

Elżbieta Skrzyńska, Jan Ogonowski

Politechnika Krakowska, Kraków

## Nowe drogi zagospodarowania ditlenku węgla.

### Część I – synteza niskocząsteczkowych alkoholi z mieszaniny wodoru i tlenków węgla

W artykule przybliżono reakcję syntezy niskocząsteczkowych alkoholi z mieszaniny tlenków węgla oraz wodoru. Na podstawie dostępnych danych literaturowych przedstawiono typowe warunki prowadzenia procesu oraz stosowane katalizatory. Ponadto omówiono podstawy termodynamiki procesu oraz możliwe ścieżki mechanizmu.

**New ways of carbon dioxide utilization. Part I – catalytic synthesis of lower alcohols from mixture of hydrogen and carbon oxides**

The paper discusses the reaction of lower alcohol synthesis from mixture of carbon oxides and hydrogen. From available literature data the typical processing conditions and applied catalysts were presented. Moreover, the most important thermodynamic relations and possible mechanisms were also discussed.

## Wprowadzenie

Od wielu lat jesteśmy świadkami pogłębiających się zmian klimatycznych, wynikających z nieustającego wzrostu stężenia gazów cieplarnianych w atmosferze ziemskiej [52]. Obecnie rozpoznano około 30 różnych związków zdolnych do absorpcji promieniowania podczerwonego, z których za najważniejsze (wymienione w Załączniku A Protokołu z Kioto) uznano: ditlenek węgla, metan, podtlenek azotu, fluorowęglowodory (HFC), perfluorokarbony (PFC) oraz heksafluorek siarki [60]. Spośród wymienionych gazów, bezsprzecznie za najgroźniejszy uważa się CO<sub>2</sub>, który wprawdzie nie wykazuje największej efektywności pochłaniania promieniowania podczerwonego, jednak ze względu na stosunkowo dużą zawartość w atmosferze (ok. 0,03%) jego udział w powstawaniu efektu cieplarnianego szacuje się na 50-60% [78], a niektóre źródła podają iż jest to nawet 80% [50]. Przez całe stu- a nawet tysiąclecia zawartość CO<sub>2</sub> w atmosferze ziemskiej utrzymywała się na stałym poziomie, co było konsekwencją naturalnego obiegu węgla w przyrodzie. Jednak w ostatnich dwóch stuleciach, na skutek działalności człowieka, a w szczególności w wyniku gwałtownie rozwijającego się przemysłu oraz zmniejszającej się powierzchni terenów zalesionych, stężenie CO<sub>2</sub> wzrosło od 270 ppm na początku XX wieku do ponad 379 ppm w 2005 roku [51]. Oblicza się, że globalna emisja antropogenicznego CO<sub>2</sub> wynosi ok. 35 miliardów ton rocznie,

co jest wystarczająco dużą wartością by w odczuwalny i destrukcyjny sposób wpływać na równowagę ziemskiego systemu [58].

Obecnie problematyka zmian klimatu należy do grupy najważniejszych tematów dyskusji międzynarodowej na świecie, o czym najlepiej świadczy Pokojowa Nagroda Nobla przyznana w 2007 roku Ałowi Gorowi i Międzypaństwowemu Panelowi ds. Zmian Klimatu za „wysiłki na rzecz budowy i upowszechniania wiedzy na temat zmian klimatu wynikających z działań człowieka i za stworzenie podstaw dla środków, które są niezbędne do walki z takimi zmianami” [43]. Obecnie Ramowa Konwencja Narodów Zjednoczonych w sprawie zmian klimatu (UNFCCC), ustanowiona w 1992 roku w Rio de Janeiro, wraz z Protokołem z Kioto, który ostatecznie wszedł w życie 25 lutego 2005 roku, są jednymi z najważniejszych umów ekologicznych, formułującymi podstawy międzynarodowych działań w walce z globalnym ociepleniem klimatu [51]. Zgodnie ze swoim statutem Konwencja zobowiązuje strony do „współpracy w zakresie emisji gazów cieplarnianych, adaptacji do zmian klimatu, badań naukowych i systematycznej obserwacji klimatu, opracowania, rozpowszechniania technologii, praktyk i procesów redukujących antropogeniczne emisje gazów cieplarnianych”. Opracowane na tej podstawie priorytetowe kierunki badawczo-rozwojowe obejmują m.in.

poszukiwanie nowych, odnawialnych źródeł energii, w tym również opracowanie czystych technologii węglowych – pozwalających na syntezę paliw płynnych z tlenków węgla i wodoru, a także udoskonalenie metod wychwytywania, składowania i wykorzystywania CO<sub>2</sub> [13, 69].

Spośród licznych pomysłów na sekwestrację antropogenicznego CO<sub>2</sub>, największym (jak do tej pory) powodzeniem cieszy się jego składowanie w strukturach geologicznych oraz pod powierzchniami wód o dużym stopniu zasolenia [59, 69, 77, 83]. Nie mniej jednak, jak wspomniano w artykułach [53, 69], z punktu widzenia technologii chemicznej dużo bardziej korzystnym rozwiązaniem jest utylizacja ditlenku węgla poprzez jego przekształcenie w wartościowe komponenty. Jednym z najbardziej obiecujących procesów jest katalityczna konwersja CO<sub>2</sub> do alkoholi, w wysokociśnieniowych reakcjach z wodorem [49]. Metoda ta pozwala nie tylko w dogodny sposób ominąć trudności związane z bezpiecznym składowaniem sprężonego ditlenku węgla [49], ale równocześnie stanowi bogate źródło niskocząsteczkowych alkoholi,

a zwłaszcza metanolu, który jest wykorzystywany m.in. jako cenny rozpuszczalnik, surowiec do produkcji kwasu octowego, formaldehydu, chlorometanu [49, 55, 72, 79], szeregu węglowodorów w procesach MTO oraz MTG [36, 55, 70], na drodze dehydratacji do eteru metylowo tert-butyłowego (będącego ważnym komponentem paliw pierwszej generacji) [42, 72], a także eteru dimetylowego oraz estrów metylowych wyższych kwasów tłuszczowych – mogących stanowić samoistne paliwo dla silników z zapłonem samoczynnym [4, 19, 36, 55, 56, 69, 72].

Należy również podkreślić, iż metanol jest rozpatrywany jako łatwe do transportu i przechowywania źródło/nośnik wodoru (tzw. chemiczny akumulator wodoru), dzięki czemu może być z powodzeniem stosowany w ogniwach paliwowych [19, 49, 55, 69, 72]. Jak można łatwo policzyć, z 1 kg metanolu można otrzymać na drodze przemian chemicznych ok. 2 m<sup>3</sup> czystego wodoru [3]. Z tych względów synteza metanolu z tlenków węgla i wodoru przeżywa swój renesans, pomimo iż technologia jako taka została opracowana już w ubiegłym stuleciu [49, 79].

