

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-autoreferat

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

Gliwice 2021

## Spis treści

I. WPROWADZENIE .....	3
II. CEL I ZAKRES PRACY .....	4
III. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA .....	4
1. Preparatyka katalizatorów i metody analityczne i fizykochemiczne ich badania .....	4
2. Metodyka badań .....	5
3. Plan badań aktywności katalizatorów .....	6
4. Plan eksperymentów kinetycznych .....	6
5. Miary postępu reakcji .....	6
6. Wyniki badań fizykochemicznych i aktywności katalizatorów .....	7
6.1. Wyniki badań fizykochemicznych .....	7
6.2. Badania aktywności .....	10
7. Eksperymenty kinetyczne .....	12
7.1. Wpływ temperatury na stopnie przemiany $\alpha_1$ i $\alpha_2$ .....	12
7.2. Wpływ ciśnienia na stopnie przemiany $\alpha_1$ i $\alpha_2$ .....	13
7.3. Wpływ GHSV na stopnie przemiany $\alpha_1$ i $\alpha_2$ .....	13
7.4. Wpływ początkowego stężenia $H_2$ , $CO_2$ , $CO$ na stopnie przemiany $\alpha_1$ i $\alpha_2$ .....	14
8. Stabilność katalizatora .....	15
IV. WYBÓR POSTACI RÓWNAŃ KINETYCZNYCH .....	16
1. Metodyka określenia postaci równań kinetycznych i ich parametrów .....	16
2. Proponowane postacie równań kinetycznych .....	17
V. PODSUMOWANIE I WNIOSKI .....	20
Spis rysunków .....	22
Spis tablic .....	22
WYKAZ DOROBKU NAUKOWEGO DOKTORANTA .....	23

## Wykaz symboli i skrótów

BET	– metoda Brunauera, Emmetta i Tellera
BTS	– N-benzyl-p-toluenosulfamid
$D_p$	– średnia wielkość porów, nm
$\Delta h$	– entalpia reakcji, $J \cdot mol^{-1}$
$\Delta H$	– entalpia molowa sorpcji, $J \cdot mol^{-1}$
$E$	– energia aktywacji reakcji, $J \cdot mol^{-1}$
ED–XRF	– (ang. <i>energy dispersive X-ray fluorescencje</i> ) spektroskopia rentgenowska z wykorzystaniem energii rozproszonej
F	– przepływomierz bąbelkowy (rysunek 1)
$\dot{F}_n$	– molowe natężenie przepływu, $mol \cdot h^{-1}$
GHSV	– (ang. <i>gas hourly space velocity</i> ) odwrotność czasu przebywania gazu, $h^{-1}$
GC	– (ang. <i>gas chromatography</i> ) chromatografia gazowa
GO	– (ang. <i>graphene oxide</i> ) tlenek grafenu
H <sub>2</sub> –TPR	– (ang. <i>hydrogen temperature-programmed reduction</i> ) temperaturowo programowana redukcja wodorem
$k$	– stała szybkość reakcji, $mol \cdot kg_{kat.}^{-1} \cdot h^{-1}$
$K_{eq}$	– stałe termodynamiczne równowagi chemicznej
$K_i$	– stałe sorpcji <i>i</i> -tego reagenta, $Pa^{-1}$
$M$	– masa molowa (równanie 5), $g \cdot mol^{-1}$
$M$	– liczba reakcji (równanie 10)
$m_{ckat.}$	– całkowita masa katalizatora, g
$m_{kat.}$	– bieżąca masa katalizatora, g
$N$	– liczba punktów pomiarowych (próbek) (równanie 10)
P	– oznaczenie manometrów (rysunek 1)
$P$	– jednostkowa zdolność produkcyjna katalizatora, $g \cdot kg_{kat.}^{-1} \cdot h^{-1}$
P	– ciśnienie gazu, Pa
$P_0$	– ciśnienie pary nasyconej, Pa
$p$	– ciśnienie parcjalne reagenta, Pa
$r$	– szybkość reakcji chemicznej, $mol \cdot kg_{kat.}^{-1} \cdot h^{-1}$
RWGS	– (ang. <i>reverse water-gas shift reaction</i> ) reakcja odwrotna do parowej konwersji gazu syntezowego
$S_{BET}$	– powierzchnia całkowita BET, $m^2 \cdot g^{-1}$

$S_{Cu}$	– powierzchnia aktywna miedzi, $m^2 \cdot g_{Cu}^{-1}$
$S$	– selektywność produktu, %
$T$	– oznaczenie termopary (rysunek 1)
$T$	– temperatura, K
$X$	– procent molowy reagenta, % mol.
XRD	– (ang. <i>X-ray diffraction</i> ) dyfrakcja rentgenowska
$V_t$	– całkowita objętość porów, $cm^3 \cdot g^{-1}$
Symbole greckie	
$\alpha$	– stopień przemiany, %
$\tau$	– bezwymiarowa zmienna przestrzenna
Indeksy górne	
0	– stan początkowy
$a, b$	– wykładniki potęgowe odnoszące się do równań kinetycznych (11) i (12) zamieszczonych w Rozdziale IV.2
<i>doś</i>	– wartość doświadczalna
<i>obl</i>	– wartość obliczona
Indeks dolny	
1	– reakcja pierwsza
2	– reakcja druga
$i$	– i-ty reagent
$j$	– odnosi się do reakcji (równanie 10)
<i>kat.</i>	– katalizator
$l$	– odnosi się do punktów pomiarowych (równanie 10)
MeOH	– metanol
$n$	– n-ta reakcja

## I. WPROWADZENIE

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

Reakcje chemiczne w procesie syntezy metanolu z wykorzystaniem CO<sub>2</sub> zachodzą zgodnie z równaniami:

- bezpośrednia synteza metanolu z ditlenku węgla i wodoru



- reakcja odwrotna do parowej konwersji gazu syntezowego (RWGS)



Katalizator stosowany przy produkcji metanolu powinien charakteryzować się wysoką jednostkową zdolnością produkcyjną i selektywnością w kierunku tworzenia metanolu oraz odpornością na spiekanie, a także zatrucie siarką i wodą.

Dane literaturowe wskazują, że to układ miedziowo–cynkowy (Cu/Zn) (po redukcji wodorem) ma działanie katalityczne w procesie syntezy metanolu. Według istniejących hipotez cynk pełni m.in. rolę stabilizującą, poprawiając dyspersję atomów miedzi w katalizatorze. Poprawę aktywności katalizatora Cu/Zn osiąga się poprzez modyfikację tlenkami różnych metali: glinu, cyrkonu, chromu, galu, talu. Modyfikacja Cu/Zn tlenkiem cyrkonu spowodowała zwiększenie tolerancji katalizatora na wodę powstającą w reakcjach (1) i (2) oraz poprawiła jego stabilność i aktywność. Obecnie prowadzone są intensywne próby udoskonalenia katalizatora Cu/Zn/Zr poprzez wprowadzenie m.in. tlenków: glinu, boru, ceru, galu, gadolinu, grafenu (GO), indu, lantanu, magnezu, manganu, neodymu, palladu, prazeodymu, krzemu, wolframu, itru. Tlenki te powodują w większości przypadków znaczącą poprawę aktywności oraz zmniejszenie adsorpcji wody na powierzchni katalizatora, która działa hamująco na tworzenie się metanolu. Katalizatory te badano w zakresie temperatur 453–573 K i ciśnień 2–8 MPa, dla obciążeń 3300–10000 h<sup>-1</sup>, przy stałym stosunku molowym mieszaniny zasilającej H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> wynoszącym 3:1.

Dostępne dane literaturowe, dotyczące badań kinetycznych syntezy metanolu z ditlenku węgla i wodoru odnoszą się w dużej mierze do użycia katalizatora Cu/Zn/Al. Opracowane

równania kinetyczne syntezy metanolu na tym katalizatorze różnią się rozpatrywanym mechanizmem determinującym ich postać oraz wartością parametrów. Większość z tych równań kinetycznych o częstokroć bardzo skomplikowanej postaci została sprawdzona na podstawie danych z reaktorów przemysłowych, a uzyskana zgodność była bardzo dobra. Jednakże Cu/Zn/Al 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.

## II. 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. Preparatyka katalizatorów i metody analityczne i fizykochemiczne ich badania*

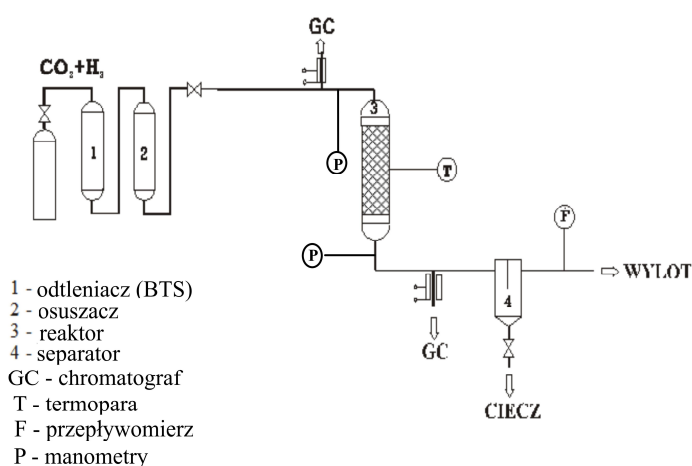
Do wytworzenia katalizatorów o wysokim stopniu dyspersji fazy aktywnej zastosowano metodę homogenizacji kwasem cytrynowym zwaną „metodą cytrynianową”.

