



**Informacja**  
**o realizacji zadania badawczego w ramach**  
**projektu badawczego zamawianego Nr PBZ-MEiN-2/2/2006**  
**pt.: „Chemia perspektywicznych procesów i produktów konwersji węgla”**

**1. Numer zadania:** III.1.

**2. Tytuł zadania:** Synteza paliw motorowych oraz półproduktów chemicznych w oparciu o gaz syntezowy, w tym nowe rozwiązania w zakresie syntezy Fischer’a – Tropsch’a, syntezy metanolu i eteru dimetylowego – Analiza Strategiczna

**3. Kierownik zadania:** prof. dr hab. inż. Jacek Kijeński

**4. Termin rozpoczęcia/zakończenia zadania:** 1/36

**5. Cel i zakres zadania:**

Przeprowadzenie badań systemowych nowych i przyszłościowych procesów chemicznego i energochemicznego przetwórstwa węgla wraz z badaniami studialno – projektowymi i optymalizacją wielokryterialną złożonych struktur wytwórczych przemian węgla z zastosowaniem procesu Fischer’a – Tropsch’a. Uzyskanie porównywalnych danych techniczno – ekonomicznych dla kompleksów przetwórstwa węgla o wysokim stopniu wiarygodności oceny, dla perspektywicznej implementacji w warunkach przemysłowych w Polsce.

**6. Opis wykonanych badań naukowych oraz uzyskanych wyników**

W okresie sprawozdawczym prowadzono analizę dostępnych i perspektywicznych technologii wytwarzania wodoru i gazu syntezowego w oparciu o konwencjonalną (węglowodory), węglową i „mieszaną” bazę surowcową (węglowodory / węgiel). Przeprowadzono badania porównawcze i analizę kosztów produkcji gazu syntezowego, będącego podstawowym półproduktem w sieci technologicznej procesu Fischera – Tropscha. Przeprowadzono analizę technologiczną i ekonomiczną procesów tworzących sieć wytwórczą kompleksów produkcyjnych wykorzystujących proces F-T dla podstawowych węzłów sieci technologicznej analizowanego obszaru wytwórczo – handlowego chemikaliów i paliw), z określeniem parametrów dla modułu optymalizacji wielokryterialnej. Kompleks produkcyjny przetwarzający węglowy wsad surowcowy w kierunku gazu syntezowego, chemikaliów i paliw (z wykorzystaniem procesu F-T), stanowi skomplikowaną strukturę, zawierającą kilkanaście podstawowych instalacji produkcyjnych w ciągu produkcji chemicznej i konieczną infrastrukturę dla realizacji produkcji chemicznej (wytwarzanie energii elektrycznej i mediów energetycznych dla kompleksu wytwórni chemicznych). Uzyskano możliwość opisu poszczególnych jednostek procesowych w kategoriach bilansowych i ekonomicznych, o wystarczającej wiarygodności dla przeprowadzenia procedur optymalizacji. Stosowane metody i procedury oceny z wykorzystaniem od wielu lat stosowanych w IChP technik Cost Engineering, pozwalają na szacowanie podstawowych parametrów ekonomicznych jednostek procesowych z dokładnością charakterystyczną dla „Study & „Preliminary Estimates” – rzędu 20 – 30 %, co jest całkowicie wystarczające dla dokonywania obiektywnych porównań efektywności ekonomicznej jednostek procesowych, kompleksów produkcyjnych, czy skomplikowanych sieci technologicznych. Dokładność obliczeń projektowo – ekonomicznych (z zastosowaniem systemów flowsheetingowych i Cost Engineering) umożliwia ocenę parametrów ekonomicznych struktury technologicznej z dokładnością 5 – 10 % (w sferze kosztów wytwarzania).



Zastosowana metodyka oceny sieci technologicznych w kategoriach techniczno – ekonomicznych została wielokrotnie sprawdzona i zweryfikowana w trakcie ponad 20-letnich studiów programowych (prognozowanie rozwoju) wykonywanych przez IChP na rzecz krajowego i zagranicznego przemysłu chemicznego.

## **7. Osiągnięcia naukowe i zastosowania praktyczne**

Poziom merytoryczny zastosowanych narzędzi studialnych nie odbiega od analogicznych studiów programowych wykonywanych przez renomowane światowe firmy konsultingowe na rzecz przemysłu chemicznego, takich jak Nexant Inc, SRIC, Semi-Metra. Uzyskane modele techniczno – ekonomiczne pozwalają na dokonywanie wszechstronnej analizy statycznej złożonych sieci technologicznych przemysłu chemicznego w kategoriach efektywnościowych i badanie wpływu na zmiany podstawowych parametrów analizowanego obszaru (ceny surowców i mediów energetycznych, poziom nakładów inwestycyjnych, wydajności procesów, koszty pracy, amortyzacji). Z uwagi na rozpatrzoną ilość wariantów technologicznych, opracowane modele kompleksów energetyczno – chemicznych wykorzystujących syntezę F – T mogą służyć wybraniu optymalnego dla polskiej gospodarki sposobu wykorzystania procesu F-T w przetwórstwie krajowego węgla.

## **8. Wykaz publikacji**

J. Kijeński, P. Rejewski - monografia: „Czysta energia, produkty chemiczne i paliwa z węgla – ocena potencjału rozwojowego” Wydawnictwo Instytutu Chemicznej Przeróbki Węgla, Zabrze 2008, ISBN 978-83-913434, str. 235-237

## **9. Inne formy upowszechnienia wyników**



**Informacja**  
**o realizacji zadań badawczych w ramach**  
**projektu badawczego zamawianego Nr PBZ-MEiN-2/2/2006**  
**pt.: „Chemia perspektywicznych procesów i produktów konwersji węgla”**

**1. Numer zadania:** III.2.1.1 - III.2.1.3

**2. Tytuły zadań:** III.2.1.1 - Przygotowanie i obróbka wstępna katalizatorów FTS: układów nośnikowych mono-tlenkowych ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) i bitlenkowych ( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CrAl}_3\text{O}_6$ ), katalizatorów metalicznych – Fe, Co

III.2.1.2 - Badania właściwości fizykochemicznych nośników i nośnikowych katalizatorów metalicznych obejmujące następujące techniki badawcze: BET, TG-DTA-MS, IR,  $\text{TPR}_{\text{NH}_3}$ ,  $\text{TPR}_{\text{H}_2}$ ,  $\text{TPR}_{\text{CO}}$  oraz  $\text{TPR}_{\text{H}_2\text{-CO}}$ , TPO, TPSR – MS, XRD oraz in situ XRD, FTIR, ICP, ASA, SEM – EDS, TOF-SIMS

III.2.1.3 - Testy katalityczne obejmujące konwersję, selektywność i stabilność - żywotność (dezaktywację, zatrucie, zawęglanie, regenerację) w następujących reakcjach: synteza Fischera-Tropscha (FTS), utlenianie tlenku węgla parą wodną (WGS), metanizacja tlenku i dwutlenku węgla

**3. Kierownik zadania:** prof. dr hab. Wojciech Kazimeirz Józwiak

**4. Termin rozpoczęcia/zakończenia zadania:** 1/36

**5. Cel i zakres zadań:**

**Zakres:** synteza paliw motorowych oraz półproduktów chemicznych w oparciu o gaz syntezowy, w tym nowe rozwiązania w zakresie syntezy Fishera – Tropscha, syntezy metanolu i eteru dimetylowego, otrzymywania węglowodorów i wodoru poprzez metanol oraz udoskonalone katalizatory do tych procesów.

**Cel:** przeprowadzenie kompleksowych badań właściwości fizyko-chemicznych i katalitycznych wybranych, nowych układów nośnikowych katalizatorów metalicznych mono-tlenkowych ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) i bitlenkowych ( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CrAl}_3\text{O}_6$ ), katalizatorów metalicznych – Fe, Co

Opracowano metodę otrzymywania nośnikowych katalizatorów monometalicznych żelazowych i kobaltowych oraz bimetalicznych Co-Fe. Badania katalizatorów kobaltowych były przewidziane w projekcie i stanowią one układ odniesienia do badań katalizatorów żelazowych. Opracowano preparatykę następujących układów:

1. katalizatorów Fe/nośnik ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), o zawarości metalu 10, 20 i 30%
2. katalizatora bimetalicznego 40%Fe/60%Co/15% $\text{SiO}_2$
3. katalizatora bimetalicznego, dotowanego potasem 40%Fe/60%Co/15% $\text{SiO}_2$ /0,1%K
4. mieszaninę mechaniczną o składzie 40%Fe/60%Co/15% $\text{SiO}_2$
5. mieszaninę mechaniczną o składzie 40%Fe/60%Co/15% $\text{SiO}_2$ /0,1%K
6. tlenków binarnych o ogólnym wzorze  $\text{Fe}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$ , gdzie  $x = 0; 2/3, 1$  i  $4/3$
7. kobaltowych katalizatorów nośnikowych Co/nośnik ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) o zawarości metalu 10, 20 i 30%



8. nośników bitlenkowych:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  z dodatkiem 8,5%  $\text{ZrO}_2$
9. katalizatorów mono-metalicznych 10%  $\text{Co}/(\text{SiO}_2/8,5\% \text{ZrO}_2, \text{TiO}_2/8,5\% \text{ZrO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3/8,5\% \text{ZrO}_2)$  oraz bimetalicznych 10%  $\text{Co}-0,5\% \text{Ru}/(\text{SiO}_2/8,5\% \text{ZrO}_2, \text{TiO}_2/8,5\% \text{ZrO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3/8,5\% \text{ZrO}_2)$

## 6. Opis wykonanych badań naukowych oraz uzyskanych wyników

Badania właściwości fizykochemicznych nośników i nośnikowych katalizatorów metalicznych obejmujące następujące techniki badawcze: BET, TG-DTA-MS, IR,  $\text{TPR}_{\text{NH}_3}$ ,  $\text{TPR}_{\text{H}_2}$ ,  $\text{TPR}_{\text{CO}}$  oraz  $\text{TPR}_{\text{H}_2-\text{CO}}$ , TPO, TPSR – MS, XRD oraz in situ XRD, FTIR, ICP, ASA, SEM – EDS, TOF-SIMS

Przeprowadzono następujące badania fizykochemiczne otrzymanych katalizatorów na różnych etapach ich preparatyki i obróbki wstępnej:

1. rozkładu termicznego różnorodnych prekursorów aktywnej fazy metalicznej katalizatorów żelazowych i kobaltowych
2. rozkładu nienaniesionej i naniesionej na nośnikach soli  $\text{Co}(\text{NO})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
3. powierzchni właściwej i porowatości nośników i katalizatorów
4. redukowalności utlenionych katalizatorów Co/nośnik oraz Fe/nośnik
5. stopnia dyspersji fazy metalicznej nośnikowych katalizatorów kobaltowych i żelazowych
6. wpływ temperatury kalcynacji katalizatorów Co/nośnik oraz Fe/nosnik na ich redukowalność
7. skład fazowego katalizatorów Co/nośnik oraz Fe/nośnik
8. redukowalność katalizatorów Co/nośnik, dotowanych rutenem i  $\text{ZrO}_2$
9. pomiary TPR katalizatorów bimetalicznych Fe-Co
10. porównania redukcji tlenków żelaza i tlenków binarnych  $\text{Fe}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$  ( $x = 0; 2/3, 1$  i  $4/3$ )
11. składu fazowego katalizatorów żelazowych i kobaltowych
12. EDS i TOF-SIMS wybranych katalizatorów

Przeprowadzono badania aktywności, selektywności i stabilności katalitycznej wybranych nośnikowych katalizatorów żelazowych (Fe/nośnik) oraz kobaltowych (Co/nośnik) w reakcji syntezy Fischera-Tropscha (FTS) w warunkach ciśnienia atmosferycznego i pod zwiększonym ciśnieniem –30 atmosfer. Katalizatory żelazowe poddano także testom w reakcji utleniania tlenku węgla parą wodną (WGS).

## 7. Osiągnięcia naukowe i zastosowania praktyczne

Poziom naukowy realizowanych badań – wysoki.

Badania mają charakter kompleksowy, dotyczy to różnorodności i jakości stosowanych metod.

Badania są prowadzone na wysokim poziomie badań zagranicznych.

Użyteczność oczekiwanych wyników - potencjalnie duża użyteczność otrzymanych rezultatów, poznanie i wyjaśnienie mechanizmów procesu FTS.

Potencjalnie istnieje możliwość wdrożenia i wykorzystania wyników w gospodarce; zależy od podjęcia decyzji o charakterze polityczno-ekonomicznym.

## 8. Wykaz publikacji

1. W.K. Józwiak, E. Kaczmarek, T.P. Maniecki, W. Ignaczak, W. Maniukiewicz, „Reduction Behavior of Iron Oxides in Hydrogen and Carbon Monoxide Atmospheres”, Appl. Catal. A: Gen., 326 (2007) 17A. Michalak, M. Nowosielska, K. Tomaszewska, R. Fiedorow, W.K. Józwiak, „Physico-chemical properties of cobalt (ruthenium) supported ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ) catalysts for



- Fischer-Tropsch synthesis*”, Annales of University of Mariae Curie-Sklodowska, Section AA: Chemistry, 62(9) (2007) 85
3. A. Michalak, M. Nowosielska, K. Tomaszewska, W.K. Józwiak, „*Physico-chemical properties of supported cobalt catalysts in Fischer-Tropsch synthesis*”, Pol. J. Chem., 82(12) (2008) 2349
  4. W.K. Józwiak, A. Lewicki, „*Synteza Fischera – Tropsch’a*”, rozdział 6.2.1 monografii pt.: „*Czysta energia, produkty chemiczne i paliwa z węgla – ocena potencjału rozwojowego*”, red. T. Borowiecki, J. Kijeński, T. Machnikowski, M. Ściążko, Wydawnictwo Instytutu Chemicznej Przeróbki Węgla, Zabrze 2008, str. 238-258 T.P. Maniecki, P. Mierczyński, W. Maniukiewicz, D. Gebauer, W.K. Józwiak, „*The effect of spinel type support (FeAlO<sub>3</sub>, ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CrAl<sub>3</sub>O<sub>6</sub>) on physicochemical properties of metal supported catalysts*”, Kinet. Catal., 2, (2009)
  6. Michalak, M. Nowosielska, W.K. Józwiak, „*Physico-chemical properties of cobalt-ruthenium catalysts supported on binary oxides 8.5%ZrO<sub>2</sub>/support (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>) catalysts for Fischer-Tropsch synthesis*”, Topics in Catalysis (2008) przyjęte do druku
  7. A. Michalak, M. Nowosielska, W.K. Józwiak, „*Catalytic performance of Co and Co-Ru supported on ZrO<sub>2</sub>-modified SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> catalysts in Fischer-Tropsch synthesis*”, Pol J Environ Stud (2008) przyjęte do druku
  8. P. Kwintal, J. Bojarska, W.K. Józwiak, „*Hydrogen reduction of Fe-Co/SiO<sub>2</sub>*”, Pol J Chem., (2008) wysłane do druku
  9. W.K. Józwiak, A. Michalak, W. Ignaczak, „*Temperature-programmed reduction of supported on silica cobalt catalysts in hydrogen*”, Polish J Chem. (2008) w przygotowaniu