### Termodynamika i podstawy reakcji syntezy alkoholi z ditlenku węgla i wodoru

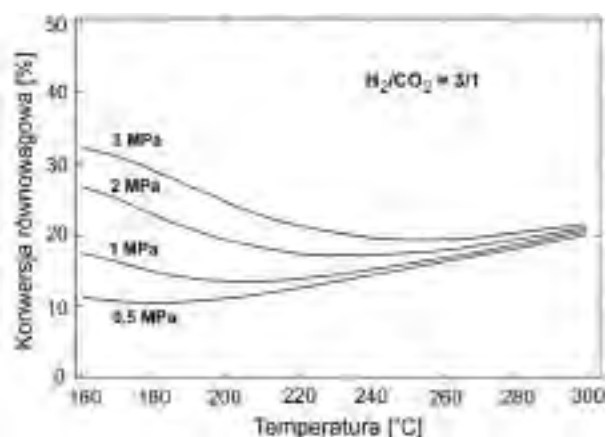
Spośród licznych reakcji, mogących zachodzić w trakcie konwersji ditlenku węgla z wodorem, do najważniejszych należy zaliczyć: reakcję syntezy metanolu (1), szereg reakcji do wyższych alkoholi (2), reakcję gazu wodnego – RWGS (3), a także reakcje Fischera-Tropscha, prowadzące do węglowodorów (4, 5) [19, 49, 89].

Dodatkowo, ponieważ rozgałęzione alkohole wykazują większą stabilność w porównaniu z odpowiednimi pochodnymi prostołańcuchowymi [89], możliwa jest również reakcja izomeryzacji (6), oczywiście pod warunkiem, iż zastosowany układ katalityczny oraz warunki prowadzenia procesu umożliwiają takie reakcje.

Spośród możliwych reakcji ubocznych, mogących mieć miejsce w trakcie procesu z CO<sub>2</sub>, należy wymienić przede wszystkim następującą konwersję tlenku węgla do alkoholi (7, 8) i/lub węglowodorów (9, 10), a także reakcję Boudouarda (11), proces dehydratacji alkoholi do eterów, np. DME (12) oraz liczne reakcje o znacznie mniejszym znaczeniu w warunkach prowadzenia procesu, jak np.: odwodornienie do mrówczanu metylu (13), uwodornienie, następcze utlenianie alkoholi do aldehydów oraz kwasów, a także estryfikacja powstałych kwasów z alkoholami [19, 45, 84, 89].

W literaturze można spotkać niewiele doniesień dotyczących analizy termodynamicznej reakcji konwersji

CO<sub>2</sub> z wodorem. Najbardziej wnikliwe prace, obejmujące swoim zakresem przede wszystkim reakcje syntezy metanolu (1) oraz (7), wraz z towarzyszącą im reakcją gazu wodnego (3), przedstawili: Gallucci i Basile [19], Amenomiya [1], Wu i współpracownicy [87] oraz Xiaoding i inni w obszernej pracy przeglądowej [89]. Ze względu na odmienny charakter reakcji składających się na proces uwodornienia, równowagowy stopień konwersji CO<sub>2</sub> w dość złożony sposób zależy od temperatury oraz ciśnienia (rysunek 1).



Rys. 1. Zmiana równowagowego stopnia konwersji ditlenku węgla w reakcji z wodorem (stosunek molowy CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> = 3/1) w funkcji temperatury oraz ciśnienia (na podstawie [19])



$$\Delta G^\circ = -4,487 + 1,1211 \cdot 10^{-2} T^* \text{ [kJ/mol]}$$



$$\Delta G^\circ = -7,14 n^{**} + 2,652 + (1,245 n^{**} - 0,034) \cdot 10^{-2} T^* \text{ [kJ/mol]}$$



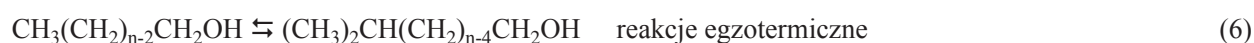
$$\Delta G^\circ = 2,033 - 0,018 \cdot 10^{-2} T^* \text{ [kJ/mol]}$$



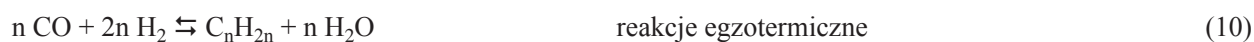
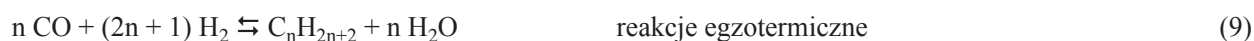
$$\Delta G^\circ = -7,14 n^{**} + 8,403 + (1,245 n^{**} - 0,027) \cdot 10^{-2} T^* \text{ [kJ/mol]}$$



$$\Delta G^\circ = -7,14 n^{**} + 4,217 + (1,245 n^{**} - 0,821) \cdot 10^{-2} T^* \text{ [kJ/mol]}$$



$$\Delta G^\circ = -5,67 + 1,08 \cdot 10^{-2} T^* \text{ [kJ/mol]}$$



\* Temperatura w Kelwinach.

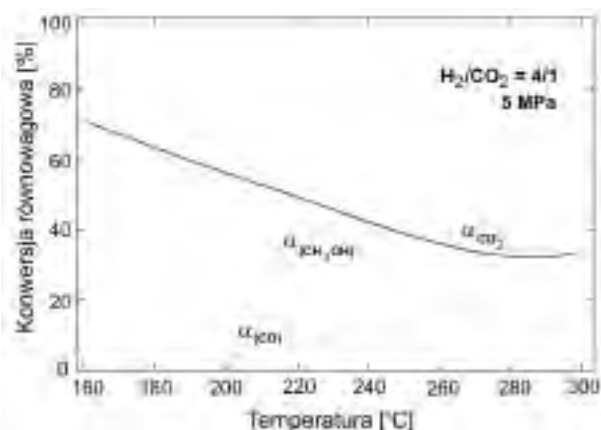
\*\* Liczba atomów węgla występująca w najważniejszym produkcie (alkoholu/węglowodorze).

Jak można zauważyć, ze wzrostem ciśnienia rośnie całkowity stopień przereagowania ditlenku węgla, a wpływ ten jest tym większy, im niższa jest temperatura prowadzenia procesu. Dodatkowo każda z krzywych konwersji wykazuje minimum lokalne, które wraz ze wzrostem ciśnienia przesuwa się w stronę wyższych temperatur. Efekt ten można wytłumaczyć na podstawie analizy zmiany stopnia przereagowania ditlenku węgla w kolejnych reakcjach cząstkowych, tj. reakcjach syntezy alkoholi (głównie metanolu) oraz reakcji gazu wodnego (RWGS). Na podstawie stechiometrii oraz danych termodynamicznych można stwierdzić, iż odwracalne reakcje konwersji  $\text{CO}_2$  (1) oraz (2) są egzotermiczne oraz przebiegają ze zwiększeniem objętości. Zgodnie z regułą Le Chateliera-Browna, wysokie stopnie konwersji do alkoholi będą wymagały prowadzenia procesu w niskich temperaturach pod wysokim ciśnieniem. Z kolei reakcja gazu wodnego (3), która jest najważniejszą reakcją uboczną, jest endotermiczna i przebiega bez zmiany

objętości. Oznacza to, iż podwyższenie temperatury powinno sprzyjać zwiększeniu konwersji do tlenku węgla, natomiast zmiana ciśnienia nie wpłynie znacząco na przebieg procesu. Na rysunku 2 przedstawiono powyższe zależności na przykładzie reakcji syntezy metanolu.

