



**POLITECHNIKA KRAKOWSKA**  
**im. Tadeusza Kościuszki**  
**Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej**



**Rozprawa doktorska**

**Badania aktywności katalitycznej  
układów tlenkowych zawierających miedź  
w procesie parowego reformingu metanolu**

**mgr inż. Joanna Nizioł**

Promotor: dr hab. inż. Jan Rakoczy, prof. PK

Kraków 2013





**Mojemu Promotorowi  
Profesorowi Janowi Rakoczy  
za wieloletnią opiekę merytoryczną  
oraz za wprowadzenie do pięknego świata katalizy  
Serdecznie dziękuję**





**Pani Profesor Krystynie Wieczorek-Ciurowej  
pragnę podziękować za nieocenioną pomoc i poświęcony czas  
w trakcie trwania moich studiów**



**Za współpracę naukową dziękuję  
Pani Profesor Elżbiecie Filipek  
z Katedry Chemii Nieorganicznej i Analitycznej,  
Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technicznego w Szczecinie**

**Panu Doktorowi Piotrowi Michorczykowi  
dziękuję za udostępnienie aparatury  
oraz pomoc merytoryczną**

**Koleżankom i Kolegom  
pragnę podziękować za przyjazną atmosferę  
i otrzymywaną pomoc**

**Szczególne podziękowania dla mojej rodziny  
za wsparcie i wiarę we mnie na każdym etapie mojego życia**

**Kamilowi  
za wytrwałość, mobilizację  
i wsparcie w chwilach zwątpienia  
serdecznie dziękuję**



## Współfinansowanie badań:

- Grant wspierający innowacyjną działalność doktorantów „**Małopolskie Stypendium Doktoranckie**” realizowany w ramach projektu współfinansowanego ze środków Unii Europejskiej w ramach Działania 2,6 „Regionalne Strategie Innowacyjne i transfer wiedzy” Zintegrowanego Programu Operacyjnego Rozwoju Regionalnego 2004-2006



ZPORR  
Zintegrowany Program  
Operacyjny  
Rozwoju Regionalnego



EFŚ  
Europejski Fundusz Społeczny



Unia Europejska

- Stypendium naukowe dla szczególnie uzdolnionych studentów oraz uczestników studiów doktoranckich krakowskich uczelni wyższych w roku 2010/11
- Projekt „**Politechnika XXI wieku. Program Rozwojowy Politechniki Krakowskiej – najwyższej jakości dydaktyka dla przyszłych polskich inżynierów**” finansowany ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego i budżetu państwa w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki



KAPITAŁ LUDZKI  
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA  
EUROPEJSKI  
FUNDUSZ SPOŁECZNY



- Grant Wydziałowy WLiTCh przyznany na rok 2010/11 na pracę naukowo-badawczą pt.: „**Synteza oraz określenie właściwości fizykochemicznych i katalitycznych mezoporowatego materiału MSU-H z naniesioną metaliczną miedzią**”.
- Działalność Statusowa DS-M „**Wpływ impregnacji fazy aktywnej na nośnik za pomocą roztworów prekursorów fazy aktywnej**” na rok 2011/12



## Spis treści

Wykaz symboli i skrótów.....	12
<b>Wstęp</b> .....	15
<b>Cel i zakres pracy</b> .....	17
<b>1. CZĘŚĆ LITERATUROWA</b> .....	19
1.1. Znaczenie wodoru na tle alternatywnych źródeł energii.....	19
1.1.1. Charakterystyka ogniw paliwowych.....	21
1.1.2. Ogniwo paliwowe zasilane metanolem.....	27
1.1.3. Metody produkcji wodoru.....	29
Produkcja wodoru z metanolu.....	37
Parowy reforming metanolu (SRM).....	38
Badania mechanizmu reakcji.....	40
Przemysłowe zastosowanie procesu SRM.....	43
1.2. Fazy aktywne katalizatorów reakcji parowego reformingu metanolu.....	48
1.2.1. Katalizatory zawierające miedź.....	49
1.2.2. Katalizatory zawierające metale od 8 do 10 grupy układu okresowego pierwiastków.....	53
1.3. Tradycyjne metody syntezy katalizatorów.....	55
1.3.1. Współstrącanie.....	55
1.3.2. Impregnacja.....	57
1.3.3. Syntezy katalizatorów zawierających nanocząstki.....	58
1.3.4. Niekonwencjonalne metody syntezy katalizatorów procesu parowego reformingu metanolu.....	58
1.4. Mechanochemiczna obróbka jako sposób wytwarzania układów katalitycznych.....	60
<b>2. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA</b> .....	63
2.1. Syntezowane układy katalityczne.....	63
2.2. Stosowane metody badań analitycznych i fizykochemicznych.....	64
2.3. Urządzenia i procedury syntez układów katalitycznych wybranymi metodami.....	66
2.3.1. Mechanochemiczna obróbka.....	64
2.3.2. Impregnacja.....	71
2.3.3. Obróbka wysokotemperaturowa w ciele stałym.....	72
2.4. Aparatura, metodyka i warunki prowadzenia testów katalitycznych.....	73
2.4.1 Technika impulsowa.....	77

2.4.2 Technika ciągła.....	78
<b>3. WYNIKI BADAŃ SYNTEZ I TESTÓW KATALITYCZNYCH.....</b>	<b>79</b>
3.1. Charakterystyka syntezowanych układów.....	79
3.2. Wyniki testów katalitycznych.....	110
3.2.1. Seria A: Katalizatory zawierające miedź.....	110
A1: Cu <sup>0</sup> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (MA)	
A2: CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (MA+OT, I+OT)	
A3: Cu <sub>3</sub> Fe <sub>4</sub> V <sub>6</sub> O <sub>24</sub> (MA, OT)	
A4: Cu+ CuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -XAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /X=Mg, Zn/ (MA)	
A5: CaTiO <sub>3</sub> z Cu wbudowaną w podsieć Ca lub Ti (MA,OT)	
A6: CuO/MSU-H (I)	
3.2.2. Seria B: Katalizatory o różnych składach.....	112
B1: Ni <sup>0</sup> /bemit (MA)	
B2: Mg <sub>3</sub> Fe <sub>4</sub> V <sub>6</sub> O <sub>24</sub> (MA+OT)	
B3: MoO <sub>3</sub> w β-Sb <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (roztwór stały) (OT)	
3.2.3. Seria C: Katalizator przemysłowy.....	112
C1: CuZnAl (55% CuO)	
<b>4. OMÓWIENIE I DISKUSJA WYNIKÓW.....</b>	<b>113</b>
4.1. Wpływ metody syntezy na wyniki testów katalitycznych katalizatorów Serii A zawierających miedź.....	114
A1: Cu <sup>0</sup> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (MA)	
A2: CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (MA+OT, I+OT)	
A3: Cu <sub>3</sub> Fe <sub>4</sub> V <sub>6</sub> O <sub>24</sub> (MA, OT)	
A4: Cu+CuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -XAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /X=Mg, Zn/ (MA)	
A5: CaTiO <sub>3</sub> z Cu wbudowaną w podsieć Ca lub Ti (MA, OT)	
A6: CuO/MSU-H (I)	
4.2. Omówienie wyników katalizatorów Serii B: Katalizatory nie zawierające miedzi.....	171
B1: Ni <sup>0</sup> /bemit (MA)	
B2: Mg <sub>3</sub> Fe <sub>4</sub> V <sub>6</sub> O <sub>24</sub> (MA+OT)	
B3: MoO <sub>3</sub> w β-Sb <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (roztwór stały) (OT)	
4.3. Omówienie wyników katalizatorów Serii C: Katalizatory przemysłowe.....	164
C1: CuZnAl (55% CuO)	
4.4. Porównanie właściwości katalitycznych badanych układów zawierających miedź.....	180
<b>5. WNIOSKI.....</b>	<b>185</b>
<b>Literatura cytowana.....</b>	<b>187</b>



<b>Streszczenie/Summary</b> .....	197
<b>Załączniki:</b>	
Załącznik 1. Wykaz Rysunków.....	i
Załącznik 2. Wykaz Tabel.....	v
Załącznik 3. Wyniki testów katalitycznych.....	ix
Załącznik 4. Wykaz artykułów i prezentacji konferencyjnych dotyczących tematu rozprawy doktorskiej (współautorstwo JN) .....	xxxv
Załącznik 5. Wykaz otrzymanych stypendiów i grantów.....	xliii

## Wykaz symboli i skrótów

- A2S** – wysokoenergetyczny planetarny młyn kulowy *Activator 2S*
- bemit** –  $\text{AlO}(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$
- BPR** (ang. Ball to Powder Weight Ratio) – stosunek masy kul mielących do masy reagentów
- BSE** (ang. Back – Scattered Electrons) – detektor
- EDS** (Energy Dispersive Spectroscopy) – detektor
- FC** (ang. Fuel Cell) – ogniwo paliwowe
- I** – impregnacja
- IEA** (ang. International Energy Agency) – Międzynarodowa Agencja Energetyczna
- j.a.** – jednostki aparatury
- j.i.** – jednostki integracji
- MA** – mechanochemiczna obróbka
- Mtoe** (ang. Million tonnes of oil equivalent) – Mln ton ekwiwalentu ropy naftowej
- NASA** (ang. National Aeronautics and Space Administration) – Narodowa Agencja Aeronautyki i Przestrzeni Kosmicznej
- OSRM** (ang. Oxidative Steam Reforming of Methanol) – utleniający parowy reforming metanolu
- OT** – obróbka termiczna
- P6** – wysokoenergetyczny planetarny młyn kulowy *Pulverisette 6*
- Q** – obciążenie katalizatora ( $2,0 \text{ ml/cm}^3 \cdot \text{h}$ )
- rpm** (ang. rotation per minute) – ilość obrotów reaktora na minutę
- SEM** (ang. Scanning Electron Microscopy) – skaningowa mikroskopia elektronowa
- S<sub>BET</sub>** – całkowita powierzchnia właściwa wyznaczana metodą BET
- S<sub>BJH</sub>** – średnia średnica porów wyznaczana metodą BJH
- SHS** (ang. self-heat-sustaining reaction) – samowyzwalające się wysokotemperaturowe reakcje chemiczne
- SRM** (ang. Steam Reforming of Methanol) – parowy reforming metanolu
- TPR** – temperaturowo programowana redukcja
- W<sub>d</sub>** – wartość opałowa
- W<sub>e</sub>** – wydajność elektryczna
- WGS** (ang. Water Gas Shift) – reakcja gazu wodnego
- V<sub>BJH</sub>** – średnia objętość porów wyznaczana metodą BJH
- XRD** (ang. X-ray diffraction) – proszkowa dyfrakcja rentgenowska
- XRF** (ang. X-ray fluorescence) – fluorescencyjna spektrometria rentgenowska

## Wstęp

Obecnie świat uzależniony jest od kopalnych surowców energetycznych. Alarmujące dane na temat wyczerpywania się zasobów paliw kopalnych oraz degradacji środowiska wywołanej ich wydobyciem i użytkowaniem spowodowały podjęcie działań w poszukiwaniu alternatywnych i odnawialnych źródeł energii.

Najbardziej obiecującym, przyjaznym dla środowiska nośnikiem energii jest wodór charakteryzujący się z wysoką gęstością energetyczną. Niestety, w przeciwieństwie do konwencjonalnych surowców energetycznych wodór w stanie gazowym nie jest dostępny w naturze. Z tego powodu prowadzone są badania nad innowacyjnymi technologiami produkcji wodoru z surowców odnawialnych.

Wodór może być produkowany na kilka różnych sposobów, a następnie użyty do przeniesienia energii na krótki lub długi dystans lub do konwersji energii w danym miejscu na elektryczność i ciepło.  $H_2$  pozyskiwany jest z paliw kopalnych, węglowodorów, biomasy i wody oraz w procesach biologicznych.

Parowy reforming metanolu (SRM) jest obecnie jednym z najatrakcyjniejszych procesów produkcji wodoru. Z jednej cząsteczki  $CH_3OH$  w obecności pary wodnej można uzyskać aż trzy mole wodoru. Co więcej, sam metanol może być syntezowany z biomasy. Proces parowego reformingu metanolu wymaga zastosowania odpowiedniego katalizatora. Katalizator ten powinien być selektywny, aktywny w niskich temperaturach i stabilny w warunkach prowadzonego procesu. Technologia jego produkcji powinna być łatwa, powtarzalna i co bardzo ważne tania.

W najbliższej przyszłości nie jest możliwa całkowita rezygnacja z użytkowania paliw pochodzących z ropy naftowej. Jednakże, badania pro ekologiczne wprowadzają nowe rozwiązania, które mogłyby stopniowo zastępować lub wspomagać konwencjonalne produkcje energii na małą i dużą skalę.

Przykładem technologii sprzyjających środowisku są ogniwa paliwowe, zdające egzamin już od przeszło 50 lat np. w ekspedycjach kosmicznych. Mogą one być stosowane w systemach stacjonarnych, ale również w aplikacjach ruchomych. W zastosowaniach mobilnych ogniwa paliwowe wytwarzają energię służącą bezpośrednio do napędu, w przeciwieństwie do silników spalinowych

gdzie wytworzona energia cieplna jest przekształcana przez przekładnie mechaniczne na energię napędową. Są to efektywne źródła energii, wygodne w użytkowaniu i charakteryzujące się minimalną emisją związków szkodliwych. Zasilane są wodorem, gazami lub bezpośrednio metanolem. Produkty emitowane przez ogniwa składają się wyłącznie z obojętnej dla środowiska pary wodnej i CO<sub>2</sub>. Pojedyncze ogniwa paliwowe można łączyć ze sobą w celu osiągnięcia pożądanego poziomu generowanej mocy. Zespoły ogniw paliwowych o różnych kształtach stosuje się zarówno do zasilania pojedynczej żarówki jak i do napędzania maszyn przemysłowych. Kluczową sprawą, która blokuje masowe wprowadzenie ogniw paliwowych do życia codziennego jest wysoki koszt ich produkcji i eksploatacji.

Badania pokazują, że najwyższą aktywność w procesie SRM wykazują układy zawierające miedź jako fazę aktywną zdyspergowaną na czystych tlenkach lub układach tlenkowych takich jak ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> czy ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Katalizatory miedziowe są dobrze znane dzięki swej wysokiej aktywności i selektywności w kilku znaczących procesach takich jak synteza metanolu, reakcja WGS czy katalityczna selektywna redukcja NO<sub>x</sub>.

## Cel i zakres pracy

Głównym celem prezentowanej rozprawy doktorskiej było uzyskanie aktywnych i selektywnych katalizatorów tlenkowych zawierających miedź, mających zastosowanie do produkcji wodoru w procesie parowego reformingu metanolu. W tym celu, układy katalityczne otrzymywano na drodze mechanochemicznej obróbki uwzględniającej zasady *zielonej chemii*. Określenie właściwości fizykochemicznych otrzymanych materiałów. Dla osiągnięcia maksymalnej wydajności układu katalitycznego za cel obrano także ustalenie aktywnej formy miedzi.

Zakres części eksperymentalnej pracy obejmował:

- syntezę układów katalitycznych,
- opracowanie metodyki prowadzenia testów katalitycznych,
- kalibrację chromatografu gazowego na wszystkie reagenty występujące w procesie,
- przeprowadzenie testów katalitycznych w procesie parowego reformingu metanolu (SRM) techniką impulsową,
- przygotowano aparatury do prowadzenia testów katalitycznych techniką ciągłą,
- przeprowadzenie testów katalitycznych wybranych układów techniką ciągłą.

W celach porównawczych przebadane zostały układy tlenkowe o potencjalnych właściwościach katalitycznych syntezowane na drodze impregnacji oraz w wysokiej temperaturze. Testowano także układy nie zawierające miedzi jako fazy aktywnej, syntezowane tymi samymi metodami.

Badania realizowano wykorzystując takie metody i techniki pomiarowe jak:

- proszkowa dyfrakcja rentgenowska (XRD),
- elektronowa mikroskopia skaningowa połączona z rentgenowską ilościową analizą pierwiastkową (SEM-EDS),
- pomiary wielkości powierzchni właściwej ( $S_{\text{BET}}$ ) i porowatości ( $V_{\text{BJH}}$ ),
- fluorescencyjna spektrometria rentgenowska (XRF).



## 1. CZĘŚĆ LITERATUROWA

### 1.1. Znaczenie wodoru na tle alternatywnych surowców energetycznych

Obecnie świat staje w obliczu kryzysu spowodowanego wyczerpywaniem się zasobów paliw kopalnych oraz postępującą degradacją środowiska [1-5].

Równocześnie wzrost poziomu życia jest ściśle uzależniony od dostępności nośników energii otrzymywanych z ropy naftowej (benzyna, olej napędowy, paliwo lotnicze lub gaz płynny), węgla oraz gazu ziemnego [6, 7]. Rosnące zapotrzebowanie na energię spowodowane jest dążeniem do podwyższenia standardów życiowych [8, 9], a przede wszystkim szybkim rozwojem transportu. W 2009 roku 81% światowego zapotrzebowania na energię wytwarzano z paliw kopalnych, a 94% nośników energii wykorzystywanych w transporcie wyprodukowano z ropy naftowej [10]. Nadmierne użytkowanie paliw kopalnych bezpośrednio przyczynia się do zanieczyszczenia środowiska [1, 11-15].

W 2011 roku [10] Międzynarodowa Agencja Energetyczna (*IEA – International Energy Agency*) opublikowała coroczny raport przedstawiający między innymi prognozy wzrostu zapotrzebowania na energię do 2035 roku w przypadkach kontynuowania różnych scenariuszy polityki i strategii wzrostu gospodarczego. Jak wynika z danych zamieszczonych w tabeli 1.1 nawet w przypadku drastycznego ograniczenia tempa wzrostu zużycia energii pierwotnej, udział odnawialnych źródeł energii nie przekroczy 30 % i użytkowanie kopalnych surowców energetycznych nadal będzie głównym źródłem emisji antropogenicznego CO<sub>2</sub> (Tabela 1.2).

Tabela 1.1 Scenariusze zapotrzebowania na energię w latach 2020-2035 [10]

Lata	Zapotrzebowanie na energię (Mtoe*)						Udział nośnika energii (%)		Średnia roczna stopa wzrostu (%)	
	Scenariusz bieżącej polityki (SBP)			Scenariusz 450 (S450)			SBP	S450	SBP	S450
	2020	2030	2035	2020	2030	2035				
Całkowite zapotrzebowanie na energię pierwotną	15124	17173	18302	14185	14561	14870	100	100	1,6	0,8
Węgiel	4416	5060	5419	3716	2606	2316	30	16	1,9	-1,3
Ropa naftowa	4482	4808	4992	4182	3905	3671	27	25	0,9	-0,3
Gaz	3247	3848	4206	3030	3237	3208	23	22	2,0	0,9
Nuklearna	908	1024	1054	973	1452	1664	6	11	1,6	3,4
Hydro	366	419	442	391	488	520	2	3	1,8	2,4
Biomasa i odpady	1449	1647	1707	1554	2055	2329	9	16	1,3	2,5
Inne odnawialne	256	397	481	339	817	1161	3	8	6,3	9,9

\*Mtoe – Mln ton oleju ekwiwalentnego o kaloryczności 10000 kcal/kg

Tabela 1.2 Scenariusze emisji CO<sub>2</sub> w latach 2020-2035 [10]

Lata	Emisja CO <sub>2</sub> (Mt)						Udział nośnika energii (%)		Średnia roczna stopa wzrostu (%)	
	Scenariusz bieżącej polityki (SBP)			Scenariusz 450 (S450)			SBS	S450	SBS	S450
	2020	2030	2035	2020	2030	2035				
<b>całkowity CO<sub>2</sub></b>	<b>36067</b>	<b>40665</b>	<b>43320</b>	<b>31885</b>	<b>24784</b>	<b>21574</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>1,6</b>	<b>-1,1</b>
Węgiel	16725	18938	20182	13917	7575	5356	47	25	1,9	-3,2
Ropa Naftowa	11983	13036	13638	11118	10289	9616	31	45	1,0	-0,4
Gaz	7360	8691	9500	6850	6921	6603	22	31	1,9	0,5

Emitowanie do atmosfery ogromnych ilości gazów cieplarnianych oraz substancji szkodliwych takich jak CO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, węglowodorów, kancerogennych pyłów i innych zanieczyszczeń powoduje efekt globalnego ocieplenia, kwaśne deszcze, zubożenie warstwy ozonowej [3, 4, 6, 16-19], rozwój chorób cywilizacyjnych [20] czy zakłócenie równowagi ekosystemów.

Pojawiają się zatem uregulowania prawne mające na celu poprawienie sytuacji. W 1998 roku parafowano protokół z Kyoto [21] dotyczący zmian klimatycznych. Zawierał on uzgodnienia na temat redukcji emisji CO<sub>2</sub> średnio o 5,2% poniżej poziomu emisji w roku 1990.

Dodatkowym bodźcem poszukiwania alternatywnych rozwiązań energetycznych oraz nowych źródeł i nośników energii jest wzrost ceny ropy



naftowej [2, 15, 22, 23] oraz nierównomierne rozmieszczenie zasobów paliw kopalnych na naszym globie. W krajach rozwiniętych zapotrzebowanie na te paliwa znacząco przekracza ich własne zasoby i zmusza je do importu, zwłaszcza ropy naftowej i gazu, a wiele tych złóż znajduje się w krajach mało stabilnych politycznie [7, 20].

Opisane powyżej czynniki mobilizują naukowców do poszukiwania nowych metod eksploatacji odnawialnych źródeł energii (w tym wytwarzania energii z biomasy) [2, 3, 5, 8, 18, 19, 23-33], które stopniowo mogłyby ograniczyć zużycie paliw kopalnych. Takie rozwiązania powinny być wydajne, niezawodne pod względem technicznym, bezpieczne w użytkowaniu i opłacalne ekonomicznie [8, 15, 20, 34]. Powszechnie uważa się, że w najbliższej przyszłości najważniejszym nośnikiem czystej energii i alternatywnym paliwem będzie wodór [1, 8, 15, 17, 19, 23, 24, 29, 30, 32, 35-45], który jest idealnym, proekologicznym nośnikiem energii [13, 46, 47], ponieważ podczas jego spalania produkowana jest jedynie woda.

W przypadku procesów spalania cząsteczka wodoru ma najwyższą wartość opałową ( $W_d$ ). Wynosi ona  $119 \cdot 10^6 \text{ J/kg}$  i jest około 2,75 razy większa od wartości opałowej paliw węglowodorowych [1, 7, 16, 17, 48]. Dla porównania wartości opałowe  $W_d$  etanolu i biodiesla wynoszą odpowiednio  $26,9 \cdot 10^6 \text{ J/kg}$  oraz  $37,5 \cdot 10^6 \text{ J/kg}$  [49].

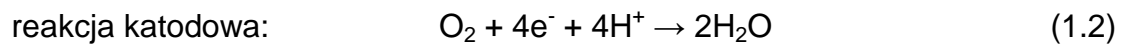
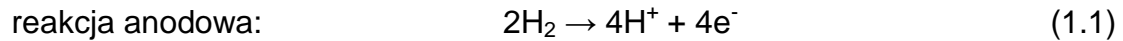
Pomimo tego, że wodór jest jednym z najbardziej rozpowszechnionych pierwiastków we wszechświecie to na Ziemi nie występuje w stanie wolnym i dla celów technologicznych otrzymuje się go w procesach parowego reformingu gazu ziemnego, frakcji ropy naftowej, węgla czy biomasy [46].

Jedną z innowacyjnych dróg wykorzystania potencjału energetycznego wodoru jest jego zastosowanie w ogniach paliwowych do wytwarzania energii elektrycznej [50-54].

### **1.1.1. Charakterystyka ogniw paliwowych**

Historia ogniw paliwowych sięga przeszło 170 lat. W roku 1838 Christian Friedrich Schönbein odkrył zasadę działania ogniwa paliwowego, a w 1842 William R. Grove zbudował jego prototyp [56, 57]. Pierwszy światowy patent, którego przedmiotem było ogniwo paliwowe zasilane mieszaniną gazu bogatą w CO, otrzymał w 1896 roku Wilhelm Borchers [57].

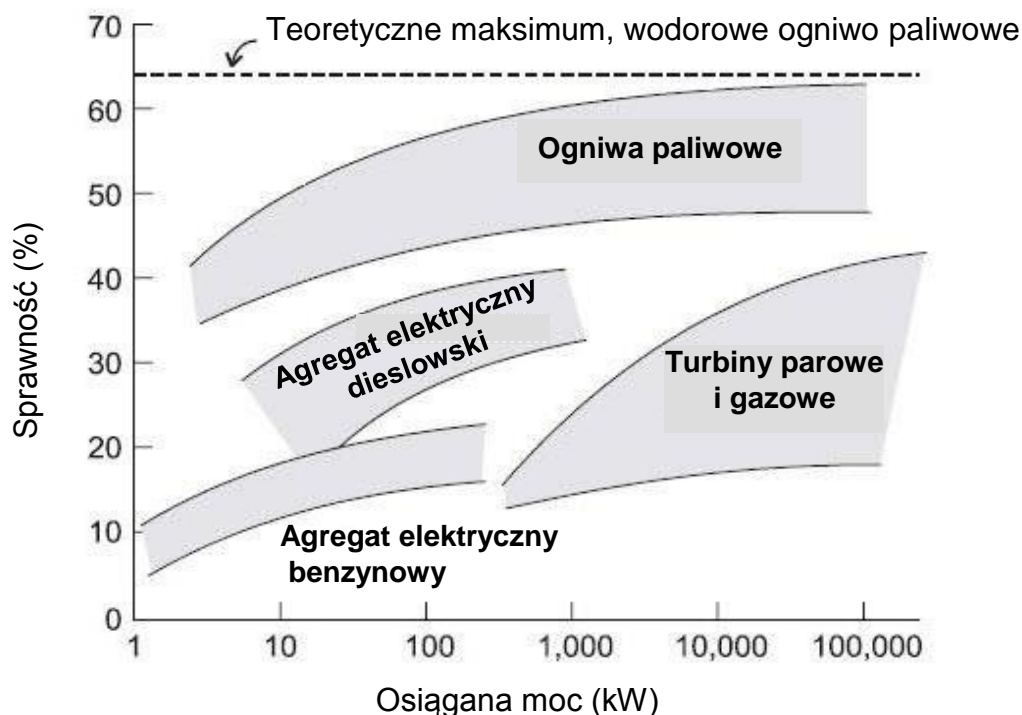
Najprostsze ogniwo paliwowe (wodorowe) składa się z dwóch elektrod – elektrody ujemnej (anody) i elektrody dodatniej (katody) oddzielonych membraną lub warstwą elektrolitu przewodzącą kationy. Wodór kierowany jest do przestrzeni anodowej, gdzie przy udziale katalizatora atomy wodoru są utleniane do  $H^+$ , a na katalizatorze katody tlen jest redukowany przy udziale protonów dyfundujących przez elektrolit:



Rozwój zastosowań ogniw paliwowych miał miejsce dopiero w latach 60-ych XX wieku [57, 59]. Między innymi zostały one wykorzystane w ekspedycjach kosmicznych *Gemini*, *Apollo* i programach kosmicznych *Shuttle* prowadzonych przez NASA [60].

Zarówno silniki spalinowe jak i ogniwa paliwowe są przetwornikami energii, które przekształcają energię chemiczną paliwa w bardziej użyteczne formy energii. Silniki spalinowe przekształcają ją na energię mechaniczną, ale w tym procesie wydzielają się równocześnie znaczne ilości ciepła, natomiast ogniwa paliwowe na energię elektryczną i niewielką ilość ciepła.

O zaletach ogniw paliwowych w stosunku do silników cieplnych decyduje ich wyższa sprawność energetyczna (Rys. 1.1) [61, 62]. Ogniwo paliwowe typu SOFC osiąga 45-65% sprawności, co stanowi blisko 1,8 razy więcej niż sprawność osiągnięta przez klasyczny silnik tłokowy o znacznie wyższej mocy (Tab. 1.3). Dodatkowymi aspektami przemawiającymi za stosowaniem ogniw paliwowych jest troska o środowisko i zdrowie ludzi. Ponadto, ze względu na brak ruchomych elementów, ogniwa są niezawodne i nie emitują hałasu [3, 63].



Rys. 1. 1 Porównanie sprawności przetwarzania energii chemicznej na elektryczną silników spalinowych i ogniw paliwowych [61]

Tabela 1.3 Właściwości wybranych generatorów energii elektrycznej [62]

Typ	Moc	Sprawność (%)
Silnik tłokowy suwowy	50kW – 6MW	33-37
Mikroturbiny	10kW – 300kW	20-30
ogniwo paliwowe z kwasem fosforowym (PAFC)	50kW – 1MW	40
ogniwo paliwowe ze stałym tlenkiem (SOFC)	5kW – 3MW	45-65
ogniwo paliwowe z membraną polimerową (PEMFC)	<1kW – 1MW	34-36
Systemy hybrydowe wykorzystujące odnawialne źródła energii	<1kW – 1MW	40-50

W stacjonarnych aplikacjach ogniwa paliwowe mogą być stosowane jako generatory elektryczności, w których równocześnie wytwarzana jest energia cieplna wykorzystywana np. do ogrzewania budynków, a w ruchomych aplikacjach są one stosowane do zasilania silników elektrycznych pojazdów, autobusów i pociągów oraz innych mobilnych urządzeń.

Zwyczajowo, ogniwa paliwowe dzielone są według zastosowanego elektrolitu, który oddziela anodę od katody, uniemożliwia bezpośredni kontakt

paliwa z utleniaczem, przewodzi ładunki elektryczne, ale blokuje przepływ elektronów.

Podstawowy podział dzieli ogniwa na pięć rodzajów [3, 33, 60, 63-65]:

- PEMFC – ogniwo paliwowe z membraną polimerową
- AFC – ogniwo paliwowe z elektrolitem zasadowym
- PAFC – ogniwo paliwowe z kwasem fosforowym
- MCFC – ogniwo paliwowe ze stopionym węglanem
- SOFC – ogniwo paliwowe ze stałym tlenkiem

Najważniejsze właściwości i parametry pracy ogniw paliwowych zostały zebrane w tabeli 1.4.

Tabela 1.4 Ogniwa paliwowe i ich typowe właściwości [3, 62, 63]

Typ	PEMFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
Elektrolit	Polimer stały	Wodny r-r KOH	Kwas fosforowy	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub> /Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Elektroda	Metale przejściowe	Tlenki Ni/Ag, Pt	Pt	Anoda Ni Katoda NiO	Anoda Co-ZrO <sub>2</sub> , Ni-ZrO <sub>2</sub> Katoda Sr-LaMnO <sub>3</sub>
Nośnik ładunku	H <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	O <sup>2-</sup>
Zakres temp. pracy (°C)	30-130	60-120	100-220	650-850	700-1000
Paliwo	Czysty H <sub>2</sub>	Czysty H <sub>2</sub>	Czysty H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> , CO, CH <sub>4</sub> , inne HC	H <sub>2</sub> , CO, CH <sub>4</sub> , inne HC
Trucizna	CO (50 ppm/stos)	CO, CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> , S	CO (<0,5%) S (<50 ppm)	S (<0,5 ppm)	S
Katalizator	Pt	Pt	Pt	Ni	perowskit
W <sub>e</sub> * (%)	35-45	35-55	40	>50	>50

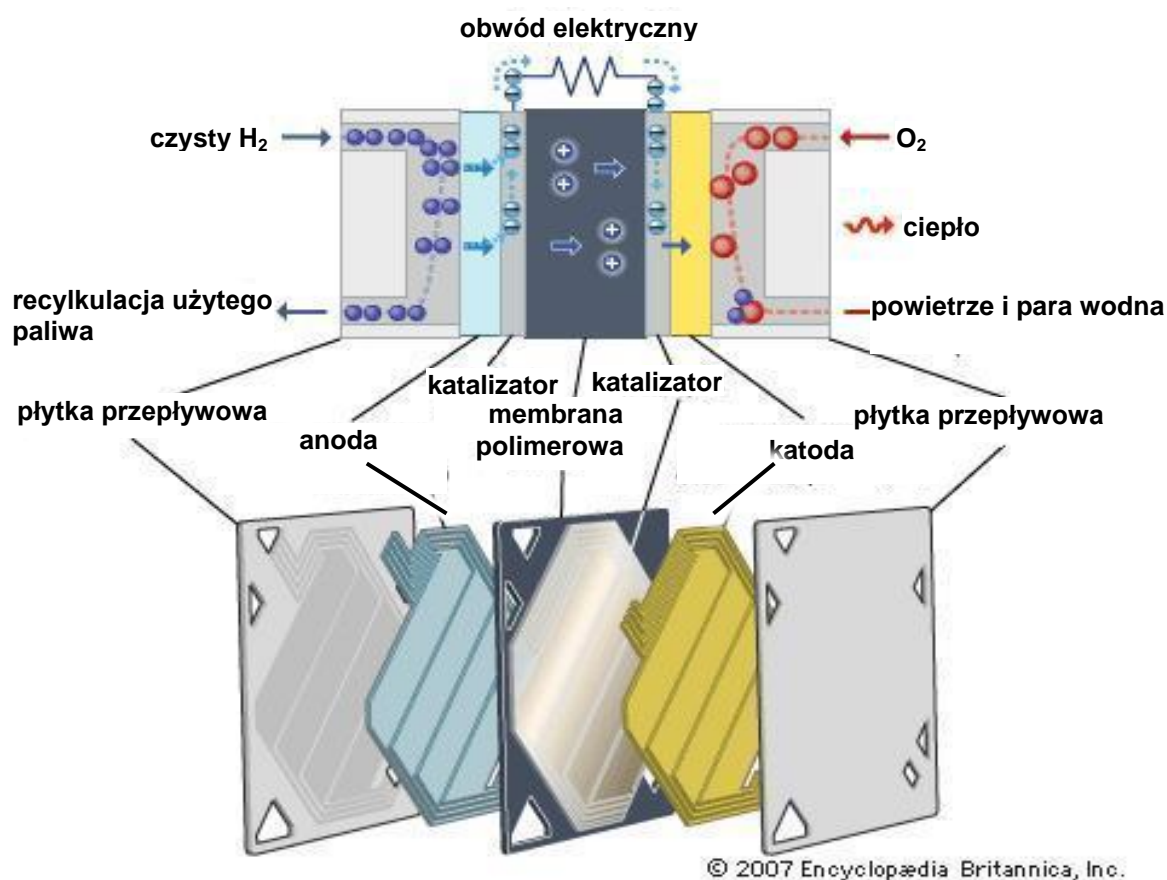
\*W<sub>e</sub> – wydajność elektryczna

**PEMFC** (*Proton Exchange Membrane lub Polimer Electrolyte Membrane*)  
Ogniwo zasilane jest czystym wodorem lub gazem wodorowym z reformingu. Membranę takiego ogniwa stanowi materiał polimerowy np. opatentowany Nafion [64]. Charakterystyczną cechą ogniw typu PEMFC jest duża sprawność wytwarzania energii elektrycznej oraz mała ilość wydzielanego ciepła. Stosowane są głównie do zasilania silników pojazdów elektrycznych oraz jako stacjonarne lub przenośne generatory energii elektrycznej [11, 36, 57, 61-63, 65, 66].

Komercyjnie tego typu ogniwa zastosowano w dużych miastach europejskich, Stanach Zjednoczonych, Kanadzie i Japonii do zasilania autobusów [3]. Ogniwa PEMFC są najbardziej zaawansowane pod względem technologicznym.

Najprostsze ogniwo wodorowe (Rys. 1.2) składa się z dwóch elektrod – ujemnej (anody) i dodatniej (katody) oddzielonej membraną przewodzącą jony lub warstwą elektrolitu. Wodór kierowany jest do przestrzeni anodowej, a tlen do katody. Atomy wodoru, po chemisorpcji na katalizatorze rozdzielają się na protony i elektrony.

Obecnie jako katalizatory stosowane są Pt oraz inne metale szlachetne. Te katalizatory są bardzo aktywne w niskich temperaturach, niestety równocześnie bardzo wrażliwe na zatrucie CO [57, 63, 67]. Jak wynika z doświadczeń zanieczyszczenie wodoru tlenkiem węgla rzędu 20 ppm powoduje w krótkim czasie nieodwracalne zablokowanie platynowego katalizatora. Zwiększenie tolerancji katalizatora na działanie CO nawet 20-krotnie można osiągnąć stosując nie czystą platynę, ale układy Pt-Ru lub PtRuMo, PtRuW [186].



Rys. 1.2 Zasada działania ogniwa paliwowego typu PEM [68]

**AFC** (*Alkaline Fuel Cell*)

Elektrolitem jest roztwór KOH. Reakcja elektrochemiczna przebiega w temperaturze od 100 do 250°C. Temperatura reakcji zależy od stężenia roztworu KOH. Wyższe temperatury reakcji pozwalają na osiągnięcie wyższej sprawności ogniwa dla generacji energii elektrycznej i ciepła. Jednak ogniwa AFC są wrażliwe na wszelkie zanieczyszczenia i wymagają paliwa o dużej czystości. Dodatkowo, KOH może reagować z obecnym w powietrzu CO<sub>2</sub> tworząc węglany. Proces ten zmniejsza stężenie jonów OH<sup>-</sup> w elektrolicie, powoduje obniżenie wydajności energetycznej ogniwa i skrócenie czasu jego pracy [57, 60, 63]. W porównaniu do ogniw PEMFC w ogniwach alkalicznych stosowane są tańsze katalizatory jak nikiel Raneya, srebro i magnez [57, 60]. W latach 1966-72 ogniwa AFC wykorzystywane były w programie kosmicznym Apollo [57, 60, 63]. Obecnie znajdują zastosowanie w konstrukcjach militarnych [3, 57, 62].

**PAFC** (*Phosphoric Acid Fuel Cell*)

Elektrolitem jest kwas fosforowy (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>). Tego typu ogniwa stosowane są do budowy systemów kogeneracji energii elektrycznej i ciepła. Ogniwa produkują energię elektryczną oraz parę wodną. Zaletą ogniw PAFC jest wysoka odporność na tlenki węgla co pozwala na stosowanie wielu paliw (ważne jest jednak odsiarczanie paliwa) [3, 57, 60, 62]. Ogniwa typu PAFC stosowane są w urządzeniach elektrycznych i transporcie (autobusy miejskie) [3, 57, 63].

**MCFC** (*Molten Carbonate Fuel Cell*)

Elektrolitem w tym ogniwie jest stopiony węglan Li/K. Ogniwa MCFC pracują w wysokich temperaturach i są używane jako elektrownie małej i średniej mocy. Wysoka temperatura reakcji zachodzącej w ogniwie pozwala na stosowanie szerokiego wachlarza paliw (gaz ziemny, benzyna, wodór, propan) [3, 60, 62-64].

**SOFC** (*Solid Oxide Fuel Cell*)

Ogniwo to posiada membranę wykonaną z ceramiki tlenkowej. Rezultatem wysokiej temperatury reakcji przebiegającej w tym ogniwie jest wysoka sprawność w systemach kogeneracji energii elektrycznej i ciepła. Cechuje się wysoką tolerancją na zanieczyszczenia paliwa (tlenki węgla i siarki), co pozwala na stosowanie wielu paliw [3, 60, 62-64]. Ogniwa typu SOFC stosowane są w urządzeniach elektrycznych [3, 64].



