

MARIA MADEJ-LACHOWSKA, HENRYK MOROZ, HILDEGARDA WYŻGOŁ,
ŁUKASZ HAMRYSZAK

ZASTOSOWANIE KATALIZATORÓW MIEDZIOWYCH W PROCESIE ROZKŁADU METANOLU

Instytut Inżynierii Chemicznej PAN Gliwice, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice

Przeprowadzono badania zastosowania katalizatorów miedziowych do produkcji wodoru w procesie rozkładu metanolu. Badano katalizatory w postaci tlenków metali CuOZnOZrO_2 z dodatkami tlenku galu, chromu oraz chromu i ceru, a także katalizator $\text{CuOZnOAl}_2\text{O}_3$ promowany tlenkiem cyrkonu. Najwyższą wydajność wodoru wykazują katalizatory: $\text{CuOZnOAl}_2\text{O}_3$ promowany tlenkiem cyrkonu oraz katalizator CuOZnOZrO_2 z dodatkiem tlenku galu. Stwierdzono, iż katalizator wytworzony metodą hydrotalkitową wykazuje najlepszą aktywność w badanym procesie.

Słowa kluczowe: produkcja wodoru, rozkład metanolu, katalizatory miedziowe

The studies of Cu catalyst usage in a hydrogen production in the methanol decomposition process were performed. Oxide metal of CuOZnOZrO_2 -based catalysts with Ga, Cr and Ce additives and $\text{CuOZnOAl}_2\text{O}_3$ -based ones promoted by Zr were investigated. The highest hydrogen yield was achieved with $\text{CuOZnOAl}_2\text{O}_3\text{ZrO}_2$ catalysts and $\text{CuOZnOZrO}_2\text{Ga}_2\text{O}_3$ ones. It was established that the catalyst produced by hydrotalcite method showed the best activity.

Keywords: hydrogen production, methanol decomposition, copper catalysts

1. WPROWADZENIE

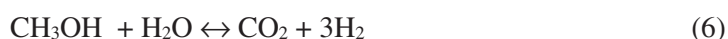
Biometanol jest jedynym ciekłym „nośnikiem energii”, który całkowicie uniezależnia dział transportu od paliw kopalnych. Może być on zastosowany bezpośrednio jako paliwo lub też jako substrat do produkcji wodoru zasilającego ogniwo paliwowe. Rozkład metanolu (DM – Decomposition of Methanol), obok procesów reformingu metanolu parą wodną (SRM – Steam Reforming of Methanol) oraz częściowego utleniania metanolu (POM – Partial Oxidation of Methanol) jest jedną z metod pozyskiwania wodoru z metanolu. W porównaniu z reformingiem metanolu parą wodną rozkład metanolu wymaga mniejszego nakładu energii w celu odparowania substratów reakcji, prowadzenia procesu oraz kompensacji strat ciepła w trakcie prowadzenia procesu. Można w nim wykorzystać ciepło wytworzone

w trakcie spalania tlenku węgla, będącego obok wodoru produktem reakcji. Przebiega on zgodnie z reakcją:



Jest to reakcja endotermiczna, katalityczna. Proces ten w porównaniu z reformingiem metanolu parą wodną wymaga mniejszego nakładu energii w celu odparowania substratów reakcji, prowadzenia procesu oraz kompensacji strat ciepła w trakcie prowadzenia procesu. Można w nim wykorzystać ciepło wytworzone w trakcie spalania tlenku węgla, będącego obok wodoru produktem reakcji. Stosuje się w nim zwykle katalizatory oparte na Cu, Ni, Mn oraz na bazie metali szlachetnych.

Reakcji podstawowej mogą towarzyszyć również reakcje uboczne:



W ciągu ostatniej dekady pojawiły się liczne prace dotyczące procesu rozkładu metanolu [1-25]. Porównanie właściwości katalizatorów opisanych w publikowanych pracach przedstawiono w tabeli 1. Trudno jest jednak na podstawie tych danych dokonać porównania badanych katalizatorów.

W przedstawionej pracy podjęto próbę zastosowania w procesie rozkładu metanolu modyfikowanych katalizatorów miedziowocynkowocytrkonowych. W związku z faktem szczególnych właściwości katalitycznych materiałów o strukturze hydrotalkitowej zdecydowano się na przeprowadzenie badań katalizatorów miedziowych CuOZnOZrO_2 promowanych galem, cerem i chromem oraz samym chromem, wytworzonych metodą umożliwiającą otrzymanie struktury hydrotalkitu, do procesu rozkładu metanolu.

Materiały o strukturze hydrotalkitowej charakteryzują się szczególnymi właściwościami katalitycznymi. Specyficzne właściwości teksturalne i chemiczne, jednolita dyspersja składników oraz duża odporność termiczna mieszanych tlenków pochodzenia hydrotalkitowego, to podstawowe zalety, dzięki którym cieszą się one rosnącym zainteresowaniem ze strony naukowców różnych dziedzin, w tym katalityków.