Analogiczne zależności będą również obowiązywały dla pozostałych reakcji konwersji  $\text{CO}_2$  do wyższych alkoholi, które opisano ogólną zależnością (2). Należy jednak zaznaczyć, że w przypadku dalszych homologów metanolu odpowiednie równowagowe stopnie konwersji w danych warunkach temperatury i ciśnienia będą znacznie niższe niż dla  $\text{CH}_3\text{OH}$ , a dodatkowo będą one miały wraz ze wzrostem liczby atomów węgla w cząsteczce. Spowodowane jest to większą energochłonnością oraz kontrakcją objętości odpowiednich reakcji syntezy alkoholi (tablica 1), co rzutuje na wartość energii swobodnej Gibbsa oraz stałej równowagi  $K_{ap}$ .

Jak można zauważyć, temperatura, powyżej której  $\Delta G^\circ$  przyjmuje wartości dodatnie, wyraźnie rośnie wraz



**Rys. 2.** Zmiana całkowitego, równowagowego stopnia konwersji ditlenku węgla w procesie oraz stopień przereagowania ditlenku węgla do  $\text{CH}_3\text{OH}$  ( $\alpha_{\text{CH}_3\text{OH}}$ ) i do  $\text{CO}$  ( $\alpha_{\text{CO}}$ ) w zależności od temperatury prowadzenia procesu. Stosunek molowy  $\text{CO}_2/\text{H}_2 = 4/1$ , ciśnienie całkowite 5 MPa (na podstawie [1, 16])

z długością łańcucha węglowego (zależność logarytmiczna). W efekcie, dla ustalonych warunków temperatury, ciśnienia oraz składu surowca, wydajność kolejnych homologów metanolu będzie się zmniejszała, zgodnie z modelem ASF (Anderson-Schulz-Flory) [38]:

$$P_i = \alpha^{i-1}(1 - \alpha)^2 \quad \text{oraz} \quad w_i = \alpha^{i-1}(1 - \alpha)^2 \cdot i \quad (14)$$

gdzie

$P_i$  – prawdopodobieństwo powstania węglowodoru zawierającego „ $i$ ” atomów węgla,

$\alpha$  – prawdopodobieństwo wzrostu łańcucha (pojedynczego etapu propagacji),

$w_i$  – udział wagowy frakcji o „ $i$ ” liczbie atomów węgla w cząsteczce.

Wprowadźmy równanie ASF (14) opisujące dystrybucje produktów w zależności od długości łańcucha węglowego

zostało wprowadzone dla węglowodorów alifatycznych otrzymywanych z gazu syntezowego w reakcji Fischera-Tropscha [12, 35, 64, 68], jednak z powodzeniem znajduje ono zastosowanie w reakcjach syntezy alkoholi z gazu syntezowego oraz ditlenku węgla i wodoru [10, 19, 37, 38]. W tym miejscu należy podkreślić, iż w typowych warunkach syntezy wyższych alkoholi (pomiągając wpływ katalizatora) prawdopodobieństwo otrzymania cząsteczek rozgałęzionych jest większe, w porównaniu do syntezy odpowiednich związków prostołańcuchowych [38]. Wynika to z nieco mniejszej stabilności  $n$ -alkoholi, a także możliwości zachodzenia endotermicznej reakcji izomeryzacji (6), dla której wartości  $\Delta G^\circ$  przyjmują wartości dodatnie powyżej  $253^\circ\text{C}$  [89].

Zgodnie z zasadami termodynamiki reakcje prowadzące do olefin są bardziej uprzywilejowane od syntezy alkoholi o tej samej licznie atomów węgla [89]. Nie mniej jednak obecność wodoru oraz wody w strefie reakcyjnej powodują, iż węglowodory nienasycone łatwo ulegają następczym reakcjom uwodornienia i/lub hydratacji, a także reakcjom typowym dla syntezy OXO. Co więcej, w typowych warunkach prowadzenia konwersji ditlenku węgla z wodorem, metanol otrzymywany jest z najwyższą selektywnością [38, 89]. Oznacza to, że pozostałe reakcje będą limitowane kinetycznie, a niebagatelne znaczenie dla procesu będzie miał wybór katalizatora.

Kolejnym istotnym parametrem decydującym o składzie mieszaniny poreakcyjnej jest stosunek molowy reagentów  $\text{H}_2/\text{CO}_2$ . Jak można zauważyć na podstawie stechiometrii równań (1-6), duży nadmiar molowy wodoru do ditlenku węgla jest niezbędny dla syntezy wyższych alkoholi i/lub węglowodorów. Warunki takie sprzyjają jednak również reakcji RWGS (3), w wyniku której zmienia się rzeczywisty stosunek molowy  $\text{H}_2/\text{CO}_2$ , a powstająca woda niekorzystnie przesuwając położenie punktu

**Tabela 1.** Standardowe entalpie wybranych reakcji syntezy alkoholi (2) z ditlenku węgla oraz wodoru ( $\Delta H_{298}^\circ$ ), wartość kontrakcji ( $\Delta v$ ), energia swobodna Gibbsa dla szeregu temperatur ( $\Delta G^\circ$ ) oraz temperatura ( $T_c$ ), powyżej której wartość  $\Delta G^\circ$  odpowiednich reakcji syntezy przyjmuje wartość dodatnią

Reakcja syntezy (2)	$\Delta H_{298}^\circ$ [kJ/mol]	$\Delta v$	$\Delta G^\circ(T)$ [kJ/mol] w temperaturze T [°C]				$T_c$ [°C]
			25	250	327	400	
$\text{CH}_3\text{OH}$	-49,50	-2	3,26	32,22	-48,53	64,02	98
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	-173,30	-4	-65,35	21,34	54,39	86,19	200
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$	-285,06	-6	-121,71	10,46	60,25	107,95	234
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$	-393,51	-8	-173,55	-0,42	66,11	129,70	251
$n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$	-507,73	-10	-231,63	-11,30	71,96	151,46	261
$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$	-616,72	-12	-284,01	-22,18	77,82	173,22	267

\* Na podstawie [89] i obliczeń własnych. Dane termodynamiczne zaczerpnięte z bazy ChemCAD II D0S 2-601.