Otrzymane katalizatory poddano charakterystyce fizykochemicznej mającej na celu określenie:

- składu chemicznego, techniką fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej z dyspersją energii (ED-XRF),
- cech ich struktury, techniką proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej (XRD),
- redukowalności, techniką temperaturowo programowanej redukcji wodorem (H<sub>2</sub>-TPR).

## 2. Metodyka badań

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



Rys. 1. Schemat doświadczalnej aparatury do syntezy metanolu.

Do pomiarów aktywności katalizatora i prowadzonych testów kinetycznych użyto próbek katalizatorów o masie 2,0 g i frakcji 0,8–1,0 mm. Badania prowadzono dla reakcji przebiegającej w obszarze kinetycznym.

Celem uzyskania aktywnej formy katalizatorów miedziowych, konieczne było przeprowadzenie ich redukcji w środowisku 7% mol. H<sub>2</sub> w azocie oraz stabilizacji używając mieszaniny gazowej składającej się z 70% mol. H<sub>2</sub> i 20% mol. CO<sub>2</sub> w azocie.

Badania aktywności i testy kinetyczne prowadzono w następujący sposób: 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. 1). 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. Warstwą środkową był katalizator. Termopara (T) służyła do pomiaru i regulacji temperatury, w celu zapewnienia izotermiczności procesu. Po reakcji mieszanina kierowana była bezpośrednio na chromatograf gazowy (GC) oraz do separato-

ra (4). Ciśnienie gazu mierzone było za pomocą manometrów (P). Pomiar natężenia przepływu gazu mierzony był na wylocie za pomocą przepływomierzy bąbelkowych (F).

### 3. Plan badań aktywności katalizatorów

Badania aktywności katalizatorów prowadzono dla: zakresu temperatur pomiaru 453–513 K, ciśnienia 8 MPa, GHSV: 3300 h<sup>-1</sup>, składu mieszaniny reakcyjnej: H<sub>2</sub>: 66% mol, CO<sub>2</sub>: 22% mol, N<sub>2</sub>: 12% mol.

### 4. Plan eksperymentów kinetycznych

Eksperymenty kinetyczne prowadzono dla: zakresu temperatur 433–513 K, ciśnienia: 3; 4; 5; 6,5; 8 MPa, GHSV: 1660, 3300, 6660, 10000 h<sup>-1</sup> i mieszanek gazowych, których skład zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Zestawienie składów gazowych mieszanin reakcyjnych.

Składnik (% mol.)	Numer mieszanki						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
H <sub>2</sub>	69	68	71	48	30	64	68
CO <sub>2</sub>	21	9	5	23	21	21	23
CO	-	-	-	-	-	6	4
N <sub>2</sub>	10	23	24	29	49	9	5

### 5. Miary postępu reakcji

Wykorzystano następujące miary postępu reakcji:

a) stopnie przemiany  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  :

➤ dla reakcji (1)

$$\alpha_1 = \frac{\dot{F}_{MeOH}}{\dot{F}_{CO}^0 + \dot{F}_{CO_2}^0} 100\%, \quad (3)$$

➤ dla reakcji (2)

$$\alpha_2 = \frac{\dot{F}_{CO} - \dot{F}_{CO}^0}{\dot{F}_{CO}^0 + \dot{F}_{CO_2}^0} 100\%, \quad (4)$$

gdzie:  $\dot{F}_{MeOH}$  – to molowe natężenie przepływu metanolu w strumieniu wylotowym (mol·h<sup>-1</sup>),

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



w strumieniu zasilającym ( $\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ ),  $\dot{F}_{CO}$  – to molowe natężenie przepływu składnika: tlenku węgla ( $\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ ) w strumieniu wylotowym,

b) jednostkową zdolność produkcyjną katalizatora (P):

$$P = \frac{\dot{F}_{MeOH} \cdot M_{MeOH}}{m_{kat}}, \quad (\text{g}\cdot\text{kg}_{kat}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}) \quad (5)$$

gdzie:  $M_{MeOH}$  – to masa molowa metanolu ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),  $m_{kat}$  – masa katalizatora (g),

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

$$S_{MeOH} = \frac{\dot{F}_{MeOH}}{\dot{F}_{MeOH} + \dot{F}_{CO}} 100\%, \quad (6)$$

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

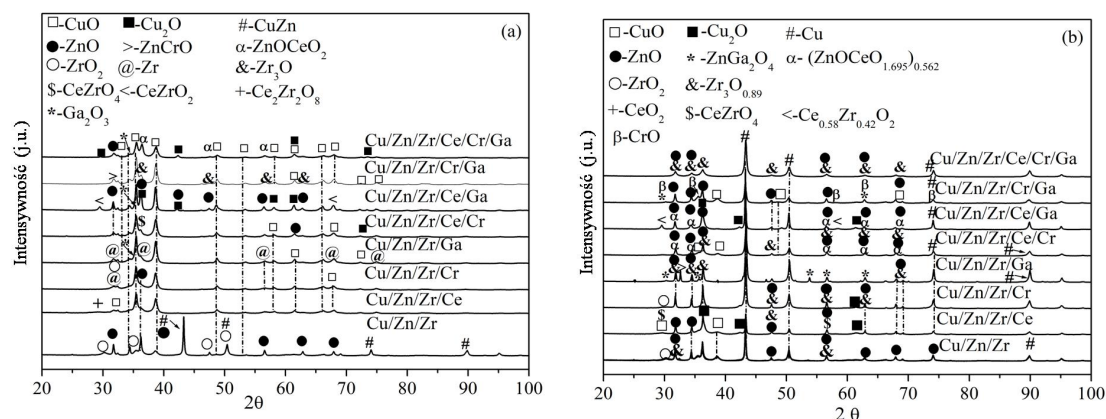
$$S_{CO} = \frac{\dot{F}_{CO}}{\dot{F}_{MeOH} + \dot{F}_{CO}} 100\%. \quad (7)$$

## 6. Wyniki badań fizykochemicznych i aktywności katalizatorów

### 6.1. Wyniki badań fizykochemicznych

Wytworzono katalizatory o zbliżonych zawartościach miedzi ok. 65%, których zgodność składu rzeczywistego jakościowego i ilościowego z oczekiwanym potwierdziła analiza ED-XRF.

Analiza dyfraktogramów XRD większości badanych katalizatorów przed i po syntezie metanolu wskazuje na występowanie zróżnicowanej fazy krystalicznej.

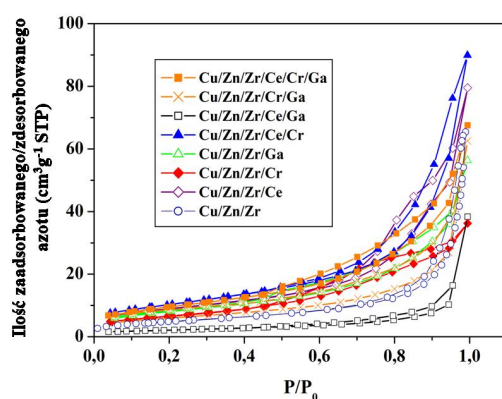


Rys. 2. Dyfraktogramy XRD katalizatorów: przed syntezą metanolu (po kalcynacji) (a), po syntezie metanolu (badaniach aktywności)(b).

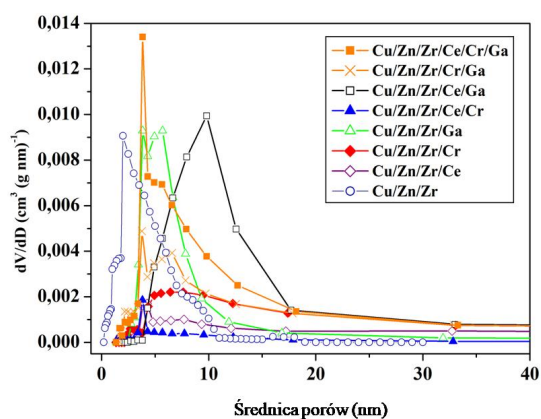
Piki próbek katalizatorów przed syntezą metanolu (Rys. 2 a) są szerokie i słabo wykształcone, co może świadczyć o większym udziale fazy amorficznej w porównaniu do próbek katalizatorów po syntezie metanolu (Rys. 2 b). Katalizatory po syntezie metanolu osiągają znaczące zmniejszenie lub brak piku odpowiadającego CuO. Dominującą fazą krystaliczną po syntezie metanolu jest miedź, która tworzy intensywne, strzeliste piki.

