(1 + K_{H_2} p_{H_2} + K_{CO_2} p_{CO_2} + K_{MeOH} p_{MeOH} + K_{CO} p_{CO} + K_{H_2O} p_{H_2O}\right)^2} \right]$	E_1=105 E_2=105	$k_{01}=3\cdot 10^{12} mol\cdot(kg_{kat.}\cdot h)^{-1}$ $k_{02}=2{,}5\cdot 10^{12} mol\cdot(kg_{kat.}\cdot h)^{-1}$ $K_{0H2}=1{,}4\cdot 10^{-14}\ Pa^{-1}$ $\Delta H_{0H2}=75\ kJ\cdot mol^{-1}$ $K_{0CO2}=4{,}3\cdot 10^{-14}\ Pa^{-1}$ $\Delta H_{0CO2}=75\ kJ\cdot mol^{-1}$ $K_{0MeOH}=1{,}1\cdot 10^{-15}\ Pa^{-1}$ $\Delta H_{0MeOH}=29\ kJ\cdot mol^{-1}$ $K_{0H2O}=3{,}4\cdot 10^{-14}\ Pa^{-1}$ $\Delta H_{0H2O}=75\ kJ\cdot mol^{-1}$ $K_{0CO}=4{,}9\cdot 10^{-16}\ Pa^{-1}$ $\Delta H_{0CO}=75\ kJ\cdot mol^{-1}$	Skrzypek i wsp. [66]
Cu/Zn/Al	483–563	0,1–0,4	H_2 (75–90) CO_2 (2,1–6,7) CO (5–18)	$r_+ = k_{-11} K_5^{-1,5} K_8^{-1} K_9 K_{10} K_{11} \left(\frac{p_{H_2}}{p_0}\right)^{1,5} \left(\frac{p_{CO_2}}{p_0}\right) \theta_i^2$ $r_- = k_{-11} K_5^{-1,5} K_8^{-1} K_9 K_{10} K_{11} \frac{1}{K_{eq1}} \frac{p_{MeOH} p_{H_2O}}{p_{H_2}^{1,5} p_0^{0,5}} \theta_i^2$ $r_{CO_2 \to MeOH} = r_+ - r_-$	–	–	Askgaard i wsp. [67]

Katalizator	T (K)	p (MPa)	Skład mieszaniny zasilającej, (% mas.)	Przyjęty model równania kinetycznego	E ($kJ\cdot mol^{-1}$)	k_0, K_{0i}, ΔH_{0i}	Autor, lit.
Cu/Zn/Al (ICI 51-2)	453–533	1,5–5,1	H_2 (70) CO_2 (0–30 CO (0–30)	$r_1 = \frac{k_1 p_{H_2} p_{CO_2}\left(1 - \frac{1}{K_{eq1}} \frac{p_{MeOH} p_{H_2O}}{p_{H_2}^3 p_{CO_2}}\right)}{\left(1 + k_c \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} + k_a \sqrt{p_{H_2}} + k_b p_{H_2O}\right)^3}$ $r_2 = \frac{k_2 p_{CO_2}\left(1 - K_{eq2} \frac{p_{CO} p_{H_2O}}{p_{H_2} p_{CO_2}}\right)}{\left(1 + k_c \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} + k_a \sqrt{p_{H_2}} + k_b p_{H_2O}\right)}$	E_1=17 E_2=-95	$k_{01}=3{,}9\cdot 10^{-2}$ $mol\cdot(kg_{kat.}\cdot h\cdot Pa^2)^{-1}$ $k_{02}=5{,}8\cdot 10^{-2} mol\cdot(kg_{kat.}\cdot h\cdot Pa^2)^{-1}$ $k_{0c}=3{,}4\cdot 10^3$ $k_{0a}=4{,}9\cdot 10^{-6}$ Pa^{-2} $k_{0b}=6{,}62\cdot 10^{-16}$ Pa^{-2} ΔH_{0a}=-17 $kJ\cdot mol^{-1}$ ΔH_{0b}=-124 $kJ\cdot mol^{-1}$	Vanden Bussche i Froment [68]
Cu/Zn/Al (C79—5GL)	473–513	3,4–4,1	H_2 (60–80) CO_2 (10–20 CO (10–20)	$r_1 = \frac{k_1 c_{CO_2}\left(c_{H_2} - c_{H_2eq}\right)}{\left(1 + K_{H_2O} c_{H_2O}\right)}$ $r_2 = \frac{k_2\left(c_{CO_2} - c_{CO_2eq}\right)}{\left(1 + K_{H_2O} c_{H_2O}\right)}$	E_1=82 E_2=55	$k_{01}=3{,}3\cdot 10^{17}$ $l^2\cdot(mol\cdot kg_{kat.}\cdot h)^{-1}$ $k_{02}=3{,}9\cdot 10^7$ $l\ mol^{-1}$ $K_{0H2O}=4{,}7\cdot 10^5$ $l\cdot(kg_{kat.}\cdot h)^{-1}$ ΔH_{0H2O}=95 $kJ\cdot mol^{-1}$	Šetnica i Leveca [69]
Cu/Zn/Al (SNM–1)	513	5,2	H_2 (76–78) CO_2 (3,3–23) CO (0,1–18)	$r_1 = k_1 p_{H_2}\left[\frac{\left(1 - \frac{p_{MeOH} p_{H_2O}}{K_{eq1} p_{H_2}^3 p_{CO_2}}\right)}{\left(1 + K_{-2} p_{H_2O} + \frac{K_{-2} p_{H_2}}{K_1 p_{CO_2}}\right)}\right]$	–	–	Rozovski i Lim [64]

Katalizator	T (K)	p (MPa)	Skład mieszaniny zasilającej, (% mas.)	Przyjęty model równania kinetycznego	E ($kJ\cdot mol^{-1}$)	k_0, K_{0i}, ΔH_{0i}	Autor, lit.
Cu/Zn/Al (TMC–3/1) Cu/Zn/Al/Mg/1 Cu/Zn/Al/Mg/2 Cu/Zn/Al/Zr	493–533	2,4–3,0	H_2 (70,2–96,6) CO_2 (0,4–20) CO (0–25)	$r_1 = k_1 p_{H_2}^{1,17} p_{CO_2}^{0,31}$ $r_1 = k_1 p_{H_2}^{1,34} p_{CO_2}^{0,52}$ $r_1 = k_1 p_{H_2}^{1,35} p_{CO_2}^{0,88}$ $r_1 = k_1 p_{H_2}^{1,71} p_{CO_2}^{0,94}$	E_1=43 E_1=43 E_1=56 E_1=61	$k_{01}=1,1\cdot 10^{-3}$ $mol\cdot(kg_{kat.}\cdot h\cdot Pa^{1,48})^{-1}$ $k_{01}=4,9\cdot 10^{-3}$ $mol\cdot(kg_{kat.}\cdot h\cdot Pa^{1,86})^{-1}$ $k_{01}=1,1\cdot 10^{-2}$ $mol\cdot(kg_{kat.}\cdot h\cdot Pa^{2,23})^{-1}$ $k_{01}=1,1\cdot 10^{-1}$ $mol\cdot(kg_{kat.}\cdot h\cdot Pa^{2,65})^{-1}$	Ledakowicz i wsp. [70]
Cu/Zn/Al (TMC–3/1) Cu/Zn/Al/Zr				$r_1 = \dfrac{k_1 p_{H_2} p_{CO_2}\left(1-\dfrac{1}{K_{eq1}}\dfrac{p_{MeOH}p_{H_2O}}{p_{H_2}^3 p_{CO_2}}\right)}{\left(1+k_c\dfrac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}+k_a\sqrt{p_{H_2}}+k_b p_{H_2O}\right)^3}$	E_1=-46 E_1=-47	$k_{01}=2,9\cdot 10^{-3}$ $mol\cdot(kg_{kat.}\cdot h\cdot Pa^{2})^{-1}$ $k_{01}=1,5\cdot 10^{-2}$ $mol\cdot(kg_{kat.}\cdot h\cdot Pa^{2})^{-1}$ $k_{0c}=3,4\cdot 10^{3}$ $k_{0a}=4,9\cdot 10^{-6}$ Pa^{-2} $k_{0b}=6,6\cdot 10^{-16}$ Pa^{-2} ΔH_{0a}=-17 $kJ\cdot mol^{-1}$ ΔH_{0b}=-124 $kJ\cdot mol^{-1}$	
Cu/Zn/Zr/Al/Si	473–548	4,9	H_2 (75) CO_2 (22) CO (3)	$r_1 = \dfrac{k_1 p_{H_2} p_{CO_2} - \dfrac{p_{MeOH}p_{H_2O}}{K_{eq1}p_{H_2}^2}}{\left(1+K_{CO_2}p_{CO_2}+K_{H_2O}p_{H_2O}\right)^2}$ $r_2 = \dfrac{k_2 p_{CO_2} - \dfrac{p_{CO}p_{H_2O}}{K_{eq2}p_{H_2}}}{\left(1+K_{CO_2}p_{CO_2}+K_{H_2O}p_{H_2O}\right)}$	E_1=32 E_2=113	$k_{01}=3,3\cdot 10^{4}$ $mol\cdot(kg_{kat.}\cdot h)^{-1}$ $k_{02}=1,4\cdot 10^{12}$ $mol\cdot(kg_{kat.}\cdot h)^{-1}$ $K_{CO2}=7,4\cdot 10^{-1}$ $K_{0H20}=1,4\cdot 10^{-14}$ Pa^{-1} ΔH_{0H2O}=82 $kJ\cdot mol^{-1}$	Kubota i wsp. [71]
Cu/Zn/Zr/Ga	463–523	0,3–4,2	–	$r_1 = k_1 p_{H_2}^{1,18} p_{CO_2}^{0,53}$ $r_2 = k_2 p_{H_2}^{0,15} p_{CO_2}^{0,67}$	E_1=31 E_2=111	–	Ladera i wsp. [33]

* – dotyczy reakcji: $CO + 2H_2 \leftrightarrow CH_3OH$

Opis oznaczeń:
r_n – szybkość n–tej reakcji,
k_n – stała szybkość n–tej reakcji,
K_{eqn} – stałe termodynamiczne równowagi n-tej reakcji,
A_i, b_i, K_i, k_i, – stałe równowagi sorpcji i-tego reagenta,
p_i – ciśnienie cząstkowe i–tego reagenta, MPa,
c_i – stężenie molowe i–tego reagenta, $mol\cdot dm^{-3}$,
a_i – aktywność i–tego reagenta,
E – energia aktywacji, $kJ\cdot mol^{-1}$,
ΔH_i – entalpia molowa adsorpcji i–tego reagenta, kJ·mol-1,
θ_i – ułamek powierzchni katalizatora zajęty przez i–ty reagent.
Indeksy dolne:
1 – reakcja pierwsza,
2 – reakcja druga,
3 – reakcja trzecia,
0 – stan początkowy
+ – reakcja biegnąca w prawo w równaniu Askgaarda
- – reakcja biegnąca w lewo w równaniu Askgaarda

5. Cel i zakres pracy

Celem pracy jest określenie kinetyki procesu syntezy metanolu z ditlenku węgla i wodoru na wytypowanym, modyfikowanym katalizatorze miedziowo–cynkowo–cyrkonowym (Cu/Zn/Zr).

Zakres badań obejmuje następujące problemy:

1. Wytworzenie katalizatorów tlenkowych Cu/Zn/Zr modyfikowanych Ce, Cr, Ga, Ce/Cr, Ce/Ga, Cr/Ga, Ce/Cr/Ga, których dodatek, jak wskazują doniesienia literaturowe poprawiają ich aktywność i stabilność.
2. Badania strukturalne i aktywności otrzymanych katalizatorów oraz wytypowanie katalizatora do badań kinetycznych.
3. Zbadanie wpływu temperatury, ciśnienia, natężenia przepływu reagentów, początkowego składu mieszaniny substratów na przebieg syntezy metanolu na wytypowanym katalizatorze.
4. Matematyczne opracowanie wyników eksperymentów w postaci równań kinetycznych i wyznaczenie wartości ich parametrów (stałe przedwykładnicze, energie aktywacji, stałe sorpcji)

III. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

1.Katalizatory

1.1. Materiały do preparatyki katalizatorów

W badaniach użyto soli w postaci hydratów azotanów miedzi, hydratu kwasu cytrynowego oraz stężonego kwasu azotowego (V). Wszystkie wykorzystane odczynniki były czystości analitycznej (Tabela 3).

Tabela 3. Zestawienie soli użytych do preparatyki katalizatorów.

Lp.	Wzór soli	Czystość	Masa cząsteczkowa ($g \cdot mol^{-1}$)	Producent
1	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3\ H_2O$	cz.d.a	241,6	Merck KGAa
2	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$	cz.d.a	297,5	Avantor S.A.
3	$ZrO(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$	cz.d.a	231,2	Aldrich
4	$Cr(NO_3)_3 \cdot 9\ H_2O$	cz.d.a	400,1	Avantor S.A.
5	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6\ H_2O$	cz.d.a	434,2	Aldrich
6	$Ga(NO_3)_3 \cdot xH_2O$	cz.d.a	255,7	Aldrich
7	Kwas cytrynowy hydrat	cz.d.a	210,1	Avantor S.A.
8	Kwas azotowy (V) 65%	cz.d.a	63,0	Avantor S.A.

1.2. Preparatyka katalizatorów

Do wytworzenia katalizatorów zastosowano metodę homogenizacji kwasem cytrynowym zwaną „metodą cytrynianową" opisaną przez Courty'ego [73]. Zastosowana metoda polega na kompleksowaniu składników wyjściowych kwasem cytrynowym, pozwalając na otrzymanie katalizatorów o wysokim stopniu dyspersji fazy aktywnej i bardzo dobrej homogenizacji składników katalizatora.

Metoda ta obejmuje następujące etapy:

- rozpuszczenie soli nieorganicznych (azotanów) w przygotowanym roztworze kwasu cytrynowego. W wyniku reakcji powstają cytryniany tworzące struktury przestrzenne, zapewniające idealne wymieszanie poszczególnych składników,
- odparowywanie otrzymanego roztworu w wyparce próżniowej w temperaturze nieprzekraczającej 380 K, aż do momentu uzyskania suchej masy cytrynianów metali (ok. 6 dni),
- rozkład otrzymanej mieszaniny w temperaturze 403 K,
- kalcynacja otrzymanych tlenków metali w temperaturze 623 K,
- tabletkowanie otrzymanego proszku, kruszenie oraz przesiewanie w celu uzyskania pożądanego uziarnienia.

1.3. Metody analityczne i fizykochemiczne badania katalizatorów

1.3.1. Fluorescencyjna spektrometria rentgenowska z dyspersją energii (ED–XRF)

Analizę jakościową i ilościową składu chemicznego otrzymanych katalizatorów wykonano metodą fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej z dyspersją energii ED–XRF (ang. *Energy Dispersive X-ray Fluorescence*). Widma rentgenowskie rejestrowano za pomocą spektrometru Epsilon 3 (Panalytical, Almelo, Holandia) wyposażonego w lampę rentgenowską z anodą Rh o max. mocy 9 W. Widma wykonano w czterech różnych warunkach pomiarowych: (i) 5 kV, czas zliczania–300 s, atmosfera He, (ii) 12 kV, czas zliczania–300 s, atmosfera He, filtr wiązki pierwotnej Al 50–μm, (iii) 20 kV, czas zliczania–120 s, atmosfera powietrza, filtr wiązki pierwotnej Al 200 μm, (iv) 30 kV, czas zliczania–120 s, atmosfera powietrza, filtr wiązki pierwotnej Ag 100 μm. Intensywność promieniowania wybrano tak, aby nie przekroczyła 50% czasu martwego.

1.3.2. Proszkowa dyfrakcja rentgenowska (XRD)

Metodę proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej XRD (ang. *X-Ray diffraction*) stosowano do przeprowadzania analizy fazowej otrzymywanych katalizatorów. Pomiary prowadzono na dyfraktometrze Bruker D8 Advance z detektorem paskowym Lynx Eye oraz z monochromatorem Johanssona z wykorzystaniem promieniowania CuKα o długości fali 1,5406 Å. Pomiary prowadzone były w temperaturze pokojowej w zakresie kątów 2θ równym 10–100º i krokiem pomiaru 0,5 lub 0,01º.

1.3.3. Oznaczanie powierzchni właściwej (S_{BET}) i powierzchni aktywnej miedzi (S_{Cu}) oraz charakterystyka porów

Powierzchnię właściwą badanych katalizatorów określano metodą BET z niskotemperaturowej adsorpcji azotu (77 K) w zakresie ciśnień względnych p/p_0 od 0,05 do 0,25. Rozkład objętości porów w funkcji wielkości obliczono metodą Barretta-Joynera-Halendy (BJH) wykorzystując izotermę desorpcji azotu. Pomiary prowadzono używając aparat Autosorb-1 firmy Quantachrome.

Powierzchnię aktywną miedzi w zredukowanym katalizatorze określono na podstawie reaktywnej adsorpcji N_2O w 363 K (VG/ Fisons Quartz 200D).

1.3.4. Temperaturowo programowana redukcja wodorem (H_2–TPR)

H_2-TPR stosowano w celu określenia temperatury początku i końca redukcji i stanu utlenienia metalu. Pomiar przeprowadzono w kwarcowym reaktorze przepływowym Chembet-3000 (Quantachrome) (średnica ok. 5 mm) w zakresie temperatur 293–873 K. W badaniach TPR użyto około 0,020 g próbki. Przed analizą TPR wszyst-

kie próbki trzymano w strumieniu helu w temperaturze 373 K przez 1,5 h, aby usunąć fizycznie zaadsorbowaną wodę. Następnie każdą próbkę schłodzono do temperatury otoczenia i przeprowadzono analizę TPR. Próbki redukowano mieszaniną wodoru w argonie (5% obj. H_2) przy liniowym wzroście temperatury (10 $K \cdot min^{-1}$) przy objętościowym natężeniu przepływu 30 $cm^3 \cdot min^{-1}$. Profile TPR rejestrowano przy użyciu detektora TCD.

1.3.5. Analiza termograwimetryczna (TGA)

Analizę termograwimetryczną stosowano do oceny aktywnej formy katalizatora. Pomiary TG prowadzono na aparacie STAR 850 firmy Mettler Toledo w azocie i powietrzu w zakresie temperatur 298–773 K przy liniowym wzroście temperatury (10 $K \cdot min^{-1}$) przy objętościowym natężeniu przepływu gazu 60 $cm^3 \cdot min^{-1}$.

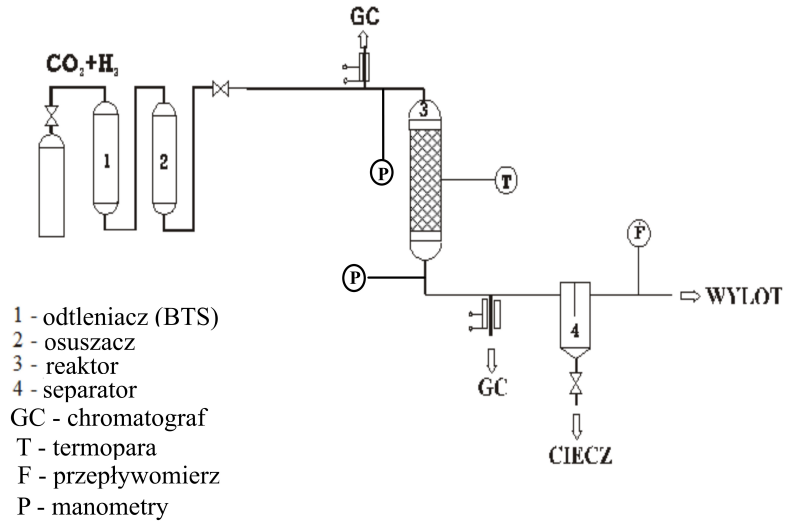
Wszystkie powyższe badania zostały wykonane we współpracy z następującymi ośrodkami: Instytutem Chemii Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach, Środowiskowym Laboratorium Unikalnej Aparatury Chemicznej Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Instytutem Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera PAN w Krakowie oraz w miejscu pacy: Instytucie Inżynierii Chemicznej PAN w Gliwicach. W każdym przypadku wymagało to specjalistycznego przygotowania próbek. W kilku przypadkach wymagana była dodatkowa obróbka próbek.

2. Mieszanki gazowe do syntezy metanolu

Do przygotowania mieszanek gazowych użyto ditlenku węgla, wodoru i azotu, a w niektórych dodatkowo tlenku węgla. Wszystkie gazy były czystości technicznej, wyprodukowane przez firmę SIAD. Mieszanki gazowe do syntezy metanolu w całości przygotowano w Instytucie Inżynierii Chemicznej PAN w Gliwicach.

3. Stanowisko badawcze oraz metodyka prowadzenia badań aktywności i testów kinetycznych

Badania aktywności katalizatorów i testy kinetyczne prowadzono w reaktorze rurowym (3) ze stali nierdzewnej o objętości $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ m^3, podłączonym „on line" do chromatografu gazowego (GC) VARIAN STAR 3800. Schemat aparatury przedstawiono na rysunku 5.



Rys. 5. Schemat doświadczalnej aparatury do syntezy metanolu.

3.1. Przygotowanie katalizatora do badań aktywności i badań kinetycznych

Do pomiarów aktywności katalizatora i prowadzonych testów kinetycznych użyto próbek katalizatorów o masie 2,0 g i frakcji 0,8–1,0 mm. Celem uzyskania w reaktorze warunków zbliżonych do izotermicznych w warstwie górnej i dolnej reaktora znajdowała się pokruszona porcelana (materiał inertny) stanowiący uzupełnienie usypanego złoża. Badania prowadzono dla reakcji przebiegającej w obszarze kinetycznym. W tym celu przed rozpoczęciem właściwych pomiarów wykonano klasyczne testy wykluczające wpływy dyfuzji wewnętrznej i zewnętrznej.

Dyfuzję wewnętrzną wyeliminowano na podstawie pomiarów polegających na określeniu stopni przemiany ditlenku węgla dla różnych wielkości średnic ziarna katalizatora zachowując pozostałe parametry niezmienne.

Dyfuzję zewnętrzną wyeliminowano dobierając zakres zmian objętościowych natężeń przepływu oraz wielkość ziarna.

Celem uzyskania aktywnej formy katalizatorów miedziowych, konieczne było przeprowadzenie ich redukcji przed badaniami aktywności oraz pomiarami kinetycznymi. Redukcję prowadzono przed planowanym cyklem doświadczeń, używając do tego celu mieszaniny 7% mol. H_2 w azocie, w temperaturze 473 K, pod ciśnieniem atmosferycznym dla objętościowego natężenia przepływu gazu redukcyjnego 50 $cm^3 \cdot min^{-1}$. Redukcję prowadzono dwukrotnie przez 2 h, kontrolując zawartość wodoru w mieszaninie redukcyjnej za pomocą analizy chromatograficznej. Powyższe warunki prowadzenia redukcji zapobiegają możliwości przegrzania katalizatora.

Przed rozpoczęciem badań aktywności i testów kinetycznych wymagana jest stabilizacja katalizatora. Stabilizację prowadzi się używając mieszaniny gazowej składającej się z 70% mol. H_2 i 20% mol. CO_2 w azocie podgrzewając katalizator do temperatury 553 K, pod ciśnieniem 4 MPa, GHSV 3300 h^{-1}. Prowadzi się ją aż do uzyskania powtarzalnych wyników stopnia przemiany CO_2 i zwykle trwa to 4 dni.

Pomiary kinetyczne prowadzono w stosunkowo niskich temperaturach, dla dalekich od równowagowych wartości stopnia przemiany. Zastosowanie niskich temperatur dodatkowo obniża ewentualny wpływ dyfuzji zewnętrznej i wewnętrznej.

Podczas prowadzenia badań kinetycznych raz w tygodniu prowadzono kontrolę stabilności katalizatora, powtarzając pomiar w temperaturze 453 K dla ciśnienia 8 MPa oraz GHSV 3300 h^{-1}.

3.2. Sposób wykonania doświadczeń

Mieszaninę gazową o znanym składzie podawano z butli poprzez odtleniacz (1) wypełniony katalizatorem BTS (N-benzylo-p-toluenosulfamid) i osuszacz (2) wypełniony sitami molekularnymi (Rys. 5). Następnie gaz podawano do reaktora (3), którego przestrzeń podzielona była na trzy części: górna i dolna wypełniona porcelaną, której zadaniem było ogrzanie mieszaniny reakcyjnej do zadanej temperatury. Warstwa środkowa wypełniona była katalizatorem. Układ zaworów regulujących i redukcyjnych pozwalał na utrzymywanie stałego ciśnienia. Termopara (T) służyła do regulacji i pomiaru temperatury, w celu zapewnienia izotermiczności procesu. Po reakcji mieszanina kierowana była bezpośrednio na chromatograf gazowy (GC) oraz do separatora (4). Ciśnienie gazu mierzone było za pomocą manometrów (P). Pomiar natężenia przepływu gazu mierzony był na wylocie za pomocą przepływomierzy bąbelkowych (F).

3.3. Analiza substratów i produktów syntezy metanolu

Substraty oraz produkty doprowadzano do chromatografu gazowego linią transferową grzaną do temperatury 443 K. Metanol oznaczano ilościowo na kolumnie CP-Wax, stosując detektor FID. Gazy (CO_2, H_2, CO, N_2, CH_4) oznaczano na kolumnie Carbo Plot, stosując detektor TCD.

3.4. Plan badań aktywności katalizatorów

Badania aktywności katalizatorów prowadzono w następujących warunkach:

- zakres temperatury pomiaru: 453–513 K,
- ciśnienie: 8 MPa,
- GHSV: 3300 h^{-1},

- skład mieszaniny reakcyjnej:

  H_2: 66% mol,

  CO_2: 22% mol,

  N_2: 12% mol

3.5. Plan badań kinetycznych

Badania kinetyczne prowadzono w następujących warunkach:

- zakres temperatury pomiaru: 433–513 K,
- ciśnienia: 3; 4; 5; 6,5; 8 MPa,
- GHSV: 1660, 3300, 6660, 10000 h^{-1},

dla mieszanek gazowych, których skład zestawiono w tabeli 4:

Tabela 4. Zestawienie składów gazowych mieszanin reakcyjnych.

Składnik	Numer mieszanki						
(% mol.)	I	II	III	IV	V	VI	VII
H_2	69	68	71	48	30	64	68
CO_2	21	9	5	23	21	21	23
CO	-	-	-	-	-	6	4
N_2	10	23	24	29	49	9	5

4. Miary postępu reakcji

Wykorzystano następujące miary postępu reakcji:

a) stopnie przemiany CO_2 (α):

- dla reakcji (1)

$$\alpha_1 = \frac{\dot{F}_{MeOH}}{\dot{F}^0_{CO} + \dot{F}^0_{CO_2}} 100\% , \tag{14}$$

- dla reakcji (2)

$$\alpha_2 = \frac{\dot{F}_{CO} - \dot{F}^0_{CO}}{\dot{F}^0_{CO} + \dot{F}^0_{CO_2}} 100\% , \tag{15}$$

w których: $\dot{F}_{MeOH}$ – to molowe natężenie przepływu metanolu na wylocie (mol·h^{-1}),

$\dot{F}^0_{CO_2}$, $\dot{F}^0_{CO}$ – to molowe natężenie przepływu składnika: ditlenku węgla i tlenku węgla

na wlocie (mol·h^{-1}), $\dot{F}_{CO}$ – to molowe natężenie przepływu składnika: tlenku węgla (mol·h^{-1}) na wylocie,

b) wydajność metanolu (W_{MeOH}):

$$W_{MeOH} = \frac{\dot{F}_{MeOH} \cdot M_{MeOH}}{m_{kat.}}, \qquad (g \cdot kg^{-1} \cdot h^{-1}) \qquad (16)$$

w którym: M_{MeOH} – to masa molowa metanolu (g·mol^{-1}), $m_{kat.}$ – masa katalizatora (g),

c) selektywność w kierunku tworzenia metanolu (S_{MeOH}):

$$S_{MeOH} = \frac{\dot{F}_{MeOH}}{\dot{F}_{MeOH} + \dot{F}_{CO}} 100\%, \qquad (17)$$

d) selektywność w kierunku tworzenia tlenku węgla (S_{CO}):

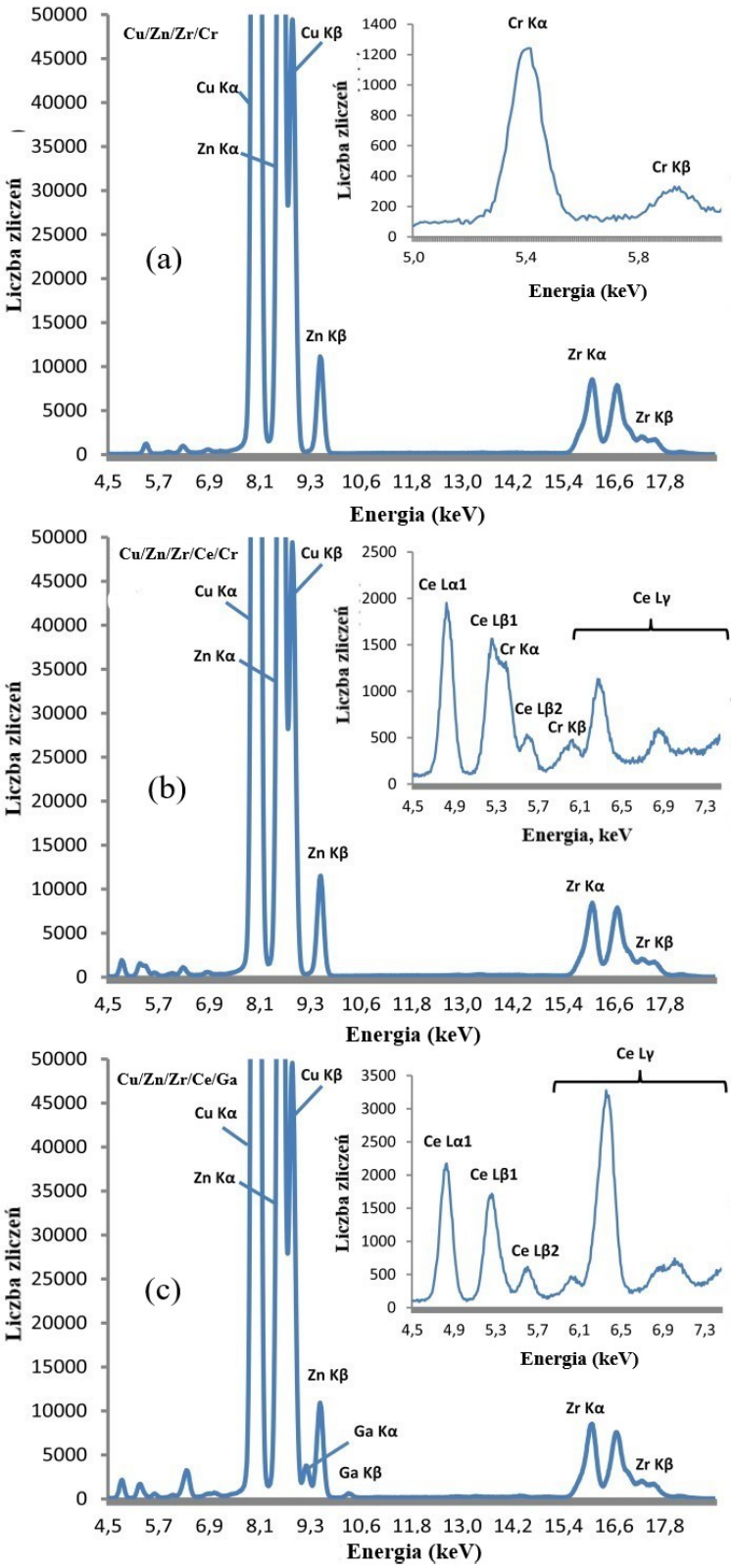
$$S_{CO} = \frac{\dot{F}_{CO}}{\dot{F}_{MeOH} + \dot{F}_{CO}} 100\%. \qquad (18)$$

5. Wyniki badań fizykochemicznych i aktywności katalizatorów

5.1. Charakterystyka katalizatorów

Na rys. 6 przedstawiono widma ED–XRF zarejestrowane dla wybranych katalizatorów w postaci zależności liczby zliczeń od wartości energii promieniowania. Analiza widm pozwoliła określić skład jakościowy otrzymanych katalizatorów, który był zgodny z oczekiwanym.