równowagi reakcji syntezy, jak również obniża aktywność katalizatora miedziowego [2, 19, 48, 63, 66, 88, 89]. Dodatkowo pojawiający się tlenek węgla może brać udział w dalszych reakcjach z wodorem (7-11), utrudniając analizę procesu. Z tego właśnie powodu w literaturze do tej pory trwa dyskusja odnośnie mechanizmu powstawania alkoholi oraz węglowodorów z mieszaniny tlenków węgla i wodoru [9, 44, 49, 86, 89]. Pierwsze z zaproponowanych mechanizmów sugerowały, iż metanol powstaje na skutek uwodornienia CO na powierzchni kontaktu, poprzez utworzenie grup formylowych, mrówczanowych oraz metoksyloowych [11, 14, 17, 44, 45, 48, 85]. W mechanizmach tych CO<sub>2</sub> odgrywało jedynie rolę czynnika utleniającego, zapewniającego wysokie stężenie powierzchniowych jonów Cu<sup>1+</sup>, uznanych za centra aktywne w reakcji syntezy z tlenku węgla [11, 14, 44, 45, 48, 85]. Z kolei Kagan i współpracownicy we wczesnych latach 70. stwierdzili, iż bezpośrednim surowcem dla metanolu, pomimo wysokiego kosztu energetycznego takiej reakcji, jest CO<sub>2</sub> [39, 85]. Co więcej, jak pokazały dalsze badania na katalizatorach miedziowych, ditlenek węgla jest aktywowany na centrach zredukowanych, tak więc synteza metanolu z CO<sub>2</sub> może być w sposób niezależny od reakcji syntezy z tlenku węgla [8, 9, 11, 48]. Nie mniej jednak w tamtych czasach badania te zostały w większości zignorowane przez środowiska naukowe i dopiero wiele lat później powyższe spostrzeżenia zostały potwierdzone m.in. w badaniach kinetycznych, spektroskopowych IR, EXAFS, izotopowych oraz desorpcyjnych (TPD-CO i TPD-CO<sub>2</sub>) [7, 17, 44, 48, 57]. Obecnie panuje pogląd, iż wychodząc z mieszaniny wodoru, ditlenku węgla oraz

tlenku węgla o różnych proporcjach molowych, metanol powstaje bezpośrednio z CO<sub>2</sub> jedynie przy krótkich czasach kontaktu. Z kolei dla długich czasów kontaktu reagentów ze złożem katalizatora, dominującym surowcem jest tlenek węgla, podczas gdy konwersja CO<sub>2</sub> osiąga wartość stałą [66]. Efekt ten jest podyktowany aspektem kinetycznym procesu, jako że – przy znacznym objętościowym natężeniu przepływu gazów przez złożę reaktora – przereagowanie CO<sub>2</sub> jest dużo większe niż CO [14, 40, 45, 48, 63, 66, 67]. Dodatkowo, przy wysokich wartościach objętościowego natężenia przepływu, jeśli reakcja jest kontrolowana kinetycznie, powinna wzrosnąć całkowita wydajność, nawet wtedy, gdy zmniejszy się konwersja surowca [67, 89]. Z kolei jeśli reakcja jest częściowo lub całkowicie kontrolowana przez efekty dyfuzyjne, wzrost przepływu będzie sprzyjał transportowi reagentów (masy) i będzie niekorzystny dla reakcji ubocznych. Ponieważ wpływ ten na poszczególne reakcje jest różny, wzrost natężenia przepływu będzie sprzyjał zwiększeniu selektywności do wyższych alkoholi oraz węglowodorów, a dodatkowo stosunek olefin do parafin również powinien wzrosnąć [89]. Ten fenomen zaobserwowano m.in. na typowym katalizatorze Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> domieszkowanym palladem [67], a także na komercyjnym kontakcie miedziano-cynkowym BASF S3-85 domieszkowanym dealuminowanym zeolitem typu Y [16].

Jak można łatwo zauważyć, niebagatelny wpływ na przebieg procesu syntezy alkoholi będzie miało dobranie i utrzymanie odpowiednich warunków temperatury, ciśnienia, składu i przepływu reagentów oraz oczywiście wybór katalizatora.

### **Rozwiązania technologiczne oraz katalizatory stosowane w reakcji konwersji tlenków węgla z wodorem**

Do 1922 roku głównym źródłem metanolu był proces pirolizy drewna (tzw. sucha destylacja), gdzie zanieczyszczony metanol otrzymywany był ubocznie, obok węgla i gazu drzewnego [79]. Badania zapoczątkowane przez M. Piera w niemieckiej firmie Badische Anilin und Soda Fabrik (BASF) dowiodły, iż ten najprostszy alkohol można z powodzeniem otrzymać w sposób syntetyczny, wychodząc z mieszaniny tlenków węgla i wodoru [19, 29, 79, 85]. Ze względu na stosunkowo ostry reżim warunków (temperatura 320-450°C pod ciśnieniem 25-35 MPa) metoda ta nazwana została procesem wysokociśnieniowym i pozostawała dominującą technologią przez ponad 45 lat. Jako katalizator stosowano mieszaninę tlenków chromu i cynku [19, 29, 79]. Wprawdzie kontakt na bazie miedzi

zastosowano w syntezie metanolu już niespełna 5 lat później [30], jednak ze względu na krótki czas życia, stosunkowo niską odporność na zmiany temperatury oraz podatność na zatrucie związkami chloru i siarki – naturalnie występującymi w surowcu otrzymywanym z pirolizy drewna nie wzbudzał on zbyt dużego zainteresowania ze strony praktycznej [31, 85]. Dopiero w połowie lat 60. badacze z Imperial Chemical Industries (ICI, następnie Syntetix, wykupione przez Johnson Matthey Catalysts [71, 79]) udoskonalili katalizator miedziowy, co pozwoliło zwiększyć jego stabilność i odporność na zatrucie, a także złagodzić warunki procesu do 200-300°C oraz 3,5-5,5 MPa [19, 62, 71, 79, 85]. Obecnie w procesie „niskociśnieniowym” jako źródło gazu syntezowego stosuje się

naturalny gaz ziemny, a co najistotniejsze – metoda ta jest dominującą technologią produkcji metanolu na świecie, zaspokajającą niemal całkowicie światowe zapotrzebowanie na ten surowiec (sumaryczna produkcja z różnych instalacji zasilanych gazem syntezowym wynosi ok. 28 mln ton rocznie, przy całkowitej zdolności produkcyjnej sięgającej 35 mln ton) [6, 19, 62, 79].

W tablicy 2 zestawiono kilka wariantów procesu otrzymywania metanolu, z jakimi można się spotkać w opublikowanych artykułach oraz patentach zgłoszonych przez największych światowych producentów tego alkoholu.