Na rysunku 3 przedstawiono doświadczalne izotermę zaadsorbowanego i zdesorbowanego azotu (77 K) na badanych katalizatorach, które posłużyły do określenia właściwości struktury porowatej 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. 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. 3).



Rys. 3. Izotermę zaadsorbowanego i zdesorbowanego azotu (77 K) na badanych katalizatorach.



Rys. 4. Funkcje rozkładu objętości porów w badanych katalizatorach.

Funkcje rozkładu objętości porów (Rys. 4) 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 pików funkcji rozkładu odpowiadającego większym rozmiarom mezoporów.

W Tabeli 2 zestawiono podstawowe parametry struktury porowatej badanych katalizatorów.

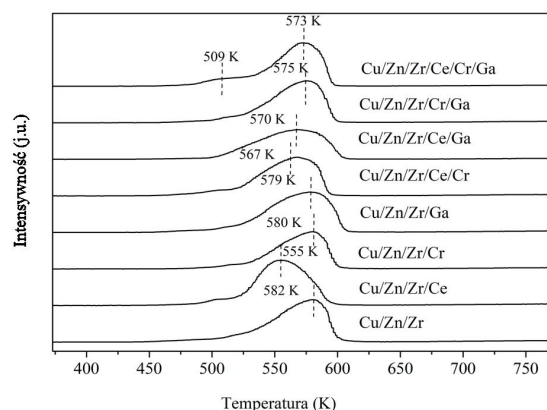
**Tabela 2. Parametry struktury porowatej badanych katalizatorów.**

Katalizator	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$S_{\text{Cu}}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}_{\text{Cu}}^{-1}$ )	$V_t$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$D_p$ (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

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

Jednoczesne wprowadzenie tlenków ceru, chromu i galu spowodowało znaczący wzrost  $S_{\text{BET}}$ , a wprowadzenie tylko tlenku ceru wywołało jej zmniejszenie. Największe zmniejszenie powierzchni BET zaobserwowano przy równoczesnym wprowadzeniu tlenków ceru i galu. 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,  $S_{\text{Cu}}$  oraz  $V_t$ .

Widma  $\text{H}_2$ -TPR (Rys. 5) 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 utleniania koksosadzanego 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.

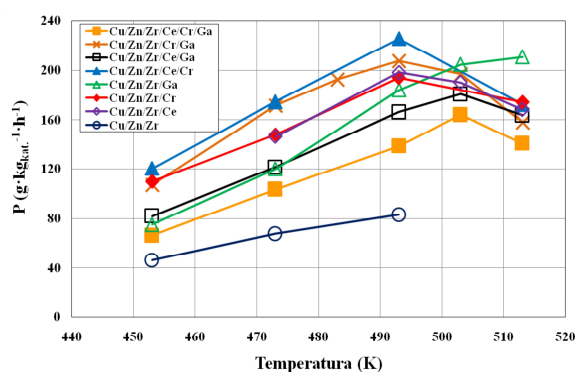


Rys. 5. Widma H<sub>2</sub>-TPR badanych katalizatorów

## 6.2. Badania aktywności

Wyniki pomiarów aktywności przedstawiono na rysunkach 6–9 w formie wykresów zależności jednostkowej zdolności produkcyjnej katalizatora (P), stopni przemiany dla reakcji (1) ( $\alpha_1$ ) i (2) ( $\alpha_2$ ) oraz selektywności w kierunku tworzenia metanolu ( $S_{MeOH}$ ) i tlenku węgla ( $S_{CO}$ ) od temperatury.

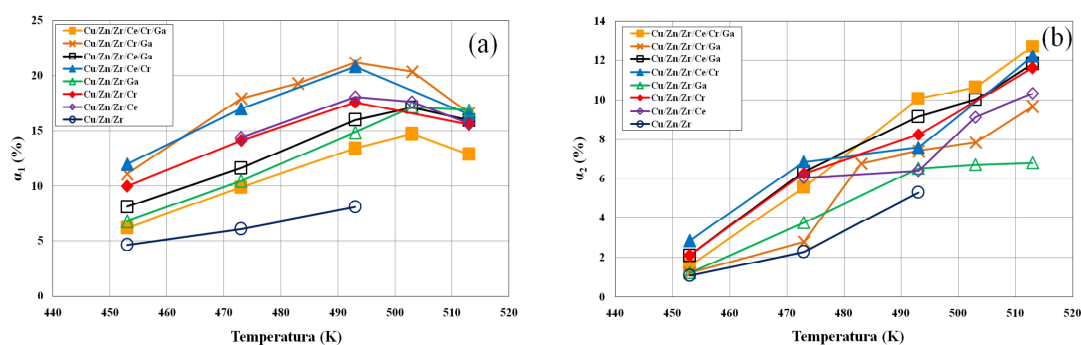
Jednostkowa zdolność produkcyjna katalizatora (Rys. 6) w początkowym zakresie temperatur 453–503 K rośnie liniowo osiągając wartość maksymalną (w zależności od katalizatora) w granicach od 160 do ok. 230 g·kg<sub>kat.</sub><sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup> po czym maleje (do ok. 140–175 g·kg<sub>kat.</sub><sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>). Porównanie aktywności katalizatorów przeprowadzono w temperaturze 493 K, w której większość katalizatorów osiąga maksymalną jednostkową zdolność produkcyjną. Katalizator Cu/Zn/Zr/Ce/Cr osiągnął najwyższą P wynoszącą 225 g·kg<sub>kat.</sub><sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup> w 493 K, dalszy wzrost temperatury powoduje jej gwałtowne zmniejszenie (Rys. 6).



Rys. 6. Zależność jednostkowej zdolności produkcyjnej katalizatora od temperatury.

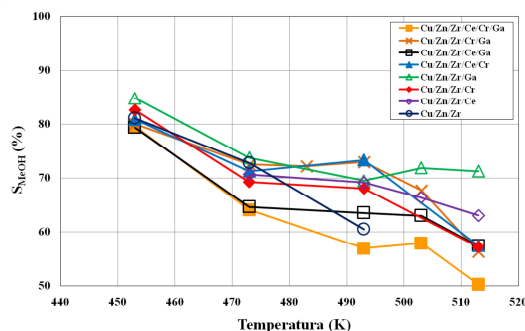
Dla katalizatora Cu/Zn/Zr/Ga krzywa jednostkowej zdolności produkcyjnej od temperatury ma odmienny charakter niż dla pozostałych katalizatorów. P rośnie w całym zakresie pomiarowym osiągając wartość ponad 200 g·kg<sub>kat.</sub><sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>.

Krzywe zależności stopnia przereagowania  $\alpha_1$  i jednostkowej zdolności produkcyjnej katalizatora od temperatury mają podobny przebieg (Rys. 7 a i b) dla większości katalizatorów. Zarówno  $P$  jak i  $\alpha_1$  osiągają maksimum w temperaturach ok. 490–500 K. Stopień przereagowania  $\alpha_2$  większości katalizatorów rośnie liniowo wraz z temperaturą. Jedynym wyjątkiem jest katalizator Cu/Zn/Zr/Ga dla którego  $\alpha_2$  po przekroczeniu temperatury 493 K osiąga stałą wartość na poziomie ok. 7%.



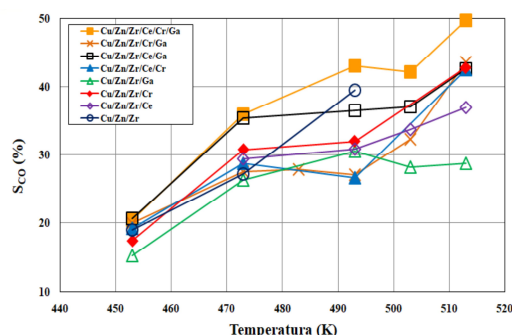
Rys. 7. Zależność stopnia przereagowania dla: reakcji (1) (a), reakcji (2) (b) od temperatury.

Selektywność w kierunku tworzenia metanolu, przedstawiona na rysunku 8, maleje w całym zakresie pomiarowym z ok. 85% do 50%. Wyjątkiem jest katalizator Cu/Zn/Zr/Ga, którego  $S_{MeOH}$  po przekroczeniu 493 K nieco rośnie, a następnie po osiągnięciu wartości na poziomie 70% stabilizuje się przy jednostkowej zdolności produkcyjnej katalizatora ok.  $200\text{g}\cdot\text{kg}_{\text{kat.}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$  przy ponad 500 K.



Rys. 8. Zależność selektywności w kierunku tworzenia metanolu od temperatury.

Zależność selektywności w kierunku tworzenia tlenku węgla od temperatury ma odmienny przebieg niż w kierunku tworzenia metanolu (Rys. 9). 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. Odmienny przebieg ma krzywa selektywności w kierunku tworzenia CO dla katalizatora Cu/Zn/Zr/Ga. Selektynność ta po przekroczeniu temperatury 493 K nieznacznie maleje, a następnie po osiągnięciu wartości na poziomie 30% jest stała.