## 9. Inne formy upowszechnienia wyników

Prezentacje: komunikaty i postery

1. A. Michalak, M. Nowosielska, K. Tomaszewska, W. K. Józwiak, „*Właściwości fizyko-chemiczne nośnikowych katalizatorów kobaltowych (10, 20, 30%) w syntezie Fischera-Tropscha*”, XI Międzynarodowa Konferencja Chemii Środowiska, 50 Zjazd PTChem, Toruń, 9-12. 09. 2007, komunikat
2. A. Michalak, M. Nowosielska, W. K. Józwiak, „*Physico – chemical properties of cobalt – ruthenium (10% Co –0.5% Ru) catalysts supported on binary oxides 8.5%ZrO<sub>2</sub>/support (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>) for Fischer – Tropsch synthesis*”, Międzynarodowa konferencja Catalysis for Society, Kraków 11-15. 05. 2008, komunikat
3. A. Michalak, J. Kałużna-Czaplińska, W.K.Józwiak „*Analiza GC-MS produktów ciekłych otrzymanych w reakcji syntezy Fischera-Tropscha*”, VIII międzynarodowa Konferencja Chromatograficzna, Łódź 21-23. 04. 2008, poster
4. A. Michalak, M. Nowosielska, W. K. Józwiak, „*Catalytic performance of Co and Co-Ru supported on ZrO<sub>2</sub>-modified SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> catalysts in Fischer-Tropsch synthesis*”, 6 International Conference on Catalysis and Adsorption in Fuels Processing and Environmental protection, Szklarska Poręba 17-20. 09. 2008, poster
5. M. Nowosielska, A. Michalak, W. K. Józwiak, „*Catalytic Performance of Co and Fe supported on Al<sub>2</sub>MgO<sub>4</sub> Catalysis in Fischer-Tropsch synthesis*”, 6 International Conference on Catalysis and Adsorption in Fuels Processing and Environmental protection, Szklarska Poręba 17-20.09.2008, poster
6. P. Kwintal, W.K. Józwiak, „*Redukcja w wodorze układu Fe-Co/SiO<sub>2</sub>*”, Zjazd PTChem, Opole (2008), komunikat



7. A. Michalak, W. Ignaczak, W.K. Józwiak, „*Wpływ temperatury kalcynacji na redukcję katalizatorów Co/SiO<sub>2</sub> do syntezy Fischera-Tropscha*”, Zjazd PTChem Opole (2008), komunikat
8. W.K. Józwiak, T.P. Maniecki, P. Mierczyński, K. Bawolak, „*Podatność na redukcję binarnych tlenków żelazowo-glinowych Fe<sub>x</sub>Al<sub>2-x</sub>O<sub>3</sub>*”, Zjazd PTChem Opole (2008), komunikat
9. W.K. Józwiak, E. Kaczmarek, „*Potassium promoted gold supported on Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> Catalysts for low temperature of CO oxidation*”, 14<sup>th</sup> International Congress on Catalysis, Seoul, Korea (2008), poster



**Informacja**  
**o realizacji zadania badawczego w ramach**  
**projektu badawczego zamawianego Nr PBZ-MEiN-2/2/2006**  
**pt.: „Chemia perspektywicznych procesów i produktów konwersji węgla”**

**1. Numer zadania:** III.2.2.1

**2. Tytuł zadania:** Przygotowanie i badania właściwości katalizatorów uwodornienia, krakingu katalitycznego i hydrokrakingu dla procesów uszlachetniania i przetwarzania produktów procesu Fischera – Tropscha

**3. Kierownik zadania:** Janusz Trawczyński

**4. Termin rozpoczęcia/zakończenia zadania:** 05.2007/12.2007

**5. Cel i zakres zadania:**

Przygotowanie katalizatorów dla realizacji konwersji wosków z syntezy Fischera-Tropscha (F-T) do frakcji paliw silnikowych.

**6. Opis wykonanych badań naukowych oraz uzyskanych wyników**

Wytypowano i sprowadzono cztery różne katalizatory komercyjne rafineryjne stosowane w procesach:

- hydrokrakingu destylatów,
- krakingu katalitycznego,
- dearomatyzacji, odparafinowania i izomeryzacji (warunki bezsiarkowe),
- odparafinowania i izomeryzacji (pracuje w środowisku zawierającym związki siarki).

Określono podstawowe właściwości fizykochemiczne tych katalizatorów (skład fazowy, powierzchnia, porowatość, moc i dystrybucja centrów kwasowych).

Przygotowano aparaturę do testów krakowania, hydrokrakowania i hydroizomeryzacji: ciśnieniowy reaktor przepływowy oraz autoklaw.

Zdecydowano stosować w badaniach katalizatory komercyjne oraz ciśnieniowy reaktor przepływowy.

Uznano, że podstawowe znaczenie dla efektywnej konwersji wosków parafinowych do frakcji paliwowych ma odpowiednie połączenie funkcji kwasowej i uwodorniającej katalizatora. Dlatego wybrano do testów katalizatory o zawierające zarówno metale przejściowe jak i platynę oraz zeolity. Dla uniknięcia obecności siarki w produktach zdecydowano, że testy katalityczne będą prowadzone w środowisku bezsiarkowym (aktywacja katalizatorów na drodze redukcji), co w przypadku niektórych katalizatorów oznacza zmianę w stosunku do typowej procedury aktywacji.

**7. Osiągnięcia naukowe i zastosowania praktyczne**

Badania zrealizowane w tym zadaniu mają charakter standardowy. Katalizatory dobrano na bazie analizy literatury oraz wiedzy i doświadczenia nabytego w trakcie prac zrealizowanych dotychczas w Zakładzie Chemii i Technologii Paliw Politechniki Wrocławskiej.

Do badań przygotowano katalizatory komercyjne, o właściwościach zmieniających się w stosunkowo szerokim zakresie, zawierające w swoim składzie platynę jak i metale przejściowe oraz zeolity.

Większość publikowanych prac dotyczących konwersji wosków parafinowych dotyczy katalizatorów preparowanych laboratoryjnie na bazie stałych superkwasów.



Oczekuje się, że wyniki badań pozwolą określić przydatność komercyjnych katalizatorów dla potrzeb konwersji wosków parafinowych z syntezy F-T do frakcji paliw płynnych  
W przypadku uzyskania pozytywnych wyników ich wdrożenie będzie ułatwione ponieważ katalizatory są już dostępne na rynku.

## **8. Wykaz publikacji**

## **9. Inne formy upowszechnienia wyników**

**Informacja**  
o realizacji zadania badawczego w ramach  
projektu badawczego zamawianego Nr PBZ-MEiN-2/2/2006  
pt.: „Chemia perspektywicznych procesów i produktów konwersji węgla”

- 1. Numer zadania:** III.2.2.2
- 2. Tytuł zadania:** Analiza dostępnych surowców z procesu Fischera Tropsha
- 3. Kierownik zadania:** Janusz Trawczyński
- 4. Termin rozpoczęcia/zakończenia zadania:** 05.2007/12.2007





## 5. Cel i zakres zadania:

(Max. do 1/2 strony znormalizowanego tekstu A4, czcionka Times New Roman, 12 pt.).

Pozyskanie wosków z syntezy Fischera Tropscha i określenie ich właściwości.

## 6. Opis wykonanych badań naukowych oraz uzyskanych wyników

(Max. do 1/2 strony znormalizowanego tekstu A4, czcionka Times New Roman, 12 pt.).

Należy syntetycznie opisać :

- przebieg badań naukowych oraz uzyskane wyniki;

Z firmy Sasol (RPA) sprowadzono próbki (po ~5 kg) dwóch wosków parafinowych z syntezy F-T: Sasolwax M5 i Sasolax H1. Nie udało się pozyskać frakcji benzynowej oraz frakcji oleju napędowego z tego procesu – materiały te nie są przedmiotem obrotu handlowego.

Analiza planu badań oraz wynikające z niego zapotrzebowanie na surowiec (wosk parafinowy) stały się przesłanką do poszukiwań łatwiej dostępnego surowca. W efekcie, z firmy Lotos Parafiny Sp. Z o.o. sprowadzono parafinę LTP 56/20 (materiał pochodzenia naftowego).

Oznaczono podstawowe właściwości fizykochemiczne zgromadzonych materiałów, przydatne do oceny ich przydatności do wytwarzania paliw płynnych: temperaturę krzepnięcia (metodą Żukowa wg PN/C-04018), temperaturę topnienia (wg PN-60/C-96115), średnią masę cząsteczkową (metodą osmometryczną), skład elementarny (analiza na zawartość C i H; analizator EA 1110 CE Instruments) ) oraz strukturę (metodą IR, C<sup>13</sup>NMR i H<sup>1</sup>NMR).

Stwierdzono, że badane woski zbudowane są z długich, prostych łańcuchów węglowodorowych; rozgałęzienia łańcucha - o ile występują - są bardzo nieliczne. Wosk Sasolwax H1 nie rozpuszcza się w żadnym z typowych rozpuszczalników, co uniemożliwia wykonanie tych oznaczeń właściwości, które wymagają rozpuszczenia badanej substancji. Parafina LTP 56/20 posiada budowę bardzo zbliżoną do struktury wosku Sasolwax M5. Biorąc pod uwagę wysoką temperaturę topnienia wosku Sasolwax H1 i związane z tym problemy techniczne oraz brak jego rozpuszczalności w typowych rozpuszczalnikach, zdecydowano aby dalsze badania prowadzić głównie przy użyciu wosku Sasolwax M5. Ponieważ dostępność tego wosku jest ograniczona a badaniach wymagają dużych ilości surowca, w testach stosowana jest parafina LTP 56/20. Sasolwax M5 użyty będzie w końcowej fazie pracy, w testach porównawczych w optymalnych warunkach.

- poprawność przyjętej metodyki i narzędzi badawczych;

Oznaczenia właściwości wosków wykonywane są zgodnie z odpowiednimi normami bądź wg procedur opracowanych w Zakładzie Chemii i Technologii Paliw P.Wr. Problemem występującym w pracy jest skala badań. Testy w małej skali dostarczają zbyt małych ilości produktu – podstawowe analizy paliw wymagają co najmniej 100 cm<sup>3</sup> materiału. Dlatego w badaniach stosowano aparaturę wielkolaboratoryjną – złożę katalizatora o objętości 50 cm<sup>3</sup>. Praca w takiej skali wymaga dużych ilości surowca i jego dostępność jest podstawowym warunkiem realizacji zaplanowanych badań.

## 7. Osiągnięcia naukowe i zastosowania praktyczne

(Max. do 1/2 strony znormalizowanego tekstu A4, czcionka Times New Roman, 12 pt.).

Należy opisać:

- poziom naukowy realizowanych badań;

Ocena właściwości surowców ma charakter technologiczny, wyniki będą przydatne do analizy rezultatów testów katalitycznych.

- kompleksowość rozwiązania problemów objętych zadaniem;

Wykazanie podobieństwa właściwości (w tym składu grupowego oraz struktury) wosków LTP 56/20 i Sasolwax M5 co umożliwi zastąpienie trudnodostępnego surowca, materiałem łatwiej dostępnym.



- nowoczesność (nowatorstwo) prowadzonych badań i spodziewanych wyników w porównaniu do aktualnego stanu wiedzy w zakresie objętym zadaniem;

W odróżnieniu od większości opublikowanych prac, które dotyczą badań katalizatorów z użyciem na związków modelowych, w niniejszej pracy stosowany jest surowiec będący mieszaniną węglowodorów o składzie zbliżonym do surowca rzeczywistego (wosku z syntezy F-T).

- użyteczność oczekiwanych wyników;  
- możliwość wdrożenia i wykorzystania wyników w gospodarce;

### **8. Wykaz publikacji**

*(Max. do 1/2 strony znormalizowanego tekstu A4, czcionka Times New Roman, 12 pt.).*

Należy podać autorów, tytuł publikacji, wydawnictwo - nazwa, tom, rok, strona

### **9. Inne formy upowszechnienia wyników**

*(Max. do 1/2 strony znormalizowanego tekstu A4, czcionka Times New Roman, 12 pt.).*

Należy podać informacje o upowszechnianiu wyników uzyskanych w wyniku realizacji projektu – konferencje, sympozja, wdrożenia, patenty, internet

## **Informacja**

**o realizacji zadania badawczego w ramach  
projektu badawczego zamawianego Nr PBZ-MEiN-2/2/2006  
pt.: „Chemia perspektywicznych procesów i produktów konwersji węgla”**

**1. Numer zadania:** III.2.2.3

**2. Tytuł zadania:** Selektynna hydrowy rafinacja lekkich frakcji z produktu syntezy Fischera-Tropscha, t.j. benzyny i oleju napędowego

**3. Kierownik zadania:** Janusz Trawczyński



#### 4. Termin rozpoczęcia/zakończenia zadania: 12.2007/01.2009

#### 5. Cel i zakres zadania:

(Max. do 1/2 strony znormalizowanego tekstu A4, czcionka Times New Roman, 12 pt.).

Określenie wpływu warunków hydrowy rafinacji na właściwości lekkich frakcji (oleju napędowego i benzyny) otrzymanych z wosków z syntezy Fischera Tropscha.

#### 6. Opis wykonanych badań naukowych oraz uzyskanych wyników

(Max. do 1/2 strony znormalizowanego tekstu A4, czcionka Times New Roman, 12 pt.).

Należy syntetycznie opisać:

- przebieg badań naukowych oraz uzyskane wyniki;

Surowiec do hydrokrakowania (wosk LTP 56/20) nie zawiera heteroatomów i dlatego efektywność procesu hydrowy rafinacji produktów jego hydrokrakowania oceniano tylko na podstawie stopnia wysycenia olefin. Z produktu krakowania (hydrokrakowania) wosku wydzielono dwie frakcje ciekłe: wrzącą do temperatury 180°C (frakcja benzynowa) oraz wrzącą w zakresie 180-350°C (frakcja oleju napędowego (ON)). Testy hydrowy rafinacji tych surowców na katalizatorach w formie zredukowanej (Ni/ZSM-5; Pt/ZSM-12) wykazały, że uwodornienie olefin zachodzi stosunkowo łatwo ( $T = 280 - 340^{\circ}\text{C}$ ,  $p = 30 - 50$  bar,  $LHSV = 1 - 3\text{h}^{-1}$ ,  $\text{H}_2/\text{surowiec} = 200 - 600 \text{ m}^3/\text{m}^3$ ). Warunki te jednak nie zapewniają izomeryzacji surowca – właściwości niskotemperaturowe frakcji ON poddanej obróbce w tych warunkach nie ulegają istotnym zmianom. Obecnie realizowane są testy hydrowy rafinacji (hydroizomeryzacji) frakcji ON mające na celu uzyskanie obniżenia temperatury mętnienia – próby te prowadzone są w wyższej temperaturze (380-420°C).