Podstawową wadą obecnie eksploatowanych ogniw paliwowych jest ich wysoki koszt, który często związany jest z drogimi materiałami wykorzystywanymi do ich produkcji. Ogniw paliwowe w porównaniu do konwencjonalnych generatorów energii elektrycznej mają także relatywnie krótki czas pracy [3].

### 1.1.2. Ogniwo paliwowe zasilane metanolem

Wytwarzanie wodoru w stacjonarnych instalacjach jego produkcji stwarza problemy z magazynowaniem i transportem, generując przy tym dodatkowe koszty. Zastosowanie metanolu jako paliwa mogłoby stanowić rozwiązanie tych problemów [43, 45, 51, 54, 63, 69-73].

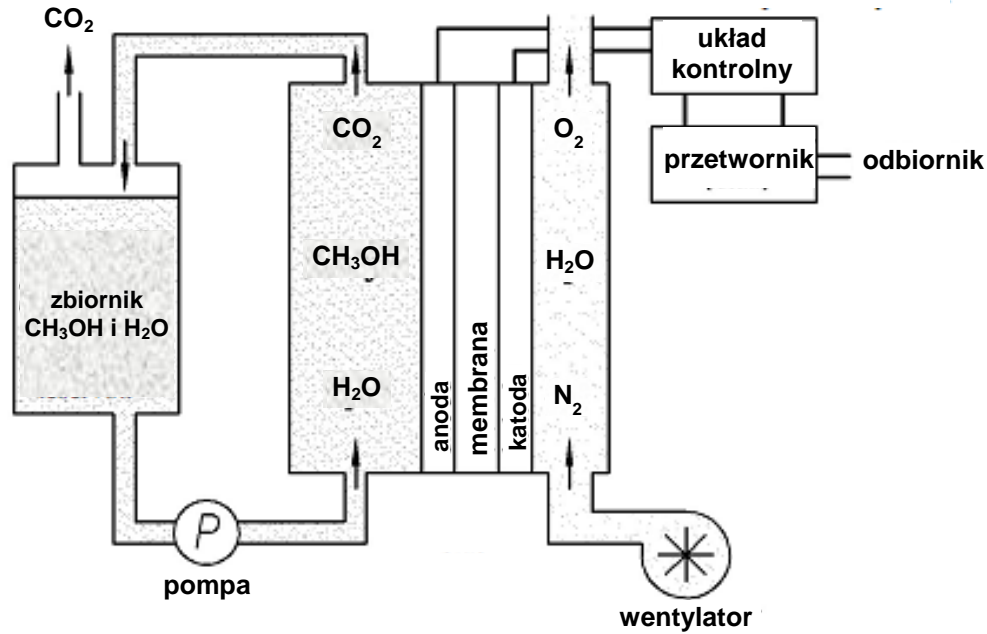
Dzięki zmianie w konstrukcji anody ogniwa paliwowego typu PEMFC opracowano ogniwo paliwowe zasilane metanolem **DMFC** (*Direct Methanol Fuel Cell*) [56, 67, 73-77]. Ogniwo paliwowe DMFC posiada polimerową membranę (zazwyczaj fluoropolimer z grupami sulfonowymi) tak jak ogniwo PEMFC. Elektrody zazwyczaj składają się z trzech warstw: warstwy katalitycznej, warstwy dyfuzyjnej oraz warstwy pokrywającej, gdzie warstwa katalityczna składa się z mieszaniny katalizatora i jonomeru. Zazwyczaj anodę stanowi PtRu, a katodę Pt [73]. Konstrukcja anody w ogniwie DMFC (Rys. 1.3) pozwala na bezpośrednie elektrochemiczne utlenienie mieszaniny metanolu i wody. Uzyskanie w tej reakcji (Reakcja 1.3) protony migrują do katody gdzie zredukowany jest tlen (Reakcja 1.4).

Zastosowanie ogniwa DMFC eliminuje problem składowania wodoru i atrakcyjne dla aplikacji przenośnych ze względu na niską temperaturę zachodzącej reakcji (około 80°C) [3, 57, 63, 64]. Ogniwa paliwowe typu DMFC, których podstawowe właściwości zebrano w tabeli 1,5, mają zastosowanie w notebookach i telefonach komórkowych [3, 73, 186]. Prowadzone są próby wykorzystania tego typu ogniw w przemyśle.

Tabela 1.5 Typowe właściwości ogniwa paliwowego typu DMFC [3, 57, 62, 63]

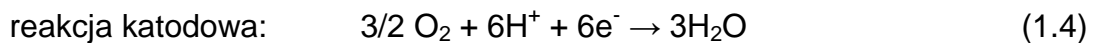
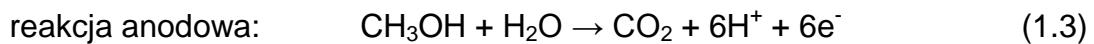
Typ	Elektrolit	Elektroda	Nośnik ładunku	Zakres temp. pracy (°C)	Paliwo	W <sub>e</sub> (%)
DMFC	Polimer stały	Metale przejściowe	H <sup>+</sup>	30-130	metanol	20-30

\*W<sub>e</sub> – wydajność elektryczna

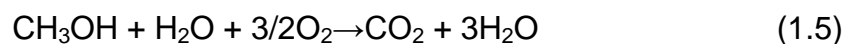


Rys.1.3 Schemat układu DMFC [186]

Na elektrodach zachodzą następujące reakcje elektrochemiczne [56, 64, 67, 73]:



Reakcja całkowita sprowadza się do:



Charakterystycznym jest, że ogniwa metanolowe nie są wyposażone w nawilżacze membrany (zaleta tych ogniw), gdyż woda dostarczana jest wraz z paliwem, tj. metanolem. Utleniaczem doprowadzanym do katody jest tlen z powietrza atmosferycznego. Istotnym problemem wpływającym na jakość pracy tych ogniw jest przenikanie metanolu przez membranę polimerową (podobne właściwości wody i metanolu), w wyniku czego na katodzie zachodzi niepożądana reakcja utleniania metanolu i zmniejsza się sprawność ogniwa [57, 186]. Nie mniej istotnym problemem pracy tych ogniw jest nieodwracalne blokowanie – „zatrucie” powierzchni anody przez CO, który jest produktem utleniania metanolu i zmniejsza powierzchnię czynną platyny. Co więcej, DMFC ma niską wydajność z powodu wolnej i skomplikowanej reakcji elektrochemicznej



[67, 75]. Zarówno CO<sub>2</sub> jak i N<sub>2</sub> (jeśli na elektrodzie dodatniej stosowane jest powietrze) mogą blokować pory warstwy dyfuzyjnej i katalizator [67, 186].

W przypadku ogniw metanolowych (DMFC) od przeszło 20 lat trwają poszukiwania odpowiednio wydajnego i taniego katalizatora [57]. Przed wszystkim rozważane jest zmniejszenie zawartości lub całkowite zastąpienie stosowanych do tej metali szlachetnych (gł. Pt) [57]. Jednym z rozwiązań jest zastosowanie stopów platyny z innymi metalami. Stwierdzono, że najbardziej aktywnym jest Pt-Ru [57, 73, 186]. W pracy Liu [55] złożony stop Pt<sub>52</sub>Ru<sub>48</sub> wykazuje wyższą aktywność niż katalizator z czystej platyny oraz jest mniej podatny na dezaktywację pozostałości metanolowej.

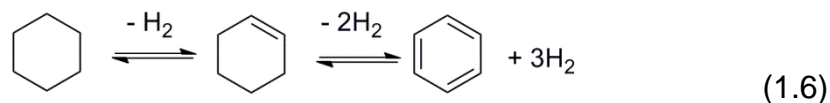
### 1.1.3. Metody produkcji wodoru

Technologie produkcji wodoru można podzielić na trzy główne kategorie [8, 29, 48, 78]:

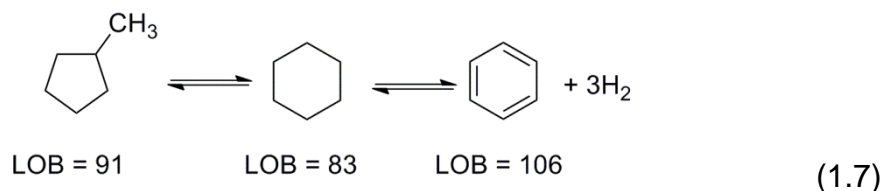
- Metody termiczne
  - Reforming parowy gazu ziemnego
  - Gazyfikacja paliw stałych
  - Piroliza biomasy
- Metody elektrochemiczne
  - Elektroliza
  - Fotoelektrochemiczna
- Metody biologiczne
  - Fotobiologiczna
  - Fermentacja beztlenowa

Z historycznego punktu widzenia w przemyśle naftowym pierwszym źródłem wodoru był katalityczny reforming benzyn. Proces ten polega na izomeryzacji i odwodornieniu węglowodorów nasyconych. Oprócz uzyskania benzyny o wyraźnie wyższej liczbie oktanowej uzyskuje się także cenny produkt uboczny jakim jest wodór. Najważniejsze reakcje chemiczne [80] przebiegające w procesie katalitycznego reformingu benzyn przedstawiono poniżej na przykładzie przemian węglowodorów C<sub>6</sub>.

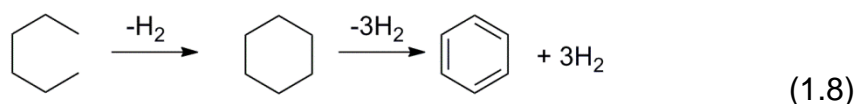
Odwodornienie sześciocząłonych naftenów do węglowodorów aromatycznych:



Dehydroizomeryzacja pięciocząłonych naftenów:

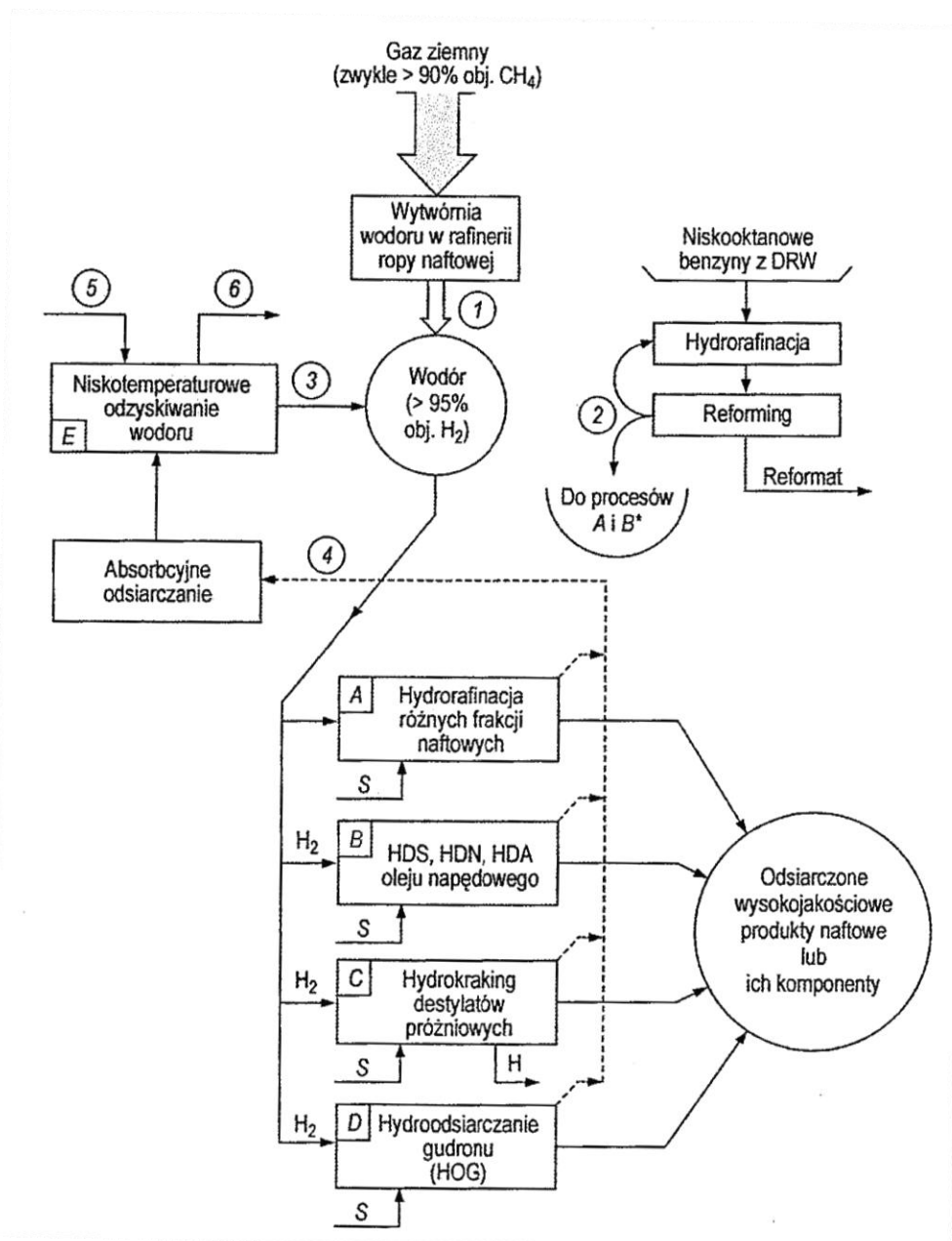


Aromatyzacja parafin



Jednakże pogłębienie przerobu ropy naftowej, rozwój procesów hydroodsiarczania, hydrowyafinacji półproduktów i produktów naftowych, a przede wszystkim wprowadzenie hydrokrakingu sprawiło, że „uboczna” produkcja wodoru w trakcie reformowania benzyn jest niewystarczająca dla pokrycia zapotrzebowania współczesnej rafinerii.

Niedobór wodoru rafinerie pokrywają prowadząc przede wszystkim proces reformingu metanu. Przykładowy schemat ideowy gospodarki wodorowej w rafinerii przedstawiono na rys. 1.4.



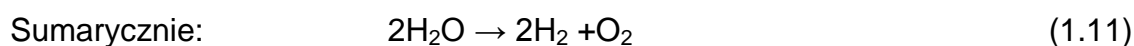
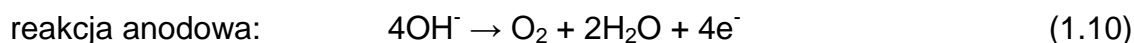
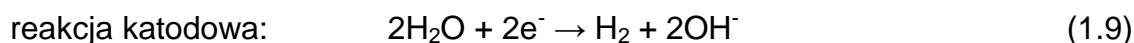
Rys. 1.4 Schemat ideowy gospodarki wodorem w rafinerii ropy naftowej [80]

S- surowe frakcje naftowe, H – ciężki hydrogenizat, HDS – hydroodsiarczanie, (1) gaz wodorowy z wytwórni wodoru powyżej 95% H<sub>2</sub>, (2) gaz wodorowy z reformingu benzyn 75-85% H<sub>2</sub>, (3) gaz wodorowy z odzysku powyżej 95% H<sub>2</sub>, (4) gazy odlotowe z rafineryjnych procesów „wodorowych” (A-D) 30-70% H<sub>2</sub>, (5) frakcja metanowo-wodorowa wydzielona z gazów tzw. pirolizy olefinowej ok. 70% H<sub>2</sub>, (6) opalowe gazy rafineryjne, (7) gazy „kwaśne” bogate w siarkowodór (70-80% obj. H<sub>2</sub>S).

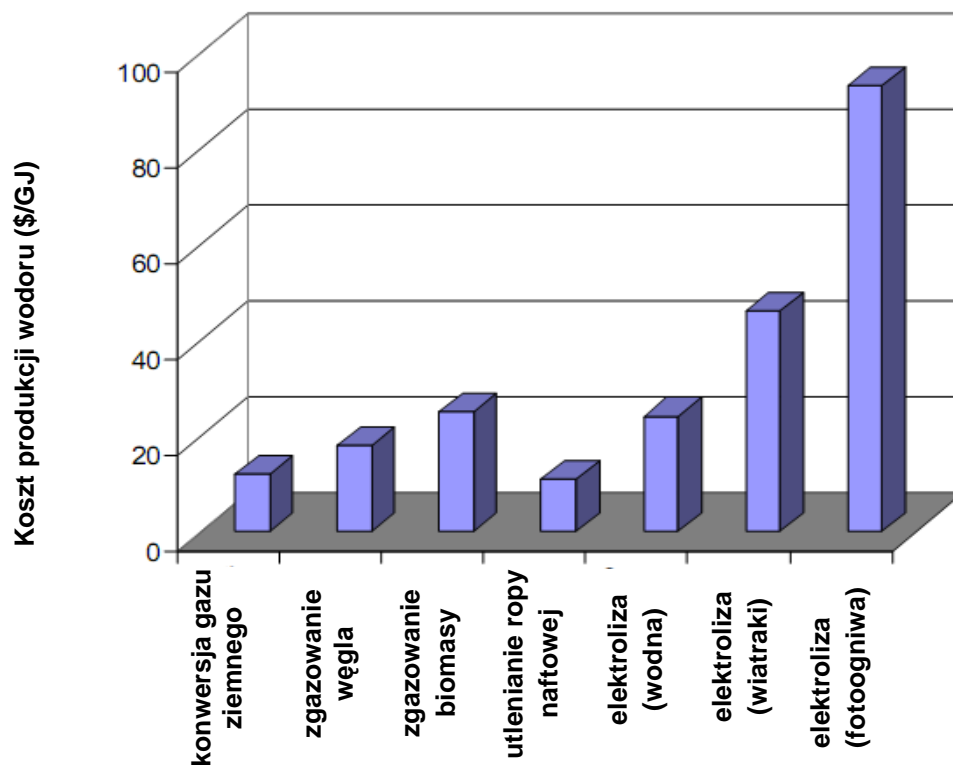
Obecnie około 96% wodoru pochodzi z procesów przerobu paliw kopalnych (4% z elektrolizy) [7, 33]. Jednakże, produkcja H<sub>2</sub> z paliw kopalnych powoduje powstawanie co najmniej takich samych ilości CO<sub>2</sub> jak w bezpośrednim spalaniu paliw nieodnawialnych.

Elektroliza jest procesem, który wydaje się najprostszym i dającym bardzo czysty wodór. Polega na wymuszeniu reakcji chemicznych w przewodniku elektrolitycznym, gdzie nośnikami ładunków elektrycznych są kationy i aniony. Ruch jonów odbywa się dzięki podłączeniu zewnętrznego źródła prądu stałego do elektrod zanurzonych w ciekłym przewodniku jonowym. Proces elektrolizy zachodzi w roztworach wodnych mocnych kwasów, zasad, soli oraz w stopionych solach.

Katoda dostarcza elektrony kationom, które redukują się i przechodzą w stan cząsteczkowy (Reakcja 1.9). Anoda odbiera elektrony od anionów, które oddają swe ujemne ładunki, przechodząc również w stan atomowy lub cząsteczkowy (Reakcja 1.10) [186].



Wynikiem tego procesu jest gazowy wodór oraz tlen, praktycznie bez żadnych zanieczyszczeń chemicznych.



Rys. 1.5 Koszty wytwarzania wodoru w 2000 roku [186]

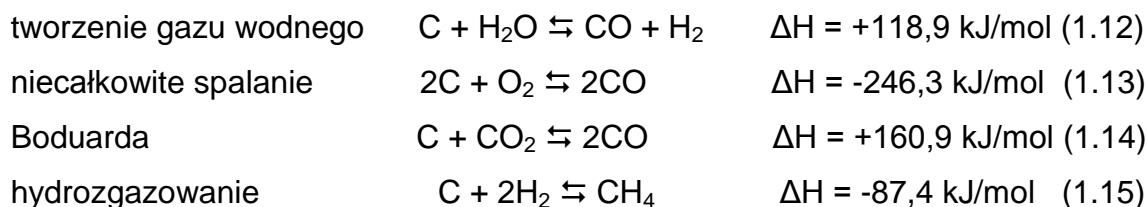
Jednakże, proces elektrolizy pochłania ogromne ilości energii generując wysokie koszty (Rys. 1.5), a wytwarzanie energii elektrycznej jest zwykle połączone z emisją CO<sub>2</sub> do atmosfery.

Spośród termicznych metod uzyskiwania wodoru na skalę przemysłową najważniejszymi są gazyfikacja węgla lub pozostałości naftowych, parowy reforming gazu ziemnego i piroliza biomasy [79].

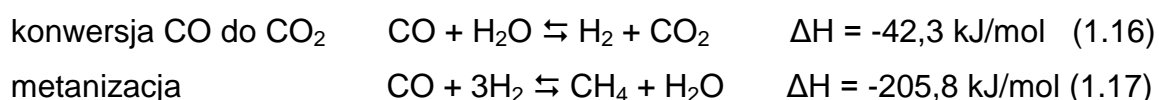
Proces zgazowania węgla to całokształt przemian termodynamicznych obejmujący wymianę ciepła i masy oraz wielokierunkowe egzo- i endotermiczne reakcje chemiczne zachodzące w podwyższonych temperaturach i prowadzące do konwersji paliwa stałego (węgla kamiennego, koksu, węgla brunatnego) do postaci gazowej [80, 186]. Oprócz surowców, które podlegają zgazowaniu, w procesie wykorzystuje się czynnik zgazowujący – przegrzaną mieszaninę tlenu i pary wodnej. W wyniku zgazowania węgla i koksu otrzymuje się gaz syntezowy.

W trakcie tego procesu przebiegają także reakcje uboczne: węgla z wytwarzającym się wodorem oraz ditlenkiem węgla oraz reakcje wtórne.

#### Reakcje pierwotne:



#### Reakcje wtórne:



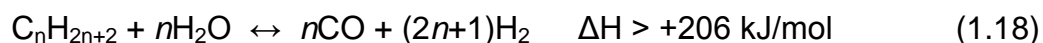
W zależności od konkretnych rozwiązań technologicznych procesu zgazowania węgla otrzymuje się gaz o różnym składzie. Zależy on głównie od parametrów zgazowania, rodzaju czynników zgazowujących oraz od jakości węgla. Najbardziej typowe technologie to zgazowanie w osuwającej się warstwie (proces *Lurgi*), zgazowanie fluidalne (proces *Winklera*) i zgazowanie przepływowe (proces *Koppers-Totzek*).

Zużycie tlenu w procesach zgazowania węgla jest stosunkowo duże (200-550 m<sup>3</sup> na 1 t wsadu węglowego). Koszt tlenu jest zatem bardzo znaczącym składnikiem kosztów wytwarzania wodoru.

Zgazowaniu poddawane mogą być także gudron czy ciężkie pozostałości naftowe. Procesy te stosuje się przede wszystkim w rafineriach ropy naftowej do wytwarzania wodoru zużywanego w dużych ilościach głównie w procesach hydrowy rafinacji i hydrokrakingu. Zaletą procesu jest możliwość wykorzystania jako surowca tanich frakcji odpadowych – pozostałości ropnych lub asfaltów wydzielonych z tych pozostałości. Podstawową wadą tych procesów jest wysoki koszt wytwarzania wodoru. W porównaniu do wytwarzania wodoru metodą parowego reformingu gazu ziemnego jest on 1,2-1,5 – krotnie większy. Dodatkowo, koszty inwestycyjne instalacji zgazowania są blisko dwukrotnie większe od kosztu budowy instalacji parowego reformingu.

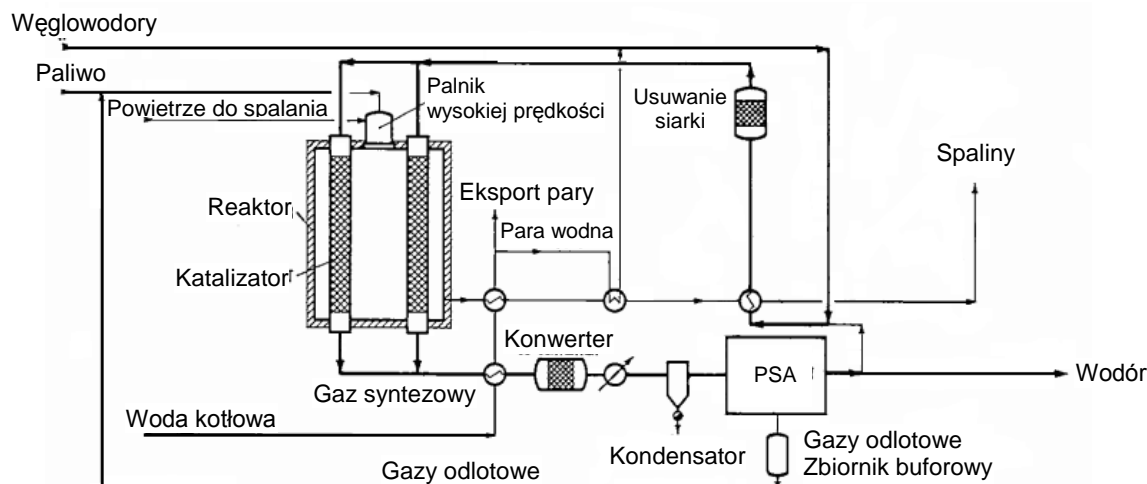
Względy ekonomiczne są główną przyczyną małego rozpowszechnienia procesów zgazowania. Realizowane są one tylko tam gdzie występuje deficyt gazowych surowców do wytwarzania wodoru [80]. O dominacji procesu parowego reformingu węglowodorów decydują niższa energochłonność produkcji wodoru z gazu ziemnego, a także technologiczne i proekologiczne zalety gazu ziemnego jako surowca.

Katalityczny reforming parowy jest dzisiaj najbardziej wydajną energetycznie i najbardziej rozpowszechnioną metodą produkcji wodoru. Surowcami w tym procesie są gaz ziemny, suche gazy rafineryjne, gazy płynne lub benzyna [80]. Na katalizatorze Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mieszanina par surowca węglowodorowego i pary wodnej ulega konwersji do wodoru i tlenku węgla (Reakcja 1.18) ale proces ten jest silnie endotermiczny.



Przemysłowe realizacje tego procesu różnią się przede wszystkim sposobem dostarczania ciepła [80]. Uproszczony schemat procesu reformingu parowego przedstawia rysunek 1.6.

Sprawność konwersji węglowodorów do wodoru przy zastosowaniu nowoczesnych reformerów osiąga wartości rzędu 90%.



Rys. 1.6 Uproszczony schemat procesu parowego reformingu [81]

Głównymi elementami instalacji produkcji wodoru są reaktor oraz z węzeł oczyszczania wodoru metodą PSA (*pressure-swing adsorption*). Wsad jest mieszany ze strumieniem wodoru, następnie podgrzewany i przesyłany do absorbera w celu usunięcia związków siarki. Po przejściu surowca przez rury reaktora wypełnione katalizatorem, mieszanina poreakcyjna składająca się z wodoru, CO, CO<sub>2</sub> i CH<sub>4</sub> kierowana jest do konwertera tlenku węgla gdzie tworzą się dodatkowe ilości wodoru. Czysty produkt jest oddzielany od zanieczyszczeń w instalacji PSA. Gazy odlotowe dodawane są do strumienia paliwa, natomiast część oczyszczonego wodoru używana jest podczas hydroodsiarczania surowca. Zazwyczaj otrzymuje się wodór o czystości 99,999 %v/v, opcjonalnie można otrzymać wodór o czystości 99,9999 %v/v [82].

Z ekologicznego punktu widzenia, rozsądnym wydaje się wykorzystanie odnawialnych surowców w procesach produkcji wodoru a w szczególności powszechnie dostępnej biomasy, Procesy te są obecnie intensywnie badane [1, 4, 7, 30, 83-85].

Biomasa zaspokaja około 13% światowego zapotrzebowania na energię. Obecnie głównie wykorzystywana jest w krajach rozwijających się w procesie mało wydajnego bezpośredniego spalania i generowania energii cieplnej w gospodarstwach domowych [4, 20].



Źródła biomasy mogą być podzielone na 4 kategorie [4, 6, 86]:

#### Drewno

- Drewno opałowe
- Odpady leśne (zrębki, ścinki, pozostałości po wyrębie drzew, kora, trociny i wióry)
- Rośliny energetyczne, np. wierzba wiciowa
- Odpady drzewne powstające podczas pielęgnacji terenów zielonych

#### Słoma i odpady rolnicze

- Słoma zbóż, roślin oleistych (np. rzepak) i roślin strączkowych
- Pozostałości po zbiorach np. łuski orzechów kokosowych, resztki z kolb kukurydzy
- Odpady i produkty uboczne przemysłu przetwórczego np. pozostałości po przerobie trzciny cukrowej i wyłoki z oliwek

#### Hodowla alg

#### Inne odpady organiczne

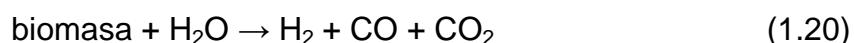
- Odchody zwierzęce np. trzody chlewnej, kurcząt i bydła,
- Osady ściekowe np. pochodzące ze ścieków komunalnych,
- Biodegradowalne składniki odpadów komunalnych

Produkcja wodoru z biomasy [48] oparta jest głównie na następujących reakcjach:

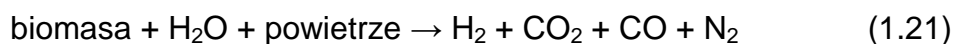
Piroliza biomasy:



Katalityczna parowa gazyfikacja biomasy:



Gazyfikacja biomasy powietrzem:



Pozyskiwanie wodoru z biomasy może odbywać się na drodze termochemicznej (piroliza i gazyfikacja) oraz biologicznej (pośrednia i bezpośrednia biofotoliza, fotofermentacja i ciemna fermentacja). Bioprocessy produkcji wodoru prowadzone są z udziałem enzymów (hydrogenazy i nitrogenezy) zwykle w warunkach zbliżonych do warunków normalnych oraz są przyjazne dla środowiska [4, 7].

Procesy biologicznej produkcji  $\text{H}_2$  można podzielić na procesy fotosyntetyczne i nie wymagające stosowania światła. W przypadku pierwszej



grupy metod, bezpośrednio lub pośrednio wykorzystuje się biofotolizę lub fotofermentację [4, 16]. W procesach fotosyntezy realizowanych przy udziale beztlenowych mikroorganizmów, które wykorzystują CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O do produkcji gazu wodorowego [1, 2] wodór jest produkowany jako produkt uboczny podczas konwersji odpadów organicznych. Etapem pośrednim w tym procesie jest powstawanie kwasów organicznych, które następnie ulegają przemianie do metanu.

Niestety, produkcja wodoru w procesach biotechnologicznych ma liczne ograniczenia i wady [4, 46]. W porównaniu do paliw kopalnych, biomasa ma niską gęstość energetyczną [83], a uzyskiwane wydajności wodoru w przeliczeniu na biomasę są relatywnie niskie (16-18%) [7]. Kolejny problemem stanowi sezonowa dostępność biosurowców i ich wysoka cena [3, 7, 83].

### Produkcja wodoru z metanolu

Spośród ogromnej ilości związków organicznych metanol jest wydajnym „nośnikiem” wodoru i wygodnym surowcem do jego produkcji [87, 88]. Ma stosunkowo wysoką gęstość energetyczną, nie wymaga odsiarczania [89, 94-96] a jego magazynowanie, transport i dystrybucja nie stwarzają znaczących problemów [9, 14, 32, 89-93]. Dodatkowo, jest łatwo dostępny, posiada wysoki stosunek H/C, ale jest silnie trujący.

Konwersja metanolu do wodoru może być prowadzona w niskich temperaturach [26, 52, 92, 94, 95], a brak wiązań C-C w cząsteczce zmniejsza ryzyko dezaktywacji katalizatora przez depozyt węglowy [39, 41, 52, 70, 94, 97-99].

Wodór z metanolu może być produkowany w czterech reakcjach [32, 33, 36, 41, 42, 71, 90, 91, 100-104]:

- Rozkład metanolu



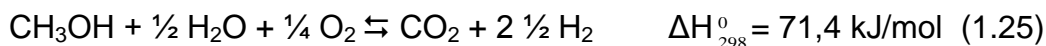
- Reforming parowy



- Częściowe utlenianie



- Utleniający reforming parowy - połączenie reakcji 1.23 i 1.24



### Parowy reforming metanolu (SRM)

Najwyższą wydajność wodoru (3 mole na 1 mol  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) można uzyskać na drodze reformingu parowego. SRM jest odwracalnym procesem endotermicznym ograniczonym równowagą termodynamiczną [105]. Odebranie jednego lub więcej produktów z mieszaniny poreakcyjnej przesuwa równowagę w kierunku tworzenia  $\text{H}_2$ .

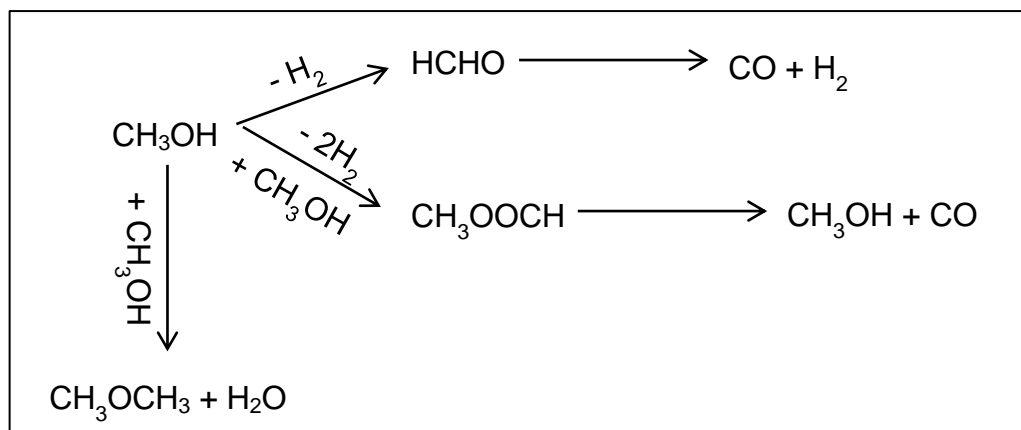
Analizę termodynamiczną dla procesu SRM przy wykorzystaniu metody minimalizacji wolnej energii Gibbsa przeprowadzili m.in. K Faungnawakij [106] oraz N. Katiyar [105]. Zakresy parametrów operacyjnych obu analiz zostały przedstawione w tabeli 1.6.

W drugim przypadku analizę prowadzono rozpatrując cztery typy reaktorów ze stałym złożem katalizatora. Obok typowego reaktor kontaktowego, wykorzystywano reaktor membranowy z oddzieleniem  $\text{H}_2$ , reaktor z oddzieleniem  $\text{CO}_2$  w złożu adsorbentu oraz reaktor z oddzieleniem  $\text{H}_2$  i  $\text{CO}_2$ .

Tabela 1.6 Zestawienie parametrów operacyjnych analiz termodynamicznych [105, 106]

Analiza	Ciśnienie (atm)	Temperatura (°C)	Stosunek pary wodnej do metanolu (wodoru do węgla)	Literatura
I	1	27-387	0-4	[105]
II	0,5-3	25-1000	(0-10)	[106]

N. Katiyar [105] porównał wyniki obliczeń termodynamicznych z danymi eksperymentalnymi otrzymanymi dla różnych katalizatorów. W cytowanej pracy rozpatrywano 13 możliwych reakcji zachodzących podczas konwersji metanolu do wodoru. Zaproponowano trzy ścieżki reakcji przemian metanolu.



Rys. 1.7 Możliwe ścieżki reakcji rozkładu metanolu

Jak wynika z rysunku 1.7 na katalizatorach tlenkowych zarówno metanol jak i eter dimetylowy nie reagują z cząsteczkami pary wodnej. Aktywność w reakcji z wodą wykazują produkty pośrednie powstające w wyniku konwersji metanolu to znaczy ale aldehyd i kwas mrówkowy.

Z zależności stałej równowagi reakcji SRM (1.23) od temperatury, można wnioskować, że znacząca konwersja metanolu do wodoru może zachodzić już w temperaturach powyżej 25°C. Natomiast całkowitą konwersję metanolu (przy ciśnieniu równym 1atm) uzyskać w zakresie temperatur 237-287°C i stosunku pary wodnej do metanolu 1-1,5 mol/mol.

Ponadto Z danych zamieszczonych w publikacji [105] wynika, że zastosowanie reaktora wyposażonego w membrany lub/i adsorbent może znacząco usprawnić przebieg procesu SRM.

M. Lachowska [155] również przeprowadziła analizę termodynamiczną procesu SRM. W opublikowanej pracy kreślono wpływ temperatury, stężeń początkowych substratów i ciśnienia na równowagowe stopnie przemiany metanolu oraz równowagowy skład mieszaniny produktów.

W modelu matematycznym procesu uwzględniono reakcje metanolu z parą wodną (1.23) oraz redukcji CO<sub>2</sub> wodorem (1.30). Wykazano, że wzrost ciśnienia powoduje zmniejszenie równowagowego stopnia przemiany w reakcji tworzenia wodoru (1.23) oraz wzrost równowagowego stopnia przemiany w reakcji tworzenia tlenku węgla (1.30). Stwierdzono, że proces SRM powinien być prowadzony pod ciśnieniem atmosferycznym w możliwie niskich temperaturach. Ponadto wykazano, że wzrost temperatury powoduje wzrost

równowagowych stopni przemiany, ale zwiększenie temperatury procesu powyżej 200°C powoduje znaczny wzrost stężenia niepożądanego tlenku węgla.

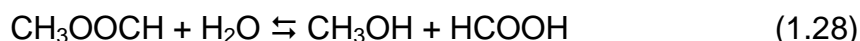
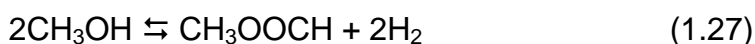
### Badania mechanizmu reakcji

Mechanizm reakcji parowego reformingu metanolu nie jest do końca poznany i wciąż stanowi obiekt badań. W literaturze pojawiają się różne koncepcje przedstawiające przebieg tego procesu [27, 103, 107].

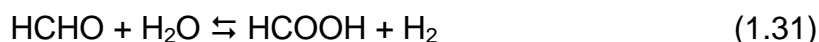
Powszechnie przyjmuje się [22, 26, 41, 89, 108], że podczas procesu SRM zachodzą dwie równoległe reakcje:



W swojej pracy doktorskiej [107] H. Purnama oraz w publikacji przeglądowej na temat parowego reformingu metanolu na katalizatorach tlenkowych opracowanej przez Sandrę Sá [27] są zestawione doniesienia na temat innych możliwości przebiegu procesu SRM na katalizatorach miedziowych. Rozpatrywane są dwa schematy reakcji elementarnych. Pierwszy [27, 105, 107] polegający na wstępnej konwersji metanolu do mrówczanu metylu (Reakcja 1.27), którego dalsze etapy opisują reakcje 1.28 i 1.29.