Pomimo wielu lat badań nad udoskonaleniem technologii syntezy lekkich alkoholi z mieszaniny tlenków węgla oraz wodoru, jak do tej pory większość istniejących na rynku technologii wytwarzania alkoholu stosuje katalizatory na bazie mieszaniny tlenków miedzi, cynku oraz glinu. Wśród prawdziwych potentatów należy wymienić w pierwszej kolejności firmę Johnson Matthey Catalysts, która w niedługim czasie przejęła zarówno niewielki oddział ICI o nazwie Syntetix (2002 rok), jak i Davy Process Technology (2006 rok) [71]. Powstałe konsorcjum

wprowadziło na rynek serię katalizatorów KATALCO-51, które wywodzą się bezpośrednio z katalizatora S3-86 firmy BASF i oprócz tlenków miedzi (20-35% mas.), cynku (15-50% mas.) oraz glinu (4-20% mas.) zawierają tlenek magnezu [71, 79]. Według zapewnień producenta kontakty te zapewniają większą stabilność pracy i selektywność, a ich żywotność sięga nawet do 6-8 lat [71]. Właściwa reakcja syntezy metanolu jest prowadzona w pionowym reaktorze ze stacjonarnym złożem katalizatora, w którym świeży surowiec prowadzony jest rurami umieszczonymi wewnątrz złoża katalizatora (odbierając ciepło egzotermicznych reakcji syntezy), a następnie na szczycie reaktora jest kierowany z powrotem, bezpośrednio do strefy reakcyjnej [71]. Drugi z wariantów obejmuje reaktor izotermiczny, z promieniowym lub osiowym przepływem surowca, w którym temperatura reakcji jest regulowana ciśnieniem powstającej w tym samym czasie pary wodnej [71, 79]. Podobne rozwiązania proponuje firma Uhde, udzielająca licencji wraz z Methanol Casale [34]. Jako właściwe konwertery firmy te oferują reaktory izotermiczne, chłodzone wodą lub świeżym gazem

Tablica 2. Warunki i katalizatory stosowane w reakcji syntezy metanolu z gazu syntezowego

Skład <sup>a)</sup> katalizatora [% mas.]	Surowiec <sup>b)</sup>	Temperatura [°C]	Ciśnienie [MPa]	SV <sup>c)</sup> [h <sup>-1</sup> ]	Wydajność [kg/dm <sup>3</sup> /h]	Firma	Źr.
12:62:25*	II	230	20,26	10000	3,29	BASF	[28]
12:62:25*	II	230	10,13	10000	2,086	BASF	[28]
20:40:40*	III	246	13,78	20000	2,4-3	Catal. & Chem. Inc.	[22]
24:38:38*	II	226	5,07	12000	0,7	ICI	[26]
53:27:6*	I	250	5,07	40000	2,6	ICI	[21]
60:22:8*	I	250	5,07	40000	0,5	ICI	[15]
60:22:8*	II	226	10,13	9600	0,5	ICI	[15]
64:32:4*	III	250	5,07	10000	0,3	Academic	[41]
64:32:4*	III	300	5,07	10000	0,9	Academic	[41]
66:17:17*	I	275	7,09	200 <sup>d)</sup>	4,75	DuPont	[27]
68:17:3*	II	240	5,07	9600	0,31	ICI	[15]
15:48:37**	III	270	14,69	10000	1,95 <sup>d)</sup>	Jap. Gas-Chem. Co.	[80]
31:38:5**	III	230	5,07	10000	0,735	BASF	[25]
31:38:5**	IV	230	5,07	10000	1,275	BASF	[25]
33:31:36**	III	250	15,20	10000	1,1	Academic	[41]
33:31:36**	III	300	15,20	10000	2,2	Academic	[41]
40:10:50**	I	260	10,13	10000	0,48 <sup>d)</sup>	Topsøe, HEA	[24]
40:40:20**	II	250	4,05	6000	0,26	ICI	[81]
40:40:20**	II	250	8,11	10000	0,77	ICI	[81]
53:27:6**	I	250	5,07	40000	3,03	ICI	[15]
60:30:10**	I	250	10,13	9800	2,28	Metallgesellschaft	[23]

<sup>a)</sup> katalizator: \* CuO:ZnO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lub \*\* CuO:ZnO:Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

<sup>b)</sup> surowiec: I = H<sub>2</sub>/CO/CO<sub>2</sub>; II = H<sub>2</sub>/CO/CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>; III = H<sub>2</sub>/CO; IV = H<sub>2</sub>/CO/CO<sub>2</sub>.

<sup>c)</sup> SV – objęściowe natężenie przepływu surowca [h<sup>-1</sup>], natomiast dla oznaczenia<sup>b)</sup> jednostka to [mol/h].

<sup>d)</sup> jednostka [kg/kg/h].

syntezowym, a także reaktor adiabatyczny, w którym zastosowano układ bezpośredniego, wielopunktowego wtrysku chłodnego gazu syntezowego wprost na złożę katalizatora Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o nazwie Syntex 51-8 [34]. Analogiczny w działaniu reaktor o nazwie MRF-Z oferuje również Toyo Engineering Corporation [79].

Kolejną firmą mającą znaczny udział w rynku metanolu jest Süd-Chemie (w Stanach Union Catalyst Inc.), dostarczająca na rynek katalizatory Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o niskiej zawartości tlenu glinu (do 12% mas. [33]), które dedykowane są do pracy zarówno w reaktorach izotermicznych stosujących jako surowiec gaz otrzymany z częściowego utleniania ciężkich frakcji olejowych lub węgla (C79-4 GL), jak również do reaktorów adiabatycznych, operujących na gazie syntezowym z krakingu parowego (C79-5 GL), lub też gazie popirolitycznym, bogatym w niskocząsteczkowe węglowodory nienasycone (C79-6 GL) [73, 79]. Ponadto Süd-Chemie oferuje również katalizator MegaMax 700, dostosowany do dwustopniowych, izotermicznych reaktorów licencjonowanych przez niemiecką firmę Lurgi [72]. W technologii MegaMethanol jako surowiec dla gazu syntezowego stosuje się naturalny gaz ziemny, natomiast konwertor gazu do metanolu w jednej sekcji chłodzony jest świeżym gazem syntezowym (na zasadzie wymiennika ciepła), natomiast w drugiej sekcji stosowana jest odparowująca woda, co pozwala stosunkowo precyzyjnie regulować temperaturę wewnątrz złoża katalizatora – wydłużając tym samym jego żywotność i zwiększając selektywność [72].

Spośród oferowanych obecnie katalizatorów warto wymienić jeszcze odpowiedni dla różnego typu surowców i reaktorów kontakt MK-121 firmy Topsoe, zawierający ponad 55% mas. Cu; 21-25% ZnO; 8-10% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; oraz grafit i węglany jako wypełniacze/spoiwo [75], a także katalizatory: SMS-601 oferowany przez chińską firmę SunChem (Sun Chemical Technology Co., Ltd.) [74], oraz katalizatory opracowane w azjatyckiej korporacji Sinopec, które wprowadzono na rynek pod nazwami: NC307 (praca pod niskim ciśnieniem) oraz C306 (praca w średnim/wysokim ciśnieniu) [5].