W Tabeli 5 dla badanych katalizatorów przedstawiono porównanie składu ilościowego obliczonego teoretycznie (t) i otrzymanego techniką ED–XRF (p). Występuje niewielkie zróżnicowanie pomiędzy składem ilościowym obliczonym i wyznaczonym techniką ED–XRF.



Rys. 6. Widma ED–XRF wybranych próbek katalizatorów: Cu/Zn/Zr/Cr (a), Cu/Zn/Zr/Ce/Cr (b), Cu/Zn/Zr/Ce/Ga (c).

Tabela 5. Porównanie składu chemicznego ilościowego obliczonego z wyznaczonym techniką ED–XRF dla katalizatorów, % mas.

Katalizator	Zawartość (% mas.)*											
	CuO		ZnO		ZrO_2		CeO_2		CrO		Ga_2O_3	
	t**	p**	t**	p**	t**	p**	t**	p**	t**	p**	t**	p**
Cu/Zn/Zr/Ce/Cr/Ga	62,8	63,0	25,3	24,7	3,8	3,6	3,6	3,9	0,6	0,7	3,9	3,8
Cu/Zn/Zr/Cr/Ga	65,3	58,2	26,3	25,7	3,8	3,4	–	–	0,7	0,6	3,9	3,9
Cu/Zn/Zr/Ce/Ga	66,8	57,7	26,2	20,0	2,9	2,5	2,2	1,9	–	–	0,9	0,9
Cu/Zn/Zr/Ce/Cr	67,5	67,1	27,2	25,1	3,3	3,1	1,8	1,9	0,2	0,3	–	–
Cu/Zn/Zr/Ga	65,3	64,5	26,3	24,9	4,5	4,2	–	–	–	–	3,9	3,9
Cu/Zn/Zr/Cr	67,1	62,2	27,1	24,0	5,5	4,9	–	–	0,3	0,4	–	–
Cu/Zn/Zr/Ce	65,3	65,8	26,3	25,2	4,5	4,3	3,9	3,7	–	–	–	–
Cu/Zn/Zr	62,5	61,9	25,0	25,6	12,6	11,1	–	–	–	–	–	–

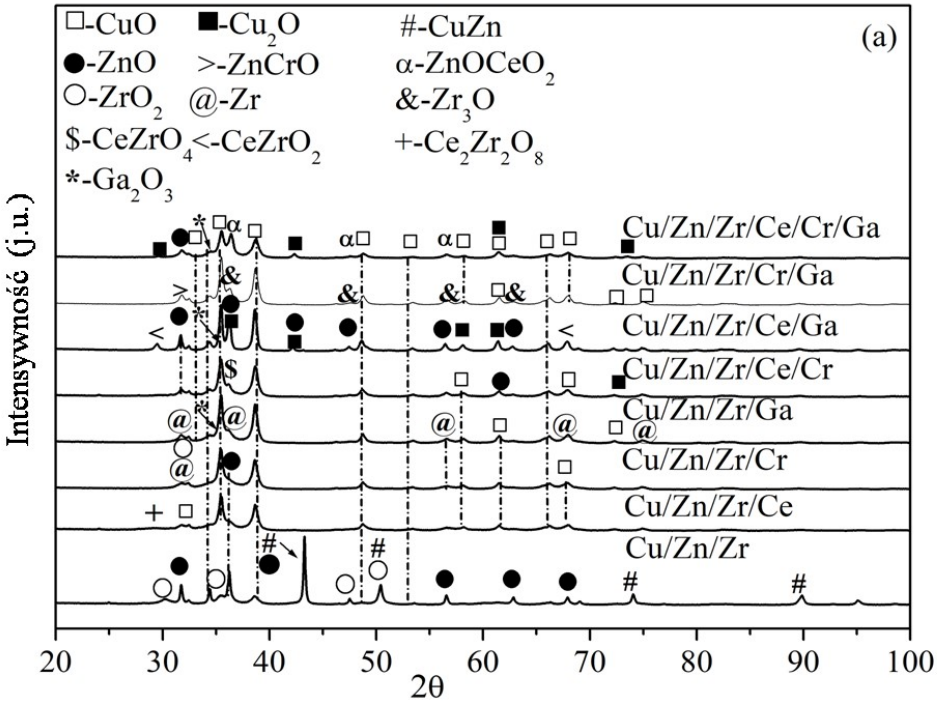
*Nieznormalizowane, t** – skład chemiczny obliczony, p** – skład chemiczny wyznaczony techniką ED–XRF

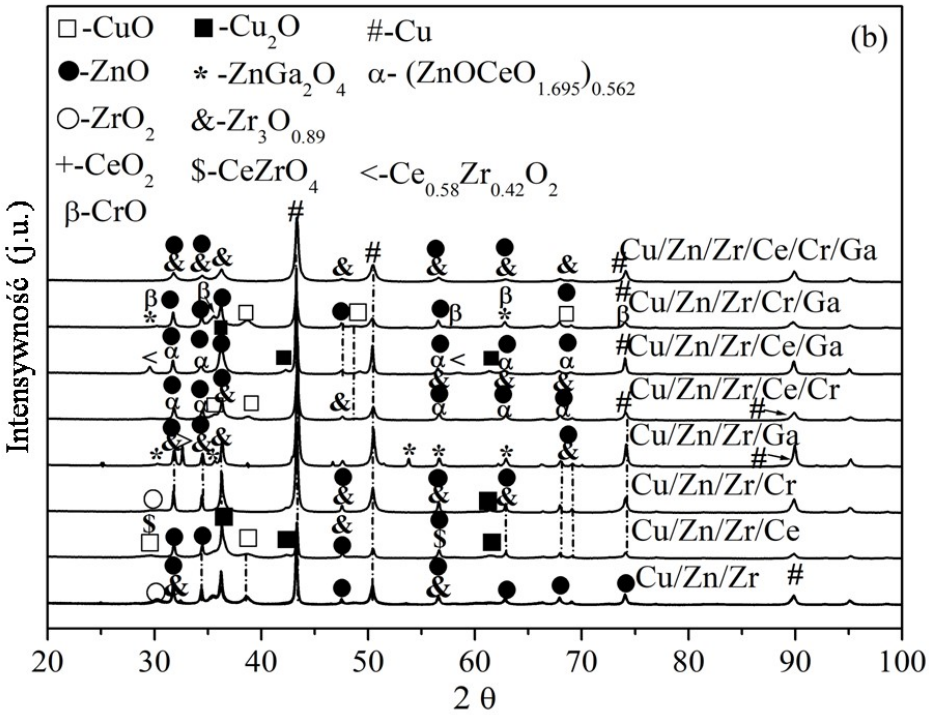
Na rysunkach 7 a, b przedstawiono skład fazowy katalizatorów przed syntezą metanolu (po kalcynacji, przeprowadzonej w warunkach zgodnie z opisem zamieszczonym w Rozdziale III.1.2) i po syntezie metanolu (badaniach aktywności, szczegółowy opis warunków badań aktywności opisano w Rozdziale III.3.4) określony techniką proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej (XRD).

Widma XRD (Rys. 7 a, b) posłużyły do wyznaczenia wielkości krystalitów tlenków miedzi (CuO, Cu_2O) oraz miedzi w próbkach katalizatorów przed i po syntezie metanolu (Tabela 6). Rozmiar krystalitów określono na podstawie szerokości refleksu XRD w połowie jego wysokości FWHM (ang. *full widthat half maximum*) przy użyciu równania Scherrera.

Analiza dyfraktogramów XRD (Rys. 7 a, b) większości badanych katalizatorów przed i po syntezie metanolu wskazuje na występowanie zróżnicowanej fazy krystalicznej. Piki próbek katalizatorów przed syntezą metanolu (Rys. 7 a) są szerokie i słabo wykształcone, co może świadczyć o większym udziale fazy amorficznej w porównaniu do próbek katalizatorów po syntezie metanolu (Rys. 7 b) [31].

Katalizatory przed syntezą metanolu osiągają największą intensywność pików odpowiadających CuO (w okolicach $2\theta = 35$ i 38°). Wielkości krystalitów CuO w modyfikowanych katalizatorach są mniejsze niż w Cu/Zn/Zr, co przedstawiono w Tabeli 6. Przy czym zmniejszenie osiągnięto po wprowadzeniu do Cu/Zn/Zr tlenków ceru lub chromu (z 26 nm do 6 nm). Warto zauważyć, że w strukturach katalizatorów





Rys. 7. Dyfraktogramy XRD katalizatorów: przed syntezą metanolu (po kalcynacji przeprowadzonej w warunkach zgodnie z opisem zamieszczonym w Rozdziale III.1.2) (a), po syntezie metanolu (badaniach aktywności, szczegółowy opis warunków badań aktywności opisano w Rozdziale III.3.4)(b).

Cu/Zn/Zr/Ce/Cr/Ga, Cu/Zn/Zr/Cr/Ga, Cu/Zn/Zr/Ce/Ga, Cu/Zn/Zr/Ce/Cr oraz Cu/Zn/Zr/Ce utworzyły się spinele cynku z chromem (2θ= 34°), cyrkonu z cerem (2θ= 28 i 67°) oraz połączenie tlenku cynku z tlenkiem ceru (2θ= 49 i 58°) (Rys. 7 a), co nastąpiło prawdopodobnie na skutek kalcynacji (623 K). Wprowadzone do Cu/Zn/Zr tlenki ceru, chromu i galu powodują zwiększenie udziału fazy amorficznej objawiające się spadkiem intensywności pików (Rys. 7 a). Należy również zauważyć, że katalizatory Cu/Zn/Zr/Ce/Ga i Cu/Zn/Zr/Ce/Cr/Ga charakteryzują się rozmytymi, niskiej intensywności pikami przypisanymi Cu_2O (w okolicach 2θ= 29, 36, 42, 58, 61º). Prawdopodobnie spowodowane jest to częściową redukcją CuO na skutek kalcynacji.

Tabela 6. Wielkość krystalitów miedzi przed i po syntezie metanolu.

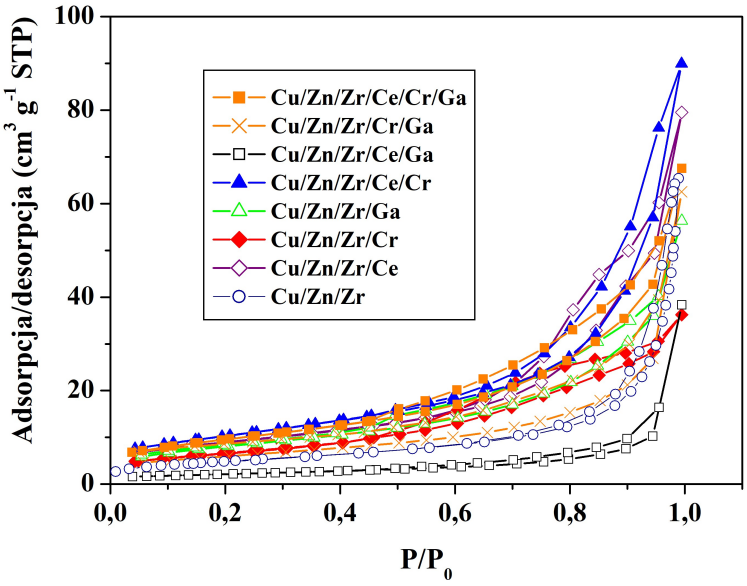
Katalizator	Przed syntezą metanolu*	Po syntezie metanolu**		
	CuO (111) (nm)	Cu^0 (111) (nm)	CuO (111) (nm)	Cu_2O (111) (nm)
Cu/Zn/Zr/Ce/Cr/Ga	10,6	16,5	–	–
Cu/Zn/Zr/Cr/Ga	8,1	9,1	1,6	–
Cu/Zn/Zr/Ce/Ga	12,1	38,4	6,9	–
Cu/Zn/Zr/Ce/Cr	9,3	16,5	0,2	–
Cu/Zn/Zr/Ga	9,7	29,6	–	–
Cu/Zn/Zr/Cr	6,1	20,6	–	2,0
Cu/Zn/Zr/Ce	6,7	23,6	0,8	1,5
Cu/Zn/Zr	26,1	25,5	5,8	–

* – po kalcynacji, której opis warunków znajduje się w Rozdziale III.1.2.
** – po badaniach aktywności, których opis warunków znajduje sie w Rozdziale III.3.4.

Katalizatory po syntezie metanolu osiągają znaczący spadek intensywności lub brak piku odpowiadającego CuO (Rys. 7 b). Zmianie ulegają wielkości krystalitów CuO, która zmniejsza się średnio o 80% w stosunku do wielkości krystalitów w próbkach przed syntezą metanolu (Tabela 6). Dominującą fazą krystaliczną po syntezie metanolu jest miedź, która tworzy dobrze wykształcone i intensywne piki (w okolicach 2θ= 43 i 50º) (Rys. 7 b). Większość modyfikowanych katalizatorów Cu/Zn/Zr w niewielkim stopniu różni się wielkością krystalitów miedzi w stosunku do niemodyfikowanego Cu/Zn/Zr (Tabela 6). Niewielkie piki Cu_2O (w okolicach 2θ= 29, 36, 38, 42, 61°), obserwowane na widmach dla katalizatorów: Cu/Zn/Zr/Ce, Cu/Zn/Zr/Cr, Cu/Zn/Zr/Ce/Cr, Cu/Zn/Zr/Ce/Ga oraz Cu/Zn/Zr/Cr/Ga prawdopodobnie wynikają z częściowego utlenienia aktywnej formy katalizatora (Cu^0) na skutek działania wody powstającej w obu reakcjach w wysokich temperaturach i/lub kontaktu z powietrzem [29]. Badania utleniania miedzi przeprowadzone przez Słoczyńskiego i wsp. [30] w wysokich temperaturach wykazały, że Cu_2O zawsze powstawało najpierw na powierzchni metalicznej mie-

dzi, a następnie utleniało się do CuO. Obecność małych krystalitów Cu_2O w produktach utleniania wskazuje, że faza ta wpływa stabilizująco na powierzchnię Zn/Zr. Efekt stabilizacji pogłębiają pozostałe wprowadzone tlenki metali [30].

Wpływ wprowadzonych tlenków metali do Cu/Zn/Zr został dodatkowo potwierdzony pomiarami adsorpcji–desorpcji azotu. Na rysunku 8 przedstawiono doświadczalne izotermy adsorpcji i desorpcji azotu (77 K), które posłużyły do określenia właściwości struktury porowatej badanych katalizatorów.

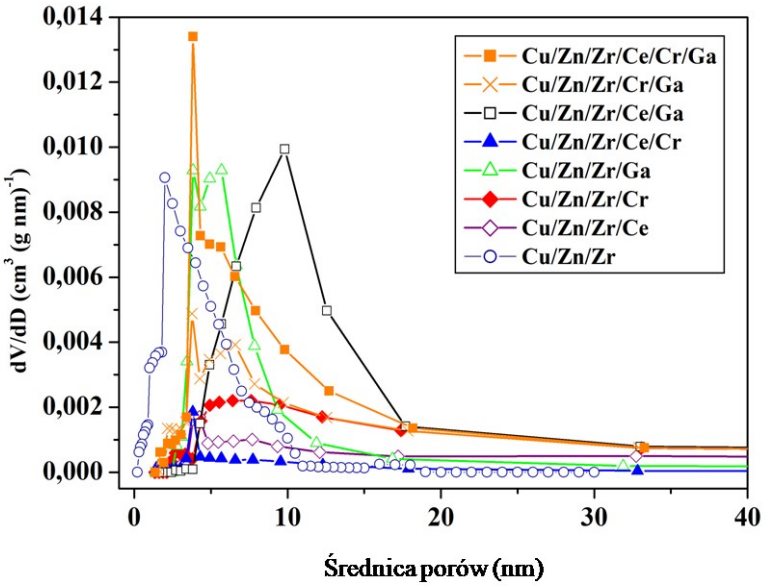


Rys. 8 Izotermy adsorpcji/desorpcji azotu (77 K) badanych katalizatorów.

Analiza kształtu izoterm pozwala na sklasyfikowanie ich zgodnie z normami IUPAC do typu IV, charakterystycznego dla kapilarnej kondensacji mającej miejsce w zakresie mezoporów. Dodatkowo widoczne są pętle histerezy w zakresie ciśnień względnych (P/P_0) 0,4–1, które można sklasyfikować do typu H3, taki kształt jest charakterystyczny dla porów szczelinowych [74]. Większość otrzymanych katalizatorów wykazuje zbliżone do siebie właściwości struktury porów, większe niż dla Cu/Zn/Zr. Wyjątkiem jest katalizator Cu/Zn/Zr/Ce/Ga, gdzie następuje pogorszenie właściwości struktury porów w stosunku do Cu/Zn/Zr (Rys. 8).

Na rysunku 9 pokazano funkcje rozkładu objętości porów w badanych katalizatorach. Funkcje te zostały obliczone na podstawie gałęzi adsorpcyjnych izoterm adsorpcyjno–desorpcyjnych azotu za pomocą metody Barretta-Joynera-Halendy (BJH). Funkcje rozkładu charakteryzują się występowaniem pojedynczych pików odpowiadających

mezoporom, których maksima położone są w zakresie około 4–9 nm. Jednoczesna obecność tlenku ceru i galu w Cu/Zn/Zr prowadzi do przesunięcia maksimum piku funkcji rozkładu odpowiadającego większym rozmiarom mezoporów.



Rys. 9. Funkcje rozkładu objętości porów w badanych katalizatorach.

W Tabeli 7 zestawiono podstawowe parametry struktury porowatej badanych katalizatorów.

Tabela 7. Parametry struktury porowatej badanych katalizatorów.

Katalizator	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	S_{Cu} ($m^2 \cdot g_{Cu}^{-1}$)	V_t ($cm^3\ g^{-1}$)	D_p (nm)
Cu/Zn/Zr/Ce/Cr/Ga	35	8,7	0,10	12
Cu/Zn/Zr/Cr/Ga	21	9,4	0,10	18
Cu/Zn/Zr/Ce/Ga	8	3,6	0,06	31
Cu/Zn/Zr/Ce/Cr	31	12,6	0,10	18
Cu/Zn/Zr/Ga	29	8,7	0,09	12
Cu/Zn/Zr/Cr	24	8,7	0,06	9
Cu/Zn/Zr/Ce	15	7,9	0,08	22
Cu/Zn/Zr	18	6,1	0,10	23

S_{BET} – powierzchnia właściwa,
S_{Cu} – powierzchnia aktywnej miedzi,
V_t – całkowita objętość porów dla $p/p_0 = 0,99$,
D_p – średnia wielkość porów.

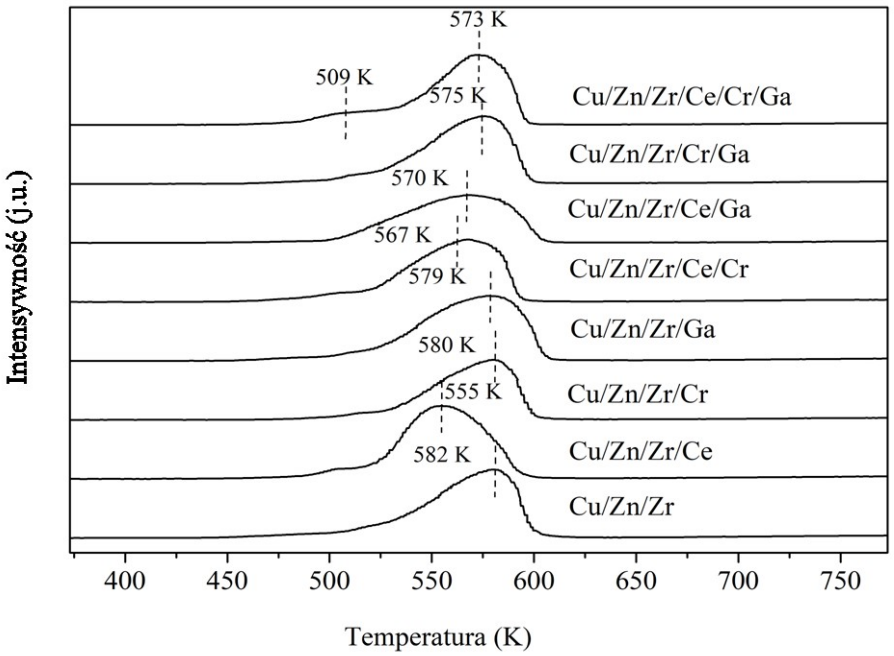
Nie wszystkie wprowadzone tlenki metali do Cu/Zn/Zr zwiększyły powierzchnię właściwą S_{BET}, ich wpływ na nią był zróżnicowany. Jednoczesne wprowadzenie tlenków

ceru, chromu i galu spowodowało znaczący wzrost S_{BET}, a wprowadzenie tylko tlenku ceru spowodował jej zmniejszenie. Największe zmniejszenie powierzchni BET zaobserwowano przy równoczesnym wprowadzeniu tlenków ceru i galu. Porównując te dane z wielkością krystalitów można wyciągnąć wniosek, że wzrost powierzchni BET związany jest ze zmniejszeniem rozmiarów krystalitów Cu^0 (Tabela 6 i 7). Dla wszystkich modyfikowanych katalizatorów uzyskano wzrost powierzchni aktywnej miedzi, której wielkość malała w następującej kolejności: Ce/Cr>Cr/Ga>Cr; Ga; Ce/Cr/Ga>Ce>Ce/Ga. Warto zauważyć, że wprowadzenie tlenków metali do Cu/Zn/Zr nie zmienia lub w niewielkim stopniu obniża całkowitą objętość porów (V_t). Katalizator modyfikowany jednocześnie tlenkami ceru i galu wykazuje największą średnią wielkość porów (D_p), przy jednoczesnym spadku powierzchni BET, S_{Cu} oraz V_t. Jest to prawdopodobnie spowodowane wzrostem krystalitów miedzi metalicznej w katalizatorze (Tabela 6 i 7). Dane literaturowe umożliwiają jedynie porównanie osiągniętej powierzchni BET dla Cu/Zn/Zr/Ce i Cu/Zn/Zr/Ga oraz S_{Cu} dla Cu/Zn/Zr/Ga. Powierzchnia BET przedstawiona w literaturze jest wyższa o 46 $m^2 \cdot g^{-1}$ dla Cu/Zn/Zr/Ce [31] i 11–114 $m^2 \cdot g^{-1}$ dla Cu/Zn/Zr/Ga w porównaniu do osiągniętej w niniejszej pracy (Tabela 1 i 7). Jedynym wyjątkiem był katalizator Cu/Zn/Zr/Ga otrzymany metodą cytrynianową przez zespół Słoczyńskiego [30], który charakteryzuje się niższą o 8 $m^2 \cdot g^{-1}$ powierzchnię BET niż ta przedstawiona w Tabeli 7. Powierzchnia aktywnej miedzi dla Cu/Zn/Zr/Ga jest, podobnie jak S_{BET}, niższa nawet o ponad 50 $m^2 \cdot g^{-1}$ Cu do osiągniętej przez zespół Natesakhawat [34], co może wynikać z innej metody preparatyki katalizatora.

Na rysunku 10 przedstawiono profile H_2–TPR otrzymanych katalizatorów miedziowych zarejestrowane przed syntezą metanolu (po kalcynacji, przeprowadzonej w warunkach zgodnych z opisem zamieszczonym w Rozdziale III.1.2.).

Widma H_2–TPR przedstawiają zróżnicowany wpływ wprowadzonych tlenków metali do Cu/Zn/Zr na ich redukowalność obniżając temperaturę redukcji od 2 do ok. 30 K. Należy podkreślić, że podatność katalizatora miedziowego na redukcję tlenku miedzi jest niezwykle istotna, ponieważ wpływa ona na powinowactwo miedzi w stosunku do wodoru oraz jego skłonność do utlenianie koksu osadzanego na jego powierzchni. Tlenki metali (Ce, Ga, Cr lub ich mieszanina) wprowadzone do Cu/Zn/Zr powodują obniżenie temperatury redukcji wodoru (biorąc pod uwagę najintensywniejszy pik) w następującej kolejności Ce<Ce/Cr<Ce/Ga<Ce/Cr/Ga<Cr/Ga<Ga<Cr. Większość spośród badanych układów katalitycznych redukuje się jednoetapowo, co wiąże się z re-

dukcją $CuO + H_2 \rightarrow Cu + H_2O$ [75]. Wyjątkiem jest katalizator Cu/Zn/Zr/Ce/Cr/Ga, który wykazuje dwa piki redukcyjne. Pierwszy pik jest szeroki, słabo wykształcony i odpowiada redukcji $Cu_2O + H_2 \rightarrow 2Cu + H_2O$ dla 509 K, natomiast drugi jest szeroki, intensywny i odpowiada redukcji CuO do Cu dla 573 K. Pik redukcyjny katalizatora Cu/Zn/Zr/Ce/Ga wyróżnia się na tle innych wyjątkową szerokością, która może świadczyć o dwuetapowej redukcji tlenków miedzi (Cu_2O i CuO). Większość pików redukcyjnych charakteryzuje się brakiem symetrii (ogonowaniem), co może sugerować redukcję amorficznego CuO [76].

