

Elżbieta Skrzyńska, Jan Ogonowski

Politechnika Krakowska, Instytut Chemii i Technologii Organicznej, Kraków

Nowe drogi zagospodarowania ditlenku węgla: Część II – synteza niskocząsteczkowych alkoholi z ditlenku węgla i wodoru

W artykule omówiono reakcję syntezy niskocząsteczkowych alkoholi z ditlenku węgla oraz wodoru, nawiązując do podstaw termodynamiki procesu. Na podstawie dostępnych danych literaturowych przedstawiono typowe warunki prowadzenia syntezy, stosowane obecnie katalizatory oraz najbardziej prawdopodobne ścieżki mechanizmu.

New ways of carbon dioxide utilization: Part II – catalytic synthesis of lower alcohols from mixture of hydrogen and carbon dioxide

The paper discusses the reaction of lower alcohol synthesis from carbon dioxide and hydrogen. The typical processing conditions and the possible reaction mechanisms were discussed, in the light of available literature data and results of thermodynamic analysis. Moreover, the most important catalysts were also presented.

Wprowadzenie

Większość ze stosowanych obecnie technologii wytwarzania metanolu została wprowadzona z myślą o gazie syntezowym ubogim w CO₂ (5-10% obj.), jako podstawowym źródle atomów węgla i wodoru [43, 69, 76]. Ze względu na reakcje gazu wodnego, a tym samym dynamicznie zmieniający się skład molowy mieszaniny reakcyjnej [76], przez wiele lat trwał spór o to, który z tlenków węgla jest faktycznym surowcem dla metanolu. W rezultacie w literaturze dostępnych jest ogrom prac poświęconych reakcji syntezy z mieszaniny H₂/CO/CO₂, a znaczna ich część została zebrana w obszernych pracach przeglądowych Waugha [69], Beltraminiego [43], Xiaodinga [25], Barta [6] oraz Chinchena [12]. Wprawdzie podstawowe rozwiązania aparaturowe odpowiednie dla reakcji Fischera-Tropscha można również z powodzeniem zastosować dla reakcji z mieszaniny ditlenku węgla i wodoru, to jednak w przypadku katalizatorów miedziowych sytuacja nie jest już tak oczywista. Początkowo sądzono, iż tradycyjny układ Cu-ZnO domieszkowany tlenkiem glinu, sprawdzający się zarówno dla gazu syntezowego jak i dla reakcji konwersji metanolu do ditlenku węgla i wodoru (reakcja stosowana w ogniwach paliwowych typu DMFC [25, 49]), okaże się również aktywny w reakcji syntezy alkoholu z mieszaniny H₂/CO₂. Jednak już we wstępnych badaniach okazało się, że powstająca w trakcie

procesu para wodna skutecznie dezaktywuje katalizator, powodując przede wszystkim utlenienie centrów metalicznych, a także zmniejszenie stopnia dyspersji miedzi i jej krystalizację na powierzchni kontaktu [3, 25, 42, 56, 59, 74, 71, 76]. Jak dowiodły dalsze badania, opisane zmiany zachodzące w strukturze katalizatora – kluczowe w procesie konwersji H₂ z CO₂ – jedynie w niewielkim stopniu oddziaływały na wydajność metanolu w reakcji z użyciem czystego CO [41]. Dowodziło to pośrednio, iż synteza metanolu w obu wariantach zachodzi na innych centrach aktywnych, a woda obecna w strefie reakcyjnej powoduje zablokowanie miejsc aktywacji i uwodornienia jedynie dla ditlenku węgla. Powyższe hipotezy zostały potwierdzone w badaniach wykonanych przez zespół Nakamury [13, 34], który porównując wyniki syntezy CH₃OH z mieszaniny CO/H₂ oraz CO₂/H₂ na katalizatorze Cu-ZnO/SiO₂, prereduowanym w różnych warunkach, jednoznacznie stwierdził, iż konwersja tlenku węgla zachodzi na utlenionych centrach Cu-O-Zn, natomiast ditlenek węgla do swojej aktywacji wybiera centra zredukowane o charakterze stopu Cu-Zn. Za dodatkowe potwierdzenie słuszności tej tezy posłużyły wyniki cyklicznych testów utleniania/redukcji oraz analiz techniką dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) i mikroskopii elektronowej, sprzężonej ze spektrometrią rentgenowską

z dyspersją energii (EDX-TEM) [13, 34]. W rezultacie, aby synteza metanolu z mieszaniny H_2/CO_2 była możliwa, konieczna jest modyfikacja tradycyjnego katalizatora

miedziowego, osiągana m.in. poprzez zmianę sposobu jego preparatyki, naniesienie na odpowiedni nośnik lub też domieszkowanie aktywnymi kationami metali.

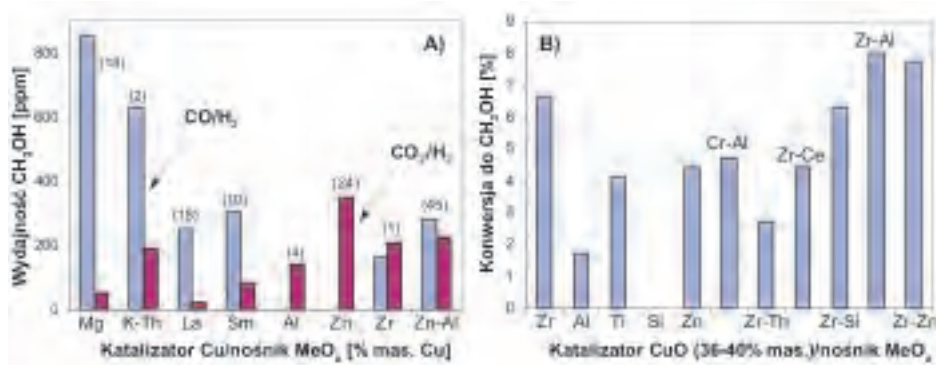
Otrzymywanie metanolu z ditlenku węgla i wodoru