Tabela 1. Wykaz katalizatorów dostępnych w literaturze
 Table.1. The list of catalysts available in the literature

Katalizator	Selektywność do CO	Produkty uboczne	Stabilność	Lit.
1	2	3	4	5
Ni (7% mas.)/UDD	99% w 230°C 22% w 380°C	CH ₄	Przebieg nieizotermiczny	[1]
Pd (2,7% mol.)/CeO ₂	>90% w 200-270°C	MF, CO ₂ , CH ₄	Przebieg nieizotermiczny	[2]
Cu (5% mas.)/AC	> 90%	MF, CH ₄	Konwersja w 350°C spada od 100% do 30% w czasie 1 h	[3]
Cu (2% mas.)/AC	100%	—	Przebieg nieizotermiczny	[4]
Pt (9% mas.)/CeO ₂ (10% mas.)/Al ₂ O ₃	~100% w 315°C	CH ₄	Przebieg nieizotermiczny	[5]
Cu (4,1% mas.)/utleniony AC	100% w 210°C 78% w 310°C	MF	Szybka dezaktywacja	[6]
U-350-35: CuO/Co ₃ O ₄ (35 mol.% Cu) na siatce	92% w 225°C 100% w 275°C	MF	Dość stabilny w różnych temperaturach w czasie do 7 h	[7]
Fe ₂ O ₃ (10% mas. Fe)/Ru (1% mas.)/AC	>95% w zakresie 220-450°C	CH ₄	Przebieg nieizotermiczny	[8]
Pd (3% mas.) /mezoporowaty TiO ₂	100%	—	Przebieg nieizotermiczny	[9]
Ni (40% mas.)/SiO ₂	91% w 250°C	CH ₄	Nie badane	[10]
CuO/ZnO/Al ₂ O ₃ (typ NC-306)] handlowy	Nie określona	Niewielkie ilości CO ₂ oraz MF	Przebieg nieizotermiczny	[11]
Cu/Zn/Ni (stosunek wagowy=5/4/1)	94% w 250°C	MF	Spadek konwersji w 250°C od 77% do 67% w czasie 20 h, następnie stabilny	[12]
Cu/Cr (Cu: 36% mas., Cr: 32% mas., Mn: 2,4% mas., Ba: 2,2% mas.) handlowy	95% w 250°C	CO ₂ , MF, DME (eter dimetylowy)	Przebieg nieizotermiczny	[13]
Fe ₂ O ₃ (współstrącanie i kalcynacja w 500°C)	67% w 250°C 15% w 350°C	CH ₄	Przebieg nieizotermiczny	[14]
Re (1,5% mas.) /Cu (5% mas.)/AC	>90%	MF, CH ₄	Spadek konwersji w 350°C od 90% do 70% w czasie 1 h	[3]
Ni (7% mas.)/DB2	100% w 300°C 94% w 400°C	CH ₄	Przebieg nieizotermiczny	[1]
Fe (7% mas.)/UDD	100% w 250°C 31% w 450°C	CH ₄	Spadek konwersji w 380°C od ~90% do ~75% w czasie 1 h	[15]
C-350 naniesiony na siatkę Co ₃ O ₄	100% w 280°C 93% w 330°C	DME	Całkowicie stabilny w różnych temperaturach przez 7 h pracy	[7]

Katalizator	Selektywność do CO	Produkty uboczne	Stabilność	Lit.
$\text{Cu}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Mn}_2\text{O}_4$	~20% w 175°C 95% w 325°C	CO_2	Przebieg nieizotermiczny	[16]
Co_3O_4 (współstrącany i kalcynacja w 300°C)	100% w 250°C 77% w 375°C	CH_4	Przebieg nieizotermiczny	[14]
Pd (2% mas.)/La/CeO ₂ (molowo La/Pd=1)	99% w 220°C 92% w 290°C	$\text{CO}_2, \text{C H}_4$	Przebieg nieizotermiczny	[17]
Rh (2% mas.)/Norit	>93% w 200–450°C	CH_4	Stabilny w 450°C przez 10 h	[18]
Fe_2CoO_x	>96% dla 250–450°C	Nie stwierdzono	Przebieg nieizotermiczny	[19]
Komercyjny CuO/ZnO/Al ₂ O ₃ [Sud-Chemie (catalyst #EX-2248)]. Molowo Cu/Zn=2	> 91% dla 150–300°C	W 225°C: MF>CO ₂ >DME	Spadek konwersji w 300°C od 100% do 60% w czasie 20 h	[20]
Ni (7% mas.)/DB1	100% dla 300°C 84% dla 350°C	CH_4	Przebieg nieizotermiczny	[1]
Co (6% mas.)/mezoporowaty CeO ₂	100% dla 300°C 97% dla 400°C	DME, CH_4	Przebieg nieizotermiczny	[21]
Mn (7,1% mas.)/AC (Mn prekursor: azotan metalu w metanolu)	90%	CO_2 , niewielkie ilości DME i $\text{C}_2\text{--C}_4$	Przebieg nieizotermiczny	[22]
Fe ₂ O ₃ (6% mas.)/MCM-41 (Fe prekursor: azotan żelaza)	100% dla 300°C 55% dla 500°C	CH_4	Przebieg nieizotermiczny	[23]
CeO ₂ (82 m ² ·g ⁻¹ w 100°C, 11 nm) (NanoArc tlenek ceru SGH)	45% w 700°C 96% w 870°C	CH_4, CO_2	~5% spadek konwersji w 900°C, w czasie 20 h, następnie stabilizuje się	[24]
Ni ₃ Al folia	~90% w 520°C	$\text{CH}_4 > \text{CO}_2$	Wzrost konwersji w 520°C od ~40% do ~80% w czasie 20 h	[25]

MF – mrowczan metylu

AC – węgiel aktywny

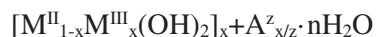
UDD – ultradroby diament >93% czystości w graficie