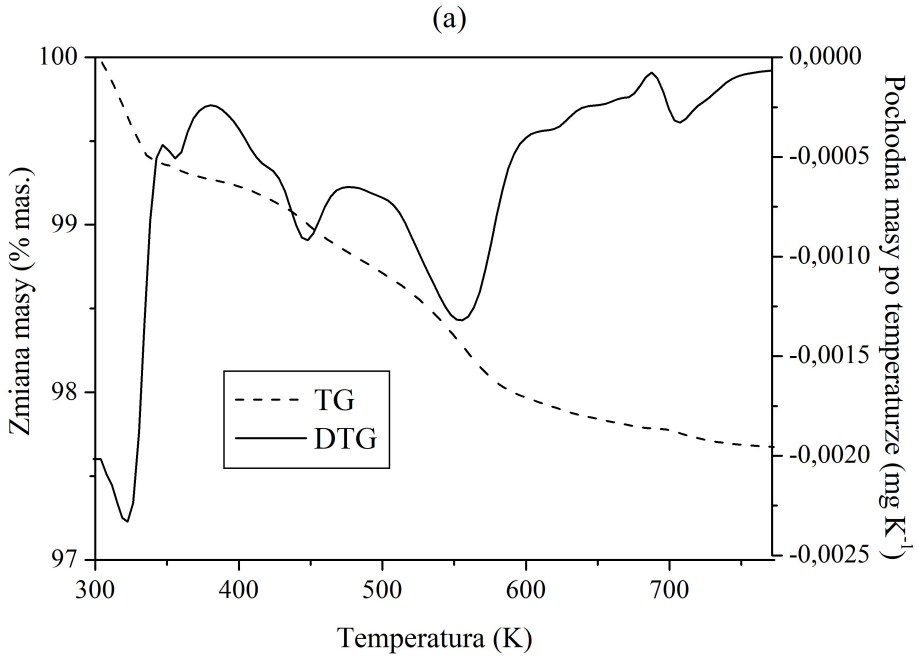


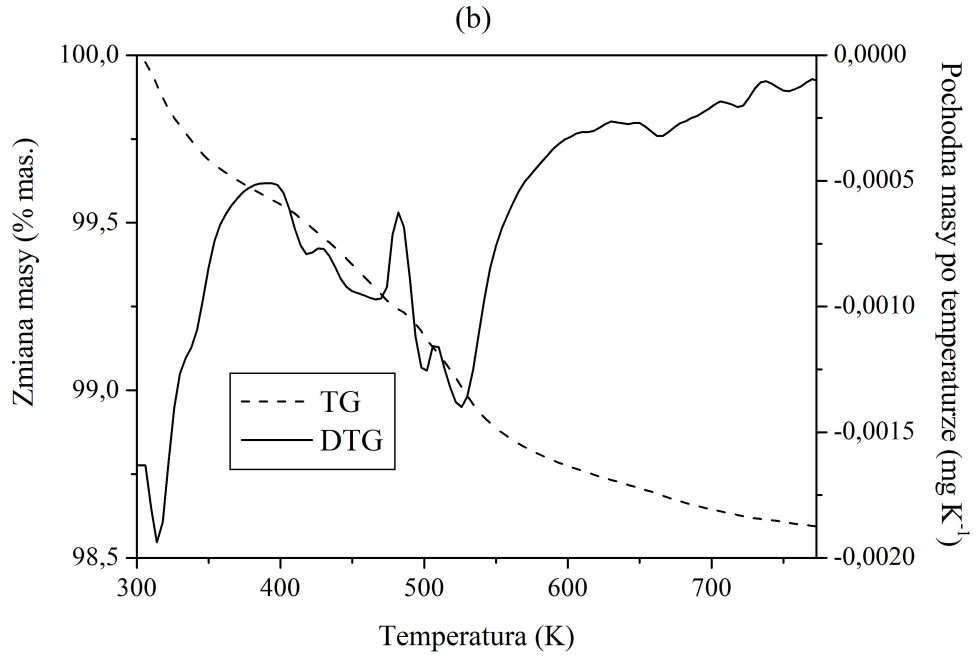
Rys. 10. Profile H_2–TPR badanych katalizatorów

Na rysunkach 11 a, b i 12 a, b przedstawiono wyniki analizy termograwimetrycznej wybranego katalizatora Cu/Zn/Zr/Ga użytego w badaniach kinetycznych (przeprowadzonych w warunkach zgodnych z opisem zamieszczonym w Rozdziale III.3.5) wykonanej w atmosferze azotu i powietrza przed i po syntezie metanolu.

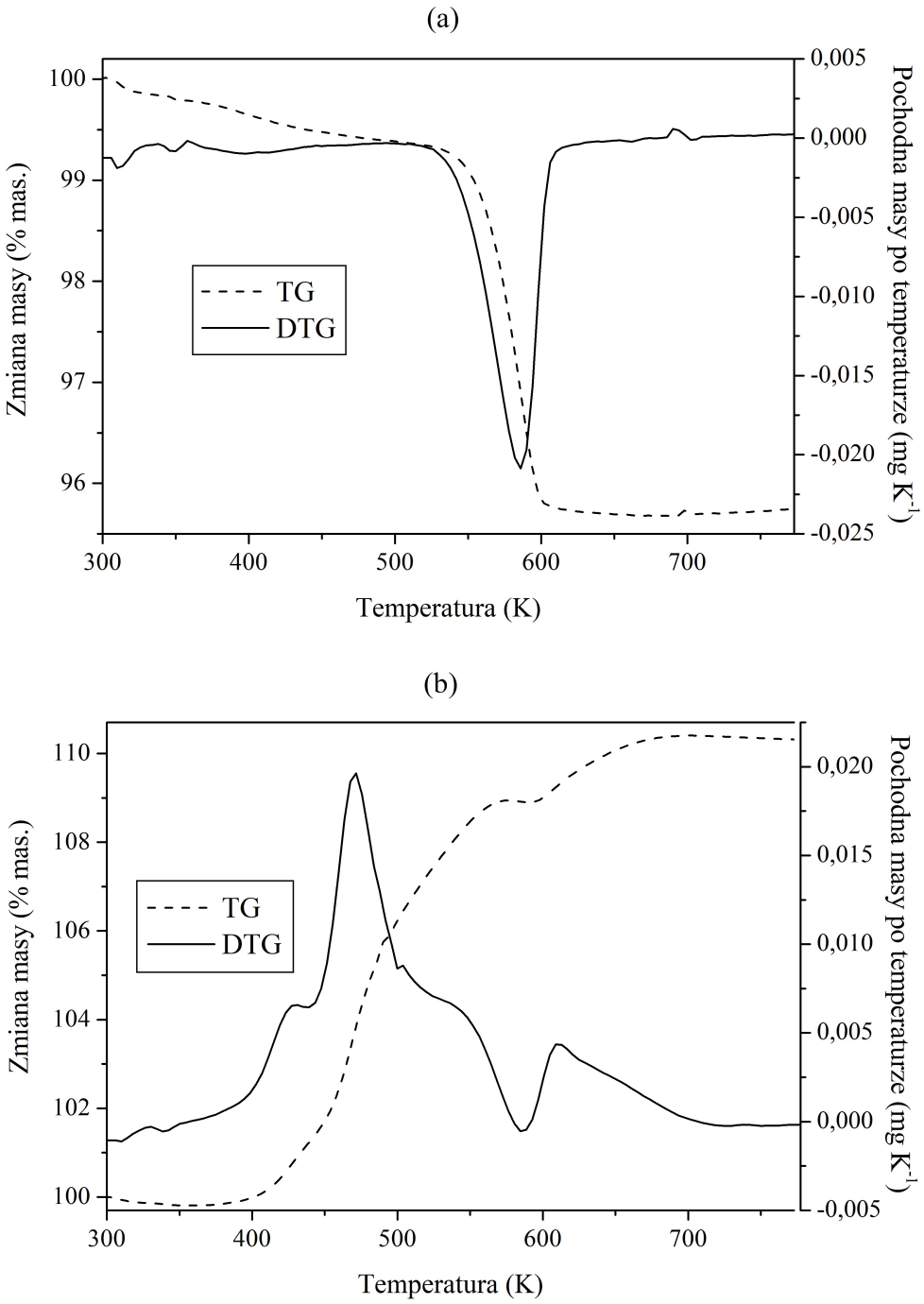
Podczas ogrzewania katalizatora Cu/Zn/Zr/Ga przed syntezą metanolu do temperatury 773 K w atmosferze N_2 i powietrza obserwuje się ubytek masy (2%) związany z odparowaniem wilgoci i zanieczyszczeń przy ok. 320 K (Rys. 11 a, b). Dalszy ubytek (rzędu 0,5% do 1%) przy ponad 500 K jest związany z odparowaniem wody zaadsorbowanej. Ogrzewanie katalizatora Cu/Zn/Zr/Ga po przeprowadzonych badaniach kine-

tycznych do temperatury 773 K w atmosferze N_2 powoduje ubytek masy o ok 5% przy ok. 590 K, któremu odpowiada wąski, ostry pik endotermiczny (Rys. 12 a).





Rys. 11. Krzywe termograwimetryczne Cu/Zn/Zr/Ga przed syntezą metanolu wykonane w atmosferze: azotu (a), powietrza (b).



Rys. 12. Krzywe termograwimetryczne Cu/Zn/Zr/Ga po syntezie metanolu wykonane w atmosferze: azotu (a), powietrza (b).

Pik ten jest związany z rozkładem $ZnCO_3$ do ZnO i CO_2 (co szczegółowo opisano w Rozdziale III.7). Na widmie DTG katalizatora ogrzewanego w atmosferze powietrza obserwuje się dwa szerokie piki dla temperatury 469 K i 613 K (Rys. 12 b). W przy-

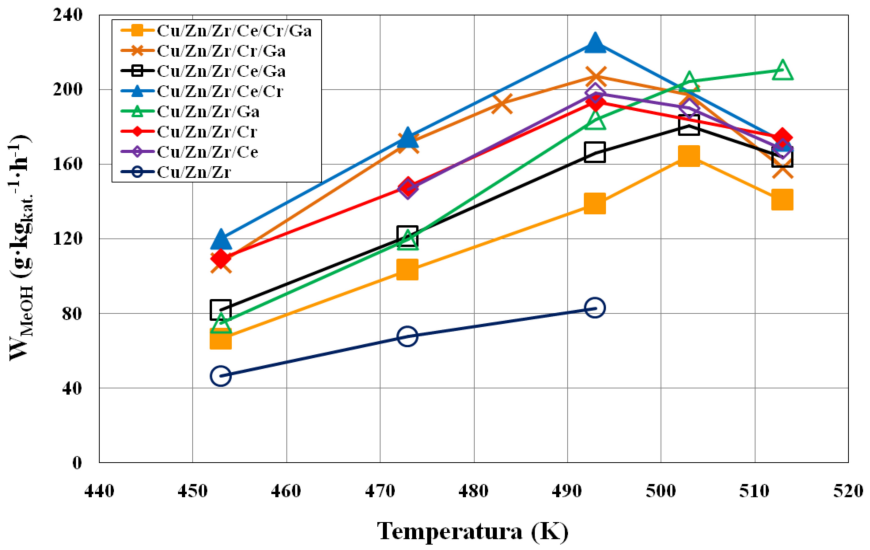
padku pierwszego piku obserwuje się przyrost masy ok. 8%, a w przypadku drugiego ok. 2% (Rys. 12 b). Przyrosty te są przypuszczalnie związane z dwustopniowym utlenieniem zredukowanej aktywnej formy katalizatora odpowiednio z $2Cu^0 + 0,5O_2 \rightarrow Cu_2O$ i $Cu_2O + 0,5O_2 \rightarrow 2CuO$ [77].

5.2. Badania aktywności

Wyniki pomiarów aktywności przedstawiono na rysunkach 13–16 w formie wykresów zależności wydajności metanolu (W_{MeOH}), stopni przereagowania CO_2 dla reakcji (1) (α_1) i (2) (α_2) oraz selektywności w kierunku tworzenia metanolu (S_{MeOH}) i tlenku węgla (S_{CO}) od temperatury. Szczegółowy opis warunków badań aktywności zamieszczono w Rozdziale III.3.4

Analizę aktywności katalizatorów rozpoczęto od bilansu węgla. Stwierdzono niewielkie odchylenia, których wartość nie przekraczała ±2–3%.

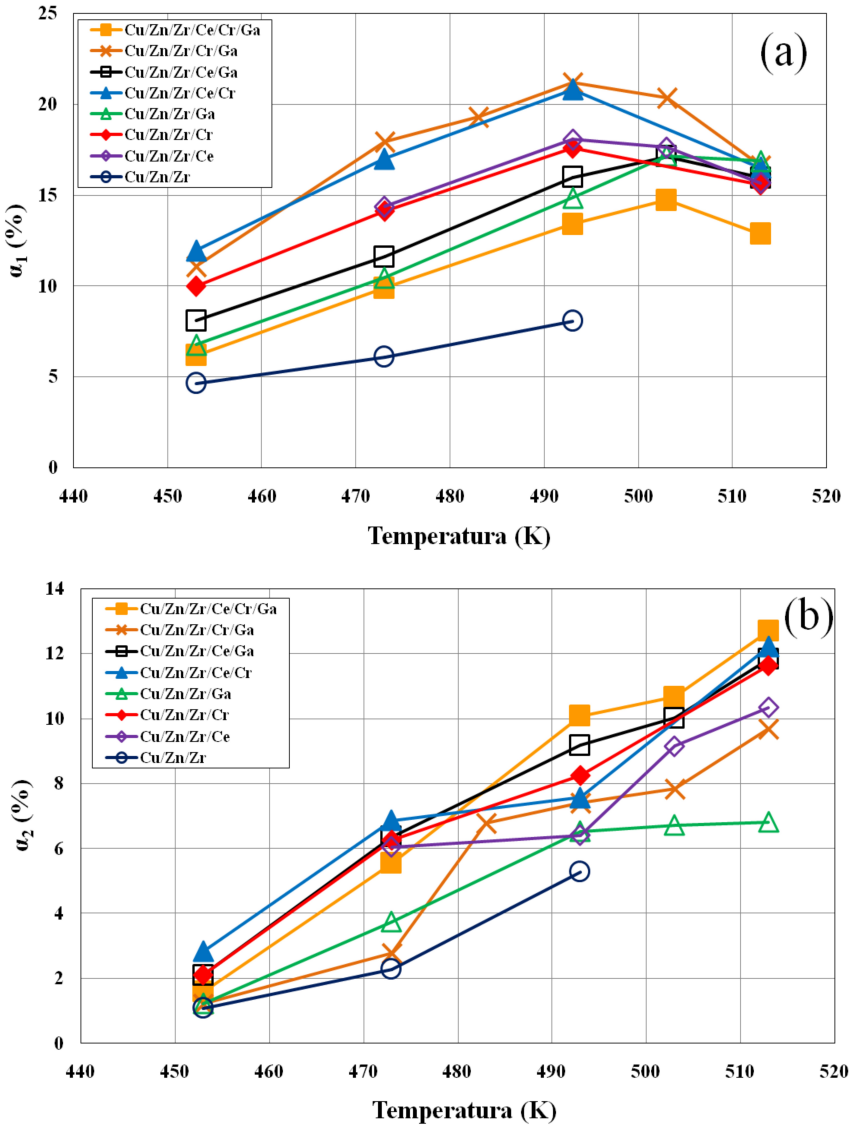
Wydajność metanolu przedstawiona dla badanych katalizatorów na rysunku 13 w początkowym zakresie temperatur 453–503 K rośnie liniowo osiągając wartość maksymalną (w zależności od katalizatora) w granicach od 160 do ok. 230 $g \cdot kg_{kat.}^{-1} \cdot h^{-1}$ po czym maleje (do ok. 140–175 $g \cdot kg_{kat.}^{-1} \cdot h^{-1}$). Porównanie aktywności katalizatorów przeprowadzono w temperaturze 493 K, ponieważ większość katalizatorów osiąga w tej temperaturze maksymalną wydajność metanolu. Katalizator Cu/Zn/Zr/Ce/Cr osiągnął najwyższą wydajność metanolu wynoszącą 225 $g \cdot kg_{kat.}^{-1} \cdot h^{-1}$ w 493 K, dalszy wzrost temperatury powoduje gwałtowne zmniejszenie wydajności metanolu (Rys. 13).



Rys. 13. Wydajność metanolu od temperatury.

Dla katalizatora Cu/Zn/Zr/Ga krzywa wydajności metanolu od temperatury ma odmienny charakter niż dla pozostałych katalizatorów. Wydajność metanolu rośnie w całym zakresie pomiarowym osiągając wartość ponad 200 $g \cdot kg_{kat.}^{-1} \cdot h^{-1}$.

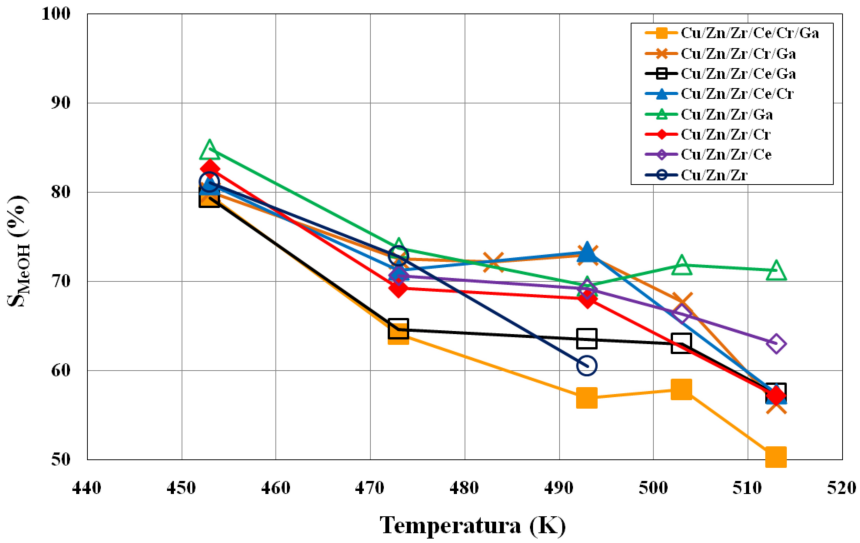
Krzywe zależności stopnia przereagowania ditlenku węgla (α_1) i wydajności metanolu od temperatury mają podobny przebieg (Rys. 14 a i b) dla większości katali-



Rys. 14. Stopnie przereagowania CO_2 dla: reakcji (1) (a), reakcji (2) (b) od temperatury.

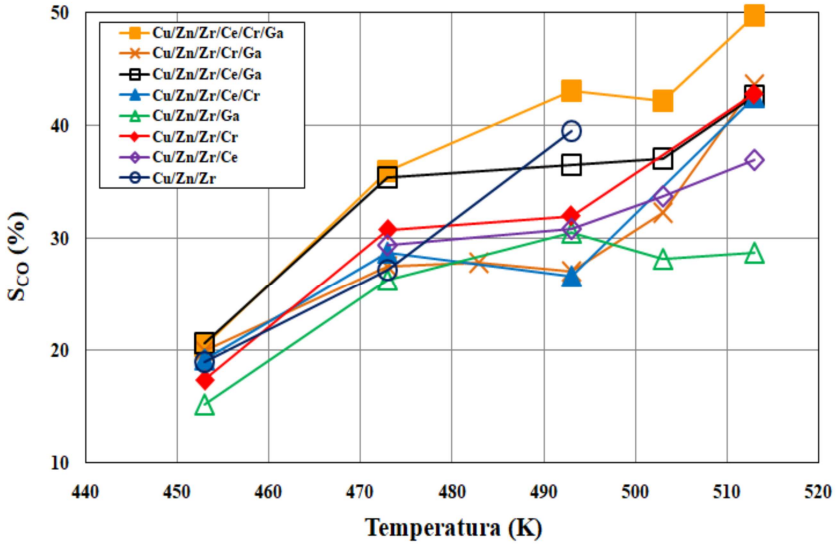
zatorów. Zarówno W_{MeOH} jak i α_1 osiągają maksimum w temperaturach ok. 490–500 K. Stopień przereagowania ditlenku węgla (α_2) większości katalizatorów rośnie liniowo wraz z temperaturą. Jedynym wyjątkiem jest katalizator Cu/Zn/Zr/Ga dla którego α_2 po przekroczeniu temperatury 493 K osiąga stałą wartość na poziomie ok. 7%.

Selektywność w kierunku tworzenia metanolu, przedstawiona na rysunku 15, maleje w całym zakresie pomiarowym z ok. 85% do 50%. Wyjątkiem jest katalizator Cu/Zn/Zr/Ga, którego selektywność w kierunku tworzenia metanolu po przekroczeniu 493 K nieco rośnie, a następnie po osiągnięciu wartości na poziomie 70% stabilizuje się przy wydajności metanolu ok. 200g·($kg_{kat.}$·h)$^{-1}$ przy ponad 500 K.



Rys. 15. Selektywność metanolu od temperatury.

Zależność selektywności w kierunku tworzenia tlenku węgla od temperatury ma odmienny przebieg niż w kierunku tworzenia metanolu. Wartości selektywności w kierunku tworzenia CO rosną w całym zakresie pomiarowym dochodząc aż do 50% dla Cu/Zn/Zr/Ce/Cr/Ga w 513 K, co przedstawiono na rysunku 16. Odmienny przebieg



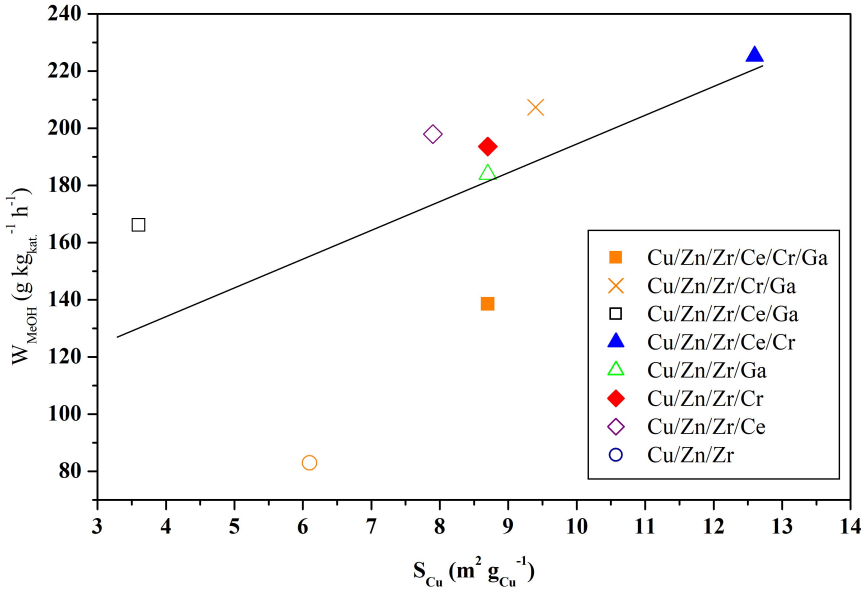
Rys. 16. Selektywność tlenku węgla od temperatury.

ma krzywa selektywności w kierunku tworzenia CO dla katalizatora Cu/Zn/Zr/Ga. Selektywność ta po przekroczeniu temperatury 493 K nieznacznie maleje, a następnie po osiągnięciu wartości na poziomie 30% jest stała.

Jak wynika z analizy wykresów (Rys. 13–16), modyfikacja katalizatora Cu/Zn/Zr tlenkami metali poprawiła zarówno wydajność metanolu jak i stopnie przereagowania ditlenku węgla α_1 i α_2 oraz miała istotny wpływ na ich selektywności.

Wyniki aktywności katalizatorów przedstawiono w publikacji autorskiej [78].

Zależność pomiędzy wydajnością metanolu a powierzchnią aktywną miedzi (S_{Cu}) dla 493 K zilustrowano na rysunku 17.



Rys. 17. Wydajność metanolu od powierzchni aktywnej miedzi.

Zależność ta ma nieregularny charakter. Jak dowodzą prace m.in. Witoona i wsp. [79], Suna i wsp. [80] oraz Li i wsp. [81] zachowanie to wskazuje, że aktywność katalizatorów do uwodornienia CO_2 zależy od powierzchni aktywnej miedzi, a także jej oddziaływania z pozostałymi tlenkami metali katalizatora (m.in. Zn, Zr). Warto zauważyć, że im wyższa wartość S_{Cu}, tym intensywniejsza adsorpcja cząsteczek wodoru na powierzchni miedzi, która w konsekwencji przekłada się na wysoką wydajność metanolu. Prawidłowość ta najbardziej uwidocznia się w przypadku uwodornienia CO_2 do metanolu w obecności katalizatora Cu/Zn/Zr/Ce/Cr. Prawdopodobnie wprowadzenie tlenku ceru i chromu do Cu/Zn/Zr intensyfikuje adsorpcję H_2 i CO_2 na skutek zmiany „środo-

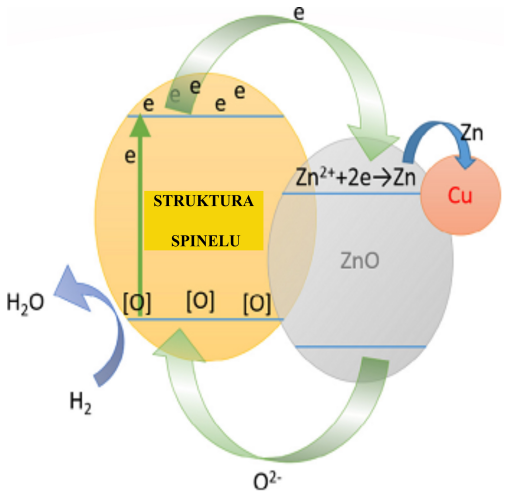
wiska" elektronowego wokół miedzi poprzez wzrost oddziaływania CuO z bogatym w tlen CeO_2, który do temperatury 493 K hamuje reakcję RWGS (Rys.16) [31].

Katalizator Cu/Zn/Zr/Ce/Cr/Ga pomimo, że okazał się najmniej aktywny (wydajność metanolu 164 $g \cdot kg_{kat.}^{-1} \cdot h^{-1}$ dla 503 K) charakteryzuje się największą powierzchnią BET. Powodem tego może być jedna z największych średnich średnic mezoporów. Warto zauważyć, że katalizator ten osiąga analogiczną wielkość krystalitów miedzi metalicznej (ok. 17 nm) i zbliżoną powierzchnię BET do najaktywniejszego katalizatora Cu/Zn/Zr/Ce/Cr (Tabela 7 i Rys. 9). Jednoczesna obecność tlenków ceru, chromu i galu w Cu/Zn/Zr nie wpływa na zmianę powierzchni aktywnej miedzi i jest ona porównywalna do tej, którą osiągają katalizatory Cu/Zn/Zr/Cr i Cu/Zn/Zr/Ga (Tabela 7) o wyższej maksymalnej wydajności metanolu (Rys. 13). Jednym z powodów niskiej aktywności katalizatora Cu/Zn/Zr/Ce/Cr/Ga może być fakt, że po redukcji wodorem tworzy on w znacznie większym stopniu strukturę amorficzną niż pozostałe katalizatory, czego dowodzą przeprowadzone badania XRD (Rys. 7 b).

Katalizator Cu/Zn/Zr/Ce/Ga wprawdzie osiąga przeciętną aktywność (Rys. 13–16) to na uwagę zasługują jedne z największych krystalitów miedzi metalicznej (Tabela 6) oraz średnie wielkości porów przy jednych z najniższych powierzchni właściwych BET i powierzchni aktywnej miedzi oraz objętości porów (Tabela 7). Prawdopodobnie przyczyną najniższej powierzchni miedzi aktywnej jest powstały spinel $CeZrO_2$ potwierdzony badaniami XRD (Rys. 7 a), który pokrywa pewną część CuO utrudniając jego redukcję do miedzi. Duże krystality miedzi metalicznej na powierzchni katalizatora powstałe po redukcji wodorem są prawdopodobnie nierównomiernie rozproszone i tworzą skupiska, które utrudniają selektywne uwodornienie CO_2 do metanolu (Tabela 6). Prawdopodobną przyczynę wzrostu krystalitów upatruje się we współdziałaniu tlenków ceru z cyrkonem lub cynkiem zaburzających równowagę Cu^0/Cu^+ na powierzchni katalizatora [20].

Katalizator Cu/Zn/Zr/Ga, pomimo jednych z większych krystalitów miedzi metalicznej i przeciętnych powierzchni BET oraz powierzchni aktywnej miedzi, a także pozostałych parametrów fizykochemicznych (Tabela 7), jako jedyny osiąga stabilną wydajność metanolu i spadek selektywności w kierunku tworzenia CO po przekroczeniu 493 K. Wzrost temperatury powoduje, że powstający w reakcji (2) CO działa redukująco na CuO ($CO + CuO \rightarrow CO_2 + Cu^0$) zwiększając ilość miedzi aktywnej na powierzchni katalizatora na tyle, że nie ulega on przedwczesnej dezaktywacji przez koksowanie [29, 67, 82]. Wprowadzony do prekursora Cu/Zn/Zr tlenek galu, jak stwierdził

Li i wsp. [81], wykazuje skłonność do tworzenia struktury spinelu z tlenkiem cynku ($ZnGa_2O_4$), co zostało potwierdzone analizą XRD (Rys. 7 b). Powstały spinel tworzy elektrozłącze z nadmiarem ZnO redukując Zn^{2+} do Zn^0 (Rys. 18) przez co w tym przypadku wpływa on pozytywnie na osiągnięcie stabilnej wydajności i selektywności w kierunku tworzenia metanolu i hamuje tworzenie się CO w wyższych temperaturach procesu (Rys. 16). Spinel $ZnGa_2O_4$ zapewnia większą powierzchnię do adsorpcji substratów poprzez umożliwienie tworzenia struktury Cu-ZnO_x (której istnienie jednak nie potwierdzono badaniem XRD) i bardziej selektywne przekształcenie potencjalnie tworzących się produktów pośrednich do metanolu, co zostało opisane w Rozdziale II.2.



Rys. 18. Rola $ZnGa_2O_4$ w redukcji ZnO do Zn [81].

Z punktu widzenia praktycznego zastosowania w procesie produkcji metanolu z CO_2 i H_2 najlepszy okazał się Cu/Zn/Zr/Ga ze względu na wysokie i stabilne wydajności metanolu i selektywność w kierunku jego tworzenia w temperaturach 503–513 K.