Jak można stwierdzić na podstawie samych prac przeglądowych [6, 12, 25, 43, 69], większość z badanych w literaturze katalizatorów miedziowych otrzymana była na drodze współstrącania, aczkolwiek istotny wpływ na aktywność finalnego materiału miał zarówno rodzaj prekursora metalu oraz czynnika strącającego, jak i typ użytego rozpuszczalnika [22, 40, 43]. Dość istotne okazały się również pozostałe parametry syntezy, takie jak temperatura i pH roztworu, czas krystalizacji, a także sposób przemywania osadu, jego suszenia i kalcynacji [22, 23, 32, 33, 40, 43, 44, 70]. Pozostałe metody preparatyki (np. impregnacja, wymiana jonowa, kompleksowanie kwasem cytrynowym lub mocznikiem, redukcja w rozwarze z BH_4 itp.) zazwyczaj dawały katalizatory o gorszych właściwościach katalitycznych [37]. Jedynie technika żelowania (zastosowana w zespole Inui do syntezy katalizatorów Cu-ZnO- Al_2O_3 domieszkowanych chromem) pozwoliła otrzymać kontakty o 50% bardziej aktywne od ich „klasycznych” odpowiedników [28].

Równie złożona pozostaje kwestia odpowiedniego nośnika. Jak pokazały badania wykonane przez Denise’a i Sneedena [16, 17], nośniki odpowiednie dla reakcji syntezy z tlenu węgla i wodoru nie wykazują zbyt dużej aktywności w przypadku użycia ditlenku węgla. I tak przykładowo, spośród szeregu nośników tlenkowych, MgO , La_2O_3 , Sm_2O_3 oraz ThO_2 domieszkowany potasem – okazały się najlepsze dla mieszaniny H_2/CO , natomiast ZnO , ZrO_2 oraz Al_2O_3 , stosowane zarówno pojedynczo jak i w mieszaninie, były znacznie bardziej aktywne w reakcji z użyciem CO_2 (rysunek 1a) [9, 16, 17].

Tlenek cynku tradycyjnie uznawany jest za dobry katalizator reakcji uwodornienia; aktywuje on bowiem na swojej powierzchni reakcję dysocjacji H_2 , dając centra ZnH oraz OH [8, 43]. Dodatkową jego zaletą jest zdolność do wiązania siarkowodoru, nie dopuszczając do bezpowrotnego zatrucia wrażli-

wych centrów miedzi. Jedyną poważną wadą katalizatorów Cu/ ZnO jest ich powolna dezaktywacja, spowodowana obecnością pary wodnej, aczkolwiek wprowadzenie do układu trzeciego składnika, np. Al_2O_3 lub SiO_2 , znacząco poprawia właściwości układu, zmniejszając jego wrażliwość na obecność pary wodnej oraz zwiększając stabilność termiczną i mechaniczną [43, 74]. Jak podaje Arena [3] domieszkowanie kontaktu Cu/ ZnO tlenkiem cyrkonu daje nieporównywalnie lepsze efekty w aktywności i stabilności, w odniesieniu do komercyjnego katalizatora Cu/ ZnO/Al_2O_3 . Obserwowany swoisty synergizm pomiędzy składnikami katalizatora (rysunek 1b) objawia się stabilizacją dyspersji miedzi na powierzchni kontaktu, a zwiększenie stopnia konwersji surowca może być też spowodowane formowaniem się nowej aktywnej fazy. Przykładowo, jak podaje Chaumette [39], interakcja pomiędzy ZnO oraz Al_2O_3 prowadzi do powstania glinianów cynku, stanowiących swoisty „rezerwuar” aktywnego wodoru; co sprzyja wysokiej konwersji surowca. Co istotne, Cu/ SiO_2 nie wykazuje żadnej aktywności katalitycznej [9, 54], natomiast stosunkowo mało aktywny Cu/ Al_2O_3 odznacza się bardzo niską selektywnością, związaną z zachodzeniem następczej reakcji dehydratacji metanolu do eteru dimetylowego [1, 16, 17]. Podobną zdolność do stabilizowania dyspersji Cu wykazują także inne metale trójwartościowe, jak np. skand lub chrom [43].



Rys. 1.

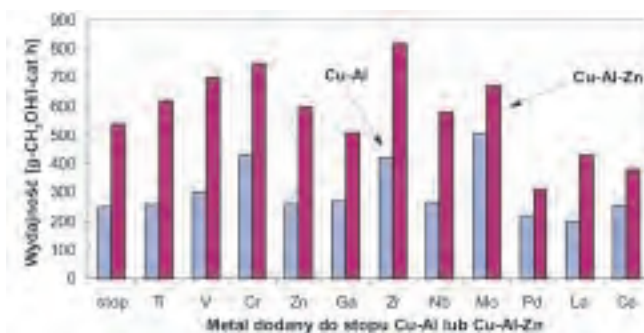
- Porównanie wydajności metanolu na katalizatorach miedzianych na różnych nośnikach. W nawiasach okrągłych zaznaczono zawartość miedzi w kontakcie. Warunki analiz: 220-230°C, p_{atm} , stosunek molowy $H_2/CO = H_2/CO_2 = 3$ (na podstawie [16, 17])
- Konwersja ditlenku węgla do metanolu w reakcji z wodorem na katalizatorach zawierających 36-40% mas. CuO na nośniku tlenkowym. Warunki analiz: 240°C, 5 MPa, stosunek molowy $H_2/CO_2 = 4$ (na podstawie [1])

Zaskakujące, że katalizatory promowane kationami Cr lub Pd przejawiają również pewną zdolność do blokowania niepożądanego reakcji wytwarzania gazu syntezowego (RWGS) [43].