**Rys. 9. Zależność selektywność w kierunku tworzenia tlenku węgla od temperatury.**

Jak wynika z analizy wykresów (Rys. 6–9), modyfikacja katalizatora Cu/Zn/Zr tlenkami metali poprawiła zarówno P jak i  $\alpha_1$  i  $\alpha_2$  oraz miała istotny wpływ na ich selektywności.

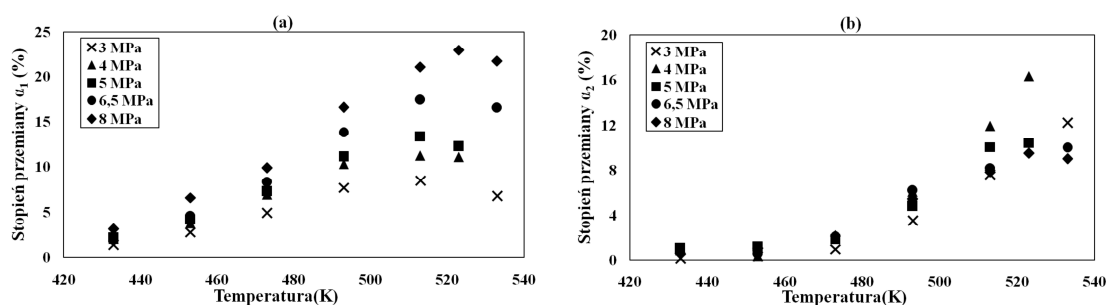
Katalizator Cu/Zn/Zr/Ga, pomimo jednych z większych krystalitów miedzi metalicznej (29,6 nm) i przeciętnych powierzchni BET oraz powierzchni aktywnej miedzi, a także pozostałych parametrów fizykochemicznych (Tabela 2), jako jedyny osiąga stabilną jednostkową zdolność produkcyjną katalizatora, P i spadek  $S_{CO}$  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. Wprowadzony tlenek galu do prekursora Cu/Zn/Zr wykazuje skłonność do tworzenia struktury spinelu z tlenkiem cynku ( $ZnGa_2O_4$ ), co zostało potwierdzone analizą XRD (Rys. 3 b). Powstały spinel tworzy elektrołączce z nadmiarem ZnO redukując  $Zn^{2+}$  do  $Zn^0$  przez co w tym przypadku wpływa na osiągnięcie stabilnej jednostkowej zdolności produkcyjnej katalizatora i selektywności w kierunku tworzenia metanolu i hamuje wytwarzanie CO w wyższych temperaturach procesu (Rys. 9).

## 7. Eksperymenty kinetyczne

### 7.1. Wpływ temperatury na stopnie przemiany $\alpha_1$ i $\alpha_2$

Na rysunkach 10 a, b przedstawiono zależność stopni przemiany  $\alpha_1$  i  $\alpha_2$  w reakcji (1) i (2) od temperatury dla różnych ciśnień.

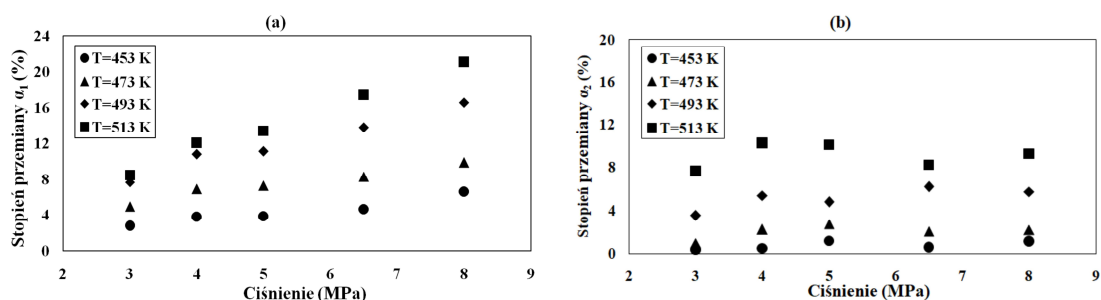
Dla obu reakcji obserwuje się silny wpływ temperatury na wartości stopni przemiany  $\alpha_1$  i  $\alpha_2$ . Warto zauważyć, że wpływ ten maleje ze spadkiem ciśnienia. Prawidłowość ta nie dotyczy reakcji (2), gdzie powyżej temperatury ok. 490 K wpływ ten jest słabo widzialny, a uwidacznia się dla 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 ze względów termodynamicznych zaczyna nabierać znaczenia, powodując zmniejszenie stopnia przemiany  $\alpha_1$  (Rys. 10 a).



Rys. 10. Zależność stopni przemiany  $\alpha_1$  i  $\alpha_2$  od temperatury dla różnych ciśnień dla reakcji: (1) (a), (2) (b) i warunków procesu:  $GHSV=3300\text{ h}^{-1}$ ,  $X_{H_2}^0=69\%\text{ mol.}$ ,  $X_{CO_2}^0=21\%\text{ mol.}$

### 7.2. Wpływ ciśnienia na stopnie przemiany $\alpha_1$ i $\alpha_2$

Na rysunkach 11 a, b przedstawiono zależność stopni przemiany  $\alpha_1$  i  $\alpha_2$  w reakcji (1) i (2) od ciśnienia dla różnych temperatur. Wpływ ciśnienia na stopnie przemiany  $\alpha_1$  i  $\alpha_2$  jest mniejszy od wpływu temperatury (Rys. 10 a, b; 11 a, b). Dla reakcji (1) stopień przemiany  $\alpha_1$  rośnie wraz ze wzrostem ciśnienia dla wszystkich testowanych temperatur. Dla reakcji (2) stopień przemiany  $\alpha_2$  prawie nie ulega zmianie wraz ze wzrostem ciśnienia. Różnice występują tylko w obrębie temperatur 453–513 K (Rys. 11 b).

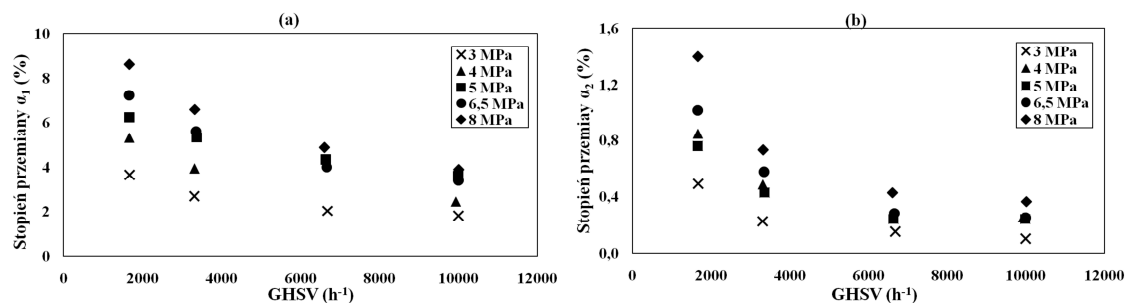


Rys. 11. Zależność stopni przemiany  $\alpha_1$  i  $\alpha_2$  od ciśnienia dla różnych temperatur dla reakcji: (1) (a), (2) (b) i warunków procesu:  $GHSV=3300\text{ h}^{-1}$ ,  $X_{H_2}^0=69\%\text{ mol.}$ ,  $X_{CO_2}^0=21\%\text{ mol.}$

### 7.3. Wpływ GHSV na stopnie przemiany $\alpha_1$ i $\alpha_2$

Badano również zależność stopni przemiany  $\alpha_1$  i  $\alpha_2$  od obciążenia katalizatora (Rys.12 a, b).

Wpływ GHSV na zmianę stopni przemiany  $\alpha_1$  i  $\alpha_2$  w obu reakcjach jest niewielki i maleje wraz ze wzrostem obciążenia katalizatora, co zostało przedstawione na rysunkach 12 a, b. W obu reakcji zróżnicowanie  $\alpha_1$  i  $\alpha_2$  ze względu na ciśnienie jest największe dla początkowych wartości GHSV i maleje wraz z jego wzrostem.