Uzyskane wydajności metanolu wydają się być porównywalne z dostępnymi wynikami przedstawionymi w literaturze (Tabela 1). Nieoczekiwanie, znacznie wyższe wydajności metanolu w porównaniu z przedstawionymi w niniejszej pracy osiągnął zespół Saito [23] dla katalizatorów Cu/Zn/Zr/Al (767 $g \cdot kg_{kat.}^{-1} \cdot h^{-1}$) oraz Cu/Zn/Zr/Al/Ga (785 $g \cdot kg_{kat.}^{-1} \cdot h^{-1}$) dla 523 K. Jednakże autorzy nie przedstawiają osiąganych selektywności w kierunku tworzenia metanolu i tlenku węgla, a otrzymane przez nich wydajności metanolu nie zostały potwierdzone przez innych badaczy.

6. Badania kinetyczne

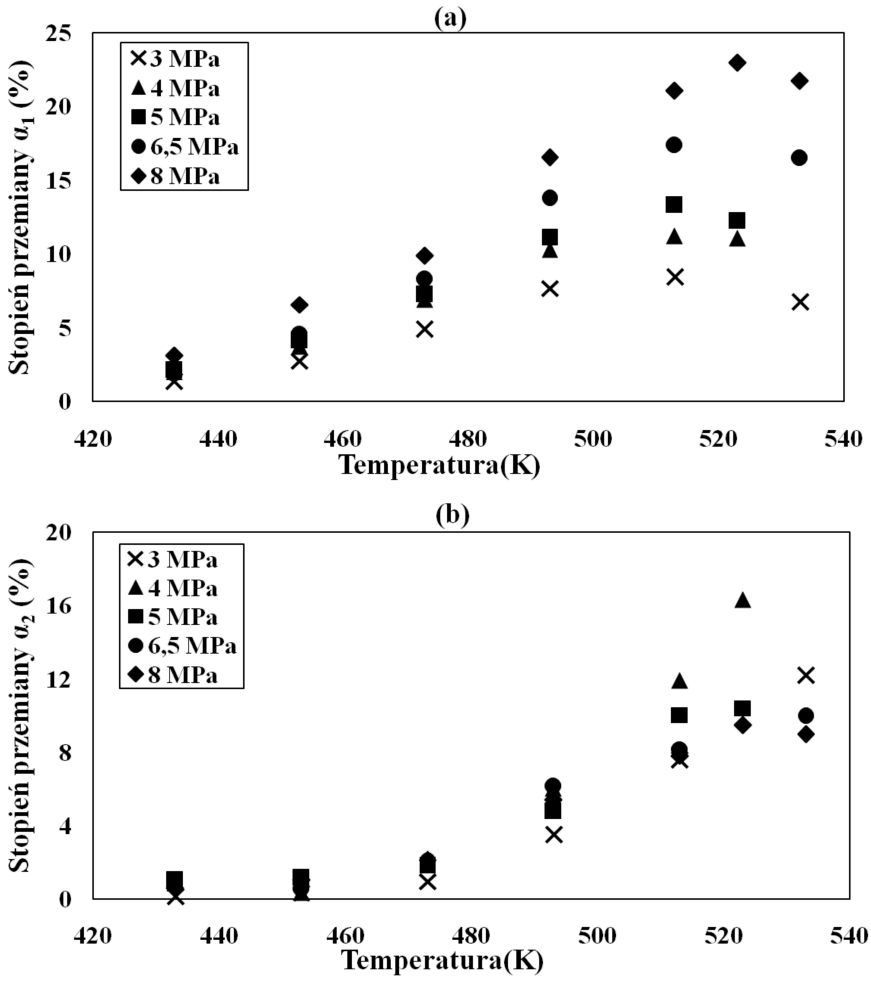
Badania aktywności opisane w Rozdziale III.5.2 wykazały, że katalizator Cu/Zn/Zr/Ga osiąga stabilną, relatywnie wysoką wydajność i selektywność w kierunku tworzenia metanolu przy jednoczesnym zmniejszeniu selektywności w kierunku two-

rzenia CO w temperaturach 503–513 K. Na tej podstawie został on wytypowany do dalszych badań kinetycznych.

Wyniki doświadczeń kinetycznych przedstawiono na rysunkach 19–28 w formie wykresów zależności stopnia przemiany ditlenku węgla od temperatury, ciśnienia, GHSV i składu początkowego mieszaniny reakcyjnej dla reakcji (1) i (2).

6.1. Wpływ temperatury na stopnie przemiany CO_2 (α_1 i α_2)

Na rysunkach 19 a, b przedstawiono zależność stopni przemiany CO_2 (α_1 i α_2) w reakcji (1) i (2) od temperatury dla różnych ciśnień.



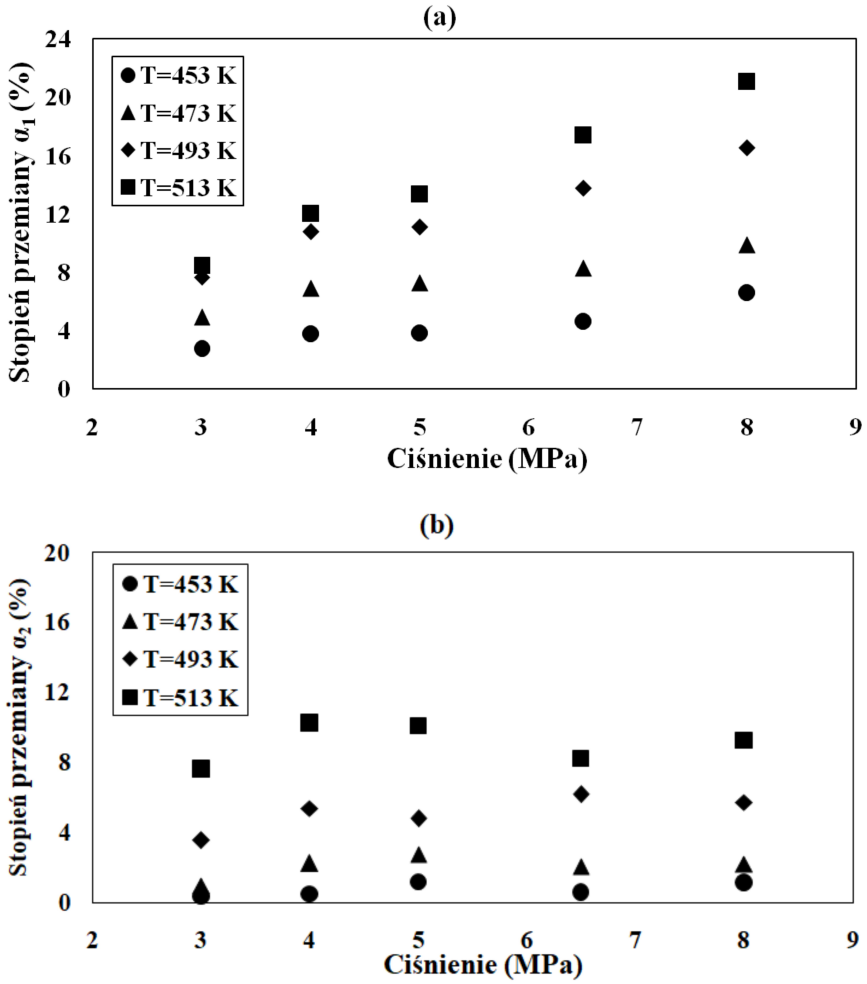
Rys. 19. Zależność stopni przemiany CO_2 (α_1 i α_2) od temperatury dla różnych ciśnień dla reakcji: (1) (a), (2) (b) i warunków procesu: GHSV= 3300 h^{-1}, $X^0_{H_2}$ = 69% mol., $X^0_{CO_2}$ = 21% mol.

Dla obu reakcji obserwuje się silny wpływ temperatury na wartości stopni przemiany CO_2. Warto zauważyć, że wpływ ten maleje ze spadkiem ciśnienia. Prawidłowość ta

nie dotyczy reakcji (2), gdzie powyżej temperatury ok. 490 K wpływ ten jest słabo widzialny, a uwidacznia się dla wyższych temperatur. Warto dodać, że synteza metanolu jest procesem egzotermicznym. Dalszy wzrost temperatury powyżej 513 K jest jednak niekorzystny ponieważ reakcja (2) jest endotermiczna i zaczyna dominować, powodując zmniejszenie stopnia przemiany α_1 (Rys. 19 a).

6.2. Wpływ ciśnienia na stopnie przemiany CO_2 (α_1 i α_2)

Na rysunkach 20 a, b przedstawiono zależność stopni przemiany CO_2 (α_1 i α_2) w reakcji (1) i (2) od ciśnienia dla różnych temperatur.

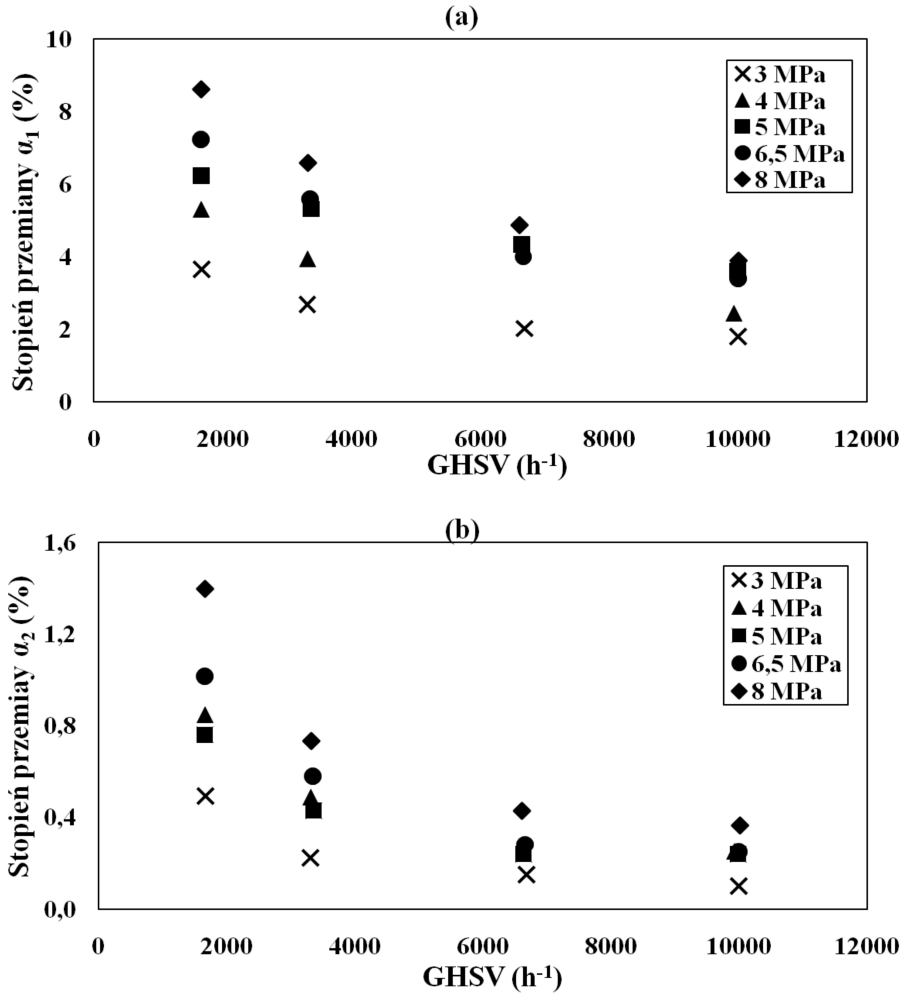


Rys. 20. Zależność stopni przemiany CO_2 (α_1 i α_2) od ciśnienia dla różnych temperatur dla reakcji: (1) (a), (2) (b) i warunków procesu: GHSV= 3300 h^{-1}, $X^0_{H_2}$ = 69% mol., $X^0_{CO_2}$ = 21% mol.

Wpływ ciśnienia na stopnie przemiany CO_2 (α_1 i α_2) jest mniejszy od wpływu temperatury (Rys. 19 a, b; 20 a, b). Dla reakcji (1) stopień przemiany CO_2 rośnie wraz ze wzrostem ciśnienia dla wszystkich testowanych temperatur. Dla reakcji (2) stopień przemiany α_2 prawie nie ulega zmianie wraz ze wzrostem ciśnienia. Różnice występują tylko w obrębie temperatur 453–513 K (Rys. 20 b).

6.3. Wpływ GHSV na stopnie przemiany CO_2 (α_1 i α_2)

Badano również zależność stopni przemiany CO_2 (α_1 i α_2) od obciążenia katalizatora (Rys. 21 a, b).



Rys. 21. Zależność stopni przemiany CO_2 (α_1 i α_2) od GHSV dla różnych ciśnień dla reakcji (1) (a), (2) (b) i warunków procesu: $X^0_{H_2}$ = 69% mol., $X^0_{CO_2}$ = 21% mol.

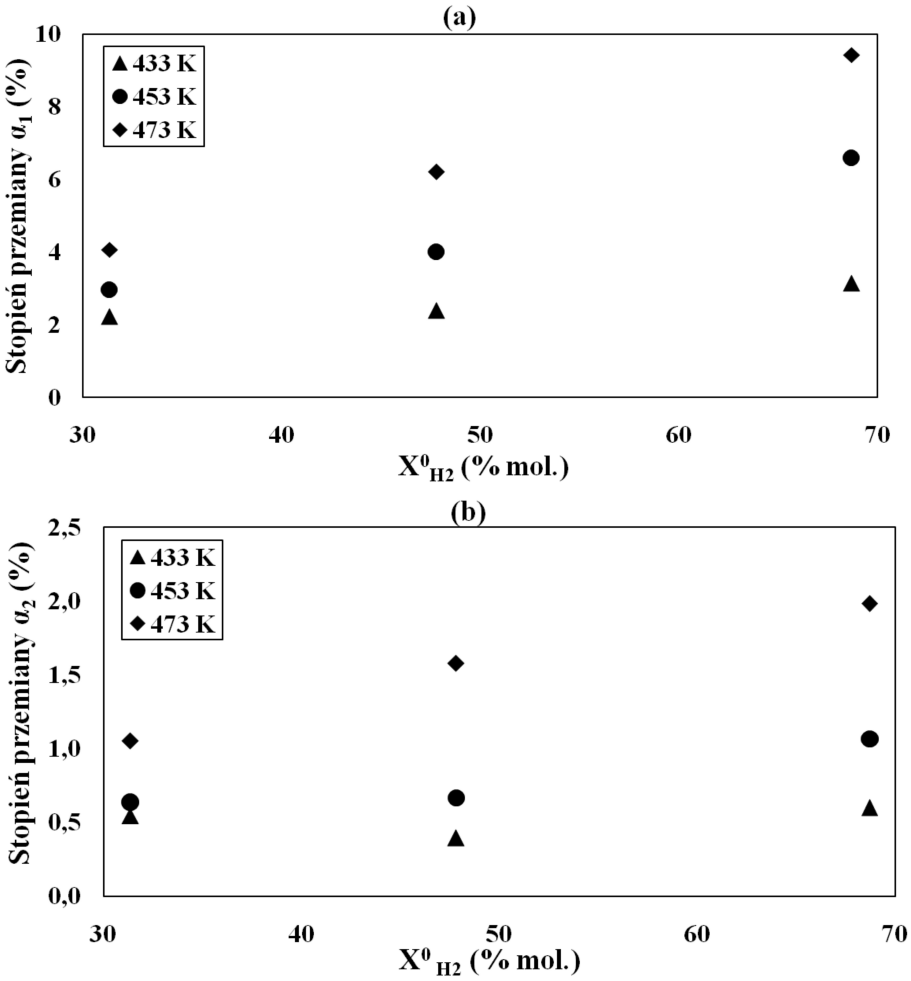
Jakościowo GHSV znane też jako obciążenie katalizatora można postrzegać jako miarę czasu przebywania gazu w reaktorze. Jego wpływ na zmianę stopni przemiany CO_2

w obu reakcjach jest niewielki i maleje wraz ze wzrostem obciążenia katalizatora, co zostało przedstawione na rysunkach 21 a, b. Największe, aż 80% zmniejszenie stopnia przemiany CO_2 ze wzrostem GHSV zaobserwowano dla reakcji (2) dla 8 MPa. W obu reakcji zróżnicowanie stopni przemiany CO_2 ze względu na ciśnienie jest największe dla początkowych wartości GHSV i maleje wraz z jego wzrostem.

6.4. Wpływ początkowego stężenia H_2, CO_2, CO na stopnie przemiany CO_2 (α_1 i α_2)

Na rysunkach 22–24 a, b przedstawiono zależności stopni przemiany CO_2 (α_1 i α_2) od początkowego stężenia wyrażonego w postaci procentu molowego wodoru ($X^0_{H_2}$), dwutlenku węgla ($X^0_{CO_2}$) i tlenku węgla (X^0_{CO}) dla różnych temperatur.

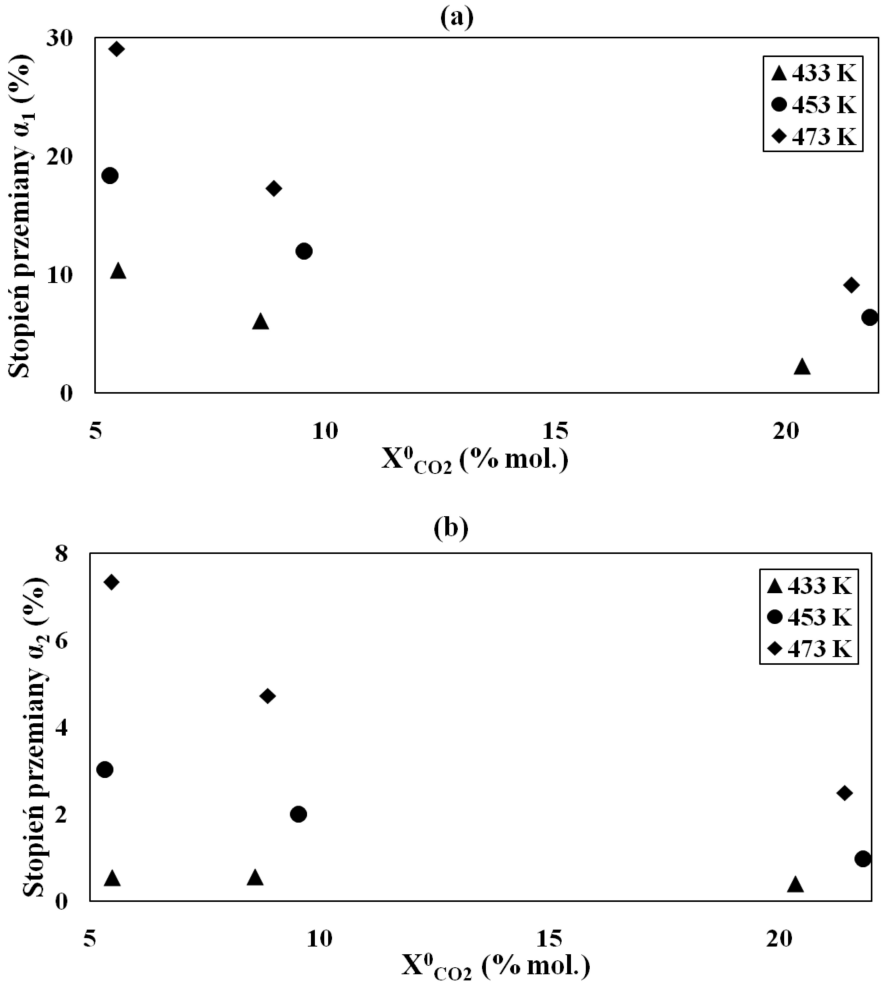
Wpływ początkowego stężenia wodoru badano przy stałym $X^0_{CO_2}$ wynoszącym ok. 20% mol.



Rys. 22. Zależność stopni przemiany CO_2 (α_1 i α_2) od początkowego stężenia wodoru dla reakcji: (1) (a), (2) (b) i warunków procesu: p= 8 MPa, GHSV=3300 h^{-1}, $X^0_{CO_2}$ = 20% mol.

Dla reakcji (1) i (2) obserwuje się znaczący wpływ wartości $X^0_{H_2}$ na stopnie przemiany CO_2 (α_1 i α_2). Wpływ ten maleje wraz ze spadkiem temperatury, przy czym dla niskich stężeń wodoru jest on niewielki (Rys. 22 a, b). Dla reakcji (1) wzrost początkowego procentu molowego wodoru od ok. 30 do 70% powoduje średnio 50% wzrost stopnia przemiany CO_2 (α_1) (Rys. 22 a). Dla reakcji (2) wpływ stężenia wodoru na wartości α_2 jest znacznie słabszy niż dla reakcji (1), co przedstawiono na rysunku 22 b.

Wpływ stężenia początkowego dwutlenku węgla określono przy stałym $X^0_{H_2}$ wynoszącym 69% mol.

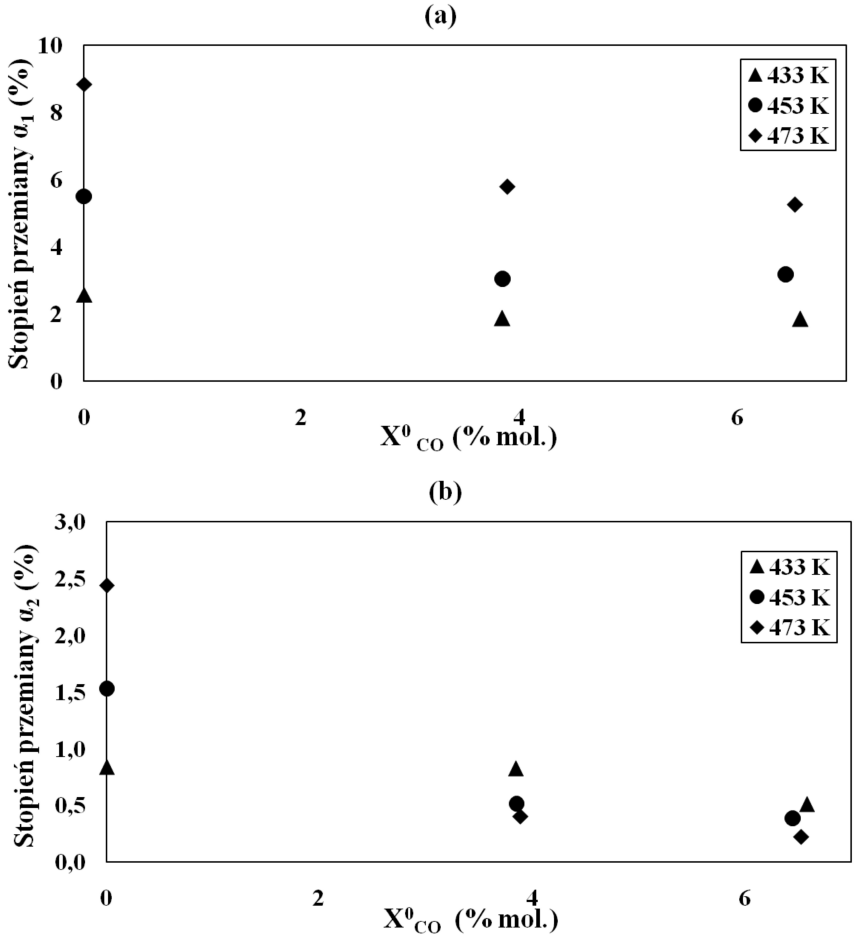


Rys. 23. Zależność stopni przemiany CO_2 (α_1 i α_2) od początkowego stężenia ditlenku węgla dla reakcji: (1) (a), (2) (b) i warunków procesu: p= 8 MPa, GHSV= 3300 h^{-1}, $X^0_{H_2}$ = 69% mol.

Dla obu reakcji wraz ze wzrostem początkowego procentu molowego CO_2 maleje jego stopień przemiany, co przedstawiono na rysunkach 23 a, b. Wpływ ten jest

przeciwstawny do wpływu stężenia początkowego procentu molowego wodoru i nieznacznie słabszy (porównaj Rys. 22 a, b z 23 a, b). Największe, bo 70% zmniejszenie stopnia przemiany ditlenku węgla nastąpiło wraz ze wzrostem jego początkowego procentu molowego dla temperatury 473 K (Rys. 23 a). Na podstawie analizy wpływu stężęnia początkowych procentów molowych wodoru i ditlenku węgla na stopień przemiany CO_2 można stwierdzić, że powierzchnia S_{Cu} badanego katalizatora sprzyja adsorpcji wodoru, ale wpływa negatywnie na adsorpcję CO_2, który w nadmiarze ogranicza jego aktywność [38]. Nadmiar sferycznie dużych cząsteczek CO_2 zaadsorbowanych na powierzchni katalizatora, a konkretnie na tlenkach Zn i/lub Zr blokuje dostęp do powierzchni Cu znacznie mniejszych cząsteczek H_2, tym samym stopień przemiany CO_2 może ulec zmniejszeniu.

Z kolei wpływ stężenia początkowego tlenku węgla badano przy stałych: $X^0_{H_2}$ = 68% mol. i $X^0_{CO_2}$ = 22% mol. (Rys. 24 a, b).

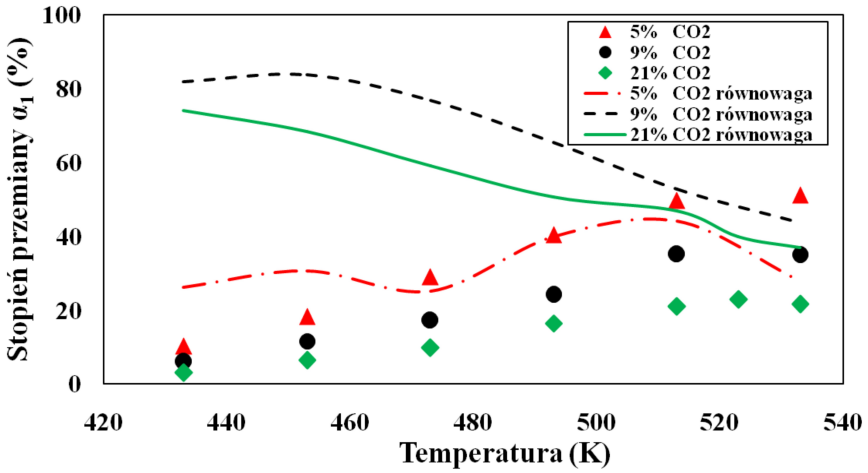


Rys. 24. Zależność stopni przemiany CO_2 (α_1 i α_2) od początkowego stężenia tlenku węgla dla reakcji (1) (a), (2) (b) i warunków procesu: p=8 MPa, GHSV=3300 h^{-1}, $X^0_{H_2}$ = 68% mol., $X^0_{CO_2}$ = 22% mol.

Wprowadzenie CO do mieszanki gazowej ma na celu przesunięcie reakcji RWGS w kierunku tworzenia CO_2 i usunięcia wody powstałej w reakcji (1), która może powodować częściową dezaktywację katalizatora miedziowego. Wpływ stężenia CO na przebieg reakcji (1) ma analogiczny charakter jak wpływ CO_2, przy czym zmiany są wolniejsze. Dla reakcji (2) spadek stopnia przemiany ditlenku węgla jest bardziej wyraźny niż dla reakcji (1) w szczególności dla temperatury 473 K. Dla reakcji (2) wartości stopnia przemiany CO_2 niezależnie od temperatury były zbliżone do siebie i bardzo niskie (w granicach błędu).

6.5. Porównanie wartości stopnia przemiany α_1 wyznaczonego doświadczalnie z wartościami równowagowymi

Na rysunku 25 porównano wyznaczone doświadczalnie wartości stopni przemiany CO_2 (α_1) z odpowiadającymi im wartościami równowagowymi. Posłużono się tu krzywymi równowagi z pracy [83]. W pracy tej wyrażono stopień przemiany CO_2 dla reakcji (1) (ζ_1), co wymagało przeliczenia na jednostki stosowane w niniejszej pracy. Ponadto w pracy [83] dysponowano pojedynczymi punktami, aby uzyskać linie ciągłe konieczna była aproksymacja metodą funkcji giętkich (ang. *splines*).



Rys. 25. Zależność stopni przemiany CO_2 (α_1) od temperatury dla różnych $X^0_{CO_2}$ i warunków: p=8 MPa, GHSV=3300 h^{-1}, $X^0_{H_2}$ = 68–70% mol.