- poprawność przyjętej metodyki i narzędzi badawczych;

W badaniach stosowano katalizatory zawierające w swoim składzie zeolity, co w założeniu miało zapewnić izomeryzację surowca. Jednak w typowych warunkach hydrowy rafinacji udział reakcji izomeryzacji jest znikomy.

#### 7. Osiągnięcia naukowe i zastosowania praktyczne

(Max. do 1/2 strony znormalizowanego tekstu A4, czcionka Times New Roman, 12 pt.).

Należy opisać:

- poziom naukowy realizowanych badań;

Katalizatory stosowane w pracy, były aktywowane poprzez redukcję wodorem.

- kompleksowość rozwiązania problemów objętych zadaniem;

W wyniku dotychczasowych badań zrealizowanych w projekcie stwierdzono, że zawartość węglowodorów nienasyconych we frakcjach paliwowych pochodzących z krakowania (hydrokrakowania) wosku parafinowego zależy od warunków tego procesu i na ogół nie jest wysoka. Węglowodory te stosunkowo łatwo mogą być uwodornione w warunkach typowych dla łagodnej hydrowy rafinacji na katalizatorach nie zawierających siarki.

- nowoczesność (nowatorstwo) prowadzonych badań i spodziewanych wyników w porównaniu do aktualnego stanu wiedzy w zakresie objętym zadaniem;

- użyteczność oczekiwanych wyników;

Stwierdzono, że uwodornienie węglowodorów nienasyconych w obu frakcjach paliwowych zachodzi łatwo w typowych warunkach hydrowy rafinacji, jednak izomeryzacja w tych warunkach jest znikoma. Dla uzyskania pełnowartościowego komponenta paliw, niezbędna będzie (w oddzielnych procesach) izomeryzacja (reforming?) frakcji benzynowej oraz hydroizomeryzacja frakcji ON. Wykazano przydatność komercyjnych katalizatorów (w formie zredukowanej, bezsiarkowej) do hydrowy rafinacji (uwodornienia) frakcji paliw płynnych z hydrokrakowania wosku parafinowego.



- możliwość wdrożenia i wykorzystania wyników w gospodarce;

### **8. Wykaz publikacji**

*(Max. do 1/2 strony znormalizowanego tekstu A4, czcionka Times New Roman, 12 pt.).*

Należy podać autorów, tytuł publikacji, wydawnictwo - nazwa, tom, rok, strona

### **9. Inne formy upowszechnienia wyników**

*(Max. do 1/2 strony znormalizowanego tekstu A4, czcionka Times New Roman, 12 pt.).*

Należy podać informacje o upowszechnianiu wyników uzyskanych w wyniku realizacji projektu – konferencje, sympozja, wdrożenia, patenty, internet

## **Informacja**

**o realizacji zadania badawczego w ramach  
projektu badawczego zamawianego Nr PBZ-MEiN-2/2/2006  
pt.: „Chemia perspektywicznych procesów i produktów konwersji węgla”**

**1. Numer zadania:** III.2.2.4

**2. Tytuł zadania:** Badania procesu łagodnego hydrokrakingu frakcji wysokowrzających parafin pod kątem maksymalizacji wydajności komponentu paliwa dla silników wysokoprężnych

**3. Kierownik zadania:** Janusz Trawczyński

**4. Termin rozpoczęcia/zakończenia zadania:** 10.2007/04.2010



## 5. Cel i zakres zadania:

(Max. do 1/2 strony znormalizowanego tekstu A4, czcionka Times New Roman, 12 pt.).

Określenie efektywności hydrokrakowania wosków z syntezy Fischera Tropscha do frakcji oleju napędowego.

## 6. Opis wykonanych badań naukowych oraz uzyskanych wyników

(Max. do 1/2 strony znormalizowanego tekstu A4, czcionka Times New Roman, 12 pt.).

Należy syntetycznie opisać :

- przebieg badań naukowych oraz uzyskane wyniki;

Określono aktywność i selektywność dwóch katalizatorów na bazie zeolitu typu ZSM (Ni/ZSM-5 i Pt/ZSM-12) w procesie hydrokrakowania/hydroizomeryzacji wosku parafinowego oraz wpływ warunków procesu na niektóre właściwości uzyskiwanych produktów, głównie frakcji ON. W badaniach stosowano następujące warunki procesu: temperatura 360–400°C, ciśnienie 30-80 bar, LHSV = 1 – 2h<sup>-1</sup>, stosunek wodór/surowiec = 300:1 i 600:1.

Rezultaty testów wskazują, że możliwa jest konwersja tego surowca do frakcji paliwowych przy użyciu obu badanych katalizatorów. Wydajność frakcji ON rośnie wraz z temperaturą (stopniem konwersji surowca) jednocześnie jednak maleje selektywność procesu do tego produktu. Właściwości użytkowe frakcji benzynowej nie były szczegółowo analizowane - wiadomym jest, że frakcja ta musi być uszlachetniona w procesie reformingu bądź izomeryzacji. Frakcja ON uzyskiwana w wyniku testów, charakteryzuje się wysoką wartością indeksu cetanowego jednocześnie jednak wykazuje zbyt wysoką temperaturę mętnienia, aby mogła być stosowana do komponowania ON. Dlatego niezbędnym jest stosowanie katalizatora o silniejszej funkcji kwasowej. W dalszym etapie badań przewiduje się m.in. testy przy użyciu katalizatora niklowego w formie siarczkowej, a także próby hydrokrakowania w warunkach wyższej temperatury i dłuższego czasu kontaktu.

- poprawność przyjętej metodyki i narzędzi badawczych;

## 7. Osiągnięcia naukowe i zastosowania praktyczne

(Max. do 1/2 strony znormalizowanego tekstu A4, czcionka Times New Roman, 12 pt.).

Należy opisać:

- poziom naukowy realizowanych badań;

Określono wpływ katalizatora oraz parametrów procesu hydrokrakowania wosku parafinowego na jego konwersję do produktu destylującego poniżej 350°C oraz wydajność trzech grup produktów (gazy, frakcja benzynowa, frakcji ON) a także selektywność do tych produktów. Stwierdzono, że katalizator i parametry procesu wpływają na niektóre właściwości frakcji ON (indeks cetanowy, liczba bromowa, gęstość). Równocześnie jednak wszystkie otrzymane próbki tej frakcji charakteryzują się wysokimi wartościami temperatury mętnienia, zbyt wysokimi, aby użyć je do komponowania ON.

- kompleksowość rozwiązania problemów objętych zadaniem;

Badania dotyczą wpływu wszystkich parametrów procesu na wydajność i selektywność frakcji paliwowych oraz na właściwości frakcji ON.

- nowoczesność (nowatorstwo) prowadzonych badań i spodziewanych wyników w porównaniu do aktualnego stanu wiedzy w zakresie objętym zadaniem;

Jak wcześniej wskazywano, publikowane dotychczas prace dotyczą zwykle badań katalizatorów laboratoryjnych i substancji modelowych. Wykazano związek pomiędzy stopniem konwersji wosku a selektywnością procesu i wydajnością danej frakcji.

- użyteczność oczekiwanych wyników;

Wyniki badań wykazały przydatność badanych katalizatorów dla potrzeb konwersji wosków do frakcji paliw płynnych. Stwierdzono, że z wosku można uzyskać frakcję ON o wysokim indeksie cetanowym



z wydajnością do 38% (przy 66%-owej selektywności). Dla zapewnienia odpowiednich właściwości niskotemperaturowych tej frakcji, niezbędnym jest zwiększenie udziału funkcji kwasowej katalizatora w przemianach na nim zachodzących.

- możliwość wdrożenia i wykorzystania wyników w gospodarce;

### **8. Wykaz publikacji**

*(Max. do 1/2 strony znormalizowanego tekstu A4, czcionka Times New Roman, 12 pt.).*

Należy podać autorów, tytuł publikacji, wydawnictwo - nazwa, tom, rok, strona

W przygotowaniu artykuł do czasopisma „Karbo”

### **9. Inne formy upowszechnienia wyników**

*(Max. do 1/2 strony znormalizowanego tekstu A4, czcionka Times New Roman, 12 pt.).*

Należy podać informacje o upowszechnianiu wyników uzyskanych w wyniku realizacji projektu – konferencje, sympozja, wdrożenia, patenty, internet

## **Informacja**

**o realizacji zadania badawczego w ramach  
projektu badawczego zamawianego Nr PBZ-MEiN-2/2/2006  
pt.: „Chemia perspektywicznych procesów i produktów konwersji węgla”**

**1. Numer zadania:** III.2.2.5

**2. Tytuł zadania:** Badania procesu krakingu katalitycznego wysokowrzącej parafiny w kierunku benzyny i oleju napędowego

**3. Kierownik zadania:** Janusz Trawczyński

**4. Termin rozpoczęcia/zakończenia zadania:** 10.2007/04.2010

**5. Cel i zakres zadania:**

*(Max. do 1/2 strony znormalizowanego tekstu A4, czcionka Times New Roman, 12 pt.).*



Określenie przydatności katalizatora FCC do konwersji wosków z syntezy Fischera Tropscha do frakcji benzynowych i oleju napędowego.

## 6. Opis wykonanych badań naukowych oraz uzyskanych wyników

(Max. do 1/2 strony znormalizowanego tekstu A4, czcionka Times New Roman, 12 pt.).

Należy syntetycznie opisać :

- przebieg badań naukowych oraz uzyskane wyniki;

Przygotowano katalizatory na bazie komercyjnego katalizatora procesu FCC. Wykonano kilka testów aktywności katalitycznej w procesie krakowania wysokowrzącej parafiny w reaktorze zbiornikowym. Stwierdzono, że ze względu na małą użyteczność tego typu pomiarów, kolejne testy należy wykonywać w reaktorze przepływowym. Dla zmniejszenia wpływu niekorzystnych zjawisk związanych z użyciem katalizatora FCC w złożu nieruchomym (intensywne koksowanie, długie czasy kontaktu), przygotowano (i scharakteryzowano) katalizatory zawierające 20(50)% wag. katalizatora FCC rozcieńczonego w tlenku glinu. Rozpoczęto testy krakowania katalitycznego w warunkach zwiększonego ciśnienia wodoru.

- poprawność przyjętej metodyki i narzędzi badawczych;

Wydaje się, że w sytuacji braku możliwości realizacji krakingu katalitycznego w fazie fluidalnej, dosyć dobrym rozwiązaniem jest użycie reaktora przepływowego ze złożem nieruchomym zawierającego katalizator typu FCC rozcieńczony tlenkiem glinu.

## 7. Osiągnięcia naukowe i zastosowania praktyczne

(Max. do 1/2 strony znormalizowanego tekstu A4, czcionka Times New Roman, 12 pt.).

Należy opisać:

- poziom naukowy realizowanych badań;

Dotychczasowe wyniki badań pozwalają stwierdzić, że na katalizatorze FCC wosk parafinowy stosunkowo łatwo krakuje do lżejszych węglowodorów; produkt ma charakter silnie nienasycony. Temperatura mętnienia frakcji ON zależy od typu reaktora: produkt otrzymywany w reaktorze zbiornikowym krzepnie w temperaturach 10-20°C, produkt z reaktora przepływowego krzepnie w temperaturach poniżej -20°C.

- kompleksowość rozwiązania problemów objętych zadaniem;

Produkty kraking katalityczny wosku parafinowego zawierają znaczne ilości węglowodorów nienasyconych, które muszą być uwodornione przed ich wprowadzeniem do puli paliw. Wydaje się, że z punktu widzenia otrzymywania komponentów paliw, hydrokrakowanie wosku jest bardziej efektywnym rozwiązaniem.

- nowoczesność (nowatorstwo) prowadzonych badań i spodziewanych wyników w porównaniu do aktualnego stanu wiedzy w zakresie objętych zadaniem;

- użyteczność oczekiwanych wyników;

- możliwość wdrożenia i wykorzystania wyników w gospodarce;

Na obecnym etapie jest zbyt wcześnie na tego rodzaju ocenę.

## 8. Wykaz publikacji

(Max. do 1/2 strony znormalizowanego tekstu A4, czcionka Times New Roman, 12 pt.).

Należy podać autorów, tytuł publikacji, wydawnictwo - nazwa, tom, rok, strona

## 9. Inne formy upowszechnienia wyników

(Max. do 1/2 strony znormalizowanego tekstu A4, czcionka Times New Roman, 12 pt.).



**Projekt badawczy zamawiany Nr PBZ-MEiN-2/2/2006 pt.:**  
**„Chemia perspektywicznych procesów i produktów konwersji węgla”**

---

Należy podać informacje o upowszechnianiu wyników uzyskanych w wyniku realizacji projektu – konferencje, sympozja, wdrożenia, patenty, internet





**Informacja**  
**o realizacji zadania badawczego w ramach**  
**projektu badawczego zamawianego Nr PBZ-MEiN-2/2/2006**  
**pt.: „Chemia perspektywicznych procesów i produktów konwersji węgla”**

1. **Numer zadania:** III.3.1.
2. **Tytuł zadania:** Synteza hydrotalkitowej komponenty wielofunkcyjnego katalizatora
3. **Kierownik zadania:** Prof. dr hab. Ewa Serwicka
4. **Termin rozpoczęcia/zakończenia zadania:** 1/10

**5. Cel i zakres zadania:**

Celem projektu jest synteza i optymalizacja nowej generacji wielofunkcyjnych katalizatorów, przeznaczonych do bezpośredniej konwersji gazu syntezowego do eteru dimetylowego (DME), poprzez metanol jako produkt pośredni. Do projektowania wielofunkcyjnego katalizatora do procesu STD postanowiono wykorzystać unikatowe właściwości naturalnych i syntetycznych minerałów warstwowych. W ramach zadania objętego sprawozdaniem syntezowano katalizator do otrzymywania metanolu, typu mieszanych tlenków. W charakterze prekursorów zastosowano związki typu hydrotalkitów, zwanych także podwójnymi warstwowymi wodorotlenkami, uważane obecnie za najbardziej obiecujące źródło wieloskładnikowych katalizatorów tlenkowych. Charakterystyczna warstwowa struktura hydrotalkitu,  $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ , pokazana jest na Rys. 1. Przypomina strukturę brucytu,  $Mg(OH)_2$ , w którym kationy magnezowe są skoordynowane oktaedrycznie przez jony hydroksylowe, tworząc warstwy oktaedrów połączonych krawędziami. W hydrotalkicie część  $Mg^{2+}$  jest zastąpiona przez jony  $Al^{3+}$ , tworząc w rezultacie dodatnio naładowane warstwy kationowe. Aniony  $CO_3^{2-}$ , które zobojętniają dodatnio naładowane warstwy kationowe oraz woda są usytuowane pomiędzy warstwami. Struktura typu hydrotalkitu jest bardzo elastyczna - w układach izomorficznych z hydrotalkitem zamiast kationów Mg i Al może wystąpić bardzo wiele kationów dwu i trójwartościowych, a zamiast anionu węglanowego różne inne aniony, zarówno nieorganiczne jak organiczne, proste lub złożone, jak np. heteropolianiony. W skład prekursorów wprowadzano jako główne składniki Cu, Zn i Al, a jako modyfikatory Zr i Ga. Skład podstawowej mieszaniny tlenków CuZnAl został ustalony w oparciu o dane literaturowe. Wybór domieszki cyrkonowej i galowej był podyktowany zdobytym w minionych latach doświadczeniem w badaniach nad otrzymaniem katalizatora do reakcji syntezy metanolu, które wykazały m.in. szczególnie korzystne właściwości katalityczne układu  $Cu/ZnO/ZrO_2/Ga_2O_3$  [8,9]. Przy wprowadzaniu cyrkonu celem było zmaksymalizowanie jego zawartości przy zachowaniu struktury hydrotalkitowej, natomiast dotowanie galem stosowano na poziomie zoptymalizowanym w pracach [8,9]. Zadanie zakończono zgodnie z harmonogramem.