Poza wymienionymi tlenkami, jako nośniki badano również TiO_2 [1], Ga_2O_3 [9] oraz La_2O_3 [2], aczkolwiek rezultaty z ich użyciem nie były zbyt zadawalające. Jak podaje Andriamasinoro [2], zastosowanie czystego lantanu w reakcji syntezy metanolu z H_2 i CO_2 jest bezcelowe, bowiem na powierzchni kontaktu miedziowego od razu tworzą się mało aktywne węglany oraz wodorowęglany. Zupełnie inne wyniki otrzymywane są, gdy lantan oraz gal używane są jako domieszka do katalizatorów na bazie cynku i/lub cyrkonu [2, 63, 66, 67]. We wszystkich przypadkach metanol otrzymywano z wysoką, ponad 90% selektywnością, przy wydajności bliskiej zdolności produkcyjnej katalizatorów przemysłowych, tj. 400-680 g/kg·h [2, 66]. Bardzo dobre wyniki otrzymano również na katalizatorach Cu-Al o budowie stopu Raneya [68] domieszkowanych cynkiem oraz m.in. V, Cr, Ga, Mo oraz Zr, które pozwoliły uzyskać metanol z wydajnością sięgającą nawet 700-800 g/kg·h (rysunek 2).

Dość dobre wyniki otrzymywano również na tradycyjnych katalizatorach stosując domieszki Th [41], Mn [35, 61], Co [43] oraz Y [63]. Z kolei wprowadzenie do kontaktu nawet niewielkich ilości B_2O_3 , MgO oraz In_2O_3 powoduje bardzo silną dezaktywację metanolu [9, 43, 63]. Podobnie negatywny wpływ na wydajność metanolu mają kationy sodu, które mogą być wprowadzane do kontaktu w trakcie preparatyki, jeśli jako czynnik strącający stosowany jest roztwór wodorotlenku sodu [33].

Ciekawe wyniki zaprezentowali Baiker [20] oraz Słoczyński [62], którzy jako domieszek użyli kationów metali szlachetnych, tj. srebra oraz złota. Co ciekawe, Ag/ZrO_2 w syntezie metanolu z mieszaniny ditlenku węgla oraz wodoru okazywał się równie aktywny i selektywny co katalizator miedziowy, podczas gdy kontakt na bazie złota katalizował przede wszystkim reakcję do tlenku węgla (RWGS) [62]. Znacznie lepsze rezultaty otrzymano w zespole Sakurai [57], gdzie na katalizatorze Au/ZnO



Rys. 2. Porównanie wydajności metanolu na katalizatorach Cu-Al oraz Cu-Al-Zn domieszkowanymi kationami metali przejściowych. Warunki reakcji: 250°C, 5 MPa, SV = 18 000 h⁻¹, stosunek molowy H₂/CO₂ = 3 (na podstawie [68])

w temperaturze 250°C pod ciśnieniem 5 MPa metanol otrzymano z selektywnością bliską 50% (przy konwersji ditlenku węgla 8,2%). Stosując jako nośnik Fe_2O_3 badacze uzyskali podobne stopnie przemiany surowca, przy czym w wyższych temperaturach reakcja biegła przede wszystkim do tlenku węgla oraz metanu. Podobne wydajności reakcji gazu wodnego oraz metanizacji odnotowano również na katalizatorach Au/TiO₂ oraz Au/Al₂O₃ [57].

Poza katalizatorami na bazie miedzi, w reakcji syntezy metanolu z mieszaniny ditlenku węgla oraz wodoru najczęściej uwagi poświęcono kontaktom palladowym [11, 14, 19, 24, 27, 54, 64]. Jak pokazano w tabelicy 1, typ użytego nośnika diametralnie zmieniał aktywność palladu – najlepsze wyniki otrzymano na kontakcie Pd/Ga₂O₃, odznaczającym się nie tylko dobrą aktywnością, ale również i selektywnością do metanolu [24]. Osadzenie palladu na tlenku cynku dało katalizator o podobnych parametrach do Cu/ZnO, natomiast pozostałe układy były stosunkowo mało aktywne, jak również i mało selektywne – reakcja biegła przede wszystkim do tlenku węgla oraz

Tabela 1. Aktywność katalizatorów palladowych (10% m/m Pd) na nośnikach tlenkowych, w reakcji syntezy metanolu z ditlenku węgla i wodoru

Katalizator	Konwersja CO ₂ [%]	Wydajność CH ₃ OH [%]	Selektywność [%]			
			CH ₃ OH	CO	CH ₄	HCOOCH ₃
Pd/Al ₂ O ₃	3,4	1,0	29,9	51,5	18,6	0
Pd/Cr ₂ O ₃	2,1	0,5	22,4	65,0	12,6	0
Pd/Ga ₂ O ₃	19,6	10,1	51,5	47,9	0,5	0,1
Pd/SiO ₂	0,08	0,05	100,0	0	0	0
Pd/TiO ₂	15,5	0,6	3,9	95,9	0,2	0
Pd/ZnO	13,8	5,2	37,5	62,3	0,1	0,1
Pd/ZrO ₂	0,4	0,02	4,3	81,7	14,0	0
Cu/ZnO	11,7	4,2	36,1	63,9	0	0

Warunki reakcji: 250°C, 5 MPa, H₂/CO₂ = 3; przepływ surowca 300 cm³/min; 1 g katalizatora; czas reakcji 2h (na podstawie [24])