DB1 – ultradroby diament, 7% czystości w graficie

DB2 – ultradroby diament, 40% czystości w graficie

2. KATALIZATORY O STRUKTURZE HYDROTALKITOWEJ

Hydrotalkit jest minerałem występującym w przyrodzie. Nazwa ta stosowana jest również dla określenia grupy syntetycznych odpowiedników lub związków naśladujących charakterystyczną strukturę. W latach 40-tych ubiegłego wieku pojawiły się pierwsze doniesienia o możliwości otrzymywania tych materiałów w laboratorium. Od tamtej pory przybywa publikacji na temat syntezy, opisu właściwości fizyko-chemicznych oraz zastosowania hydrotalkitów w wielu dziedzinach [26]. Związki o strukturze hydrotalkitu stanowią grupę minerałów warstwowych, których budowę określa ogólny wzór:



Symbole oznaczają: M^{II} i M^{III} – kationy dwu- i trójwartościowych metali, A – aniony międzywarstwowe. W zależności od wzajemnego ułożenia warstw określa się symetrię jako heksagonalną lub romboedryczną, w której na komórkę elementarną przypadają odpowiednio dwie i trzy warstwy wodorotlenkowe. Wprowadzenie trójwartościowych kationów metali generuje w warstwach brucytowych nadmiarowy ładunek dodatni, który kompensowany jest przez lokujące się w przestrzeniach międzywarstwowych aniony. Wolną przestrzeń wypełniają cząsteczki wody. Badania dotyczące zarówno syntetycznych materiałów typu hydrotalkitu, jak i powstałych z nich mieszanych tlenków dowodzą, iż są one dobrymi katalizatorami w wielu procesach o istotnym znaczeniu praktycznym [1].

Warunkiem powstania prawidłowej struktury hydrotalkitowej jest wprowadzanie kationów metali o zbliżonych promieniach jonowych, np.: Cu^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , Cr^{3+} . Muszą także zostać zachowane odpowiednie proporcje metali dwu- i trójwartościowych, które określa ułamek molowy x mieszający się w przedziale od 0,2 do 0,33. Wprowadzenie zamiast M^{3+} kationu czterowartościowego, np. Zr^{4+} może w niektórych przypadkach doprowadzić do powstania struktury hydrotalkitowej. Rodzaj wprowadzonego anionu warunkuje nie tylko właściwości chemiczne hydrotalkitu, ale także dostępność powierzchni wewnętrznej materiału w przypadku zastosowania odpowiednich „podpórek”. Aniony mogą tworzyć wiązania wodorowe z grupami hydroksylowymi warstwy brucytowej bezpośrednio lub przez cząsteczki wody. Te ostatnie zajmują wolną przestrzeń pomiędzy anionami, zatem stopień uwodnienia zależy będzie od ich ilości i rodzaju, jak również siły oddziaływań z warstwą brucytową. Cząsteczki w obrębie przestrzeni międzywarstwowych wykazują dużą mobilność – mają zdolność przemieszczania się, czemu towarzyszy zrywanie lub tworzenie nowych wiązań.

2.1. PREPARATYKA HYDROTALKITÓW I MIESZANYCH TLENKÓW POCHODZENIA HYDROTALKITOWEGO

Opracowano wiele metod otrzymywania materiałów o strukturze hydrotalkitu, jednakże najbardziej efektywna metoda to strącanie przy stałym pH, polegająca na jednoczesnym dozowaniu roztworów zawierających kationy metali i OH^- . Wybór wartości pH uzależniony jest od rozpuszczalności poszczególnych wodorotlenków, jednak należy podkreślić, że obecność kilku składników w roztworze sprzyja wspólnemu ich strącaniu. Większość hydrotalkitów można otrzymać operując wartością pH w zakresie 7–10.

Powstające w wyniku kalcynacji hydrotalkitów, przeprowadzonej poniżej $500^\circ C$, mieszane tlenki metali wykazują bardzo charakterystyczną właściwość nazywaną „efektem pamięci”, która często wykorzystywana jest w preparatyce materiałów nie zawierających węglanów. Przeniesione do wody lub roztworu zawierającego pożądane aniony, odtwarzają one strukturę warstwową mieszanego wodorotlenku.

Podobne zjawisko obserwuje się dla próbek przechowywanych bez zabezpieczeń przed wilgocią i CO₂.

3. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

3.1. WPŁYW PROMOTORÓW NA AKTYWNOŚĆ KATALIZATORÓW

Przeprowadzono badania zastosowania katalizatorów miedziowych do produkcji wodoru w procesie rozkładu metanolu. Do badań użyto katalizatora bazowego CuZnZr modyfikowanego galem, cyrkonem oraz cerem i cyrkonem, oraz katalizatora o strukturze hydrotalkitowej CuZnAl z dodatkiem cyrkonu. Badane katalizatory wytworzone zostały metodą hydrotalkitową w Instytucie Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN. W tabeli 2 przedstawiono składy badanych katalizatorów.

Pomiary prowadzono w reaktorze rurowym, podłączonym „on line” do chromatografu gazowego VARIAN STAR 3800. Schemat aparatury przedstawiono na rysunku 1. Do pomiarów użyto próbek katalizatorów o masie 2,0 g oraz frakcji 0,8–1,0 mm. Metanol podawano do odparownika przy pomocy mikropompy dozującej i dalej ze strumieniem azotu, mieszaninę reakcyjną (gazową) kierowano do reaktora. Substraty oraz produkty doprowadzono do chromatografu firmy VARIAN STAR 3800, grzaną do temperatury 443 K linią transferową.