**6. Opis wykonanych badań naukowych oraz uzyskanych wyników**

Otrzymano serię hydrotalkitów Cu-Zn-Al stanowiących prekursory jednej z komponent wielofunkcyjnego katalizatora do syntezy DME z gazu syntezowego. Badano wpływ warunków prowadzenia syntezy na skład fazowy i stopień krystaliczności otrzymanych materiałów. Jako parametry zmienne wybrano: stopień przesylenia towarzyszący syntezie (niski - synteza powolna, dodawanie reagentów kroplami, lub wysoki - synteza szybka, jednoetapowe zlewanie wymaganej ilości reagentów), pH strącania fazy hydrotalkitowej z roztworu soli metali, czas starzenia osadu oraz ilość



wprowadzonego do prekursora cyrkonu lub galu. Stwierdzono, że nieco lepszą krystaliczność uzyskuje się stosując metodę niskiego przesylenia. Podwyższenie pH syntezy powoduje poprawę krystaliczności hydrotalkitu, a starzenie osadu sprzyja powstawaniu faz obcych. Wprowadzenie cyrkonu pogarsza krystaliczność prekursora hydrotalkitowego, natomiast niewielki dodatek galu nie wpływa na krystaliczność prekursora hydrotalkitowego. Jediną fazą widoczną w kalcynowanych preparatach CuZnAl jest CuO. Dodatek cyrkonu powoduje zwiększenie krystalitów CuO oraz sprzyja pojawieniu się krystalitów ZnO. Jako standardową metodę otrzymywania prekursorów przyjęto syntezę przy niskim przesyleniu, bez starzenia i przy pH 9.

Wybrana metodyka i narzędzia badawcze odpowiadały potrzebom wynikającym z realizacji zadania.

## **7. Osiągnięcia naukowe i zastosowania praktyczne**

Poziom naukowy projektowania i syntezy katalizatorów odpowiada standardom światowym w tej dziedzinie inżynierii materiałów katalitycznych. Przyjęta strategia postępowania w sposób kompleksowy obejmuje różne warianty syntezy nowych materiałów hydrotalkitowych, co pozwala na optymalizację procedury preparatywnej. Proponowane rozwiązania nie były dotychczas w literaturze opisywane i stanowią całkowitą nowość naukową. Użyteczność otrzymanych materiałów oraz możliwość ich wdrożenia i wykorzystania wyników w gospodarce będzie przedmiotem badań objętych innymi zadaniami.

## **8. Wykaz publikacji**

Publikacja w przygotowaniu.

## **9. Inne formy upowszechnienia wyników**

J. Plona, E. M. Serwicka, “*Layered double hydroxide-derived catalysts for prevention of air pollution*” (poster) First International School on Applied Catalysis and IX Italian Seminar on Catalysis 2007, 3-9 czerwca, 2007, Giovinazzo-Bari, Włochy



**Informacja**  
**o realizacji zadania badawczego w ramach**  
**projektu badawczego zamawianego Nr PBZ-MEiN-2/2/2006**  
**pt.: „Chemia perspektywicznych procesów i produktów konwersji węgla”**

**1. Numer zadania:** III.3.2.

**2. Tytuł zadania:** Charakterystyka fizykochemiczna hydrotalkitowej komponenty wielofunkcyjnego katalizatora

**3. Kierownik zadania:** Prof. dr hab. Ewa Serwicka

**4. Termin rozpoczęcia/zakończenia zadania:** 2/14

**5. Cel i zakres zadania:**

Celem zadania było określenie właściwości fizykochemicznych katalizatorów tlenkowych do syntezy metanolu otrzymanych z prekursorów hydrotalkitowych. W skład prekursorów wprowadzono jako główne składniki Cu, Zn i Al, a jako modyfikator Zr lub Ga. Skład podstawowej mieszaniny tlenków CuZnAl został ustalony w oparciu o dane literaturowe. Wybór domieszki cyrkonowej i galowej był podyktowany zdobytym w minionych latach doświadczeniem w badaniach nad otrzymaniem katalizatora do reakcji syntezy metanolu, które wykazały m.in. szczególnie korzystne właściwości katalityczne układu Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub>/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Zadanie zakończono zgodnie z harmonogramem.

**6. Opis wykonanych badań naukowych oraz uzyskanych wyników**

Określono właściwości fizykochemiczne serii hydrotalkitów CuZnAl, CuZnAlZr i CuZnAlGa, oraz mieszanych tlenków otrzymanych przez kalcynację prekursorów hydrotalkitowych. Badane układy scharakteryzowano stosując analizę chemiczną ICP OES, dyfraktometrię rentgenowską (także badając *in situ* w kamerze wysokotemperaturowej redukowalność preparatów), skaningową mikroskopię elektronową, spektroskopię w podczerwieni, analizę termiczną, badanie rozwinięcia powierzchni metodą BET, termoprogramowaną redukcję w przepływie wodoru, rozkład termiczny z analizą gazów (EGA-MS). Na podstawie wyników badań stwierdzono, że metoda otrzymywania mieszanych tlenków z prekursorów hydrotalkitowych daje katalizatory o wysokiej powierzchni właściwej i dużym rozdrobieniu (ziarna ~ 50 nm). Starzenie prekursorów jest istotnym parametrem kontrolującym dyspersję fazy aktywnej (miedzi) i prowadzi do jej spadku. Najlepszą dyspersję fazy metalicznej miedzi obserwuje się dla katalizatorów uzyskanych z hydrotalkitów otrzymywanych w warunkach niskiego przesycenia, przy pH=9, bez starzenia, z dodatkiem galu. Dodatek cyrkonu prowadzi do zmniejszenia powierzchni właściwej mieszanych tlenków, za sprawą zwiększenia rozmiaru krystalitów ZnO i CuO, a po redukcji prowadzi do powstania krystalitów Cu o rozmiarach większych, niż w preparatach niedotowanych. Najlepszą redukowalność mają prekursorzy niestarzone i kalcynowane w temperaturze 550°C, ze względu na dobre rozdrobienie i całkowitą eliminację węglanów. Dotowanie cyrkonem i galem nie zmienia w istotny sposób redukowalności mieszanych tlenków otrzymanych z prekursorów syntetyzowanych przy pH=9, natomiast w przypadku układów syntetyzowanych przy pH=7 obserwuje się pogorszenie redukowalności pod wpływem dodatku cyrkonu.

Wybrana metodyka i narzędzia badawcze odpowiadały potrzebom wynikającym z realizacji zadania.



## 7. Osiągnięcia naukowe i zastosowania praktyczne

Poziom naukowy badań właściwości fizykochemicznych syntezowanych materiałów odpowiada standardom światowym w tej dziedzinie. Przyjęta strategia postępowania pozwala na kompleksową ocenę składu chemicznego, właściwości strukturalnych, teksturalnych, stabilności termicznej i właściwości redoksowych nowych materiałów hydrotalkitowych. Uzyskane wyniki stanowią nowość naukową. Użyteczność badanych materiałów oraz możliwość ich wdrożenia i wykorzystania wyników w gospodarce będzie przedmiotem badań objętych innymi zadaniami.

## 8. Wykaz publikacji

Publikacja w przygotowaniu.

## 9. Inne formy upowszechnienia wyników

J. Plona, E.M. Serwicka, “*Innowacyjne katalizatory tlenkowe do zagospodarowania CO<sub>2</sub>*” (poster), International Conference on Chemistry at the Service of Society „Why Chemistry?!”, 2-5 grudnia 2007, Kraków:



**Informacja**  
**o realizacji zadania badawczego w ramach**  
**projektu badawczego zamawianego Nr PBZ-MEiN-2/2/2006**  
**pt.: „Chemia perspektywicznych procesów i produktów konwersji węgla”**

**1. Numer zadania:** III.3.3.

**2. Tytuł zadania:** Określenie aktywności katalitycznej komponenty hydrotalkitowej w reakcji syntezy metanolu - optymalizacja katalizatora

**3. Kierownik zadania:** Doc. dr hab. Ryszard Grabowski

**4. Termin rozpoczęcia/zakończenia zadania:** 2/14

**5. Cel i zakres zadania:**

Celem zadania jest optymalizacja katalizatora do syntezy metanolu z gazu syntezy, który będzie stanowił składową wielofunkcyjnego katalizatora, przeznaczonych do bezpośredniej konwersji gazu syntezy do eteru dimetylowego (DME), poprzez metanol jako produkt pośredni. W charakterze katalizatora stosuje się w takim przypadku układy hybrydowe, złożone z katalizatora do syntezy metanolu oraz komponenty będącej stałym katalizatorem kwasowym odpowiedzialnym za odwodnienie metanolu do eteru dimetylowego. Spośród katalizatorów do syntezy metanolu z gazu syntezy szczególnie aktywny okazał się katalizator Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> opracowany przez koncern ICI i stosowany począwszy od lat 60-tych. Podobny katalizator został opatentowany już w 1945 roku przez Błasiaka i używany był przez wiele lat w polskim przemyśle chemicznym. Układ ten został w obecnym projekcie potraktowany jako punkt wyjścia do dalszej optymalizacji katalizatora syntezy metanolu. Prace prowadzone w ostatnich latach wykazały, że szybkość syntezy metanolu wzrasta jeżeli w klasycznych katalizatorach Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zastępuje się częściowo lub całkowicie Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> przez ZrO<sub>2</sub>. Istnieją również przesłanki literaturowe wskazujące na korzystny wpływ dodatku galu. W niniejszej pracy optymalizacja składu katalizatora polega przede wszystkim na określeniu właściwych proporcji domieszek Zr i Ga. Zasadniczą nowością jest otrzymanie materiałów katalitycznych zawierających Cu, Zn, Al, Zr, Ga z prekursorów będących strukturalnymi analogami naturalnego minerału warstwowego, hydrotalkitu, uważanych obecnie za najbardziej obiecujące materiały do syntezy katalizatorów tlenkowych. Właściwości zsyntezowanych katalizatorów testowano w reakcji otrzymywania metanolu z gazu syntezy w warunkach wysokiego ciśnienia.

Zadanie zakończono zgodnie z harmonogramem.

**6. Opis wykonanych badań naukowych oraz uzyskanych wyników**

Przeprowadzono optymalizację warunków syntezy metanolu, w wyniku której dobrano następujące parametry dla rutynowych testów katalitycznych: temperatura reakcji 240°C, ciśnienie 80 atm, czas kontaktu 1s. Stwierdzono, że w warunkach katalizy najlepsze parametry wykazują mieszane tlenki otrzymane z prekursora zsyntetyzowanego przy pH=9, przy niskim przesyleniu, bez starzenia, zawierające dodatek galu. W zoptymalizowanych warunkach wszystkie katalizatory wykazują znaczną aktywność (10-35%) i przy zachowaniu wysokiej (85-95%) selektywności do metanolu. Wprowadzenie dużej ilości cyrkonu do struktury hydrotalkitu prowadzi do pojawienia się w produktach reakcji eteru dimetylowego, co może być korzystne z punktu widzenia właściwości katalizatora hybrydowego. Zarówno dodatek cyrkonu jaki i galu modyfikuje właściwości katalityczne układu CuZnAl. Wpływ dodatku cyrkonu silnie zależy od pH syntezy prekursora i w



zoptymalizowanych warunkach katalizy jest korzystny w przypadku układu otrzymanego przy pH=9. Dodatek galu poprawia zarówno aktywność jak i selektywność katalizatora CuZnAl. Wybrana metodyka i narzędzia badawcze odpowiadały potrzebom wynikającym z realizacji zadania.

### **7. Osiągnięcia naukowe i zastosowania praktyczne**

Poziom naukowy badań katalitycznych odpowiada standardom światowym w tej dziedzinie. Przyjęta strategia postępowania pozwala na kompleksowe powiązanie właściwości fizykochemicznych katalizatorów z ich właściwościami katalitycznymi. Uzyskane wyniki stanowią nowość naukową. Uzyskane wyniki wskazują na bardzo atrakcyjne właściwości otrzymanych materiałów, co otwiera perspektywę ich wdrożenia i wykorzystania wyników w gospodarce.

### **8. Wykaz publikacji**

Publikacja w przygotowaniu.

### **9. Inne formy upowszechnienia wyników**

1. J. Plona, D. Mucha, B. Napruszewska, J. Podobiński, M. Śliwa, R. Grabowski, E.M. Serwicka, „*Layered Double Hydroxide-derived Cu-Zn-Al-Zr-O mixed oxide catalysts for CO<sub>2</sub> utilisation*” (poster) International Conference Catalysis for Society, 11-15 maja 2008, Kraków
2. M. Śliwa, R. Grabowski, J. Plona, J. Mizera, E.M. Serwicka, „*Direct sythesis of dimethyl ether from the syngas over bifunctional catalysts*” (poster, International Conference Catalysis for Society, 11-15 maja 2008, Kraków.
3. J. Plona, D. Mucha, B. Napruszewska, J. Podobiński, M. Śliwa, R. Grabowski, E.M. Serwicka, “*Hydrotalcite-derived Cu-Zn-Al-Zr mixed oxide catalysts for CO<sub>2</sub> to methanol conversion*” (poster), 4th Mid-European Clay Conference, 22-27 września 2008, Zakopane.