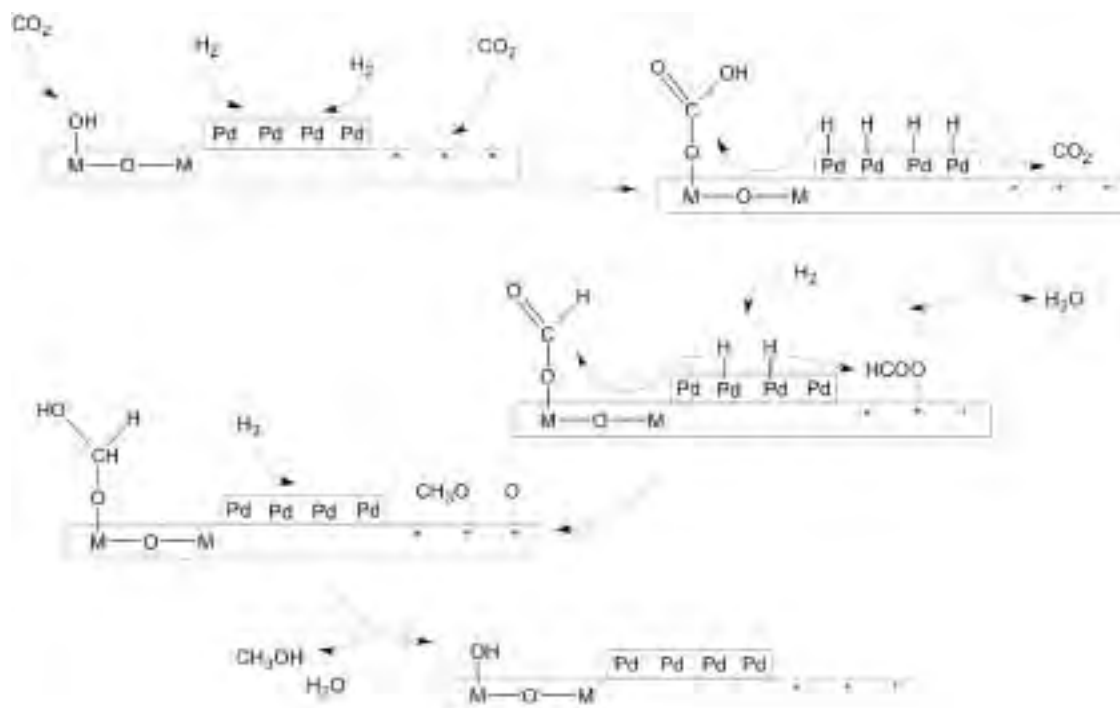
wody (RWGS). Podobnie jak w przypadku katalizatorów Cu/SiO₂ [9, 56], osadzenie metalu na powierzchni czystej krzemionki dało katalizator praktycznie całkowicie pozbawiony aktywności. Efekt ten jest spowodowany całkowitym brakiem adsorpcji CO₂ na obojętnym centrum metalicznym oraz na powierzchni SiO₂ [64].

Intermediaty tlenkowe pochodzące z adsorpcji ditlenku węgla są stabilizowane na tlenkach metali alkalicznych i przejściowych (m.in. Zn, Fe, Cr, Ga, Al, Mg, lantanowce, itp.), na których chemisorbują się w postaci mrówczanów, które uwodorniane są kolejno do grup formylowych oraz metoksyowych [54, 64]. Z kolei wodór, konieczny do zajścia redukcji, jest dostarczany bezpośrednio z centrów metalicznych (np. Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Ir itp.), na których z łatwością adsorbuje, ulega dysocjacji oraz migruje do centrów znajdujących się na nośniku lub promotorze tlenkowym (*spill-over*) [54, 64]. Jak pokazały obliczenia kwantowo-chemiczne [54], tworzenie się grup formylowych na centrum metalicznym (np. Pd) jest możliwe tylko wtedy, gdy metal jest obdarzony ładunkiem dodatnim; w przeciwnym przypadku koszt energetyczny utworzenia i stabilizacji takiej grupy jest zbyt wysoki. Omówiony mechanizm syntezy metanolu (rysunek 3) nazwany został dwufunkcyjnym, a jego poprawność została potwierdzona m.in. w eksperymentach adsorpcyjnych, popartych spektroskopią IR [18, 64].

Jak podaje Solymosi [64], obecność wodoru zasadniczo zwiększa stopień adsorpcji ditlenku węgla na

powierzchni kontaktów palladowych, natomiast w przypadku krzemionki konieczna jest obecność domieszek (także minimalna ilość atomów obcych, występujących również jako zanieczyszczenie nośnika), które umożliwiają adsorpcję CO₂ oraz syntezę metanolu [54]. Przykładowo, wprowadzenie do katalizatora Pd/SiO₂ (2% *m/m* Pd) promotora tlenkowego w postaci galu (stosunek molowy Ga/Pd równy 3) pozwala, przy porównywalnych stopniach konwersji ditlenku węgla, 50-krotnie zwiększyć wydajność metanolu [11].

Dobre wyniki otrzymano również stosując tlenek ceru, jako nośnik dla palladu [19]. Katalizator preredukowany w wysokich temperaturach (powyżej 223°C) charakteryzował się bardzo dobrą selektywnością (powyżej 87%), przy doskonałej stabilności pracy – podczas 80 h testów nie odnotowano żadnych zmian w stopniu konwersji ditlenku węgla oraz wydajności metanolu. Zaskakująco, ten sam katalizator preredukowany w niższych temperaturach bardzo szybko tracił swoją aktywność, a selektywność do metanolu nie przekraczała 20%. Badania XRD pozwoliły autorom stwierdzić, iż tak znaczące różnice w aktywności spowodowane były powstawaniem w wyższych temperaturach Ce₂O₃, który stanowił centrum adsorpcji oraz uwodornienia ditlenku węgla do metanolu. Z kolei na CeO₂ reakcja biegła przede wszystkim do metanu, podczas gdy CO w obu wariantach powstawał z selektywnością bliską 10% [19]. Podobny efekt zaobserwowano również na amorficznym katalizatorze Pd-Zr [4],



Rys. 3. Schematyczna prezentacja mechanizmu dwufunkcyjnego na katalizatorach metalicznych osadzonych na nośnikach tlenkowych (na podstawie [18, 54, 64])

przy czym największe zmiany w selektywności odnotowano dla reakcji gazu wodnego i metanizacji (tablica 2). Co ciekawe, na katalizatorze o takiej samej zawartości palladu (5% *m/m*), lecz otrzymanym metodą klasycznej impregnacji tlenku cyrkonu, reakcja prowadziła wyłącznie do metanu oraz tlenku węgla, co pozwoliło autorom stwierdzić, iż wysokie stężenie na powierzchni cyrkonu o niskim stopniu utlenienia sprzyja syntezie metanolu oraz metanu, natomiast Zr^{4+} faworyzuje reakcję do tlenku węgla [4].