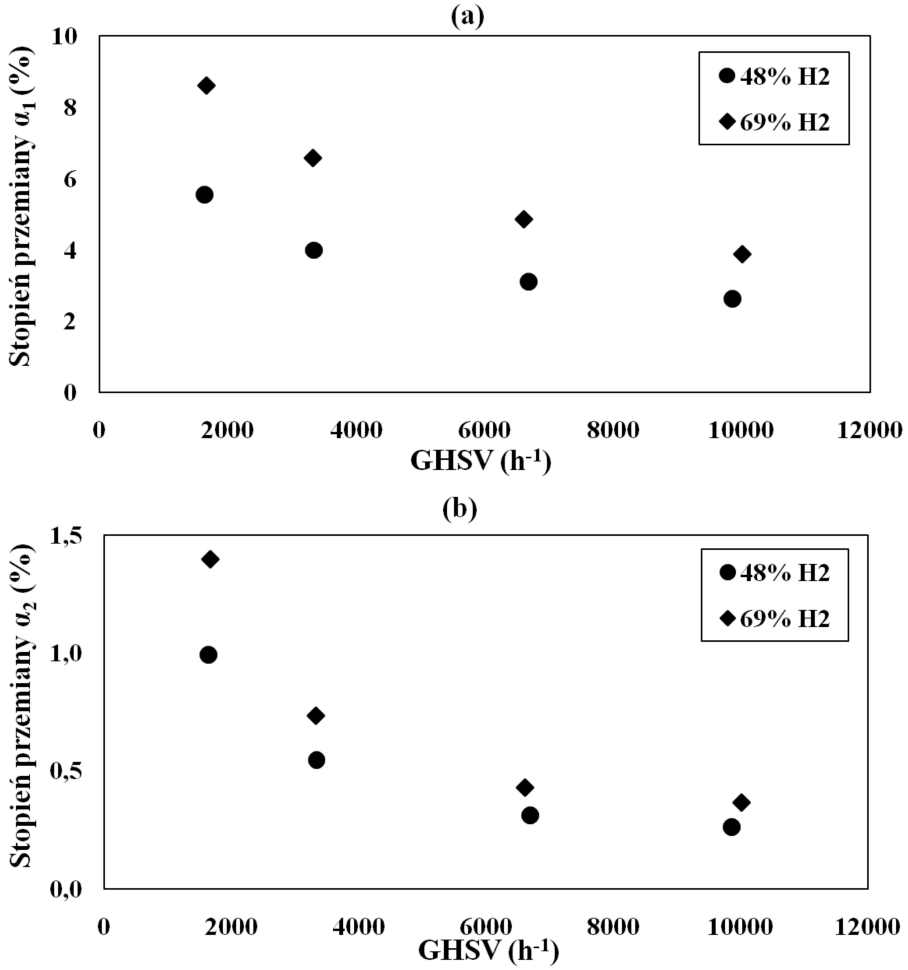
Wszystkie punkty z wyjątkiem dwóch znajdują się poniżej obszaru wyznaczonego przez krzywe równowagi. Uzyskanie wartości większych niż równowagowe było spowodowane błędami pomiarowymi i punkty te nie zostały uwzględnione przy wyznacze-

niu równań kinetycznych i ich parametrów. Warto jednak pamiętać, że krzywe równowagi wyznaczono na drodze teoretycznej.

Dodatkowo badano również zależności stopni przemiany CO_2 (α_1 i α_2) od obciążenia katalizatora dla różnych początkowych stężeń wodoru, ditlenku węgla i tlenku węgla (Rys. 26–28 a, b).

6.6. Wpływ GHSV na stopnie przemiany CO_2 (α_1 i α_2) dla różnego stężenia początkowego H_2

Na rysunkach 26 a, b przedstawiono zależność stopni przemiany CO_2 (α_1 i α_2) od obciążenia katalizatora dla wybranych, początkowych procentów molowych wodoru i dla $X^0_{CO_2} \approx 22\%$ mol.

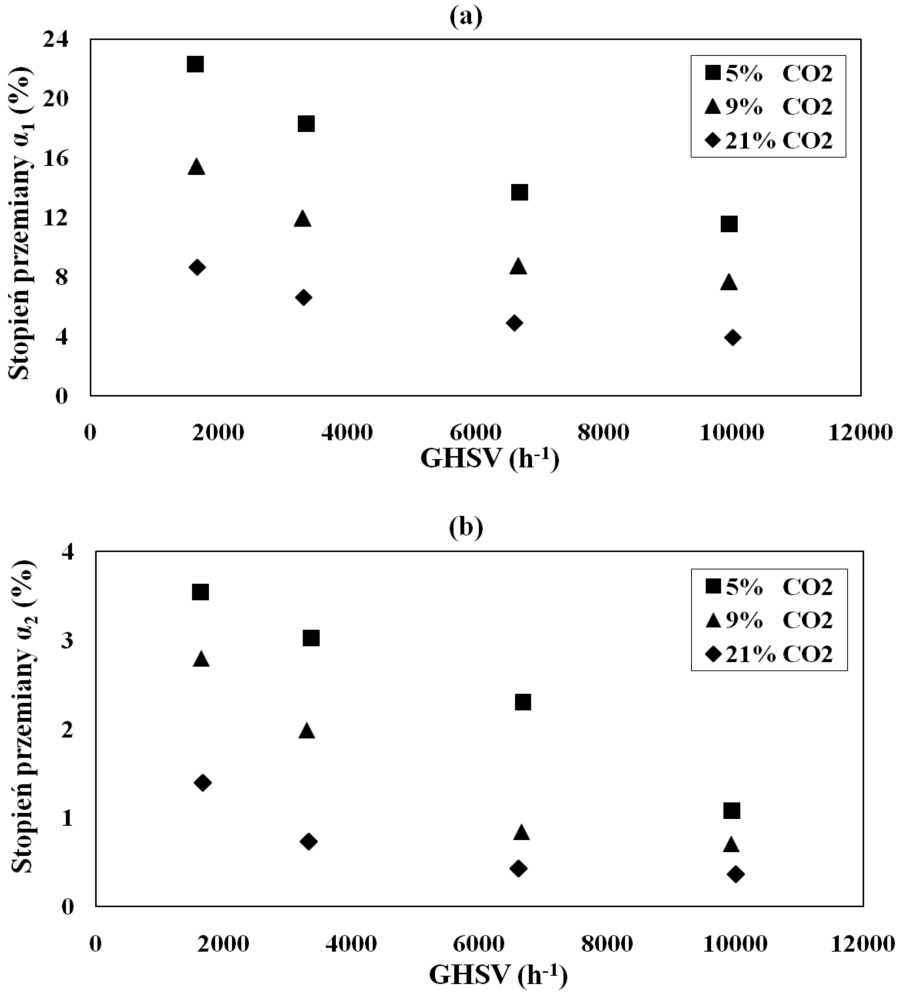


Rys. 26. Zależność stopni przemiany CO_2 (α_1 i α_2) od GHSV dla różnych $X^0_{H_2}$ dla reakcji: (1) (a), (2) (b) i warunków procesu: T= 453 K, p= 8 MPa, $X^0_{CO_2}$ = 21–23% mol.

Dla reakcji (1) wzrost stężenia początkowego wodoru silnie wpływa na stopień przemiany CO_2. Dla reakcji (2) wpływ ten jest niewielki i prawie niezauważalny w szczególności dla obciążeń katalizatora powyżej 4000 h^{-1}.

6.7. Wpływ GHSV na stopnie przemiany CO_2 (α_1 i α_2) dla różnego stężenia początkowego CO_2

Na rysunkach 27 a, b przedstawiono zależność stopni przemiany CO_2 (α_1 i α_2) od obciążenia katalizatora dla różnych początkowych procentów molowych CO_2 i dla $X^0_{H_2} \approx 70\%$ mol.



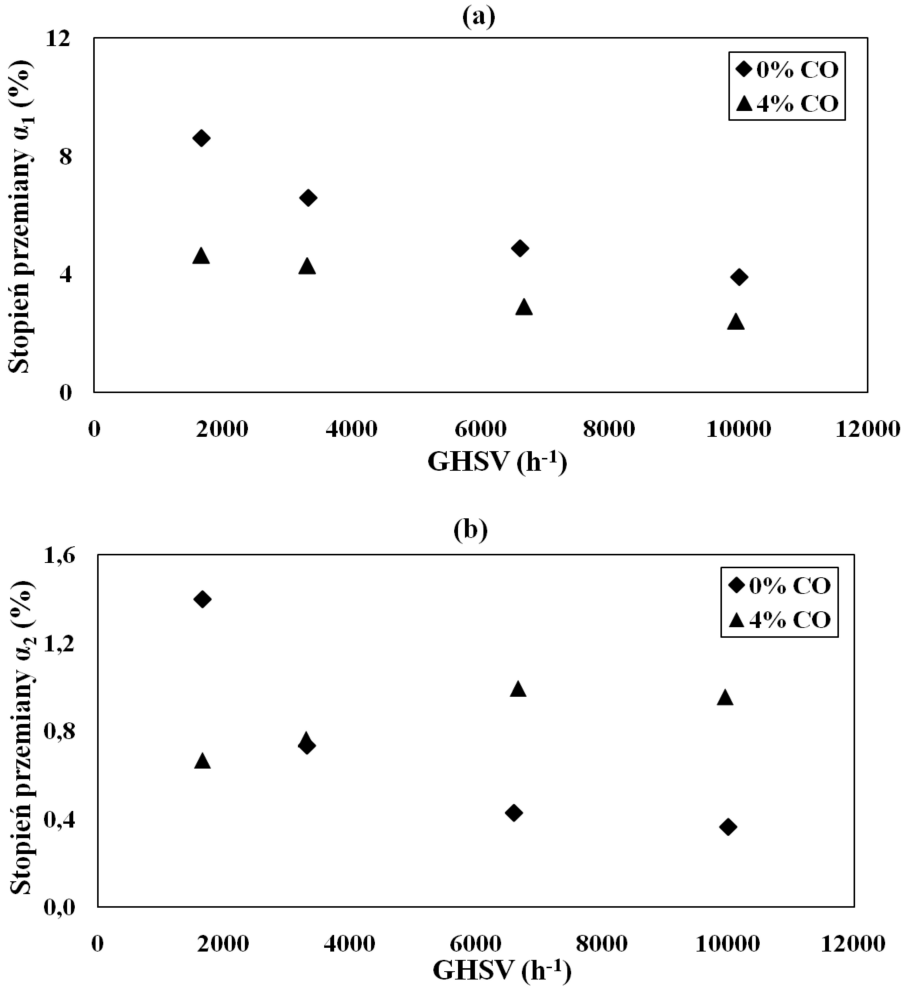
Rys. 27. Zależność stopni przemiany CO_2 (α_1 i α_2) od GHSV dla różnych $X^0_{CO_2}$, dla reakcji: (1) (a), (2) (b) i warunków procesu T= 453 K, p= 8 MPa, $X^0_{H_2}$ = 68–70% mol.

Dla obu reakcji stopnie przemiany CO_2 maleją wraz ze wzrostem obciążenia katalizatora. Dla reakcji (1) i (2) obserwuje się duże zróżnicowanie stopni przemiany CO_2

ze względu na stężenie ditlenku węgla w szczególności dla niskich obciążeń katalizatora (Rys.27 a, b). Warto zauważyć, że dla reakcji (2) dla wyższych wartości GHSV przekraczających 6000 h^{-1} stopień przemiany CO_2 jest zbliżony, niezależnie od $X^0_{CO_2}$ (Rys. 27 b).

6.8. Wpływ GHSV na stopnie przemiany CO_2 (α_1 i α_2) dla różnego stężenia początkowego CO

Na rysunkach 28 a, b przedstawiono zależność stopni przemiany CO_2 (α_1 i α_2) od obciążenia katalizatora dla początkowych procentów molowych CO, przy $X^0_{H_2}$ = 64–70% mol. i $X^0_{CO_2}$ = 21–23% mol.

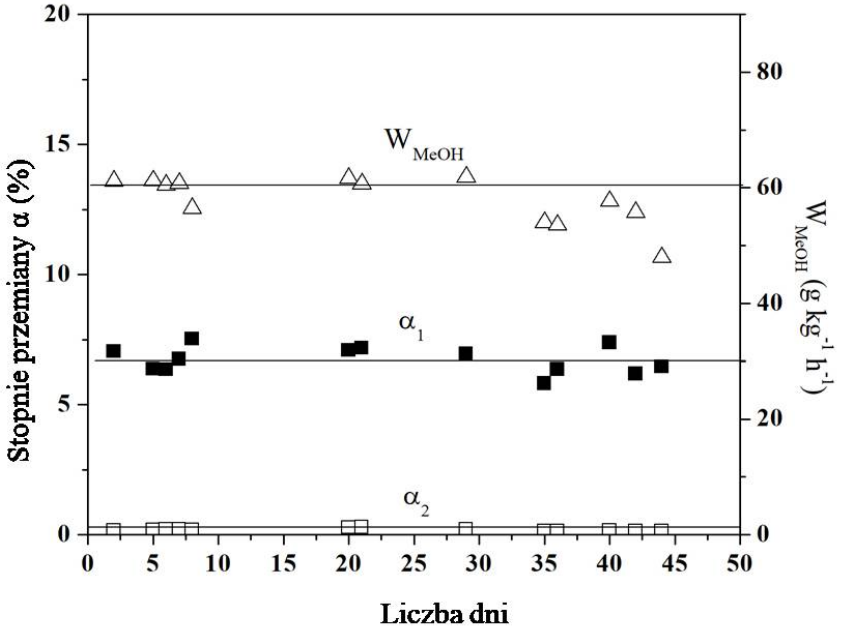


Rys. 28. Zależność stopni przemiany CO_2 (α_1 i α_2) od GHSV dla różnych X^0_{CO} dla reakcji: (1) (a), (2) (b) i warunków procesu: T= 453 K, p= 8 MPa, $X^0_{H_2}$ = 64–70% mol., $X^0_{CO_2}$ = 21–23% mol.

Dla reakcji (1) wpływ stężenia tlenku węgla na stopień przemiany CO_2 jest niewielki i maleje ze wzrostem GHSV (Rys. 28 a). Dla reakcji (2) wprowadzenie 4% tlenku węgla wpływa na zmianę wartości stopnia przemiany CO_2, który rośnie wraz ze wzrostem GHSV (Rys. 28.b). Prawdopodobnie wprowadzony tlenek węgla częściowo redukuje CuO ($CO + CuO \rightarrow CO_2 + Cu^0$) zwiększając ilość aktywnej miedzi, a także ditlenku węgla w mieszaninie reakcyjnej, który wykorzystany jest w reakcji (1) [29, 67].

7. Stabilność katalizatora

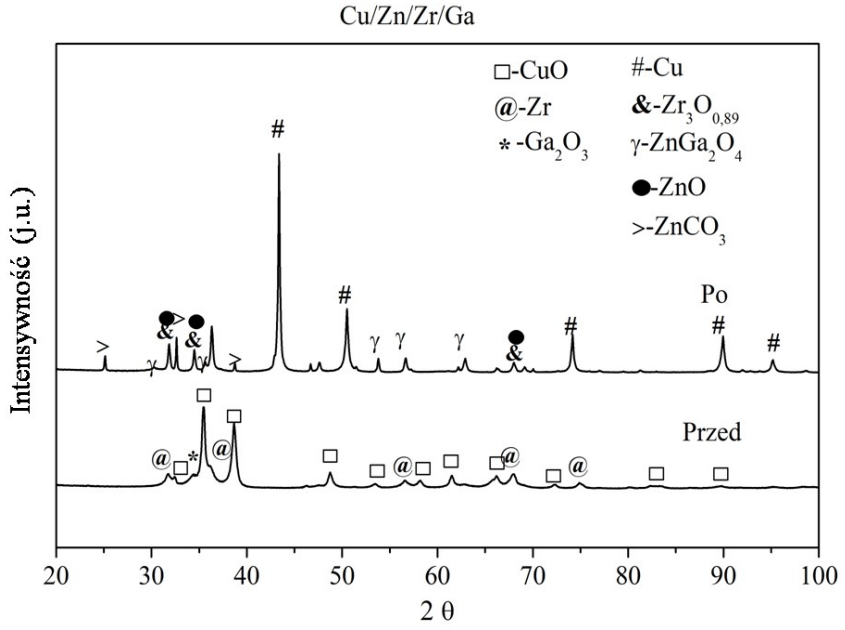
Katalizator podczas pracy powinien zachowywać się stabilnie. Jego aktywność nie powinna ulegać zmianie, a zatem powinien być odporny na różne czynniki (koksowanie, spiekanie). W celu zbadania stabilności określono zależność stopnia przemiany CO_2 i wydajności metanolu w funkcji czasu. Stabilność sprawdzano przez 45 dni, powtarzając pomiary w temperaturze 453 K, dla ciśnienia 8 MPa, przy stałym natężeniu przepływu 100 $ml \cdot min^{-1}$ (GHSV = 3300 h^{-1}) dla mieszaniny reakcyjnej o składzie $X^0_{H_2}$ = 69% mol., $X^0_{CO_2}$ = 21% mol. (Rys. 29).



Rys. 29. Zależność stopni przemiany CO_2 oraz wydajności metanolu od czasu pracy dla reakcji: (1) i (2) i warunków procesu: T=453 K, p=8 MPa, GHSV=3300 h^{-1}, $X^0_{H_2}$ = 69% mol., $X^0_{CO_2}$ = 21% mol.

W trakcie pomiarów dla obu reakcji obserwuje się niewielkie zmiany stopni przemiany CO_2 (α_1 i α_2) od ich wartości średnich przedstawionych na rysunku 29 liniami prostymi, natomiast wydajności metanolu maleje o prawie 20% w stosunku do jej początkowej wartości.

Dane XRD porównujące katalizator przed i po badaniach kinetycznych (Rys. 30) prezentują różnice w jego strukturze. Po pierwsze zaobserwowano, że po syntezie metanolu miedź występuje jedynie w formie całkowicie zredukowanej Cu^0 tym samym została zaburzona równowaga Cu^0/Cu^+, która przyczynia się do osiągnięcia stabilnej wydajności metanolu. Po drugie, w próbce stwierdzono piki o niewielkiej intensywności przypisane strukturze $ZnCO_3$. Prawdopodobnie ZnO w niewielkim stopniu uległ przekształceniu do $ZnCO_3$, blokując centra aktywne adsorpcji CO_2, co spowodowało zmniejszenie wydajności metanolu. Po przeprowadzonych wcześniej badaniach aktywności na innej porcji katalizatora (Rozdziała III.5.2), które trwały znacznie krócej (ok. 8 dni) niż testy kinetyczne, na widmach XRD nie stwierdzono refleksów odnoszący się do $ZnCO_3$ (Rys. 7 b).



Rys. 30. Dyfraktogram XRD katalizatora Cu/Zn/Zr/Ga przed i po badaniach kinetycznych (szczegółowy opis warunków badań kinetycznych znajduje się w Rozdziale III.3.5).

W celu potwierdzenia wcześniejszych obserwacji przeprowadzono dodatkowo badania TGA (opisane w punkcie III.5.1) w atmosferze N_2 i powietrza. Potwierdziły one wystę-

powanie $ZnCO_3$ w próbkach katalizatora po syntezie metanolu. Według danych literaturowych [76] rozkłada się on do ZnO i CO_2 w temperaturze 573 K (Rys. 12 a, b). Przyczyny jego powstania upatruje się w długotrwałej obecności katalizatora w warunkach podwyższonego ciśnienia (8 MPa) [84]. W badaniach zespołu Asha-Kurlandera [85] dotyczących syntezy metanolu z H_2 i CO_2 stwierdzono, że $ZnCO_3$ tworzy się w środowisku kwaśnym, odpowiedzialnym za częściowe rozpuszczenie ZnO w mieszaninie H_2O i CO_2.

IV. WYBÓR POSTACI RÓWNAŃ KINETYCZNYCH

1. Metodyka określenia postaci równań kinetycznych i ich parametrów

Określenie postaci równań kinetycznych jest istotne zarówno ze względów poznawczych oraz praktycznych. Głównym celem badań kinetycznych reakcji chemicznych jest uzyskanie równań kinetycznych, tj. związku między szybkością reakcji oraz stężeniem reagentów i temperaturą. Równie ważne są wartości parametrów kinetycznych. Dopiero po ich uzyskaniu, takie równania można wykorzystać do projektowania i symulacji przebiegu reakcji chemicznych w określonych układach reaktorów.

Prawidłowo przeprowadzone eksperymenty są niezbędnym, pierwszym krokiem mającym na celu uzyskanie właściwej formy równań kinetycznych wraz z ich parametrami.

Na podstawie przeprowadzonych testów kinetycznych uzyskano kilkadziesiąt punktów pomiarowych, które posłużyły do wyznaczenia krzywych kinetycznych (Rozdział III.6) na ich podstawie przeprowadzono wstępną analizę danych pod kątem wpływu parametrów procesu na szybkość reakcji. Kolejnym krokiem było określenie równań kinetycznych syntezy metanolu z CO_2 i H_2 w oparciu o wytypowany mechanizm reakcji.

Do sprawdzenia potencjalnego modelu kinetycznego użyto metodę całkową. Otrzymane dane kinetyczne porównano z danymi uzyskanymi z rozwiązania równań różniczkowych będącymi w istocie bilansem masy dla reaktora rurowego:

$$\frac{d\alpha_1}{d\tau} = \frac{r_1 \cdot m_{ckat.}}{\left(X^0_{CO_2} + X^0_{CO}\right) \cdot \dot{F}_{0n}}, \tag{20}$$

$$\frac{d\alpha_2}{d\tau} = \frac{r_2 \cdot m_{ckat.}}{\left(X^0_{CO_2} + X^0_{CO}\right) \cdot \dot{F}_{0n}}, \tag{21}$$

w którym α_1, α_2 oznaczają stopnie przemiany CO_2 w reakcji (1) i (2), $\tau = \frac{m_{kat.}}{m_{ckat.}}$ oznacza bezwymiarową zmienną przestrzenną, a m_k *i* m_{ck} bieżącą i całkowitą masę katalizatora, r_1 i r_2 to odpowiednio szybkości reakcji (1) i (2), $X^0_{CO_2}$ początkowy procent molowy CO_2, X^0_{CO} początkowy procent molowy CO, a F_{0n} molowe natężenie przepływu mieszaniny reakcyjnej na wlocie do reaktora. W miejsce r_1 i r_2 w równaniach (20) i (21) wstawiono analizowane postacie równań kinetycznych. Uzyskane równania różniczkowe (20) i (21) całkowano, używając metody numerycznej Rungego i Kutta IV, a obliczone wartości stopni przemiany CO_2 porównywano z odpowiadającymi im wartościami doświadczalnymi.

Jako miary dopasowania modelu do danych doświadczalnych modelu wykorzystano średni błąd względny określony poniższym wzorem:

$$k_{on}, E_n, K_{0i}, \Delta H_{0i} = arg\ min \sum_{j=1}^{M} \sum_{l=1}^{N} abs \frac{\alpha_{jl}^{obl} - \alpha_{jl}^{doś}}{\alpha_{jl}^{doś}}, \qquad (22)$$

w którym M oznacza liczbę zestawów danych, N liczbę punktów pomiarowych w zestawie danych, α^{obl} obliczony stopień przemiany CO_2, $\alpha^{doś}$ wyznaczony doświadczalnie stopień przemiany CO_2, przy czym j odnosi się do reakcji, a l odnosi się do próbek.

Do równoczesnego wyznaczenia powyższych wartości wykorzystano metodę regresji nieliniowej Levenberga i Marquardta.

Całość obliczeń numerycznych wykonano z użyciem autorskiego oprogramowania napisanego w języku BASIC.

Wyniki estymacji parametrów funkcji celu (22) dla analizowanych mechanizmów reakcji (1) i (2) przedstawiono na wykresach 31–40 ilustrujących różnicę pomiędzy doświadczalnymi ($\alpha_1^{doś}$, $\alpha_2^{doś}$), a obliczanymi (α_1^{obl}, α_2^{obl}) stopniami przemiany CO_2. Na wykresach 31–40 odróżniono punkty dla mieszanek bez CO (+) i z CO (O), w celu ułatwienia interpretacji wyników.

2. Proponowane postacie równań kinetycznych

Rozważono kilka różnych postaci układów równań kinetycznych mogących znaleźć zastosowanie w opisie danych eksperymentalnych procesu syntezy metanolu z CO_2 i H_2. Przeanalizowano równania opracowane przez Graafa i wsp. [60] oraz Vanden Bussche i Froment [68]. Wzięto też pod uwagę podstawową postać równań kinetycznych typu Langmuira–Hinshelwooda (LH) [86–88] z uwzględnieniem członów sorp-

cyjnych wszystkich reagentów. Dopuszczono też możliwość modyfikacji wartości wykładników potęgowych w mianowniku (podejście Yanga–Hougena) [89].

2.1. Równania kinetyczne Graafa i wsp.

Analizując równania kinetyczne Graafa i wsp. [60] uwzględnione zostaną reakcje (1) i (2) bez syntezy metanolu z CO. W mechanizmie proponowanym przez Graafa i wsp. [60] zakłada się występowanie dwóch centrów aktywnych ($\theta_i^{\mathrm{I}}, \theta_i^{\mathrm{II}}$), na których następuje sorpcja. Mechanizm ten ilustruje następujący układ równań stechiometrycznych:

reakcja (1)

$$CO_2 + \theta_0^{\mathrm{I}} \leftrightarrow \theta_{CO_2}^{\mathrm{I}} \qquad (K_{CO_2}) \qquad (23)$$

$$H_2 + 2\theta_0^{\mathrm{II}} \leftrightarrow 2\theta_H^{\mathrm{II}} \qquad (K_{H_2}) \qquad (24)$$

$$\theta_{CO_2}^{\mathrm{I}} + \theta_H^{\mathrm{II}} \leftrightarrow \theta_{HCO_2}^{\mathrm{I}} + \theta_0^{\mathrm{II}} \qquad (k_{1a}) \qquad (25)$$

$$\theta_{HCO_2}^{\mathrm{I}} + \theta_H^{\mathrm{II}} \leftrightarrow \theta_{H_2CO_2}^{\mathrm{I}} + \theta_0^{\mathrm{II}} \qquad (k_{1b}) \qquad (26)$$

$$\theta_{H_2CO_2}^{\mathrm{I}} + \theta_H^{\mathrm{II}} \leftrightarrow \theta_{H_3CO_2}^{\mathrm{I}} + \theta_0^{\mathrm{II}} \qquad (k_{1c}) \qquad (27)$$

$$\theta_{H_3CO_2}^{\mathrm{I}} + \theta_H^{\mathrm{II}} \leftrightarrow \theta_{H_2CO}^{\mathrm{I}} + \theta_{H_2O}^{\mathrm{II}} \qquad (k_{1d}) \qquad (28)$$

$$\theta_{H_2CO}^{\mathrm{I}} + \theta_H^{\mathrm{II}} \leftrightarrow \theta_{H_3CO}^{\mathrm{I}} + \theta_0^{\mathrm{II}} \qquad (k_{1e}) \qquad (29)$$

$$\theta_{H_3CO}^{\mathrm{I}} + \theta_H^{\mathrm{II}} \leftrightarrow CH_3OH + \theta_0^{\mathrm{I}} + \theta_0^{\mathrm{II}} \qquad (30)$$

reakcja (2)

$$\theta_{CO_2}^{\mathrm{I}} + \theta_H^{\mathrm{II}} \leftrightarrow \theta_{HCO_2}^{\mathrm{I}} + \theta_0^{\mathrm{II}} \qquad (k_{2a}) \qquad (31)$$

$$\theta_{HCO_2}^{\mathrm{I}} + \theta_H^{\mathrm{II}} \leftrightarrow \theta_{CO}^{\mathrm{I}} + \theta_{H_2O}^{\mathrm{II}} \qquad (k_{2b}) \qquad (32)$$

Według przedstawionego mechanizmu metanol powstaje poprzez liczne produkty pośrednie, których stężenie jest zbyt niskie, aby uwzględniać ich wpływ na szybkość procesu. Ponadto zakłada się całkowite zajęcie centrów aktywnych $\theta_i^{\mathrm{I}}, \theta_i^{\mathrm{II}}$ przez reagenty oraz rozpad cząsteczek wodoru do atomów. Etapami limitującymi szybkości reakcji uwodornienia CO_2 do metanolu są reakcje powierzchniowe zapisane odpowiednio równaniami (27) i (32). W rezultacie Graaf i wsp. [60] uzyskali następujący układ równań kinetycznych:

$$r_1 = k_1 K_{CO_2} \left[\frac{p_{H_2}^{1,5} p_{CO_2} - \frac{p_{MeOH}\, p_{H_2O}}{K_{eq1}\, p_{H_2}^{1,5}}}{\left(1 + K_{CO}\, p_{CO} + K_{CO_2}\, p_{CO_2}\right)\left(p_{H_2}^{0,5} + \frac{K_{H_2O}}{K_{H_2}^{0.5}}\, p_{H_2O} \right)} \right] , \qquad (33)$$

$$r_2 = k_2 K_{CO_2} \left[\frac{p_{H_2}\, p_{CO_2} - \frac{p_{CO}\, p_{H_2O}}{K_{eq2}}}{\left(1 + K_{CO}\, p_{CO} + K_{CO_2}\, p_{CO_2}\right)\left(p_{H_2}^{0,5} + \frac{K_{H_2O}}{K_{H_2}^{0.5}}\, p_{H_2O} \right)} \right] , \qquad (34)$$

gdzie stała szybkości n- tej reakcji (k_n) wyrażona jest równaniem Arrheniusa:

$$k_n = k_{on} exp\left(\frac{-E_n}{RT} \right), \qquad (\mathrm{mol \cdot kg_{kat.}^{-1} \cdot h^{-1}}) \qquad (35)$$

gdzie: k_{on} to stała przedwykładnicza n-tej reakcji, E_n to energia aktywacji n-tej reakcji ($\mathrm{J \cdot mol^{-1}}$) natomiast R to stała gazowa ($\mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$).

Ciśnienia parcjalne (p_i) i–tego reagenta wyznaczano z równania:

$$p_i = x_i\, p_c , \qquad (\mathrm{MPa}) \qquad (36)$$

gdzie: x_i to ułamek molowy i-tego reagenta, a p_c jest ciśnieniem całkowitym.

Stała równowagi sorpcji (K_i) i–tego reagenta zmienia się z temperaturą według równania:

$$K_i = K_{0i} exp\left(\frac{\Delta H_i}{RT} \right), \qquad (\mathrm{MPa^{-1}}) \qquad (37)$$

gdzie: ΔH_i odpowiada entalpii (ciepłu) sorpcji i–tego reagenta.