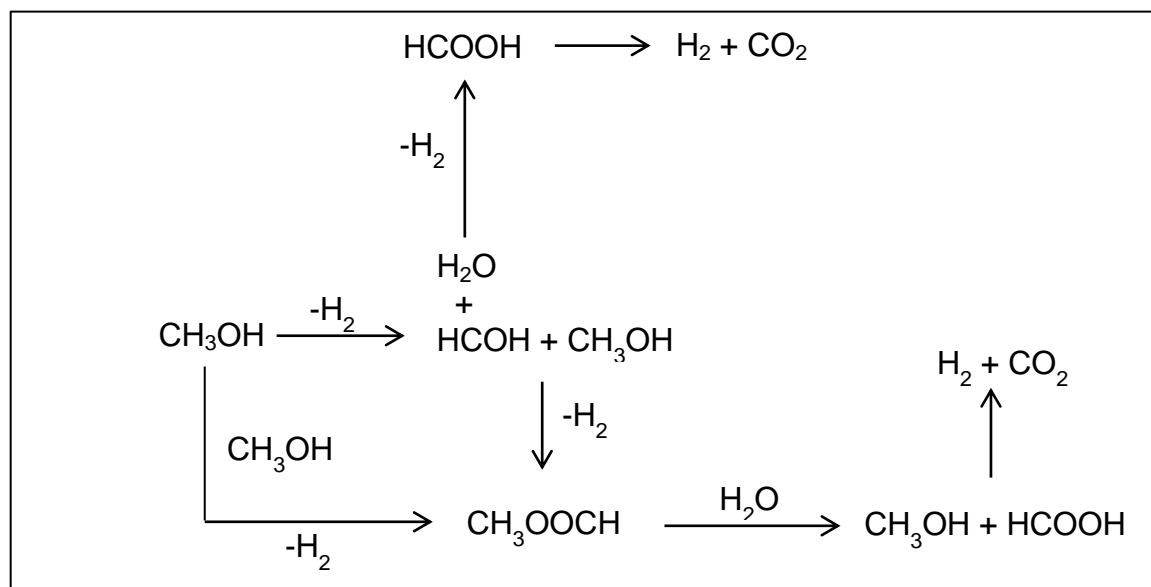


Oraz drugi mechanizm, w którym etapem przejściowym jest redukcja do aldehydu mrówkowego (Reakcje 1.30-1.32, Rysunek 1.8).



Zwraca uwagę fakt, że w zaproponowanym zestawie reakcji elementarnych żadna ze ścieżek konwersji metanolu nie prowadzi do CO. Może

on powstawać w odwrotnej reakcji WGS (1.33) lub z podczas rozkładu metanolu (Reakcja 1.22).



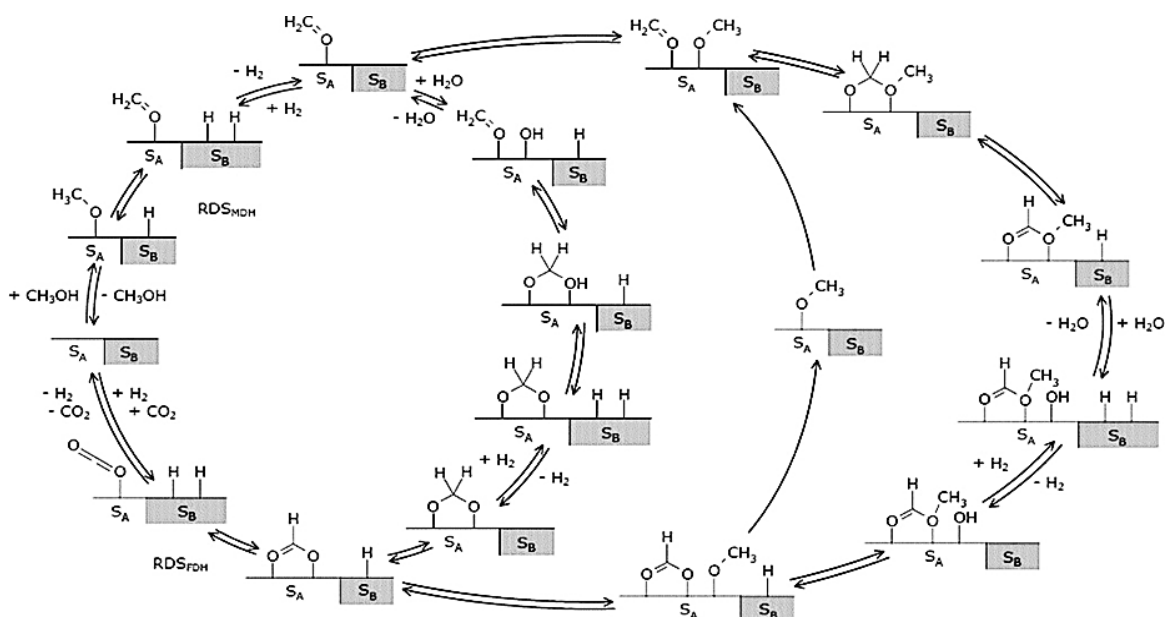
Rys. 1.8 Schemat konwersji metanolu z parą wodną [107]

Ponieważ kontakty miedziane zazwyczaj nie katalizują reakcji prowadzących do metanu [108] w rozpatrywanych mechanizmach procesu konwersji metanolu do wodoru i  $\text{CO}_2$  na ogół nie uwzględnia się uprzywilejowanych termodynamicznie reakcji elementarnych prowadzących do  $\text{CH}_4$ .

Na podstawie kilku zaproponowanych mechanizmów B. Frank i współautorzy [109] opracowali cykl katalitycznych reakcji elementarnych zachodzących podczas parowego reformingu metanolu (Rys. 1.9).

Początkiem cyklu jest dysocjacyjna adsorpcja metanolu na powierzchni katalizatora prowadząca w efekcie do utworzenia chemisorbowanych grup  $-\text{O}=\text{CH}_2$ , na centrach aktywnych katalizatora.

Pomimo braku jednoznacznego potwierdzenia hipotezy powyższej na temat mechanizmu reakcji pomiędzy metanolem i parą wodną, ścieżka reakcji biegnąca przez mrówczan metylu wydaje się najbardziej prawdopodobna.



Rys. 1.9 Cykl katalityczny parowego reformingu metanolu na podstawie badań Jiang, Peppley oraz Takezawa i Iwasa. Dotyczy różnych aktywnych centrów na powierzchni  $S_A$  i  $S_B$  [109]

W doniesieniach literaturowych na temat procesu SRM nie znaleziono publikacji sygnalizujących obecność eteru dimetylowego w produktach. Jednakże powszechnie znana jest wysoka aktywność tlenku glinu w prowadzących do tego produktu.

W swojej pracy R. Tleimat-Manzalji [178] przedstawia konwersję metanolu (Reakcja 1.34) do eteru dimetylowego na amorficznym  $Al_2O_3$  oraz  $\gamma-Al_2O_3$ , które jak zostanie opisane w dalszej części rozprawy stanowią nośnik fazy aktywnej katalizatorów parowego reformingu metanolu.



Inne prace przedstawiają syntezę eteru z gazu syntezowego na miedziowych katalizatorach  $Cu-ZnO-Al_2O_3$  [179-183]. Ten sam układ jest najpopularniejszym katalizatorem procesu SRM. Dlatego, celowym wydaje się rozważenie powstawania tego związku w trakcie procesu SRM.

Taką ewentualność rozpatrywano podczas analizy termodynamicznej [105] gdzie eter dimetylowy (produkt uboczny procesu parowego reformingu metanolu) był odpowiedzialny za tworzenie depozytu węglowego na katalizatorze (Reakcja 1.35).



Najbardziej niepożądanym i niebezpiecznym produktem ubocznym jest tlenek węgla. Tlenek węgla m.in. dezaktywuje katalizatory platynowe, najczęściej stosowane w ogniwach paliwowych typu PEMFC i DMFC [67]. Dlatego dopuszczalne stężenie CO w strumieniu wodoru zasilającego te ogniwa wynosi maksymalnie 10ppm [84, 105].

Poza szeroko prowadzonymi badaniami dotyczącymi ulepszania znanych obecnie katalizatorów dla parowego reformingu metanolu trwają badania nad rozwiązaniami konstrukcyjnymi reaktorów. Przykładowo, grupa kierowana przez P. K. Seelam [84] badała proces reformingu parowego etanolu przy wykorzystaniu reaktora membranowego. Najlepsze wyniki uzyskano w przypadku stosowania membrany Pd-Ag osadzonej na porowatym spieku wykonanym ze stali nierdzewnej, która umożliwiała selektywne usuwanie wodoru z mieszaniny reakcyjnej i zwiększenie konwersji substratów.

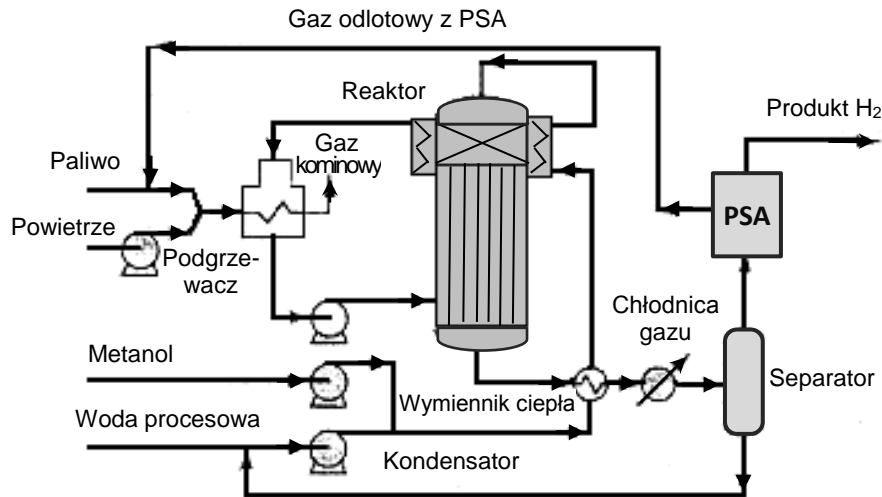
Inne rozwiązanie opisano w pracy [110] gdzie wykazano, że zastosowanie w reaktorze dodatkowej (periodycznie regenerowanej) warstwy adsorpcyjnej umożliwi obniżenie stężenia CO<sub>2</sub> i CO w strumieniu wodoru o wysokiej czystości.

### **Przemysłowe zastosowanie procesu parowego reformingu metanolu**

W przemyśle, proces parowego reformingu metanolu jest wykorzystywany w przypadkach kiedy zapotrzebowanie na wodór jest na tyle małe, że nie opłaca się produkować go metodą parowego reformingu metanu, natomiast dostawy sprężonego wodoru są zbyt kosztowne. Są to np. zakłady przemysłu spożywczego.

W dostawach małych stacjonarnych instalacji produkujących od 100 do 3000Nm<sup>3</sup>/h. wodoru specjalizują się duńska firma Haldor Topsøe [156] oraz Caloric Anlagenbau GmbH [82]. Surowcem jest mieszanina metanolu i wody, która w fazie parowej w obecności katalizatora ulega konwersji do mieszaniny H<sub>2</sub>, CO i CO<sub>2</sub>. Ciepło do strefy reakcyjnej jest dostarczane za pomocą oleju grzewczego lub pary wodnej. Ze strumienia produktów wydzielana jest para wodna, a strumień wodoru (99,999 %v/v) jest odbierany z instalacji PSA (Rys.1.10).



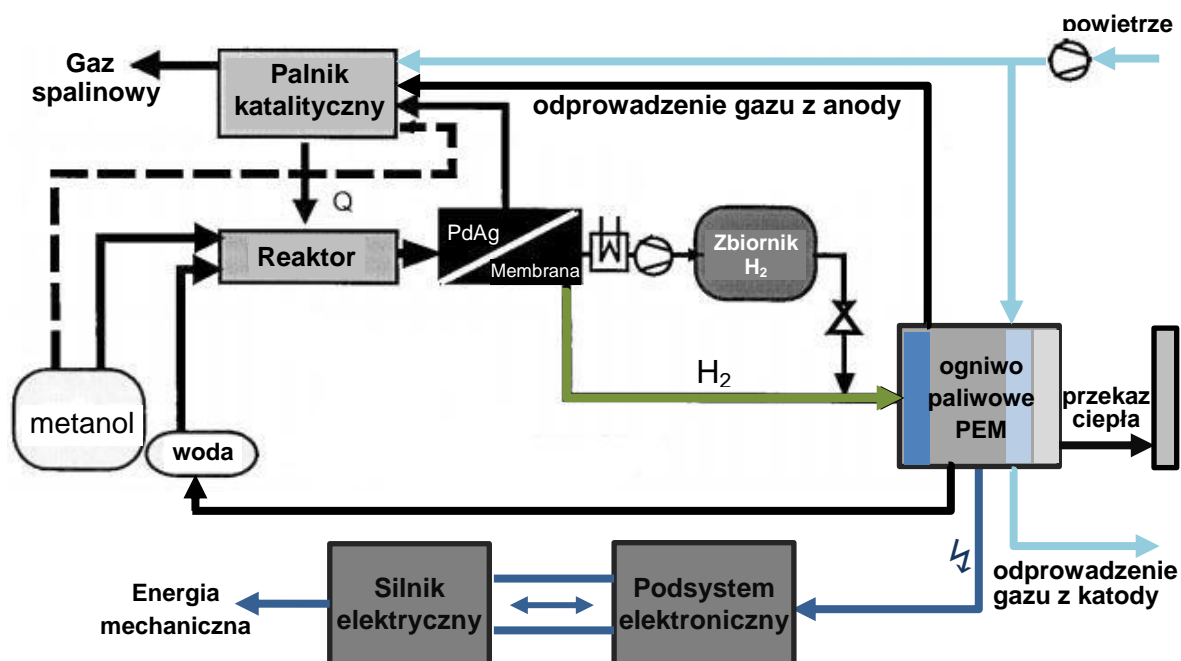


Rys. 1.10 Uproszczony schemat procesu parowego reformingu metanolu [111]

Pomimo tego, że proces parowego reformingu metanolu jest wykorzystywany w skali przemysłowej, jak wspomniano wcześniej, nadal są prowadzone badania nad opracowaniem technologii wytwarzania wodoru w urządzeniach mobilnych,

Od wielu lat trwają badania nad wykorzystaniem procesu parowego reformingu metanolu w ogniwie paliwowym zasilającym układ napędowy pojazdów [157-160]. Prototyp takiego urządzenia (Rys. 1.11) opracowano w *Institute for Materials and Processes in Energy System (IWV)* w Berlinie [158, 159, 190]. Zawiera on moduł konwersji metanolu do wodoru i katalitycznego dopalania gazów odpadowych, membranowy separator wodoru, wodorowe ogniwo typu PEMFC oraz silnik elektrycznym [158]. Przy wykorzystaniu tego urządzenia testowane były katalizatory konwersji metanolu do wodoru.

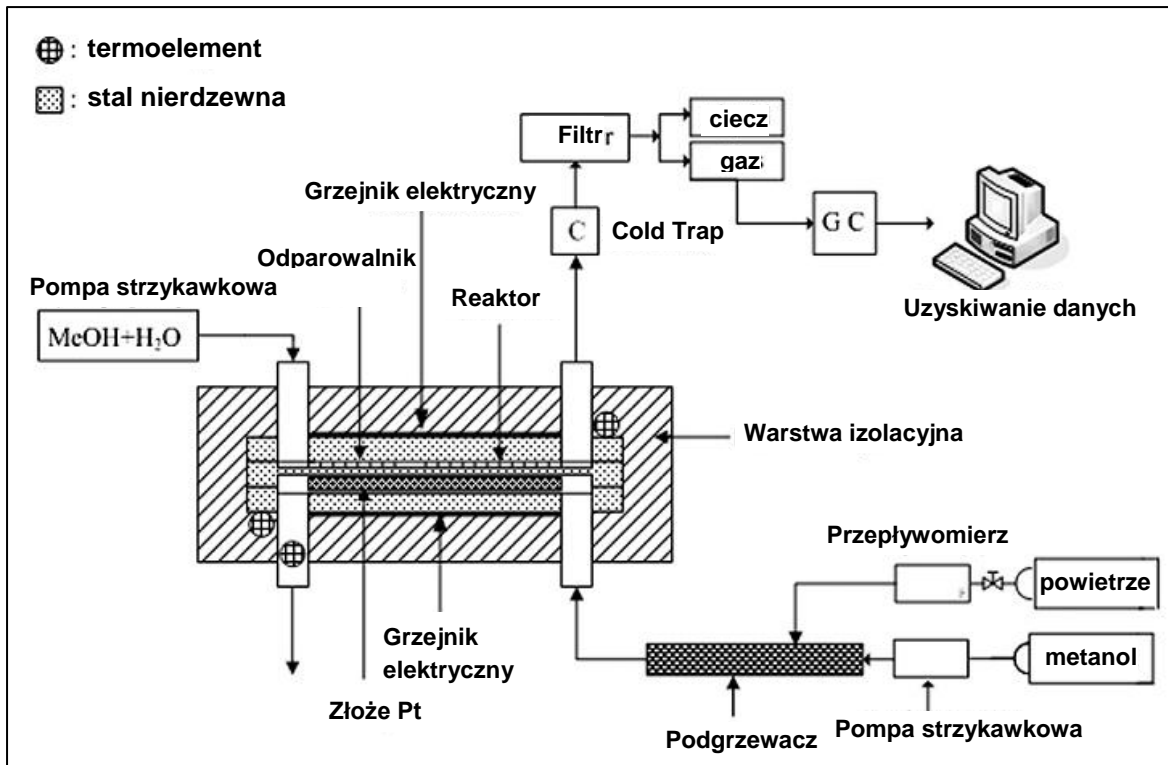




Rys. 1.11 Produkcja wodoru dla układu napędowego PEMFC na podstawie [158, 159]

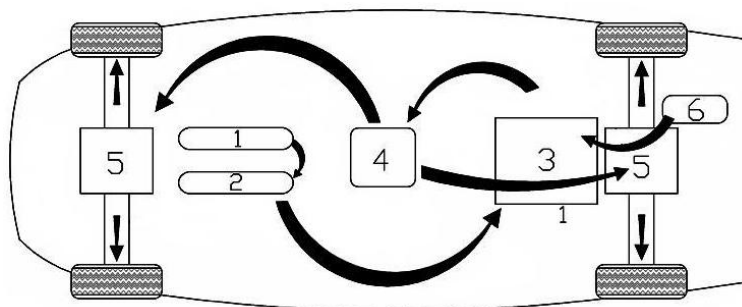
Badania eksperymentalne nad zintegrowaniem różnego typu reaktorów parowego reformingu metanolu z ogniwem paliwowym typu PEM zostały również przedstawione w pracy R.-Y. Chein [160]. Schemat zestawu do badań eksperymentalnych pokazano na rys. 1.12. Jako katalizatory wykorzystywano wyprodukowany przez BASF kontakt  $CuO/ZnO/Al_2O_3$  oraz Pt.

Badania eksperymentalne pokazały, że najwyższe konwersje metanolu można uzyskać w przypadku przebiegu reakcji w mikrokanalach.



Rys. 1.12 Schemat zestawu doświadczalnego [160]

Koncepcję budowy i zasadę działania samochodu elektrycznego wykorzystującego ogniwo paliwowe ilustruje rysunek 1.13



Rys. 1.13 Schemat i zasada działania samochodu wyposażonego w ogniwo paliwowe DMFC [186]: 1 – zbiornik metanolu, 2 – reformer, 3 – ogniwo paliwowe, 4 – przetwornik prądu elektrycznego, 5 – silnik elektryczny, 6 – sprężarka powietrza

Wodny roztwór metanolu ze zbiornika (1) podawany jest do reformera (2) gdzie tworzy się mieszanina wodoru i CO<sub>2</sub>. Ponieważ w reformerze powstaje także CO w układzie umieszcza się dodatkową instalację konwertującą CO do CO<sub>2</sub> lub palladowo-srebrną membranę przez którą dyfunduje tylko wodór. Strumień oczyszczonego wodoru jest przekazywany do ogniwa paliwowego

PEMFC (3). Prąd elektryczny z ogniwa, poprzez przetwornik (4) dostosowujący jego parametry do wymogów trakcyjnych, napędza silniki elektryczne (5) i sprężarkę (6) powietrza. Gazy odpadowe z węzła separacji wodoru są spalane w celu podtrzymywania temperatury pracy ogniwa, która zawarta jest w granicach 50-300°C. Samochód elektryczny zasilany ogniwem paliwowy musi mieć wbudowany zbiornik na czysty wodór [186].

## 1.2. Fazy aktywne katalizatorów reakcji parowego reformingu metanolu

Z powodu olbrzymiej ilości dostępnych materiałów zawierających informacje na temat katalizatorów do produkcji wodoru z metanolu w niniejszym przeglądzie ograniczono się do omówienia układów katalitycznych dla procesu parowego reformingu metanolu.

Typowy układ katalizatora dla procesu SRM składa się z fazy aktywnej osadzonej na nośniku. Fazę aktywną stanowi głównie miedź zdyspergowana na czystych tlenkach typu  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}$  lub ich mieszaninach [9, 14, 25, 27, 103, 104, 113, 114]. W niektórych przypadkach faza tlenkowa pełniąca rolę nośnika promuje aktywność katalityczną w układzie. Metaliczna miedź powstaje zazwyczaj przez redukcję  $\text{CuO}$  zdyspergowanego na nośniku.

Tak jak trwają dyskusje na temat przebiegu procesu parowego reformingu metanolu, tak pojawiają się rozważania dotyczące wpływu utlenionej formy aktywnego składnika na aktywność katalityczną. Wielu autorów wyraża przekonanie, że dla osiągnięcia maksymalnej aktywności i selektywności katalizatorów miedziowych należy zoptymalizować stan równowagi pomiędzy metaliczną miedzią  $\text{Cu}^0$  a utlenioną formą  $\text{Cu}^+$  [22, 103, 187], który jest funkcją przygotowania i składu katalizatora, a także składu substratów oraz warunków prowadzenia reakcji reformingu. Utlenionej formie miedzi  $\text{Cu}^{2+}$  nie przypisuje się żadnej aktywności katalitycznej [22] lub też aktywność jest bardzo słaba. Natomiast w przypadku utleniającego parowego reformingu metanolu (OSRM) wykazano, że  $\text{CuO}$  ma właściwości utleniające [189] a metaliczna miedź katalizuje reakcje redukcji.

Decydujący wpływ stosunku  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^0$  na aktywność potwierdził R. Idem [115] w swoich szczegółowych badaniach nad katalizatorami dla parowego reformingu metanolu, które otrzymano przez kalcynację w  $700^\circ\text{C}$  współstrąconego układu Cu-Al promotowanego Zn, Cr i Mn. Badane katalizatory zawierały fazy  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Podobne wnioski opublikowali H. Oguchi [116, 117] na podstawie badań aktywności  $\text{Cu}_2\text{O}$  w procesie SRM oraz Ka-lok Chiu [188], który badał aktywność układu  $\text{CuO}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  w tym procesie. Dodatkowo, Oguchi [117] wykazał, że w zakresie  $200\text{-}300^\circ\text{C}$  w atmosferze redukującej lub utleniającej faza  $\text{Cu}_2\text{O}$

jest niestabilna, a podczas redukcji CuO do Cu<sup>0</sup> tworzy się Cu<sub>2</sub>O jako faza przejściowa.

Natomiast, całkowicie przeciwstawne poglądy prezentuje T. Reitz [187], który badał konwersję metanolu i pary wodnej na CuO/ZnO przy zmiennych prężnościach tlenu w strefie reakcji i stwierdził, że Cu<sub>2</sub>O nie można przypisać aktywności katalitycznej zarówno w procesie reformingu metanolu jak i jego utleniania.

Stężenie miedzi obecnej w katalizatorze różni się znacząco materiałach opisanych w wielu pracach naukowych; od kilku procent do 70%, a nawet więcej [33].

Ponadto, aktywność w procesie SRM wykazują układy zawierające metaliczny pallad, platynę i nikiel [27,103,118] oraz Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i SiO<sub>2</sub>. Wiele z nich tworzy także związki międzymetaliczne, które nie wymagają dodatku promotora np. Pd<sub>2</sub>Ga [43], NiZn i PdZn [119].

### 1.2.1. Katalizatory zawierające miedź

W przypadku parowego reformingu metanolu najczęściej stosowanymi układami tlenkowymi są przemysłowe katalizatory miedziowe CuO/ZnO lub Cu-CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [27, 32, 98, 99, 103, 108, 112, 120, 121]. Ich zaletą jest możliwość uzyskania wysokiej konwersji metanolu w temperaturach 200 – 300°C. Jednakże, katalizatory te nie są stabilne termicznie, w wysokich temperaturach mogą ulegać spiekaniu, niekiedy wykazują właściwości piroforyczne [27, 103], a produkty otrzymywane przy ich wykorzystaniu zawierają znaczące stężenia CO [98]. Dlatego nadal prowadzone są badania nad modyfikacją obecnie stosowanych kontaktów miedziowych procesu SRM lub poszukiwania nowych układów katalitycznych dla konwersji metanolu do wodoru.

Cechą charakterystyczną przemysłowych katalizatorów miedziowych jest udział tlenku cynku, który pełni rolę nośnika fazy aktywnej. Z danych literaturowych wynika, że ZnO poprawia dyspersję Cu, redukowalność prekursora fazy aktywnej i ogranicza występowanie mikronapięć na powierzchni katalizatora [22, 24, 33, 103]. Jednakże w warunkach procesu reformingu kontakty przemysłowe zawierające ZnO są podatne na spiekanie [103]. Wprowadzenie do ich struktury tlenku glinu umożliwia rozwinięcie powierzchni, dodatkowe zwiększenie dyspersji miedzi i odporności na spiekanie [22, 24, 33, 103] ale wraz

ze wzrostem zawartości tlenku glinu [22, 25] maleje wydajność konwersji  $H_2$ . Ponadto  $Al_2O_3$  może katalizować reakcję powstawania eteru dimetylowego [178].

Obok omawianych powyżej publikacji mających na celu wyjaśnienie wpływu  $ZnO$  i  $Al_2O_3$  na aktywność układów  $Cu-ZnO-Al_2O_3$ , nadal prowadzone są badania nad optymalizacją składu i metod otrzymywania nośników aktywnej fazy miedziowej zawierających  $ZrO_2$  lub  $CeO_2$  [14, 23, 33, 92, 120].

Y. Matsumura i H. Ishibe [121, 122] otrzymali układ  $Cu/ZnO/ZrO_2$ , który (w  $400^\circ C$ ) wykorzystywali jako katalizator procesu SRM. Uzyskane przez nich wyniki wskazują, że dodatek tlenku cyrkonu do układu  $Cu/ZnO$  zwiększa powierzchnię właściwą, aktywność i zmniejsza szybkość dezaktywacji katalizatora. Natomiast w temperaturze  $250^\circ C$  aktywność katalityczna tego układu była porównywalna do aktywności przemysłowego kontaktu  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ .

W pracach [14, 33]. stwierdzono, że katalizatory miedziowe zawierające nośniki otrzymane przy udziale tlenku cyrkonu i/lub ceru wykazują (w stosunku do układów  $Zn-Al$ ) wzrost aktywności i charakteryzują się niższym poziomem  $CO$  w produktach. Dla tego typu katalizatorów obserwowano również wzrost podatności na redukcję  $CuO$ , zwiększenie rozproszenia fazy  $Cu^0$  oraz większą odporność krystalitów miedzi [14, 23] na spiekanie.

Natomiast z badań przeprowadzonych przez S. Jones'a i H. Hagelin-Weaver wynika, że w przypadku układów  $Cu-Zn-Ce-Al$  w porównaniu do  $Cu-Zn-Zr-Al$  wprowadzenie do nośnika tlenku cyrkonu pozwala uzyskać lepsze wyniki [23].

A. Mastalir i współpracownicy [14] badali wpływ zawartości miedzi w katalizatorze na aktywność w procesie SRM. Przygotowali cztery układy  $Cu/ZrO_2/CeO_2$  o zmiennej zawartości miedzi od 5 do 35% $m/m$ . Wyniki testów katalitycznych prowadzonych w temperaturze  $250^\circ C$  pokazały, że wzrost zawartości  $Cu$  zwiększył stabilność termiczną układu i znacznie zredukował konwersję metanolu do  $CO$ , jednakże dla katalizatorów zawierających powyżej 15 % $m/m$  wzrost zawartości miedzi powodował spadek aktywności katalitycznej.

Jako składniki katalizatorów SRM testowano między innymi [39, 87, 92] tlenki metali ziem rzadkich takich jak  $Y$ ,  $Tb$  i  $Pr$ . Wpływ promotorów w układzie  $Cu-Y_2O_3/Pr_2O_3-Al_2O_3$  ( $S_{BET} = 110m^2/g$ ) przygotowanym na drodze strąceniowej [39] okazał się znaczący. Wzrosła aktywność i stabilność procesu parowego

reformingu metanolu. Stwierdzono, że  $Y_2O_3$  umożliwia rozproszenie miedzi do krystalitów mniejszych niż 10 nm, a  $Pr_2O_3$  w połączeniu z  $Al_2O_3$  wzmacnia stabilność układu. W pracy M.-C. Tsai'a [92] opisano katalizatory CuO/ZnO zawierające czterdziesto procentowe (m/m) dodatki tlenków Ce, Tb i Pr oraz ich mieszanin. Otrzymane materiały charakteryzowały się rozwiniętą powierzchnią właściwą od 55 do 103 m<sup>2</sup>/g. Dodatki umożliwiły osiągnięcie 95% konwersji metanolu w temperaturze 240°C (dla pojedynczego tlenku) i 210°C (dla podwójnych tlenków), podczas gdy na katalizatorze CuO/ZnO taką konwersję osiągnięto w temperaturze 300°C. Dodatkowo, w produktach pojawiło się znacznie mniej CO.

W ostatnich latach zapoczątkowano badania aktywności katalitycznej w procesie parowego reformingu metanolu układów o strukturze spineli [9, 36, 113, 124-127]. Największa liczba publikacji dotyczy właściwości katalitycznych spinelu Cu-Mn [9, 113, 125, 126]. Spinele  $Cu_{1,5}Mn_{1,5}O_4$  Q. Liu [125] syntezował wykorzystując reaktywne mielenie w młynie planetarnym, następnie kalcynację w 300 i 500°C. Otrzymano układy charakteryzujące się całkowitą powierzchnią właściwą o wartościach odpowiednio 25 i 96 m<sup>2</sup>/g. Wyniki testów katalitycznych prowadzonych w temperaturach 240 i 260°C pokazały, że badane materiały wykazują wysoką aktywność w procesie SRM, a w produktach reakcji zaobserwowano niewielką ilość niepożądanego CO. W zespole T. Fukunagi [126] otrzymano na drodze kalcynacji w 900°C fazę spinelową składającą się z mieszaniny  $Cu_{1,5}Mn_{1,5}O_4$  i  $Mn_3O_4$  o całkowitej powierzchni właściwej 0,2 m<sup>2</sup>/g. Proces SRM prowadzono (po wcześniejszej redukcji wodorem) w temperaturze 210°C. Wyniki badań wykazały, że układ CuMn o strukturze spinelowej, w porównaniu do mieszaniny tlenków miedzi i manganu, charakteryzuje się wyższą aktywnością katalityczną, jednakże nie osiągnięto 100%-wej konwersji.

Wybrane układy miedziowe uzyskane klasycznymi metodami (współstrącanie, impregnacja) oraz ich właściwości zostały zebrane w tabeli 1.7.



Tabela 1.7 Zestawienie wybranych katalizatorów miedziowych dla procesu SRM uzyskanych klasycznymi metodami

Układ katalityczny	Metoda syntezy	Czas syntezy	Reagenty	Całkowita powierzchnia właściwa $S_{\text{BET}} [\text{m}^2/\text{g}] / S_{\text{Cu}} [\text{m}^2/\text{g}_{\text{kat.}}]$	Optymalne warunki pracy	Konwersja metanolu	Pozycja literaturowa
Cu/ZnO	S	około 1 dzień	Wodne r-ry: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Czynnik strącający: $\text{Na}_2\text{CO}_3$	$S_{\text{Cu}} = 13-21$	250°C; patm	do 60%	[112]
Cu/ZnO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	S	około 2 dni	Wodne r-ry: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ; Czynnik strącający: $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	$S_{\text{Cu}} = 4,8-17,5$	T = 250°C; p otoczenia	59,6	[128]
Cu/ZnO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	I	>6h	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$	$S_{\text{BET}} = 3,5-5,3$	T = 280°C	65%	[22]
	S	około 20h	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ , nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; Czynnik strącający: NaOH	$S_{\text{BET}} = 56,2$	T = 280°C	65%	
Cu/ZnO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	S	około 1 dzień	Wodne r-ry: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ Czynnik strącający: kw. szczawiowy	$S_{\text{BET}} = 30$	T = 275-300°C	100%	[24]
	S	około 1 dzień	Etanolowe r-ry: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ Czynnik strącający: kw. szczawiowy	$S_{\text{BET}} = 89$	T = 275°C	100%	
	S	około 1 dzień	Wodno-etanolowe r-ry: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Czynnik strącający: $\text{Na}_2\text{CO}_3$	$S_{\text{BET}} = 106$	T = 275°C	100%	
Cu/ZnO/ $\text{ZrO}_2$	S	około 2 dni	Wodne r-ry: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ; Czynnik strącający: $\text{Na}_2\text{CO}_3$	$S_{\text{BET}} = 14-56$	T = 400°C	<80%	[121, 122]
Cu/ $\text{ZrO}_2$ / $\text{CeO}_2$	S	około 4 dni	Zole: $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ , $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ ; Czynnik strącający: NaOH	$S_{\text{BET}} = 83-102$	T = 250-270°C p = $10^5\text{Pa}$	<80%	[14]
CuO/ZnO/ $\text{ZrO}_2$ / $\text{Al}_2\text{O}_3$	I	około 2 dni	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$	$S_{\text{BET}} = 48-119,6$	T około 270°C	70%	[23]
CuO/ZnO/ $\text{CeO}_2$ / $\text{Al}_2\text{O}_3$	I	około 2 dni	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$	$S_{\text{BET}} = 39,5$	T = 280°C	<55%	[23]
CuO- $\text{CeO}_2$	S	około 1 dzień	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Czynnik strącający: NaOH	$S_{\text{BET}} = 61-116,7$	T = 270-300°C	100%	[123]
CuO/ $\text{CeO}_2$ / $\text{Al}_2\text{O}_3$	S	około 1 dzień	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ Czynnik strącający: $\text{Na}_2\text{CO}_3$	$S_{\text{BET}} = 113-207$	T = 270°C	80%	[120]
Au/CuO- $\text{CeO}_2$	S	około 2 dni	Wodne r-ry: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ; Czynnik strącający: $\text{Na}_2\text{CO}_3$	$S_{\text{BET}} = 77,3$	T = 350°C	około 100%	[41]

S-współstrącanie, I-impregnacja



### 1.2.2. Katalizatory zawierające metale od 8 do 10 grupy układu okresowego pierwiastków

Katalizatory, w których Pd, Ni, Co czy Pt zdyspergowano na nośniku ZnO zdecydowanie różnią się właściwościami od katalizatorów miedziowych [118, 129]. Wykazują znacznie lepszą stabilność struktury i aktywność katalityczną [27, 69], jednakże wydajność wodoru w procesie parowego reformingu metanolu dla tych układów jest znacznie niższa [27].

W przypadku metali przejściowych 8-10 grupy ogromną rolę w procesie parowego reformingu metanolu odgrywają nośniki tlenkowe [118]. Dlatego też, stały się one przedmiotem badań [130, 131]. H. Lorenz [131] wykazał, że  $\text{In}_2\text{O}_3$  stosowany jako nośnik dla aktywnej fazy palladowej w temperaturach powyżej  $300^\circ\text{C}$  wykazuje aktywność katalityczną w reakcji parowego reformingu metanolu, a konwersja metanolu w kierunku  $\text{CO}_2$  zachodzi z dużą selektywnością. Podobne wyniki otrzymano dla  $\text{SnO}_2$ , podczas gdy  $\text{GeO}_2$  (w zakresie temperatur od  $90$  do  $420^\circ\text{C}$ ) wykazywał słabą aktywność i niską selektywność w procesie SRM [130].

W warunkach w jakich prowadzony jest proces parowego reformingu metanolu (wysoka temperatura, redukcyjna atmosfera) stwierdzono redukcję katalizatora Pd/ZnO połączoną z powstawaniem stopów PdZn [27]. Właściwości fizykochemiczne tych stopów opisano w publikacji [132] a G. Smith [69] analizował metodami kwantowo chemicznymi mechanizm konwersji metanolu w pary wodnej na powierzchni stopu PdZn.

Właściwości fizykochemiczne i aktywność katalityczną układów Pd/ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, Ni/Cu/CeO<sub>2</sub>, Au/CeO<sub>2</sub> czy Ag/ZnO opisał R. Pérez-Hernández [33, 133]. Wykazał on, że w zakresie temperatur  $225$ - $500^\circ\text{C}$  układ Pd/ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> [133] charakteryzujący się rozwiniętą powierzchnią właściwą ( $S_{\text{BET}} = 150\text{m}^2/\text{g}$ ) cechuje się wyższą aktywnością katalityczną w porównaniu do palladu osadzonego na czystych nośnikach tlenkowych (ZrO<sub>2</sub> lub TiO<sub>2</sub>).

Tabela 1.8 Zestawienie wybranych katalizatorów nie zawierających miedzi dla procesu SRM uzyskanych klasycznymi metodami

Układ katalityczny	Metoda syntezy	Reagenty	Całkowita powierzchnia właściwa $S_{BET}$ [ $m^2/g$ ] / $S_{Me}^*$ [ $m^2/g$ ]	Optymalne warunki pracy	Konwersja metanolu	Pozycja literaturowa
Pd(Ni,Co,Pt)/ZnO	I	Wodne r-ry: Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O, Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O, Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> i ZnO	-	T = 220°C	56%	[129]
Pd(Ni,Co,Pt)/ZnO /In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> /CeO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub>	I	Wodne r-ry: Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O, Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O, Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Handlowe: ZnO, In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> i CeCO <sub>3</sub>	$S_{Pd} = 10,4$ ; $S_{Pt} = 7,1$ ; $S_{Ni} = 2,7$ $S_{Pd} = 9,9$ ; $S_{Pt} = 7,7$ $S_{Pd} = 12,3$ ; $S_{Pt} = 7,2$ $S_{Pd} = 42,4$ ; $S_{Pt} = 92,3$ $S_{Pd} = 170,6$ $S_{Pd} = 31,1$	T = 220°C	64%	[118]
Pd/ZrO <sub>2</sub> Pd/TiO <sub>2</sub> Pd/ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	Z-Ż + I	Zr(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> , Ti(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> , NH <sub>4</sub> OH, n-propanol, PdCl <sub>2</sub>	$S_{BET} = 3$ $S_{BET} = 2$ $S_{BET} = 150$	T = 300°C	100%	[133]

I-impregnacja, Z-Ż-zol-żel

 $S_{Me}$  powierzchnia właściwa metalu (Me = Pd, Pt, Ni)

### 1.3. Tradycyjne metody syntezy katalizatorów

Niewątpliwie na aktywność katalityczną i właściwości fizykochemiczne katalizatora wpływa metoda jego syntezy [27, 115].