Poza wymienionymi kontaktami, w literaturze można również napotkać nieliczne wzmianki o syntezie metanolu z mieszaniny ditlenku węgla i wodoru prowadzonej na takich katalizatorach jak:

Tablica 2. Zmiana aktywności wybranych katalizatorów palladowych w reakcji syntezy metanolu z ditlenku węgla i wodoru^a, w funkcji zmiany temperatury preredukcji kontaktu

Katalizator, warunki procesu	Temperatura preredukcji kontaktu [°C]	Konwersja CO ₂ [%]	Selektywność [%]		
			CH ₃ OH	CO	CH ₄
Pd/CeO ₂ 230°C, 3 MPa H ₂ /CO ₂ = 3 W/F = 10 g _{cat} /l·mol	200	3,2	17,8	9,1	73,1
	400	3,2	18,1	9,4	72,5
	500	3,1	91,7	7,1	1,1
	550	3,1	87,8	10,3	1,9
Pd-Zr 220°C, 1,5 MPa W/F = 30 g _{cat} /h·mol	220	15,8	30,2	26,7	43,1
	250	12,8	32,6	36,2	31,2
	280	12,4	32,6	41,8	25,6
Pd-ZrO ₂	500	2,2	0	29,3	70,7

^a Warunki reakcji jak dla katalizatora Pd-Zr. Na podstawię [19] dla Pd/CeO₂ oraz [4] dla Pd-Zr i Pd-ZrO₂.

Re/ZrO₂ oraz Re/Nb₂O₃ [55], Rh-Co/SiO₂ [38], a także Pt-W/SiO₂ oraz Pt-Cr/SiO₂ [58], aczkolwiek nie otrzymano na nich satysfakcjonujących wydajności CH₃OH.

Otrzymywanie etanolu oraz wyższych alkoholi

Dzięki fermentacji alkoholowej etanol jest otrzymywany już od wieków, aczkolwiek dynamiczny rozwój technologii chemicznej umożliwił jego otrzymywanie na drodze syntetycznej, w wyniku hydratacji odpowiednich olefin na katalizatorach kwasowych [32]. W analogiczny sposób otrzymuje się obecnie wyższe alkohole, aczkolwiek wydajność reakcji nie przekracza 70-200 g/l·h (dla etanolu). Opracowanie technologii Fischera-Tropscha otworzyło nową ścieżkę dla syntezy alkoholi, które z powodzeniem mogą być otrzymywane również z mieszaniny ditlenku węgla i wodoru. Zgodnie z rozkładem Andersona-Schultza i Flory'ego (ASF) [32], im więcej atomów węgla w cząsteczce, tym mniejsza jest jej wydajność. Nie mniej jednak, jak pokazały badania wykonane w zespole Inui [32, 59], użycie w jednym cyklu reakcyjnym mieszaniny katalizatorów znanych ze swojej aktywności w reakcjach redukcji CO₂, syntezy metanolu oraz syntezy FT (wzrost długości łańcucha węglowego) pozwoliło efektywnie zsyntezować wyższe alkohole, ale przyczyniło się również do zaburzenia klasycznego rozkładu ASF, bowiem wydajność etanolu znacząco przewyższała wydajność metanolu (tablica 3).

Podobny efekt zaobserwowano również w zespole Bando [5], gdzie do syntezy alkoholi zastosowano katalizatory rodowe o strukturze MFI (RhY), domieszkowane kationami litu. Czysty katalizator RhY w temperaturze

250°C pod ciśnieniem 3 MPa wykazywał najwyższą aktywność w procesie konwersji ditlenku węgla (stopień przemiany równy 24%), jednak reakcja biegła niemal wyłącznie do CH₄ – selektywność wynosiła 99,7%. Wprowadzenie do kontaktu niewielkiej ilości litu (stosunek molowy Li:Rh = 3) zmniejszyło dwukrotnie konwersję surowca, jednak w produktach pojawiał się etanol (selektywność 0,6%). Dalsze zwiększenie stosunku molowego Li:Rh wyraźnie sprzyjało zwiększeniu udziału reakcji RWGS oraz syntezy alkoholi, w odniesieniu do reakcji metanizacji. Przykładowo, dla stosunku molowego Li:Rh równego 7 selektywność do metanu zmniejszyła się do 67,9%, natomiast selektywności do etanolu, metanolu oraz tlenku węgla wyniosły odpowiednio: 1,8%, 2,7% oraz 27,6% [5].

W przypadku kontaktu Rh-Co/SiO₂ selektywność do CH₃OH w reakcji syntezy z H₂ oraz CO₂ rosła liniowo wraz ze wzrostem zawartości rodu na powierzchni kontaktu [38]. Analogiczną zależność obserwowano wcześniej dla reakcji z gazem syntezowym o niskiej zawartości ditlenku węgla, gdzie niski stopień dyspersji rodu na SiO₂ dawał kontakt aktywny w reakcji metanizacji, natomiast wysoki stopień dyspersji metalu oraz jego stabilizacja na powierzchni krzemionki, dzięki domieszkom wybranych tlenków metali przejściowych (np. Ce, V, Fe), pozwalała otrzymać cięższe węglowodory oraz etanol [7]. Według

Tablica 3. Warunki i katalizatory stosowane w reakcji syntezy cięższych alkoholi z mieszaniny ditlenku węgla oraz wodoru na wielofunkcyjnych katalizatorach F-T