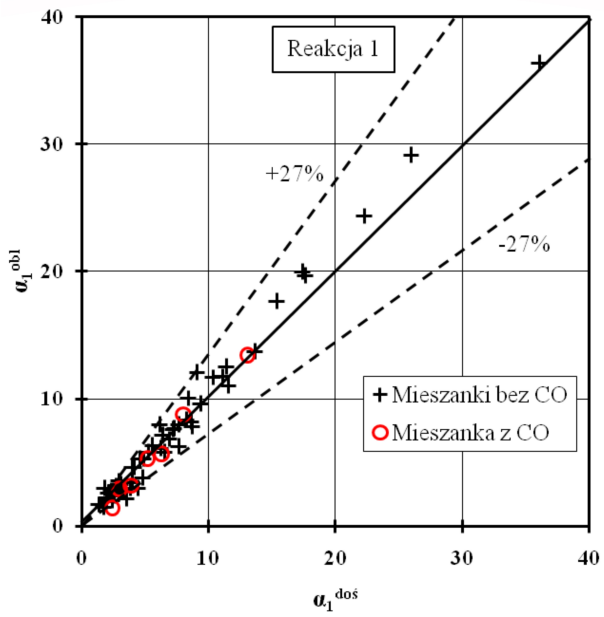
Stałe termodynamiczne równowagi n–tej reakcji (K_{eqn}) obliczano ze wzorów zamieszczonych w publikacji [72]:

$$log_{10}(K_{eq1}) = \frac{3066}{T} - 10{,}592 , \qquad (\mathrm{MPa^{-1}}) \qquad (38)$$

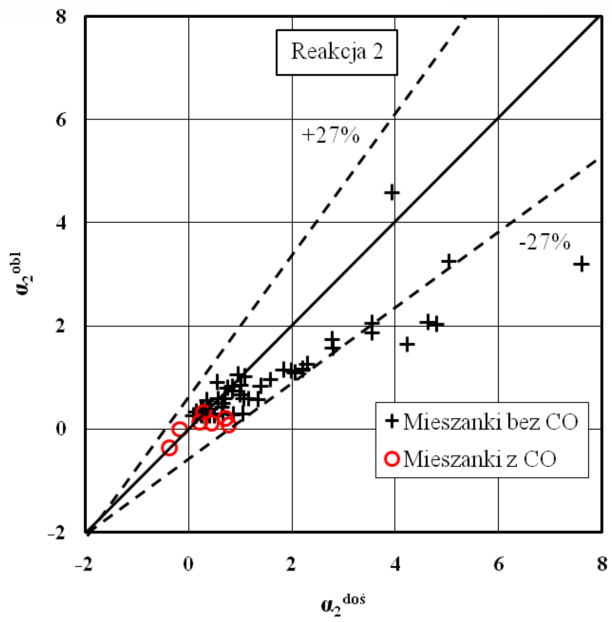
$$log_{10}(K_{eq2}) = -\frac{2073}{T} + 2{,}029 . \qquad (\mathrm{MPa^{-1}}) \qquad (39)$$

Na rysunkach 31 i 32 zaprezentowano dopasowanie modelu opracowanego przez zespół Graafa i wsp. [60] do otrzymanych w niniejszych badaniach danych doświadczalnych. Jak widać na rysunku 31 dla reakcji (1) uzyskano w miarę dobrą dokładność dopasowania modelu do danych eksperymentalnych. Część punktów ($\alpha_1^{doś}$<15%) leży w obszarze średniego błędu względnego i rozkłada się równomiernie

wokół prostej odpowiadającej równym wartościom doświadczalnych i obliczanych stopni przemiany CO_2 (przekątna). Niestety pozostałe punkty leżą powyżej przekątnej.



Rys. 31. Porównanie wyznaczonych doświadczalnie ($\alpha^{doś}$) i obliczonych (α^{obl}) stopni przemiany CO_2 na podstawie modelu Graafa i wsp. [60] dla reakcji (1) ($CO_2 + 3H_2 \xrightarrow[T]{Kat.} CH_3OH + H_2O$).



Rys. 32. Porównanie wyznaczonych doświadczalnie ($\alpha^{doś}$) i obliczonych (α^{obl}) stopni przemiany CO_2 na podstawie modelu Graafa i wsp. [60] dla reakcji (2) ($CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O$).

Z odmienną sytuacją mamy do czynienia dla punktów zilustrowanych na Rysunku 32. Znacząca liczba punktów w szczególności dla wyższych temperatur i mieszanek z CO leży na granicy lub poniżej obszaru ±27% średniego błędu względnego.

Wyznaczona energia aktywacji dla reakcji (1) jest niższa niż dla reakcji (2) (Tabela 8). Podobną prawidłowość otrzymał Graaf i wsp. [60], z tą różnicą że uzyskana przez nich energia aktywacji dla reakcji (1) była mniejsza o ponad 10 kJ·mol^{-1}, a dla reakcji (2) była większa o 30 kJ·mol^{-1} (porównaj Tabela 2 i 8).

Tabela 8. Wartości estymowanych parametrów dla równań Graafa.

Reakcja 1				Reakcja 2			
k_{o1} (mol·kg$_{kat.}^{-1}$·h^{-1})		E_1 (J·mol^{-1})		k_{o2} (mol·kg$_{kat.}^{-1}$·h^{-1})		E_2 (J·mol^{-1})	
9,5·10^{1}		78000±300		8,4·10^{3}		94370±300	
Pozostałe parametry							
K_{0CO_2} (Pa^{-1})	ΔH_{0CO_2} (J·mol^{-1})	K_{0CO} (Pa^{-1})	ΔH_{0CO} (J·mol^{-1})	K_{0H_2} (Pa$^{-0,5}$)	ΔH_{0H_2} (J·mol^{-1})	K_{0H_2O} (Pa^{-1})	ΔH_{0H_2O} (J·mol^{-1})
8,2·10^{-6}	5393±300	1,8·10^{-7}	17860±300	2,7·10^{-8}	7472±300	9,7·10^{-7}	20350±300
Średni błąd względny dopasowania modelu do danych doświadczalnych (%)							27

Obliczone na podstawie estymowanych parametrów (Tabela 8) stopnie przemiany CO_2 (α_2^{obl}), dla wyższych wartości α_2^{obl}, są zaniżone w porównaniu do otrzymanych doświadczalnie ($\alpha_2^{doś}$), co przedstawiono na Rys. 32 .

Średni błąd względny dopasowania modelu do wyników eksperymentalnych dla obu reakcji wynosił 27% dla 59 punktów pomiarowych.

2.2. Równania kinetyczne Vanden Bussche i Froment

Vanden Bussche i Froment założyli, że proces przebiega zgodnie z mechanizmem Langmuira–Hinshelwooda. Według nich metanol, podobnie jak w mechanizmie rozważanym przez Graafa i wsp. [60], powstaje w wyniku wieloetapowego uwodornienia CO_2 poprzez pośrednie organiczne związki tlenowe (m.in. mrówczany). Przyjęli oni obecność na powierzchni katalizatora równocennych centrów aktywnych.

W związku z powyższym dla obu reakcji chemicznych autorzy rozważyli następujące etapy pośrednie [68]:

reakcja (1)

$$CO_2(\text{gaz}) + \theta_0 \leftrightarrow \theta_O + CO\ (\text{gaz}) \qquad (k_{1a}, K_1) \qquad (40)$$

$$H_2 + 2\theta_0 \leftrightarrow 2\theta_H \qquad (K_{H_2}) \qquad (41)$$

$$CO_2(\text{gaz}) + \theta_O + \theta_0 \leftrightarrow 2\theta_{CO_3} \qquad (K_2) \qquad (42)$$

$$2\theta_{CO_3} + \theta_H \leftrightarrow 2\theta_{HCO_3} + \theta_0 \qquad (K_3) \qquad (43)$$

$$2\theta_{HCO_3} + \theta_0 \leftrightarrow 2\theta_{HCO_2} + \theta_O \qquad (K_4) \qquad (44)$$

$$2\theta_{HCO_2} + \theta_H \leftrightarrow 2\theta_{H_2CO_2} + \theta_0 \qquad (k_{5a}) \qquad (45)$$

$$2\theta_{H_2CO_2} \leftrightarrow \theta_{H_2CO} + \theta_O \qquad (K_{5b}) \qquad (46)$$

$$\theta_{H_2CO} + \theta_H \leftrightarrow \theta_{H_3CO} + \theta_0 \qquad (K_6) \qquad (47)$$

$$\theta_{H_3CO} + \theta_H \leftrightarrow CH_3OH + 2\theta_0 \qquad (K_7) \qquad (48)$$

reakcja (2)

$$\theta_O + \theta_H \leftrightarrow \theta_{OH} + \theta_0 \qquad (K_8) \qquad (49)$$

$$\theta_{OH} + \theta_H \leftrightarrow \theta_{H_2O} + +\theta_0 \qquad (K_9) \qquad (50)$$

$$\theta_{H_2O} \leftrightarrow H_2O + \theta_0 \qquad (K_{H_2O}) \qquad (51)$$

W istocie „źródłem” metanolu jest CO powstały na skutek adsorpcji i rozkładu CO_2 (40).

W oparciu o powyższe równania Vanden Bussche i Fromenta [68] szybkości obu reakcji (r_1 i r_2) zapisali w postaci:

$$r_1 = k_{5a} \cdot K_2' \cdot K_3 \cdot K_4 \cdot K_{H_2} \cdot p_{\mathrm{H_2}} \cdot p_{\mathrm{CO_2}} \cdot \left(1 - \frac{1}{K_{eq1}} \frac{p_{\mathrm{MeOH}} \cdot p_{\mathrm{H_2O}}}{p_{\mathrm{H_2}}^3 \cdot p_{\mathrm{CO_2}}}\right) \cdot \theta_0^3, \qquad (52)$$

$$r_2 = k_2 \cdot p_{\mathrm{CO_2}} \left(1 - \frac{p_{\mathrm{CO}} \cdot p_{\mathrm{H_2O}}}{K_{eq2} \cdot p_{\mathrm{H_2}} \cdot p_{\mathrm{CO_2}}}\right) \cdot \theta_0 . \qquad (53)$$

Zastępując w równaniach (52) i (53) wyrażenie na ułamek wolnej powierzchni (θ_0):

$$\theta_0 = \frac{1}{1 + \frac{K_{H_2O} \cdot p_{H_2O}}{K_8 \cdot K_9 \cdot K_{H_2} \cdot p_{H_2}} + K_{H_2}^{0,5} \cdot p_{H_2}^{0,5} \cdot p_{CO_2} + K_{H_2O} \cdot p_{H_2O}}, \qquad (54)$$

i upraszczając wyrażenia w równaniu (52): $k_1 = k_{5a} K_2 K_3 K_4 K_{\mathrm{H_2}}$, $k_{\mathrm{c}} = \frac{K_{\mathrm{H_2O}}}{K_8 K_9 K_{\mathrm{H_2}}}$, $k_{\mathrm{a}} = \sqrt{K_{\mathrm{H_2}}}$, $k_{\mathrm{b}} = K_{\mathrm{H_2O}}$, $K_2' = K_2 \cdot \theta_0$ Vanden Bussche i Froment [68] otrzymali następujące postacie równań kinetycznych:

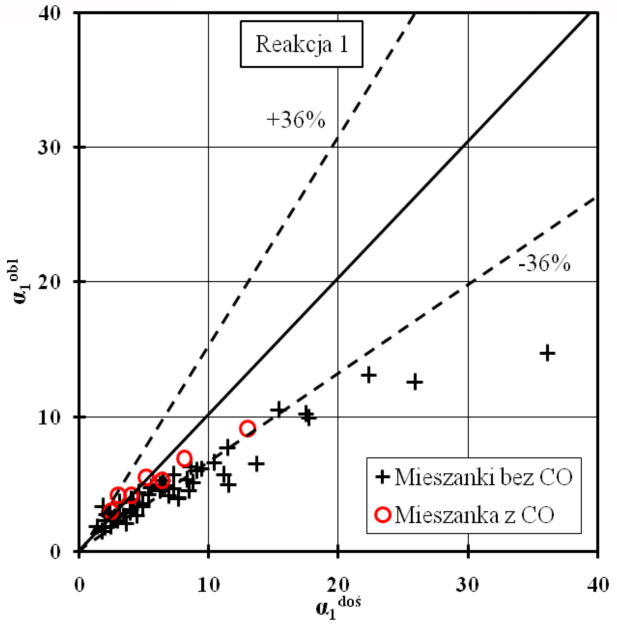
$$r_1 = \frac{k_1 p_{\mathrm{H_2}} p_{\mathrm{CO_2}} \left(1 - \frac{1}{K_{eq1}} \frac{p_{\mathrm{MeOH}} p_{\mathrm{H_2O}}}{p_{\mathrm{H_2}}^3 p_{\mathrm{CO_2}}}\right)}{\left(1 + k_{\mathrm{c}} \frac{p_{\mathrm{H_2O}}}{p_{\mathrm{H_2}}} + k_{\mathrm{a}} \sqrt{p_{\mathrm{H_2}}} + k_{\mathrm{b}} p_{\mathrm{H_2O}}\right)^3}, \qquad (55)$$

$$r_2 = \frac{k_2 p_{CO_2}\left(1 - K_{eq2}\dfrac{p_{CO}\,p_{H_2O}}{p_{H_2}\,p_{CO_2}}\right)}{\left(1 + k_c\dfrac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} + k_a\sqrt{p_{H_2}} + k_b p_{H_2O}\right)}. \tag{56}$$

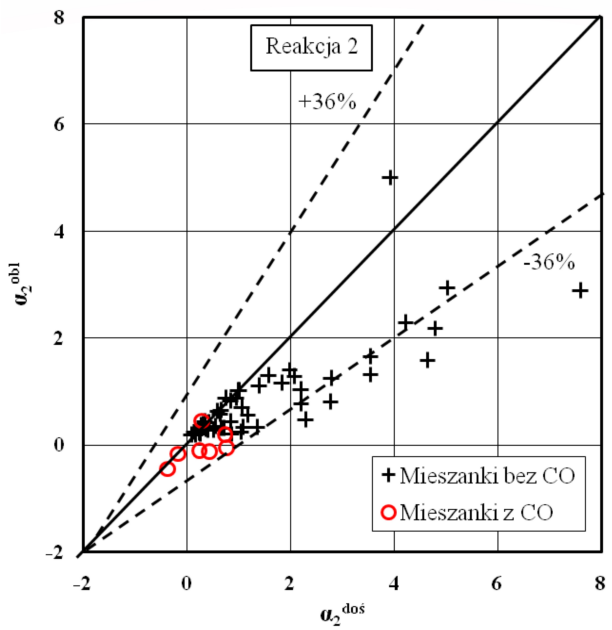
W równaniach tych stałe równowagi reakcji (K_{eq1}, K_{eq2}) wyznacza się z zależności (38) i (39). Stała k_1 jest iloczynem stałej szybkości reakcji etapu limitującego szybkość (45) oraz stałych sorpcji dla reakcji (41–44). Podobnie jak k_1, stała k_2 jest iloczynem stałej szybkości etapu limitującego szybkość reakcji (40) i stałych sorpcji reakcji (41–44).

Na rysunkach 33 i 34 zaprezentowano wyniki dopasowania równań kinetycznych Vanden Bussche i Fromenta [68] do danych eksperymentalnych.

Większość punktów pomiarowych leży nierównomiernie wokół przekątnej i poza obszarem ±36% średniego błędu względnego. Dyskwalifikuje to powyższy model, pomimo że niektóre punkty pomiarowe dla niższych stopni przemiany CO_2 są rozłożone w miarę równomiernie na i wokół przekątnej.



Rys. 33. Porównanie wyznaczonych doświadczalnie ($\alpha^{doś}$) i obliczonych (α^{obl}) stopni przemiany CO_2 na podstawie modelu Vanden Bussche i Froment [68] dla reakcji (1) ($CO_2 + 3H_2 \xrightarrow[T]{Kat.} CH_3OH + H_2O$).



Rys. 34. Porównanie wyznaczonych doświadczalnie ($\alpha^{doś}$) i obliczonych (α^{obl}) stopni przemiany CO_2 na podstawie modelu Vanden Bussche i Froment [68] dla reakcji (2) ($CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O$).

Wyznaczone w wyniku minimalizacji funkcji celu (22) wartości energii aktywacji w przeciwieństwie do parametrów otrzymanych przez Vanden Bussche i Fromenta [68] i sprawdzonych przez Ledakowicza i wsp. [70] mają sens fizyczny (wartości dodatnie) (Tabela 9).

Tabela 9. Wartości estymowanych parametrów dla równań Vanden Bussche i Froment.

Reakcja 1			Reakcja 2	
k_{o1} (mol·kg$_{kat.}^{-1}$·h^{-1}·Pa^{-2})	E_1 (J·mol^{-1})		k_{o2} (mol·kg$_{kat.}^{-1}$·h^{-1}·Pa^{-2})	E_2 (J·mol^{-1})
$4{,}8\cdot10^{1}$	59210±200		$2{,}8\cdot10^{5}$	81910±200
Pozostałe parametry				
k_c (–)	k_a (Pa$^{-0,5}$)	ΔH_a (J·mol^{-1})	k_b (Pa$^{-0,5}$)	ΔH_b (J·mol^{-1})
$3{,}2\cdot10^{2}$	$4{,}9\cdot10^{-6}$	68,6±100	$5{,}8\cdot10^{-8}$	4177±300
Średni błąd względny dopasowania modelu do danych doświadczalnych (%)				36

Obliczone na ich podstawie stopnie przereagowania są, jak widać na wykresach 33 i 34 istotnie różne od doświadczalnych. Tendencja ta jest widoczna zwłaszcza dla punktów odpowiadających doświadczeniom z udziałem mieszanek gazowych bez CO (Rys. 33 i 34).

Estymowane ciepła sorpcji (ΔH_a, ΔH_b) istotnie różnią się od otrzymanych przez Vanden Bussche i Fromenta [68] (porównaj Tabele 2 i 9).

Średni błąd względny dopasowania modelu do wyników eksperymentalnych dla obu reakcji wynosił 36% dla 59 punktów pomiarowych.

2.3. Różne postacie równań kinetycznych typu Langmuira–Hinshelwooda

Popularne w literaturze przedmiotu modele kinetyczne syntezy metanolu Graafa i wsp. [60] oraz Vanden Bussche i Froment [68] nie sprawdziły się w opisie matematycznym otrzymanych danych doświadczalnych. W związku z tym zdecydowano się na przeanalizowanie innych typów równań. Alternatywą mogą być tu równania empiryczne, oparte na podstawowej postaci równań kinetycznych typu Langmuira–Hinshelwooda. Tego typu sposób konstrukcji równań został zaproponowany przez Yanga–Hougena [88].

Podstawowa postać równań kinetycznych powstała w oparciu o następujące założenia:

- etapem limitującym szybkości reakcji jest reakcja powierzchniowa pomiędzy jednocześnie zaadsorbowanymi cząsteczkami CO_2 i H_2,
- wszystkie centra aktywne są równocenne,
- sorpcji na powierzchni katalizatora ulegają wszystkie reagenty,
- nie rozpatruje się produktów pośrednich (powstałych z rozpadu cząsteczek do atomów),

w rezultacie uzyskuje się:

$$r_1 = k_1 \cdot \left[\frac{p_{H_2}^2 \cdot p_{CO_2} - \dfrac{p_{CH_3OH} \cdot p_{H_2O}}{K_{eq1} \cdot p_{H_2}}}{\left(1 + K_{H_2} \cdot p_{H_2} + K_{CO_2} \cdot p_{CO_2} + K_{CH_3OH} \cdot p_{CH_3OH} + K_{CO} \cdot p_{CO} + K_{H_2O} \cdot p_{H_2O}\right)^a} \right], \quad (57)$$

$$r_2 = k_2 \cdot \left[\frac{p_{H_2} \cdot p_{CO_2} - \dfrac{p_{CO} \cdot p_{H_2O}}{K_{eq2}}}{\left(1 + K_{H_2} \cdot p_{H_2} + K_{CO_2} \cdot p_{CO_2} + K_{CH_3OH} \cdot p_{CH_3OH} + K_{CO} \cdot p_{CO} + K_{H_2O} \cdot p_{H_2O}\right)^b} \right]. \quad (58)$$

Stałe równowagi reakcji (1) i (2) zaczerpnięte z [90] mają następującą postać:

$$log_{10}(K_{eq1}) = \frac{3217}{T} - 10{,}889\,, \qquad (\mathrm{MPa}^{-1}) \qquad (59)$$

$$log_{10}(K_{eq2}) = \frac{1922}{T} - 1{,}732\,. \qquad (\mathrm{MPa}^{-1}) \qquad (60)$$

W powyższych równaniach została zachowana standardowa postać równań kinetycznych typu Langmuira–Hinshelwooda uwzględniająca człon kinetyczny, moduł napędowy procesu i człon sorpcyjny. Człon kinetyczny tych równań zawiera jedynie stałe szybkości reakcji k_1 oraz k_2, pominięte natomiast zostały w nim stałe sorpcji. Człon sorpcyjny uwzględnia wszystkie reagenty biorące udział w niniejszym procesie. Jak sugeruje Yang–Hougen [88] zmiana wykładników potęg daje natomiast możliwość dostosowania równań do różnych zachowań zmian stężeń obserwowanych w reakcjach chemicznych. Dlatego wartości wykładników *a* i *b* w równaniach (57) i (58) sprawdzono dla wartości proponowanych przez Kubota i wsp. [71] (a= 2; b= 1), Skrzypka i wsp. [66] (a= 3; b= 2), pamiętając, że wartości te wyznaczone zostały dla nieco innych układów równań kinetycznych. Dodatkowo sprawdzono również równanie kinetyczne, dla którego przyjęto odpowiednio wartości a= 4; b= 2. Podsumowując, przeanalizowano następujące warianty wykładników potęg:

- wariant I: a= 4 dla r_1; b=2 dla r_2,
- wariant II: a= 2 dla r_1; b=1 dla r_2,
- wariant III: a= 3 dla r_1; b=2 dla r_2,

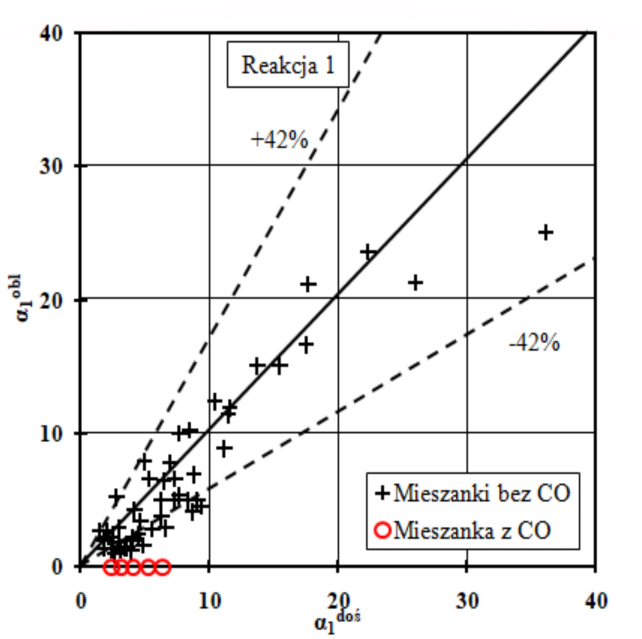
dla których wyniki obliczeń numerycznych przedstawiono w kolejnych podrozdziałach.

2.3.1. Wariant I: a= 4; b= 2

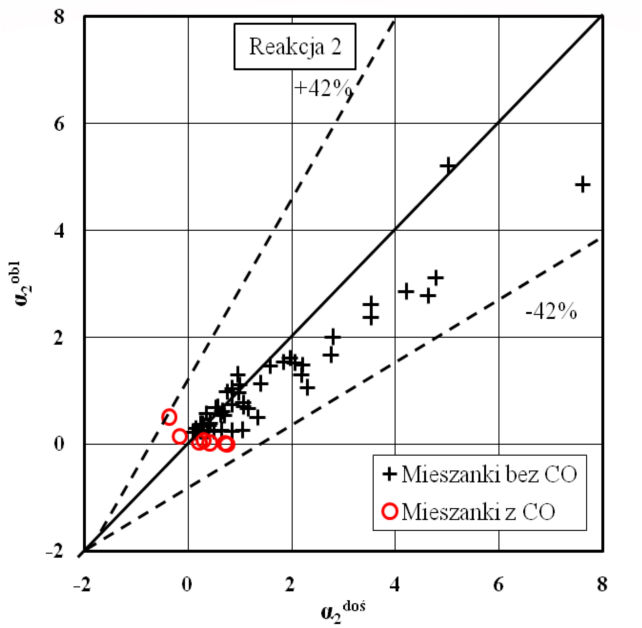
Na rysunkach 35 i 36 przedstawiono dopasowanie równań kinetycznych do otrzymanych danych eksperymentalnych według **wariantu I**.

Dla reakcji (1) większość punktów w szczególności odpowiadających niższym stopniom przemiany CO_2 (<5%) leży poza obszarem średniego błędu względnego. Punkty pomiarowe odpowiadające wysokim stopniom przemiany CO_2 (>10%), jako jedyne rozkładają się w miarę równomiernie wokół przekątnej. Okazało się nie możliwe dopasowanie zaproponowanego modelu kinetycznego do punktów odnoszących się do mieszanek z tlenkiem węgla (Rys. 35). Dla reakcji (2) uzyskano dosyć dobrą dokładność, ponieważ punkty leżą w obszarze średniego błędu względnego, ale dla wysokich stopni przemiany CO_2 (>2%) model zaniża obliczone wartości stopni przemiany CO_2 w porównaniu do doświadczalnych (Rys. 36).

Wyznaczona w wyniku minimalizacji funkcji celu (22) energia aktywacji podobnie jak w poprzednio rozważanych równaniach kinetycznych (Rozdział IV.2.1 oraz



Rys. 35. Porównanie wyznaczonych doświadczalnie ($\alpha^{doś}$) i obliczonych (α^{obl}) stopni przemiany CO_2, liczonego według wariantu I, dla reakcji (1) ($CO_2 + 3H_2 \xrightarrow[T]{Kat.} CH_3OH + H_2O$).



Rys. 36. Porównanie wyznaczonych doświadczalnie ($\alpha^{doś}$) i obliczonych (α^{obl}) stopni przemiany CO_2, liczonego według wariantu I, dla reakcji (2) ($CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O$).

IV.2.2) dla reakcji (1) jest aż o 30 $kJ \cdot mol^{-1}$ niższa niż dla reakcji (2). Wskazuje to na większą wrażliwość temperaturową reakcji RWGS. Estymowane wartości energii

aktywacji są podobne do wyznaczanych za pomocą równań Vanden Bussche i Froment [68] (Tabela 9 i 10). Estymowane wartości ciepła sorpcji produktów i substratów są bardzo zróżnicowana, co przedstawiono w Tabeli 10.

Tabela 10. Wartości estymowanych parametrów według wariantu I.

Reakcja 1					Reakcja 2				
k_{01} (mol·kg$_{kat.}^{-1}$·h^{-1})		E_1 (J·mol^{-1})			k_{02} (mol·kg$_{kat.}^{-1}$·h^{-1})		E_2 (J·mol^{-1})		
$2{,}3\cdot10^{8}$		56200 ±100			$3{,}7\cdot10^{9}$		85830±100		
Pozostałe parametry									
K_{0H_2} (Pa^{-1})	ΔH_{0H_2} (J·mol^{-1})	K_{0CO_2} (Pa^{-1})	ΔH_{0CO_2} (J·mol^{-1})	K_{0H_2O} (Pa^{-1})	ΔH_{0H_2O} (J·mol^{-1})	K_{0CH_3OH} (Pa^{-1})	ΔH_{0CH_3OH} (J·mol^{-1})	K_{0CO} (Pa^{-1})	ΔH_{0CO} (J·mol^{-1})
$2{,}9\cdot10^{-7}$	7996±100	$5{,}9\cdot10^{-6}$	3758±100	$1{,}0\cdot10^{-6}$	10480±100	$2{,}2\cdot10^{-7}$	19080±100	$1{,}3\cdot10^{-6}$	24150±100
Średni błąd względny dopasowania modelu do danych doświadczalnych (%)								42	

Średni błąd względny dopasowania **wariantu I** do danych eksperymentalnych dla obu reakcji wynosił aż 42% dla 59 punktów pomiarowych.

2.3.2. Wariant II: a= 2; b= 1

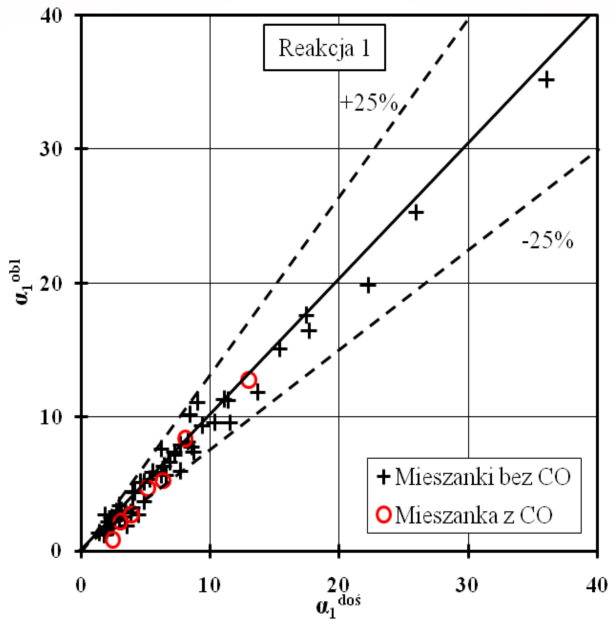
Kolejna podjęta próba polepszenia dopasowania równań kinetycznych do danych eksperymentalnych polegała na obniżeniu o połowę wykładników potęgowych członów sorpcyjnych odpowiednio do 2 i 1.