Tabela 2. Skład badanych katalizatorów
Table 2. The composition of the tested catalysts

Katalizator	Metoda preparatyki	CuO % mas.	ZnO % mas.	ZrO ₂ % mas.	Ce ₂ O ₃ % mas.	Cr ₂ O ₃ % mas.	Ga ₂ O ₃ % mas.
Cu/Zn/Zr/Ga*	Hydrotalkitowa Cytrynianowa Współstrącania	65,3	26,3	4,5	–	–	3,9
Cu/Zn/Zr/Ce/Cr*	Hydrotalkitowa	65,3	26,3	4,5	3,4	0,5	–
Cu/Zn/Zr/Cr*	Hydrotalkitowa	65,2	26,3	7,7	–	0,7	–
Cu/Zn/Al/Zr**	Hydrotalkitowa	Cu _{2,6} Zn _{0,24} Al _{1,0} Zr _{0,5} /ZrO ₂					

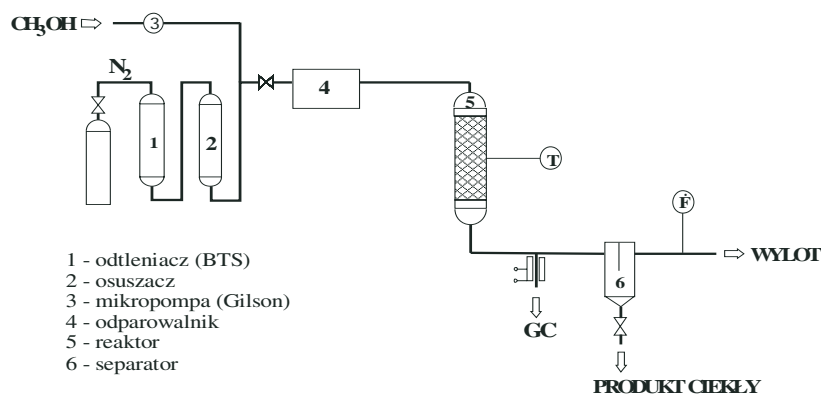
* składy wynikające z obliczeń teoretycznych

** skład katalizatora zgodnie z informacją autorów (pozyskany w ramach współpracy z Instytutem Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN)

Do analizy gazów stosowano układ kolumn Carbo Plot P7, 25m-0,53mm i Supelcowax 10, 30m-0,32mm. Metanol oznaczano ilościowo na kolumnie Supelcowax stosując detektor FID, a pozostałe gazy na kolumnie Carbo Plot używając detektora TCD. W celu zwiększenia czułości analizy tlenków węgla oraz metanu, zastosowano umieszczony szeregowo za detektorem TCD, metanizer wraz z detektorem FID. Wyrywkowe analizy wykonywane na chromatografii VARIAN STAR 3400, na kolumnie GS-Alumina, 50m-0,53mm połączonej z detektorem FID, pozwoliły na kontrolę ewentualnej obecności w produktach mrówczanu metylu.

Pomiary prowadzono dla natężenia przepływu mieszaniny reakcyjnej wynoszącego $100 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, stężenia początkowego metanolu wynoszącego $0,1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$, pod ciśnieniem atmosferycznym, w zakresie temperatur 433-533 K.

Wyniki pomiarów przedstawiono w tabeli 3 oraz na wykresach (rys. 2-4). Dla badanych katalizatorów, nie stwierdzono obecności metanu ani mrówczanu metylu (produktów ubocznych) w mieszaninie poreakcyjnej.



Rys. 1. Schemat aparatury doświadczalnej

Fig.1. Experimental apparatus scheme

Na wykresach (rys. 2-4) przedstawiono porównanie właściwości katalitycznych: wydajności wodoru, stopnia przereagowania metanolu oraz selektywności w kierunku tworzenia CO dla badanych katalizatorów CuOZnOZrO₂-promotor z katalizatorem „glinowym” – CuOZnOAl₂O₃ZrO₂ wytworzonych metodą hydrotalkitową.

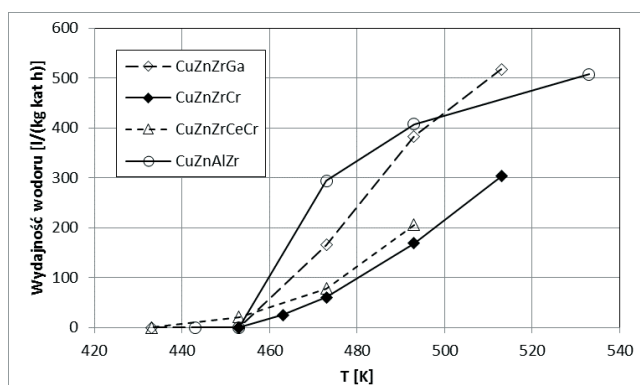
Najwyższą wydajność wodoru wykazują: katalizator „glinowy” CuOZnOAl₂O₃ZrO₂ oraz katalizator z dodatkiem galu (rys. 2). W wysokich temperaturach, dla katalizatora CuOZnOZrO₂Ga₂O₃, wysokie wartości selektywności oraz stopnia przereagowania metanolu skutkują bardzo dobrymi wartościami wydajności wodoru.

Spośród testowanych katalizatorów, katalizator CuOZnOZrO₂Ga₂O₃ wykazuje najwyższe stopnie przereagowania (rys. 3), krzywa zależności stopnia przereagowania od temperatury jest bardzo stroma. W związku z tym stopnie przereagowania dla niskich temperatur są dużo niższe niż dla wysokich temperatur. Katalizatory CuOZnOZrO₂Ga₂O₃ (dla 513 K) oraz CuOZnOAl₂O₃ZrO₂ (dla 533 K) osiągają praktycznie całkowity stopień przereagowania metanolu.