Poza wymienionymi pojedynczymi konwerterami proces może być z powodzeniem prowadzony w baterii reaktorów adiabatycznych (np. technologia Kellogg, Brown & Root's – obecnie Halliburton), lub w reaktorach z fluidalnym złożem katalizatora (projekt realizowany przez NEDO we współpracy z JPEC w Japonii [79]).

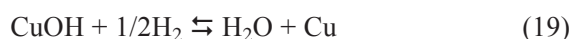
W ostatnich latach sporym zainteresowaniem cieszy się reakcja syntezy metanolu i innych niskocząsteczkowych alkoholi prowadzona w reaktorze trójfazowym,

w którym gaz syntezowy kontaktuje się z katalizatorem rozproszonym w fazie ciekłej, tj. w rozpuszczalniku niepolarnym, co umożliwia w prosty sposób precyzyjnie regulować temperaturę procesu [32, 46, 47, 65, 79]. Technologia ta pierwszy raz została użyta już w 1975 roku przez Chemical System Inc. [47], natomiast na rynek została wprowadzona pod nazwą LPMEOH w 1997 roku przez firmę Air Products and Chemical Inc., która w Stanie Tennessee (Kingsport) wybudowała pierwszą instalację demonstracyjną, o średniej dobowej zdolności produkcyjnej wynoszącej 260 ton [32].

Ciekawy wariant reakcji syntezy metanolu w fazie ciekłej opatentowali badacze z Brookhaven Laboratory [82], którzy otrzymywali metanol z gazu syntezowego w niskiej temperaturze 100-130°C oraz pod ciśnieniem 1-5 MPa. Proces prowadzili w roztworze THF, w którym zawieszony był silnie redukujący, alkaliczny katalizator kompleksowy, składający się z NaH, RONa (alkoholany C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), octanów Ni, Pd lub Co, oraz karbonylków metali grupy VI (Mo, Cr, W). Niestety nawet śladowe ilości wody oraz ditlenku węgla dezaktywowały katalizator, co uniemożliwiało wdrożenie procesu do przemysłu. Dobrym rozwiązaniem, zaproponowanym przez zespół Reubroycharoena [62], okazało się zastosowanie tradycyjnego katalizatora miedziowo-cynkowego (Cu/Zn = 1) oraz niskocząsteczkowego alkoholu – jako promotora reakcji syntezy. W temperaturze 170°C oraz pod ciśnieniem 5 MPa proces składał się z trzech, następujących po sobie etapów:

- 1) synteza kwasu mrówkowego z ditlenku węgla oraz wodoru,
- 2) estryfikacja powstałego kwasu wybranym alkoholem-promotorem,
- 3) uwodornienie (hydrogenoliza) mrówczanu do metanolu, połączone z regeneracją użytego promotora.

Jako że kwas mrówkowy nie był wykrywany w mieszaninie poreakcyjnej, autorzy zaproponowali następujący szereg reakcji [62]:



Wprawdzie w swoich badaniach autorzy stosowali jako surowiec mieszaninę bogatą w tlenek węgla (stosunek objętościowy CO/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/Ar równy 33:5:59:3), jednak możliwa jest również reakcja syntezy wychodzą

z czystego ditlenku węgla oraz wodoru [62]. Bardzo dobre wyniki otrzymano używając metanolu oraz 2-butanolu – jako rozpuszczalników/promotorów, dla których całkowity stopień konwersji surowca w przeliczeniu na węgiel wynosił odpowiednio 40% i 47%, przy niemal 100% selektywności do  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Pozostałe zbadane alkohole z szeregu  $\text{C}_1\text{-C}_6$  pozwalały otrzymać metanol z porównywalną selektywnością, jednak jego wydajność po 20 godzinach procesu nie przekraczała 35% [62]. Użycie jako rozpuszczalnika niepolarnego heksanu spowodowało całkowite zahamowanie syntezy, potwierdzając słuszność zaproponowanego przez badaczy modelu. Dalsze badania kontynuowane w zespole Zenga [90] wykazały ponadto, iż obecność wody w układzie nie wpływa negatywnie na wyniki syntezy metanolu, a wydajność metanolu maleje przy stosowaniu następującego szeregu rozpuszczalników:

metanol  $\approx$  etanol > n-propanol > n-butanol >  
 > izo-butanol > n-pentanol  $\approx$  n-heksanol >  
 > cyklopentanol  $\approx$  t-butanol  $\geq$  cykloheksanol

Użycie alkoholu benzylowego oraz glikolu etylenowego nie dało pozytywnych wyników [90]. Oba zespoły badawcze uznały reakcję estryfikacji (13) za etap limitu-

jący szybkość całego procesu, natomiast łatwość, z jaką wybrane alkohole są zdolne wytworzyć odpowiednie mrówczany, uzależnili od efektów elektronowych i przestrzennych w cząsteczce – co dobrze korelowało z uzyskiwaną w trakcie syntezy wydajnością metanolu [62, 90].

W tym miejscu należy również wspomnieć o nielicznych i jak na razie marginalnie traktowanych próbach przeprowadzenia syntezy metanolu z ditlenku węgla i wodoru w fazie ciekłej, katalizowanej homogenicznie przez karbonylki rutenu, niklu, bądź też kompleksy chlorku platyny z 2,2-bipiryridyną [54, 79]. Innym rozwiązaniem, również pozostającym w fazie badań i rozwoju, jest użycie reaktorów membranowych, dzięki którym można zwiększyć wydajność metanolu w jednym cyklu reakcyjnym poprzez selektywne usuwanie wybranych reagentów ze strefy reakcyjnej, czy też kontrolowane doprowadzanie jednego z surowców (np. wodoru) do reaktora, pozwalające utrzymać przez cały czas trwania procesu najkorzystniejsze warunki do syntezy alkoholi [19]. Pomimo iż techniki z użyciem reaktorów membranowych są jeszcze mocno niedoskonałe, o ich dużym potencjale świadczą obliczenia teoretyczne [19], jak również wyniki eksperymentalne zaprezentowane m.in. przez zespoły Gallucciego [20], Rahimpoura [61] oraz Struisa [76].

## Uwagi końcowe

W warunkach przemysłowych proces syntezy metanolu z mieszaniny tlenków węgla i wodoru jest prowadzony pod zwiększonym ciśnieniem w temperaturze bliskiej  $300^\circ\text{C}$ , co jest związane zarówno z termodynamiką oraz kinetyką reakcji, jak i aktywnością stosowanych obecnie katalizatorów. Najczęściej spotykane rozwiązania inżyniersko-aparaturowe opierają się na technologiach wdrożonych przez Lurgi (reaktor adiabatyczny) oraz ICI (reaktor izotermiczny), aczkolwiek potencjalne możliwości dają również warianty syntezy w układzie trójfazowym oraz reaktorach membranowych. Moce produkcyjne aktualnie funkcjonujących instalacji pokrywają zapotrzebowanie na metanol, który jest istotnym surowcem w licznych wielkotonażowych procesach chemicznych.