Zaproponowane zmiany wartości wykładników potęgowych w członie sorpcyjnym spowodowały poprawę dopasowania równań kinetycznych (57) i (58) do danych doświadczalnych, co przedstawiono na rysunkach 37 i 38.

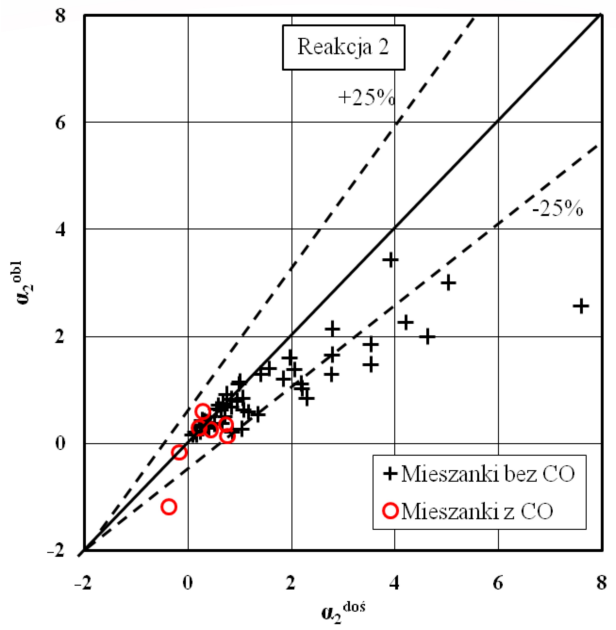
Dla reakcji (1) większość punktów pomiarowych leży w obszarze ±25% średniego błędu względnego i rozkłada się równomiernie wokół przekątnej. Całkowicie odmienną sytuację obserwuje się dla reakcji (2), gdzie większość punktów odnoszących się do wysokich stopni przemiany CO_2 (>2%) leży poza obszarem ±25% średniego błędu względnego. Podobna sytuacja miała miejsce dla analizowanego modelu Graafa i wsp. [60] (Rozdział IV.2.1). Po raz kolejny, dla mieszanek z dodatkiem CO nie powiodło się dopasowanie równania kinetycznego do punktów pomiarowych reakcji (2). Model kinetyczny zaniża obliczone stopnie przemiany CO_2 w szczególności α_2^{obl} w porównaniu do $\alpha_2^{doś}$ (Rys. 38).

W wyniku procedury numerycznej, wartości energii aktywacji dla obu reakcji są bardzo zbliżone do siebie (Tabela 11). Warto zauważyć, że estymowana wartość energii aktywacji dla reakcji (1) jest podobna do tej, którą wyznaczono używając mode-

lu Graafa i wsp. [60] (porównaj Tabela 8 i 11). Ponadto, wartości ciepła sorpcji dla ditlenku węgla, wodoru są do siebie zbliżone.



Rys. 37. Porównanie wyznaczonych doświadczalnie ($\alpha^{doś}$) i obliczonych (α^{obl}) stopni przemiany CO_2, liczonego według wariantu II, dla reakcji (1) ($CO_2 + 3H_2 \xrightarrow[T]{Kat.} CH_3OH + H_2O$).



Rys. 38. Porównanie wyznaczonych doświadczalnie ($\alpha^{doś}$) i obliczonych (α^{obl}) stopni przemiany CO_2, liczonego według wariantu II, dla reakcji (2) ($CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O$).

Tabela 11. Wartości estymowanych parametrów według wariantu II.

Reakcja 1					Reakcja 2				
k_{01} (mol·kg$_{kat.}^{-1}$·h^{-1})			E_1 (J·mol^{-1})		k_{02} (mol·kg$_{kat.}^{-1}$·h^{-1})			E_2 (J·mol^{-1})	
$6{,}3\cdot10^{7}$			73730 ±100		$3{,}0\cdot10^{7}$			79330±100	
Pozostałe parametry									
K_{0H_2} (Pa^{-1})	ΔH_{0H_2} (J·mol^{-1})	K_{0CO_2} (Pa^{-1})	ΔH_{0CO_2} (J·mol^{-1})	K_{0H_2O} (Pa^{-1})	ΔH_{0H_2O} (J·mol^{-1})	K_{0CH_3OH} (Pa^{-1})	ΔH_{0CH_3OH} (J·mol^{-1})	K_{0CO} (Pa^{-1})	ΔH_{0CO} (J·mol^{-1})
$4{,}6\cdot10^{-7}$	6933±100	$3{,}4\cdot10^{-6}$	6600±100	$5{,}3\cdot10^{-6}$	14080±100	$8{,}6\cdot10^{-6}$	13620±100	$1{,}3\cdot10^{-5}$	8213±100
Średni błąd względny dopasowania modelu do danych doświadczalnych (%)								25	

Średni błąd względny dopasowania równań kinetycznych dla **wariantu II** do wyników eksperymentalnych dla obu reakcji wynosił 25% dla 59 punktów pomiarowych.

2.3.3. Wariant III: a= 3; b= 2

Następna próba polegała na sprawdzeniu wykładnika potęgowego w członie sorpcyjnym dla reakcji (1) wynoszącego 3, który był pośrednią wartością pomiędzy *a*= 4 z wariantu I oraz *b*= 2 z wariantu II. Analizowane równania kinetyczne miały postać:

$$r_1 = k_1 \cdot \left[\frac{p_{H_2}^2 \cdot p_{CO_2} - \dfrac{p_{CH_3OH} \cdot p_{H_2O}}{K_{eq1} \cdot p_{H_2}}}{\left(1 + K_{H_2} \cdot p_{H_2} + K_{CO_2} \cdot p_{CO_2} + K_{CH_3OH} \cdot p_{CH_3OH} + K_{CO} \cdot p_{CO} + K_{H_2O} \cdot p_{H_2O}\right)^3} \right] \tag{61}$$

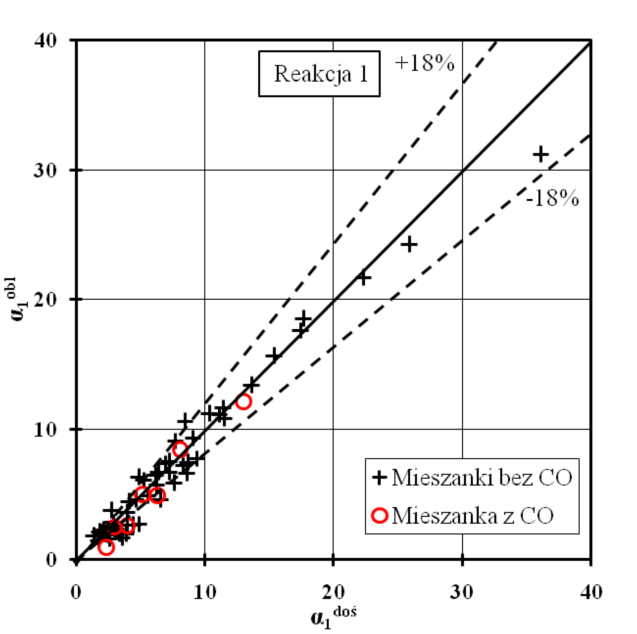
$$r_2 = k_2 \cdot \left[\frac{p_{H_2} \cdot p_{CO_2} - \dfrac{p_{CO} \cdot p_{H_2O}}{K_{eq2}}}{\left(1 + K_{H_2} \cdot p_{H_2} + K_{CO_2} \cdot p_{CO_2} + K_{CH_3OH} \cdot p_{CH_3OH} + K_{CO} \cdot p_{CO} + K_{H_2O} \cdot p_{H_2O}\right)^2} \right] \tag{62}$$

Postać tych równań jest podobna do równań kinetycznych opracowanych przez Skrzypka i wsp. [66] z tą różnicą, że nie uwzględniają one rozbudowanego o stałe sorpcji członu kinetycznego.

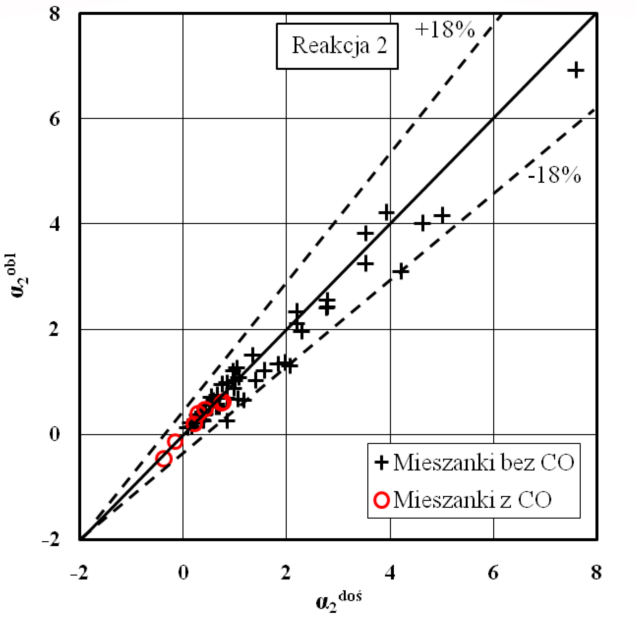
Na rysunkach 39 i 40 przedstawiono wyniki dopasowania równań (61) i (62) do 59 danych eksperymentalnych.

W badanych warunkach procesu na katalizatorze Cu/Zn/Zr/Ga rozpatrywane równania kinetyczne dają najmniejszą różnicę pomiędzy doświadczalnymi i obliczonymi stopniami przemiany CO_2. Dla obu wysokich stopni przemiany CO_2 obserwuje się niewielkie odchylenie punktów od przekątnej sięgające zaledwie 10%. Warto zauważyć, że równania kinetyczne dla **wariantu III** z zadowalającą dokładnością przybliżają sto-

pień przemiany CO_2 dla mieszanek z dodatkiem CO, czego nie obserwowano dla poprzednich wariantów równań kinetycznych.



Rys. 39. Porównanie wyznaczonych doświadczalnie ($\alpha^{doś}$) i obliczonych (α^{obl}) stopni przemiany CO_2, liczonego według wariantu III, dla reakcji (1) ($CO_2 + 3H_2 \xrightarrow[T]{Kat.} CH_3OH + H_2O$).



Rys. 40. Porównanie wyznaczonych doświadczalnie ($\alpha^{doś}$) i obliczonych (α^{obl}) stopni przemiany CO_2, liczonego według wariantu III, dla reakcji (2) ($CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O$).

Wartości wyznaczonych parametrów kinetycznych zestawiono w Tabeli 12.

Tabela 12. Wartości estymowanych parametrów według wariantu III.

Reakcja 1						Reakcja 2			
k_{01} (mol·kg$_{kat.}^{-1}$·h^{-1})		E_1 (J·mol^{-1})				k_{02} (mol·kg$_{kat.}^{-1}$·h^{-1})		E_2 (J·mol^{-1})	
$4{,}1\cdot10^{7}$		66280 ±100				$5{,}2\cdot10^{8}$		81060±100	
Pozostałe parametry									
K_{0H_2} (Pa^{-1})	ΔH_{0H_2} (J·mol^{-1})	K_{0CO_2} (Pa^{-1})	ΔH_{0CO_2} (J·mol^{-1})	K_{0H_2O} (Pa^{-1})	ΔH_{0H_2O} (J·mol^{-1})	K_{0CH_3OH} (Pa^{-1})	ΔH_{0CH_3OH} (J·mol^{-1})	K_{0CO} (Pa^{-1})	ΔH_{0CO} (J·mol^{-1})
$3{,}1\cdot10^{-7}$	5726±100	$2{,}6\cdot10^{-6}$	5410±100	$3{,}0\cdot10^{-7}$	11410±100	$4{,}5\cdot10^{-6}$	10605±100	$8{,}1\cdot10^{-7}$	11150±100
Średni błąd względny dopasowania modelu do danych doświadczalnych (%)								18	

Podobnie jak dla wcześniej analizowanych wariantów równań kinetycznych, uzyskane wartości energii aktywacji są tego samego rzędu, a istniejąca różnica pomiędzy E_1 i E_2 wynosi ok. 15 kJ·mol^{-1}. Porównując E_1 i E_2 (Tabela 12) z wyznaczonymi przez Skrzypka i wsp. [63] (Tabela 2) stwierdzono, że są one odpowiednio niższe: dla reakcji (1) o 40 kJ·mol^{-1}, a dla reakcji (2) zaledwie o 24 kJ·mol^{-1}. Różnice te mogą wynikać z innej specyfiki użytego w niniejszych badaniach katalizatora (Cu/Zn/Zr/Ga) w porównaniu do katalizatora Błasiaka (Tabela 2). Ladera i wsp. [33] badając syntezę metanolu z CO_2 i H_2 na katalizatorze Cu/Zn/Zr/Ga dla odmiennych warunków procesu uzyskał energię aktywacji dla reakcji (1) niższą o 35 kJ·mol^{-1}, natomiast dla reakcji (2) wyższą o 31 kJ·mol^{-1}. Ponadto otrzymał znacznie wyższą różnice pomiędzy energiami aktywacji obu reakcji, sięgającą aż 80 kJ·mol^{-1} (Tabela 2). Warto zauważyć, że otrzymane przez Ladere i wsp. [33] równania kinetyczne miały postać jednomianu potęgowego z ułamkowymi wykładnikami potęg, bez uwzględnienia członu sorpcyjnego. Dodatkowo, występujące w jego pracy ułamkowe wykładniki potęg przy ciśnieniach parcjalnych wodoru i ditlenku węgla wskazują na nieelementarny przebieg obu reakcji. Ponadto, analizując dane zamieszczone w Tabeli 12 można zauważyć, że ciepła adsorpcji ditlenku węgla i wodoru są podobne i prawie o połowę niższe niż ciepło sorpcji CO.

Średni błąd względny dopasowania równań kinetycznych (**wariant III)** do danych eksperymentalnych wyniósł 18% dla 59 punktów pomiarowych.

Spośród rozważanych trzech wariantów, **wariant III** okazał się tym, który najlepiej opisuje proces syntezy metanolu z ditlenku węgla i wodoru w obecności katalizatora Cu/Zn/Zr/Ga.

V. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

W pracy przedstawiono badania aktywności i badania kinetyczne syntezy metanolu z ditlenku węgla i wodoru w reaktorze rurowym zachodzącej zgodnie z następującymi dwoma liniowo niezależnymi reakcjami:

(*i*) bezpośredniej syntezy metanolu z ditlenku węgla i wodoru

$$CO_2 + 3H_2 \xrightarrow[T]{Kat.} CH_3OH + H_2O \qquad \Delta h_{298\,K} = -49{,}4\ kJ\cdot mol^{-1} \qquad (1)$$

(*ii*) reakcji odwrotnej do parowej konwersji gazu syntezowego (RWGS)

$$CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O \qquad \Delta h_{298\,K} = 41{,}12\ kJ\cdot mol^{-1} \qquad (2)$$

w obecności modyfikowanych katalizatorów miedziowo-cynkowo-cyrkonowych.

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że:

1. Modyfikacja tlenkami ceru, chromu, galu lub ich mieszaniną wpływa korzystnie na aktywność katalizatora Cu/Zn/Zr poprawiając wydajność i selektywność w kierunku tworzenia metanolu.
2. Fazą aktywną katalitycznie w syntezie metanolu jest prawdopodobnie układ Cu^0/Cu^+, na co wskazują wyniki badań fizykochemicznych.
3. Istnieje nieliniowa zależność pomiędzy wydajnością metanolu a powierzchnią aktywną miedzi, zatem aktywność katalizatorów jest zależna od wzajemnego oddziaływania tlenków metali.
4. Brak jest bezpośredniej zależności pomiędzy powierzchnią właściwą BET i powierzchnią aktywną miedzi, całkowitą objętością porów oraz średnią wielkością porów a aktywnością badanych katalizatorów.
5. Katalizator Cu/Zn/Zr/Ce/Cr osiąga najwyższą (wynoszącą 225 $g\cdot kg^{-1}\cdot h^{-1}$) wydajność metanolu spośród wszystkich badanych katalizatorów, przy 75% selektywności w kierunku jego tworzenia (T= 493 K).
6. Katalizator Cu/Zn/Zr/Ga wykazał stabilną, wynoszącą ponad 200 $g\cdot kg^{-1}\cdot h^{-1}$ wydajność i ponad 70% selektywność w kierunku tworzenia metanolu w zakresie temperatur 503–513 K, dlatego został wytypowany do dalszych badań kinetycznych.
7. Testy kinetyczne wykonane dla katalizatora Cu/Zn/Zr/Ga wykazały duży wpływ temperatury, początkowych stężeń wodoru i dwutlenku węgla oraz słaby wpływ ciśnienia, GHSV i początkowego stężenia CO na stopnie przemiany CO_2 w reakcjach (1) i (2).
8. Katalizator Cu/Zn/Zr/Ga wykazuje dobrą stabilność w czasie 40 dni.

9. Kinetykę syntezy metanolu z ditlenku węgla i wodoru w obecności katalizatora Cu/Zn/Zr/Ga można opisać za pomocą równań kinetycznych typu Langmuira–Hinshelwooda z reakcją powierzchniową pomiędzy ditlenkiem węgla a wodorem jako etapem limitującym:

$$r_1 = k_1 \left[\frac{p_{H_2}^2 p_{CO_2} - \dfrac{p_{MeOH} p_{H_2O}}{K_{eq1} p_{H_2}}}{\left(1 + K_{H_2} p_{H_2} + K_{CO_2} p_{CO_2} + K_{MeOH} p_{MeOH} + K_{CO} p_{CO} + K_{H_2O} p_{H_2O}\right)^3} \right],$$

$$r_2 = k_2 \left[\frac{p_{H_2} p_{CO_2} - \dfrac{p_{CO} p_{H_2O}}{K_{eq2}}}{\left(1 + K_{H_2} p_{H_2} + K_{CO_2} p_{CO_2} + K_{MeOH} p_{MeOH} + K_{CO} p_{CO} + K_{H_2O} p_{H_2O}\right)^2} \right].$$

Przedstawione równania wyrażają szybkość reakcji jako funkcje temperatury i ciśnień parcjalnych reagentów.

10. Średni błąd względny dopasowania równań kinetycznych do danych eksperymentalnych wynosił 18%.
11. Ze względu na szeroki zakres badanych parametrów procesowych, zaproponowane równania kinetyczne mogą być pomocne przy projektowaniu procesu syntezy metanolu w reaktorach przemysłowych.

VI. 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_2 do metanolu jest obiecującą i ekologiczną drogą mogącą pomóc w rozwiązaniu problemu zagospodarowania nadmiaru antropogenicznego CO_2. 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_2 i H_2. 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 $g \cdot kg^{-1} \cdot h^{-1}$ 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_2.

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_2. 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.

VI. SUMMARY

„The kinetics of methanol synthesis from carbon dioxide and hydrogen over the Ga modified Cu/Zn/Zr oxide catalyst"

The worldwide climate change – likely to have been caused by the increase of carbon dioxide concentration in the atmosphere, and the exhaustion of fossil fuel stores have been becoming a major challenge for the world population. The catalytic conversion of carbon dioxide to methanol is a promising and ecologically sound method that can help to resolve the problem of utilizing the excess of anthropogenic CO_2. Methanol is an important chemical compound with a wide range of applications in many industries. It is also one of liquid "energy carriers" which can be transferred into hydrogen used in fuel cells.

The catalyst used in methanol production should be characterized by high yield, high selectivity towards methanol formation and high resistance to sintering as well as poisoning with sulphur and water. Commercial copper-zinc catalysts used in industrial methanol production from syngas are not suitable for the methanol synthesis from CO_2-rich gas as they undergo deactivation. Therefore, the investigations over developing the catalyst for methanol synthesis from carbon dioxide and hydrogen are intensively proceeding. The most common way to find such a catalyst is a modification a classical copper catalyst through the implementation of promoters (like metal oxides from groups of transition elements). Results from the vast majority of research related to hydrogenation of carbon dioxide to methanol demonstrate that the modification of Cu/Zn/Zr catalyst using either Ce, Cr, Ga oxides, or a mixture thereof – if compared to unmodified Cu/Zn/Zr one, improves the yield and the selectivity (activity) towards methanol formation.

The aim of this study is investigation of the influence of the Ce, Cr, Ga oxides – each of them or their mixtures on the activity of Cu/Zn/Zr catalyst. The obtained catalysts were evaluated from a physicochemical characteristics aimed at determining their chemical composition, structure properties and reducibility. Based on this, the most suitable catalyst was selected for the next step which were the kinetic studies. The final result of kinetic investigations of methanol synthesis was determine the kinetic equations and its parameters.

The Cu/Zn/Zr/Ga catalyst that achieved a high (over 200 $g \cdot kg^{-1} \cdot h^{-1}$) methanol yield was the only one from the selected catalysts, which demonstrated a stable

(ca. 70%) selectivity towards formation of methanol in the temperature range of 503–513 K. Taking into account the results of the activity tests, the catalyst Cu/Zn/Zr/Ga has been selected for kinetic testing.

The parameters of the kinetic tests were as follows: T= 433–513 K; p= 3−8 MPa; GHSV= 1660–10000 h^{-1} and the initial gas compositions: H_2: 30–70 mol.%, CO_2: 5–22 mol.%, CO: 0–7 mol.%. It was found that the CO_2 conversion was strongly dependent on the reaction temperature as well as the initial reaction gas composition. The finally obtained results of kinetic tests were developed in the form of kinetic equations of Langmuir–Hinshelwood's type. The computations were performed using numerical Levenberg–Marquardt method. Five different system of kinetic equations have been analysis. For all of than the value of kinetics parameters were determined and the value average relative error were evaluated. It turned out that the best were equations based on the Yang–Hougen concept, with exponents in denominators equal to a =3 and b =2. The kinetic equations obtained here can be used in design and optimization of industrial scale reactors.

Literatura cytowana

[1] A.R. Richard, M. Fan. Rare earth elements: Properties and applications to methanol synthesis catalysis via hydrogenation of carbon oxides. *J. Rare Earth.* 2018, **36,** 1127-1135. DOI: 10.1016/j.jre.2018.02.012.

[2] F. Dalena, A. Senatore, A. Marino, A. Gordano, M. Basile, A. Basile. *The Science and Engineering of Methanol*, Elsevier, Londyn 2017 r.

[3] K. Chang, T. Wang, J.G. Chen. Hydrogenation of CO_2 to methanol over CuCe-TiO_x catalysts. *Appl. Catal. B Environ.* 2017, **206**, 704-711. DOI: 10.1016/j.apcatb.2017.01.076.

[4] T. Witoon, T. Numpilai, T. Phongamwong, W. Donphai, Ch. Boonyuen, Ch. Warakulwit, M. Chareonpanich, J. Limtrakul. Enhanced activity, selectivity and stability of a CuO-ZnO-ZrO_2 catalyst by adding graphene oxide for CO_2 hydrogenation to methanol. *Chem. Eng. J.* 2018, **334**, 1781-1791. DOI: 10.1016/j.cej.2017.11.117.

[5] T Fujitani. Enhancement of the Catalytic Performance and Active Site Clarification of Cu/ZnO Based Catalysts for Methanol Synthesis by CO_2 Hydrogenation. *J. Japan Petroleum Institute.* 2020, **63**, 43-51. DOI: 10.1627/jpi.63.43.

[6] X. Dong, F. Li, N. Zhao, Y. Tan, J. Wang, F. Xiao. CO_2 hydrogenation to methanol over Cu/Zn/Al/Zr catalysts prepared by liquid reduction. *Chinese J. Catal.* 2017, **38**, 717-725. DOI: 10.1016/S1872-2067(17)62793-1.

[7] S. Dang, H. Yang, P. Gao, H. Wang, X. Li, W. Wei, Y. Sun. A review of research progress on heterogeneous catalysts for methanol synthesis from carbon dioxide hydrogenation. *Catal. Today* 2019, **330**, 61-75. DOI:10.1016/j.cattod.2018.04.021.

[8] D. Sheldon. Methanol Production - A Technical History. *Johnson Matthey Technol. Rev.* 2017, **61**, 172-182. DOI: 10.1595/205651317X695622.

[9] W. Kotowski. Betriebserfahrungen mit einem Kupferkatalysator bei der Methanol synthese. *Chem. Tech.* 1963, **15**, 204-205.

[10] Pat. bryt. 1010871 (1965).

[11] K. Ushikoshi, K.Moria, T. Watanabe, M. Takeuchi, M. Saito. A 50 kg/day class test plant for methanol synthesis from CO_2 and H_2. *Studies Surf. Sci. Catal.* 1998, **114**, 357-362. DOI: 10.1016/S0167-2991(98)80770-2.

[12] H. Goehna, P. Koenig. Producing methanol from CO_2. *Chemtech.* 1994, 36-38.

[13] R.G. Herman, K. Klier, G.W. Simmons, B.P. Finn, J.B. Bulko, T.P. Kobylinski. Catalytic synthesis of methanol from COH_2: I. Phase composition, electronic prop-

erties, and activities of the Cu/ZnO/M_2O_3 catalysts. *J. Catal.* 1979, **56,** 407-429. DOI: 10.1016/0021-9517(79)90132-5.

[14] X. Dong, F. Li, N. Zhao, F. Xiao, J. Wang, Y. Tan. CO_2 hydrogenation to methanol over Cu/ZnO/ZrO_2 catalysts prepared by precipitation-reduction method. *Appl. Catal. B Environ.* 2016, **191**, 8-17. DOI: 10.1016/j.apcatb.2016.03.014

[15] J. Toyir, P.R. de la Piscina, J.L.G. Fierro, N. Homs. Highly effective conversion of CO_2 to methanol over supported and promoted copper-based catalysts: influence of support and promotor. *Appl. Catal. B Environ.* 2001, **29**, 207-215. DOI: 10.1016/S0926-3373(00)00205-8.

[16] J. Toyir, P.R. de la Piscina, J.L.G. Fierro, N. Homs. Catalytic performance for CO_2 conversion to methanol of gallium-promoted copper-based catalysts: influence of metallic precursors. *Appl. Catal. B Environ.* 2001, **34**, 255-266. DOI: 10.1016/S0926-3373(01)00203-X.

[17] W. Ding, Y.W. Liu, F. Wang, S.L. Zhou, A.P. Chen, Y.Q. Yang, W.P. Fang. Promoting effect of a Cu–Zn binary precursor on a ternary Cu–Zn–Al catalyst for methanol synthesis from synthesis gas. *RSC Adv.* 2014, **4**, 30677-30682. DOI: 10.1039/C4RA01583E.

[18] P. Gao, L.S. Zhong, L.N. Zhang, H. Wang, N. Zhao, W. Wei, Y.H. Sun. Yttrium oxide modified Cu/ZnO/Al_2O_3 catalysts *via* hydrotalcite-like precursors for CO_2 hydrogenation to metanol. *Catal. Sci. Technol.* 2015, **5**, 4365-4377. DOI: 10.1039/C5CY00372E.

[19] N.J. Brown, J. Weiner, K. Hellgardt, M.S.P. Shaffer, C.K. Williams. Phosphinate stabilised ZnO and Cu colloidal nanocatalysts for CO_2 hydrogenation to methanol. *Chem. Commun.* 2013, **49**, 11074-11076. DOI: 10.1039/C3CC46203J.

[20] L. Spadaro, A. Palella, F. Arena. Totally-green Fuels *via* CO_2 Hydrogenation. *Bulletin Chem. React. Eng. Catal*, 2020, **15,** 390-404. DOI: 10.9767/bcrec.15.2.7168.390-404

[21] J. Skrzypek, J. Słoczyński, S. Ledakowicz, *Methanol synthesis science and engineering*, PWN, Warszawa 1994 r.

[22] X. Huang, L. Ma, M.S. Wainwright. The influence of Cr, Zn and Co additives on the performance of skeletal copper catalysts for methanol synthesis and related reactions. *Appl. Catal. A Gen.* 2004, **257,** 235-243. DOI: 10.1016/j.apcata.2003.07.012.

[23] M. Saito, T. Fujitani, M. Takeuchi, T. Watanabe. Development of copper/zinc oxide-based multicomponent catalysts for methanol synthesis from carbon dioxide and hydrogen. *Appl. Catal. A Gen.* 1996, **138**, 311-318. DOI: 10.1016/0926-860X(95)00305-3.

[24] T. Fujitani, M. Saito, Y. Kanai, M. Takeuchi, K. Moria, T. Watanabe, M. Kawai, T. Kakumoto. Methanol Synthesis from CO_2 and H_2 over $Cu/ZnO/Ga_2O_3$ Catalyst. *Chem. Lett.* 1993, **22**, 1079-1080. DOI: 10.1246/cl.1993.1079.

[25] U. Din, M.S. Shaharun, D. Subbarao, A. Naeem, F. Hussain. Influence of niobium on carbon nanofibres based Cu/ZrO_2 catalysts for liquid phase hydrogenation of CO_2 to methanol. *Catal. Today* 2016, **259**, 303-311. DOI: 10.1016/j.cattod.2015.06.019.

[26] F. Arena, K. Barbera, G. Italiano, G. Bonura, L. Spadaro, F. Frusteri. Synthesis, characterization and activity pattern of $Cu–ZnO/ZrO_2$ catalysts in the hydrogenation of carbon dioxide to metanol. *J. Catal.* 2007, **249**, 185-194. DOI: 10.1016/j.jcat.2007.04.003.