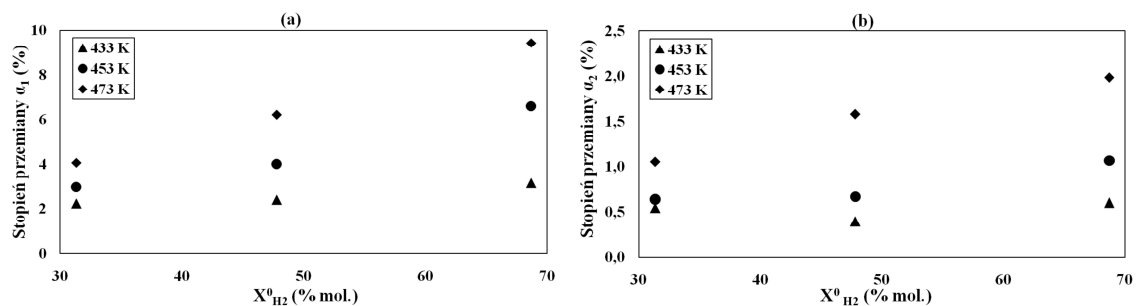


Rys. 12. Zależność stopni przemiany  $\alpha_1$  i  $\alpha_2$  od GHSV dla różnych ciśnień dla reakcji (1) (a), (2) (b) i warunków procesu:  $X_{\text{H}_2}^0 = 69\% \text{ mol.}$ ,  $X_{\text{CO}_2}^0 = 21\% \text{ mol.}$

#### 7.4. Wpływ początkowego stężenia $\text{H}_2$ , $\text{CO}_2$ , $\text{CO}$ na stopnie przemiany $\alpha_1$ i $\alpha_2$

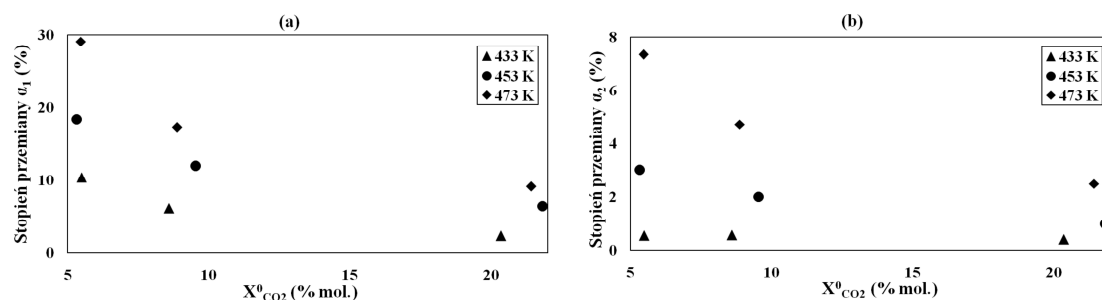
Na rysunkach 13 a, b przedstawiono wpływ początkowego stężenia wodoru na stopnie przemiany  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ .

Dla reakcji (1) i (2) obserwuje się znaczący wpływ wartości  $X_{\text{H}_2}^0$  na stopnie przemiany  $\alpha_1$  i  $\alpha_2$ . Wpływ ten maleje wraz ze spadkiem temperatury, przy czym dla niskich stężeń wodoru jest on niewielki (Rys. 13 a, b). Dla reakcji (1) wzrost  $X_{\text{H}_2}^0$  od ok. 30 do 70% powoduje średnio 50% wzrost stopnia przemiany  $\alpha_1$  (Rys. 13 a). Dla reakcji (2) wpływ stężenia wodoru na wartości  $\alpha_2$  jest znacznie słabszy niż dla reakcji (1), co przedstawiono na rysunku 13 b.



Rys. 13. Zależność stopni przemiany  $\alpha_1$  i  $\alpha_2$  od początkowego stężenia wodoru dla reakcji: (1) (a), (2) (b) i warunków procesu:  $p= 8 \text{ MPa}$ ,  $\text{GHSV}=3300 \text{ h}^{-1}$ ,  $X_{\text{CO}_2}^0 = 20\% \text{ mol.}$

Na rysunkach 14 a, b przedstawiono wpływ stężenia początkowego dwutlenku węgla na stopnie przemiany  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$

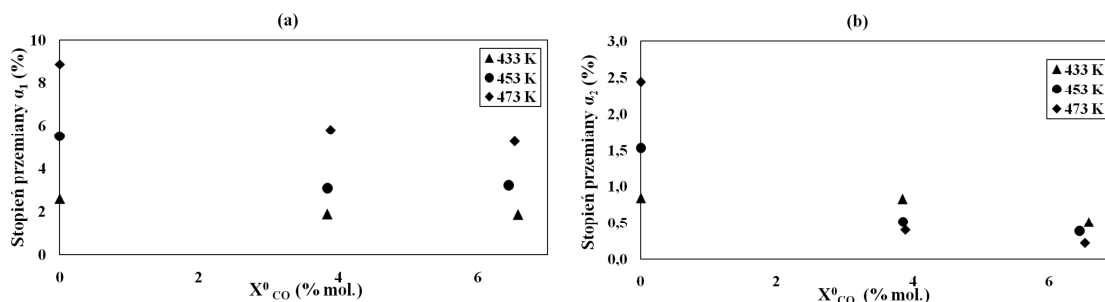


Rys. 14. Zależność stopni przemiany  $\alpha_1$  i  $\alpha_2$  od początkowego stężenia ditlenku węgla dla reakcji: (1) (a), (2) (b) i warunków procesu:  $p= 8 \text{ MPa}$ ,  $\text{GHSV}= 3300 \text{ h}^{-1}$ ,  $X_{\text{H}_2}^0 = 69\% \text{ mol.}$



Dla obu reakcji wraz ze wzrostem początkowego procentu molowego CO<sub>2</sub> maleje jego stopień przemiany, co przedstawiono na rysunkach 14 a, b. Wpływ ten jest przeciwny do wpływu X<sub>H<sub>2</sub></sub><sup>0</sup> i nieznacznie słabszy (porównaj Rys. 13 a, b z 14 a, b).

Z kolei na rysunkach 15 przedstawiono wpływ stężenia początkowego tlenku węgla na stopnie przemiany α<sub>1</sub>, α<sub>2</sub>.



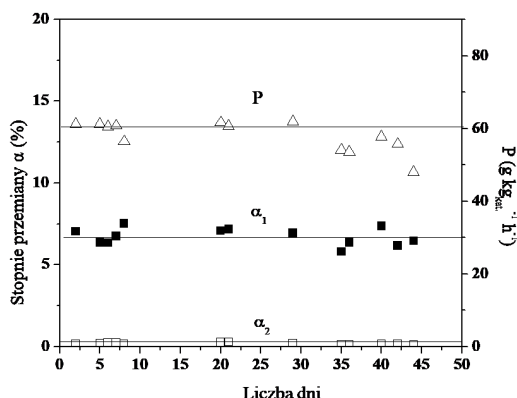
Rys. 15. Zależność stopni przemiany α<sub>1</sub> i α<sub>2</sub> od początkowego stężenia tlenku węgla dla reakcji (1) (a), (2) (b) i warunków procesu: p=8 MPa, GHSV=3300 h<sup>-1</sup>, X<sub>H<sub>2</sub></sub><sup>0</sup> = 68% mol., X<sub>CO<sub>2</sub></sub><sup>0</sup> = 22% mol.

Wprowadzenie CO do mieszanki gazowej ma na celu przesunięcie reakcji RWGS w kierunku tworzenia CO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>, przy czym zmiany są wolniejsze. Dla reakcji (2) spadek stopnia przemiany α<sub>2</sub> jest bardziej wyraźny niż dla reakcji (1) w szczególności dla temperatury 473 K. Dla reakcji (2) wartości α<sub>2</sub> niezależnie od temperatury były zbliżone do siebie i bardzo niskie (w granicach błęd).

Dodatkowo badano również zależność stopni przemiany α<sub>1</sub>, α<sub>2</sub> od obciążenia katalizatora dla różnych początkowych stężeń wodoru, ditlenku węgla i tlenku węgla. Obserwuje się zróżnicowany wpływ stężeń substratów na stopnie przemiany α<sub>1</sub>, α<sub>2</sub>, które maleją wraz ze wzrostem GHSV dla różnych początkowych stężeń wodoru, ditlenku węgla, tlenku węgla. Przy czym dla X<sub>CO</sub><sup>0</sup> = 4%, α<sub>2</sub> wzrasta wraz z GHSV. Prawdopodobnie wprowadzony tlenek węgla częściowo redukuje CuO (CO + CuO → CO<sub>2</sub> + Cu<sup>0</sup>) zwiększając ilość aktywnej miedzi, a także CO<sub>2</sub> w mieszaninie reakcyjnej, który wykorzystany jest w reakcji (1).

## 8. Stabilność katalizatora

W celu zbadania stabilności określono zależność stopni przemiany α<sub>1</sub> i α<sub>2</sub> i jednostkowej zdolności produkcyjnej katalizatora w funkcji czasu. W trakcie pomiarów dla obu reakcji obserwuje się niewielkie zmiany α<sub>1</sub> i α<sub>2</sub> od ich wartości średnich przedstawionych na rysunku 16 liniami prostymi, natomiast jednostkowa zdolność produkcyjna katalizatora po 40 dniach maleje stopniowo o prawie 20% w stosunku do jej początkowej wartości.



Rys. 16. Zależność stopni przemiany  $\alpha_1$  i  $\alpha_2$  oraz jednostkowa zdolność produkcyjna katalizatora od czasu pracy dla reakcji: (1) i (2) i warunków procesu:  $T=453\text{ K}$ ,  $p=8\text{ MPa}$ ,  $\text{GHSV}=3300\text{ h}^{-1}$ ,  $X_{\text{H}_2}^0 = 69\%$  mol.,  $X_{\text{CO}_2}^0 = 21\%$  mol.