Katalizator ^{a)} (stosunek molowy)	Konwersja CO ₂ [%]	Selektywność [C-mol %]					Wydajność [kg/dm ³ /h]	
		MeOH	EtOH	Ox	HC	CO	MeOH	EtOH
K1 = Fe:Cu:Al:K (1:0,03:2:0,7)	41,4	5,1	11,4	1,6	69,5	12,4	150	243
K2 = Cu:Zn:Al:K (1:1:1:0,1)	30,8	22,5	0	0	0,3	77,2	495	0
Pd:K1 (Pd/Fe = 0,03) Ga:K2 (Ga/Cu = 0,32)	47,0	5,8	17,4	1,7	62,8	12,3	196	420
K1 + K2	39,5	6,2	15,8	2,5	60,6	14,9	175	321
K1 = K2 ^{b)}	31,1	5,0	14,8	2,1	51,5	26,6	408	874

^{a)} Warunki procesu: H₂/CO₂ = 3, temperatura 330°C, ciśnienie 8,1 MPa, SV = 20 000 h⁻¹; ^{b)} octan metylu jako główny produkt; ^{c)} głównie metanol, pozostałe to C₂-C₁₁ zasadniczo z rozkładem ASF; ^{d)} SV = 50 000 h⁻¹ (na podstawie [1, 59])

tych samych autorów, ditlenek węgla może brać bezpośredni udział w mechanizmie syntezy wyższych alkoholi reagując z grupą CH_{3(ads)} obecną na powierzchni kontaktu; dając jony octanowe, uwodorniane stopniowo do CH₃CH₂O_(ads) [7]. Jak podaje Slaa [60], zwiększenie długości łańcucha w alkoholach może się odbywać na dwa różne sposoby. W pierwszym, zachodzącym pomiędzy formaldehydem oraz alkoholem, zgodnie z mechanizmem substytucji nukleofilowej S_N2, dochodzi do powstawania liniowych homologów wyjściowego alkoholu, atakowanego przez cząsteczkę formaldehydu. W trakcie liniowej propagacji łańcucha grupa hydroksylowa alkoholu jest grupą opuszczającą kompleks przejściowy, ulegający w dalszej części procesu kolejno reakcjom dehydratacji oraz uwodornienia [60]. W drugim z wariantów, wzrost długości łańcucha węglowego zachodzi przez β-kondensację aldolową i powstają w nim wyłącznie alkohole

rozgałęzione [48, 60]. Opierając się na wynikach eksperymentalnych, gdzie wydajność produktów uwodornienia malała w szeregu: metanol >> etanol > izobutanol > n-propanol > mrówczan metylu > 1-butanol, autorzy stwierdzili, iż szybkość β-kondensacji jest większa od substytucji. Co więcej, obecność w produktach syntezy estrów metylowych (przede wszystkim mrówczanu metylu w syntezie metanolu oraz octanu metylu w przypadku syntezy etanolu) wyjaśniono w oparciu o uboczną reakcję addycji grupy metoksylovej do rosnącego łańcucha węglowego w pozycji α [60]. Jak łatwo można zauważyć, wymienione reakcje propagacji łańcucha węglowego powinny z łatwością zachodzić na centrach o charakterze zasadowym. W rezultacie, niezależnie od typu surowca (H₂/CO, H₂/CO₂ lub gaz syntezowy), wpływ wywierany na rozkład produktów przez wprowadzane do układu katalitycznego domieszki jest ogromny [10, 15, 26, 48, 60].

Uwagi końcowe

Energiczne działania ugrupowań proekologicznych, początkowo ignorowane, bądź też jawnie wyśmiewane, na przestrzeni lat zyskiwały coraz większe poparcie społeczeństwa oraz środowisk rządowych. Obecnie problematyka ograniczenia emisji antropogenicznego CO₂ oraz jego utylizacja są jednymi z najważniejszych kierunków badawczo-rozwojowych. W przyszłości synteza metanolu oraz wyższych alkoholi bezpośrednio z mieszaniny ditlenku węgla oraz wodoru może stać się atrakcyjną drogą zagospodarowania „kłopotliwego” gazu cieplarnianego. Obecnie trwają intensywne badania dotyczące opracowania aktywnego i selektywnie pracującego układu katalitycznego, a – jak pokazały liczne opracowania

– kluczem do tych poszukiwań wydaje się być poznanie mechanizmu reakcji.

Z racji egzotermiczności reakcji konwersji ditlenku węgla z wodorem do metanolu oraz niskocząsteczkowych alkoholi, wzrost temperatury procesu prowadzi do zwiększenia udziału reakcji gazu wodnego oraz dehydratacji, kosztem zmniejszenia wydajności alkoholi. Istotne znaczenie ma również stosunek molowy reagentów, bowiem znaczny nadmiar molowy wodoru w odniesieniu do ditlenku węgla faworyzuje reakcje tworzenia wyższych alkoholi i węglowodorów (kierunek reakcji zależny od zastosowanego katalizatora). Wydaje się, że w obecności odpowiednio modyfikowanych katalizatorów eter dime-

tylowy może stać się głównym produktem tego procesu [21, 29, 65]. Od lat prowadzone są również liczne badania w kierunku zagospodarowania ditlenku węgla, w syntezie węglowodorów nasyconych z mieszaniny H_2/CO_2 [29,

30, 31, 32, 36, 57, 59] oraz w reakcjach odwodornienia węglowodorów do olefin, z udziałem CO_2 , jako czynnika utleniającego [45, 46, 47, 50, 51, 52, 53, 71]. Będzie to tematem kolejnych opracowań.