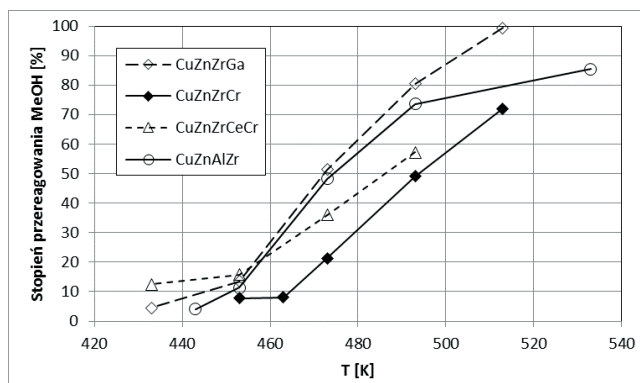
Charakter krzywych zależności selektywności (w kierunku tworzenia tlenku węgla) od temperatury jest analogiczny do krzywych zależności stopnia przereagowania od temperatury. Wielkości te rosną wraz z temperaturą. W tym jednak przypadku katalizatory typu CuOZnOZrO₂-promotor wykazują selektywność zbliżoną do selektywności katalizatora CuOZnOAl₂O₃-ZrO₂. W górnym przedziale temperatur, katalizator z dodatkiem galu charakteryzuje się najwyższą selektywnością – powyżej 90% (rys. 4).

Tabela 3. Wartości konwersji metanolu i wydajności wodoru (W_{H_2}) dla wybranych temperatur
 Table 3. The methanol conversion and hydrogen yield (W_{H_2}) values for the selected temperatures

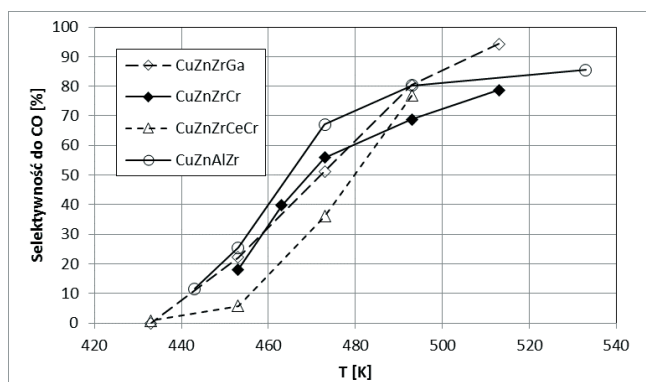
Katalizator-hydrotalkit	T = 473 K		T = 493 K		T = 513 K	
	Stopień konwersji %	W_{H_2} l·h ⁻¹ kg _{kat} ⁻¹	Stopień konwersji %	W_{H_2} l·h ⁻¹ kg _{kat} ⁻¹	Stopień konwersji %	W_{H_2} l·h ⁻¹ kg _{kat} ⁻¹
Cu/Zn/Zr/Ce/Cr	36,0	78	57,1	206	–	–
Cu/Zn/Zr/Cr	21,4	60	49,0	169	72,0	303
Cu/Zn/Zr/Ga	51,3	165	80,4	383	99,3	518
CuZnAlZr	72,0	294	91,7	407	–	–



Rys. 2. Zależność wydajności wodoru od temperatury dla badanych katalizatorów
 Fig. 2. The temperature dependence of methanol yield for the tested catalysts



Rys. 3. Zależność stopnia przereagowania metanolu od temperatury dla badanych katalizatorów
 Fig. 3. The temperature dependence methanol conversion for the tested catalysts



Rys. 4. Zależność selektywności w kierunku tworzenia CO od temperatury dla badanych katalizatorów

Fig. 4. The temperature dependence of CO selectivity to for the tested catalysts

3.2. BADANIE WPLYWU METODY PREPARATYKI NA AKTYWNOŚĆ KATALIZATORA $\text{CuOZnOZrO}_2\text{Ga}_2\text{O}_3$

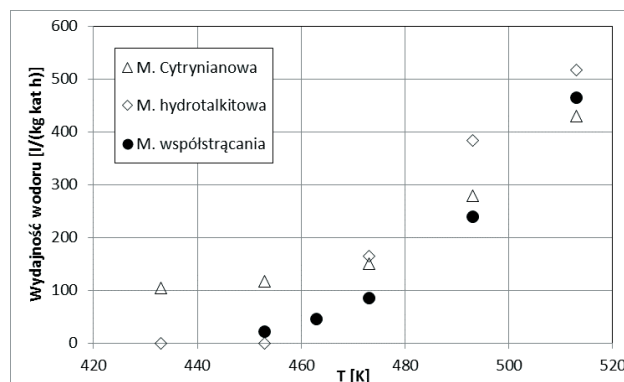
Przeprowadzono również badanie wpływu metody preparatyki na aktywność katalizatora $\text{CuOZnOZrO}_2\text{Ga}_2\text{O}_3$. W celu określenia wpływu metody preparatyki na aktywność katalizatorów w procesie produkcji wodoru z metanolu, przeprowadzono testy na próbkach katalizatora o takim samym składzie, ale wytworzonych różnymi metodami: cytrynianową, „hydrotalkitową” oraz metodą współstrącania. Sporządzono trzy porcje katalizatora $\text{CuOZnOZrO}_2\text{Ga}_2\text{O}_3$ o składzie: CuO –65,3%, ZnO –26,3%, ZrO_2 –4,5%, Ga_2O_3 –3,9%, różniące się jedynie metodą preparatyki. Wyniki pomiarów przedstawiono w tabeli 4 oraz zilustrowano na wykresach (rys. 5-7).