Obserwując zmiany dokonujące się w samym sektorze transportowym oraz energetycznym (produkcja estrów metylowych oraz eteru dimetylowego jako paliwa do silników diesla, czy też próba zaadoptowania metanolu jako źródła wodoru w ogniach paliwowych), można jednak domniemywać, iż w niedalekiej przyszłości popyt na ten surowiec zdecydowanie wzrośnie. Stąd też konieczność prowadzenia nieustannych badań nad usprawnieniem produkcji metanolu, obejmujących swoim zakresem innowacyjne rozwiązania aparaturowe oraz poszukiwania bardziej aktywnych i selektywnych katalizatorów, jak również modyfikacja składu produktów na podstawie zmiany wartości temperatury, ciśnienia oraz stosunku molowego reagentów.

*Recenzent: doc. dr Michał Krasodomski*

## Literatura

- [1] Amenomiya Y., *Applied Catalysis* 30, 57-68, 1987.
- [2] Arena F., Barbera K., Italiano G., Bonura G., Spadaro L., Frusteri F., *J. Catalysis* 249, 185-194, 2007.
- [3] Balcewicz J., *Gigawat Energia* 12, 2005, [www.gigawat.net.pl](http://www.gigawat.net.pl)
- [4] Biernat K., Prezentacja na Międzynarodowej Konferencji *Jakość Paliw w Polsce i Unii Europejskiej*, 5-6.09.2007 Warszawa, [www.pptbib.pl](http://www.pptbib.pl)
- [5] *China Chemical Reporter*, 26.05.2004: – [www.highbeam.com](http://www.highbeam.com)



- [www.entrepreneur.com](http://www.entrepreneur.com)  
 – <http://goliath.ecnext.com>
- [6] Chinchin G.C., Denny P.J., Jennings J.R., Spencer M.S., Waugh K.C., *Applied Catalysis* 36, 1-65, 1988.
- [7] Chinchin G.C., Denny P.J., Parker D.G., Spencer M.S., Whan D.A., *Applied Catalysis* 30, 333-338, 1987.
- [8] Chinchin G.C., Waugh K.C., *J. Catalysis* 97, 280-283, 1986.
- [9] Choi Y., Futagami K., Fujitani T., Nakamura J., *Catalysis Letters* 73, 27-31, 2001.
- [10] Dalmon J.A., Chaumette P., Mirodatos C., *Catalysis Today* 15, 101-127, 1992.
- [11] Denise B., Sneeden R.P.A., Beguin B., Cherifi O., *Applied Catalysis* 30, 353-363, 1987.
- [12] Dreszer K., Więclaw-Solny L., *Polityka Energetyczna* 10, 189-201, 2007.
- [13] Dubiński J., Tajduś A., *Energetyka Ciepła i Zawodowa nr 4 (cz. I) i 5 (cz. II)*, 2006 <http://egie.pl>
- [14] Fan L., Fujimoto K., *Applied Catalysis A* 106, L1-L7, 1993.
- [15] French Pat. 1 489 682 (1967 ICI).
- [16] Fujimoto K., Shikada T., *Applied Catalysis* 31, 13-23, 1987.
- [17] Fujita S., Usui M., Ito H., Takezawa N., *J. Catalysis* 157, 403-413, 1995.
- [18] Fujlwaro M., Kieffer R., Ando H., Xu Q., Souma Y., *Applied Catalysis A* 154, 87-101, 1997.
- [19] Gallucci F., Basile A., *Int. J. Hydrogen Energy* 32, 5050-5058, 2007.
- [20] Gallucci F., Paturzo L., Basile A., *Chem. Eng. Proc.* 43, 2004, 1029-1133.
- [21] GB Pat. 1 159 035 A, GB Pat. 1 159 035 A (1969 ICI Ltd.).
- [22] GB Pat. 1 286 970 A, GB Pat. 1 286 970 A (1972 Catalysts & Chem. Inc.).
- [23] German Pat. 1 300 917 (1969 Metallgesellschaft AG.).
- [24] German Pat. 2 016 596 (1970 Topsoe).
- [25] German Pat. 2 116 949 (1972 BASF).
- [26] German Pat. 2 302 658 (1973 ICI).
- [27] German Pat. 2 320 192 (1973 E.I. du Pont de Nemours and Co.).
- [28] German Patent 2 056 612 (1972 BASF).
- [29] German Patent 565 309 (1923), German Patent 415 686, 441 443, 462 837 (1923), US Pat. 1 558 559, 1 569 775 (1923).
- [30] German Patent 571 355, 571 356, 580 705 (1928).
- [31] Herman R.G., Klier K., Simmons G.W., Finn B.P., Gulko J.B., *J. Catalysis* 56, 407-429, 1979.
- [32] Heydorn E.C., Stein V.E., Tijm P.J.A., Air products and Chemicals INC. Materiały konferencyjne Gasification and the Technology Council Meeting, San Francisco, 4-7.10.1998, [www.gasification.org](http://www.gasification.org)
- [33] <http://gig.abana.pl>
- [34] [www.uhde.eu](http://www.uhde.eu)
- [35] Informacje Zero Emission Resource Organisation, [www.zero.no](http://www.zero.no)
- [36] Inui T., *Catalysis Today* 29, 329-337, 1996.
- [37] Inui T., Yamamoto T., Inoue M., Hara H., Takeguchi T., Kim J-B., *Applied Catalysis A* 186, 395-406, 1999.
- [38] Inui T., Yanamoto T., *Catalysis Today* 45, 209-214, 1998.
- [39] Kagan Y.B., Lin G.I., Rozovskii Y.A., Loktev S.M., i inni, *Kinet. Catal.* 17, 380, 1976.
- [40] Klier K., Chatikavanij V., Herman R.G., Simmons G.W., *J. Catalysis* 74, 343-360, 1982.
- [41] Kotera Y., Oba M., Ogawa K., Shimomura K., Uchida H., *Preparation of catalysts*, 498-597, Elsevier, Amsterdam 1979.
- [42] Kupczyk A., *Energetyka i Ekologia* 2, 149-153, 2008, [www.e-energetyka.pl/](http://www.e-energetyka.pl/)
- [43] Laureaci Nagrody Nobla w 2007 r., <http://nobelprize.org>
- [44] Le Peltier F., Chaumette P., Kiennemann A., Saussey J., Lavalley J.C., *J. Chim. Phys.* 93, 1376-1393, 1996.
- [45] Lee J.S., Lee K.H., Lee S.Y., Kim Y.G., *J. Catalysis* 144, 414-424, 1993.
- [46] Lee S., Sardesai A., *Topics in Catalysis* 32, 197-207, 2005.
- [47] Liaw B.J., Chen Y.Z., *Applied Catalysis A* 206, 245-256, 2006.
- [48] Liu G., Willcox D., Garland M., Kung H.H., *J. Catalysis* 96, 251-260, 1985.
- [49] Liu X-M., Lu G.Q., Yan Z-F., Beltramini J., *Ind. Eng. Chem. Res.* 42, 6518-6531, 2003.
- [50] Marzec A., *Gigawat Energia*, [www.ekoenergia.pl](http://www.ekoenergia.pl)
- [51] Materiały prasowe z 14 Sesji COP w Poznaniu, 1-12.12.2008, [www.cop14.gov.pl](http://www.cop14.gov.pl)
- [52] *Obserwowane zjawiska i ich konsekwencje*, [www.klimatdla-ziemi.pl](http://www.klimatdla-ziemi.pl)
- [53] Ogonowski J., Skrzyńska E., *Chemik* 9, 426-429, 2007.
- [54] Omae I., *Catalysis Today* 115, 33-52, 2006.
- [55] Omae I., *Catalysis Today* 115, 33-52, 2006.
- [56] Omata K., Hashimoto M., Watanabe Y., Umegaki T., Wagatsuma S., Ishiguro G., Yamada M., *Applied Catalysis A* 262, 207-214, 2004.
- [57] Ovesen C.V., Clausen B.S., Schiřtz J., Stoltze P., Topsře H., Nřrskov J. K., *J. Catalysis* 168, 133-142, 1997.
- [58] *Policz, ile dwutlenku węgla produkujesz*, [www.cop14.gov.pl](http://www.cop14.gov.pl)
- [59] Portal Informacyjny Technologii Wychwytywania i Składowania CO<sub>2</sub> – Program CO<sub>2</sub> Net East, [www.pbg.com.pl](http://www.pbg.com.pl)
- [60] Protokół z Kioto, <http://unfccc.int/resource/docs/convkp/kpeng.pdf>
- [61] Rahimpour M.R., Ghader S., *Chem. Eng. Proc.* 43, 1181-1188, 2004.
- [62] Reubroycharoen P., Yamagami T., Vitidsant T., Yomeyama Y., Ito M., Tsubaki N., *Energy & Fuels* 17, 817-821, 2003.
- [63] Sahibzada M., Metcalfe I.S., Chadwick D., *J. Catalysis* 174, 111-118, 1998.
- [64] Schubert S., LeViness S., Arcuri K., Stranges A., Prezentacja na konferencji ACS w Chicago, 29.08.2001, [www.fischer-tropsch.org](http://www.fischer-tropsch.org)
- [65] Setinc M., Levec J., *Chemical Engineering Science* 54, 3577-3586, 1999.
- [66] Sizgek G.D., Curry-Hyde H.E., Wainwright M.S., *Applied Catalysis A* 115, 15-28, 1994.
- [67] Słoczyński J., Grabowski R., Kozłowska A., Olszewski P., Stoch J., Skrzypek J., Lachowska M., *Applied Catalysis A* 278, 11-23, 2004.
- [68] Snel R., *Catalysis Letters* 1, 327-330, 1988.
- [69] Song Ch., *Catalysis Today* 115, 2-32, 2006.
- [70] Stöcker M., *Microporous and Mesoporous Materials* 29, 3-48, 1999.
- [71] Strona firmy Johnson Matthey Catalysts:  
 – [www.jmccatalysts.com](http://www.jmccatalysts.com)  
 – [www.davyprotech.com](http://www.davyprotech.com)
- [72] Strona firmy Lurgi, <http://lurgizimmer.com>
- [73] Strona firmy Sud-Chemie, [www.sud-chemie.com](http://www.sud-chemie.com)
- [74] Strona firmy Sun Chemical Technology Co., [www.made-in-china.com/](http://www.made-in-china.com/)
- [75] Strona firmy Topshoe, [www.topsoe.com](http://www.topsoe.com)
- [76] Struis R.P.W.J., Stucki S., Wiedorn M., *Applied Catalysis A* 216, 117-129, 2001.
- [77] Tarkowski R., Uliasz-Misiak B., *Nauka* 8-9/138, sierpień-wrzesień 2008, [www.nauka.gov.pl](http://www.nauka.gov.pl)
- [78] The Greenhouse Effect and the Carbon Cycle, <http://unfccc.int>