**Informacja**  
**o realizacji zadania badawczego w ramach**  
**projektu badawczego zamawianego Nr PBZ-MEiN-2/2/2006**  
**pt.: „Chemia perspektywicznych procesów i produktów konwersji węgla”**

- 1. Numer zadania:** III.3.4.
- 2. Tytuł zadania:** Synteza krzemianowej komponenty wielofunkcyjnego katalizatora
- 3. Kierownik zadania:** Prof. dr hab. Ewa Serwicka
- 4. Termin rozpoczęcia/zakończenia zadania:** 6/16

**5. Cel i zakres zadania:**

Celem zadania jest otrzymanie komponenty kwasowej hybrydowego katalizatora do syntezy DME, wykorzystując odpowiednio modyfikowane naturalne glinokrzemiany warstwowe, np. montmorillonit. Modyfikacja obejmuje a) syntezę mikroporowatych materiałów określanych jako PILC (pillared interlayered clays), charakteryzujących się powierzchnią właściwą rzędu 200-400 m<sup>2</sup>/g, w polskiej nomenklaturze nazwanych podpieranymi minerałami ilastymi, oraz b) syntezę wysoko-powierzchniowych (700-1000 m<sup>2</sup>/g), mezoporowatych materiałów o jednorodnej średnicy porów, zwanych PCH (porous clay heterostructures - porowate heterostruktury ilaste), otrzymywanych z pochodnych organicznych montmorillonitu z wykorzystaniem procesów samoorganizacji w obrębie nanoprzestrzeni międzywarstwowych. Oba typy materiałów posiadają właściwości kwasowe. Atrakcyjność stałych katalizatorów kwasowych pozyskiwanych z naturalnych minerałów krzemianowych polega na szerokim wachlarzu możliwych modyfikacji, które obejmują zarówno kontrolowanie porowatości katalizatora w zakresie od mikroporów (PILC) do mezoporów o jednorodnej średnicy (PCH) jak i modelowanie funkcji kwasowej zarówno co do rodzaju centrów kwasowych, jak i ich stężenia oraz mocy. Kolejnym sposobem kontrolowanego rozwijania funkcji kwasowej tych materiałów jest osadzanie na nich substancji o właściwościach kwasowych, takich jak np. heteropolikwasy. Aspekt ten jest szczególnie ważny przy doborze kwasowej komponenty hybrydowego katalizatora do jednoetapowej syntezy DME z gazu syntezowego, bowiem z danych literatutowych wynika, że optymalizacja funkcji kwasowej ma kluczowe znaczenie dla produkcji DME z wysoką selektywnością. Wynika to stąd, że choć odwodnienie metanolu do DME jest typową reakcją katalizy kwasowej i wyższa kwasowość katalizatora prowadzi do wyższej aktywności katalitycznej, to obecność silnych centrów kwasowych inicjuje następczą reakcję odwodnienia DME do olefin, co obniża selektywność procesu. Ponadto, silne centra kwasowe sprzyjają reformingowi metanolu i DME do CO<sub>2</sub>, co dodatkowo pogarsza selektywność procesu.

Zadanie zakończono zgodnie z harmonogramem.

**6. Opis wykonanych badań naukowych oraz uzyskanych wyników**

Przeprowadzono wydzielenie frakcji montmorillonitu ze skały bentonitowej z Miłowic. Wydzieloną frakcję montmorillonitu standaryzowano przez przeprowadzenie w formę sodową. Badano dwie formy kwasowe montmorillonitu: a) preparat uzyskany z formy sodowej w drodze wymiany jonowej w środowisku rozcieńczonego kwasu solnego, b) handlowo dostępny montmorillonit K-10, stanowiący produkt intensywnej aktywacji stężonym kwasem. Stwierdzono, że przeprowadzenie montmorillonitu w formę kwasową związane jest z modyfikacją jego struktury i tekstury. Stopień modyfikacji można kontrolować dobierając odpowiednio warunki obróbki kwasowej. Obie kwasowe formy



montmorillonitu poddano impregnacji heteropolikwasem  $H_3PW_{12}O_{40}$ . Właściwości strukturalne i teksturalne tak otrzymanych preparatów zależały od natury użytego nośnika (H-mt lub mt-K-10), oraz od sposobu przeprowadzenia impregnacji (konwencjonalna lub modyfikowana). Montmorillonit Na-mt wykorzystano także do otrzymania materiałów kompozytowych typu PILC (montmorillonit podpierany) i PCH (porowata heterostruktura). W pierwszym przypadku uzyskano wysokopowierzchniowy materiał mikroporowaty, w drugim, wysokopowierzchniowy materiał mezoporowaty.

Wybrana metodyka i narzędzia badawcze odpowiadały potrzebom wynikającym z realizacji zadania.

## **7. Osiągnięcia naukowe i zastosowania praktyczne**

Poziom naukowy projektowania i syntezy kataliatorów odpowiada standardom światowym w tej dziedzinie inżynierii materiałów katalitycznych. Przyjęta strategia postępowania w sposób kompleksowy obejmuje różne warianty syntezy nowych materiałów na podstawie krzemianów warstwowych, co pozwala na optymalizację procedury preparatywnej. Wiele z proponowanych rozwiązań nie były dotychczas w literaturze opisywanych i stanowi nowość naukową. Użyteczność otrzymanych materiałów oraz możliwość ich wdrożenia i wykorzystania wyników w gospodarce będzie przedmiotem badań objętych innymi zadaniami.

## **8. Wykaz publikacji**

Publikacja w przygotowaniu.

## **9. Inne formy upowszechnienia wyników**

Należy podać informacje o upowszechnianiu wyników uzyskanych w wyniku realizacji projektu – konferencje, sympozja, wdrożenia, patenty, internet





**Informacja**  
**o realizacji zadania badawczego w ramach**  
**projektu badawczego zamawianego Nr PBZ-MEiN-2/2/2006**  
**pt.: „Chemia perspektywicznych procesów i produktów konwersji węgla”**

**1. Numer zadania:** III.3.5.

**2. Tytuł zadania:** Charakterystyka fizykochemiczna krzemianowej komponenty wielofunkcyjnego katalizatora

**3. Kierownik zadania:** Prof. dr hab. Ewa Serwicka

**4. Termin rozpoczęcia/zakończenia zadania:** 8/20

**5. Cel i zakres zadania:**

Celem zadania jest określenie właściwości fizykochemicznych krzemianowej komponenty wielofunkcyjnego katalizatora otrzymanego w wyniku różnych modyfikacji montmorillonitu. Najistotniejsze znaczenie ma określenie uziarnienia, składu chemicznego preparatów oraz ich właściwości strukturalnych i teksturalnych. Badano dwie formy kwasowe montmorillonitu: a) preparat uzyskany z formy sodowej w drodze wymiany jonowej w środowisku rozcieńczonego kwasu solnego, b) handlowo dostępny montmorillonit K-10, stanowiący produkt intensywnej aktywacji stężonym kwasem oraz kompozyty otrzymane w drodze impregnacji montmorillonitów H-mt lub mt-K-10 heteropolikwasem  $H_3PW_{12}O_{40}$ .

Zadanie realizowane jest zgodnie z harmonogramem.

**6. Opis wykonanych badań naukowych oraz uzyskanych wyników**

Wykonano analizę rozkładu uziarnienia skały bentonitowej z Miłowic oraz wydzielonej z niej frakcji montmorillonitowej. Określono skład chemiczny wyjściowego montmorillonitu oraz jego właściwości strukturalne i teksturalne stosując metodę XRD i adsorpcji/desorpcji azotu w temperaturze 77 K. Określono strukturę uzyskanych form kwasowych montmorillonitu oraz zbadano ich morfologię przy pomocy elektronowej mikroskopii skaningowej. Wykonano analizę rozkładu uziarnienia skały bentonitowej z Jelszowego Potoku. Zbadano strukturę i określono właściwości teksturalne serii preparatów zawierających monowarstwę heteropolikwasu  $H_3PW_{12}O_{40}$  naniesioną na kwasowe formy montmorillonitu. Określono skład chemiczny montmorillonitu modyfikowanego przez podpieranie oligokationami glinu oraz porowatej heterostruktury otrzymanej na bazie montmorillonitu, a także właściwości strukturalne i teksturalne obu materiałów stosując metodę XRD i adsorpcji/desorpcji azotu w temperaturze 77 K. Zbadano morfologię kompozytów przy pomocy elektronowej mikroskopii skaningowej.

Wybrana metodyka i narzędzia badawcze odpowiadają potrzebom wynikającym z realizacji zadania.

**7. Osiągnięcia naukowe i zastosowania praktyczne**

Poziom naukowy badań właściwości fizykochemicznych syntezowanych materiałów odpowiada standardom światowym w tej dziedzinie. Przyjęta strategia postępowania pozwala na kompleksową ocenę uziarnienia, składu chemicznego oraz właściwości strukturalnych i teksturalnych modyfikowanych montmorillonitów. Uzyskane wyniki stanowią nowość naukową. Użyteczność



badanych materiałów oraz możliwość ich wdrożenia i wykorzystania wyników w gospodarce będzie przedmiotem badań objętych innymi zadaniami.

#### **8. Wykaz publikacji**

Publikacja w przygotowaniu.

#### **9. Inne formy upowszechnienia wyników**

Należy podać informacje o upowszechnianiu wyników uzyskanych w wyniku realizacji projektu – konferencje, sympozja, wdrożenia, patenty, internet



**Informacja**  
**o realizacji zadania badawczego w ramach**  
**projektu badawczego zamawianego Nr PBZ-MEiN-2/2/2006**  
**pt.: „Chemia perspektywicznych procesów i produktów konwersji węgla”**

**1. Numer zadania:** III.3.6.

**2. Tytuł zadania:** Określenie aktywności katalitycznej komponenty krzemianowej w reakcji odwodnienia metanolu do DME - optymalizacja katalizatora.

**3. Kierownik zadania:** Doc. dr hab. Ryszard Grabowski

**4. Termin rozpoczęcia/zakończenia zadania:** 8/20

**5. Cel i zakres zadania:**

Należy opisać cele i zakres zadania badawczego oraz zaawansowanie realizacji zadania w odniesieniu do harmonogramu projektu

Celem zadania jest określenie aktywności katalitycznej w transformacji metanolu do eteru dimetylowego (DME) krzemianowej komponenty wielofunkcyjnego katalizatora otrzymanego w wyniku różnych modyfikacji montmorillonitu. Badania obejmują dwie formy kwasowe montmorillonitu: a) preparat uzyskany z formy sodowej w drodze wymiany jonowej w środowisku rozcieńczonego kwasu solnego, b) handlowo dostępny montmorillonit K-10, stanowiący produkt intensywnej aktywacji stężonym kwasem oraz kompozyty otrzymane w drodze impregnacji montmorillonitów H-mt lub mt-K-10 heteropolikwasem  $H_3PW_{12}O_{40}$ .

Zadanie jest realizowane zgodnie z harmonogramem.

**6. Opis wykonanych badań naukowych oraz uzyskanych wyników**

Przeprowadzono ocenę aktywności sodowej, wodorowej oraz aktywowanej kwasem formy montmorillonitu w reakcji odwodnienia metanolu w reaktorze impulsowym. W kolejnym etapie przebadano aktywność w tej reakcji aktywowanych kwasem montmorillonitów, na których powierzchnię naniesiono monowarstwę heteropolikwasu  $H_3PW_{12}O_{40}$  a także aktywność montmorillonitu podpieranego oligokationami glinu i aktywność porowatej heterostruktury na bazie montmorillonitu.

Wybrana metodyka i narzędzia badawcze odpowiadają potrzebom wynikającym z realizacji zadania.

**7. Osiągnięcia naukowe i zastosowania praktyczne**

Poziom naukowy badań katalitycznych odpowiada standardom światowym w tej dziedzinie. Przyjęta strategia postępowania pozwala na kompleksową powiązanie właściwości fizykochemicznych katalizatorów z ich właściwościami katalitycznymi. Uzyskane wyniki stanowią nowość naukową. Po zakończeniu realizacji zadania będzie możliwa ocena możliwości wdrożenia i wykorzystania wyników w gospodarce.

**8. Wykaz publikacji**

Publikacja w przygotowaniu.



## **9. Inne formy upowszechnienia wyników**

Należy podać informacje o upowszechnianiu wyników uzyskanych w wyniku realizacji projektu – konferencje, sympozja, wdrożenia, patenty, internet



**Informacja**  
**o realizacji zadania badawczego w ramach**  
**projektu badawczego zamawianego Nr PBZ-MEiN-2/2/2006**  
**pt.: „Chemia perspektywicznych procesów i produktów konwersji węgla”**

1. **Numer zadania:** III.4.
2. **Tytuł zadania:** Analiza układu reaktorowego bezpośredniej syntezy eteru dimetylowego na katalizatorach hybrydowych z gazu syntezowego z procesu zgazowania węgla
3. **Kierownik zadania:** prof. dr hab. inż. Mirosław Grzesik
4. **Termin rozpoczęcia/zakończenia zadania:** 20 kwietnia 2007 do 19 kwietnia 2010

**5. Cel i zakres zadania:**

Celem niniejszego zadania badawczego jest wytypowanie katalizatora bifunkcyjnego procesu, spełniającego zarówno funkcję katalizatora do syntezy metanolu, jak i dehydratacji metanolu w kierunku eteru dimetylowego. Następnym celem było opracowanie kinetyki procesu oraz wykorzystanie wiarygodnych i precyzyjnych równań kinetycznych do modelowania i optymalizacji procesu.

Zaawansowanie pracy jest zgodne z harmonogramem.

**6. Opis wykonanych badań naukowych oraz uzyskanych wyników**

Wytypowany i opracowany własny katalizator typu miedziowocynkowocyrkonowogalowego do syntezy metanolu odznaczał się wysoką aktywnością, dobrą selektywnością oraz dobrą stabilnością. Na tym katalizatorze przeprowadzono obszernie badania kinetyczne w laboratoryjnym ciśnieniowym reaktorze typu rurowego. Pomiary realizowano w szerokim zakresie zmian parametrów reakcji, takich, jak stężenia reagentów, temperatura, czas kontaktu i ciśnienia. W wyniku analizy kinetycznej procesu ustalono, iż szybkości reakcji mają przypuszczalnie następującą postać, odpowiadającą sytuacji, w której reakcje powierzchniowe są etapem limitującym:



$$r_1 = k_1 \frac{P_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2} P_{\text{CO}_2} - P_{\text{CH}_3\text{OH}} P_{\text{H}_2\text{O}} / (K_{p1} P_{\text{H}_2})}{(1 + K_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}} + K_{\text{CO}_2} P_{\text{CO}_2} + K_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2})^3}$$



$$r_2 = k_2 \frac{P_{\text{H}_2} P_{\text{CO}_2} - P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}} / (K_{p2})}{(1 + K_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}} + K_{\text{CO}_2} P_{\text{CO}_2} + K_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2})^2}$$

Szczegółowa analiza kinetyczna i estymacja parametrów kinetycznych jest jeszcze w trakcie realizacji, zgodnie z harmonogramem. Przyjęta metodyka i narzędzia badawcze były klasyczne w tego typu badaniach.



## 7. Osiągnięcia naukowe i zastosowania praktyczne

Poziom naukowy realizowanych badań wydaje się wysoki, szczególnie w porównaniu z doniesieniami literaturowymi w tym przedmiocie badań. Na uwagę zasługuje bogaty i obszerny materiał doświadczalny, co powinno zapewnić wiarygodność i precyzję uzyskanych rezultatów kinetycznych. Na podkreślenie zasługuje także kompleksowość i nowoczesność rozwiązania problemów: katalizatory hybrydowe oraz symulacja i modelowanie procesu w jednym przejściu, w jednym aparacie (w przeciwieństwie do dotychczasowych tradycyjnych rozwiązań).

Końcowe rezultaty będą miały duże znaczenie aplikacyjne ze względu na duże zainteresowanie syntezą i zastosowaniem eteru dimetylowego w gospodarce.

Badania nasze będą możliwe do wdrożenia w polskim przemyśle chemicznym, ale pod warunkiem oczywiście sprzyjających uwarunkowań ekonomicznych.