Recenzent: doc. dr Michał Krasodomski

Literatura

- [1] Amenomiya Y., *Applied Catalysis* 30, 57-68, 1987.
- [2] Andriamasinoro D., Kieffer R., Kiennemann A., Poix P., *Applied Catalysis A* 106, 201-212, 1993.
- [3] Arena F., Barbera K., Italiano G., Bonura G., Spadaro L., Frusteri F., *J. Catalysis* 249, 185-194, 2007.
- [4] Baiker A., Gasser D., *J. Chem. Soc., Faraday Trans I* 85(4), 999-1007, 1989.
- [5] Bando K.K., Soga K., Kunimori K., Arakawa H., *Applied catalysis A* 175, 67-81, 1998.
- [6] Bart J.C.J., Sneeden R.P.A., *Catalysis Today* 2, 1-124, 1987.
- [7] Bowker M., *Catalysis Today* 15, 77-100, 1992.
- [8] Burch R., Chappell R.J., Golunski S.E., *J. Chem. Faraday Trans. I* 85(10), 3569-3578, 1989.
- [9] Burch R., Golunski S.E., Spencer M.S., *J. Chem. Faraday Trans. 86(15)*, 2683-2691, 1990.
- [10] Calverley E.M., Anderson R.B., *J. Catal.* 104, 434-440, 1987.
- [11] Chiavassa D.L., Barrandeguy J., Bonivardi A.L., Baltanás M.A., *Catalysis Today* 133-135, 780-786, 2008.
- [12] Chinchin G.C., Denny P.J., Jennings J.R., Spencer M.S., Waugh K.C., *Applied Catalysis* 36, 1-64, 1988.
- [13] Choi Y., Futagami K., Fujitani T., Nakamura J., *Catalysis Letters* 73, 27-31, 2001.
- [14] Collins S.E., Chiavassa D.L., Bonivardi A.L., Baltanás M.A., *Catalysis Letters* 103, 83-88, 2005.
- [15] Dalmon J.A., Chaumette P., Mirodatos C., *Catalysis Today* 15, 101-127, 1992.
- [16] Denise B., Sneeden R.P.A., *Applied Catalysis* 28, 235-239, 1986.
- [17] Denise B., Sneeden R.P.A., Beguin B., Cherifi O., *Applied Catalysis* 30, 353-363, 1987.
- [18] Dowker M., Hadden R.A., Houghton H., Hyland J.N.K., Waugh K.C., *J. Catalysis* 109, 263-273, 1988.
- [19] Fan L., Fujimoto K., *Applied Catalysis A* 106, L1-L7, 1993.
- [20] Fröhlich C., Köppel R.A., Baiker A., Kilo M., Wokaun A., *Applied Catalysis A* 106, 275-293, 1993.
- [21] Fujimoto K., Shikada T., *Applied Catalysis* 31, 13-23, 1987.
- [22] Fujita S., Kanamori Y., Satriyo A.M., Takezawa N., *Catalysis Today* 45, 241-244, 1998.
- [23] Fujitani T., Nakamura J., *Catalysis Letters* 56, 119-124, 1998.
- [24] Fujitani T., Saito M., Kanai Y., Watanabe T., Nakamura J., Uchijima T., *Applied Catalysis A* 125, L199-L202, 1995.
- [25] Gallucci F., Basile A., *Int. J. Hydrogen Energy* 32, 5050-5058, 2007.
- [26] Hilmen A.-M., Xu M., Gines M.J.L., Iglesia E., *Applied Catalysis A* 169, 355-372, 1998.
- [27] Iizuka T., Kojima M., Tanabe K., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 638, 1983.
- [28] Inui T., Hara H., Takeguchi T., Kim J.-B., *Catalysis Today* 36, 25-32, 1997.
- [29] Inui T., Kitagawa K., Takeguchi T., Hagiwara T., *Applied Catalysis A* 94, 31-44, 1993.
- [30] Inui T., Takeguchi T., *Catalysis Today* 10, 95-106, 1991.
- [31] Inui T., Yamamoto T., Inoue M., Hara H., Takeguchi T., Kim J.-B., *Applied Catalysis A* 186, 395-406, 1999.
- [32] Jingfa D., Qi S., Yulong Z., Songying Ch., Dong W., *Applied Catalysis A* 139, 75-85, 1996.
- [33] Jun K.-W., Shen W.-J., Rao K.S.R., Lee K.-W., *Applied Catalysis A* 174, 231-238, 1998.
- [34] Kanai Y., Watanabe T., Fujitani T., Uchijima T., Nakamura J., *Catalysis Letters* 38, 157, 1996.
- [35] Kilo M., Weigel J., Wokaun A., Koepfel R.A., Stoekli A., Baiker A., *J. Molecular Catalysis A* 126, 169-184, 1997.
- [36] Kim J.-S., Lee S., Lee S.-B., Choi M.-J., Lee K.-W., *Catalysis Today* 115, 228-234, 2006.
- [37] Koepfel R.A., Baiker A., Wokaun A., *Applied Catalysis A* 84, 77-102, 1992.
- [38] Kusama H., Okabe K., Arakawa H., *Applied Catalysis A* 207, 85-94, 2001.
- [39] Le Peltier F., Chaumette P., Kiennemann A., Saussey J., Lavalley J.C., *J. Chim. Phys.* 93, 1376-1393, 1996.
- [40] Li J.-L., Inui T., *Applied Catalysis A* 137, 105-117, 1996.
- [41] Liaw B.J., Chen Y.Z., *Applied Catalysis A* 206, 245-256, 2006.
- [42] Liu G., Willcox D., Garland M., Kung H.H., *J. Catalysis* 96, 251-260, 1985.
- [43] Liu X.-M., Lu G.Q., Yan Z.-F., Beltramini J., *Ind. Eng. Chem. Res.* 42, 6518-6531, 2003.
- [44] Ma Y., Sun Q., Wu D., Fan W.-H., Zhang Y.-L., Deng Y.-F., *Applied Catalysis A* 171, 45-55, 1998.
- [45] Michorczyk P., Ogonowski J., *Applied Catalysis A* 251, 425-433, 2003.
- [46] Michorczyk P., Ogonowski J., *Reaction Kinetics & Catalysis Letters* 92, 61-68, 2007.
- [47] Michorczyk P., Ogonowski J., *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 78, 2003, 41-47
- [48] Nunan J.G., Herman R.G., Klier K., *J. Catal.* 166, 1989, 222-229
- [49] *Ogniwa paliwowe*, <http://www.ogniwa-paliwowe.com/>
- [50] Ogonowski J., Skrzyńska E., *Catalysis Letters*, 121, 1234-240, 2008.
- [51] Ogonowski J., Skrzyńska E., *Catalysis Letters*, 124, 52-58, 2008.
- [52] Ogonowski J., Skrzyńska E., *Reaction Kinetics & Catalysis Letters* 86, 195-201, 2005.
- [53] Ogonowski J., Skrzyńska E., *Reaction Kinetics & Catalysis Letters* 92, 267-274, 2007.
- [54] Ponc V., *Surface Science* 272, 111-117, 1992.
- [55] Ramarosan E., Kieffer R., Kiennemann A., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 645, 1982.
- [56] Sahibzada M., Metcalfe I.S., Chadwick D., *J. Catalysis* 174, 111-118, 1998.
- [57] Sakurai H., Haruta M., *Catalysis Today* 29, 361-365, 1996.
- [58] Shao Ch., Fan L., Fujimoto K., Iwasawa Y., *Applied Catalysis A* 128, L1-L6, 1995.
- [59] Sizgek G.D., Curry-Hyde H.E., Wainwright M.S., *Applied Catalysis A* 115, 15-28, 1994.