#### IV. WYBÓR POSTACI RÓWNAŃ KINETYCZNYCH

##### 1. Metodyka określenia postaci równań kinetycznych i ich parametrów

Na podstawie przeprowadzonych testów kinetycznych uzyskano kilkadziesiąt punktów pomiarowych, które posłużyły do wyznaczenia krzywych kinetycznych. Na ich podstawie przeprowadzono wstępną analizę danych pod kątem wpływu parametrów procesu na szybkość reakcji. Kolejnym krokiem było określenie postaci równań kinetycznych syntezy metanolu z  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2$  i ich parametrów w oparciu o założony mechanizm reakcji.

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

$$\frac{d\alpha_1}{d\tau} = \frac{r_1 \cdot m_{\text{kat.}}}{(X_{\text{CO}_2}^0 + X_{\text{CO}}^0) \cdot F_{0n}} \cdot 100\%, \quad (8)$$

$$\frac{d\alpha_2}{d\tau} = \frac{r_2 \cdot m_{\text{kat.}}}{(X_{\text{CO}_2}^0 + X_{\text{CO}}^0) \cdot F_{0n}} \cdot 100\%, \quad (9)$$

w którym  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  oznaczają stopnie przemiany w reakcji (1) i (2),  $\tau = \frac{m_{\text{kat.}}}{m_{\text{kat.}}}$  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),  $X_{\text{CO}_2}^0$  początkowy procent molowy  $\text{CO}_2$ ,  $X_{\text{CO}}^0$  początkowy procent molowy  $\text{CO}$ , a  $F_{0n}$  molowe natężenie przepływu mieszaniny reakcyjnej w strumieniu zasilającym reaktor. W miejsce  $r_1$  i  $r_2$  w równaniach (8) i (9) wstawiono anali-

zowane postaci równań kinetycznych. Uzyskane równania różniczkowe (8) i (9) całkowano, używając metody numerycznej Rungego i Kutta IV, a obliczone wartości stopni przemiany  $\alpha_1$  i  $\alpha_2$  porównywano z odpowiadającymi im wartościami doświadczalnymi.

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

$$k_{on}, E_n, K_{0i}, \Delta H_{0i} = \arg \min \sum_{j=1}^M \sum_{l=1}^N \text{abs} \frac{\alpha_{jl}^{obl} - \alpha_{jl}^{dos}}{\alpha_{jl}^{dos}}, \quad (10)$$

w którym  $M$  oznacza liczbę reakcji chemicznych,  $N$  liczbę punktów pomiarowych (próbek) w zestawie danych,  $\alpha_{jl}^{obl}$  obliczony stopień przemiany,  $\alpha_{jl}^{dos}$  wyznaczony doświadczalnie stopień przemiany, przy czym  $j$  odnosi się do reakcji, a  $l$  odnosi się do liczby punktów pomiarowych (próbek).

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

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

Wyniki estymacji parametrów funkcji celu (10), dla analizowanych mechanizmów reakcji (1) i (2) przedstawiono na wykresach ilustrujących różnicę pomiędzy doświadczalnymi ( $\alpha_1^{dos}$ ,  $\alpha_2^{dos}$ ), a obliczanymi ( $\alpha_1^{obl}$ ,  $\alpha_2^{obl}$ ) stopniami przemiany. Na wykresach odróżniono punkty dla mieszanek bez CO (+) i z CO (O), w celu ułatwienia interpretacji wyników.

## 2. Proponowane postaci równań kinetycznych

Rozważono kilka różnych postaci układów równań kinetycznych mogących znaleźć zastosowanie w opisie danych eksperymentalnych procesu syntezy metanolu z CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>. Przeanalizowano równania opracowane przez Graafa i wsp. oraz Vanden Bussche i Froment uzyskując odpowiednio dopasowanie modelu do danych eksperymentalnych dla obu reakcji wynoszące: 27% i 36% dla 59 punktów pomiarowych. Te popularne w literaturze przedmiotu modele kinetyczne syntezy metanolu 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 z uwzględnieniem członów sorpcyjnych wszystkich reagentów. Tego typu sposób konstrukcji równań został zaproponowany przez Yanga–Hougena, w rezultacie uzyskuje się:

$$r_1 = k_1 \cdot \left[ \frac{p_{H_2}^2 \cdot p_{CO_2} - \frac{p_{CH_3OH} \cdot p_{H_2O}}{K_{eq1} \cdot p_{H_2}}}{\left(1 + K_{H_2} \cdot p_{H_2} + K_{CO_2} \cdot p_{CO_2} + K_{CH_3OH} \cdot p_{CH_3OH} + K_{CO} \cdot p_{CO} + K_{H_2O} \cdot p_{H_2O}\right)^a} \right], \quad (11)$$

$$r_2 = k_2 \cdot \left[ \frac{p_{H_2} \cdot p_{CO_2} - \frac{p_{CO} \cdot p_{H_2O}}{K_{eq2}}}{\left(1 + K_{H_2} \cdot p_{H_2} + K_{CO_2} \cdot p_{CO_2} + K_{CH_3OH} \cdot p_{CH_3OH} + K_{CO} \cdot p_{CO} + K_{H_2O} \cdot p_{H_2O}\right)^b} \right]. \quad (12)$$

Stałe równowagi reakcji (1) i (2) mają następującą postać:

$$\log_{10}(K_{eq1}) = \frac{3217}{T} - 10,889, \quad (13)$$

$$\log_{10}(K_{eq2}) = \frac{1922}{T} - 1,732. \quad (14)$$

W powyższych równaniach została zachowana standardowa postać równań kinetycznych typu Langmuira–Hinshelwooda uwzględniająca człon kinetyczny, moduł napędowy procesu i człon sorpcyjny. 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 (11) i (12) sprawdzono dla wartości proponowanych przez Kubota i wsp. ( $a=2$ ;  $b=1$ ), Skrzypka i wsp. ( $a=3$ ;  $b=2$ ), 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  $r_2$ .

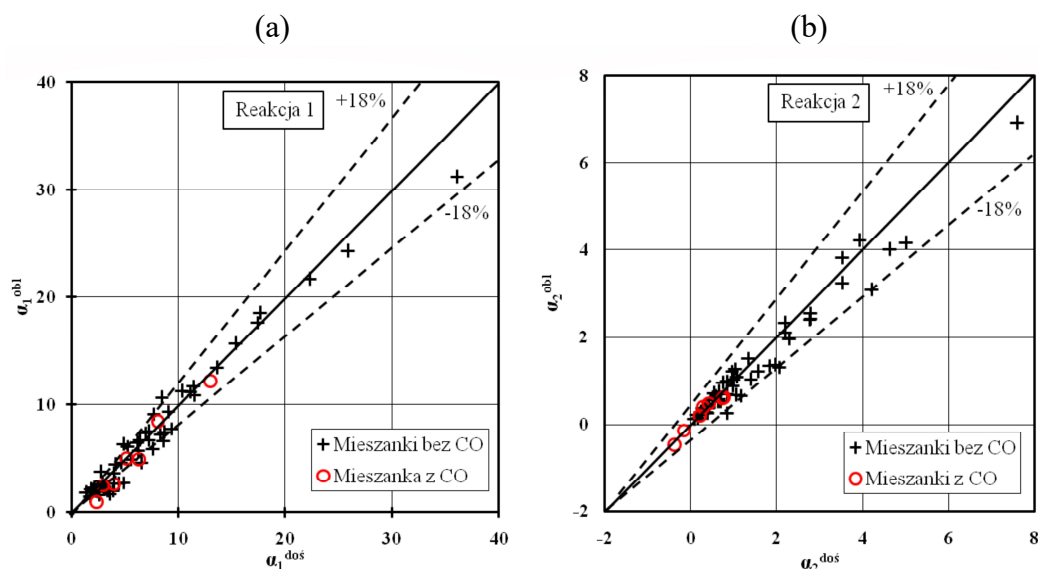
Średni błąd względny dopasowania **wariantu I** i **wariantu II** do danych eksperymentalnych dla obu reakcji wynosił odpowiednio 42% i 25% dla 59 punktów pomiarowych.

Dla **wariantu III** wykładniki potęg mają wartość pośrednią pomiędzy wykładnikami dla **wariantu I** i **II**. Analizowane równania kinetyczne miały postać:

$$r_1 = k_1 \cdot \left[ \frac{p_{H_2}^2 \cdot p_{CO_2} - \frac{p_{CH_3OH} \cdot p_{H_2O}}{K_{eq1} \cdot p_{H_2}}}{\left(1 + K_{H_2} \cdot p_{H_2} + K_{CO_2} \cdot p_{CO_2} + K_{CH_3OH} \cdot p_{CH_3OH} + K_{CO} \cdot p_{CO} + K_{H_2O} \cdot p_{H_2O}\right)^3} \right] \quad (15)$$

$$r_2 = k_2 \cdot \left[ \frac{p_{H_2} \cdot p_{CO_2} - \frac{p_{CO} \cdot p_{H_2O}}{K_{eq2}}}{\left(1 + K_{H_2} \cdot p_{H_2} + K_{CO_2} \cdot p_{CO_2} + K_{CH_3OH} \cdot p_{CH_3OH} + K_{CO} \cdot p_{CO} + K_{H_2O} \cdot p_{H_2O}\right)^2} \right] \quad (16)$$

Na rysunkach 17 a, b przedstawiono wyniki dopasowania równań (15) i (16) (po ich wstawieniu do równań bilansu masy i rozwiązaniu) do 59 danych eksperymentalnych.