[27] J. Słoczyński, R. Grabowski, A. Kozlowska, M. Lachowska, J. Skrzypek. Methanol Synthesis from CO_2 and H_2 on $Cu/ZnO/Al_2O_3$-ZrO_2 Catalysts. Catalytic Activity and Adsorption of Reactants. *Polish J. Chem.* 2001, **75**, 733-742.

[28] L. Angelo, M. Girleanu, O. Ersen, Ch. Serra, K. Parkhomenko, A.-C. Roger. Catalyst synthesis by continuous co-precipitation under micro-fluidic conditions: Application to the preparation of catalysts for methanol synthesis from CO_2/H_2. *Catal. Today* 2016, **270**, 59–67. DOI: 10.1016/j.cattod.2015.09.028.

[29] C.M. Li, X.D. Yuan, K. Fujimoto. Development of highly stable catalyst for methanol synthesis from carbon dioxide. *Appl. Catal. A Gen.* 2014, **469**, 306-311. DOI: 10.1016/j.apcata.2013.10.010.

[30] J. Słoczyński, R. Grabowski, P. Olszewski, A. Kozłowska, J. Stoch, M. Lachowska, J. Skrzypek. Effect of metal oxide additives on the activity and stability of $Cu/ZnO/ZrO_2$ catalysts in the synthesis of methanol from CO_2 and H_2. *Appl. Catal. A Gen.* 2006, **310**, 127-137. DOI: 10.1016/j.apcata.2006.05.035.

[31] H.Y. Ban, C.M. Li, K. Asami, K. Fujimoto. Influence of rare-earth elements (La, Ce, Nd and Pr) on the performance of Cu/Zn/Zr catalyst for CH_3OH synthesis from CO_2. *Catal. Commun.* 2014, **54**, 50–54. DOI: 10.1016/j.catcom.2014.05.014.

[32] G. Bonura, F. Arena, G. Mezzatesta, C. Cannilla, L. Spadaroa, F. Frusteri. Role of the ceria promoter and carrier on the functionality of Cu-based catalysts in the CO_2-to-methanol hydrogenation reaction. *Catal. Today* 2011, **171**, 251–256. DOI: 10.1016/j.cattod.2011.04.038.

[33] R. Ladera, F.J. Pérez-Alonso, J.M. González-Carballo, M. Ojeda, S. Rojas, J.L.G. Fierro. Catalytic valorization of CO_2 *via* methanol synthesis with Ga-promoted Cu–ZnO–ZrO_2 catalysts. *Appl. Catal. B: Environ.* 2013, **142–143**, 241-248. DOI: 10.1016/j.apcatb.2013.05.019.

[34] S. Natesakhawat, P.R. Ohodnicki Jr., B.H. Howard, J.W. Lekse, J.P. Baltrus, C. Matranga. Adsorption and deactivation characteristics of Cu/ZnO-based catalysts for methanol synthesis from carbon dioxide. *Top. Catal.* 2013, **56**, 1752–1763. DOI: 10.1007/s11244-013-0111-5.

[35] M. Madej-Lachowska, A. Kasprzyk-Mrzyk, A. Lachowski, H. Wyżgoł. Synteza metanolu z ditlenku węgla i wodoru na bazie katalizatora CuO/ZnO/ZrO_2 z dodatkami. *Chemik* 2014, **68**, 61-64.

[36] M. Lachowska, J. Skrzypek. Methanol synthesis from carbon dioxide and hydrogen over Mn-promoted copper/zinc/zirconia catalysts. *React. Kinet. Catal. Lett.* 2004, **83**, 269-273. DOI: 10.1023/B:REAC.0000046086.93121.36.

[37] T. Phongamwong, U. Chantaprasertporn, T. Witoon, T. Numpilai, Y. Poo-arporn, W. Limphirat, W. Donphai, P. Dittanet, M. Chareonpanich, J. Limtrakul. CO_2 hydrogenation to methanol over CuO–ZnO–ZrO_2–SiO_2 catalysts: Effects of SiO_2 contents. *Chem. Eng. J.* 2017, **316**, 692-703. DOI: 10.1016/j.cej.2017.02.010.

[38] G. Wang, D. Mao, X. Guo, J. Yu. Enhanced performance of the CuO-ZnO-ZrO_2 catalyst for CO_2 hydrogenation to methanol by WO_3 modification. *Appl. Surf. Sci.* 2018, **456**, 403–409. DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.06.090.

[39] J. Toyir, R. Miloua, N.E. Elkadri, M. Nawdali, H. Toufik, F. Miloua, M. Saito. Sustainable process for the production of methanol from CO_2 and H_2 using Cu/ZnO-based multi component catalyst. *Phys. Procedia.* 2009, **2**, 1075-1079. DOI: 10.1016/j.phpro.2009.11.065.

[40] T. Fujitani, M. Saito, Y. Kanai, T. Kakumoto, T. Watanabe, J. Nakamura, T. Uchijima. The role of metal oxides in promoting a copper catalyst for methanol synthesis. *Catal. Lett.* 1994, **25**, 271-276. DOI: 10.1007/BF00816307.

[41] R. Burch, S.E. Golunski, M.S. Spencer. The role of copper and zinc oxide in methanol synthesis catalysts. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1990, **86**, 2683-2691. DOI: 10.1039/FT9908602683.

[42] S.F.H. Tasfy, N.A.M. Zabidi, M.S. Shaharum. Hydrogenation of CO_2 to Methanol over Copper-Zinc Oxide-Based Catalyst. *Int. J. Chem. Mol. Nuclear Mater. Met. Eng.* 2017, **11,** 108-113. DOI: 10.5281/zenodo.1131752.

[43] G.C. Chinchen, P.J. Denny, J.R. Jennings, M.S. Spencer, K.C. Waugh. Synthesis of Methanol: Part 1. Catalysts and Kinetics. *Appl. Catal.* 1988, **36**, 1-65. DOI: 10.1016/S0166-9834(00)80103-7.

[44] D. Bianchi, T. Chafik, M. Khalfallah, S.J. Teichner. Intermediate species on zirconia supported methanol aerogel catalysts V. Adsorption of methanol. *Appl. Catal. A Gen.* 1995, **123**, 89–110. DOI: 10.1016/0926-860X(94)00242-8.

[45]. I.A. Fisher, A.T. Bell. In Situ Infrared Study of Methanol Synthesis from H_2/CO over Cu/$SiO_2$and Cu/ZrO_2/SiO_2. *J. Catal.* 1998, **178**, 153–173. DOI: 10.1006/jcat.1998.2134

[46] M.D. Rhodes, A.T. Bell. The effects of zirconia morphology on methanol synthesis from CO and H_2 over Cu/ZrO_2 catalysts: Part I. Steady-state studies. *J. Catal.* 2005, **233**, 198–209. DOI: 10.1016/j.jcat.2005.04.026.

[47] C. Tisseraud, C. Comminges, T. Belin, H. Ahouari, A. Soualah, Y. Pouilloux, Le A. Valant. The Cu–ZnO synergy in methanol synthesis from CO2 , Part 2: Origin of the methanol and CO selectivities explained by experimental studies and a sphere contact quantification model in randomly packed binary mixtures on Cu–ZnO coprecipitate catalysts. *J. Catal.* 2015, **330**, 533–544. DOI: 10.1016/j.jcat.2015.04.035.

[48] F. Dalena, A. Senatore, M. Basile, S. Knani, A. Basile, A. Iulianelli. Advances in Methanol Production and Utilization, with Particular Emphasis toward Hydrogen Generation via Membrane Reactor Technology. Membranes 2018, **8**, 98-125. DOI:10.3390/membranes8040098.

[49] F. Arena, G. Italiano, K. Barbera, S. Bordiga, G. Bonura, L. Spadaro, F. Frusteri. Solid-state interactions, adsorption sites and functionality of Cu-ZnO/ZrO_2 catalysts in the CO_2 hydrogenation to CH_3OH. *Appl. Catal. A Gen.* 2008, **350**, 16–23. DOI: 10.1016/j.apcata.2008.07.028.

[50] Y.B. Kagan, A.Y. Rozovskij, L.G. Liberov, E.V. Slivinskij, G.I. Lin, S.M. Loktev, A.N. Bashkirov. Study of mechanism of methanol synthesis from carbon monoxide

and hydrogen using radioactive carbon isotope ^{14}C. *Doklady Akademii Nauk SSSR*. 1975, **224**, 1081-1084.

[51] G.C. Chinchen, P.J. Denny, D.G. Parker, M.S. Spencer, D.A. Whan. Mechanism of methanol synthesis from $CO_2/CO/H_2$ mixtures over copper/zinc oxide/alumina catalysts: use of ^{14}C-labelled reactants. *Appl Catal.* 1987, **30**, 333-338. DOI: 10.1016/S0166-9834(00)84123-8**.**

[52] J. Weigel, R.A. Koeppel, A. Baiker, A. Wokaun. Surface Species in CO and CO_2 Hydrogenation over Copper/Zirconia: On the Methanol Synthesis Mechanism. *Langmuir* 1996, **12**, 5319-5329.

[53] I.A. Fisher, A.T. Bell. In-Situ Infrared Study of Methanol Synthesis from H_2/CO_2 over Cu/SiO_2 and $Cu/ZrO_2/SiO_2$. *J. Catal.* 1997, **172**, 222-237. DOI: 10.1006/jcat.1997.1870.

[54] W. Błasiak, W. Kotowski. Badania Nan mechanizmem promotowania dwutlenkiem węgla katalizatora miedziowego do syntezy metanolu. *Przem. Chem.* 1964, **43**, 657-660.

[55] K. Klier, V. Chatikavanij, R.G. Herman, G.W.Simmons. Catalytic synthesis of methanol from COH2: IV. The effects of carbon dioxide. *J. Catal.* 1982, **74**, 343-360. DOI: 10.1016/0021-9517(82)90040-9.

[56] P.B. Rasmussen, P.M. Holmblad, T. Askgaard, C.V. Ovesen, P. Stoltze, J.K. Nørskov, I. Chorkendorff. Methanol synthesis on Cu(100) from a binary gas mixture of CO_2 and H_2. *Catal. Lett.* 1994, **26**, 373-381. DOI: 10.1007/BF00810611.

[57] G.J. Millar, C.H. Rochester, K.C. Waugh. An in situ high pressure FT-IR study of CO_2/H_2 interactions with model ZnO/SiO_2, Cu/SiO_2 and $Cu/ZnO/SiO_2$ methanol synthesis catalysts. *Catal. Lett.* 1992, **14**, 289-295. DOI: 10.1007/BF00769666.

[58] E. A. Volnina, M.A. Kipnis. Modern View of the Mechanism of Methanol Synthesis on Cu-Containing Catalysts. *Kinet. Catal.* 2020, **61**, 119–129. DOI: 10.1134/S0023158420010115

[59] P. Villa, P. Forzatti, G.G.G. Buzzi-Ferraris, I. Pasquon. Synthesis of Alcohols from Carbon Oxides and Hydrogen. 1. Kinetics of the Low-Pressure Methanol Synthesis. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1985, **24**, 12-19. DOI: 10.1021/i200028a003.

[60] G.H. Graaf, E.J. Stamhuis, A.A.C.M. Beenackers. Kinetics of low-pressure methanol synthesis. *Chem. Eng. Sci.* 1988, **43**, 3185-3195. DOI:10.1016/0009-2509(88)85127-3.

[61] F.S. Schub, V.D. Kuuznetzov, M.I. Temkin. Kinetyka syntezy metanolu i hydrolizy metanolu na katalizatorze miedziowym. *Kinet. Katal.* 1984, **3**, 614-619.

[62] I. Dybkjaer. Design of ammonia and methanol synthesis reactors. NATO conference on chemical reactor design and technology, Canada. 1985.

[63] O.A. Malinovskaya, A.Ya. Rozovskii, I.A. Zolotarskii, Yu.V. Lender, Y.S. Matros, G.I. Lin, G.V. Dubovich, N.A. Popova, N.V. Savostina. Synthesis of methanol on Cu-based catalyst: kinetic model. *React. Kinet. Catal. Lett.* 1987, **34**, 87.

[64] A.Y. Rozovski, G.I. Lin. Fundamentals of Methanol Synthesis and Decomposition. *Top. Catal.* 2003, **22**, 137-150. DOI: 10.1023/A:1023555415577.

[65] B. Denise, R.P.A. Sneeden. Hydrogenate CO_2. *Chemtech*. 1982, 12, 108-112.

[66] J. Skrzypek, M. Lachowska, H. Moroz. Kinetics of methanol synthesis over commercial copper/zinc oxide/alumina catalysts. *Chem. Eng. Sci.* 1991, **46**, 2809-2813. DOI: 10.1016/0009-2509(91)85150-V.

[67] T.S. Askgaard, J.K. Norskov, C.V. Ovesen, P. Stoltze. A Kinetic Model of Methanol Synthesis. *J. Catal.* 1995, **156**, 229-242. DOI: 10.1006/jcat.1995.1250.

[68] K.M. Vanden Bussche, G.F. Froment. A Steady-State Kinetic Model for Methanol Synthesis and the Water Gas Shift Reaction on a Commercial $Cu/ZnO/Al_2O_3$ Catalyst. *J. Catal.* 1996, **161**, 1-10. DOI: 10.1006/jcat.1996.0156.

[69] M. Setinc, J. Levec. Dynamics of a mixed slurry reactor for the three-phase methanol synthesis. *Chem. Eng. Sci.* 2001, **56**, 6081-6087. DOI: 10.1016/S0009-2509(01)00212-3.

[70] S. Ledakowicz, L. Nowicki, J. Petera, J. Nizioł, P. Kowalik, A. Gołębiowski. Kinetic characterisation of catalysts for methanol synthesis. *Chem. Proc. Eng.* 2013, **34**, 497-506. DOI: 10.2478/cpe-2013-0040.

[71] T. Kubota, I. Hayakawa, H. Mabuse, K. Mori, K. Ushikoshi, T. Watanabe. Kinetic study of methanol synthesis from carbon dioxide and hydrogen. *Appl. Organomet. Chem.* 2001, **15**, 121-126. DOI: 10.1002/1099-0739(200102)15.

[72] G.H. Graaf, P.J.J.M. Sijtsema, E.J. Stamhuis, G.E.H. Joosten. Chemical equilibria in methanol synthesis. *Chem. Eng. Sci.* 1986, **41**, 2883-2890. DOI: 10.1016/0009-2509(86)80019-7.

[73] Ph. Courty, H. Ajot, Ch. Marcilly, B. Delmon. Oxydes mixtes ou en solution solide sous forme très divisée obtenus par décomposition thermique de précurseurs amorphes. *Powder Technology*, 1973, **7**, 21-38. DOI: 10.1016/0032-5910(73)80005-1.

[74] M. Ziółek, I. Nowak Kataliza heterogeniczna–wybrane zagadnienia. Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań 1999.

[75] S. Natesakhawat, J.W. Lekse, J.P. Baltrus, P.R. Ohodnicki Jr., B.H. Howard, X. Deng, Ch. Matranga. Active Sites and Structure−Activity Relationships of Copper-Based Catalysts for Carbon Dioxide Hydrogenation to Methanol. *ACS Catal.* 2012, **2**, 1667−1676. DOI: 10.1021/cs300008g.

[76] S. Zhang, H. Fortier, J.R. Dahn. Characterization of zinc carbonate hydroxides synthesized by precipitation from zinc acetate and potassium carbonate solutions. *Mater. Res. Bull.* 2004, **39**, 1939–1948. DOI: 10.1016/j.materresbull.2004.05.023

[77] Y. Zhao, Y. Li, Z. He, Z. Yan. Facile preparation of Cu/Cu_2O nanoporous nanoparticles as a potential catalyst for non-enzymatic glucose sensing. *RSC Adv.* 2013, **3**, 2178-2181. DOI: 10.1039/C2RA22654E.

[78] Ł. Hamryszak, M. Madej-Lachowska, M. Grzesika, K. Kocot, M. Ruggiero-Mikołajczyk. Wpływ dodatku Ce, Cr i/lub Ga do katalizatora Cu/Zn/Zr na syntezę metanolu z ditlenku węgla i wodoru. *Przem. Chem.* 2019, **98**, 133–137. DOI: 10.15199/62.2019.1.22.

[79] T. Witoon, T. Permsirivanich, W. Donphai, A. Jaree, M. Chareonpanich. CO_2 hydrogenation to methanol over Cu/ZnO nanocatalysts prepared via a chitosan-assisted co-precipitation method. *Fuel Process. Technol.* 2013, **113**, 72–78. DOI: 10.1016/j.fuproc.2013.04.024.

[80] Q. Sun, Y.-L. Zhang, H.-Y. Chen, J.-F. Deng, D. Wu, S.-Y. Chen. A Novel Process for the Preparation of Cu/ZnO and $Cu/ZnO/Al_2O_3$Ultrafine Catalyst: Structure, Surface Properties, and Activity for Methanol Synthesis from CO_2+H_2. *J. Catal.* 1997, **167**, 92–105. DOI: 10.1006/jcat.1997.1554**.**

[81] L. Li, D. Mao, J. Yu, X. Guo. Highly selective hydrogenation of CO_2 to methanol over $CuO/ZnO/ZrO_2$ catalysts prepared by a surfactant-assisted co-precipitation method. *J. Power Sources* 2015, **279**, 394–404. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.12.142.

[82] M.M.-J. Li, Z. Zeng, F. Liao, X. Hong, S.C.E. Tsang. Enhanced CO_2 hydrogenation to methanol over CuZn nanoalloy in Ga modified Cu/ZnO catalysts. *J. Catal.* 2016, **343**, 157–167. DOI: 10.1016/j.jcat.2016.03.020**.**

[83] M. Madej–Lachowska. Kinetyka syntezy metanolu na katalizatorze $CuO/ZnO/Al_2O_3$. Praca doktorska. Instytut Inżynierii Chemicznej Polskiej Akademii Nauk, Gliwice, Polska, 1986.

[84] R. V. Gaikwad. Carbon Dioxide to Methanol: Stoichiometric Catalytic Hydrogenation under High Pressure Conditions. Praca doktorska. Uniwersytet Rovira i Virgili, Tarragona, Hiszpania. 2018.

[85] U. Ash-Kurlander, O. Martin, L.D. Fontana, V.R. Patil, M. Bernegger, C. Mondelli, J. Pérez-Ramírez, A. Steinfeld. Impact of Daily Startup–Shutdown Conditions on the Production of Solar Methanol over a Commercial Cu–ZnO–Al_2O_3 Catalyst. *Energy Technol*. 2016, **4**, 565-572. DOI: 10.1002/ente.201600022.

[86] G.F. Froment, K.B. Bischoff. Chemical Reactor and Design, John Wiley and Sons, Nowy Jork , USA, 1979 r

[87] L.K. Doraiswamy. Catalytic reactions and reactors: a surface science approach. *Progress Surface Sci.* 1991, **37**, 1–277.

[88] J. Szarawara, J Skrzypek, A. Gawdzik. Podstawy inżynierii reaktorów chemicznych, WNT, Warszawa, Polska, 1991 r.

Spis rysunków

Rys. 1. Sferyczny model katalizatora Cu/Zn [48]. 16
Rys. 2. Schemat przedstawiający mechanizm i centra aktywne syntezy metanolu na katalizatorze Cu/Zn [48]. 16
Rys. 3. Schemat przedstawiający rolę ZrO_2 w syntezie metanolu z CO_2 i H_2 na katalizatorze Cu/Zr i Cu/Zn/Zr [49]. 17
Rys. 4. Prawdopodobne mechanizmy uwodornienia CO_2 do metanolu [58]. 19
Rys. 5. Schemat doświadczalnej aparatury do syntezy metanolu. 36
Rys. 6. Widma ED–XRF wybranych próbek katalizatorów: Cu/Zn/Zr/Cr (a), Cu/Zn/Zr/Ce/Cr (b), Cu/Zn/Zr/Ce/Ga (c). 40
Rys. 7. Dyfraktogramy XRD katalizatorów: przed syntezą metanolu (po kalcynacji przeprowadzonej w warunkach zgodnie z opisem zamieszczonym w Rozdziale III.1.2) (a), po syntezie metanolu (badaniach aktywności, szczegółowy opis warunków badań aktywności opisano w Rozdziale III.3.4)(b). 42
Rys. 8 Izotermy adsorpcji/desorpcji azotu (77 K) badanych katalizatorów. 44
Rys. 9. Funkcje rozkładu objętości porów w badanych katalizatorach. 45
Rys. 10. Profile H_2–TPR badanych katalizatorów 47
Rys. 11. Krzywe termograwimetryczne Cu/Zn/Zr/Ga przed syntezą metanolu wykonane w atmosferze: azotu (a), powietrza (b). 48
Rys. 12. Krzywe termograwimetryczne Cu/Zn/Zr/Ga po syntezie metanolu wykonane w atmosferze: azotu (a), powietrza (b). 49
Rys. 13. Wydajność metanolu od temperatury. 50
Rys. 14. Stopnie przereagowania CO_2 dla: reakcji (1) (a), reakcji (2) (b) od temperatury. . 51
Rys. 15. Selektywność metanolu od temperatury. 52
Rys. 16. Selektywność tlenku węgla od temperatury. 52
Rys. 17. Wydajność metanolu od powierzchni miedzi aktywnej. 53
Rys. 18. Rola $ZnGa_2O_4$ w redukcji ZnO do Zn [81]. 55
Rys. 19. Zależność stopni przemiany CO_2 (α_1 i α_2) od temperatury dla różnych ciśnień dla reakcji: (1) (a), (2) (b) i warunków procesu: GHSV=3300 h^{-1}, $\mathbf{X^0_{H_2}}$ = 69% mol., $\mathbf{X^0_{CO_2}}$ = 21% mol. 56

Rys. 20. Zależność stopni przemiany CO_2 (α_1 i α_2) od ciśnienia, dla różnych temperatur, dla reakcji: (1) (a), (2) (b) i warunków procesu: GHSV=3300 h^{-1}, $\mathbf{X^0_{H_2}}$ = 69% mol., $\mathbf{X^0_{CO_2}}$ = 21% mol. 57

Rys. 21. Zależność stopni przemiany CO_2 (α_1 i α_2) od GHSV, dla różnych ciśnień, dla reakcji (1) (a), (2) (b) i warunków procesu: $\mathbf{X^0_{H_2}}$ = 69% mol., $\mathbf{X^0_{CO_2}}$ = 21% mol. 58

Rys. 22. Zależność stopni przemiany CO_2 (α_1 i α_2) od początkowego stężenia wodoru, dla reakcji: (1) (a), (2) (b) i warunków procesu: p=8 MPa, GHSV=3300 h^{-1}, $\mathbf{X^0_{CO_2}}$ = 20% mol. 59

Rys. 23. Zależność stopni przemiany CO_2 (α_1 i α_2) od początkowego stężenia ditlenku węgla, dla reakcji: (1) (a), (2) (b) i warunków procesu: p=8 MPa,GHSV=3300 h^{-1}, $\mathbf{X^0_{H_2}}$ = 69% mol. 60

Rys. 24. Zależność stopni przemiany CO_2 (α_1 i α_2) od początkowego stężenia tlenku węgla, dla reakcji (1) (a), (2) (b) i warunków procesu: p=8 MPa, GHSV=3300 h^{-1}, $\mathbf{X^0_{H_2}}$ = 68% mol., $\mathbf{X^0_{CO_2}}$ = 22% mol. 61

Rys. 25. Zależność stopni przemiany CO_2 (α_1) od temperatury, dla różnych $\mathbf{X^0_{CO_2}}$ i warunków: p=8 MPa, GHSV=3300 h^{-1}, $\mathbf{X^0_{H_2}}$ = 68–70% mol. 62

Rys. 26. Zależność stopni przemiany CO_2 (α_1 i α_2) od GHSV, dla różnych $\mathbf{X^0_{H_2}}$ dla reakcji: (1) (a), (2) (b) i warunków procesu: T= 453 K, p= 8 MPa, $\mathbf{X^0_{CO_2}}$ = 21–23% mol. 63

Rys. 27. Zależność stopni przemiany CO_2 (α_1 i α_2) od GHSV, dla różnych $\mathbf{X^0_{CO_2}}$, dla reakcji: (1) (a), (2) (b) i warunków procesu T= 453 K, p= 8 MPa, $\mathbf{X^0_{H_2}}$ = 68–70% mol. 64

Rys. 28. Zależność stopni przemiany CO_2 (α_1 i α_2) od GHSV, dla różnych $\mathbf{X^0_{CO}}$, dla reakcji: (1) (a), (2) (b) i warunków procesu: T= 453 K, p= 8 MPa, $\mathbf{X^0_{H_2}}$ = 64–70% mol., $\mathbf{X^0_{CO_2}}$ = 21–23% mol. 65

Rys. 29. Zależność stopni przemiany CO_2 oraz wydajności metanolu od czasu pracy dla reakcji: (1) i (2) i warunków procesu: T=453 K, p=8 MPa, GHSV=3300 h^{-1}, $\mathbf{X^0_{H_2}}$ = 69% mol., $\mathbf{X^0_{CO_2}}$ = 21% mol. 66

Rys. 30. Dyfraktogram XRD katalizatora Cu/Zn/Zr/Ga przed i po badaniach kinetycznych (szczegółowy opis warunków badań kinetycznych znajduje się w Rozdziale III.3.5).....67

Rys. 31. Porównanie wyznaczonych doświadczalnie ($\alpha^{doś}$) i obliczonych (α^{obl}) stopni przemiany CO_2 na podstawie modelu Graafa i wsp. [60] dla reakcji (1) ($CO_2 + 3H_2 \xrightarrow[T]{Kat.} CH_3OH + H_2O$). 72

Rys. 32. Porównanie wyznaczonych doświadczalnie ($\alpha^{doś}$) i obliczonych (α^{obl}) stopni przemiany CO_2 na podstawie modelu Graafa i wsp. [60] dla reakcji (2) ($CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O$)....72

Rys. 33. Porównanie wyznaczonych doświadczalnie ($\alpha^{doś}$) i obliczonych (α^{obl}) stopni przemiany CO_2 na podstawie modelu Vanden Bussche i Froment [68] dla reakcji (1) ($CO_2 + 3H_2 \xrightarrow[T]{Kat.} CH_3OH + H_2O$). 75

Rys. 34. Porównanie wyznaczonych doświadczalnie ($\alpha^{doś}$) i obliczonych (α^{obl}) stopni przemiany CO_2 na podstawie modelu Vanden Bussche i Froment [68] dla reakcji (2) ($CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O$)....76

Rys. 35. Porównanie wyznaczonych doświadczalnie ($\alpha^{doś}$) i obliczonych (α^{obl}) stopni przemiany CO_2, liczonego według wariantu I, dla reakcji (1) ($CO_2 + 3H_2 \xrightarrow[T]{Kat.} CH_3OH + H_2O$). 79

Rys. 36. Porównanie wyznaczonych doświadczalnie ($\alpha^{doś}$) i obliczonych (α^{obl}) stopni przemiany CO_2, liczonego według wariantu I, dla reakcji (2) ($CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O$).79

Rys. 37. Porównanie wyznaczonych doświadczalnie ($\alpha^{doś}$) i obliczonych (α^{obl}) stopni przemiany CO_2, liczonego według wariantu II, dla reakcji (1) ($CO_2 + 3H_2 \xrightarrow[T]{Kat.} CH_3OH + H_2O$). 81

Rys. 38. Porównanie wyznaczonych doświadczalnie ($\alpha^{doś}$) i obliczonych (α^{obl}) stopni przemiany CO_2, liczonego według wariantu II, dla reakcji (2) ($CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O$)....81

Rys. 39. Porównanie wyznaczonych doświadczalnie ($\alpha^{doś}$) i obliczonych (α^{obl}) stopni przemiany CO_2, liczonego według wariantu III, dla reakcji (1) ($CO_2 + 3H_2 \xrightarrow[T]{Kat.} CH_3OH + H_2O$). 83

Rys. 40. Porównanie wyznaczonych doświadczalnie ($\alpha^{doś}$) i obliczonych (α^{obl}) stopni przemiany CO_2, liczonego według wariantu III, dla reakcji (2) ($CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O$)....83

Spis tablic

Tabela 1. Zestawienie wybranych modyfikowanych tlenkami metali katalizatorów Cu/Zn/Zr do syntezy metanolu z CO_2 i H_2 12
Tabela 2. Zestawienie wybranych parametrów procesu oraz równań kinetycznych i ich wartości parametrów dla procesu syntezy metanolu z CO_2 i H_2. 27
Tabela 3. Zestawienie soli użytych do preparatyki katalizatorów. 33
Tabela 4. Zestawienie składów gazowych mieszanin reakcyjnych. 38
Tabela 5. Porównanie składu chemicznego ilościowego obliczonego z wyznaczonym techniką ED–XRF dla katalizatorów, % mas. 41
Tabela 6. Wielkość krystalitów miedzi przed i po syntezie metanolu. 43
Tabela 7. Parametry struktury porowatej badanych katalizatorów. 45
Tabela 8. Wartości estymowanych parametrów dla równań Graafa. 73
Tabela 9. Wartości estymowanych parametrów dla równań Vanden Bussche i Froment.... 76
Tabela 10. Wartości estymowanych parametrów według wariantu I. 80
Tabela 11. Wartości estymowanych parametrów według wariantu II. 82
Tabela 12. Wartości estymowanych parametrów według wariantu III. 84