- [60] Slaa J.C., van Ommen J.G., Ross J.R.H., Catalysis Today 15, 129-148, 1992.
- [61] Słoczyński J., Grabowski R., Kozłowska A., Olszewski P., Lachowska M., Skrzypek J., Stoch J., Applied Catalysis A 249, 129-138, 2003.
- [62] Słoczyński J., Grabowski R., Kozłowska A., Olszewski P., Stoch J., Skrzypek J., Lachowska M., Applied Catalysis A 278, 11-23, 2004.
- [63] Słoczyński J., Grabowski R., Olszewski P., Kozłowska A., Stoch J., Lachowska M., Skrzypek J., Applied Catalysis A 310, 127-137, 2006.
- [64] Solymosi F., Erdöhelyi A., Lancz M., J. Catalysis 95, 567-577, 1985.
- [65] Sun K., Lu W., Qiu F., Liu S., Xu X., Applied Catalysis A 252, 243-249, 2003.
- [66] Toyir J., Ramirez de la Piscina P., Fierro J.L.G., Homs N., Applied Catalysis B 29, 207-215, 2001.
- [67] Toyir J., Ramirez de la Piscina P., Fierro J.L.G., Homs N., Applied Catalysis B 34, 255-266, 2001.
- [68] Toyir J., Saito M., Yamauchi I., Liu S., Wu J., Takahara I., Takeuchi M., Catalysis Today 45, 245-250, 1998.
- [69] Waugh K.C., Catalysis Today 15, 51-75, 1992.
- [70] Wu J., Luo S., Toyir J., Saito M., Takeuchi M., Watanabe T., Catalysis Today 45, 215-220, 1998.
- [71] Wu J., Saito M., Takeuchi M., Watanabe T., Applied Catalysis A 218, 235-240, 2001.



Dr inż. Elżbieta SKRZYŃSKA – w 2007 r. ukończyła Międzynarodowe Studium Doktoranckie Instytutu Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN w Krakowie, absolwentka Wydziału Inżynierii i Technologii Chemicznej PK. Pracownik Instytutu Chemii i Technologii Organicznej Politechniki Krakowskiej. Specjalność – technologia produktów małotonazowych, procesy katalityczne.



Dr hab. inż. Jan OGONOWSKI – profesor Politechniki Krakowskiej, w roku 1969 ukończył Wydział Chemiczny Politechniki Śląskiej. Obecnie jest kierownikiem Zakładu Technologii Organicznej i Procesów Rafineryjnych oraz Dyrektorem Instytutu Chemii i Technologii Organicznej Politechniki Krakowskiej. Specjalność – technologia organiczna, procesy katalityczne.

ZAKŁAD PALIW I PROCESÓW KATALITYCZNYCH

Zakres działania:

- opracowywanie, rozwijanie i wdrażanie technologii produkcji LPG, benzyn silnikowych, paliw lotniczych, olejów napędowych, biopaliw I i II generacji i olejów opałowych, prowadzenie nadzoru technologicznego nad opracowanymi i wdrożonymi technologiami;
- ocena i atestacja komponentów paliwowych, w tym biokomponentów I i II generacji oraz komponentów ze źródeł alternatywnych;
- opracowywanie technologii uszlachetniania paliw i biopaliw silnikowych oraz olejów opałowych, dobór odpowiednich dodatków uszlachetniających;
- wykonywanie badań i ekspertyz dotyczących jakości paliw i biopaliw silnikowych, olejów opałowych i ich komponentów, ocena zgodności ze specyfikacją;
- ocena skażenia mikrobiologicznego paliw oraz właściwości niskotemperaturowych olejów napędowych i opałowych;
- badania stabilności pozostałościowych olejów opałowych i kompatybilność ich komponentów;
- opracowywanie, rozwijanie i wdrażanie nowych wodorowych procesów katalitycznych, ocena testowa i procesowa katalizatorów stosowanych w przemyśle rafineryjnym w procesach zeoformingu, hydroodsierczania, hydrrafinacji i katalitycznego odparafinowania;
- wykonywanie badań i ekspertyz dotyczących rozpuszczalników naftowych
- ocena cyklu życia paliw (LCA) i innych produktów naftowych.

Adres: Kraków, Łukasiewicza 1
 Kierownik: mgr inż. Jan Lubowicz
 Tel.: (+4812) 61 77 669;
 E-mail: jan.lubowicz@inlg.pl