Sposób otrzymywania katalizatora oraz parametry tego procesu takie jak temperatura, stężenie reagentów, pH, czy obróbka termiczna prekursora decydują w sposób znaczący o składzie chemicznym i fazowym katalizatora, oraz o jego teksturze. Ponadto decydują o właściwościach powierzchniowych centów aktywnych [134]. Większość katalizatorów otrzymuje się w wyniku reakcji rozkładu lub syntezy z odpowiednich substancji wyjściowych. Oprócz reakcji chemicznych, preparatyka katalizatora obejmuje również procesy fizyczne:

- hydrodynamiczne (mieszanie, rozdział zawiesin przez osadzanie lub filtrowanie),
- termiczne (ogrzewanie, chłodzenie, odparowanie, prażenie),
- krystalizację,
- adsorpcję (impregnację).

Skomplikowana preparatyka oraz znaczna liczba zmiennych parametrów, które wpływają na jej przebieg i dodatkowo są trudne do kontrolowania, utrudnia otrzymywanie katalizatorów o powtarzalnych właściwościach.

Z analizy danych literaturowych cytowanych w rozdziałach 1.2.1 i 1.2.2 niniejszej rozprawy oraz z pracy przeglądowej [27] wynika katalizatory dla procesu parowego reformingu metanolu syntezowane są głównie na drodze współstrącania i impregnacji lub kombinacji tych metod.

#### 1.3.1. Współstrącanie

Metoda ta polega na powstawaniu nierozpuszczalnego osadu (w postaci krystalicznej bądź amorficznej) w wyniku reakcji chemicznej, zachodzącej w roztworze między związkami chemicznymi zawierającymi aktywny składnik katalizatora, a czynnikami strącającymi (zazwyczaj roztworem alkaliów, amoniaku, węglanów sodu, potasu i amonu). Następnie osad poddaje się starzeniu, oddzieleniu od roztworu poprzez sączenie lub odparowanie i dalszej obróbce termicznej (suszenie, prażenie). W metodzie współstrącania kluczową rolę odgrywa sterowanie parametrami, które wpływają na skład chemiczny, objętość porów, powierzchnię katalizatora jak i jego teksturę. Są to stężenie substancji wyjściowych w roztworze, temperatura, pH roztworu i kolejność dodawania składników [48, 134].

Zaletą tej metody jest możliwość otrzymywania nawet skomplikowanych układów (zwłaszcza tlenkowych) wykorzystywanych w procesie SRM. Wadą jest trudność otrzymywania dobrze zhomogenizowanych katalizatorów mieszanych [134].

Metodę współstrącenia (do przygotowania układu Cu/ZnO) zastosowali B. L. Kniep i współpracownicy [112]. Użyto wodnych roztworów azotanów Cu i Zn o stałym pH równym 7. Czynnikiem strącającym był węgiel sodu. Po zastosowaniu odpowiedniego mieszania, osad przefiltrowano i przemyto. Następnie suszono w 120°C przez 10 godzin i kalcynowano w 330°C przez 3 godziny. Badania miały na celu określenie wpływu starzenia strąconych hydroksywęglanów na charakterystykę mikrostrukturalną układu Cu/ZnO. Rozmiar krystalitów Cu oraz CuO zmniejszał się podczas starzenia. Np. po 120 minutach tego procesu rozmiar mikrokryształów Cu zmienił się z około 110Å do 70Å.

Analogiczną metodykę postępowania zastosował Yong-Feng [11] podczas syntezy serii układów CuZn(Zr)AlO o różnych zawartościach metali, które były wykorzystywane do określenia wpływu dodatku ZrO<sub>2</sub> na aktywność katalizatora miedziowego. Prekursory były wytrącane z wodnych roztworów azotanów Cu, Zn, Zn, Zr i Al w 70°C przy pH = 8,0-9,0. Jako czynnik strącający użyto 1M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Następnie, osady kondycjonowano w 60°C przez 3h, odfiltrowano, przemywano wodą destylowaną i suszono w 110°C przez 12h. Ostatnim etapem była aktywacja prowadzona w 450°C przez 6h.

Czas potrzebny do przeprowadzenia opisanej powyżej wieloetapowej procedury otrzymywania katalizatora wynosił blisko 20h. Podczas testów katalitycznych stwierdzono, że najlepsze wyniki osiągnięto dla układu Cu<sub>60</sub>Zn<sub>25</sub>Zr<sub>10</sub>Al<sub>5</sub> w temperaturze 250°C, przy stosunku H<sub>2</sub>O/MeOH=1,0-1,3. Ponadto wykazano, że dodatek tlenku cyrkonu podnosi aktywność układu CuZnAlO w procesie parowej konwersji metanolu.

Podobną procedurę zastosował zespół P. Kurr'a [128] podczas badań wpływu rozpuszczalnika, czynnika strącającego, pH roztworu i procedury suszenia na właściwości fizykochemiczne i katalityczne układu Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Czas otrzymywania katalizatorów wynosił ponad 40 godzin.

Otrzymano preparaty o zawartościach Cu od 62,3 do 65,1%*m/m*, Zn 10,6-18,0%*m/m* i udziale Al 16,7-24,4 %*m/m*. Powierzchnia właściwa miedzi dla tych preparatów wahała się między 4,8 a 8,3  $m^2_{Cu}/g_{kat}$

### 1.3.2. Impregnacja

Podczas syntezy katalizatorów metodą impregnacyjną, pierwszym etapem przygotowania układu katalitycznego jest otrzymanie i uformowanie struktury porów nośnika. W tym celu wykorzystywane są procedury analogiczne do tych, które stosuje się podczas bezpośrednich syntez kontaktów. Następnie, uformowany nośnik poddaje się działaniu roztworu zawierającego składnik aktywny. Najczęściej jest to wodny lub organiczny roztwór łatwo rozkładającego się związku. Nadmiar roztworu usuwa się przez sączenie, a po wysuszeniu i odparowaniu rozpuszczalnika otrzymany produkt jest poddawany dalszej obróbce cieplnej.

W zależności od typu oddziaływań między nośnikiem a roztworem czynnika aktywnego, metody nanoszenia fazy aktywnej na nośnik dzieli się na adsorpcyjne, jonowymienne, impregnacyjne i osadzania depozytu (*codeposition*). W praktyce wszystkie te metody nazywane są impregnacją [48, 134, 135].

W zespole S. D. Jones'a, metodą impregnacyjną [22] został otrzymany układ Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Do syntezy nośnika użyto nanocząsteczkowego Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oraz roztworu Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Do tlenku glinu zawieszono w dejonizowanej wodzie dodano roztwór azotanu cynku. Następnie, mieszaninę gotowano, aż do uzyskania konsystencji pasty. Po wysuszeniu w 105°C pastę kalcynowano w 350°C przez 3h. Otrzymany nośnik ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zmielono i zdyspergowano w wodzie dejonizowanej, dodano Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> i gotowano do uzyskania konsystencji pasty, którą następnie wysuszono i kalcynowano tak jak w poprzednim etapie. Zmieniając stężenia surowców wyjściowych otrzymano dwa układy różniące się stosunkiem CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i powierzchnią właściwą; 35/35/30 o  $S_{BET} = 46 m^2/g$  i 42/47/11 o  $S_{BET} = 23m^2/g$ .

Metoda osadzania depozytu na nośniku (*codeposition*) została zastosowana przez V. V. Kuznetsov'a i O. V. Vitovsky'ego [135] do otrzymania katalizatora miedziowo cynkowego dla procesu parowego reformingu metanolu. Jako nośnik wykorzystano nanoproszek  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a depozyt był wytrącany

z roztworu azotanów miedzi i cynku. Jako czynnik strącający użyto mocznika. Otrzymany osad zawierający Cu, Zn i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  został przemyty, suszony w  $100^\circ\text{C}$  przez 8 godzin i kalcynowany w  $300^\circ\text{C}$  przez 2 godziny. W dalszej kolejności układ był redukowany mieszaniną wodoru i azotu w  $400^\circ\text{C}$  przez 2 godziny.

### 1.3.3. Syntezy katalizatorów zawierających nanocząstki

W ostatnich latach liczne publikacje są poświęcone badaniom właściwości katalitycznych układów zawierających nanocząstki [42, 71, 127, 191]. Zazwyczaj metody otrzymywania tego typu układów są bardzo skomplikowane, wymagające długiego czasu pracy i dużych nakładów finansowych.

Poniżej przedstawiono wybrane przykłady syntez nanoukładów, które wykazywały aktywność katalityczną w procesie parowego reformingu metanolu.

Zespół H. Purnama'y [71] syntezował nanostrukturalny układ  $\text{CuO}/\text{ZrO}_2$ , poprzez naniesienie żelu polimerowego metodą zol-żel na nośnik. Otrzymano materiał o średnim rozmiarze krystalitów Cu wynoszącym około  $60\text{\AA}$ , który w porównaniu do katalizatora przemysłowego, wykazał znacznie wyższą aktywność i większą stabilność właściwości katalitycznych oraz niższą zawartość CO w produktach.

Nanocząstki miedzi, osadzone na mezoporowatym krzemianie SBA-15 [127] otrzymano metodą „*space-confined*” przez redukcję wodorem spinelu  $\text{Cu}_2\text{FeO}_4$ , który powstał w mezoporach nośnika z azotanów Cu i Fe. Po redukcji spinelu w katalizatorze stwierdzono występowanie krystalitów miedzi o rozmiarze około  $3,6\text{nm}$  i rozwiniętej powierzchni właściwej bliskiej  $126\text{m}^2/\text{g}$ . Dla takiego układu już w  $240^\circ\text{C}$  osiągnięto 100% konwersję metanolu w procesie SRM.

### 1.3.4. Niekonwencjonalne metody syntezy katalizatorów procesu parowego reformingu metanolu

Syntezę spinelu  $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  J. Papavasiliou [9] prowadził na drodze spalania mieszaniny mocznika oraz azotanów miedzi i manganu. Mieszaninę o stosunku mocznik/azotany = 2,93 mol/mol, umieszczono w otwartym piecu muflowym, gdzie po podgrzaniu do  $400\text{--}500^\circ\text{C}$  uległa samozapłonowi. Następnie, aby otrzymać dobrze zdefiniowane kryształy spinelu, proszek prażono przez 1 godzinę w  $550^\circ\text{C}$ . Przygotowano serię katalizatorów o różniących się stosunkach

Cu/Mn. Otrzymane materiały charakteryzowały się niską wartością całkowitej powierzchni właściwej 5-8 m<sup>2</sup>/g.

Układ ZnO/Cu/SiO<sub>2</sub> [136] o silnie rozwiniętej powierzchni właściwej został przygotowany przy wykorzystaniu hydrolizy tetrametoksy silanu i polimeryzacji produktów hydrolizy z mieszaniną składającą się z wody, azotanu miedzi i metanolu. Po wysuszeniu otrzymanego polimeru w 120°C i prażeniu w 500°C do otrzymanego produktu dodano azotan cynku i ponownie wyprażono. Otrzymano układy z różną zawartością ZnO (2, 5 i 10% m/m) o powierzchniach właściwych 239-277 m<sup>2</sup>/g.

Przedstawione powyżej przykłady syntez katalizatorów dla procesu parowego reformingu metanolu ilustrują możliwości otrzymywania układów dla których uzyskuje się zbliżone lub niejednokrotnie lepsze wyniki w porównaniu do wyników osiąganych na przemysłowych katalizatorach miedziowych. Należy jednak zwrócić uwagę na fakt, że metody te są skomplikowane, wieloetapowe, czasochłonne i drogie, a ponadto stwarzają problemy w przypadku konieczności otrzymywania produktu o powtarzalnych właściwościach. Dodatkowo, wymagają stosowania znacznych ilości rozpuszczalników i substancji pomocniczych. W konsekwencji tworzą się odpady, które zmniejszają wydajność syntezy i są nieprzyjemne dla środowiska.

Celowym jest zatem, obok poszukiwań nowych aktywnych katalitycznie układów, badanie nowych metod otrzymywania kontaktów dla procesu parowego reformingu metanolu.

Taką alternatywną metodą jest mechanochemiczna obróbka. Metoda ta eliminuje odpady i powstawanie produktów ubocznych, które w znacznych ilościach wytwarzane są podczas stosowania tradycyjnych metod syntezy katalizatorów. Ponadto eliminuje lub ogranicza ilość stosowanych rozpuszczalników, redukując tym samym koszty otrzymania produktu. Dodatkowo metoda ta stwarza realne perspektywy otrzymania materiałów o nowych nie badanych do tej pory właściwościach katalitycznych.



#### 1.4. Mechanochemiczna obróbka jako sposób wytwarzania układów katalitycznych

W ostatnich latach intensywnie rozwijane są metody mechanochemiczne realizowane na drodze wysokoenergetycznego mielenia ciał stałych, które spełniają zasady *zielonej chemii*. Znajdują one zastosowanie w przemyśle metalurgicznym [192, 193], wielu gałęziach inżynierii chemicznej i materiałowej [194-198] oraz elektrochemii [199-202].

Mechanochemia w syntezie katalizatorów pozwala na użycie metali i tlenków metali zamiast soli, upraszcza też procedury syntez. Powoduje to zmniejszenie lub eliminację odpadów gazowych ( $\text{CO}_x$ ,  $\text{NO}_x$  i  $\text{SO}_2$ ), a jednocześnie zwiększenie selektywności i aktywności wytwarzanych katalizatorów (lub ich prekursorów). Dzięki stosowaniu mechanochemicznej obróbki można zmniejszyć ilość etapów syntezy. Możliwe jest także uzyskanie produktów metastabilnych, co jest trudne (lub nawet niemożliwe) do uzyskania tradycyjnymi metodami [137, 138].

Mechanochemiczna obróbka w kierunku wytwarzania materiałów funkcjonalnych, w tym produktów o właściwościach katalitycznych ma kilka wariantów. Są to:

- mechanochemiczna aktywacja reagentów przed syntezą prowadzoną następnie wybraną metodą tradycyjną [139-144],
- mechanochemiczna aktywacja katalizatorów syntezowanych wybraną metodą tradycyjną uwzględniająca również proces dopowiania,
- mechanosynteza katalizatorów z użyciem pełnych procedur mechanochemicznych,
- proces mechanochemicznej obróbki jako procedura współmielenia dwu reagentów celem naniesienia jednego z nich (np. metal, tlenek metalu) na powierzchnię drugiego, czyli wytworzenia wysokodispersyjnego układu typu faza aktywna katalitycznie-nośni [145-150],
- mechanokatalityczny proces jako wynik mechanicznej obróbki układu reakcyjnego.

Właściwości wytrzymałościowe i fizykochemiczne produktu mielenia zależą od parametrów i warunków procesu, takich jak [151-153]:

- rodzaj młynka (wibracyjny, typu „shaker”, grawitacyjny, **planetarny** lub typu attritor),



- wielkość i materiał reaktora oraz młyników,
- stosunek masy młyników do masy proszku (BPR),
- czas mielenia,
- częstotliwość obrotów reaktora na minutę (rpm),
- temperatura (jeżeli jest dobierana przez eksperymentatora),
- środowisko i atmosfera mielenia.

Istnieje wiele typów młynów wykorzystywanych do celów mechanochemicznych. Różnią się one pojemnością, prędkością operacyjną oraz zdolnością do kontrolowania temperatury mielenia. Wybór młyna zależy także od typu materiału, który zostaje mielony oraz jaki produkt chcemy otrzymać.

Najpopularniejsze reaktory wykonane są z hartowanej stali, nierdzewnej stali, WC-Co czy WC pokryte stalą. Dla specjalnych zastosowań używane są także reaktory wykonane np. z twardej porcelany. Stopień wypełnienia reaktora ma wpływ na rozkład energii zderzeń. Zwiększenie liczby kul powoduje zmianę sposobu rozpraszania energii: od małej liczby wysokoenergetycznych zderzeń do dużej liczby zderzeń niskoenergetycznych. Stosunek BPR zmienia warunki energetyczne w młynku. Zazwyczaj zmniejszenie stosunku masy kul do masy proszku powoduje wydłużenie czasu mielenia potrzebnego do osiągnięcia założonego celu. Wzrost intensywności mielenia w wyniku zwiększenia częstotliwości obrotów reaktora, przy pewnej krytycznej wartości, wywołuje wzrost zawartości fazy krystalicznej w mielonym materiale. Zmiana temperatury jest funkcją wielu parametrów. Wpływ na nią mają energia kinetyczna kul, która zależy między innymi od ich masy, szybkości obrotowej młynka, wielkości reaktora.

Rozważając natomiast lokalne wzrosty temperatury podczas obróbki mechanochemicznej, należy zwrócić uwagę na duży wpływ materiału, z jakiego wykonane są kule i reaktor. Przewodność cieplna tych materiałów decyduje o intensywności odprowadzania ciepła z miejsca zderzenia. Istotne znaczenie ma również środowisko, w którym prowadzony jest proces. Zastosowanie cieczy jako środowiska procesu znacznie ogranicza lokalny wzrost temperatury w przeciwieństwie do procesu prowadzonego w próżni, kiedy to odprowadzenie ciepła będzie znacznie ograniczone. Atmosfera, w której prowadzone jest mielenie jest bardzo ważnym czynnikiem wpływającym na czystość produktu. Proces mechanochemicznej syntezy prowadzony jest najczęściej w atmosferze

ochronnej w warunkach gazu obojętnego, np. argonu. Materiał jest wtedy chroniony np. przed utlenieniem.

Wadą procesu jest zanieczyszczenie wsadu materiałem mielników i reaktora. Jednakże można temu zapobiec stosując inne (nie stalowe) materiały mielące np. zawierające twarda porcelanę, tytan czy spiekany korund. Dodatkowo, można zastosować reaktor i kule z takiego materiału, którego wprowadzenie do produktu mielenia może być korzystne, jak np. domieszkowanie katalizatorów promotorem.

Pomimo tego, że mechaniczne syntezy sprzyjają środowisku i są atrakcyjną drogą otrzymywania materiałów funkcjonalnych w literaturze nie znaleziono wielu informacji na temat układów katalitycznych otrzymanych tymi metodami, które bezpośrednio byłyby badane w procesie parowego reformingu metanolu.

Przykładem układu syntezowanego mechanochemicznie wykorzystywanego do procesu parowego reformingu metanolu jest spinel Cu-Mn [125]. Prekursor został przygotowany z  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$  i  $\text{MnCO}_3$  o stosunku molowym 1:2 wymieszanych z 20% stechiometrycznym nadmiarem  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Mielenie prowadzono w młynie planetarnym z prędkością 600 rpm, przy stosunku BPR = 10:1 przez 2 godziny. Następnie materiał został kalcynowany przez 4 godziny w temperaturach 300 i 500°C. Taką samą procedurę zastosowano do przygotowania innej serii katalizatorów zmieniając stosunek BPR na 20:1 oraz stosując kwas cytrynowy (zamiast kwasu szczawiowego). Otrzymano układy o rozwiniętych powierzchniach właściwych (maksymalna  $S_{\text{BET}} = 118\text{m}^2/\text{g}$ ), znacznie wyższych od tych otrzymanych na drodze tradycyjnej.

Materiałem nie zawierającym miedzi w swej strukturze, a syntezowanym na drodze mechanochemicznej był stop Ni-Zn przygotowany przez J. Park'a [154]. Czyste proszki Ni i Zn zostały wymieszane, a następnie mielone w wysokoenergetycznym młynie kulowym w atmosferze Ar przez 200 godzin. W rezultacie otrzymano stop  $\text{Ni}_{35}\text{Zn}_{65}$  o powierzchni właściwej równej  $0,32\text{m}^2/\text{g}$ . Część materiału hartowano przez 10 minut w temperaturach 500, 655 i 800°C. Następnie wszystkie próbki ługowano. Jednakże, taki stop był mało aktywny w procesie SRM.

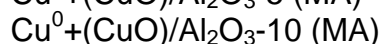
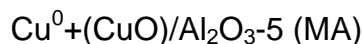
## 2. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

### 2.1. Syntezowane układy katalityczne

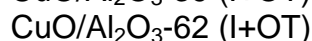
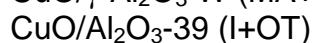
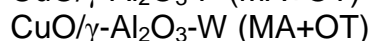
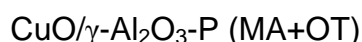
Syntezę prezentowanych materiałów prowadzono na drodze mechanochemicznej obróbki (MA), impregnacji (I) oraz obróbki wysokotemperaturowej w ciele stałym (OT).

#### *Seria A: Katalizatory zawierające miedź*

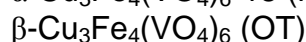
##### **A1:** Układ $\text{Cu}^0/\text{Al}_2\text{O}_3$ (MA)



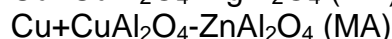
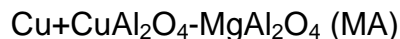
##### **A2:** Układ $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (MA+OT, I+OT)



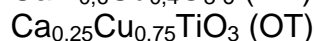
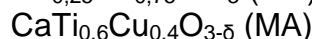
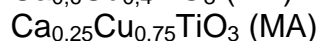
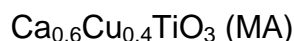
##### **A3:** Układ $\text{Cu}_3\text{Fe}_4(\text{VO}_4)_6$ (MA, OT)



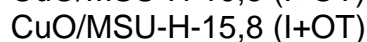
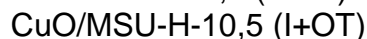
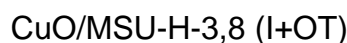
##### **A4:** Układ $\text{Cu} + \text{CuAl}_2\text{O}_4\text{-XAl}_2\text{O}_4$ /X = Mg, Zn/ (MA)



##### **A5:** $\text{CaTiO}_3$ z Cu wbudowaną w podsieć Ca lub Ti (MA, OT)

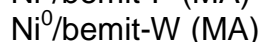


##### **A6:** Układ $\text{CuO}/\text{MSU-H}$ (I+OT)



#### *Seria B: Katalizatory nie zawierające miedzi*

##### **B1:** Układ $\text{Ni}^0/\text{bemit}$ (MA)



##### **B2:** Układ $\text{Mg}_3\text{Fe}_4(\text{VO}_4)_6$ (MA+OT)

##### **B3:** $\text{MoO}_3$ w $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_4$ (roztwór stały) (OT)

#### *Seria C: Katalizatory przemysłowe*

##### **C1:** $\text{CuZnAl}$ (55% $\text{CuO}$ )

## 2.2 Stosowane metody badań analitycznych i fizykochemicznych

### ➤ Proszkowa dyfrakcja rentgenowska XRD

Metodę proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej XRD (ang. X-Ray diffraction) stosowano do przeprowadzania analizy fazowej otrzymywanych układów katalitycznych. Pomiary prowadzono na dyfraktometrze Philips X'Pert z wykorzystaniem promieniowania  $\text{CuK}\alpha$  o długości fali 1,54178 Å. Pomiary prowadzone były w temperaturze pokojowej w zakresie kątów  $2\theta$  równym  $10\text{-}90^\circ$  i krokiem pomiaru 0,5 lub  $0,01^\circ$ . Wykonano je na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej.

Metodę proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej w zakresie niskich kątów  $0\text{-}10^\circ$  stosowano do identyfikacji mezoporowatego materiału MSU-H. Pomiary prowadzono na dyfraktometrze PanalyticalX'pert Pro wyposażonym w grafitowy monochromator wiązki dyfrakcyjnej oraz detektorem X'celerator. Wykorzystano promieniowanie  $\text{CuK}\alpha$  (napięcie 40kV i natężenie 30mA). Pomiary wykonano w Instytucie Katalizy Polskiej Akademii Nauk w Krakowie.

### ➤ Oznaczanie całkowitej powierzchni właściwej i właściwości porów

Wielkość całkowitej powierzchni właściwej badanych materiałów wyznaczono metodą izotermy adsorpcji fizycznej BET (Brunauer, Emmett i Teller). Do wyznaczenia objętości i wielkości porów adsorbentu posłużono się metodą BJH (Barret, Joyner i Halend). Pomiary zostały wykonane na aparaturze ASAP 2020 – Accelerated Surface Area and Porosimetry Analyzer firmy Micromeritics. Jako adsorbentu użyto azotu, a dla bardzo małych powierzchni kryptonu. Pomiary wykonano na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej.

### ➤ Skaningowa mikroskopia elektronowa SEM

Morfologię powierzchni otrzymanych materiałów określono skaningową mikroskopią elektronową (ang. Scanning Electron Microscopy). Wykorzystano dwa urządzenia. Pierwszym był aparat *JEOL JSM 5500LV*. Badania prowadzono w próżni  $10^{-4}$  Pa, przy napięciu przyspieszającym 20keV. Mikroanalizę składu wybranych fragmentów powierzchni prowadzono za pomocą mikroanalizatora EDS (*EDX Oxford Instrument*), wyposażonego w detektor Si(Li), wzbudzając

powierzchnię wiązką elektronową przyspieszaną 20keV. Podstawową zaletą tego układu pomiarowego jest możliwość dokładnego określenia składu w danym punkcie. Niestety, obserwacja takiego obrazu jest dość skomplikowana. Kolorystyka obrazu związana jest z głębią. Im element próbki znajduje się bliżej mikroskopu. Pomiary wykonał dr hab. Kazimierz Reszka z Politechniki Koszalińskiej.

Drugim stosowanym aparatem był Hitachi S-4700 Instrument z emisją polową. Określenie składu chemicznego oraz rozmieszczenie poszczególnych pierwiastków w badanych próbkach dokonano na podstawie badań skaningowych w kontraście elektronów odbitych SEM–BSE (ang. Back Scattered Electrons). Główną zaletą takiego układu jest wygodna obserwacja obrazu. Technika elektronów odbitych polega na tym, że część elektronów pierwotnych skanującą powierzchnię ulega sprężystemu rozproszeniu w kierunku wstecznym względem padającej wiązki i tworzy sygnał tzw. Elektronów odbitych. Zdolność do odbijania elektronów przez atomy pierwiastków zależy od liczby atomowej  $Z$  i rośnie wraz z jej wzrostem. Stąd też obszary o wyższej liczbie atomowej stają się jaśniejsze. Obrazy BSE mają niższą potencjalną rozdzielczość niż obrazy elektronów wtórnych. Zastosowano napięcie 20 eV i natężenie 20 mA wykorzystując detektor YAG. Pomiary wykonano w Instytucie Nauk Geologicznych Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie.

➤ **Fluorescencyjna spektrometria rentgenowska XRF**

Analizę jakościową i ilościową składu chemicznego wybranych materiałów wykonano metodą fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej z dyspersją długości fali XRF (ang. X-Ray Fluorescence). Badania przeprowadzono na spektrometrze XRF Bruker S4 Explorer. Pomiary wykonano na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej.

➤ **Spektrofotometria emisyjna z plazmą wzbudzoną indukcyjnie ICP-OES**

Skład ilościowy zaimpregnowanego CuO materiału MSU-H określono na spektrometrze emisyjnym wykorzystującym plazmę indukcyjnie wzbudzoną ICP-OES (Inductively Coupled Plasma- Optical Emission Spectrometry). Pomiary prowadzono na aparaturze *OPTIMA 7300DV* firmy *PerkinElmer*. Badania

wykonano na Wydziale Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska Akademii Górniczo-Hutniczej.

➤ **Temperaturowo programowana redukcja (TPR)**

Pomiary temperaturowo programowanej redukcji dla wybranych układów prowadzono na aparaturze opisanej w pracy [161]. Próbki redukowano mieszaniną wodoru i helu (5%obj. H<sub>2</sub>) podczas liniowego narostu temperatury (10°C/min). Przewodnictwo cieplne mieszaniny ulegające zmianie podczas redukcji rejestrowano na katarometrze. Szybkość redukcji monitorowana w funkcji czasu była proporcjonalna do szybkości konsumpcji wodoru. Pomiary wykonano na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej.

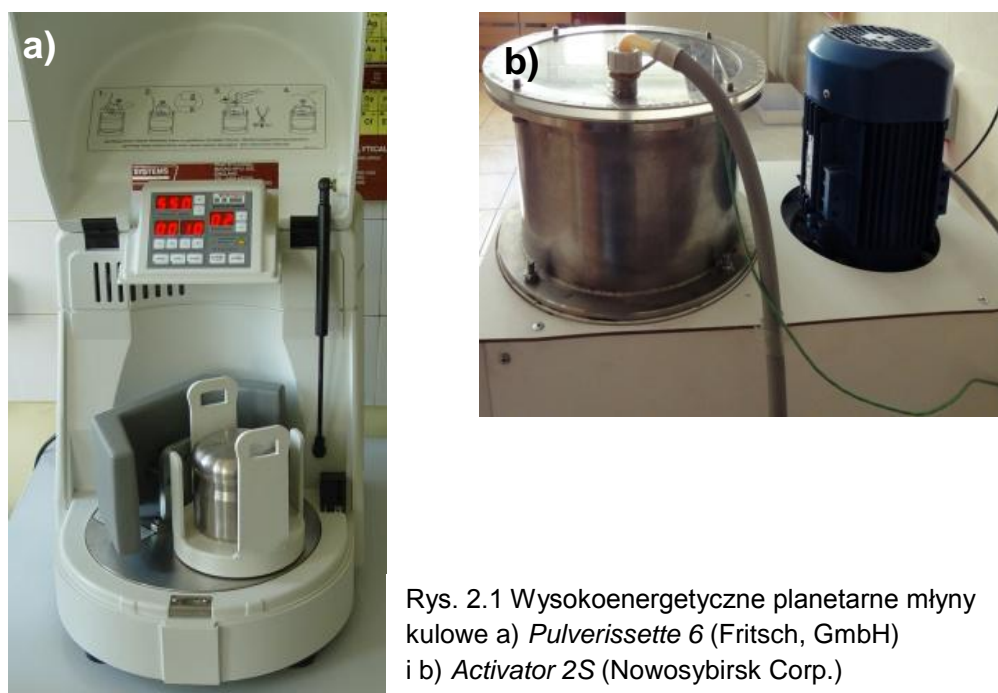
### **2.3. Urządzenia i procedury syntezy układów katalitycznych**

Układy katalityczne wykorzystywane do testów katalitycznych przygotowano kilkoma metodami: na drodze mechanochemicznej obróbki, wysokotemperaturowej obróbki w ciele stałym oraz impregnacji.

#### **2.3.1. Mechanochemiczna obróbka**

W porównaniu do standardowej metody syntezy układów tlenkowych polegającej na współstrącaniu i prażeniu prekursorów, mechanochemiczna obróbka umożliwia eliminację odpadów i niepożądanych produktów ubocznych oraz ogranicza ilość używanych rozpuszczalników. Dodatkowo pozwala na uzyskanie materiałów o lepszych właściwościach fizykochemicznych (wyższa trwałość, selektywność, zwiększona powierzchnia aktywna) od tych uzyskanych klasycznymi metodami. Kolejnym, bardzo ważnym aspektem przemawiającym na korzyść opisywanej techniki jest znaczne skrócenie całkowitego czasu przygotowania materiału [27, 149, 174]





Rys. 2.1 Wysokoenergetyczne planetarne młyny kulowe a) *Pulverisette 6* (Fritsch, GmbH) i b) *Activator 2S* (Nowosibirsk Corp.)

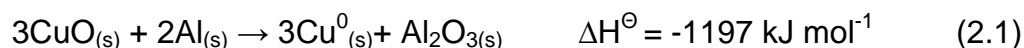
Wszystkie procesy mielenia wykonano w Laboratorium Mechanochemii Politechniki Krakowskiej (pod kierownictwem prof. Krystyny Wieczorek-Ciurowej). Do syntez wykorzystano dwa wysokoenergetyczne młyny planetarne o różnej mocy i konstrukcji, programowane i sterowane komputerowo. Młyn *Pulverisette 6* (**P6**) (Rys. 2.1a) firmy Fritsch GmbH z periodycznym powietrznym chłodzeniem posiada system GTM umożliwiający pomiar ciśnienia i temperatury wewnątrz reaktora. Drugi młyn *Activator 2S* (**A2S**) przedstawiony na Rys. 2.1b (prod. w Syberyjskim Oddziale Rosyjskiej Akademii Nauk w Novosibirsku) posiada wodny system ciągłego chłodzenia dwóch reaktorów.

Dla każdego z przygotowywanych materiałów wybrano optymalne warunki mielenia takie jak:

- materiał reaktorów i kul mielących,
- stosunek kul do mielonego materiału (BPR),
- ilość obrotów reaktora w czasie mielenia (rpm),
- atmosferę procesu mielenia.

**Seria A: Katalizatory zawierające miedź****A1: Układ Cu<sup>0</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (MA)**

Prekursor katalizatora został przygotowany w młynie *Pulverisette 6* z mieszaniny CuO (cz.d.a. Fluka) i proszku aluminiowego (cz. POCH). Zastosowano stechiometryczną mieszaninę reagentów zgodnie z reakcją aluminotermii (Reakcja 2.1).



Warunki syntezy: reaktor i kule WC,  
BPR = 40:1, rpm = 550 obr./min,  
atmosfera: argon,  
czas mielenia: 5 i 10 godzin.

**A2: Układ CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (MA +OT)**

Wysokoenergetyczne mielenie miało na celu naniesienie fazy aktywnej na nośnik. Jako źródło fazy aktywnej zastosowano proszek miedzi ze ścierających się „wałeczków” wykonanych z pociętego drutu miedzianego (długość 5-8 mm i średnica 4-5 mm). „Waleczki” Cu<sup>0</sup> zastąpiły kule mielące. Jako prekursor nośnika Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> użyto bemitu (AlO(OH)·H<sub>2</sub>O) jednej z odmian krystalograficznych wodorotlenku glinu.

Wykonano serię syntez na młynie *Activator 2S*, zmieniając wskaźnik BPR oraz rpm. Do testów katalitycznych wybrano materiały przygotowanego według poniższej procedury.

Warunki syntezy: reaktor stalowy (Cr-Ni),  
BPR = 10:1, rpm = 600,  
atmosfera: a) powietrze, czas mielenia 6 godzin,  
b) woda, czas mielenia 3 godziny.

Tak przygotowane materiały zostały poddane prażeniu w wysokotemperaturowym laboratoryjnym piecu (Nabertherm HTC 08/15) przez 4godziny w temperaturze 550°C w atmosferze powietrza(przejście bemitu w  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

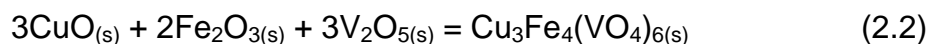


### A3: Układ $\text{Cu}_3\text{Fe}_4(\text{VO}_4)_6$ (MA)

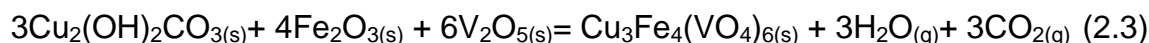
Materiał przygotowano stosując dwa różne źródła miedzi,  $\text{CuO}$  i  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ . Procesy zachodziły podczas mielenia w *Activatorze 2S*.

Stosowano stechiometryczne mieszaniny proszków:

a)  $\text{CuO}$  (cz.d.a., Fluka),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (cz., POCh) oraz  $\text{V}_2\text{O}_5$  (cz.d.a., POCh) według reakcji 2.2.



b)  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  (cz.d.a., Fluka),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (cz., POCh) and  $\text{V}_2\text{O}_5$  (cz.d.a., POCh) według reakcji 2.3



Warunki syntezy: a) reaktor i kule stalowe (Cr-Ni),

BPR = 20:1, rpm = 1200,

atmosfera: powietrze,

czas mielenia 8 godzin,

b) reaktor i kule stalowe (Cr-Ni),

BPR = 10:1, rpm = 600,

atmosfera: powietrze,

czas mielenia 18 godzin.

### A4: Układ $\text{Cu}+\text{CuAl}_2\text{O}_4\text{-XAl}_2\text{O}_4$ /X = Mg, Zn/ (MA)

#### $\text{Cu}+\text{CuAl}_2\text{O}_4\text{-MgAl}_2\text{O}_4$ (MA)

Układ podwójnego spinelu zawierającego fazę metalicznej miedzi (ok. 45%) został otrzymany w młynie *Pulverisette 6* z mieszaniny  $\text{CuO}$  (cz.d.a Fluka), Al (cz. POCH) i Mg (cz.d.a SigmaAldrich) w ilościach odpowiednio: 4,01, 0,68 i 0,30g. Synteza układu przebiegła według schematu reakcji typu SHS (self-propagating high-temperature reaction) [162].

Warunki syntezy: reaktor i kule stalowe (Cr-Ni),

BPR = 10:1, rpm = 550,

atmosfera: argon,

czas mielenia: 2 godziny.

### **Cu+CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (MA)**

Układ został przygotowany z mieszaniny CuO (cz.d.a Fluka), Al (cz. POCH) i Zn (cz.d.a SigmaAldrich) w ilościach odpowiednio: 3,60, 0,60 i 0,80g. Synteza układu przebiegła tak jak w poprzednim przypadku według schematu reakcji typu SHS.

Warunki syntezy: reaktor i kule stalowe (Cr-Ni),  
BPR = 20:1, rpm = 550,  
atmosfera: argon,  
czas mielenia: 1 godzina.

### **A5: CaTiO<sub>3</sub> z Cu wbudowaną w podsieć Ca lub Ti**

Mielenia wykonano w młynie *Pulverisette 6*. W celu wprowadzenia miedzi w podsieć wapniową układ mielono przez 1,5 godziny, natomiast w podsieć tytanową przez 3 godziny.

Warunki syntezy: reaktor i kule stalowe (Fe),  
BPR = 40:1, rpm = 1100,  
atmosfera: powietrze.

## **Seria B: Katalizatory nie zawierające miedzi**

### **B1: Układ Ni<sup>0</sup>/bemit (MA)**

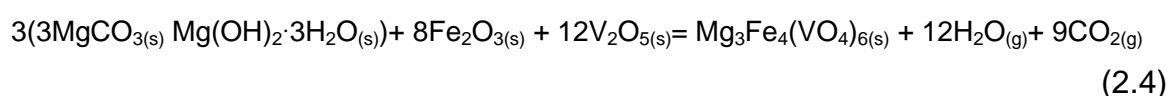
Układ Ni<sup>0</sup>/bemit (MA) został przygotowany na drodze wysokoenergetycznego mielenia mającego na celu naniesienie fazy aktywnej (Ni<sup>0</sup>) na nośnik. Jako źródło fazy aktywnej zastosowano proszek niklu ze ścierających się „wałeczków” wykonanych z pociętego drutu niklowego (długość 5-8 mm i średnica 4-5 mm). „Waleczki” Ni<sup>0</sup> zastąpiły kule mielące. Jako prekursor nośnika Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> użyto jednej z odmian krystalograficznych wodorotlenku glinu - bemitu (AlO(OH)·H<sub>2</sub>O). Wykonano serie mieleń w młynie *Activator 2S*, zmieniając wskaźnik BPR, rpm oraz środowisko mielenia. Do testów katalitycznych wybrano materiały mielone stosując poniższe warunki.