Tabela 4. Wyniki pomiarów aktywności katalizatora $\text{CuOZnOZrO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$ wytworzonego różnymi metodami

Table 4. The results of catalyst activity measurement $\text{CuOZnOZrO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$ prepared by various methods

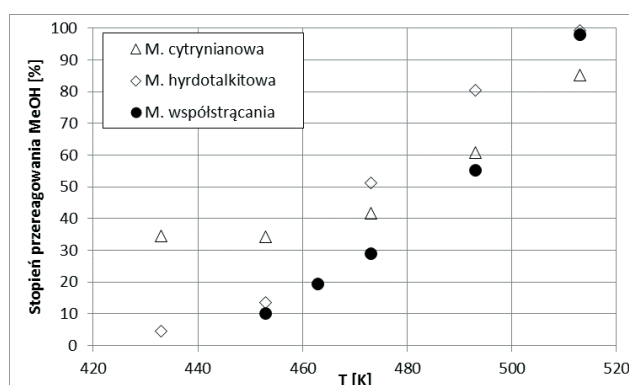
Metoda preparatyki	T = 453 K		T = 473 K		T = 493 K		T = 513 K	
	Stopień konwersji	W_{H_2}	Stopień konwersji	W_{H_2}	Stopień konwersji	W_{H_2}	Stopień konwersji	W_{H_2}
	%	$\text{l}\cdot\text{h}^{-1}$ $\text{kg}_{\text{kat}}^{-1}$	%	$\text{l}\cdot\text{h}^{-1}$ $\text{kg}_{\text{kat}}^{-1}$	%	$\text{l}\cdot\text{h}^{-1}$ $\text{kg}_{\text{kat}}^{-1}$	%	$\text{l}\cdot\text{h}^{-1}$ $\text{kg}_{\text{kat}}^{-1}$
cytrynianowa	34,3	116	43,4	131	64,2	323	85,3	430
hydrotalkitowa	13,5	0	45,5	111	80,4	383	99,3	518
współstrącania	10,6	23	21,6	72	56,2	237	97,9	464

Najwyższą wydajność wodoru uzyskano prowadząc proces na katalizatorze wytworzonym metodą hydrotalkitową w temperaturze 513 K. Nieco niższą uzyskano w przypadku zastosowania metody współstrącania. Katalizator wytworzony metodą cytrynianową wykazuje najniższą wydajność wodoru, jednakże należy zauważyć, iż już dla 493 K osiąga wyższą wydajność niż katalizator otrzymany metodą współstrącania, a dla niskich temperatur jego aktywność katalityczna jest znacznie wyższa niż katalizatorów wytworzonych metodami współstrącania oraz cytrynianową. Niskie wartości wydajności wodoru dla katalizatora współstrąconego wynikają najprawdopodobniej z jego niskiej selektywności w zakresie niskich temperatur.



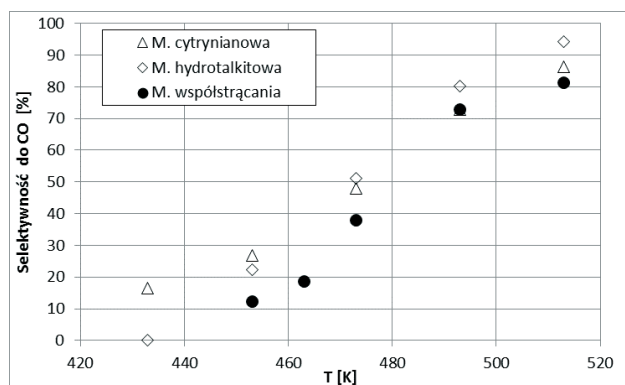
Rys. 5. Zależność wydajności wodoru od temperatury dla katalizatorów wytworzonych różnymi metodami

Fig. 5. The temperature dependence of methanol yield for the catalysts prepared by various methods



Rys. 6. Zależność stopnia przereagowania metanolu od temperatury dla katalizatorów wytworzonych różnymi metodami

Fig. 6. The temperature dependence of methanol conversion for the catalysts prepared by various methods



Rys. 7. Zależność selektywności w kierunku tworzenia CO od temperatury dla katalizatorów wytworzonych różnymi metodami

Fig. 7. The temperature dependence of CO selectivity to for the catalysts prepared by various methods

Podsumowując uzyskane wyniki można stwierdzić, że najwyższe wydajności wszystkie badane próbki osiągnęły dla najwyższej z badanych temperatur. Najwyższy stopień przereagowania i najwyższą wydajność wodoru uzyskano dla próbki katalizatora wytworzonego metodą hydrotalkitową. Dla próbki katalizatora otrzymanego metodą współstrącania, podobnie jak dla próbki wytworzonej metodą hydrotalkitową, uzyskano prawie 100% stopień przereagowania. Nie towarzyszy mu odpowiednio wysoka wydajność wodoru z powodu niskiej selektywności. Próbka katalizatora otrzymana metodą cytrynianową wykazała najniższą wydajność wodoru dla temperatury 513 K (około 17% niższą od wytworzonej metodą hydrotalkitową). Należy jednak zauważyć, iż dla dolnego zakresu temperatur próbka ta wykazuje najwyższy stopień przereagowania i wydajność wodoru.

PODSUMOWANIE

Przeprowadzono próbę zastosowania katalizatorów miedziowocynkowo-cyrkonowych promowanych: galem, chromem, cerem i chromem oraz katalizatora miedziowocynkowoglinowego promowanego cyrkonem o strukturze hydrotalkitowej w procesie rozkładu metanolu. Spośród testowanych katalizatorów, katalizator miedziowocynkowocyrkonowy promowany galem wykazuje najwyższe stopnie przereagowania, a najwyższą wydajność wodoru wykazują miedziowocynkowoglinowy promowany cyrkonem oraz katalizator miedziowocynkowocyrkonowy z dodatkiem galu. W wysokich temperaturach, dla katalizatora $\text{CuOZnOZrO}_2\text{Ga}_2\text{O}_3$, wysokie wartości selektywności oraz stopnia przereagowania metanolu skutkują bardzo dobrymi wartościami wydajności wodoru. Badane katalizatory pozwoliły osiągnąć prawie 100% stopień przereagowania w temperaturze około 500 K.