## 8. Wykaz publikacji

- R. Grabowski, M. Śliwa, E. M. Serwicka i J. Skrzypek: Rozdział 6.2.3. „Synteza eteru dimetylowego z gazu syntezowego” Monografii: CZYSTA ENERGIA, PRODUKTY CHEMICZNE I PALIWA Z WĘGLA – OCENA POTENCJAŁU ROZWOJOWEGO. Wyd. IchPW, Zabrze, 2008, s.270-280
- J. Skrzypek, M. Madej-Lachowska i M. Kulawska: Rozdział 6.2.4. „Synteza metanolu” Monografii: CZYSTA ENERGIA, PRODUKTY CHEMICZNE I PALIWA Z WĘGLA – OCENA POTENCJAŁU ROZWOJOWEGO. Wyd. IchPW, Zabrze, 2008, s.281-285

Należy podać autorów, tytuł publikacji, wydawnictwo - nazwa, tom, rok, strona

## 9. Inne formy upowszechnienia wyników

Należy podać informacje o upowszechnianiu wyników uzyskanych w wyniku realizacji projektu – konferencje, sympozja, wdrożenia, patenty, internet



**Informacja**  
**o realizacji zadania badawczego w ramach**  
**projektu badawczego zamawianego Nr PBZ-MEiN-2/2/2006**  
**pt.: „Chemia perspektywicznych procesów i produktów konwersji węgla”**

**1. Numer zadania: III. 5.1.**

**2. Tytuł zadania: Modernizacja instalacji do produkcji paliw z metanolu i/lub DME oraz dopracowanie metodyki analizy produktów**

**3. Kierownik zadania: prof. dr hab. inż. Jacek Kijeński**

**4. Termin rozpoczęcia/zakończenia zadania: 1/6**

**5. Cel i zakres zadania:**

Celem zadania było dostosowanie aparatury i stanowisk badawczych do prowadzenia syntez z udziałem metanolu i/lub DME. Zakres zadania obejmował również dopracowanie metod analitycznych w celu ilościowej i jakościowej analizy produktów.

**6. Opis wykonanych badań naukowych oraz uzyskanych wyników**

W ramach zadania dokonano modernizacji stanowiska badawczego typu OL-105/01 pracującego w układzie przepływowym ze złożem stacjonarnym, do badania konwersji metanolu do benzyn (węglowodory C5+) oraz modernizacji układu stacjonarnego ciśnieniowego, do badania syntez węglanu dimetylu z metanolu oraz syntez pokrewnych z metanolu i eteru dimetylowego prowadzonych w fazie ciekłej. Przeprowadzona została optymalizacja warunków analizy dla spodziewanych produktów z procesu syntezy węglanu dimetylu i syntez pokrewnych z metanolu i/lub eteru dimetylowego. Przeprowadzono badania porównawcze wskazań detektora dla surowców i spodziewanych produktów reakcji. Większość spodziewanych produktów znajduje się w bazie widm MS, co umożliwia ich pełną identyfikację.

**7. Osiągnięcia naukowe i zastosowania praktyczne**

Konstrukcja układu jest realizacją nowatorskiej idei sonifikacji w układach ciśnieniowych. Modernizacja instalacji zrealizowana w ramach zadania umożliwiła prowadzenie badań konwersji metanolu i/lub DME do komponentów paliwowych w sposób bezpieczny i nie stwarzający zagrożenia. Po modernizacji w układzie sonoreakcyjnym można prowadzić syntezy z udziałem reagentów będących niskowrzącymi cieczami czy sprężonymi skroplonymi gazami. Urządzenie jest w stanie pracować w niskich temperaturach. Przydatność wypracowanych rozwiązań zostanie zweryfikowana w następnych zadaniach badawczych. Opracowane rozwiązania są układami prototypowymi. W przypadku ich pozytywnej weryfikacji doświadczenie uzyskane przy ich konstrukcji może być wykorzystane do konstrukcji rozwiązań w skali przemysłowej.

**8. Wykaz publikacji**

**9. Inne formy upowszechnienia wyników**



**Informacja**  
**o realizacji zadania badawczego w ramach**  
**projektu badawczego zamawianego Nr PBZ-MEiN-2/2/2006**  
**pt.: „Chemia perspektywicznych procesów i produktów konwersji węgla”**

**1. Numer zadania: III. 5.2.**

**2. Tytuł zadania: Badania przemian metanolu i DME do paliw motorowych i dodatków do nich prowadzonych konwencjonalnie i wspomaganych mechanochemicznie**

**3. Kierownik zadania: prof. dr hab. inż. Jacek Kijeński**

**4. Termin rozpoczęcia/zakończenia zadania: 5/36**

**5. Cel i zakres zadania:**

Celem zadania była ocena możliwości intensyfikacji procesów przemiany metanolu i lub DME do produktów petrochemicznych i półproduktów w syntezie związków wysokoprzetworzonych, poprzez modyfikacje istniejących metod z zastosowaniem nowych grup katalizatorów oraz wprowadzeniem dodatków do strefy reakcyjnej poprawiających selektywność procesu czy też zastosowanie w procesie technik wspomagania mechanochemicznego. W ramach zadania prowadzony jest screening syntez z udziałem metanolu i/lub DME do produktów petrochemicznych i półproduktów w syntezie związków wysokoprzetworzonych o potencjalnym znaczeniu przemysłowym.

**6. Opis wykonanych badań naukowych oraz uzyskanych wyników**

Badania konwersji metanolu do paliw prowadzone są w aparaturze laboratoryjnej typu OL-105/01, składającej się z dwóch reaktorów rurowych ze złożem stacjonarnym. W pierwszym z nich zachodzi dehydratacja metanolu z utworzeniem wody i eteru dimetylowego (DME). Powstała mieszanina, zawierająca nieprzereagowany do końca metanol, kierowana jest do drugiego reaktora, w którym na katalizatorze zeolitowym następuje przemiana reagentów do węglowodorów. Obecnie testowany jest zeolitowy katalizator przemysłowy firmy Sud-Chemie o symbolu PENTASIL SCP 200 (SN 429 H/99). Objętość złoża katalitycznego w reaktorze konwersji wynosi 100 ml. W reaktorze dehydratacji utrzymywana jest stała temperatura 633 K. Temperatura w reaktorze konwersji osiąga podczas reakcji od 713 do 733 K. Proces prowadzony jest przy stałym obciążeniu LHSV 0,85 1/hr, pod ciśnieniem od 0,4 do 1,2 MPa. Faza organiczna (benzyna) stanowi powyżej 30% produktu ciekłego, reszta to faza wodna a wydajność wahała się w granicach 20-22%. Drugim, poza benzyną, produktem godnym uwagi jest faza gazowa.

Produkty: benzyny i gaz analizowane są chromatograficznie. Stosowane są dwa chromatografy gazowe. Benzyny analizowane są na HP 5890 wyposażonym w 50 metrową kolumnę kapilarną HP1. Analiza wykonywana jest w programie. Do oznaczania składu fazy gazowej wykorzystywany jest CHROMPACK 9002 CP z zamontowaną kolumną kapilarną GS-Alumina o dł. 50 m (0,52). Analiza wykonywana jest w programie. Fazę wodną analizuje się na obecność nieprzereagowanego metanolu oraz DME, metodą GC-MS. Stosowana jest kolumna kapilarna FFAP o dł. 30 m. Temperatura pieca regulowana jest w programie od 50 do 240°C. Temperatura odparownika wynosi 240°C.

W uzyskanych do chwili obecnej produktach ponad 50% benzyn stanowią węglowodory aromatyczne. Największy udział w tej frakcji mają ksyleny ok. 38% oraz pseudokumen 20%. W fazie gazowej najważniejszymi składnikami są propan, izobutan oraz n-butan.. W niektórych próbkach wodnych





stwierdzono obecność nieprzereagowanego metanolu w ilościach śladowych. Wskazuje to, że przemiana przebiega niemalże ze 100% konwersją.

Równoległe z syntezą paliw prowadzony jest screening syntez związków mających zastosowanie w petrochemii czy w syntezie związków wysokoprzetworzonych. Na podstawie wstępnych badań za perspektywiczne uznano syntezę prowadzące do glikolów (reakcje utleniającej kondensacji) i eterów metylowych glicerolu. W reakcjach tych jako reagenty wykorzystuje się metanol i/lub DME lub ich proste pochodne. Produkty reakcji zidentyfikowane są na podstawie analizy GCMS (HP) i GCFID (Shimadzu). Obydwa urządzenia zapoatrzone są w kolumny kapilarne: Zebron FFAP, analiza wykonywana jest w programie.

W oparciu o uzyskane wyniki uznaje się za poprawne zarówno stosowane narzędzia badawcze, jak i przyjętą metodykę badań.

## 7. Osiągnięcia naukowe i zastosowania praktyczne

Proces przemiany metanolu do paliw – głównie benzyn firmy Mobil (MTG) jest obiektem badań na świecie już od ponad czterdziestu lat, jako potencjalna droga produkowania paliw z węgla. Obecnie, pomimo uruchomienia przed dwudziestu laty procesu w skali przemysłowej na Nowej Zelandii z uwagi na ekonomikę, paliwa nie są wytwarzane w oparciu o tę technologię.

Obok rozwiązań aparaturowych kluczem do sukcesu jest stosowanie katalizatora zeolitowego typu ZSM-5, którego preparatyką, modyfikacją i testowaniem zajmuje się od lat szereg placówek. W naszych badaniach wykorzystujemy katalizatory firmy Sud-Chemie, z tego względu trudno mówić o nowatorstwie, co miałyby miejsce, gdybyśmy stosowali, tak jak przed laty, ZSM-y opracowane w krajowej placówce badawczej. Zastosowane rozwiązanie aparaturowe oraz zaplecze analityczne są właściwe i zapewniają uzyskiwanie wartościowych wyników, umożliwiających porównanie aktywności poszczególnych próbek katalizatorów. Uzyskanie pełniejszego obrazu przebiegu procesu, w tym ocena żywotności katalizatora, wymagałoby zastosowanie aparatury wyposażonej w reaktor adiabatyczny ze złożem stacjonarnym o pojemności powyżej 1 litra. Idealem, z uwagi na łatwość odbioru ciepłą, ze strefy reakcji byłoby prowadzenie badań w złożu fluidalnym.

Uzyskane wyniki posłużą do opracowania analizy ekonomicznej badanego procesu a także zostaną upowszechnione przynajmniej w formie seminarium.

W chwili obecnej trudno mówić o możliwości wdrożenia. Technologia MTG, w świetle doniesień literaturowych, jest wciąż technologią przyszłości.

Równoległe z syntezą paliw prowadzone są badania, wyprzedzające ukierunkowane na rozbudowę, gałęzi syntez chemicznych bazujących na metanolu, o nowe grupy produktów umożliwiające wydłużenie ścieżki produktowej. Pojawiające się w literaturze branżowej pojedyncze wzmianki o incydentalnych przypadkach wykorzystania wspomaganie mechanochemicznego w skali 1/4-technicznej wskazują, że technika ta nie została jeszcze wprowadzona do skali przemysłowej. Po wykazaniu przydatności wspomaganie mechanochemicznego w syntezach z udziałem metanolu lub jego pochodnych w skali laboratoryjnej kontynuowane będą działania nad wdrożeniem tej techniki do praktyki przemysłowej.

## 8. Wykaz publikacji

J. Kijeński, A Migdał, O. Osawaru, - współautorzy monografii: „Czysta energia, produkty chemiczne i paliwa z węgla – ocena potencjału rozwojowego” Wydawnictwo Instytutu Chemicznej Przeróbki Węgla, Zabrze 2008, ISBN 978-83-913434 str. 286-289



J. Kijeński, W. Wójcik - współautorzy monografii: „Czysta energia, produkty chemiczne i paliwa z węgla – ocena potencjału rozwojowego” Wydawnictwo Instytutu Chemicznej Przeróbki Węgla, Zabrze 2008, ISBN 978-83-913434 str. 302-313

## **9. Inne formy upowszechnienia wyników**

Materiały prezentowane na dniu informacyjnym 7FP “INFO DAY BIOREFINERY JOINT CALL,, Bruksela 16 września 2005 – sposób prezentacji „flash presentation”

Materiały zawarte w prezentacja pt: “Liquid BIOFUELS – Areas of Interest of Intdustrial Chemistry Research Institute” wygłoszonej na spotkaniu pt „Biofuels” organizowanym przez Biuro Promocji Nauki PAN w Brukseli.



**Informacja**  
**o realizacji zadania badawczego w ramach**  
**projektu badawczego zamawianego Nr PBZ-MEiN-2/2/2006**  
**pt.: „Chemia perspektywicznych procesów i produktów konwersji węgla”**

**1. Numer zadania: III. 5.3.**

**2. Tytuł zadania: Badania właściwości pędnych otrzymywanych frakcji (usługi obce)**

**3. Kierownik zadania: prof. dr hab. inż. Jacek Kijeński**

**4. Termin rozpoczęcia/zakończenia zadania: 6/36**

**5. Cel i zakres zadania:**

Celem pracy były scharakteryzowanie i zbadanie właściwości pędnych mieszanek paliwowych zawierających frakcje pochodzące z przemian metanolu i/lub eteru dimetylowego.

Realizacja zadania polega na badaniu kompatybilności produktów konwersji metanolu i DME z frakcjami węglowodorowymi i bazą bioestrową. W tym celu sporządzono mieszanki czystych frakcji paliwowych, z potencjalnymi produktami reakcji w ilości 0,5-10% i badano własności fizykochemiczne wstępnie wytypowanych mieszanin paliwowych (usługi obce).

**6. Opis wykonanych badań naukowych oraz uzyskanych wyników**

Sporządzono w 0,5l cylindrach mieszanki produktów spodziewanych w wyniku realizacji zadania III.5.2 w ilości 0,5-10%, i stwierdzono ograniczoną rozpuszczalność i kompatybilność układów w zależności od rodzaju potencjalnego produktu jak i bazy. Jako bazę zastosowano oleje napędowe lub benzyny pobrane bezpośrednio z instalacji PKN Orlen lub frakcję bioestrową pochodzącą z Rafinerii Nafty Trzebinia. Badania podstawowych własności fizykochemicznych mieszanek wykonane zostaną w firmie zewnętrznej.

Przyjętą metodykę badań należy uznać za poprawną. Zadanie to, będące uzupełnieniem zadania poprzedniego, pozwala wskazać w jakim stopniu spodziewane produkty przemian metanolu i/lub DME są przydatne jako dodatki, komponenty paliw.

**7. Osiągnięcia naukowe i zastosowania praktyczne**

Przeprowadzone badania pozwolą określić przydatność syntezowanych związków jako dodatków do paliw motorowych. Otrzymane w wyniku realizacji zadania mieszanki bazowych paliw z dodatkiem syntezowanych produktów będą zbadane pod względem ich własności fizykochemicznych w celu ich praktycznego wykorzystania w silnikach spalinowych.