Rys. 17. Porównanie wyznaczonych doświadczalnie ( $\alpha_1^{\text{dos}}$ ,  $\alpha_2^{\text{dos}}$ ) i obliczonych ( $\alpha_1^{\text{obl}}$ ,  $\alpha_2^{\text{obl}}$ ) stopni przemiany, liczonego według wariantu III, dla reakcji (1) ( $\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \xrightarrow[\text{T}]{\text{Kat.}} \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ ) (a) i reakcji (2) ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ ) (b).

W badanych warunkach procesu na katalizatorze Cu/Zn/Zr/Ga rozpatrywane równania kinetyczne dają najmniejszą różnicę pomiędzy doświadczalnymi i obliczonymi stopniami przemiany. Dla obu wysokich stopni przemiany obserwuje się niewielkie odchylenie punktów od przekątnej sięgające zaledwie 10%. Warto zauważyć, że równania kinetyczne dla wariantu III z zadowalającą dokładnością przybliżają stopień przemiany dla mieszanek z dodatkiem CO, czego nie obserwowano dla poprzednich wariantów wykładników potęg. Wartości wyznaczonych parametrów kinetycznych zestawiono w Tabeli 3.

Tabela 3. Wartości estymowanych parametrów według wariantu III.

Reakcja 1				Reakcja 2					
$k_{01}$ ( $\text{mol} \cdot \text{kg}_{\text{kat.}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ )		$E_1$ ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ )		$k_{02}$ ( $\text{mol} \cdot \text{kg}_{\text{kat.}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ )		$E_2$ ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ )			
$4,1 \cdot 10^7$		$66280 \pm 100$		$5,2 \cdot 10^8$		$81060 \pm 100$			
Pozostałe parametry									
$K_{0\text{H}_2}$ ( $\text{Pa}^{-1}$ )	$\Delta H_{0\text{H}_2}$ ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	$K_{0\text{CO}_2}$ ( $\text{Pa}^{-1}$ )	$\Delta H_{0\text{CO}_2}$ ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	$K_{0\text{H}_2\text{O}}$ ( $\text{Pa}^{-1}$ )	$\Delta H_{0\text{H}_2\text{O}}$ ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	$K_{0\text{CH}_3\text{OH}}$ ( $\text{Pa}^{-1}$ )	$\Delta H_{0\text{CH}_3\text{OH}}$ ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	$K_{0\text{CO}}$ ( $\text{Pa}^{-1}$ )	$\Delta H_{0\text{CO}}$ ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
$3,1 \cdot 10^{-7}$	$5726 \pm 100$	$2,6 \cdot 10^{-6}$	$5410 \pm 100$	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$11410 \pm 100$	$4,5 \cdot 10^{-6}$	$10605 \pm 100$	$8,1 \cdot 10^{-7}$	$11150 \pm 100$
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.  $15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Ponadto, analizując dane zamieszczone w Tabeli 3 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 testy kinetyczne syntezy metanolu z ditlenku węgla i wodoru w reaktorze rurowym zachodzącej zgodnie z następującymi dwoma liniowo niezależnymi reakcjami:

- bezpośredniej syntezy metanolu z ditlenku węgla i wodoru



- reakcji odwrotnej do parowej konwersji gazu syntezowego (RWGS)



w obecności modyfikowanych katalizatorów miedziowo-cynkowo-cyrkonowych.

Na podstawie przeprowadzonej analizy wyników stwierdzić, że:

1. Modyfikacja tlenkami ceru, chromu, galu lub ich mieszaniną wpływa korzystnie na aktywność katalizatora Cu/Zn/Zr, poprawiając jednostkową zdolność produkcyjną katalizatora i selektywność w kierunku tworzenia metanolu.
2. Fazą aktywną katalitycznie w syntezie metanolu jest prawdopodobnie układ  $\text{Cu}^0/\text{Cu}^+$ , na co wskazują wyniki badań fizykochemicznych.
3. Brak jest bezpośredniej zależności pomiędzy powierzchnią właściwą BET i powierzchnią aktywną miedzi, całkowitą objętością porów oraz średnią wielkością porów a aktywnością badanych katalizatorów.
4. Katalizator Cu/Zn/Zr/Ce/Cr osiąga najwyższą (wynoszącą  $225 \text{ g}\cdot\text{kg}_{\text{kat.}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ) jednostkową zdolność produkcyjną katalizatora spośród wszystkich badanych katalizatorów, przy 75% selektywności w kierunku tworzenia metanolu ( $T = 493 \text{ K}$ ).
5. Katalizator Cu/Zn/Zr/Ga wykazał stabilną, wynoszącą ponad  $200 \text{ g}\cdot\text{kg}_{\text{kat.}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$  jednostkową zdolność produkcyjną katalizatora i ponad 70% selektywność w kierunku tworzenia metanolu w zakresie temperatur 503–513 K, dlatego został wytypowany do dalszych badań kinetycznych.
6. Katalizator Cu/Zn/Zr/Ga wykazuje dobrą stabilność w czasie 40 dni.

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  $\alpha_1$  i  $\alpha_2$  w reakcjach (1) i (2).
8. Kinetykę syntezy metanolu z ditlenku węgla i wodoru w obecności katalizatora Cu/Zn/Zr/Ga można opisać z dobrą dokładnością za pomocą równań kinetycznych typu Langmuira–Hinshelwooda z reakcją powierzchniową pomiędzy ditlenkiem węgla a wodorem jako etapem limitującym:

$$r_1 = k_1 \left[ \frac{p_{\text{H}_2}^2 p_{\text{CO}_2} - \frac{p_{\text{MeOH}} p_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{eq1}} p_{\text{H}_2}}}{\left(1 + K_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2} + K_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2} + K_{\text{MeOH}} p_{\text{MeOH}} + K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}}\right)^3} \right],$$

$$r_2 = k_2 \left[ \frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{CO}_2} - \frac{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{eq2}}}}{\left(1 + K_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2} + K_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2} + K_{\text{MeOH}} p_{\text{MeOH}} + K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}}\right)^2} \right].$$

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

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

## Spis rysunków

Rys. 1. Schemat doświadczalnej aparatury do syntezy metanolu. ....	5
Rys. 2. Dyfraktogramy XRD katalizatorów: przed syntezą metanolu (po kalcynacji) (a), po syntezie metanolu (badaniach aktywności)(b). ....	7
Rys. 3. Izotermy zaadsorbowanego/zdesorbowanego azotu (77 K) na badanych katalizatorach.....	8
Rys. 4. Funkcje rozkładu objętości porów w badanych katalizatorach.....	8
Rys. 5. Widma H <sub>2</sub> -TPR badanych katalizatorów .....	10
Rys. 6. Zależność jednostkowej zdolności produkcyjnej katalizatora od temperatury. ....	10
Rys. 7. Zależność stopni przereagowania dla: reakcji (1) (a), reakcji (2) (b) od temperatury. ....	11
Rys. 8. Zależność selektywności w kierunku tworzenia metanolu od temperatury. ....	11
Rys. 9. Zależność selektywność w kierunku tworzenia tlenku węgla od temperatury.....	12
Rys. 10. Zależność stopni przemiany $\alpha_1$ i $\alpha_2$ od temperatury dla różnych ciśnień dla reakcji: (1) (a), (2) (b) i warunków procesu: GHSV= 3300 h <sup>-1</sup> , X <sub>H<sub>2</sub></sub> <sup>0</sup> = 69% mol., X <sub>CO<sub>2</sub></sub> <sup>0</sup> = 21% mol. ....	13
Rys. 11. Zależność stopni przemiany $\alpha_1$ i $\alpha_2$ od ciśnienia dla różnych temperatur dla reakcji: (1) (a), (2) (b) i warunków procesu: GHSV= 3300 h <sup>-1</sup> , X <sub>H<sub>2</sub></sub> <sup>0</sup> = 69% mol., X <sub>CO<sub>2</sub></sub> <sup>0</sup> = 21% mol. ....	13
Rys. 12. Zależność stopni przemiany $\alpha_1$ i $\alpha_2$ od GHSV dla różnych ciśnień dla reakcji (1) (a), (2) (b) i warunków procesu: X <sub>H<sub>2</sub></sub> <sup>0</sup> = 69% mol., X <sub>CO<sub>2</sub></sub> <sup>0</sup> = 21% mol. ....	14
Rys. 13. Zależność stopni przemiany $\alpha_1$ i $\alpha_2$ od początkowego stężenia wodoru dla reakcji: (1) (a), (2) (b) i warunków procesu: p= 8 MPa, GHSV=3300 h <sup>-1</sup> , X <sub>CO<sub>2</sub></sub> <sup>0</sup> = 20% mol.....	14
Rys. 14. Zależność stopni przemiany $\alpha_1$ i $\alpha_2$ od początkowego stężenia ditlenku węgla dla reakcji: (1) (a), (2) (b) i warunków procesu: p= 8 MPa, GHSV= 3300 h <sup>-1</sup> , X <sub>H<sub>2</sub></sub> <sup>0</sup> = 69% mol. ....	14
Rys. 15. Zależność stopni przemiany $\alpha_1$ i $\alpha_2$ od początkowego stężenia tlenku węgla dla reakcji (1) (a), (2) (b) i warunków procesu: p=8 MPa, GHSV=3300 h <sup>-1</sup> , X <sub>H<sub>2</sub></sub> <sup>0</sup> = 68% mol., X <sub>CO<sub>2</sub></sub> <sup>0</sup> = 22% mol. ....	15
Rys. 16. Zależność stopni przemiany $\alpha_1$ i $\alpha_2$ oraz jednostkowa zdolność produkcyjna katalizatora od czasu pracy dla reakcji: (1) i (2) i warunków procesu: T=453 K, p=8 MPa, GHSV=3300 h <sup>-1</sup> , X <sub>H<sub>2</sub></sub> <sup>0</sup> = 69% mol., X <sub>CO<sub>2</sub></sub> <sup>0</sup> = 21% mol.....	16
Rys. 17. Porównanie wyznaczonych doświadczalnie ( $\alpha_1^{dos}$ , $\alpha_2^{dos}$ ) i obliczonych ( $\alpha_1^{obl}$ , $\alpha_2^{obl}$ ) stopni przemiany, liczonego według wariantu III, dla reakcji (1) ( $\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \xrightarrow[\text{T}]{\text{Kat.}} \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ ) (a) i reakcji (2) ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ ) (b). ....	19