Warunki syntezy: reaktor i kule stalowe (Cr-Ni),  
BPR = 10:1, rpm = 600,  
atmosfera: a) powietrze, b) woda,  
czas mielenia: 7 godzin.

**B2: Układ Mg<sub>3</sub>Fe<sub>4</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>**

Podwójny wanadan z Mg i Fe jest nowym związkiem, który został otrzymany i szczegółowo zbadany na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego. Informacje dotyczące Mg<sub>3</sub>Fe<sub>4</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> zebrane są w pracy Beskrovny i współautorów [163].

W Laboratorium Mechanochemii Politechniki Krakowskiej związek ten uzyskano na drodze mechanochemicznej w młynie *Activator 2S*. Jako reagenty zastosowano mieszaninę MgCO<sub>3</sub>·Mg(OH)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O (cz.d.a., POCH), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (cz., POCH) oraz V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (cz.d.a., POCH) zgodnie z reakcją 2.4.



Warunki syntezy: reaktor i kule stalowe (Cr-Ni),  
BPR = 10:1, rpm = 600,  
atmosfera: powietrze,  
czas mielenia: 18 godzin.

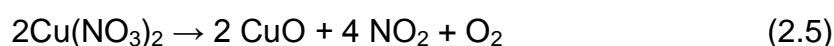
Następnie, próbkę poddano obróbce termicznej w wysokotemperaturowym laboratoryjnym piecu (Nabertherm HTC 08/15) w 500°C przez 8 godzin.

**2.3.2. Impregnacja**

W celach porównawczych badane układy tlenkowe syntezowano na drodze impregnacji i wysokotemperaturowej obróbki.

**Seria A: Katalizatory na bazie miedzi****A2: Układ CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (I+OT)**

Jako prekursor  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wykorzystano bemit, który był impregnowany etanolowym roztworem Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O (>99,5% POCH) a następnie, otrzymane preparaty prażono w 550°C przez 5 godzin, gdzie obok przemiany bemitu w  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> równocześnie zachodził rozkład termiczny azotanu miedzi (Reakcja 2.5).



### **A6: Układ CuO/MSU-H (I+OT)**

Układ CuO/MSU-H otrzymano na drodze impregnacji handlowego mezoporowatego krzemianu MSU-H (SigmaAldrich) etanolem roztworem  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (>99,5% POCH), który następnie poddano wysokotemperaturowej obróbce w piecu mufowym przez 5 godzin w temperaturze 500°C.

### **2.3.3. Obróbka wysokotemperaturowa w ciele stałym**

#### **Seria A: Katalizatory na bazie miedzi**

#### **A3: $\text{Cu}_3\text{Fe}_4(\text{VO}_4)_6$ (OT)**

Metoda syntezy podwójnego wanadanu została opisana w pracach M. Kurzawy i współautorów [164, 165]. Materiał został przygotowany na Zachodniopomorskim Uniwersytecie Technicznym na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej w zespole dr hab. inż. Elżbiety Filipek, prof. ZUT. Do jego syntezy użyto następujących reagentów: CuO (cz.d.a., Fluka),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (cz.d.a., POCh),  $\text{V}_2\text{O}_5$  (cz.d.a., Riedel-de Haën). Mieszanina o składzie: 37,5 %mol CuO, 37,5 %mol  $\text{V}_2\text{O}_5$  i 25 %mol  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , zgodnie ze wzorem  $\text{Cu}_3\text{Fe}_4(\text{VO}_4)_6$  została zhomogenizowana przez utarcie i ogrzewana w powietrzu w czterech następujących etapach: 565°C (20h) + 590°C (20h) + 610°C (20h) + 625°C (20h) do momentu zsyntezowania monofazowej próbki zgodnie z reakcją 2.2. Po każdym etapie, próbki były ochładzane w piecu do temperatury pokojowej, mielone i analizowane metodą XRD.

#### **A5: $\text{CaTiO}_3$ z Cu wbudowaną w podsieć Ca lub Ti**

#### **$\text{Ca}_{0,25}\text{Cu}_{0,75}\text{TiO}_3$ (OT)**

Materiał został przygotowany przez dr Piotra Duliana w Laboratorium Mechanochemii WliTCh, PK. Szczegóły syntezy zostały przedstawione w jego pracy doktorskiej [166].

## **Seria B: Katalizatory nie zawierające miedzi**

### **B3: MoO<sub>3</sub> w $\beta$ -Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (roztwór stały)**

Przygotowano serię materiałów MoO<sub>3</sub> w  $\alpha/\beta$ -Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Do testów katalitycznych wybrano 1 materiał opisany poniżej. Układ został przygotowany na Zachodniopomorskim Uniwersytecie Technicznym na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej. Szczegółowe informacje na temat tych układów opisane są w pracach dr hab. inż. Elżbiety Filipek [167-169].

Syntezę tego roztworu stałego prowadzono z mieszaniny  $\alpha$ -Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (zawartość 92,5%mol) z MoO<sub>3</sub> (7,5%mol) (cz. POCH). W trakcie syntezy zachodziła przemiana polimorficzna  $\alpha$ -Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> do  $\beta$ -Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> już podczas ogrzewania w około 700°C, a jednofazową próbkę otrzymano po ogrzewaniu w 715°C. Próbka zawierała dwie fazy i oprócz roztworu stałego o maksymalnym stopniu wbudowania (tj. około 3% mol MoO<sub>3</sub> w  $\beta$ -Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) zawierała niewielką ilość wolnego MoO<sub>3</sub>. Temperatura nadtopienia się próbki to około 735°C. Próbka znajdowała się w stanie równowagi.

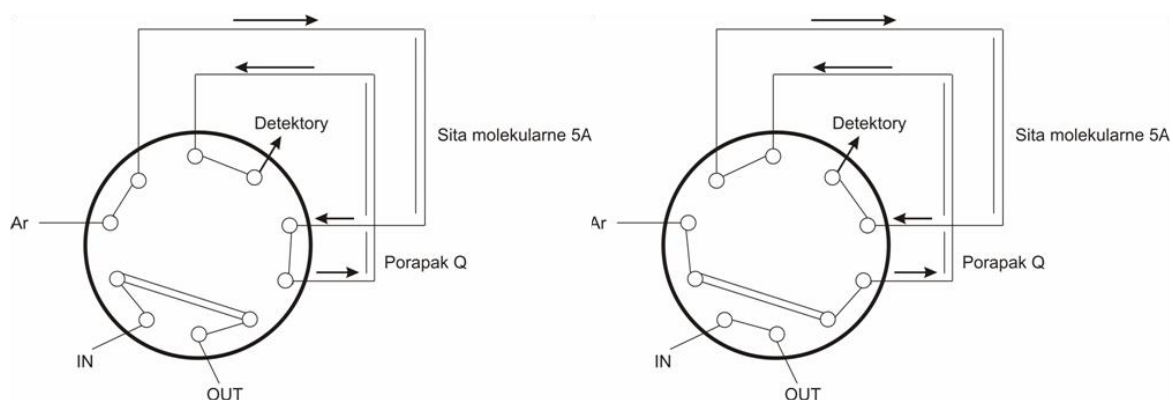
## **2.4 Aparatura, metodyka i warunki prowadzenia testów katalitycznych**

Testy katalityczne prowadzono w mikroreaktorach (impulsowym i przepływowym) wykonanych ze stali nierdzewnej, bezpośrednio podłączonych do chromatografu, a dozowanie produktów reakcji realizowano za pomocą pętli dozującej zaworu dziesięciodrożnego (Rys. 2.2). Skład mieszaniny poreakcyjnej wyznaczano na chromatografie gazowym SRI 8610C wyposażonym w detektor TCD oraz FID. Do rozdzielania produktów zastosowano dwie szeregowo pracujące kolumny wypełnione Porapakem Q oraz sitami 5A. Taki układ kolumn umożliwił pełny rozdział gazów lekkich (wodór od powietrza oraz CO<sub>2</sub> od CO). Stosowano programowanie temperatury kolumny wypełnionej Porapakem Q oraz ogrzewanie kolumny zawierającej sita molekularne.

Katarometr (TCD) składał się z czterech oporników wolframowo – renowych, które były umieszczone w stalowym bloku detektora umożliwiającym stabilizację temperatury na poziomie 195°C. Detektor TCD posłużył do identyfikacji H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub> i C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> oraz CH<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>OH i CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>.

W detektorze płomieniowo – jonizacyjnym (FID) przepływy wodoru i powietrza były kontrolowane przez elektroniczne kontrolery ciśnienia ( $p_{H_2} = 5\text{psi}$ ,  $p_{\text{pow}} = 4\text{psi}$ ), a termostatyczny aluminiowy blok grzewczy utrzymywał stałą temperaturę detektora, która wynosiła  $156^\circ\text{C}$ . Detektor posłużył do identyfikacji związków organicznych, nawet w śladowych ilościach.

Parametry analiz były kontrolowane za pomocą programu „Peak Simple”. Oprogramowanie to służyło również do rejestracji i integracji chromatogramów oraz archiwizacji otrzymywanych wyników.



Rys. 2.2 Schemat pracy układu zaworu dziesięciodrożnego a) otwarcie i b) zamknięcie zaworu

W początkowej fazie eksperymentów opracowano metodykę prowadzenia testów katalitycznych i przeprowadzono optymalizację warunków analizy produktów reakcji. Ustalono czasy retencji poszczególnych możliwych składników mieszaniny poreakcyjnej. Do ilościowej analizy produktów reakcji wykorzystano współczynniki kalibracji (względem  $\text{CO}_2$ ) wyznaczone dla detektora TCD.

Przeprowadzono serie pomiarów stosując mieszaniny oznaczanej substancji z  $\text{CO}_2$  o różnych stężeniach. Współczynniki dla produktów ciekłych obliczono wykorzystując wzór Antoine'a

$$\log(p) = A - \frac{B}{C + T} \quad (\text{Wzór 2.1})$$

gdzie  $p$  [mmHg],  $T$  [K],

a współczynniki produktów gazowych wyznaczono metodą wzorca wewnętrznego.

Wartości współczynników A, B i C wykorzystano z programu komputerowego ChemCAD. Obliczenia współczynników kalibracji dla produktów ciekłych przedstawiono na przykładzie metanolu:

$$A = 18,51, B = 3593,4 \text{ i } C = -35,225$$

$$p^0 = 1000\text{hPa} = 750,06167\text{mmHg (przyjęto)}$$

Ze wzoru Antoine'a obliczono prężność  $p_x$  w pętli dozującej

$$Z_{CH_3OH} = \frac{P_{CH_3OH}}{p^0} \cdot 100\% \quad (\text{Wzór 2.2})$$

$$A'_{CH_3OH} = \frac{S_{CH_3OH} \cdot 100\%}{Z_{CH_3OH}} \quad (\text{Wzór 2.3})$$

$S_{CH_3OH}$  - powierzchnia pików metanolu na chromatogramie uzyskanego z detektora TDC (ji),

$Z_{CH_3OH}$  - stopień wypełnienia metanolem pętli dozującej (%)

$$f_{CH_3OH} = \frac{A_{CO_2}}{A'_{CH_3OH}} \quad (\text{Wzór 2.4})$$

Współczynniki kalibracyjne (Tab. 2.1) dla produktów gazowych wyznaczono metodą wzorca wewnętrznego. Sporządzono wykresy kalibracyjne, na podstawie których wyznaczono wzór funkcji liniowej służący do wyznaczenia współczynników.

Tabela 2.1 Współczynniki kalibracji dla detektora TCD

Związek	Współczynnik kalibracji
H <sub>2</sub>	0,12
<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>1,00</b>
CO	1,38
CH <sub>4</sub>	0,55
H <sub>2</sub> O	0,31
CH <sub>2</sub> O	0,30 (przyjęto)
CH <sub>3</sub> OH	0,2977
CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	0,33

Dla każdego z pomiarów wyznaczono osobne współczynniki kalibracyjne, a następnie wyciągnięto z nich średnią arytmetyczną. Następnie, wszystkie średnie poddano optymalizacji. Ponieważ w trakcie kalibracji chromatografu na  $\text{CH}_2\text{O}$  pojawiły się trudności, współczynnik kalibracji został przyjęty na podstawie literatury i pozostałych współczynników uzyskanych eksperymentalnie. Zestawione wartości współczynników kalibracji jakie zastosowano w poniższych obliczeniach.

Dla każdego z procesów obliczono takie wartości jak:

- Stężenia molowe składników mieszaniny poreakcyjnej
- Stężenia molowe produktów reakcji
- Całkowitą konwersję metanolu

$$K_{\text{cala.}} = 100\% - \frac{x_{\text{CH}_3\text{OH}}}{x_{\text{CO}_2} + x_{\text{CO}} + x_{\text{CH}_3\text{OH}} + x_y} \cdot 100\% \quad (\text{Wzór 2.5})$$

- Selektyność konwersji do  $\text{CO}_2$

$$S_{\text{CO}_2} = \frac{x_{\text{CO}_2}}{x_{\text{CO}_2} + x_{\text{CO}} + x_{\text{CH}_3\text{OH}} + x_y} \cdot 100\% \quad (\text{Wzór 2.6})$$

- Selektyność konwersji do CO

$$S_{\text{CO}} = \frac{x_{\text{CO}}}{x_{\text{CO}_2} + x_{\text{CO}} + x_{\text{CH}_3\text{OH}} + x_y} \cdot 100\% \quad (\text{Wzór 2.7})$$

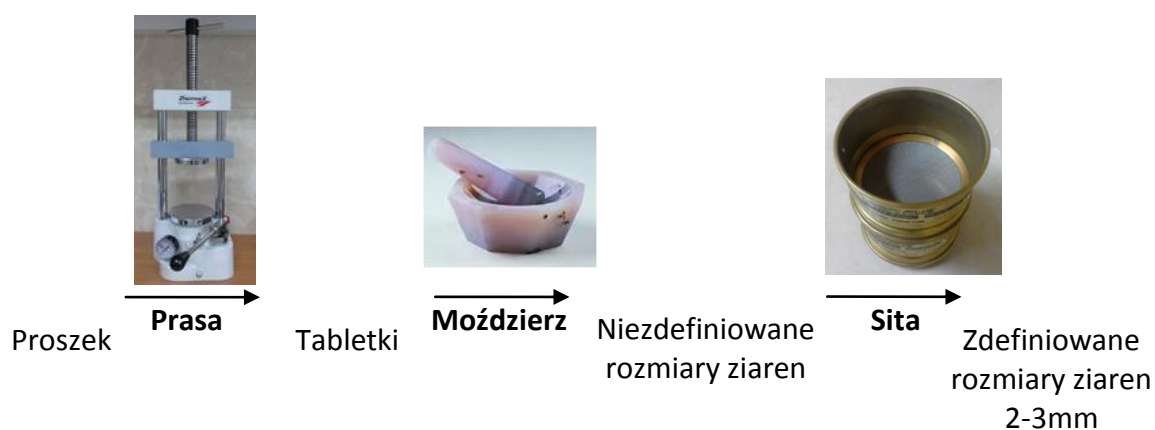
- Selektyność konwersji do pozostałych produktów ubocznych y ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ )

$$S_y = \frac{x_y}{x_{\text{CO}_2} + x_{\text{CO}} + x_{\text{CH}_3\text{OH}} + x_y} \cdot 100\% \quad (\text{Wzór 2.8})$$

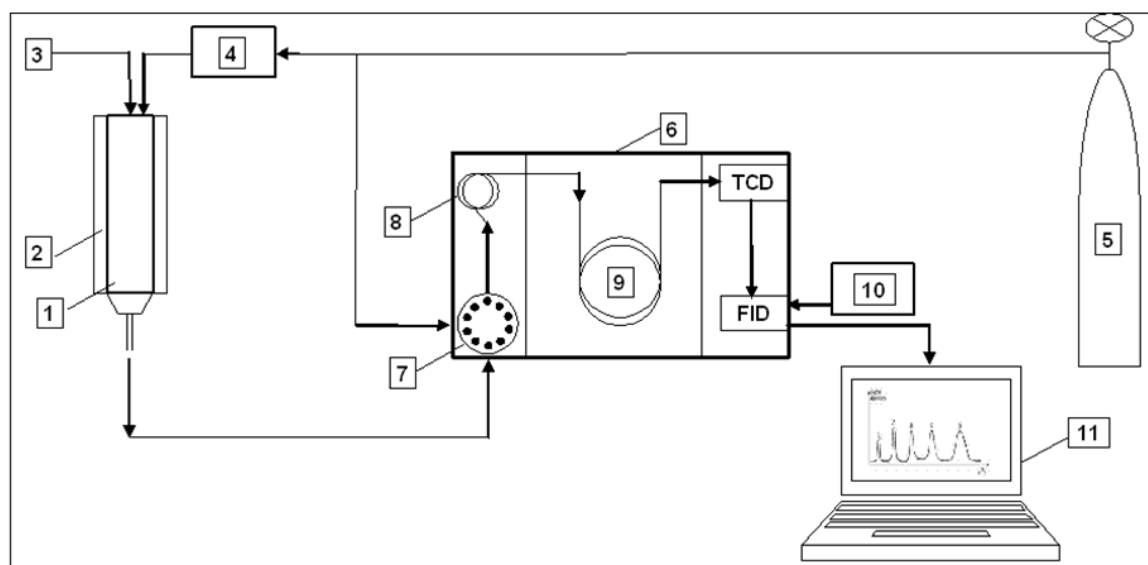


### 2.4.1. Technika impulsowa

Badania były prowadzone w mikroreaktorze impulsowym, przez który przepływał strumień argonu (10ml w ciągu 20 sekund). Do mikroreaktora wsypywano 0,100 g katalizatora przygotowanego według procedury przedstawionej na rys.2.3 (frakcja od 0,2 do 0,3 mm), a objętość nastrzykiwanej mieszaniny surowca wynosiła 6 $\mu$ l. Aktywność badanych katalizatorów testowano w zakresie temperatur od 250 do 450°C.



Rys. 2.3 Przygotowanie katalizatora do określonych rozmiarów ziarna



Rys. 2.4 Schemat aparatury do prowadzenia testów katalitycznych. Układ dla testów impulsowych. 1 – mikroreaktor ze złożem katalizatora, 2 – płaszcz grzewczy z termostatem, 3 – wprowadzenie impulsu mieszaniny reakcyjnej, 4 – regulator przepływu, 5 – butla z gazem nośnym (Ar), 6 – chromatograf gazowy SRI 8610C wyposażony w detektory TCD i FID, 7 – pętla zaworu dozującego, 8 – kolumna wypełniona sitami molekularnymi 5A, 9 – kolumna wypełniona Porapakiem Q, 10 – wytwornica wodoru, 11 – komputer (rejestracja, kontrola i dane procesów program – „Peak Simple”)

### 2.4.2. Technika przepływowa

Wybrane układy katalityczne badano przy zastosowaniu techniki przepływowej w temperaturze 300°C. Temperatura ta została wybrana na podstawie wyników testów katalitycznych prowadzonych techniką impulsową. Mieszaninę reagentów o stosunku molowym  $\text{CH}_3\text{OH}:\text{H}_2\text{O} = 1:1$  wprowadzano do mikroreaktora stosując pompę strzykawkową AP14 firmy Ascor. Do mikroreaktora wsypywano 0,5 cm<sup>3</sup> katalizatora o granulacji od 0,2 do 0,3 mm, a obciążenie katalizatora wynosiło 2,0 ml/cm<sup>3</sup>·h.

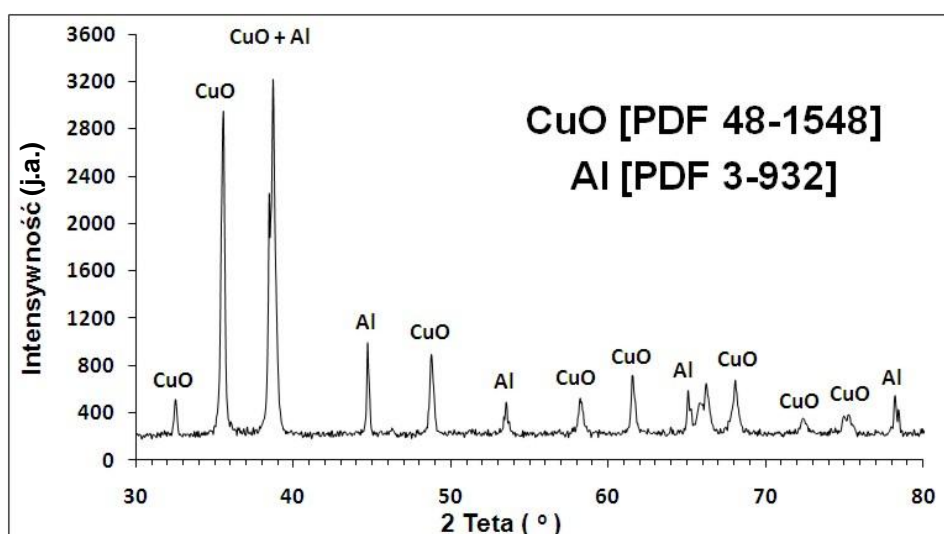
### 3. WYNIKI BADAŃ SYNTEZ I TESTÓW KATALITYCZNYCH

#### 3.1. Charakterystyka syntezowanych układów

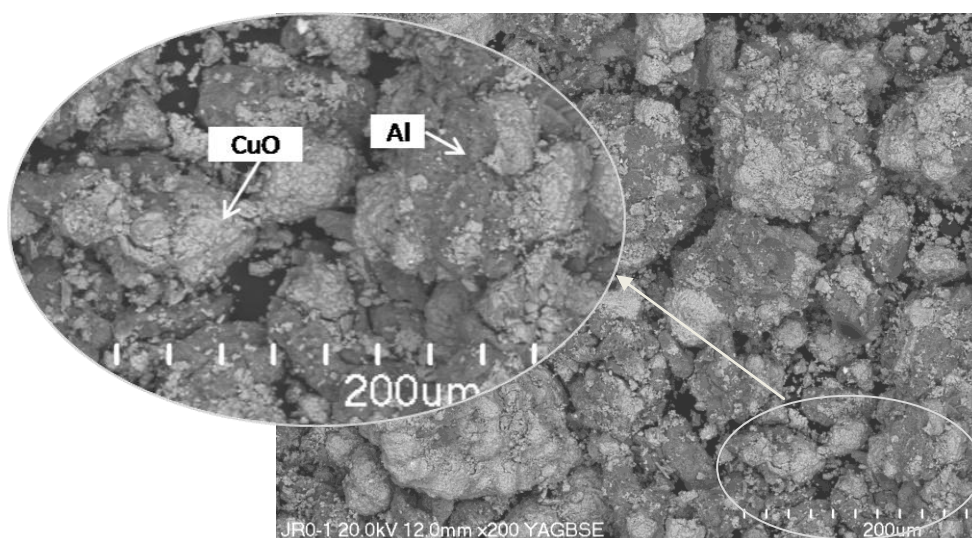
Seria A: Układy zawierające miedź

A1: układ  $\text{Cu}^0/\text{Al}_2\text{O}_3$

Przygotowano dwa materiały według procedury opisanej w rozdziale 2.3.1. Rys. 3.1 przedstawia dyfraktogram rentgenowski dla mieszaniny CuO i pyłku Al (CuO-Al) homogenizowanej w wysokoenergetycznym młynie przez 15 minut (układ CuO-Al). Na mikrofotografii SEM (Rys. 3.2.) widoczne są wyraźnie dwie fazy tj. ziarna metalicznego Al częściowo pokryte CuO.

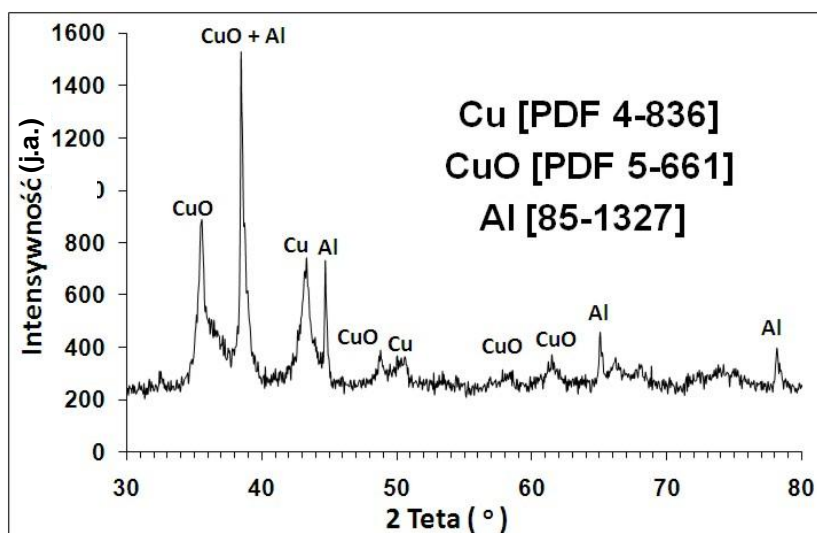


Rys. 3.1 Dyfraktogram XRD układu CuO-Al

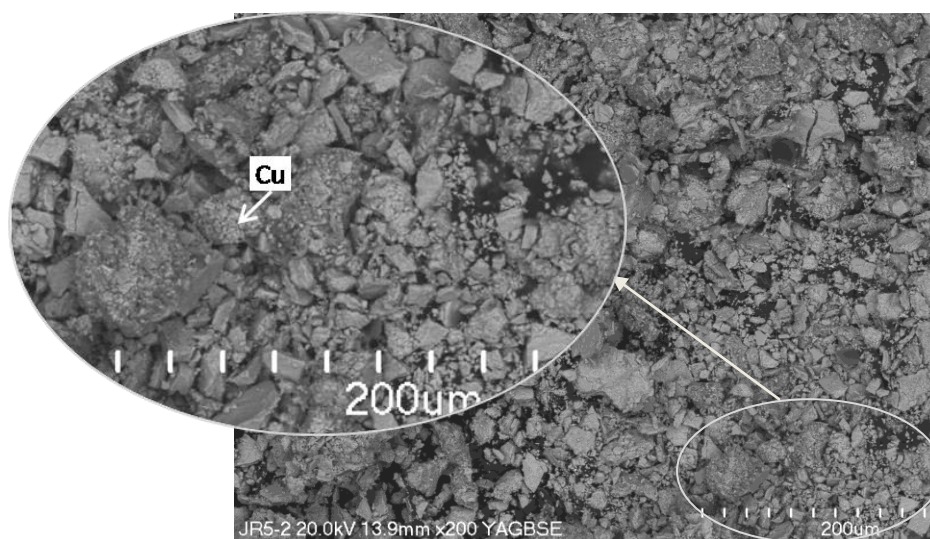


Rys. 3.2 Mikrofotografia SEM/BSE dla CuO-Al

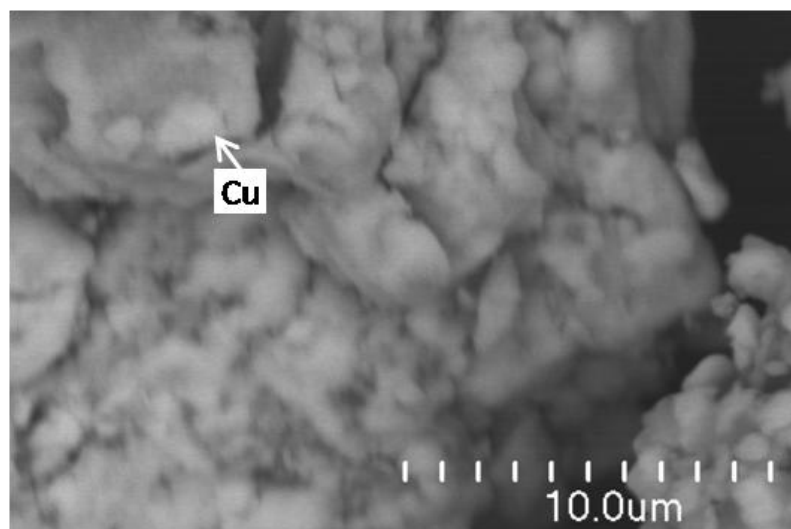
Na rys. 3.3 przedstawiono dyfraktogram rentgenowski dla układu mielonego przez 5 godzin ( $\text{Cu}^0+(\text{CuO})/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-5 (MA)}$ ). Widoczne są refleksy odpowiadające powstającej metalicznej miedzi oraz nieprzereagowane  $\text{CuO}$  i  $\text{Al}^0$ . Niewidoczny jest natomiast  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , który bezwątpienia powstał w czasie dobrze znanej reakcji aluminotermii opisywanej w licznych publikacjach (np. [172, 173]). O jego powstaniu świadczyć może również wysokie tło dyfraktogramu. Obecność powstałej metalicznej miedzi potwierdzają obrazy SEM/BSE (Rys 3.4 i 3.5) przy różnym powiększeniu. Można zauważyć zmiany teksturalne oraz zmiany w rozmiarach kryształów, co jest rezultatem mechanochemicznej redukcji  $\text{CuO}$  do  $\text{Cu}^0$ . Dzięki nakładce BSE obszary o wyższej liczbie atomowej stają się jaśniejsze. Zatem na podstawie palety kolorów można wyróżnić  $\text{Cu}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Al}$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Metaliczna miedź została zaznaczona na rysunkach.



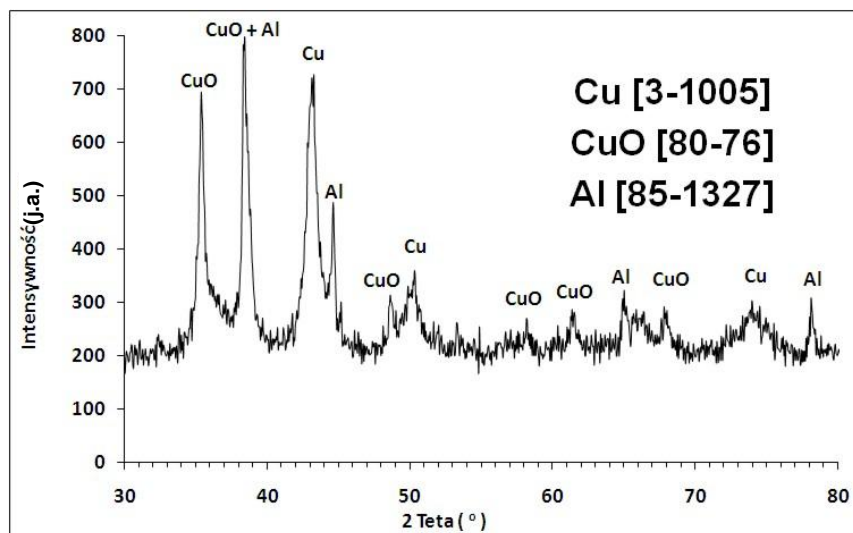
Rys. 3.3 Dyfraktogram XRD  $\text{Cu}^0+(\text{CuO})/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-5 (MA)}$



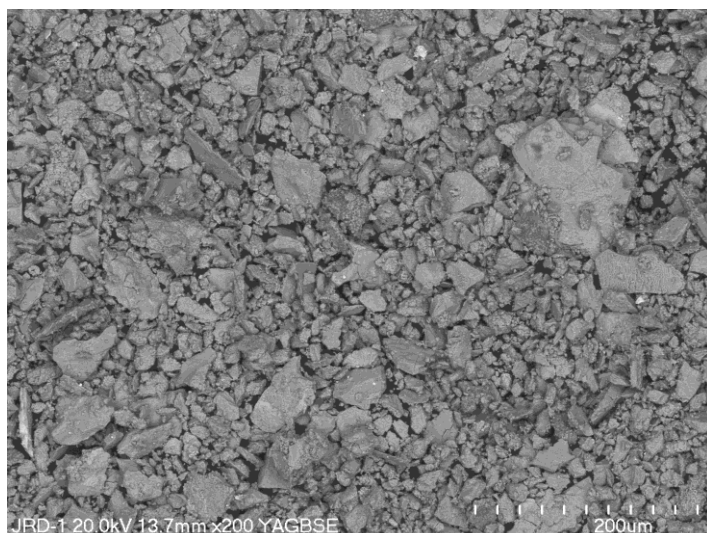
Rys. 3.4 Mikrofotografia SEM/BSE  $\text{Cu}^0+(\text{CuO})/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-5 (MA)}$

Rys. 3.5 Mikrofotografia SEM/BSE  $\text{Cu}^0+(\text{CuO})/\text{Al}_2\text{O}_3-5$  (MA)

Dyfraktogram rentgenowski układu mielonego przez 10 godzin jest podobny. Również w tym przypadku reakcja aluminotermi nie zaszła do końca. W układzie w dalszym ciągu pozostały nieprzereagowane CuO i Al, a tło dyfraktogramu XRD jest równie wysokie (Rys. 3.6). Dwa razy dłuższy czas mielenia spowodował jedynie rozdrobnienie materiału widoczne na rysunku 3.7.

Rys. 3.6 Dyfraktogram XRD  $\text{Cu}^0+(\text{CuO})/\text{Al}_2\text{O}_3-10$  (MA)





Rys. 3.7 Mikrofotografia SEM/BSE  
Cu<sup>0</sup>+(CuO)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10 (MA)

Całkowitą powierzchnię właściwą wyznaczoną wg metody BET ( $S_{\text{BET}}$ ) oraz objętość porów ( $V_{\text{BJH}}$ ) wraz z ich rozmiarem ( $S_{\text{BJH}}$ ) zamieszczono w tabeli 3.1. Po 5 godzinach mielenia zaobserwowano wzrost powierzchni właściwej. Ogólnie, wartości powierzchni BET są niskie, chociaż proces mielenia spowodował trzykrotny wzrost powierzchni właściwej. Wydłużenie czasu mielenia (do 10 godzin) spowodowało aglomerację cząstek i zmniejszenie powierzchni.

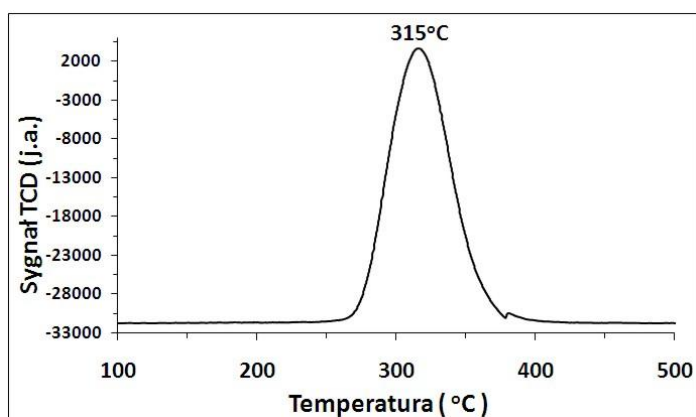
Tabela 3.1 Właściwości powierzchni i porów układów Cu<sup>0</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (MA)

Material	$S_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_{\text{BJH}}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$S_{\text{BJH}}$ (Å)
CuO-Al	1,3	0,002	318,5
Cu <sup>0</sup> +(CuO)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5 (MA)	3,9	0,009	111,9
Cu <sup>0</sup> +(CuO)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10 (MA)	3,3	0,008	99,3

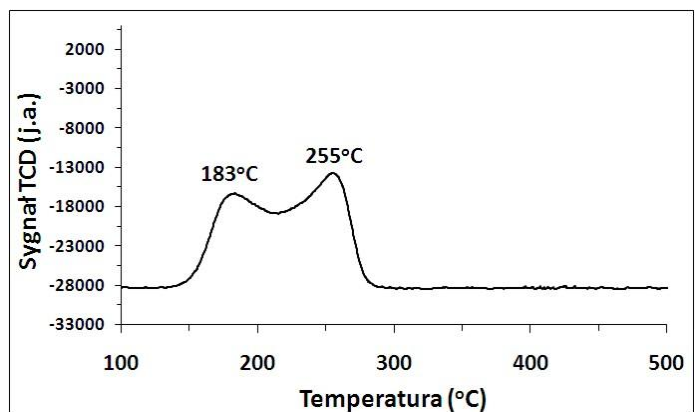
W celu oszacowania ilości pozostałego w układzie CuO wykonano badania temperaturowo-programowanej redukcji wodorem. Profile H<sub>2</sub>-TPR pokazano na rys. 3.8 i 3.9. Początkowa mieszanina CuO-Al wykazuje tylko jeden pik redukcyjny z maksimum w 315°C (Rys. 3.8). Pik ten przypisano redukcji CuO(II) do Cu<sup>0</sup>. Rys. 3.9 przedstawia redukcję układu Cu<sup>0</sup>+(CuO)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (po 5 godzinach mielenia). Obniżenie temperatury redukcji oraz spadek konsumpcji wodoru jest spowodowany zmniejszoną ilością nieprzereagowanego CuO jak również jego aktywowaną mieleniem formą. Co więcej, pojawiły się dwa maksima w 183 i 255°C. To zjawisko było badane w 1994 przez G. Fierro i jego współpracowników [170]. Autorzy pracy stwierdzili, iż pojawienie się dwóch maksimów związane jest z zastosowaniem nieodpowiednich warunków tj.

stężenia wodoru, całkowitej prędkości przepływu, a także ilości zredukowanego materiału w próbce. W książce Webb'a i Orr'a [171] autorzy potwierdzają konieczność wprowadzenia optymalizacji warunków prowadzenia badań TPR oraz opisują, że pierwszy pik odpowiada przejściu  $\text{Cu}^{2+}$  do  $\text{Cu}^{1+}$  w temperaturze  $235^\circ\text{C}$ , a drugi pik opowiada przejściu  $\text{Cu}^{1+}$  do metalicznej miedzi w temperaturze  $280^\circ\text{C}$ .

Analiza TPR- $\text{H}_2$  wykazała, że w  $\text{Cu}^0+(\text{CuO})/\text{Al}_2\text{O}_3-5$  (MA) CuO stanowi około 21 %m/m (zakładając, że CuO odpowiada tylko pierwszy pik na widmie TPR).