Badania wpływu metody preparatyki na aktywność katalizatora miedziowocynkowocyrkonowego z dodatkiem galu wykazały, iż najlepsze właściwości katalityczne wykazuje katalizator wytworzony metodą „hydrotalkitową”. Próbki katalizatorów wytworzonych metodami współstrącania i cytrynianową wykazują gorsze parametry katalityczne. Powyższe wyniki mogą świadczyć, iż obecność cyrkonu pozwoliła na uzyskanie struktury hydrotalkitowej.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE - REFERENCES

- [1] Tsoncheva T., Mavrodinova V., Ivanova L., Dimitrov M., Stavrev S., Minchev C., 2006. Nickel modified ultrananosized diamonds and their application as catalysts in methanol decomposition. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 259, 223-230. DOI:10.1016/j.molcata.2006.06.019.
- [2] Avgouropoulos G., Papavasiliou J., Ioannides T., 2009. Hydrogen production from methanol over combustion-synthesized noble metal/ceria catalysts. *Chem. Eng. J.*, 154, 274-280. DOI:10.1016/j.cej.2009.03.019.
- [3] Tsoncheva T., Vankova S., Bozhkov O., Mehandjiev D., 2005. Effect of rhenium on copper supported on activated carbon catalysts for methanol decomposition. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 225, 245-251. DOI:10.1016/j.molcata.2004.09.013.
- [4] Ubago-Pérez R., Carrasco-Marín F., Moreno-Castilla C., 2004. Carbon-supported Pt as catalysts for low-temperature methanol decomposition to carbon monoxide and hydrogen. *Appl. Catal. A: Gen.*, 275, 119-126. DOI:10.1016/j.apcata.2004.07.027.
- [5] Brown J.C., Gulari E., 2004. Hydrogen production from methanol decomposition over Pt/Al₂O₃ and ceria promoted Pt/Al₂O₃ catalysts. *Catal. Commun.* 5, 431-436. DOI:10.1016/j.catcom.2004.05.008.
- [6] Nickolov R., Tsoncheva T., Mehandjiev D., 2002. Oxidized carbon as a support of copper oxide catalysts for methanol decomposition to hydrogen and carbon monoxide. *Fuel* 81, 203-209. DOI:10.1016/S0016-2361(01)00135-1.
- [7] Marbán G., López A., López I., Valdés-Solís T., 2010. A highly active, selective and stable copper/cobalt-structured nanocatalyst for methanol decomposition. *Appl. Catal. B: Environ.*, 99, 257-264. DOI:10.1016/j.apcatb.2010.06.028.
- [8] Paneva D., Tsoncheva T., Manova E., Mitov I., Ruskov T., 2004. Phase composition and catalytic properties in methanol decomposition of iron–ruthenium modified activated carbon. *Appl. Catal. A: Gen.* 267, 67-75. DOI:10.1016/j.apcata.2004.02.024.
- [9] Kopoor M.P., Ichihashi Y., Kuraoka K., Matsumura Y., *J. Mol.*, 2003. Catalytic methanol decomposition over palladium deposited on thermally stable mesoporous titanium oxide. *Catal. A: Chem.* 198, 303-308. DOI:10.1016/S1381-1169(02)00732-X.
- [10] Matsumura Y., Tanaka K., Tode N., Yazawa T., Haruta M., 2000. Catalytic methanol decomposition to carbon monoxide and hydrogen over nickel supported on silica. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 152, 157-165. DOI:10.1016/S1381-1169(99)00282-4.
- [11] Hong H., Jin H., Ji J., Wang Z., Cai R., 2005. Solar thermal power cycle with integration of methanol decomposition and middle-temperature solar thermal energy. *Solar Energy*, 78, 49-58. DOI:10.1016/j.solener.2004.06.019.
- [12] Xi J., Wang Z., Lu G., 2002. Improvement of Cu/Zn-based catalysts by nickel additive in methanol decomposition. *Appl. Catal. A: Gen.* 225, 77-86. DOI:10.1016/S0926-860X(01)00786-4.
- [13] Lin S.D., Hsiao T.C., Chen L.C., 2009. The steady state methanol decomposition reaction over Cu/Zn and Cu/Cr catalysts: Pretreatment, operando EXAFS, and activity study. *Appl. Catal. A: Gen.* 360, 226-231. DOI:10.1016/j.apcata.2009.03.025.
- [14] Manova E., Tsoncheva T., Paneva D., Mitov I., Tenchev K., Petrov L., 2004. Mechanochemically synthesized nano-dimensional iron–cobalt spinel oxides as catalysts for methanol decomposition. *Appl. Catal. A: Gen.* 277, 119-127. DOI:10.1016/j.apcata.2004.09.002.