## Spis tablic

Tabela 1. Zestawienie składów gazowych mieszanin reakcyjnych.....	6
---	---



Tabela 2. Parametry struktury porowatej badanych katalizatorów. ....	9
Tabela 3. Wartości estymowanych parametrów według wariantu III. ....	19

## WYKAZ DOROBKU NAUKOWEGO DOKTORANTA

### Publikacje

- [1] **Ł. Hamryszak**, H. Janeczek, E. Schab-Balcerzak. New thermotropic symmetrical and unsymmetrical azomethine with azobenzene unit and fluorinated alkyl chain: Synthesis and characterization. *Journal of Molecular Liquids*. 2012. **165**, 12-20. DOI: [10.1016/j.molliq.2011.10.001](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2011.10.001).
- [2] E. Schab-Balcerzak, A. Sobolewska, J. Stumpe, **Ł. Hamryszak**, P. Bujak. Surface relief gratings in azobenzene supramolecular systems based on polyimides. *Optical Materials*. 2012, **35**, 155-167. DOI: [10.1016/j.optmat.2012.07.029](https://doi.org/10.1016/j.optmat.2012.07.029).
- [3] S. Maślanka, M. Siołek, **Ł. Hamryszak**, D. Łopot. Zastosowanie odpadów z przemysłu mleczarskiego do produkcji polimerów biodegradowalnych. *Chemik*. 2014, **68**, 703-709.
- [4] M. Madej-Lachowska, M. Kulawska, **Ł. Hamryszak**. Badania kinetyczne procesu parowego reformingu metanolu na katalizatorze Cu/Zn/Zr/Ce/Cr. *Przemysł Chemiczny*. 2016, **95**, 2281-2284. DOI: 10.15199/62.2016.11.27.
- [5] A. Stępień, T. Witczak, M. Witczak, M. Grzesik, **Ł. Hamryszak**. Właściwości skrobiowych estrów kwasów tłuszczowych. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*. 2016, **6**, 28-40. DOI: 10.15193/zntj/2016/109/159.
- [6] M. Madej-Lachowska, H. Moroz, H. Wyżgoł, **Ł. Hamryszak**. Zastosowanie katalizatorów miedziowych w procesie rozkładu metanolu. *Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Chemicznej Polskiej Akademii Nauk*. 2016, **20**, 175-189.
- [7] **Ł. Hamryszak**, M. Grzesik; „Estry kwasu lewulinowego. Otrzymywanie, zastosowanie oraz badania kinetyczne. *Przemysł Chemiczny*. 2017, **96**, 327-331. DOI: 10.15199/62.2017.2.9.
- [8] M. Madej-Lachowska, H. Moroz, H. Wyżgoł, **Ł. Hamryszak**. Badania aktywności katalizatorów opartych o tlenki Ni, Co oraz Ce w procesie w produkcji wodoru na drodze parowego reformingu etanolu (ESR). *Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Chemicznej Polskiej Akademii Nauk*. 2017, **21**, 99-118.
- [9] **Ł. Hamryszak**, M. Grzesik, T. Witczak. Kinetyka estryfikacji kwasu laurynowego *n*-heksanolem. *Przemysł Chemiczny*. 2018, **97**, 1562-1564. DOI: 10.15199/62.2018.9.35.

- [10] **Ł. Hamryszak**, M. Grzesik. Kinetyka estryfikacji kwasu lewulinowego *n*-heksanolem, *n*-oktanolem i 2-etyloheksanolem w obecności kwasu metanosulfonowego jako katalizatora. *Przemysł Chemiczny*. 2018, **97**, 1949-1952. DOI: 10.15199/62.2018.11.28.
- [11] **Ł. Hamryszak**, M. Madej-Lachowska, M. Grzesik, 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. *Przemysł Chemiczny*. 2019, **98**, 133-137. DOI: 10.15199/62.2019.1.22.
- [12] **Ł. Hamryszak**, M. Grzesik. Kinetics of esterification of the levulinic acid with *n*-hexanol, *n*-octanol, and *n*-decanol in the presence of dodecatungstophosphoric acid as a catalyst. *International Journal of Chemical Kinetics*. 2019, **51**, 689-695. DOI: 10.1002/kin.21288.
- [13] **Ł. Hamryszak**, M. Grzesik. Kinetyka estryfikacji kwasu laurynowego *n*-heksanolem, *n*-oktanolem, *n*-dekanolem w obecności kwasu molibdenowo fosforowego jako katalizatora. *Przemysł Chemiczny*. 2019, **98**, 1148-1152. DOI: 10.15199/62.2019.7.24.
- [14] M. Kulawska, M. Madej-Lachowska, **Ł. Hamryszak**, H. Moroz, H. Wyżgoł. Zastosowanie katalizatora miedziowego do produkcji wodoru przez reforming parowy etanolu. *Przemysł Chemiczny*. 2019, **98**, 1992-1995. DOI: 10.15199/62.2019.12.24.
- [15] **Ł. Hamryszak**, M. Madej-Lachowska, M. Kulawska, M. Ruggiero-Mikołajczyk, K. Samson, M. Śliwa. Investigation on binary copper-based catalysts used in the ethanol steam reforming process. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. 2020, **130**, 727-739. DOI: [10.1007/s11144-020-01824-6](https://doi.org/10.1007/s11144-020-01824-6)
- [16] **Ł. Hamryszak**, M. Grzesik. Kinetics of esterification of the levulinic acid with *n*-hexanol, *n*-octanol, and 2-ethylhexanol in the presence of methanesulfonic acid as a catalyst under nonisothermal conditions. *International Journal of Chemical Kinetics*. 2021, **53**, 60-66. DOI: [10.1002/kin.21425](https://doi.org/10.1002/kin.21425)
- [17] **Ł. Hamryszak**, M. Kulawska, M. Madej-Lachowska, M. Ruggiero-Mikołajczyk, K. Samson, M. Śliwa. Copper Tricomponent Catalysts Application for Hydrogen Production from Ethanol. *Catalysts*. 2021, **11**, 575-589. DOI: 10.3390/catal11050575.

### **Konferencje**

- 2011 I Polymers on the river. **06 - 07.07.2011**, Opole; poster.
- 2012 56 Zjazd PTChem i SITPChem. **16 – 21.09.2013**, Siedlce; poster.
- 2019 ECCE12 The 12th EUROPEAN CONGRESS OF CHEMICAL ENGINEERING. **15 – 19.09.2019**, Florencja; poster.
- 2020 XII Interdyscyplinarna Konferencja Naukowa TYGIEL 2020 „Interdyscyplinarność kluczem do rozwoju”. **24 – 27.09.2020**, Lublin; poster.

2021 9<sup>th</sup> European Young Engineers Conference. 19 – 21.04.2021, Warszawa; poster

**Publikacje związane bezpośrednio z rozprawą doktorską**

- [1] **Ł. Hamryszak**, M. Madej-Lachowska, M. Grzesik, 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. *Przemysł Chemiczny*. 2019, **98**, 133-137. DOI: 10.15199/62.2019.1.22.

**Konferencje związane bezpośrednio z rozprawą doktorską**

2021 9<sup>th</sup> European Young Engineers Conference. 19 – 21.04.2021, Warszawa; poster.