Rys. 3.8 Widmo TPR- $\text{H}_2$  dla stechiometrycznej mieszaniny CuO - Al

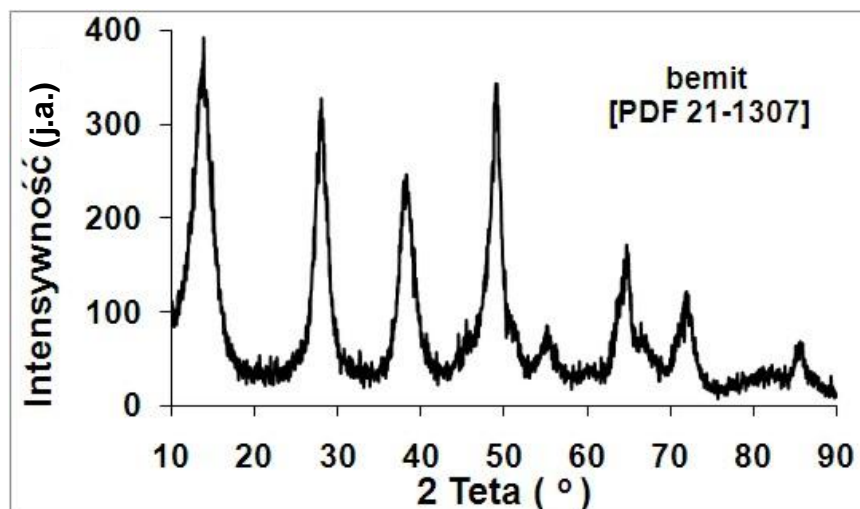


Rys. 3.9 Pomiary TPR- $\text{H}_2$  dla układu  $\text{Cu}^0+(\text{CuO})/\text{Al}_2\text{O}_3-5$  (MA)

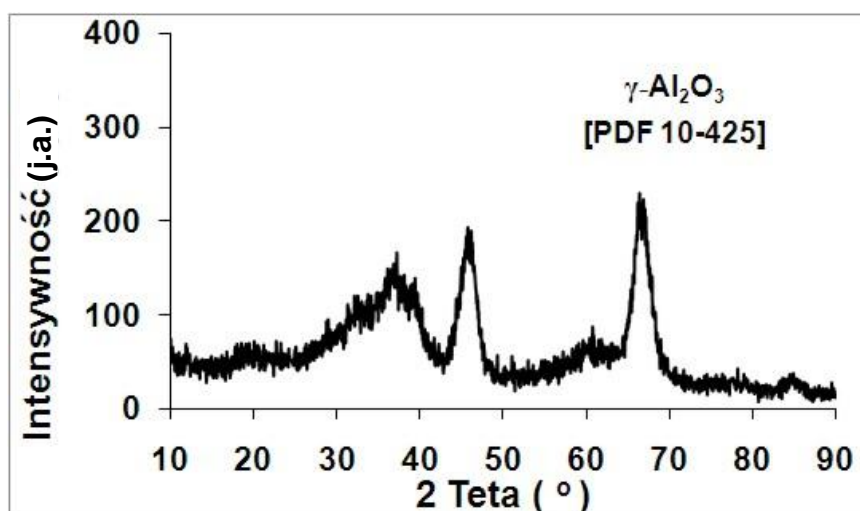
## A2: Układ $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (MA+OT)

Metodą mechanochemicznej obróbki przygotowano dwa układy według opisu z rozdziału 2.3.1. Próbkę uzyskano w atmosferze powietrza  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}$  (MA+OT) oraz w środowisku wodnym  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}$  (MA+OT) a następnie zostały one wyprażone w  $550^\circ\text{C}$ . Potwierdzeniem przejścia bemitu w  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

w tej temperaturze są dyfraktogramy rentgenowskie przedstawione odpowiednio na rysunkach 3.10 i 3.11.



Rys. 3.10 Dyfraktogram XRD czystego bemitu



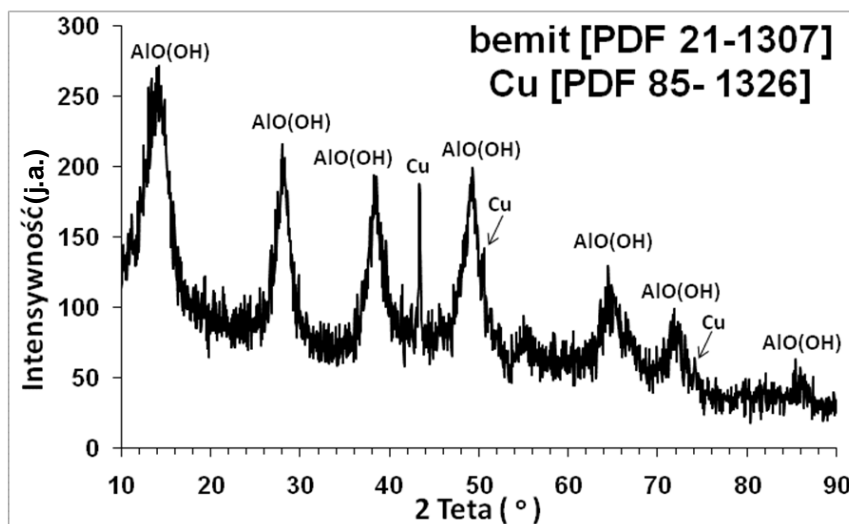
Rys. 3.11 Dyfraktogram XRD  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Przemianę bemitu w  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obserwowano zarówno dla zawierającej miedź próbki otrzymanej w środowisku suchym jak i mokrym (Rys. 3.12 - 3.15). Dodatkowo, obróbka termiczna przygotowanych materiałów w atmosferze powietrza spowodowała utlenienie miedzi Cu<sup>0</sup> do CuO. Nie zaobserwowano obecności Cu<sub>2</sub>O.

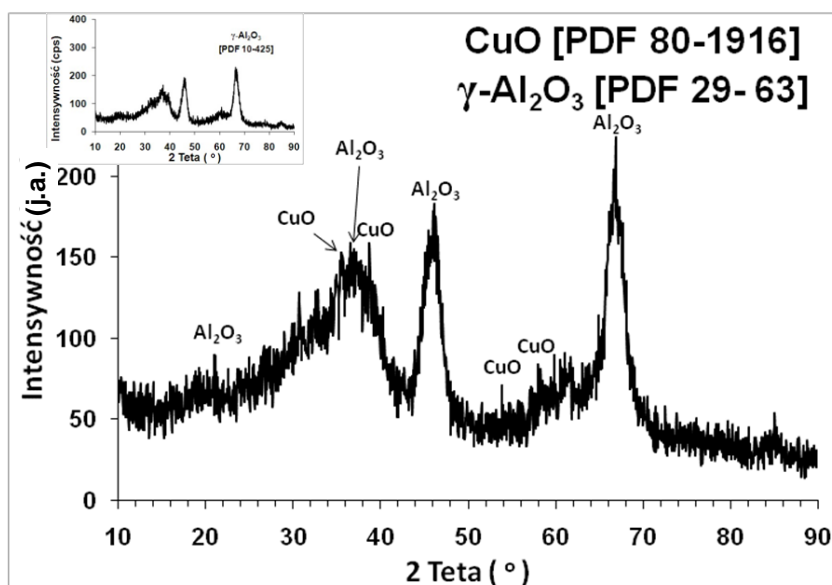
W tabeli. 3.2 zamieszczono właściwości powierzchniowe otrzymanych materiałów przed i po obróbce termicznej. Jak można zauważyć osadzenie miedzi na nośniku tlenkowym znacznie zmniejszyło powierzchnię właściwą. Niewątpliwie na ilość wprowadzonej miedzi miało wpływ środowisko mielenia



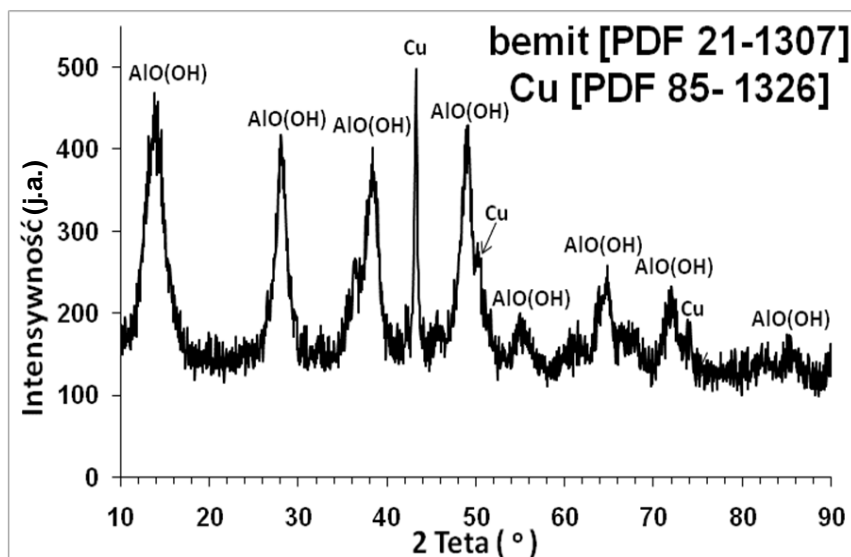
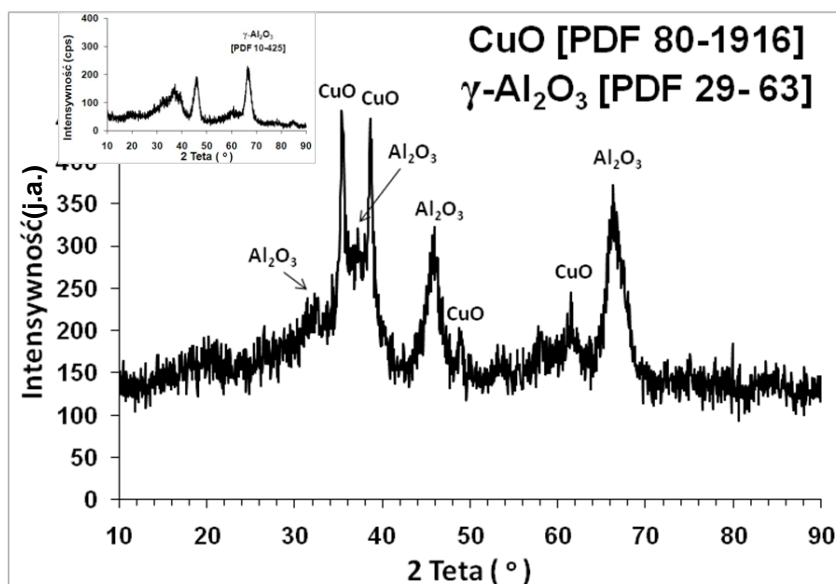
(Tab. 3.3). W środowisku mokrym (woda) podczas mielenia udało się wprowadzić blisko 10-cio krotnie więcej Cu, niż podczas mielenie w atmosferze powietrza.



Rys. 3.12 Dyfraktogram XRD  $\text{Cu}^0/\text{bemit-P}$  (MA) po obróbce mechanochemicznej



Rys. 3.13 Dyfraktogram XRD  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}$  (MA+OT) po obróbce mechanochemicznej i prażeniu w 550°C

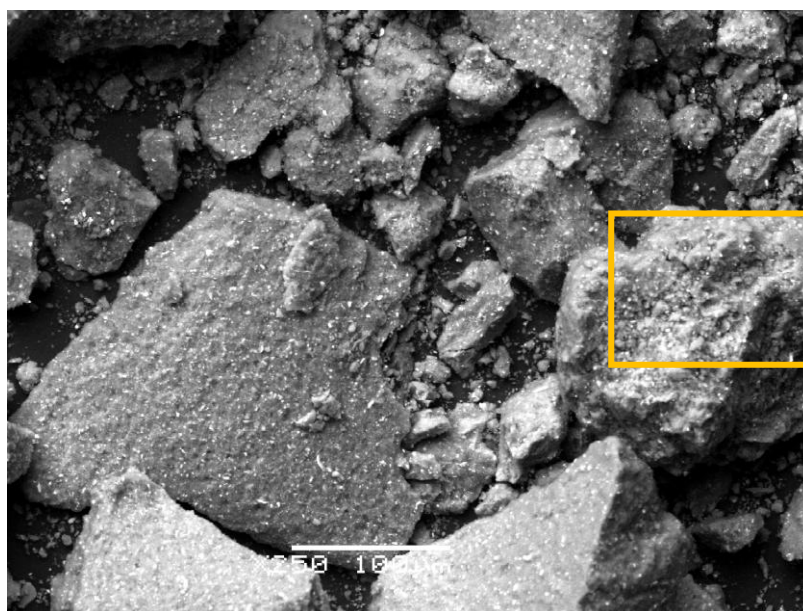
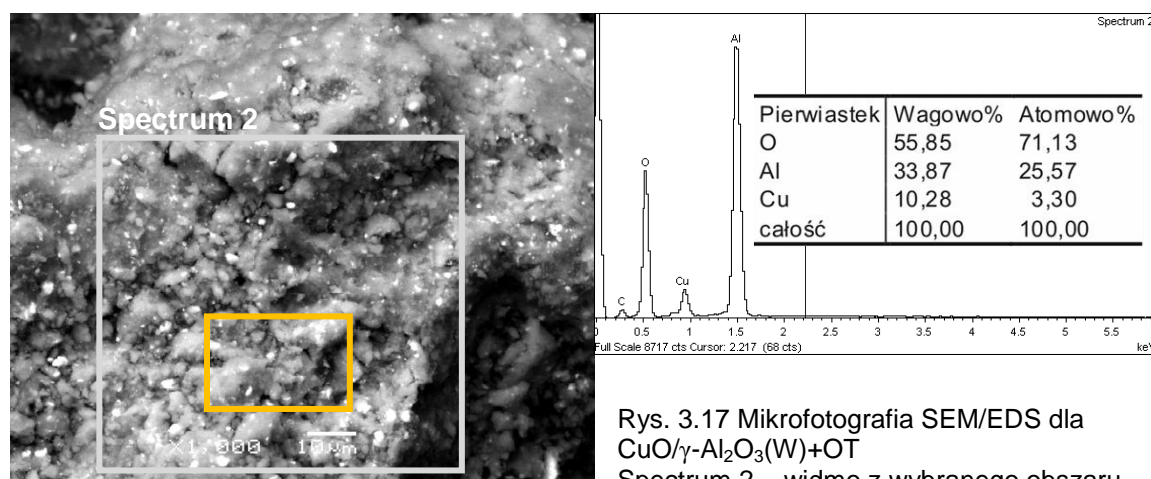
Rys. 3.14 Dyfraktogram XRD Cu<sup>0</sup>/bemit-W (MA) po obróbce mechanochemicznejRys. 3.15 Dyfraktogram XRD CuO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-W (MA+OT) po obróbce mechanochemicznej i prażeniu w 550°CTabela 3.2 Powierzchnia właściwa i charakterystyka porów układów Cu/bemit (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Material	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>BJH</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	S <sub>BJH</sub> (nm)
bemit	288,6	0,35	4,8
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	211,0	0,46	7,6
Cu <sup>0</sup> /bemit-P (MA)	101,5	0,17	6,9
CuO/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -P (MA+OT)	123,8	0,19	6,2
Cu <sup>0</sup> /bemit-W (MA)	262,7	0,43	6,5
CuO/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -W (MA+OT)	173,1	0,48	9,6

Tabela 3.3 Wyniki analizy układów  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Zawartość Cu wyznaczona metodą XRF

Układ	Zawartość Cu (%m/m)
$\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}$ (MA+OT)	1,88
$\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-W}$ (MA+OT)	17,96

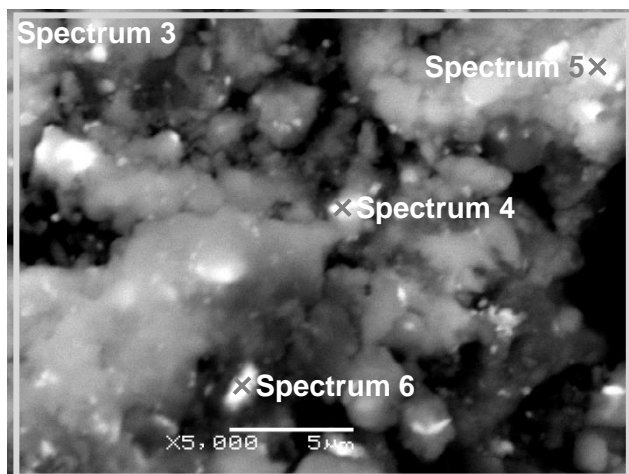
Dla materiału mielonego w środowisku mokrym wykonano serię obrazów SEM wraz z analizą EDS (Rys. 3.16 - 3.17). Rys. 3.16 przedstawia widok ogólny przy 250-cio krotnym powiększeniu obrazu próbki. Żółtą ramką zaznaczono fragment, który powiększono 1000 razy (Rys. 3.17).

Rys. 3.16 Mikrofotografia SEM  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-W}$  (MA+OT)Rys. 3.17 Mikrofotografia SEM/EDS dla  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{(W)+OT}$   
Spectrum 2 – widmo z wybranego obszaru

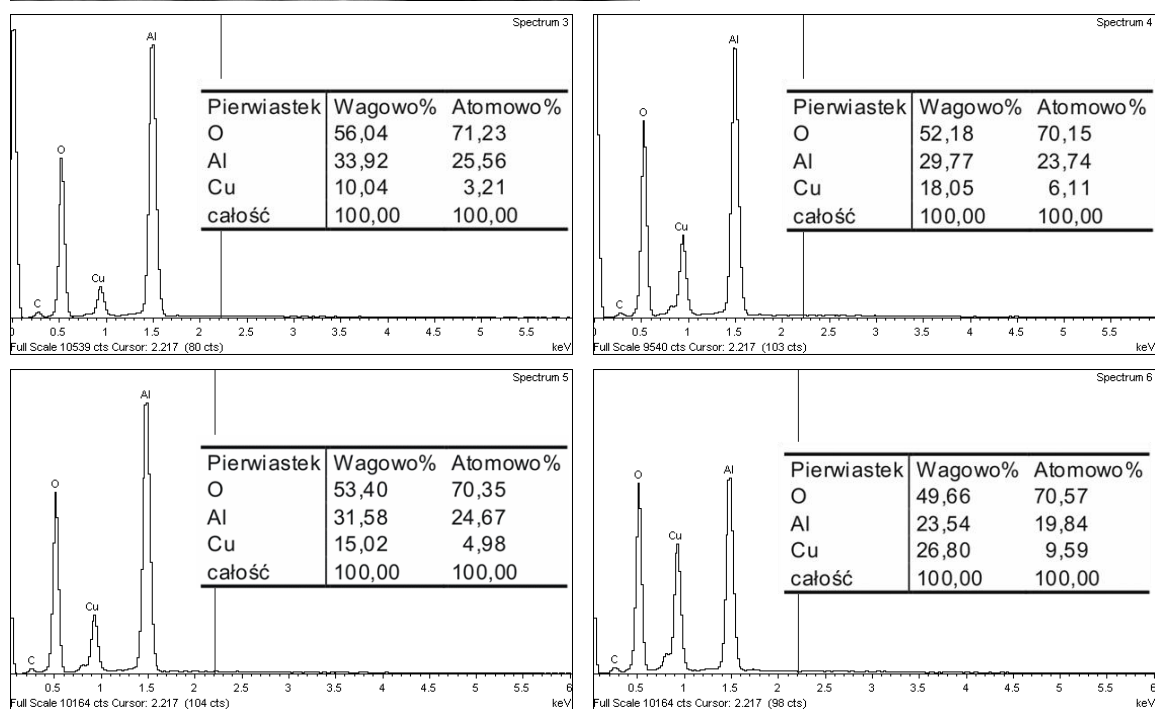
Analiza EDS (Spectrum 2) zamieszczona na rys. 3.17 przedstawia skład elementarny wybranego obszaru próbki. Uzyskane wyniki potwierdzają wnioski

sformułowane na podstawie dyfraktogramów. Badana układ jest mieszaniną  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{CuO}$ , o czym świadczy wysoka zawartość tlenu.

Rys. 3.18 przedstawia wyniki analizy EDS otrzymane przy powiększeniu 5000 razy rys. 3.17.



Rys. 3.18 Mikrofotografia SEM oraz analizy EDS  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-W}$  (MA+OT)  
Spectrum 3 – widmo całego obszaru  
Spectrum 4 – widmo z punktu  
Spectrum 5 – widmo z punktu  
Spectrum 6 – widmo z punktu



Stwierdzono znaczne różnice w składzie chemicznym poszczególnych fragmentów badanej próbki. Nie udało się jednak znaleźć punktu w którym  $\text{CuO}$  byłby dominującym składnikiem.

**A2: CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (I+OT)**

Metodą impregnacji bemitu a następnie prażenia w 550°C przygotowano (rozdział 2.3.2.) dwa układy o różnej zawartości CuO (tabela 3.4). W dalszej części pracy stosowane będzie nazewnictwo opisywanych próbek jako CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-39 (I+OT) oraz CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-62 (I+OT).

Powierzchnie właściwe obu otrzymanych próbek są duże (Tab. 3.5). Jednakże, wprowadzenie 61,74% m/m miedzi spowodowało obniżenie powierzchni właściwej do 76,9 m<sup>2</sup>/g.

Tabela 3.4 Analiza składu chemicznego XRF dla układów CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (I+OT)

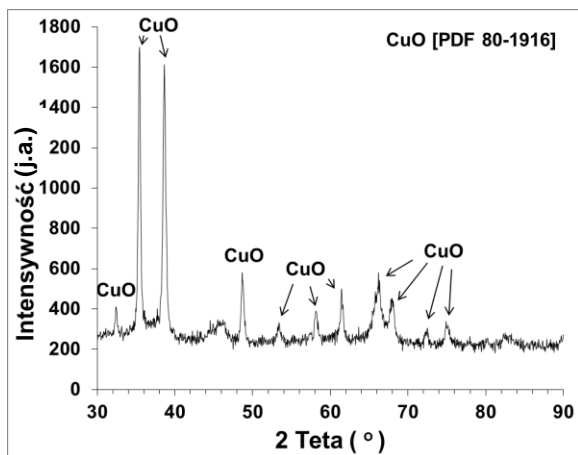
Układ	Zawartość (% m/m)	
	Cu	Al
1-CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (I+OT)	39,09	21,2
2-CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (I+OT)	61,74	26,5

Tabela 3.5 Powierzchnia właściwa i charakterystyka porów układów Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (I+OT)

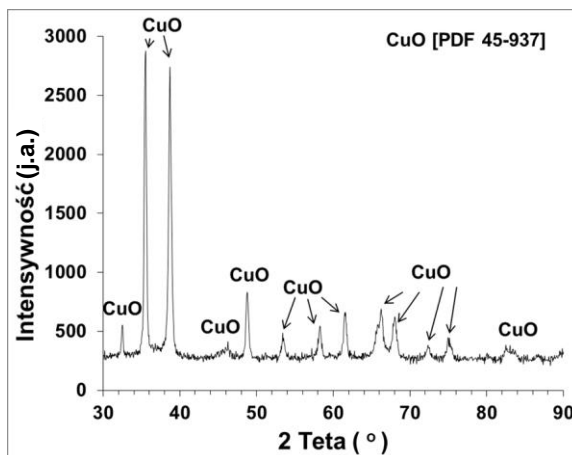
Material	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>BJH</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	S <sub>BJH</sub> (nm)
CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -39 (I+OT)	150,1	0,23	5,1
CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -62 (I+OT)	76,9	0,16	7,6

Rysunki 3.19 oraz 3.20 przedstawiają dyfraktogramy XRD przygotowanych materiałów. W obu przypadkach widoczne są tylko refleksy pochodzące od CuO, natomiast nie obserwowano refleksów pochodzących od Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Wysokie tło dyfraktogramów świadczy o obecności amorficznej substancji w układzie. Można zatem domniemywać, że powstała amorficzna postać tlenku glinu co potwierdzają obrazy SEM/EDS układu 39CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> przedstawione na rysunkach 3.21 i 3.22. Wartości stosunków atomowych O, Al i Cu odpowiadają występowaniu w badanej próbce mieszaniny Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i CuO.

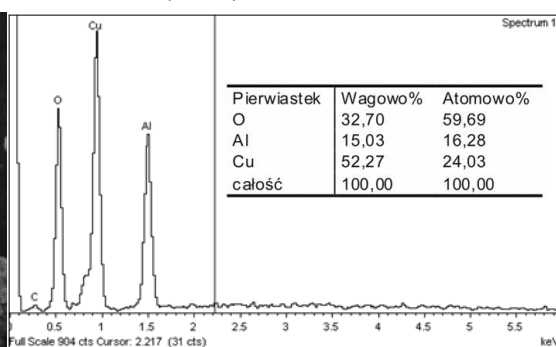
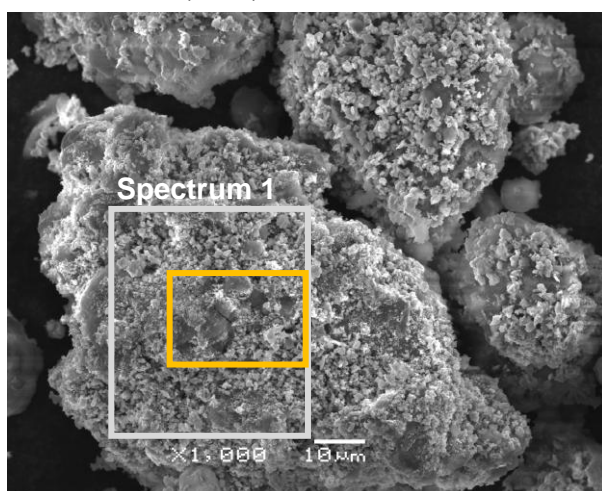




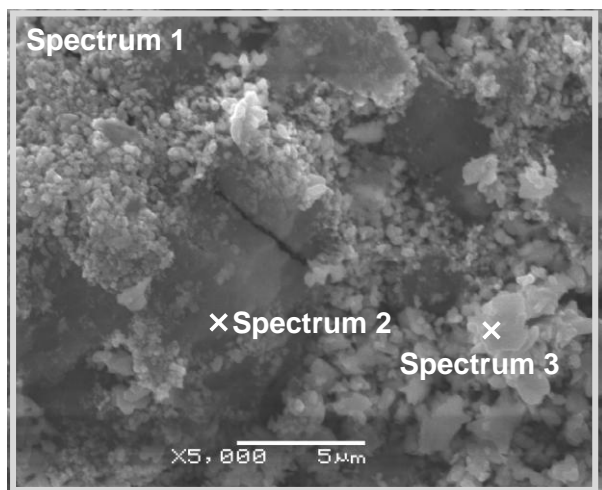
Rys. 3.19 Dyfraktogram XRD układu CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-39 (I+OT)



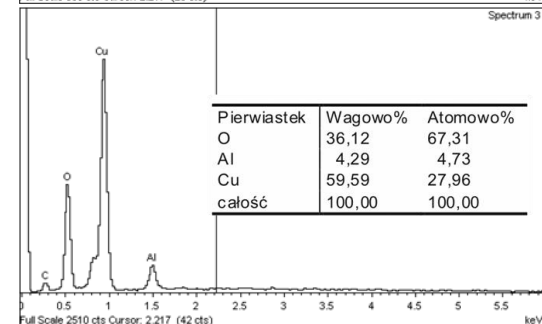
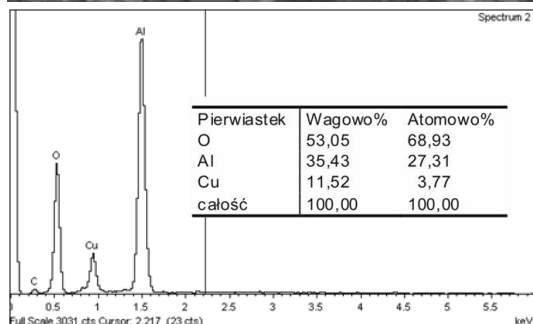
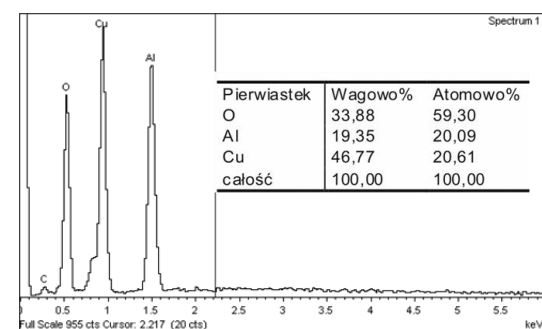
Rys. 3.20 Dyfraktogram XRD układu CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-62 (I+OT)



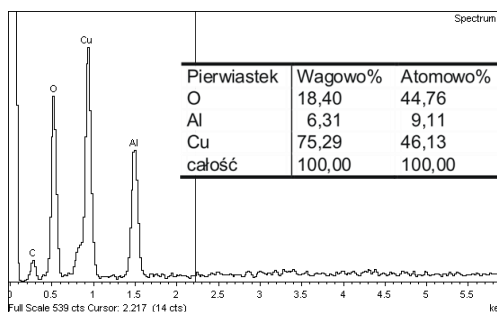
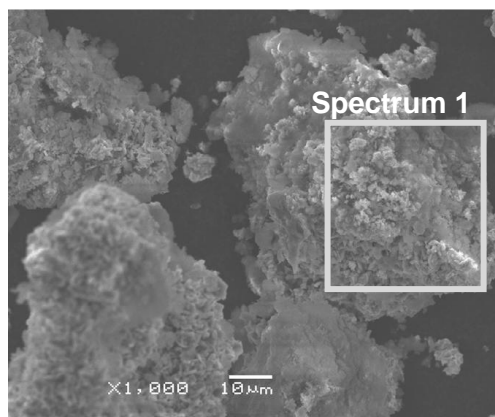
Rys. 3.21 Mikrofotografia SEM/EDS CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-39 (I+OT), Spectrum 1 – widmo wybranego obszaru



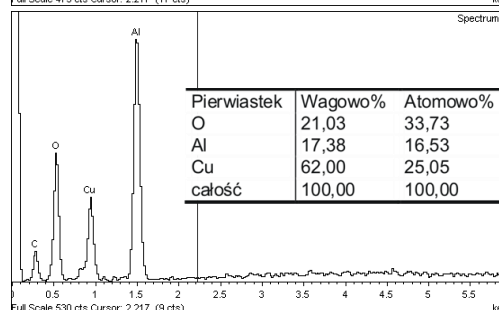
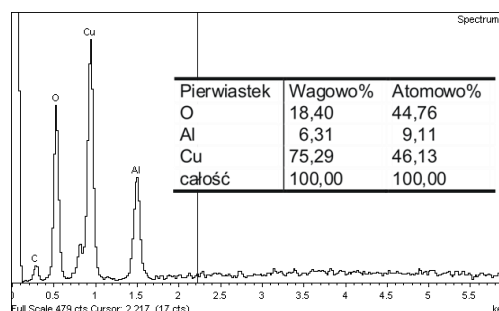
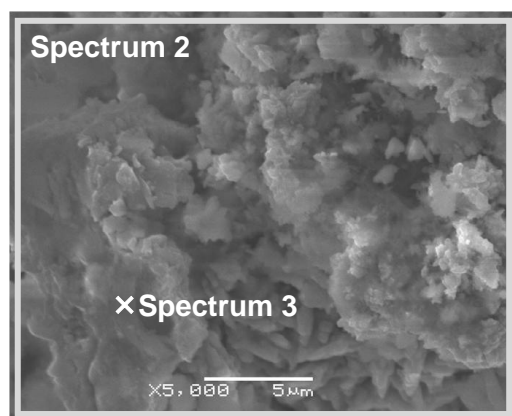
Rys. 3.22 Mikrofotografia SEM/EDS CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-39 (I+OT),  
Spectrum 1 – widmo całego obszaru  
Spectrum 2 – widmo z punktu  
Spectrum 3 – widmo z punktu



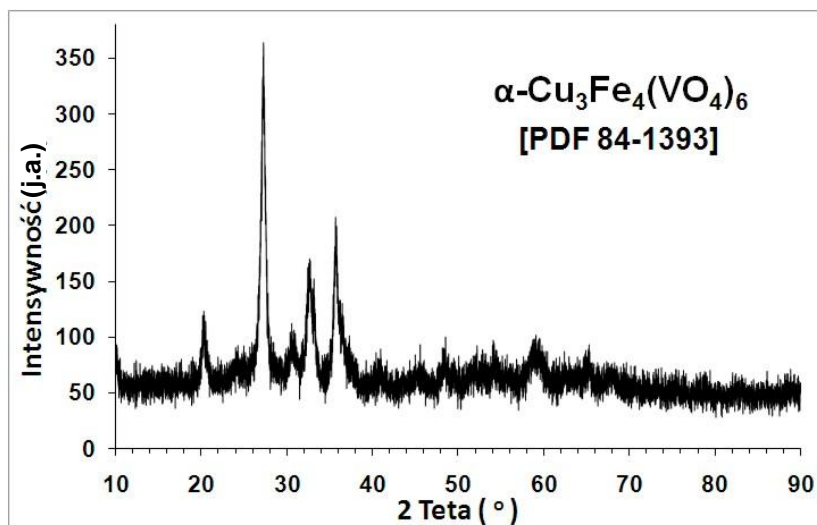
W przypadku obrazów SEM/EDS dla układu  $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -62 (I+OT) tlenek miedzi jest dominującym składnikiem ale zawsze występuje w mieszaninie z  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



Rys. 3.23 Mikrofotografia SEM/EDS  $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -62 (I+OT)  
Spectrum 1 – widmo z obszaru

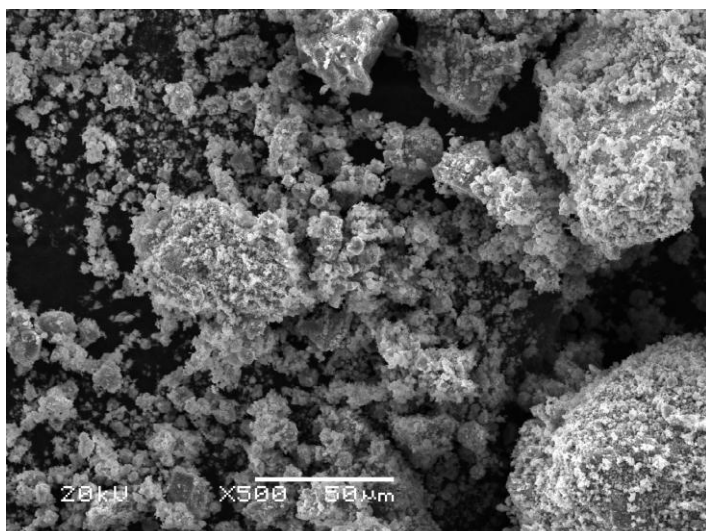


Rys. 3.24 Mikrofotografia SEM/EDS  $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -62 (I+OT)  
Spectrum 2 – Widmo z całego obszaru  
Spectrum 3 – Widmo z punktu

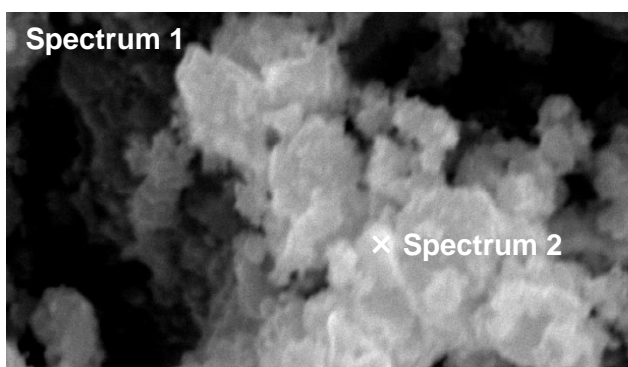
**A3:  $\text{Cu}_3\text{Fe}_4(\text{VO}_4)_6$**  **$\alpha\text{-Cu}_3\text{Fe}_4(\text{VO}_4)_6$  (MA)**Rys. 3.25 Dyfraktogram XRD układu  $\alpha\text{-Cu}_3\text{Fe}_4(\text{VO}_4)_6$ -8 (MA)

Rys. 3.25 przedstawia dyfraktogram XRD syntezowanego mechanochemicznie podwójnego wanadanu  $\text{Cu}_3\text{Fe}_4(\text{VO}_4)_6$ , gdzie źródłem miedzi był  $\text{CuO}$ . Produkt mechanochemicznej syntezy odpowiada formie  $\alpha$ , znanej jako lyonsite (karta PDF 84-1393). Krystalizuje on w układzie rombowym i należy do grupy przestrzennej  $Pm\bar{c}n$  o parametrach komórki elementarnej  $a = 10,296\text{\AA}$ ,  $b = 17,207\text{\AA}$ ,  $c = 4,910\text{\AA}$ ,  $Z = 2$ . Wanadan ten został odkryty w fumarolach wulkanu Izalco znajdującego się na Salwadorze [175]. Do tej pory odmiana  $\alpha\text{-Cu}_3\text{Fe}_4(\text{VO}_4)_6$  występowała tylko w naturze; nie została otrzymana w warunkach laboratoryjnych, ani nie ma żadnych informacji na temat temperatury przemiany polimorficznej. Dodatkowym potwierdzeniem utworzenia  $\text{Cu}_3\text{Fe}_4(\text{VO}_4)_6$  są mikro fotografie SEM wraz z analizami EDS (Rys. 3.26 - 3.29). Średnie stosunki pierwiastków w zaznaczonych punktach odpowiadają stosunkowi atomów  $\text{Cu}:\text{Fe}:\text{V} = 3:4:6$ , zgodnie ze wzorem  $\text{Cu}_3\text{Fe}_4(\text{VO}_4)_6$ .