Obecność dodatków tlenowych w olejach napędowych w znacznym stopniu ogranicza emisję szkodliwych zanieczyszczeń, co jest bardzo ważne z punktu widzenia ochrony środowiska i zdrowia ludzkiego. Ze względu na obecność tlenu oraz mieszalność z innymi komponentami paliw dodatek powoduje redukcję emisji CO i innych zanieczyszczeń w tym WWA do atmosfery. Rozwijanie petrochemicznego drzewa produktowego wykorzystującego metanol pozwala na dywersyfikację surowcową w produkcji paliw i uniezależnienie się od zasobów zewnętrznych.



Opracowanie rozwiązań wykorzystujących metanol wspomaga rozwój technologii wykorzystujących regionalnie dostępne zasoby surowcowe takie jak węgiel, czy biomasa. W dobie kurczących się zasobów ropy naftowej i znikomych złóż własnych tego surowca należy poszukiwać rozwiązań bazujących na krajowych zasobach surowcowych. Metanol jest tutaj idealnym, stabilnym półproduktem do dalszych syntez, względnie łatwym w transporcie i przechowywaniu.

## **8. Wykaz publikacji**

## **9. Inne formy upowszechnienia wyników**



**Informacja**  
**o realizacji zadania badawczego w ramach**  
**projektu badawczego zamawianego Nr PBZ-MEiN-2/2/2006**  
**pt.: „Chemia perspektywicznych procesów i produktów konwersji węgla”**

**1. Numer zadania: III. 5.4.**

**2. Tytuł zadania: Badania przemian metanolu do węglanu dimetylu (DMC) wspomaganymi metodami mechanochemicznymi**

**3. Kierownik zadania: prof. dr hab. inż. Jacek Kijeński**

**4. Termin rozpoczęcia/zakończenia zadania: 5/36**

**5. Cel i zakres zadania:**

*(Max. do 1/2 strony znormalizowanego tekstu A4, czcionka Times New Roman, 12 pt.).*

Celem zadania była ocena możliwości intensyfikacji syntezy węglanu dimetylu z metanolu w łagodniejszych termodynamicznie warunkach (ciśnienie, temperatura) z udziałem nowej grupy stałych, heterofazowych katalizatorów poprzez prowadzenie procesu w fazie ciekłej w niższej temperaturze lub w układzie bezciśnieniowym z intensyfikacją poprzez zastosowanie nowoczesnych technik wspomaganie mechanochemicznego (mikrofal i ultradźwięków).

Realizacja zadania polegała na syntezie węglanu dimetylu (DMC) przy zastosowaniu dwóch niezależnych ścieżek reakcji, tzn. z mocznika i metalolu oraz poprzez transestryfikację węglanu etylenu metanolem.

**6. Opis wykonanych badań naukowych oraz uzyskanych wyników**

*(Max. do 1/2 strony znormalizowanego tekstu A4, czcionka Times New Roman, 12 pt.).*

Prace przebiegają zgodnie z harmonogramem. Zakończono pierwszy etap syntezy DMC z mocznika i metanolu przy zastosowaniu wytypowanych (najefektywniejszych) katalizatorów heterofazowych (ZnO, 10% ZrO<sub>2</sub>/MgO, ZrO<sub>2</sub>) w polu mikrofalowym (częstotliwość 2,45 GHz) oraz polu ultradźwiękowym w warunkach ciśnieniowych (częstotliwość ultradźwięków 35 kHz) oraz bezciśnieniowych (20, 35 kHz). Wyniki badań wskazują na możliwość efektywnego obniżenia temperatury reakcji do 60°C (przy zastosowaniu pola ultradźwiękowego w warunkach ciśnieniowych), przy 100% konwersji mocznika i selektywności do DMC (80%) porównywalnej jak w przypadku metod mikrofalowych. W tych samych warunkach w metodzie konwencjonalnej obserwowano znacznie niższą konwersję mocznika oraz niższą selektywność do DMC. W przypadku reakcji prowadzonej w warunkach bezciśnieniowych DMC uzyskano wyłącznie przy zastosowaniu promieniowania mikrofalowego, natomiast w reakcji bez katalizatora otrzymano jedynie karbaminian metylu i to bez względu na zastosowaną metodę prowadzenia reakcji.

Uzyskane podczas realizacji pierwszego etapu wyniki wskazują na poprawność przyjętej metodyki.

Opracowano nowatorski sposób syntezy DMC z mocznika i metanolu przy zastosowaniu nowoczesnych metod intensyfikacji reakcji (ultradźwięki i mikrofały).

**7. Osiągnięcia naukowe i zastosowania praktyczne**

*(Max. do 1/2 strony znormalizowanego tekstu A4, czcionka Times New Roman, 12 pt.).*

Poziom naukowy realizowanych badań można uznać za wysoki, ze względu na złożoną tematykę badawczą, jak również różnorodność metod badawczych stosowanych do realizacji zadania a dotychczas opracowane wyniki stały się przedmiotem pracy dyplomowej a zatem przyczyniły się do rozwoju “młodej kadry naukowej”.



Podczas realizacji zadania zastosowano kompleksowe podejście do problemu. Pierwszym etapem było wytypowanie efektywnych heterofazowych katalizatorów a następnie wykorzystanie ich w syntezie DMC z mocznika i metanolu w warunkach konwencjonalnych oraz przy zastosowaniu nowoczesnych metod, przy czym reakcję prowadzono zarówno w warunkach ciśnieniowych, jak i bezciśnieniowych.

Wykorzystanie nowoczesnych metod intensyfikacji reakcji (mikrofale i ultradźwięki) staje się w dobie implementacji reguł zielonej chemii do praktyki przemysłowej bardzo popularne i nie ma dotychczas danych literaturowych nt wykorzystania ich w syntezie węglanu dimetylu z mocznika i metanolu.

Opracowane wyniki przyczynią się do wyeliminowania toksycznego fosgeny w syntezie węglanu dimetylu (surowca o wszechstronnym zastosowaniu), poprzez wykorzystanie tanich surowców (mocznika i metanolu) oraz znacznego skrócenia czasu reakcji poprzez zastosowanie nowoczesnych metod intensyfikacji reakcji (ultradźwięków i mikrofal). Ponadto powstający w reakcji amoniak może być ponownie wykorzystany do syntezy mocznika a zatem nie ma w procesie produktów ubocznych. Opracowanie efektywnej, ekonomicznej i ekologicznej technologii syntezy węglanu dimetylu w reakcji mocznika z metanolem może przyczynić się do dynamicznego rozwoju rynku poliwęglanów, karbaminianów czy izocyjanianów oraz w racjonalny sposób przyczyni się do zagospodarowania metanolu możliwego do otrzymania z gazu syntezowego powstającego m.in. z surowców odnawialnych, np. ze zgazowania biomasy.

## 8. Wykaz publikacji

(Max. do 1/2 strony znormalizowanego tekstu A4, czcionka Times New Roman, 12 pt.).

E. Śmigiera, J. Kijeński - współautorzy monografii: „Czysta energia, produkty chemiczne i paliwa z węgla – ocena potencjału rozwojowego” Wydawnictwo Instytutu Chemicznej Przeróbki Węgla, Zabrze 2008, ISBN 978-83-913434 str. 290-301

M. Rogieński, Praca dyplomowa, czerwiec 2008, PW (Filia Płock), Synteza węglanu dimetylu (DMC) z mocznika i metanolu z wykorzystaniem nowoczesnych metod intensyfikacji reakcji (mikrofale i ultradźwięki), promotor (prof. dr hab. inż. Jacek Kijeński)

## 9. Inne formy upowszechnienia wyników

(Max. do 1/2 strony znormalizowanego tekstu A4, czcionka Times New Roman, 12 pt.).

Należy podać informacje o upowszechnianiu wyników uzyskanych w wyniku realizacji projektu – konferencje, sympozja, wdrożenia, patenty, internet

E. Śmigiera, J. Kijeński, O. Osawaru, A.R. Migdał, M. Nemtusiak, A. Szczygielska, Phosgene-free synthesis of dimethyl carbonate by modern methods of intensification of chemical reactions (ultrasounds and microwaves) – komunikat (konf. zagr.) 11th Meeting of the European Society of Sonochemistry, 1-5 czerwca 2008, La Grande Motte, Francja.

J. Kijeński, M. Rogieński, E. Śmigiera, A.R. Migdał, O. Osawaru, M. Nemtusiak, A. Szczygielska, Nowoczesne metody syntezy węglanu dimetylu, poster ChemSession 2008, 108, Warszawa

E. Śmigiera, J. Kijeński, M. Rogieński, O. Osawaru, A.R. Migdał, M. Nemtusiak, A. Szczygielska Nowoczesne metody intensyfikacji reakcji. Synteza węglanu dimetylu, 51 Zjazd PTChem (Opole 2008) – komunikat



**Informacja**  
**o realizacji zadania badawczego w ramach**  
**projektu badawczego zamawianego Nr PBZ-MEiN-2/2/2006**  
**pt.: „Chemia perspektywicznych procesów i produktów konwersji węgla”**

**1. Numer zadania: III. 5.5.**

**2. Tytuł zadania: Badania wpływu dodatku DMC na właściwości pędnych paliw (usługi obce)**

**3. Kierownik zadania: prof. dr hab. inż. Jacek Kijeński**

**4. Termin rozpoczęcia/zakończenia zadania: 6/36**

**5. Cel i zakres zadania:**

*(Max. do 1/2 strony znormalizowanego tekstu A4, czcionka Times New Roman, 12 pt.).*

Celem pracy były scharakteryzowanie i zbadanie właściwości pędnych mieszanek paliwowych zawierających produkty syntezy węglanu dimetylu.

Realizacja zadania polega na badaniu rozpuszczalności i kompatybilności DMC we frakcjach węglowodorowych. W tym celu sporządzono w 11 cylindrach mieszanki czystych benzyn (bazowa), w ilości 1, 3 i 5%, pobranych bezpośrednio z instalacji PKN Orlen (badania własne) oraz na badaniu własności fizykochemicznych otrzymanych mieszanin paliwowych (usługi obce).

**6. Opis wykonanych badań naukowych oraz uzyskanych wyników**

*(Max. do 1/2 strony znormalizowanego tekstu A4, czcionka Times New Roman, 12 pt.).*

Sporządzono mieszanki węglanu dimetylu otrzymanego w wyniku realizacji zadania III.5.4 z mocznika i metanolu z benzyną bazową w ilości 1, 3 oraz 5% i stwierdzono dobrą rozpuszczalność i kompatybilność układów w czasie, tzn. układy homogeniczne utrzymują się do chwili obecnej. Badania podstawowych własności fizykochemicznych mieszanek wykonane zostaną w Instytucie Paliw i Energii Odnawialnej. Próbkę przekazano do badań. Oczekujemy na wyniki.

Przyjęte metodyki badań należy uznać za poprawne. Zadanie to jest następstwem zadania poprzedniego i istnieje uzasadniona celowość podjęcia właśnie takiego zadania badawczego, ponieważ istnieją przesłanki literaturowe, nt możliwości efektywnego wykorzystania DMC jako dodatku do paliw, choć na dzień dzisiejszy nie istnieją zastosowania przemysłowe tego rozwiązania.

**7. Osiągnięcia naukowe i zastosowania praktyczne**

*(Max. do 1/2 strony znormalizowanego tekstu A4, czcionka Times New Roman, 12 pt.).*

Przeprowadzone badania pozwolą określić możliwość efektywnego wykorzystania DMC jako dodatku do paliw motorowych. Otrzymane w wyniku realizacji zadania mieszanki benzyny bazowej z dodatkiem DMC będą zbadane pod względem ich własności fizykochemicznych w celu ich praktycznego wykorzystania jako paliwo silnikowe. Dodatek węglanu dimetylu do paliw motorowych w znacznym stopniu ogranicza emisję szkodliwych zanieczyszczeń z pojazdów silnikowych, co jest bardzo ważne z punktu widzenia ochrony środowiska i zdrowia ludzkiego. Ze względu na obecność tlenu w cząsteczce DMC oraz dobre mieszanie z innymi komponentami paliw dodatek DMC powoduje zwiększenie liczby oktanowej paliwa, redukując przy tym emisję CO i innych zanieczyszczeń do atmosfery. Nowatorstwo tego zadania polega wykorzystaniu DMC, otrzymanego efektywną metodą (opisaną w zadaniu III.5.4) jako dodatku do benzyn, jak również jako surowca w syntezie związków wyżej przetworzonych, mogących znaleźć zastosowanie jako dodatki do olejów napędowych. Z wykorzystaniem DMC jako dodatku do paliw wiązane są duże nadzieje. Oprócz wysokiej LO i niewielkiej lotności jego dużą zaletą jest przeciwdziałanie rozdziałowi faz w coraz powszechniej



stosowanych mieszaninach benzynowo-alkoholowych a właściwie jedynym ograniczeniem w jego stosowaniu jest relatywnie wysoka cena. A zatem przy opracowaniu taniej i efektywnej metody syntezy DMC z tanich surowców (mocznika i metanolu) może przyczynić się do wyeliminowania czynnika cenowego oraz szerszego zastosowania DMC w sektorze paliwowym.

Węglan dimetylu, ze względu na swoje własności fizykochemiczne może stać się przyszłościowym dodatkiem mającym na celu poprawę jakości paliw silnikowych, a docelowym odbiorcą powinien być sektor paliwowy.

#### **8. Wykaz publikacji**

*(Max. do 1/2 strony znormalizowanego tekstu A4, czcionka Times New Roman, 12 pt.).*

#### **9. Inne formy upowszechnienia wyników**

*(Max. do 1/2 strony znormalizowanego tekstu A4, czcionka Times New Roman, 12 pt.).*

Należy podać informacje o upowszechnianiu wyników uzyskanych w wyniku realizacji projektu – konferencje, sympozja, wdrożenia, patenty, internet





**Informacja**  
**o realizacji zadania badawczego w ramach**  
**projektu badawczego zamawianego Nr PBZ-MEiN-2/2/2006**  
**pt.: „Chemia perspektywicznych procesów i produktów konwersji węgla”**

1. **Numer zadania:** III.6
2. **Tytuł zadania:** Otrzymywanie wodoru z metanolu – nowe katalizatory
3. **Kierownik zadania:** prof. dr hab. Tadeusz Borowiecki
4. **Termin rozpoczęcia/zakończenia zadania:** 20.04.2007r. – 19.04.2010r.

**5. Cel i zakres zadania:**

Głównym celem projektu jest opracowanie podstaw technologii wytwarzania katalizatorów parowego reformingu metanolu dla wytwórni wodoru. Cele szczegółowe zadania:

- opracowanie nowych typów katalizatorów miedziowych na nośniku glinowym oraz typu mieszanego - z prekursorów otrzymanych metodą strąceniową,
- wyprodukowanie i ocena ¼-technicznej partii katalizatorów,
- poszerzenie wiedzy o wpływie: rodzaju katalizatora, jego składu i sposobu otrzymywania oraz promotorów na podstawowe właściwości fizykochemiczne i kinetyczne,
- zbadanie kinetyki procesu na własnych katalizatorach w aspekcie modelowania katalizatorów przemysłowych.