- [79] Tijm P.J.A., Waller F.J., Brown D.M., Applied Catalysis A 221, 275-282, 2001.
- [80] US Pat. 3 256 208 (1966 Japan Gas Chemical Co., Inc.).
- [81] US Pat. 3 326 956 (1967 ICI Ltd.).
- [82] US Pat. 4.623.634, 4.613.634, 4 935 395 (1990).
- [83] *Uwięzić dwutlenek*, www.pgi.gov.pl
- [84] Wainwright M.S., Trimm D.L., Catalysis Today 23, 29-42, 1995.
- [85] Waugh K.C., Catalysis Today 15, 51-75, 1992.
- [86] Weigel J., Frohlich C., Baiker A., Wokaub A., Applied Catalysis A 140, 29-45, 1996.
- [87] Wu J., Saito M., Takeuchi M., Watanabe T., Applied Catalysis A 218, 235-240, 2001.
- [88] Wu J., Saito M., Takeuchi M., Watanabe T., Applied Catalysis A 218, 235-240, 2001.
- [89] Xiaoding X., Doesburg E.B.M., Scholten J.J.F., Catalysis Today 2, 125-170, 1987.
- [90] Zeng J-Q., Tsubali N., Fujimoto K., Fuel 81, 125-127,



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



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

## ZAKŁAD NORMALIZACJI

- prowadzenie Sekretariatu Komitetu Technicznego nr 222 ds. Przetworów Naftowych i Cieczy Eksploatacyjnych oraz Podkomitetów: ds. Paliw Płynnych i ds. Asfaltów – zakres działania obejmuje: harmonizację Polskich Norm (PN) z zakresem wymagań i metod badań paliw silnikowych (benzyn silnikowych, olejów napędowych i smarów), asfaltów, LPG) z normami europejskimi (EN) oraz związanymi z nimi normami międzynarodowymi (ISO);
- opracowywanie Polskich Norm własnych z zakresu KT 222;
- opracowywanie i prowadzenie rejestru i zbioru aktualnych Warunków Technicznych oraz norm zakładowych.



Kierownik: mgr inż. Zofia Błaszkiewicz  
 Adres: ul. Łukasiewicza 1, 31-429 Kraków  
 Telefon: 12 617-76-76  
 Faks: 12 617-75-22  
 E-mail: zofia.blaszkiewicz@inig.pl