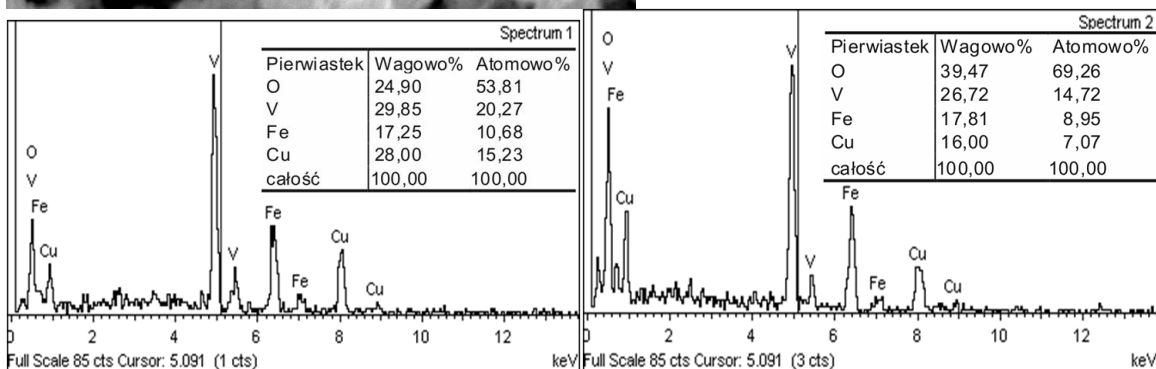


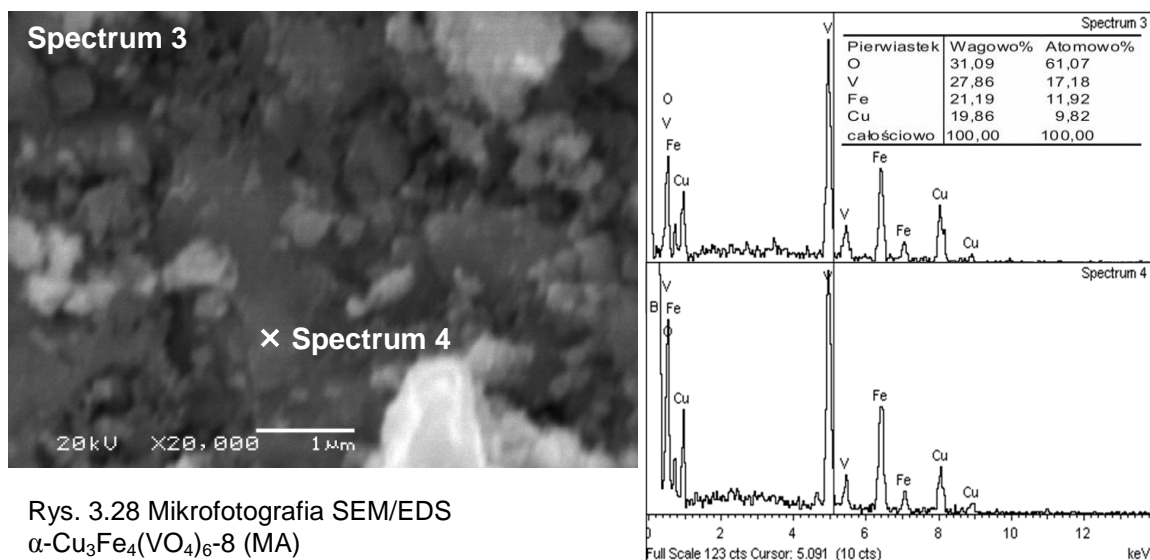


Rys. 3.26 Mikrofotografia SEM  $\alpha\text{-Cu}_3\text{Fe}_4(\text{VO}_4)_6\text{-8}$  (MA)



Rys. 3.27 Mikrofotografia SEM/EDS  $\alpha\text{-Cu}_3\text{Fe}_4(\text{VO}_4)_6\text{-8}$   
 Spectrum 1 – Widmo z całego obszaru  
 Spectrum 2 – Widmo z punktu



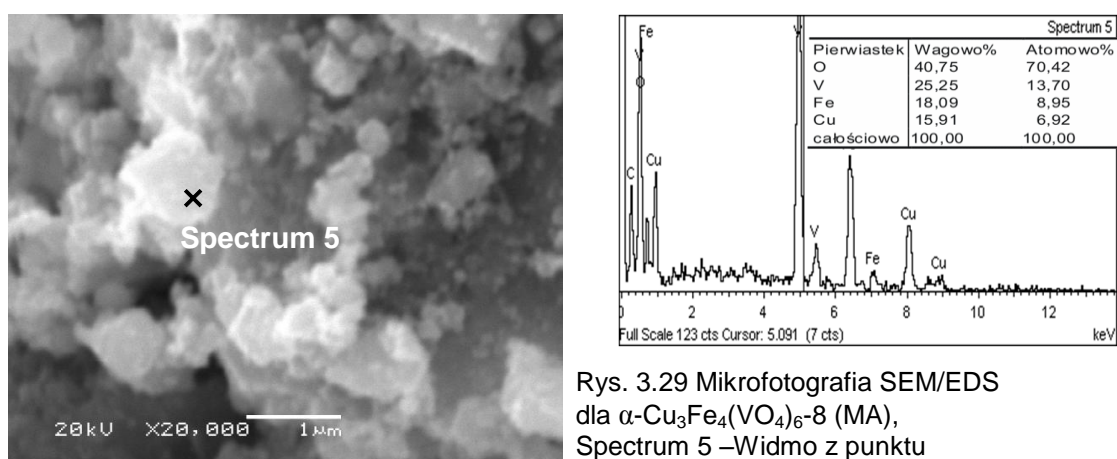


Rys. 3.28 Mikrofotografia SEM/EDS  
 $\alpha\text{-Cu}_3\text{Fe}_4(\text{VO}_4)_6\text{-8 (MA)}$   
 Spectrum 3 – Widmo z całego obszaru  
 Spectrum 4 – Widmo z punktu

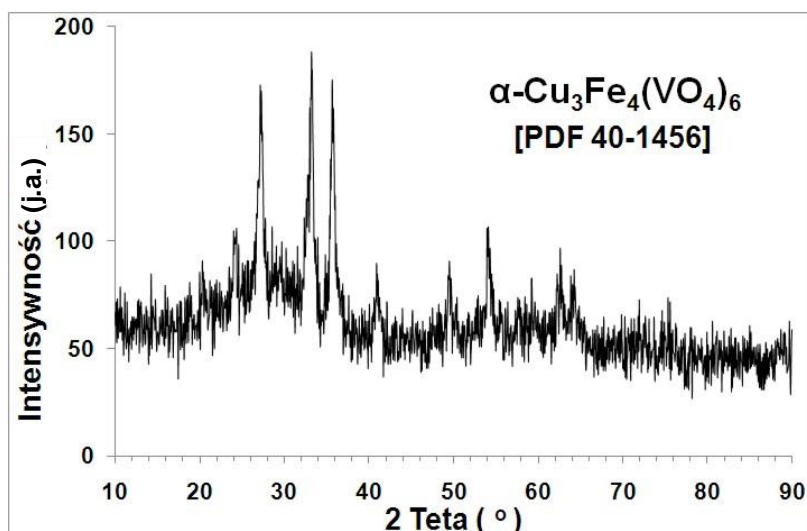
Uzyskanie odmiany  $\alpha\text{-Cu}_3\text{Fe}_4(\text{VO}_4)_6$  z węglanu miedzi potwierdza rentgenogram przedstawiony na rys 3.30. Powierzchnie właściwe BET oraz charakterystyki porów  $\alpha\text{-Cu}_3\text{Fe}_4(\text{VO}_4)_6$  (MA) zestawiono w tabeli 3.6. W obu przypadkach wartości powierzchni nie są wysokie.

Tabela 3.6 Właściwości powierzchni i porów  $\alpha\text{-Cu}_3\text{Fe}_4(\text{VO}_4)_6$  (MA)

Material	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_{\text{BJH}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$S_{\text{BJH}}$ ( $\text{\AA}$ )
$\alpha\text{-Cu}_3\text{Fe}_4(\text{VO}_4)_6\text{-8 (MA)}$	8,4	0,027	137,6
$\alpha\text{-Cu}_3\text{Fe}_4(\text{VO}_4)_6\text{-18 (MA)}$	5,0	0,016	338,18

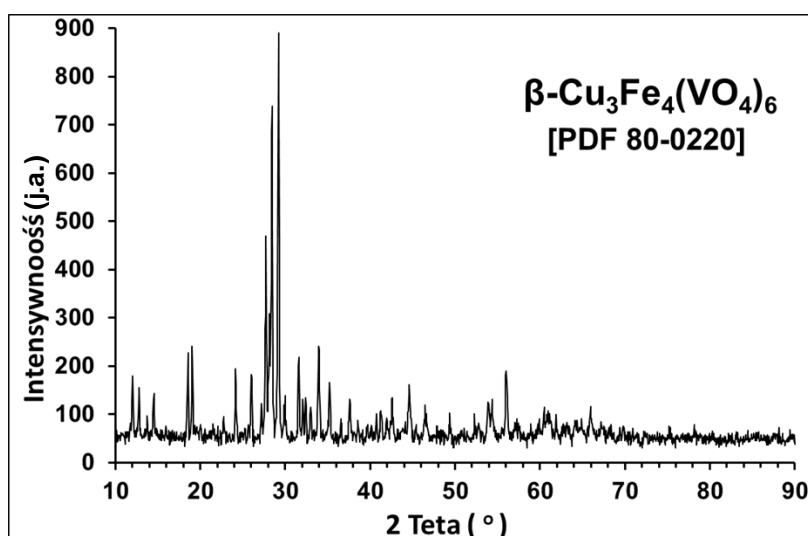


Rys. 3.29 Mikrofotografia SEM/EDS  
 dla  $\alpha\text{-Cu}_3\text{Fe}_4(\text{VO}_4)_6\text{-8 (MA)}$ ,  
 Spectrum 5 –Widmo z punktu

Rys. 3.30 Dyfraktogram XRD  $\alpha$ - $\text{Cu}_3\text{Fe}_4(\text{VO}_4)_6$ -18 (MA)

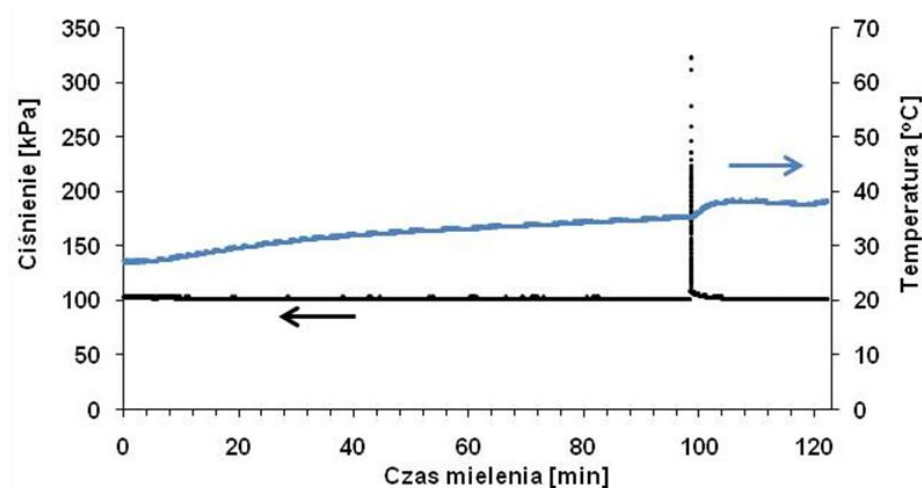
### $\beta$ - $\text{Cu}_3\text{Fe}_4(\text{VO}_4)_6$ (OT)

Wysokotemperaturowa obróbka pozwoliła uzyskać odmianę  $\beta$ - $\text{Cu}_3\text{Fe}_4(\text{VO}_4)_6$  (Rys. 3.31). Ta odmiana krystalizuje w układzie trójskośnym i należy do grupy przestrzennej P-1, Parametry komórki elementarnej dla tego układu wynosiły  $a = 6,600\text{Å}$ ,  $b = 8,048\text{Å}$ ,  $c = 9,759\text{Å}$ ,  $\alpha = 106,08^\circ$ ,  $\beta = 103,72^\circ$ ,  $\gamma = 102,28^\circ$ ,  $Z = 1$  [165, 176], a wartość powierzchni właściwej wyniosła  $1,79\text{ m}^2/\text{g}$ .

Rys. 3.31 Dyfraktogram XRD  $\beta$ - $\text{Cu}_3\text{Fe}_4(\text{VO}_4)_6$  (OT)

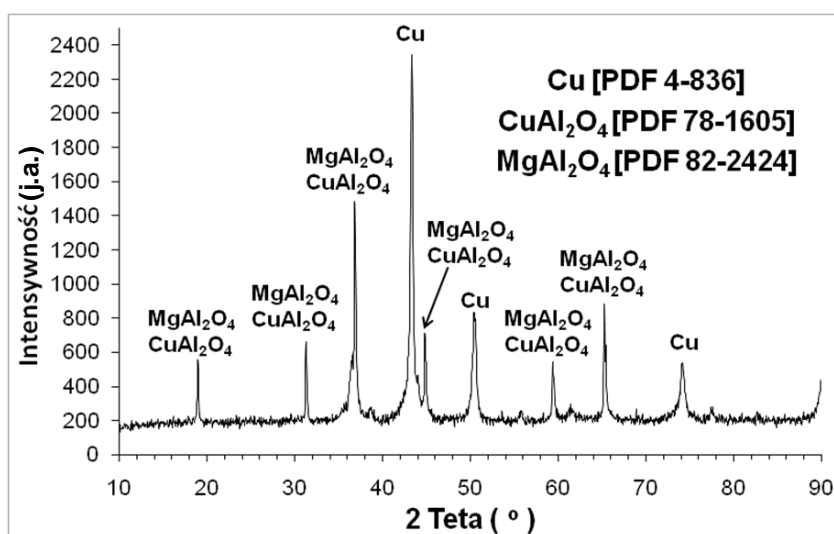
**A4: Cu+CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>**

Pomimo skomplikowanego składu fazowego produktów mielenia reakcja tworzenia jest bardzo szybka. Zachodzi w niespełna 100-ej minucie mielenia układu, na co wskazują zmiany ciśnienia i temperatury w reaktorze mierzone za pomocą systemu GTM (Rys. 3.32).



Rys. 3.32. Zarejestrowane zmiany temperatury i ciśnienia występujące podczas mielenia układu CuO-Mg-Al

Obecność dwóch spineli tj. CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> i MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> oraz metalicznej miedzi potwierdza dyfraktogram rentgenowski (Rys. 3.33). Intensywność refleksów pochodzących od miedzi jest wysoka, a refleksy są wąskie. Wskazuje to na obecność silnie krystalicznej postaci miedzi.

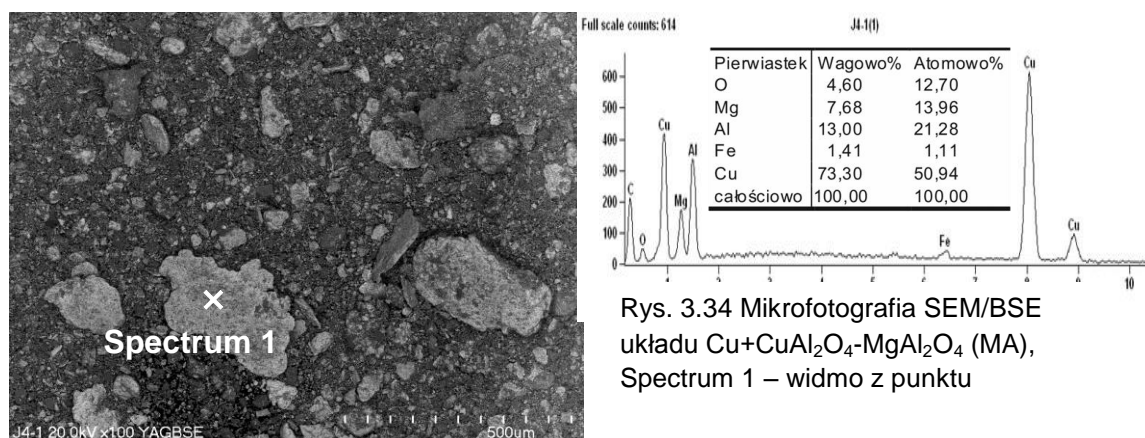


Rys. 3.33 Dyfraktogram XRD Cu+CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (MA)

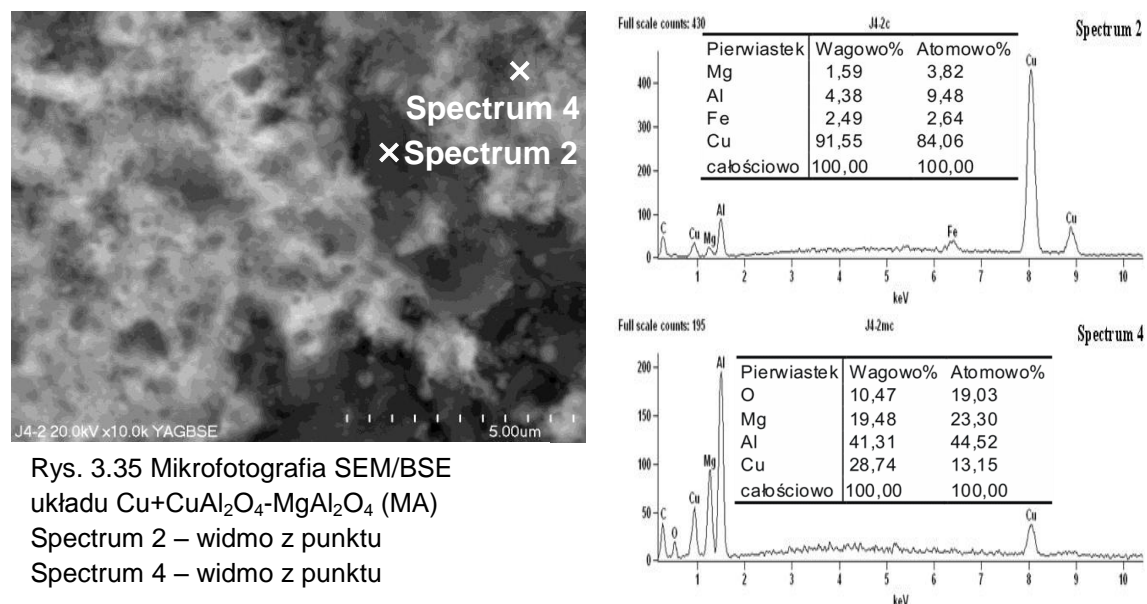


Rys. 3.34 - 3.36 przedstawiają obrazy SEM/BSE układu Cu+CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> wraz z analizami EDS. Analizy potwierdzają występowanie metalicznej miedzi (Spectrum 1, 2 i 5) oraz związku dwóch spineli CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> i MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> o stosunku molowym 1:1. Niewielkie ilości Fe pochodzą najprawdopodobniej ze startego w czasie mieleni stalowego reaktora i kul.

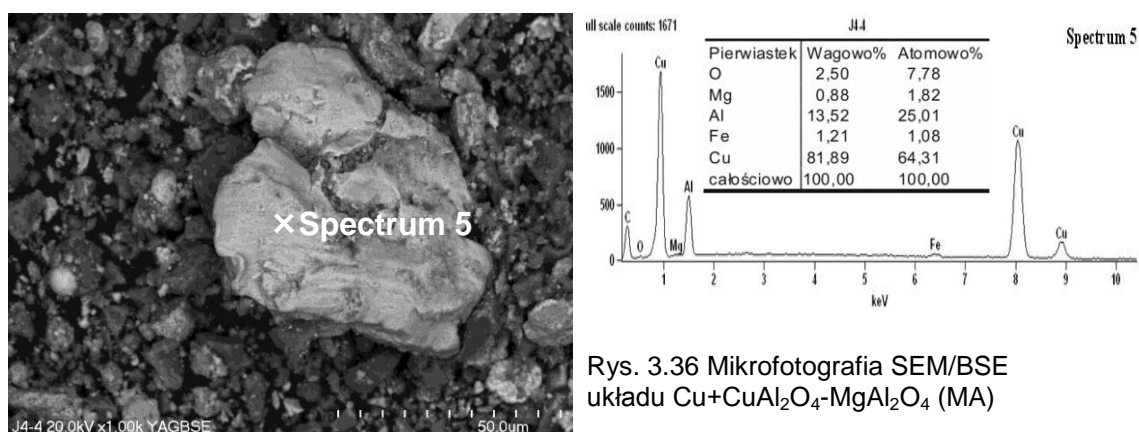
Natomiast, powierzchnia właściwa otrzymanego układu jest bardzo mała gdyż wynosi tylko 2,23 m<sup>2</sup>/g. Pomiar wykonano metodą niskotemperaturowej adsorpcji Kr.



Rys. 3.34 Mikrofotografia SEM/BSE układu Cu+CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (MA), Spectrum 1 – widmo z punktu



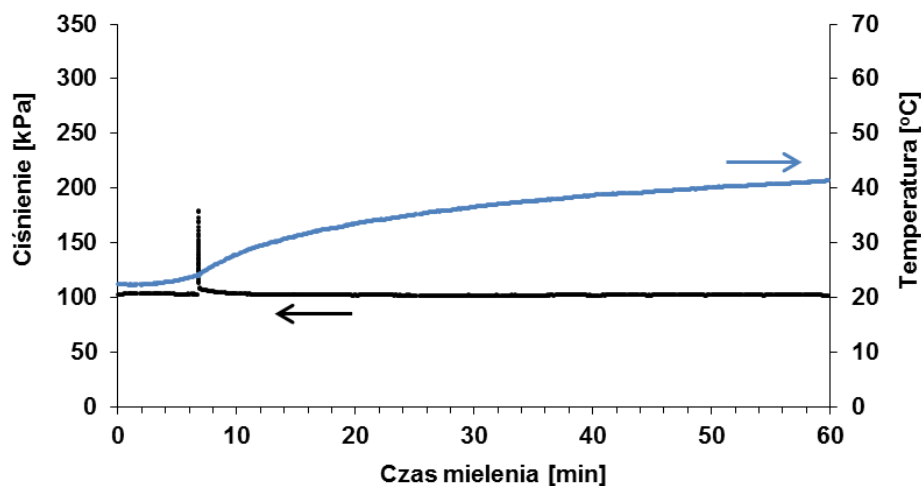
Rys. 3.35 Mikrofotografia SEM/BSE układu Cu+CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (MA)  
Spectrum 2 – widmo z punktu  
Spectrum 4 – widmo z punktu



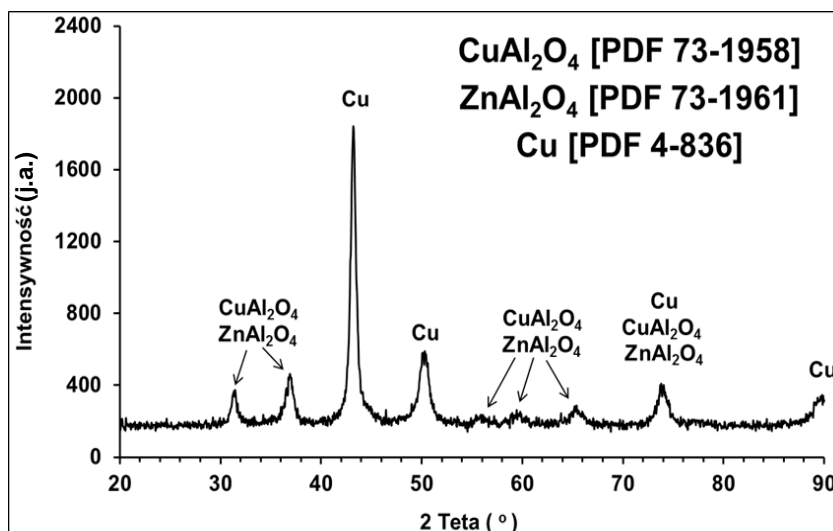
Rys. 3.36 Mikrofotografia SEM/BSE układu Cu+CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (MA)

#### A4: Cu+CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Podobnie jak poprzednio, synteza układu metal+spinel-spinel przebiegła bardzo gwałtownie. Świadczą o tym zarejestrowane zmiany temperatury i ciśnienia zachodzące podczas mielenia układu (Rys. 3.37). Obecność dwóch spineli tj. CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> i ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> oraz metalicznej miedzi (ok. 45%) potwierdza dyfraktogram rentgenowski (Rys. 3.38). Całkowita powierzchnia właściwa jest bardzo mała i nie przekracza 1 m<sup>2</sup>/g (0,87 m<sup>2</sup>/g). Tak jak w poprzednim przypadku, pomiar wykonano stosując Kr.



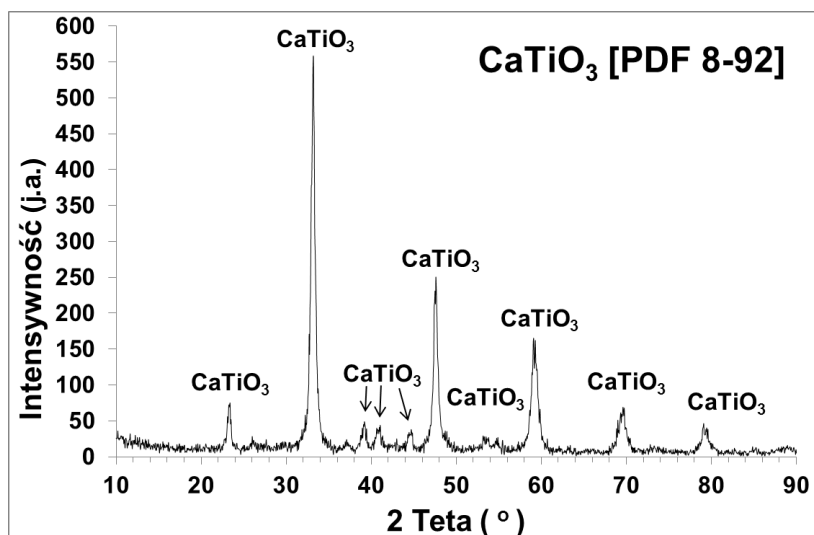
Rys. 3.37. Zarejestrowane zmiany temperatury i ciśnienia (wyniki pomiarów GTM) występujące podczas mielenia układu CuO-Zn-Al



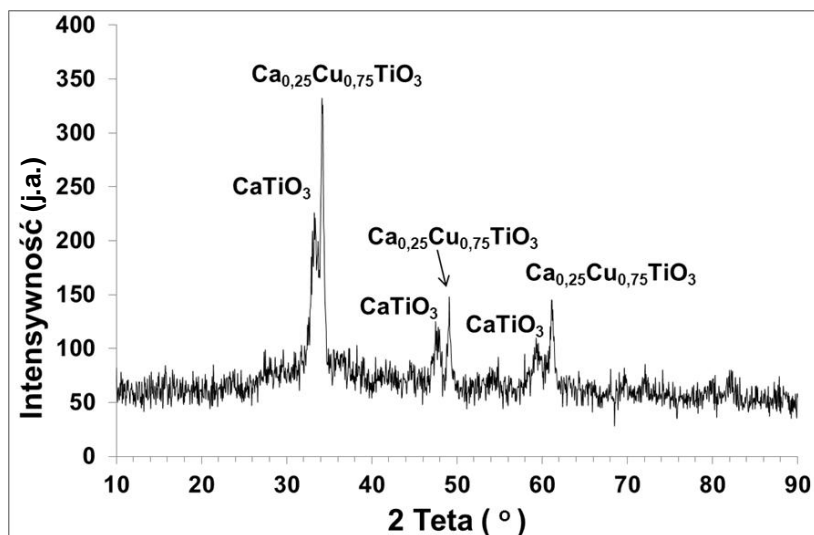
Rys. 3.38 Dyfraktogram XRD Cu+CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (MA)

#### A5: CaTiO<sub>3</sub> z Cu wbudowaną w podsieć Ca lub Ti (MA)

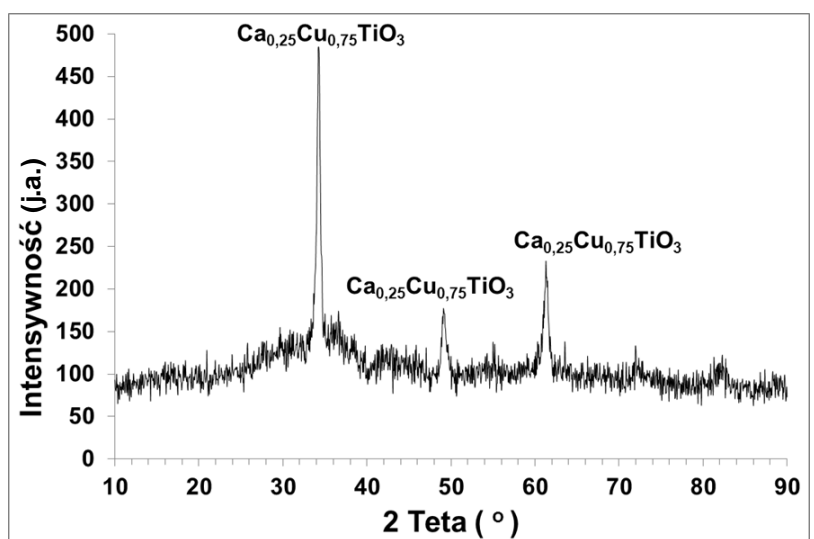
Na rys. 3.39-3.43 przedstawiono dyfraktogramy czystych tytanianów wapnia oraz fazy CaTiO<sub>3</sub> z wbudowaną miedzią w podsieć tytanową lub wapniową. Synteza tych układów została przeprowadzona przez dr Piotra Duliana, a interpretację wyników badań struktury przedstawiono na podstawie jego pracy doktorskiej [166]. W niniejszej pracy testowano właściwości katalityczne czterech układów. Trzy z nich Ca<sub>0,6</sub>Cu<sub>0,4</sub>TiO<sub>3</sub> (MA), Ca<sub>0,25</sub>Cu<sub>0,75</sub>TiO<sub>3</sub> (MA) i Ca<sub>0,25</sub>Cu<sub>0,75</sub>TiO<sub>3</sub> (OT) zawierały miedź wbudowaną w podsieć kationów wapnia natomiast w układzie CaTi<sub>0,6</sub>Cu<sub>0,4</sub>O<sub>3-δ</sub> (MA) kationy Ti<sup>4+</sup> zostały częściowo zastąpione przez kationy miedzi. W przypadku układu Ca<sub>0,6</sub>Cu<sub>0,4</sub>TiO<sub>3</sub> (MA) stwierdzono współistnienie dwóch faz, tj CaTiO<sub>3</sub> oraz Ca<sub>0,25</sub>Cu<sub>0,75</sub>TiO<sub>3</sub> (Rys. 3.40)



Rys. 3.39 Dyfraktogram XRD  $\text{CaTiO}_3$ -1,5

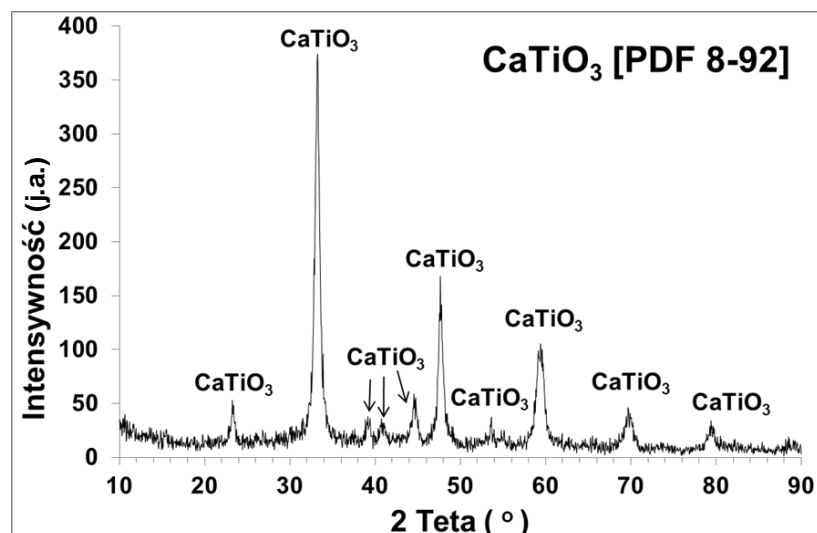


Rys. 3.40 Dyfraktogram XRD  $\text{Ca}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{TiO}_3$  (MA)

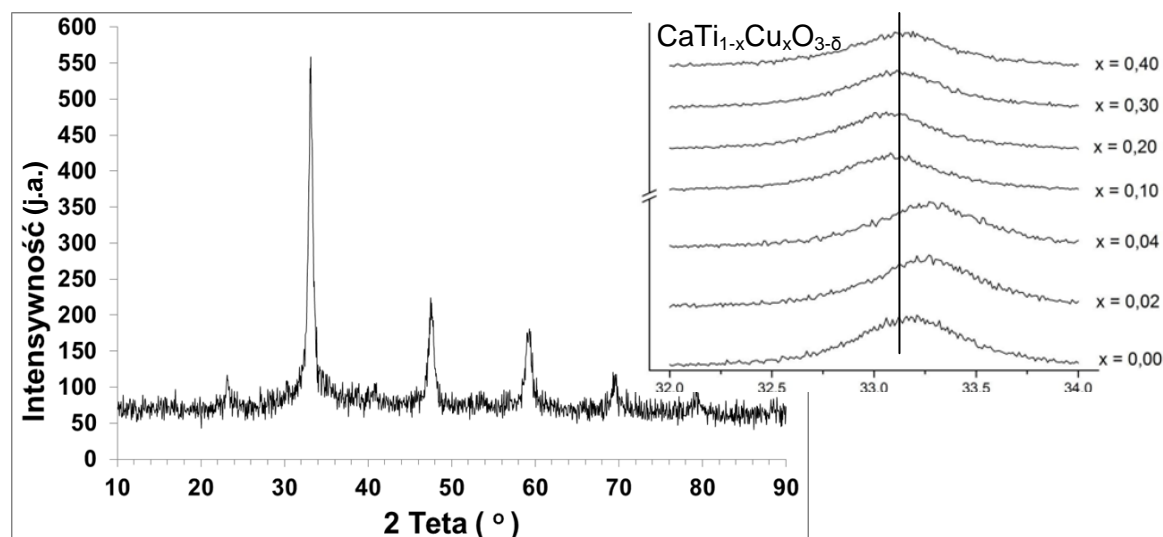


Rys. 3.41 Dyfraktogram XRD  $\text{Ca}_{0,25}\text{Cu}_{0,75}\text{TiO}_3$  (MA)





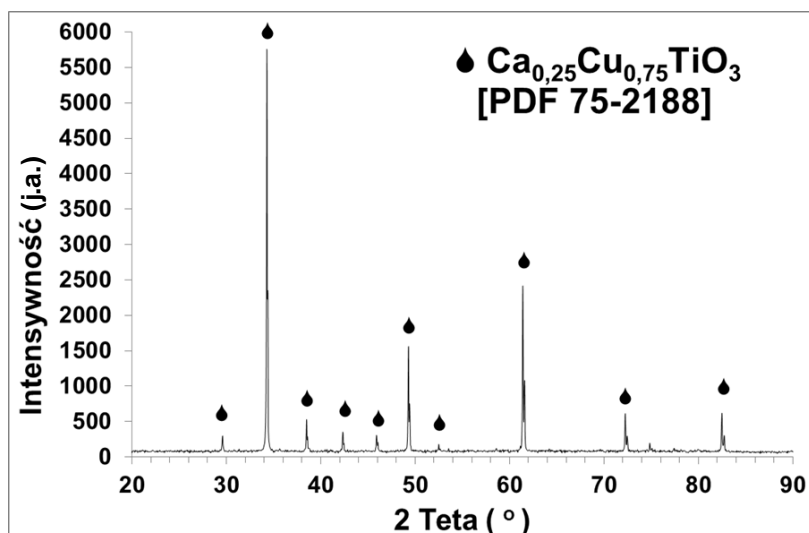
Rys. 3.42 Dyfraktogram XRD CaTiO<sub>3</sub>-3



Rys. 3.43 Dyfraktogram XRD CaTi<sub>0,6</sub>Cu<sub>0,4</sub>O<sub>3-δ</sub> (MA)

### CaTiO<sub>3</sub> z Cu wbudowaną w podsieć Ca (OT)

Materiał został przygotowany przez dr Piotra Duliana w Laboratorium Mechanochemii WliTCh, PK. Szczegóły syntezy zostały przedstawione w jego pracy doktorskiej [166]. Powierzchnia właściwa materiału uzyskanego na drodze obróbki termicznej była czterokrotnie niższa niż analogicznego materiału uzyskanego na drodze mechanochemicznej i wyniosła 1,14 m<sup>2</sup>/g.

Rys. 3.44 Dyfraktogram XRD  $\text{Ca}_{0,25}\text{Cu}_{0,75}\text{TiO}_3$  (OT)

Wprowadzenie miedzi (Tab. 3.7) w znaczący sposób zmniejsza całkowite powierzchnie właściwe tytanianów wapnia.

Tabela 3.7 Właściwości powierzchni i porów  $\text{CaTiO}_3$  z wbudowaną miedzią

Material	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_{\text{BJH}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$S_{\text{BJH}}$ (nm)
$\text{CaTiO}_3$ -1,5	16,54	0,044	9,1
$\text{Ca}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{TiO}_3$ (MA)	8,54	0,017	9,1
$\text{Ca}_{0,25}\text{Cu}_{0,75}\text{TiO}_3$ (MA)	7,8	0,012	9,1
$\text{CaTiO}_3$ -3	17,8	0,036	7,5
$\text{CaTi}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{O}_{3-5}$ (MA)	2,9	0,011	17,3
$\text{Ca}_{0,25}\text{Cu}_{0,75}\text{TiO}_3$ (OT)	1,14	-	-

**A6: CuO/MSU-H (I+OT)**

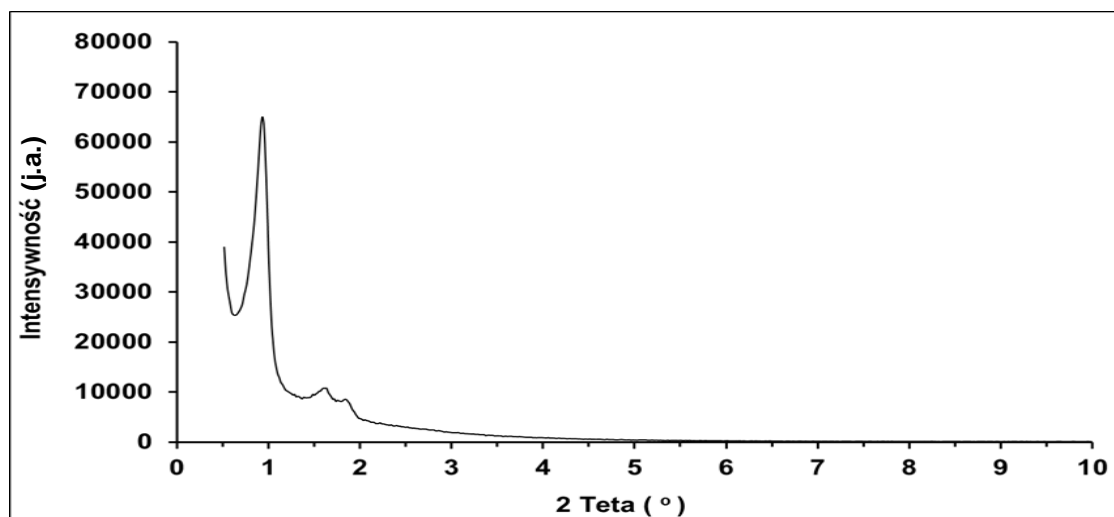
Metodą impregnacji handlowego materiału mezoporowatego MSU-H otrzymano trzy katalizatory o wzrastającej zawartości Cu (Tab. 3.8). Rysunki 3.45 - 3.48 przedstawiają dyfraktogramy XRD wyjściowego MSU-H oraz katalizatorów po impregnacji w zakresie nisko- i wysokokątowym. W zakresie kątów  $2\theta$  poniżej  $3^\circ$  widoczne są charakterystyczne dla mezoporowatego materiału trzy piki o bardzo dużej intensywności. Dla pomiarów w zakresie wysokich kątów, na rentgenogramach próbek impregnowanych widoczne są refleksy pochodzące od CuO oraz charakterystyczny rozmyty sygnał z maksimum w około  $24^\circ$ . Wraz ze wzrostem ilości zaimpregnowanego tlenku miedzi rośnie intensywność refleksów pochodzących od CuO, natomiast maleje intensywność sygnałów materiału mezoporowatego. Tak jak się spodziewano również ze wzrostem udziału CuO malała całkowita powierzchnia właściwa mierzona metodą BET. Jej wartości oraz właściwości porów zostały zebrane w tabeli 3.9.