- [15] Tsoncheva T., Ivanova L., Paneva D., Dimitrov M., Mitov I., Stavrev S., Minchev C., 2006. Iron-oxide-modified nanosized diamond: Preparation, characterization, and catalytic properties in methanol decomposition. *J. Colloid Interface Sci.* 302, 492-500. DOI:10.1016/j.jcis.2006.06.041.
- [16] Yong S.T., Hidajat K., Kawi S., 2008. The roles of Cu, Zn and Mn in $\text{Cu}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ spinel-lattice catalyst for methanol decomposition. *Appl. Catal. A: Gen.* 268, 107-113. DOI:10.1016/j.cattod.2007.10.042.
- [17] Sun K., Lu W., Wang M., Xu X., 2004. Characterization and catalytic performances of La doped Pd/CeO₂ catalysts for methanol decomposition. *Appl. Catal. A: Gen.* 268, 107-113. DOI:10.1016/j.apcata.2004.03.020.
- [18] Tolmascov P., Gazsi A., Solymosi F., 2009. Decomposition and reforming of methanol on Pt metals supported by carbon Norit. *Appl. Catal. A: Gen.* 362, 58-61. DOI:10.1016/j.apcata.2009.04.015.
- [19] Manova E., Tsoncheva T., Estournes C., Paneva D., Tenchev K., Mitov I., Petrov L., 2006. Nanosized iron and iron-cobalt spinel oxides as catalysts for methanol decomposition. *Appl. Catal. A: Gen.* 300, 170-180. DOI:10.1016/j.apcata.2005.11.005.
- [20] Choi Y., Stenger H.G., 2002. Fuel cell grade hydrogen from methanol on a commercial Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst. *Appl. Catal. B: Environ.* 38, 259-269. DOI:10.1016/S0926-3373(02)00054-1
- [21] Tsoncheva T., Ivanova L., Minchev C., Fröba M., 2009. Cobalt-modified mesoporous MgO, ZrO₂, and CeO₂ oxides as catalysts for methanol decomposition. *J. Colloid Interface Sci.* 333, 277. DOI:10.1016/j.jcis.2008.12.070.
- [22] Vankova S., Tsoncheva T., Mehandjiev D., 2004. Effect of precursor of manganese supported on activated carbon catalysts for methanol decomposition. *Catal. Commun.* 5, 95-99. DOI:10.1016/j.catcom.2003.11.019.
- [23] Tsoncheva T., Rosenholm J., Teixeira C.V., Dimitrov M., Linden M., Minchev C., 2006. Preparation, characterization and catalytic behavior in methanol decomposition of nanosized iron oxide particles within large pore ordered mesoporous silicas. *Microporous Mesoporous Mater.* 89, 209-218. DOI:10.1016/j.micromeso.2005.10.028.
- [24] Laosiripojana N., Assabumrungrat S., 2006. The effect of specific surface area on the activity of nano-scale ceria catalysts for methanol decomposition with and without steam at SOFC operating temperatures. *Chem. Eng. Sci.* 61, 2540-2549. DOI: 10.1016/j.ces.2005.11.024.
- [25] Jang J.H., Xu Y., Chun D.H., Demura M., Wee D.M., Hirano T., 2009. Effects of steam addition on the spontaneous activation in Ni₃Al foil catalysts during methanol decomposition. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 307, 21-28. DOI:10.1016/j.molcata.2009.03.005.
- [26] Dziembaj R., Kuśtrowski P., Chmielarz L., 2003. Syntetyczne hydrotalkity jako prekursorzy wysoko zdyspergowanych katalizatorów tlenkowych. *Przem. Chem.*, 82/3, 170- 173.

MARIA MADEJ-LACHOWSKA, HENRYK MOROZ, HILDEGARDA WYŻGOŁ, ŁUKASZ HAMRYSZAK

Cu CATALYST USAGE IN A HYDROGEN PRODUCTION IN THE METHANOL DECOMPOSITION PROCESS

Methanol significance is increasing due to its application as chemical energy carrier i.e. the fuel for fuel cells and as a potential substitute for gasoline. Methanol produced from carbon dioxide and hydrogen may be considered as an agent for hydrogen storage and distribution. Methanol decomposition process beside methanol steam reforming and partial oxidation of methanol is one method of producing hydrogen from methanol.

The studies of Cu catalyst usage in a hydrogen production in the methanol decomposition process were performed. CuOZnOZrO₂-based catalysts with Ga, Cr and Cr-Ce additives and CuOZnOAl₂O₃-based ones promoted by Zr were investigated. The catalysts were prepared using hydrocalcites method.

The catalytic activity was measured using a tubular, flow, fixed-bed reactor using 2g sample of the catalyst. The catalytic activity in the methanol decomposition was determined under the following conditions: atmospheric pressure, temperature range 433-533 K, the reactant flow 100 ml·min⁻¹, inner methanol concentration 0.1 g·l⁻¹. The reaction mixture was analyzed chromatographically with the Varian Star 3800 apparatus. The methanol content was determined by the flame ionization detector (FID) with CP-Wax column. Gases were analyzed by the thermal-conductivity detector (TCD) with Carbo Plot column connected with methanizer and flame ionization detector. No other by species than methanol, CO, CO₂ and CH₄ were detected. The highest hydrogen yield was achieved with CuOZnOAl₂O₃ZrO₂ catalysts and CuOZnOZrO₂Ga₂O₃.

The measurements of the effect of the preparation method of the catalyst activity was performed. Three samples of CuOZnOZrO₂Ga₂O₃ catalyst (65.3% mas. CuO, 26.3% mas. ZnO, 4.5% mas. ZrO₂ and 3.9% mas. Ga₂O₃) differing only by preparation method were done. The co-precipitation of basic carbonates, complexing with citric acid and hydrotalcites methods were used. It was established that the catalyst produced by hydrotalcite method showed the highest hydrogen yield (about 518 l·kg_{cat}⁻¹·h⁻¹) and more than 99% methanol conversion at 513 K). Almost 17% lower hydrogen yield was obtained for complexing with citric acid and about 10% for co-precipitation method.

Received: 21.10.2016 r.

Accepted: 16.11.2016 r.