Zaawansowanie realizacji zadania w odniesieniu do harmonogramu projektu:

- III.6.1 - Preparatyka i ocena właściwości fizykochemicznych i kinetycznych próbek katalizatorów Cu-Zn-Al otrzymanych metodą strąceniową – zakończony,
- III.6.2 - Preparatyka i ocena właściwości fizykochemicznych i kinetycznych próbek katalizatorów Cu-Zn-Al otrzymanych metodą impregnacji aktywnego  $Al_2O_3$  – zakończony,
- III.6.3 - Przebadanie promotującego wpływu dodatku Ce i Zr na własności katalizatora – w trakcie realizacji,
- III.6.4 - Opracowanie podstaw technologii wytwarzania katalizatora w oparciu o badania laboratoryjne i ¼ techniczne – w trakcie realizacji,
- III.6.5 - Wyprodukowanie i ocena ¼-technicznej partii katalizatora – rozpocznie się w VIII, 2009r.,
- III.6.6 - Zbadanie kinetyki procesu na nowych katalizatorach w aspekcie modelowania katalizatorów przemysłowych – rozpocznie się w XI, 2009r.

**6. Opis wykonanych badań naukowych oraz uzyskanych wyników**

Wykonano aparaturę do pomiarów szybkości reakcji w obszarze kinetycznym w warunkach bezciśnieniowych. Otrzymano modelowe katalizatory Cu-Zn-Al metodą współstrącania. Zbadano właściwości fizykochemiczne oraz kinetyczne otrzymanych katalizatorów. Stwierdzono, że w prekursorach Cu-Zn-Al dominującą formą krystaliczną jest hydrotalkit, którego rozkład do formy tlenkowej zachodzi praktycznie całkowicie poniżej 400°C. Całkowite wyredukowanie tlenkowych form katalizatora uzyskuje się w zakresie do 290°C. Aktywność katalizatora oraz rozwinięcie powierzchni miedzi są proporcjonalne do jej zawartości w katalizatorze.

Otrzymano nośnik z aktywnego tlenku glinu i spreparowano metodą impregnacyjną modelowe katalizatory Cu/ $Al_2O_3$  i Cu-Zn/ $Al_2O_3$  na tym nośniku. Zbadano właściwości fizykochemiczne oraz kinetyczne powyższych próbek w obszarze kinetycznym w warunkach bezciśnieniowych.



Stwierdzono, że całkowite wyredukowanie tlenkowych form katalizatora uzyskuje się w zakresie do 270°C. Sposób wprowadzenia miedzi i cynku do nośnika oraz ich wzajemny stosunek wpływa w niewielkim stopniu na redukowalność katalizatora, rozwinięcie powierzchni miedzi oraz aktywność.

Dokonano porównania próbek katalizatorów otrzymanych metodami współstrącania i impregnacji. Stwierdzono, że katalizatory współstręcane cechują się wyraźnie lepszymi właściwościami i będą użyte do badań w kolejnych etapach realizacji zadania.

## 7. Osiągnięcia naukowe i zastosowania praktyczne

Wykonano aparaturę oraz opracowano metodykę pomiarów szybkości reakcji parowego reformingu metanolu w obszarze kinetycznym w warunkach bezciśnieniowych.

Stwierdzono, że w badanym zakresie składu aktywność katalizatora uzależniona jest głównie od zawartości miedzi.

Stwierdzono, że próbki katalizatorów współstręcanych cechują się lepszymi właściwościami niż próbki impregnowane, co skłania do stosowania metody współstrącania w dalszej części badań.

## 8. Wykaz publikacji

1. Andrzej Gołębiowski, Tadeusz Borowiecki: „Wytwarzanie wodoru z metanolu - nowe katalizatory”, w „Czysta energia, produkty chemiczne i paliwa z węgla” - ocena potencjału rozwojowego, pod. red. T. Borowieckiego, J. Kijeńskiego, J. Machnikowskiego, M. Ściążko, IChPW Zabrze, 2008, rozdz. 6.2.8., str.314-317 (ISBN 978-83-913434-6-3).
2. Obecnie jest przygotowywana publikacja do czasopisma *Karbo*.

## 9. Inne formy upowszechnienia wyników

Rezultaty prac są przedmiotem pracy doktorskiej. Został także przygotowany komunikat ustny oraz poster na VI Kongres Technologii Chemicznej w Warszawie:

1. Wiesław Próchniak, Paweł Kowalik, Tadeusz Borowiecki: „Wpływ składu na właściwości katalizatorów  $Cu/ZnO/Al_2O_3$  do parowego reformingu metanolu”  
- komunikat ustny na VI Kongres Technologii Chemicznej w Warszawie.
2. Wiesław Próchniak, Paweł Kowalik, Tadeusz Borowiecki: „Ocena aktywności katalizatorów parowego reformingu metanolu w obszarze kinetycznym”  
- poster na VI Kongres Technologii Chemicznej w Warszawie.



**Informacja**  
**o realizacji zadania badawczego w ramach**  
**projektu badawczego zamawianego Nr PBZ-MEiN-2/2/2006**  
**pt.: „Chemia perspektywicznych procesów i produktów konwersji węgla”**

1. Numer zadania: III.7
2. Tytuł zadania: „Badania nad zastosowaniem katalizatorów palladowych i platynowych do syntezy alkoholi i amin alifatycznych wprost z gazu syntezowego”
3. Kierownik zadania: dr inż. Piotr Winiarek
4. Termin rozpoczęcia/zakończenia zadania: 2007.04.20 – 2010.04.19

**5. Cel i zakres zadania:**

Celem zadania III.7 było zbadanie właściwości fizykochemicznych i katalitycznych modyfikowanych katalizatorów platynowych i palladowych w syntezie amin alifatycznych z gazu syntezowego i amoniaku. W ramach harmonogramu zadania przewidziano opracowanie metody syntezy i wytworzenie kilku serii katalizatorów palladowych i platynowych dotowanych żelazem lub monowarstwowymi tlenkami metali przejściowych. Zaplanowano zbadanie właściwości fizykochemicznych otrzymanych układów oraz sprawdzenie ich przydatności w reakcjach uwodornienia tlenku węgla w obecności amoniaku. W pierwszej połowie okresu trwania zadania zakupiono nowoczesny spektrometr FTIR z oprzyrządowaniem do badania katalizatorów stałych oraz zbudowano stanowisko do prowadzenia tych badań. Zgodnie z harmonogramem przeprowadzono charakterystykę powierzchni katalizatorów oraz wykonano reakcje testowe, pozwalające na wybór najbardziej interesujących katalizatorów do syntezy amin. Rozpoczęte zostały także badania adsorpcji tlenku węgla na powierzchniach katalizatorów platynowych i palladowych. Prace w zakresie wykonywania zadań cząstkowych prowadzone są zgodnie z założonym harmonogramem.

**6. Opis wykonanych badań naukowych oraz uzyskanych wyników**

W ramach zadania III. 7 opracowano metody syntezy i wytworzono kilka serii katalizatorów platynowych i palladowych, modyfikowanych żelazem bądź monowarstwowymi tlenkami metali przejściowych. Wykonano badania fizykochemiczne otrzymanych katalizatorów, stosując techniki spektroskopowe AAS, XRD, SEM, TEM oraz temperaturowo programowane (TPR i TPO). Przeprowadzono także badania powierzchni właściwej, a w niektórych wypadkach porowatości badanych układów. Wykazano istotny wpływ dotowania katalizatorów platynowych i palladowych ww. modyfikatorami. Stwierdzono, że na powierzchniach katalizatorów platynowych i palladowych dystrybucja metali szlachetnych jest równomierna, podczas gdy w przypadku układów żelazowo-platynowych oba metale występują w skupiskach w tych samych miejscach powierzchni. Wykazano powstawanie stopów żelazowo-platynowych o różnych składach. Analogiczne zjawisko, choć w mniejszym stopniu, występowało w przypadku układów Pd-Fe. Zaobserwowano zwiększenie rozmiarów krystalitów platyny i palladu po modyfikacji.

Wobec otrzymanych katalizatorów przeprowadzono reakcje rozkładu metanolu i wyznaczono parametry kinetyczne tego procesu. Stwierdzono wpływ cech donorowo-akceptorowych nośnika na wydajność i selektywność tej reakcji. Najlepszymi nośnikami dla Pd i Pt okazały się SiO<sub>2</sub> i TiO<sub>2</sub>. Wobec wybranych katalizatorów przeprowadzono reakcje uwodornienia tlenku węgla oraz pierwsze próby uwodornienia tlenku węgla w obecności amoniaku.



Przyjęta w pracy metodyka badawcza pozwoliła na szybkie wyselekcjonowanie najbardziej interesujących katalizatorów spośród badanych układów palladowych i platynowych. Doboru narzędzi badawczych do realizacji tematu dokonano na podstawie badań literaturowych. Stosowane techniki pomiarowe zapewniły uzyskanie zachęcających rezultatów badań.

## 7. Osiągnięcia naukowe i zastosowania praktyczne

Efektym poznawczym zadania jest określenie sposobu oddziaływania metali szlachetnych i ich modyfikatorów na powierzchniach katalizatorów, zaś przewidywanym efektem praktycznym – opracowanie katalizatorów do syntezy amin alifatycznych z gazu syntezyowego i amoniaku. Dotychczasowa realizacja projektu zaowocowała opublikowaniem 2 artykułów, w przygotowaniu – 2 następne. Poziom tych prac oceniam jako wysoki i tak zostały ocenione przez recenzentów.

Zadanie III.7 jest realizowane dwutorowo: z jednej strony badane są właściwości katalizatorów, a z drugiej – prowadzone są reakcje testowe, m.in. synteza amin wobec tych katalizatorów. Obserwowane zależności struktura katalizatora – aktywność pozwalają na projektowanie układów o najbardziej odpowiednich właściwościach dla badanej reakcji chemicznej. Ze środków projektu zakupiono nowoczesny spektrometr FTIR z oprzyrządowaniem do badania katalizatorów stałych. Urządzenie to, wraz ze zbudowaną aparaturą próżniową pozwoli na rzetelne wykonanie badań mechanizmów reakcji w następnych etapach projektu.

W przypadku uzyskania oczekiwanych wyników reakcji syntezy amin alifatycznych, użyteczność badanej metody może być olbrzymia, aż do wdrożenia przemysłowego – zwłaszcza po opracowaniu katalizatorów do syntezy amin z gazu syntezyowego i azotu.

## 8. Wykaz publikacji

1. Piotr Winiarek, Jacek Kijeński, *Metody otrzymywania amin* in „Czysta energia. Produkty Chemiczne i paliwa z węgla – ocena potencjału rozwojowego, Wydawnictwo Instytutu Chemicznej Przeróbki Węgla, Zabrze, 2008, 818.
2. Piotr Winiarek, Jacek Kijeński, *Kinetics of Methanol Decomposition over Superbasic Alkali Metal Modified Zinc Oxide*, Polish J. Chem, **82**, 2008, 1793.

## 9. Inne formy upowszechnienia wyników

1. P. Winiarek, E. Fedoryńska, 2-propanol: solvent or reagent in the hydrogenation of isophorone over Au/MgO catalyst, EUROPACAT-VIII, Turku, Finlandia, sierpień 2007.



**Informacja**  
**o realizacji zadania badawczego w ramach**  
**projektu badawczego zamawianego Nr PBZ-MEiN-2/2/2006**  
**pt.: „Chemia perspektywicznych procesów i produktów konwersji węgla”**

1. Numer zadania: III.8
2. Tytuł zadania: „Badania reaktora membranowego dla zastosowań w procesie częściowego utlenienia metanu”
3. Kierownik zadania: dr inż. Lucyna Więclaw-Solny
4. Termin rozpoczęcia/zakończenia zadania: 20.04.2007r. – 19.04.2010r.

**5. Cel i zakres zadania:**

W ramach realizacji zadania podjęto badania reaktora „membranowego” – ze ścianą porowatą jako nowego rozwiązania aparaturowego w procesie katalitycznego częściowego utleniania metanu. Celem realizacji zadania jest określenie wpływu warunków procesowych na pracę/ efektywność/stabilność reaktora z porowatą ścianą – dystrybutorem tlenu, w procesie częściowego utleniania POX metanu. Do chwili obecnej zrealizowano, bądź są realizowane następujące zadania badawcze:

III.8.1 - Przygotowanie stanowisk badawczych i aparatury kontrolno pomiarowej – wstępne testy - zakończono

III.8.2 - Badania częściowego utleniania metanu w reaktorze rurowym z wykorzystaniem dostępnych katalizatorów – z powodu wystąpienia problemów technicznych – nieszczelności aparatury, planowany termin zakończenia realizacji zadania (30.09.2008) przedłużono do 31.12.2008 - w trakcie realizacji,

III.8.3 - Badania częściowego utleniania metanu w reaktorze membranowym – w trakcie realizacji,

**6. Opis wykonanych badań naukowych oraz uzyskanych wyników**

W celu przeprowadzenia planowanych badań procesu częściowego utleniania metanu, przygotowano dwa stanowiska badawcze. Pierwsze z nich to klasyczny reaktor przepływowy, natomiast drugie stanowisko zawiera reaktor membranowy, który stanowi trzon planowanych badań. Oba stanowiska badawcze posiadają podobne zakresy operacyjne, stąd możliwym jest wykonanie badań w takich samych warunkach (temperatura, ciśnienie, przepływ reagentów) i porównanie wyników, tzn. określenie wpływu zastosowania membrany – porowatej ściany, jako dystrybutora tlenu na skład gazu procesowego. Obie instalacje posiadają wspólny układ zasilania gazami, jak również układ analizy gazów poprocesowych. Zainstalowany analizator pozwala na pomiary on-line składu gazu wyjściowego, który jest odpowiedzią na zmiany warunków procesowych: skład wejściowy – różny udział wody, różny udział tlenu, temperatura procesu. W trakcie realizacji projektu wykonano wstępne testy na obu przygotowanych instalacjach. Przystępując do badań zasadniczych zespół realizujący badania natrafił na wiele problemów technicznych związanych z utrzymaniem szczelności w instalacjach badawczych. W celu doszczelnienia obu instalacji dokonano pewnych przeróbek instalacji – przede wszystkim reaktora membranowego. Na skutek tych problemów wydłużył się okres realizacji zadania III.8.2 i zakończenie zadania planowane jest na koniec tego roku.



### **7. Osiągnięcia naukowe i zastosowania praktyczne**

Przygotowano stanowiska badawcze - aparaturę oraz opracowano metodykę prowadzenia badań procesu częściowego utleniania metanu.

### **8. Wykaz publikacji**

Zgłoszono udział w VI KONGRESIE TECHNOLOGII CHEMICZNEJ, który odbędzie się w 2009 roku w Warszawie. Na Kongresie zostaną przedstawione wyniki procesu autotermicznego reformingu prowadzonego w reaktorze rurowym. Prezentowane wyniki po uzyskaniu pozytywnej recenzji zostaną zamieszczone w wydaniu specjalnym „Przemysłu Chemicznego”

### **9. Inne formy upowszechnienia wyników**