Tabela 3.8 Zawartości miedzi w próbkach otrzymanych po impregnacji wyjściowego MSU-H wyznaczona metodą ICP

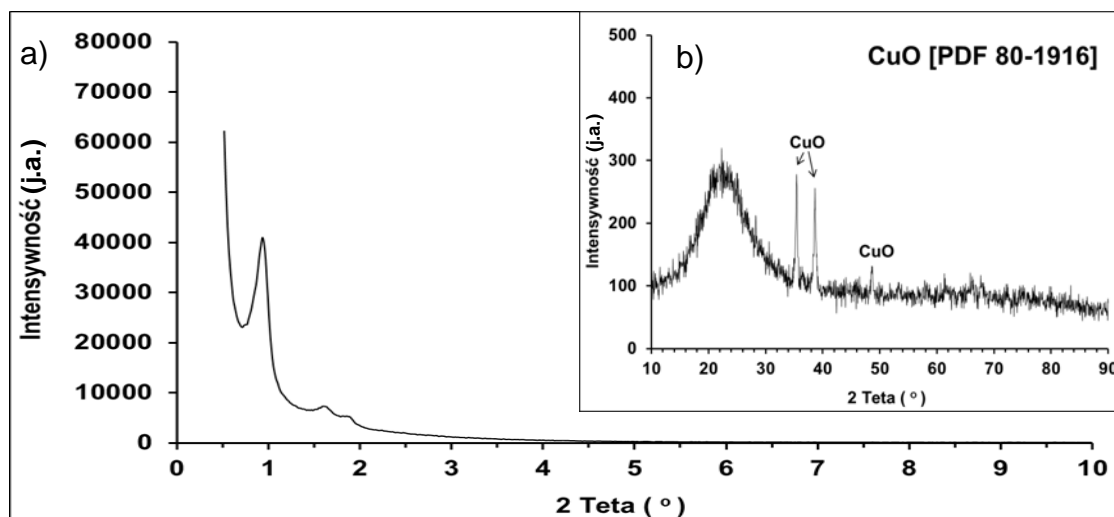
Układ	Zawartość Cu (%m/m)
CuO/MSU-H-3,8 (I+OT)	3,76
CuO/MSU-H 10,5 (I+OT)	10,51
CuO/MSU-H-15,8 (I+OT)	15,80

Tabela 3.9 Właściwości powierzchni właściwej i porów wyjściowego MSU-H i układów CuO/MSU-H (I+OT)

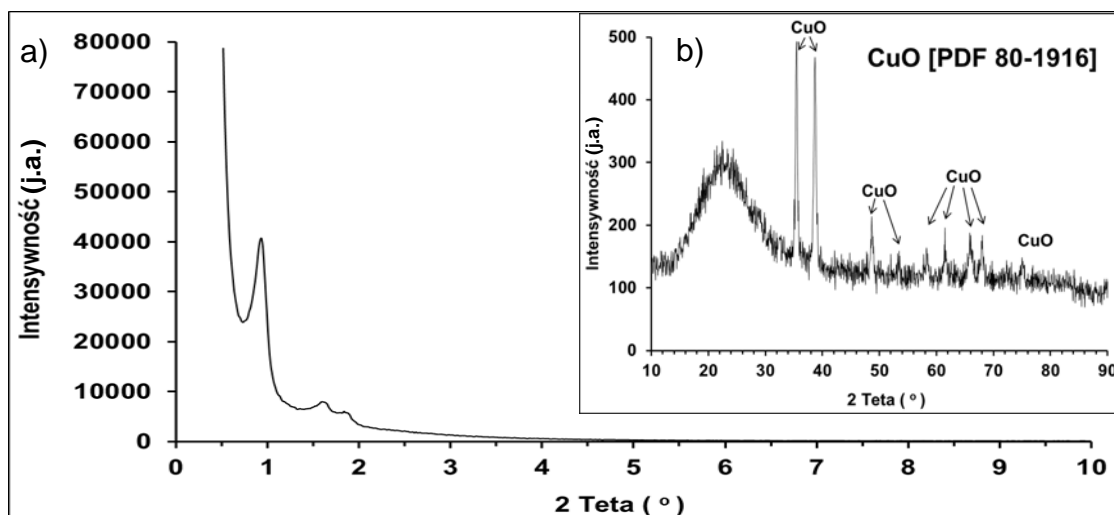
Material	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_{BJH}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$S_{BJH}$ (nm)
MSU-H	777,4	1,03	6,4
CuO/MSU-H-3,8 (I+OT)	586,6	0,76	6,0
CuO/MSU-H-10,5 (I+OT)	548,9	0,68	5,9
CuO/MSU-H-15,8 (I+OT)	541,6	0,71	6,0



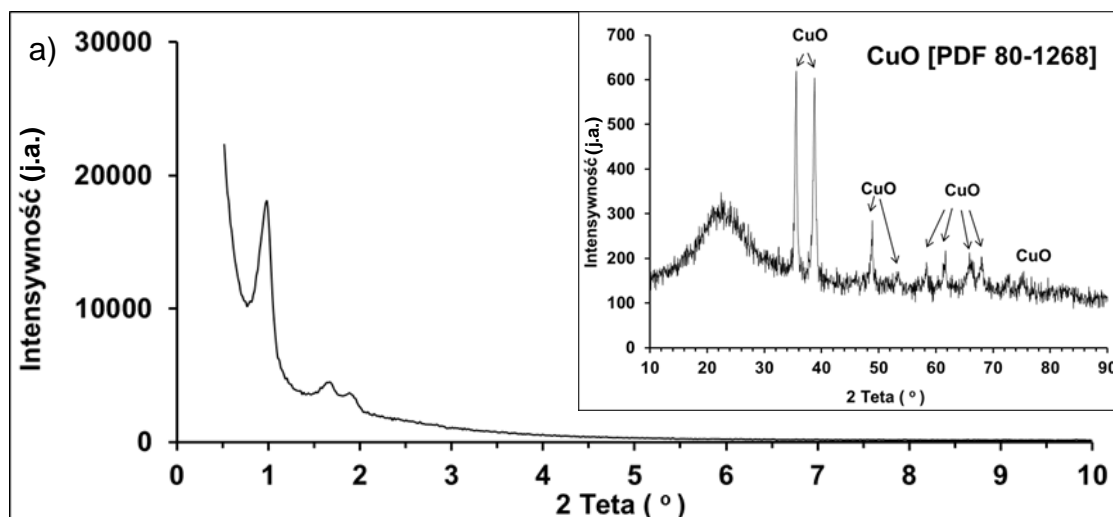
Rys. 3.45 Dyfraktogram XRD wyjściowego MSU-H (zakres niskokątowy)



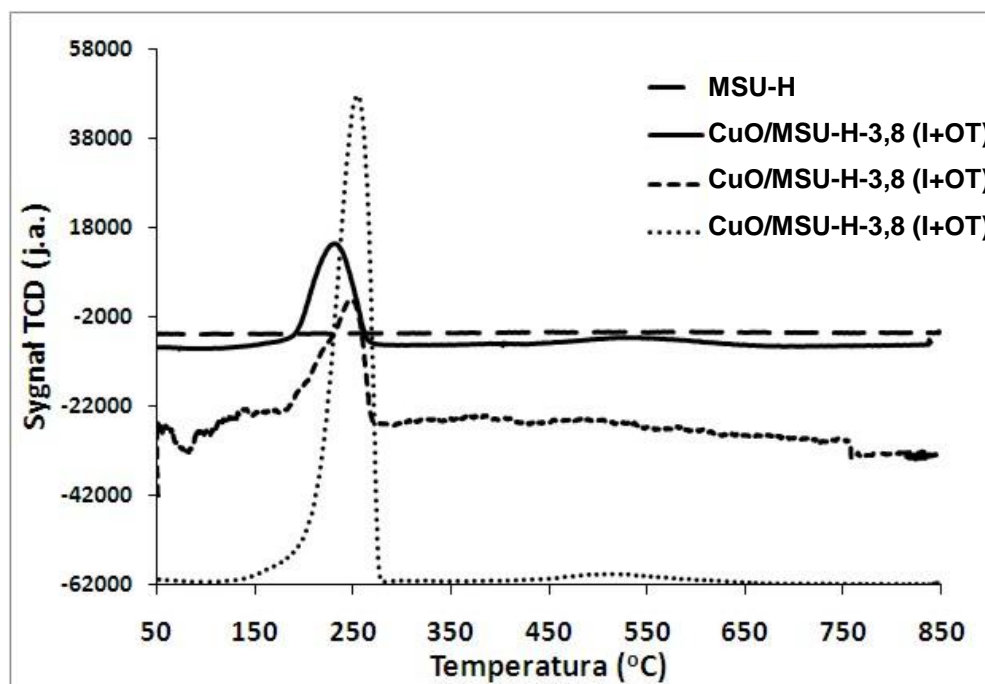
Rys. 3.46 Dyfraktogram XRD układu CuO/MSU-H-3,8 (I+OT) a) zakres niskich i b) wysokich kątów



Rys. 3.47 Dyfraktogram XRD układu CuO/MSU-H-10,5 (I+OT), a) zakres niskich i b) wysokich kątów



Rys. 3.48 Dyfraktogram XRD układu CuO/MSU-H-15,8 (I+OT), a) zakres niskich i b) wysokich kątów



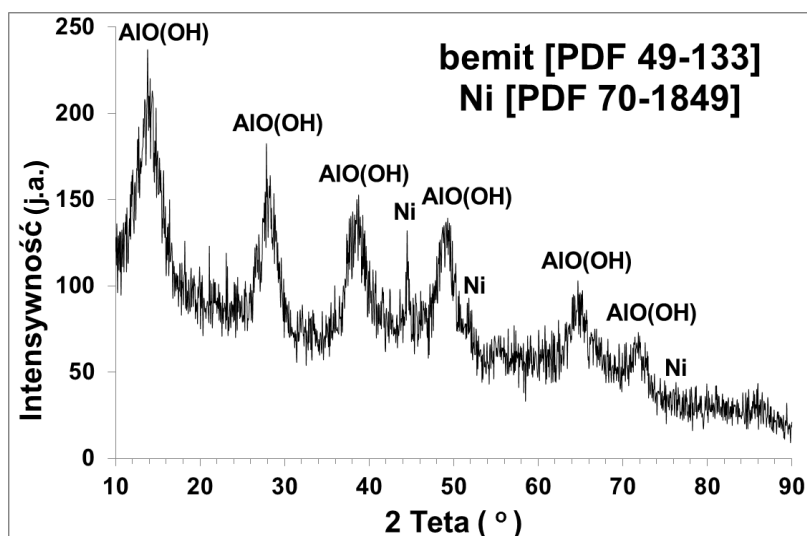
Rys. 3.49 Pomiary TPR-H<sub>2</sub> dla wyjściowego MSU-H oraz układów CuO/MSU-H (I+OT)

Podczas pomiarów TPR-H<sub>2</sub> (rys. 3.49) układów CuO/MSU-H tlenek miedzi dawał jeden wyraźny pik redukcji CuO do Cu<sup>0</sup> w granicach temperatur 240-260°C. Wraz ze wzrostem stopnia impregnacji rosła ilość skonsumowanego wodoru. Nie stwierdzono sygnałów świadczących o redukcji Cu<sup>1+</sup>, pomimo tego, że według niektórych autorów [117, 187, 188] jest to stadium pośrednie redukcji CuO do Cu<sup>0</sup>.

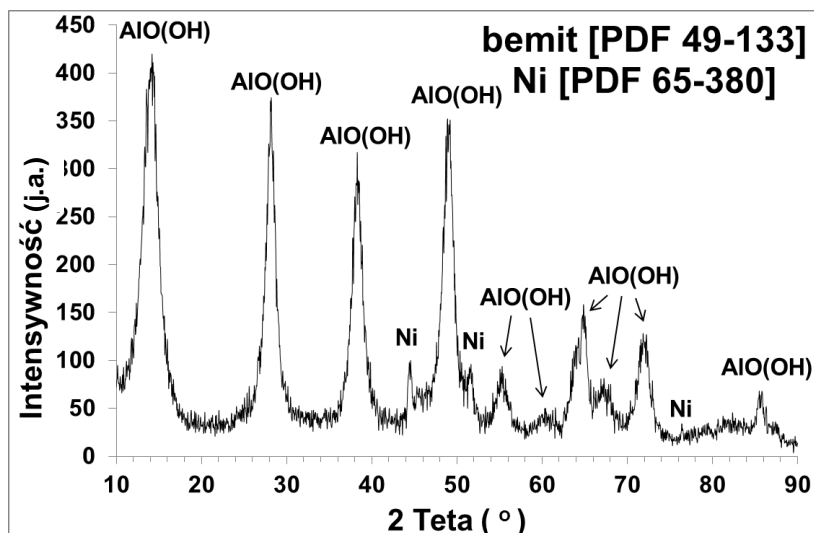
## Seria B: Katalizatory nie zawierające miedzi

### B1: Ni<sup>0</sup>/bemit (MA)

Zawartość niklu wprowadzonego do bemitu podczas jego mielenia przy wykorzystaniu mielników wykonanych z metalicznego niklu podano w tabeli 3.11. Obecność Ni<sup>0</sup> jest również widoczna na dyfraktogramach rentgenowskich (Rys. 3.50 i 3.51). Preparat otrzymany podczas mielenia na mokro zawierał trzykrotnie większą ilość metalu w porównaniu do próbki otrzymanej przez mielenie w atmosferze powietrza. Analogiczny wpływ środowiska występował podczas mechanochemicznej obróbki bemitu mielnikami wykonanymi czystej miedzi (rozdział 3.3.1)



Rys. 3.50 Dyfraktogram XRD Ni<sup>0</sup>/bemit-P (MA)



Rys. 3.51 Dyfraktogram XRD Ni<sup>0</sup>/bemit-W (MA)

Ze względu na dużą powierzchnię wyjściowego bemitu, całkowite powierzchnie właściwe układów Ni<sup>0</sup>/bemit są wysokie, ale ich wielkość zależy od środowiska mielenia. Z porównania dyfraktogramów obu materiałów widać wyraźnie, że w przypadku układu mielonego w środowisku suchym, zawiera on znaczne ilości fazy amorficznej, a ponadto rozmycie refleksów pochodzących od bemitu świadczy o zaawansowanym procesie destrukcji jego struktury. W przypadku materiału mielonego w środowisku mokrym nie obserwowano procesu powstawania fazy amorficznej.

W przypadku układów Ni<sup>0</sup>/bemit (MA) katalizatory nie były prażone w temperaturze 550°C.

Tabela 3.10 Właściwości powierzchni i porów układów Ni<sup>0</sup>/bemit

Materiał	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>BJH</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	S <sub>BJH</sub> (nm)
Ni <sup>0</sup> /bemitu-P (MA)	110,4	0,14	5,6
Ni <sup>0</sup> /bemit-W (MA)	270,5	0,57	7,7

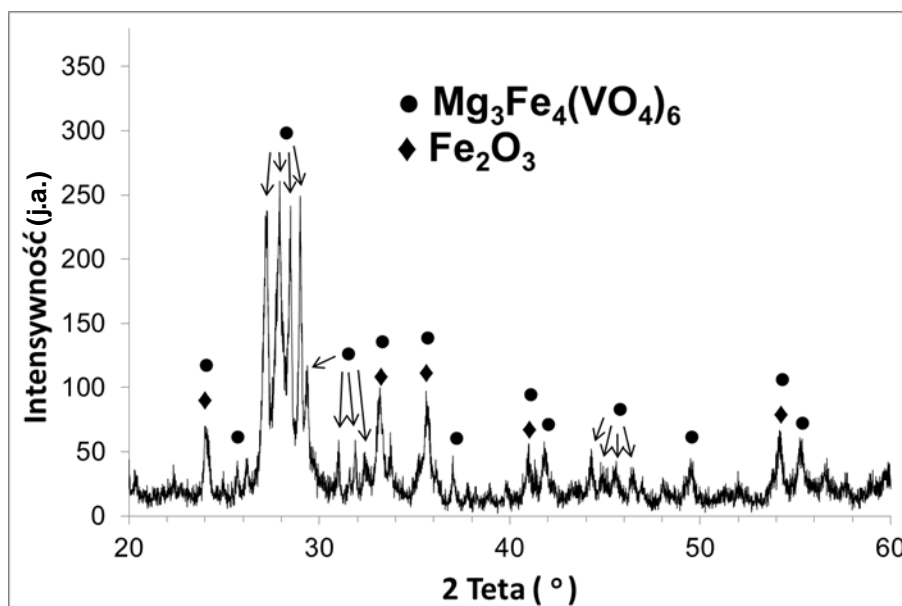
Tabela 3.11 Zawartość Ni wyznaczona metodą XRF

Układ	Zawartość (%m/m)		
	Ni	Fe	Al
Ni <sup>0</sup> /bemitu-P (MA)	0,921	0,0803	25,43
Ni <sup>0</sup> /bemit-W (MA)	2,89	0,535	32,27

### B2: Mg<sub>3</sub>Fe<sub>4</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> (MA+OT)

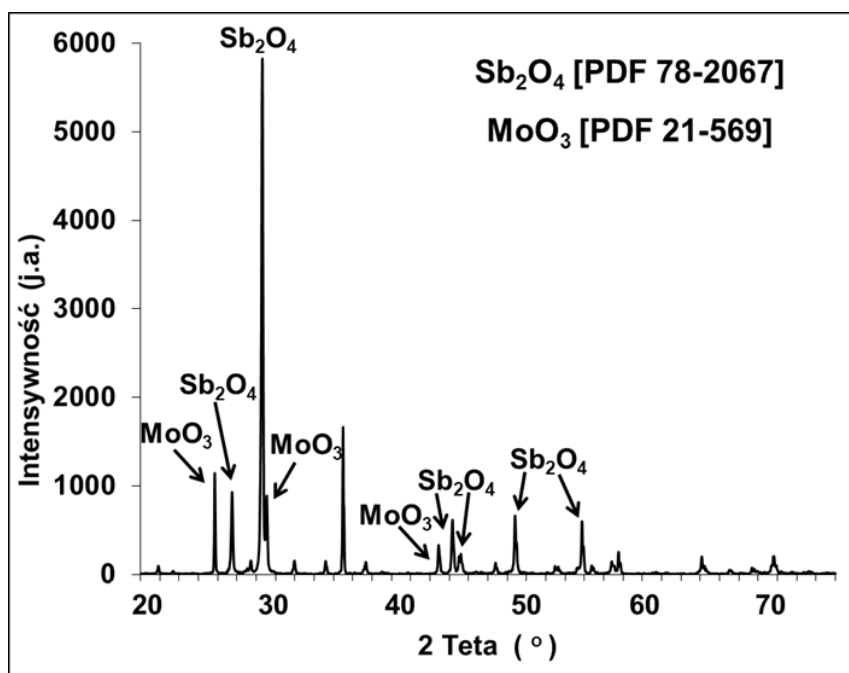
Skład fazowy układu Mg<sub>3</sub>Fe<sub>4</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> otrzymanego podczas odróbki mechanochemicznej (syntezę opisano w rozdziale 2.3.1) przedstawiono na rys. 3.52. Obok fazy podwójnego wanadanu, w układzie pozostał nieprzereagowany Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Materiał charakteryzował się bardzo małą powierzchnią właściwą - 3,9 m<sup>2</sup>/g.



Rys. 3.52 Dyfraktogram XRD  $\text{Mg}_3\text{Fe}_4(\text{VO}_4)_6$  (MA+OT)

### B3: Roztwór stały $\text{MoO}_3$ w $\text{Sb}_2\text{O}_4$ (OT)

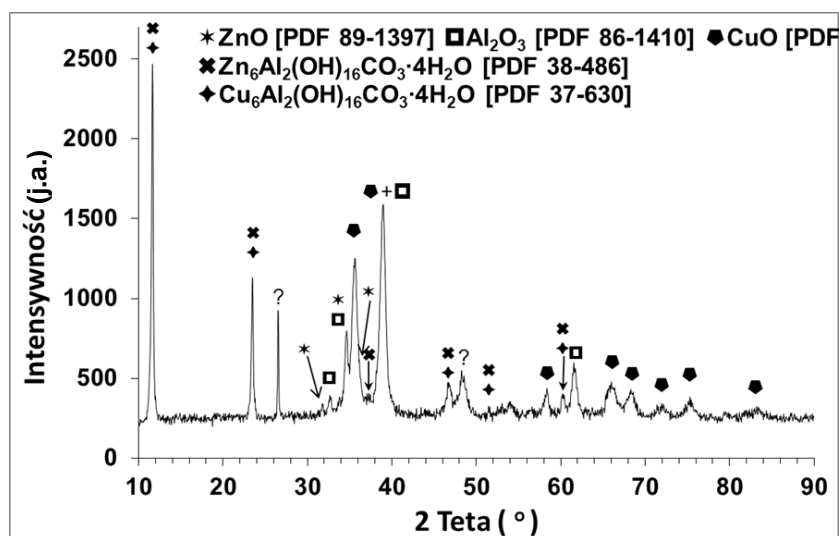
Z serii materiałów  $\text{MoO}_3$  w  $\alpha/\beta\text{-Sb}_2\text{O}_4$  przygotowanych na Zachodniopomorskim Uniwersytecie Technicznym na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej opisanych w publikacjach [167-169] dr hab. inż. Elżbiety Filipek prof. ZUT, do testów katalitycznych wybrano tylko jedną próbkę. W próbce tej potwierdzono występowanie dwóch faz, roztworu stałego zawierający około 3% mol  $\text{MoO}_3$  w strukturze  $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_4$  oraz niewielkie ilości  $\text{MoO}_3$  (Rys. 3.53).

Rys. 3.53 Dyfraktogram XRD roztworu stałego  $\text{MoO}_3$  w  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  (OT)

## Seria C: Katalizator przemysłowy

### C1: Przemysłowy katalizator CuZnAl

Katalizator przemysłowy CuZnAl został wyprodukowany w Instytucie Nawozów Sztucznych w Puławach. Jest on przeznaczony do niskotemperaturowej konwersji tlenku węgla z parą wodną w procesach otrzymywania wodoru. Z karty charakterystyki wynika, że był on otrzymany metodą współstrącenia. Według producenta katalizator zawiera 55%mas. CuO, min 25%mas. ZnO i min 10%mas. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Podczas analizy wykonanej metodą XRD (Rys. 3.54), obok fazy tlenku miedzi, z dużym prawdopodobieństwem zidentyfikowano sygnały pochodzące od węglanów Cu<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>16</sub>CO<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O i Zn<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>16</sub>CO<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O. Całkowita powierzchnia właściwa katalizatora wyznaczona metodą BET nie jest wysoka i wynosi 34,2 m<sup>2</sup>/g, a objętość i średnia średnica porów wynoszą odpowiednio 0,10 cm<sup>3</sup>/g i 11,9nm.



Rys. 3.54 Dyfraktogram XRD przemysłowego katalizatora CuZnAl

### 3.2. Wyniki testów katalitycznych

Wszystkie testy katalityczne procesu parowego reformingu metanolu prowadzono dla mieszaniny substratów  $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$  o stosunku molowym 1:1. Składy mieszanin poreakcyjnych zostały obliczone na podstawie powierzchni pików chromatogramów uzyskanych za pomocą detektora TCD oraz wyznaczonych współczynników kalibracji. Detektor FID służył przede wszystkim do obserwacji śladowych ilości związków organicznych.

Wyniki testów katalitycznych zostały zamieszczone w Załączniku 3. W formie tabel, w których zebrano składy molowe mieszanin poreakcyjnych oraz podano całkowitą konwersję metanolu, selektywność konwersji metanolu do  $\text{CO}_2$  i  $\text{CO}$ .

W początkowej fazie badań, w zakresie temperatur od 250 do 450°C wyznaczono wielkość konwersji metanolu i skład produktów na pustym mikroreaktorze. Wyniki przedstawiono w zbiorze tabel Z1 i Z2.

Każdy z testowanych układów katalitycznych poddawany był wstępnym badaniom mającym na celu ustalenie optymalnej temperatury pracy katalizatora. Badania prowadzono w ten sposób, że na tej samej porcji katalizatora prowadzono proces parowego reformingu metanolu w różnych temperaturach. Temperaturę zmieniano po trzech nastrykach w krokach co 50°C od 250°C do 500°C. Następnie w analogiczny sposób temperaturę obniżano. Na podstawie uzyskanych wyników wybierano najlepszą temperaturę do badań izotermicznych. Wyniki tych badań nie zostały zamieszczone w tej pracy.

#### 3.2.1. Seria A: Katalizatory na bazie miedzi

##### A1: Układ $\text{Cu}^0/\text{Al}_2\text{O}_3$

Zanim przystąpiono do testów katalitycznych układów  $\text{Cu}^0+(\text{CuO})/\text{Al}_2\text{O}_3-5$  (MA) i  $\text{Cu}^0+(\text{CuO})/\text{Al}_2\text{O}_3-10$  (MA) przeprowadzono testy na stechiometrycznej mieszaninie reagentów  $\text{CuO}-\text{Al}$  po 15 minutowej homogenizacji w wysokoenergetycznym młynie. Proces SRM prowadzono techniką impulsową w temperaturze 300°C (Tabela Z3).

Wyniki testów katalitycznych prowadzonych na układach  $\text{Cu}^0+(\text{CuO})/\text{Al}_2\text{O}_3-5$  (MA) i  $\text{Cu}^0+(\text{CuO})/\text{Al}_2\text{O}_3-10$  (MA) przedstawiono w tabelach Z4-Z7 i Z8-Z11.

**A2: Układ CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (MA+OT)**

W celu określenia wpływu nośnika na przebieg procesu SRM przeprowadzono badania na czystym bemicie oraz na  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Wartości zebrane w Tabelach Z12 i Z13 są średnimi arytmetycznymi z 3 trzech nastryków w każdej z podanych temperatur.

Wyniki testów katalitycznych prowadzonych na układzie CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P (MA+OT) zebrano w tabelach Z14-Z18. Wyniki dla układu CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-W (MA+OT) zestawiono w tabelach Z19-Z23.

**Układ CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (I+OT)**

Wyniki testów katalitycznych dla układu przygotowanego na drodze impregnacji zestawiono w tabelach Z24-Z25 dla CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-39 (I+OT) oraz Z26-Z30 dla CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-62 (I+OT).

**A3: Układ Cu<sub>3</sub>Fe<sub>4</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> (MA)**

W tabelach Z31-Z34 zostały umieszczone wyniki testów katalitycznych dla układu katalitycznego  $\alpha$ -Cu<sub>3</sub>Fe<sub>4</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> (MA), natomiast w tabelach Z35-Z38 zebrano wyniki testów katalitycznych odmiany  $\beta$  powyższego układu.

**A4: Układ Cu+CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-XAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> /X=Mg, Zn/ (MA)**

Wyniki testów katalitycznych prowadzonych dla podwójnego spinelu Cu+CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (MA) zamieszczono w tabelach Z39-Z43. Tabele Z44-Z49 zawierają wyniki testów katalitycznych układu Cu+CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (MA).

**A5: CaTiO<sub>3</sub> z Cu wbudowaną w podsięć Ca lub Ti**

W celu określenia przebiegu procesu SRM na czystym tytanianie wapnia przeprowadzono testy katalityczne na CaTiO<sub>3</sub> mielonym przez 1,5 i 3 godziny (CaTiO<sub>3</sub>-1,5 i CaTiO<sub>3</sub>-3), których wyniki zestawiono w tabelach Z50 i Z51. Wszystkie próbki tej serii materiałów badano w temperaturze 400°C. Wyniki testów parowego reformingu materiału dla CaTiO<sub>3</sub> z wbudowaną miedzią zamieszczono w tabelach Z52-Z55

**A6: Układ CuO/MSU-H (I+OT)**

Wyniki testów katalitycznych SRM dla układu katalitycznego CuO/MSU-H zestawiono w tabelach Z56-Z57 (dla CuO/MSU-H-3,8 (I+OT)), Z58-Z59 (dla CuO/MSU-H-10,5 (I+OT)) oraz Z60-Z62 (CuO/MSU-H-15,8 (I+OT)).

**3.2.2. Seria B: Katalizatory o różnych składach****B1: Ni<sup>0</sup>/bemit (MA)**

Tabele Z63 oraz Z64 zawierają wyniki testów SRM prowadzonych na układzie Ni<sup>0</sup>/bemit (MA).

**B2: Układ Mg<sub>3</sub>Fe<sub>4</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> (MA+OT)**

Wyniki testów katalitycznych SRM dla układu katalitycznego Mg<sub>3</sub>Fe<sub>4</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> (MA+OT) zamieszczono w tabeli Z65.

**B3: MoO<sub>3</sub> w β-Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (roztwór stały)**

Wyniki testów katalitycznych SRM dla roztworu stałego MoO<sub>3</sub> w β-Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> zamieszczono w tabeli Z66.

**3.2.3. Seria C: Katalizator przemysłowy****C1: CuZnAl (55% CuO)**

W tabelach Z67-Z70 przedstawiono wyniki testów katalitycznych parowego reformingu metanolu prowadzonego na przemysłowym katalizatorze CuZnAl (55% CuO).

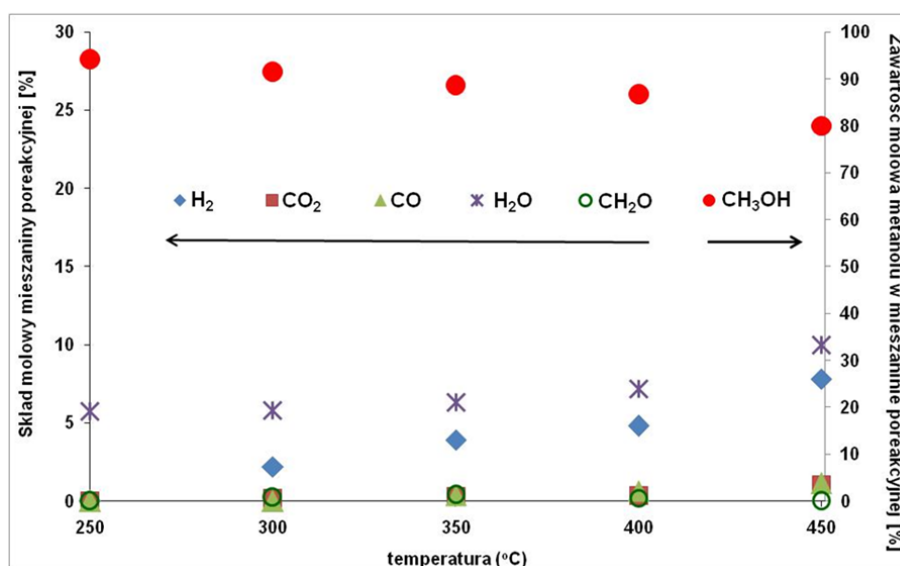
#### 4. OMÓWIENIE I DYSKUSJA WYNIKÓW

Testy katalityczne prowadzono dla mieszaniny substratów  $\text{CH}_3\text{OH-H}_2\text{O}$  o stosunku molowym 1:1. Zgodnie z reakcją stechiometryczną (Reakcja 1.23) najwyższe stężenie wodoru jakie można osiągnąć w produktach parowego reformingu metanolu to 75%mol (25%mol  $\text{CO}_2$ ).

Wyniki testów katalitycznych przedstawiono na dwa sposoby. Na wykresach zamieszczono składy mieszaniny poreakcyjnej wyrażony w %mol, a w tabelach stężenia molowe produktów (pominięto udziały metanolu i wody).

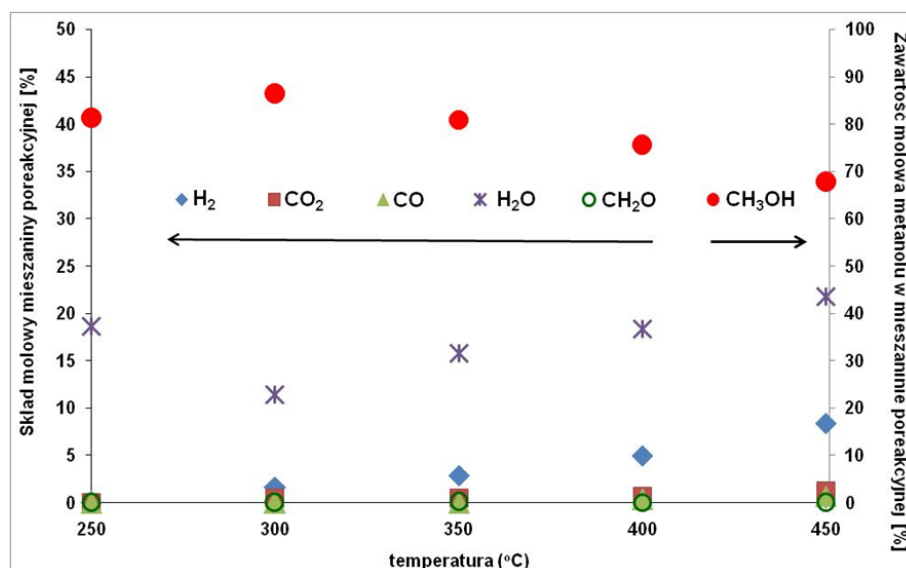
##### *Pusty mikroreaktor*

Konwersja metanolu w pustym mikroreaktorze zachodzi w niewielkim stopniu we wszystkich badanych temperaturach (Rys. 4.1). Wraz ze wzrostem temperatury konwersja nieznacznie rośnie, jednakże w  $450^\circ\text{C}$  nie przekracza ona 3%.



Rys. 4.1 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej konwersji metanolu w pustym mikroreaktorze (na rysunku podano wartości średnie z trzech równoległych pomiarów)

Przy zastosowaniu mieszaniny metanol-woda (Rys. 4.2) uzyskuje się podobne wyniki. Wraz ze wzrostem temperatury rośnie całkowita konwersja metanolu do wodoru, ale w temperaturze  $450^\circ\text{C}$   $K_{\text{całk}}$  wynosi zaledwie 2,7%.



Rys. 4.2 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej parowego reformingu metanolu w pustym mikroreaktorze (na rysunku podano wartości średnie z trzech równoległych pomiarów)

#### 4.1. Wpływ metody syntezy na wyniki testów katalitycznych katalizatorów Serii A zawierających miedź

##### Seria A1: Układ Cu<sup>0</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (MA)

Synteza układu została opisana w rozdziale 2.3.1. Testy katalityczne prowadzono na trzech próbkach:

- stechiometrycznej mieszaninie CuO - Al, homogenizowanej w wysokoenergetycznym młynie przez 15 minut,
- układzie mielonym przez 5 godzin Cu<sup>0</sup>+(CuO)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5 (MA),
- oraz układzie mielonym przez 10 godzin Cu<sup>0</sup>+(CuO)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10 (MA).

Wyniki badań tej serii katalizatorów zostały opublikowane w czasopiśmie *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* pt. *Catalytic characteristics of copper-alumina nanocomposite formed by mechanochemical route* [177].

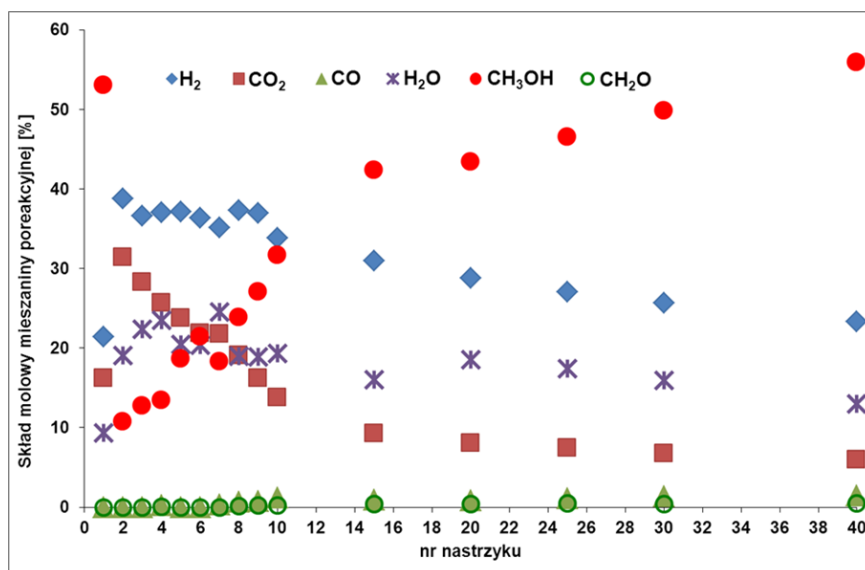
#### CuO-Al

##### *Technika impulsowa*

Proces parowego reformingu metanolu dla układu CuO-Al prowadzono techniką impulsową w 300°C. Jak można zaobserwować na rysunku 4.3 proces SRM zachodził w niewielkim stopniu. Niskie stężenie wodoru w produktach



pierwszego nastrzyku jest spowodowane konsumpcją powstającego wodoru w reakcji redukcji CuO. Obserwowano dezaktywację układu CuO-Al po kolejnych nastrzykach, a w produktach pojawiają się śladowe ilości CO oraz CH<sub>2</sub>O.

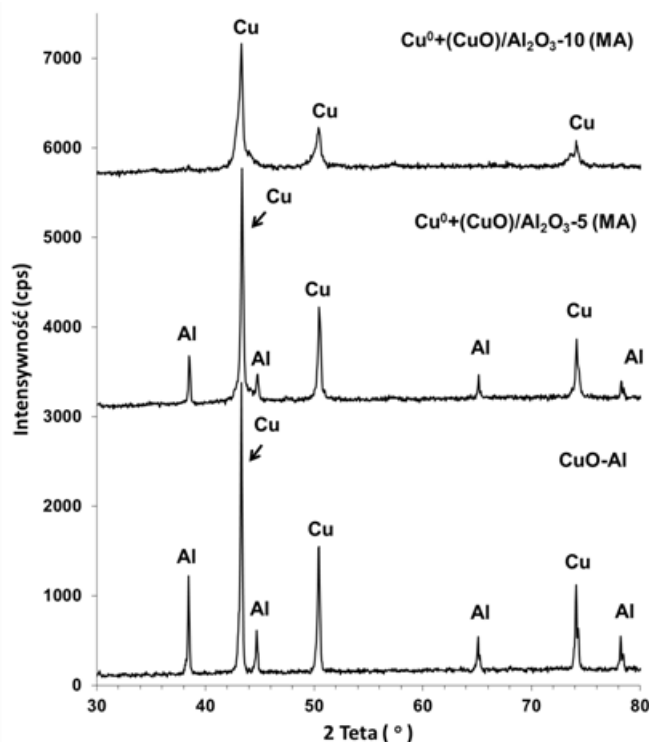


Rys. 4.3 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 300°C, układ CuO-Al

Tabela 4.1 Skład produktów po procesie SRM w 300°C na CuO-Al

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład produktów reakcji [%mol]			
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>2</sub> O
1	300,5	57,0	43,0	0,0	0,0
2	299,8	55,3	44,7	0,0	0,0
3	300,0	56,4	43,6	0,0	0,0
4	299,9	58,8	40,7	0,4	0,1
5	300,2	61,0	39,0	0,0	0,0
6	300,1	62,4	37,6	0,0	0,0
7	299,9	61,5	38,0	0,5	0,0
8	300,0	65,2	33,4	1,1	0,3
9	300,0	68,4	29,9	1,3	0,3
10	300,1	69,0	28,1	2,4	0,5
15	299,8	74,5	22,3	2,2	1,0
20	300,0	75,7	21,1	2,2	1,0
25	300,1	75,1	20,7	2,9	1,3
30	300,4	75,1	19,6	4,1	1,3
40	300,2	74,7	19,1	4,6	1,6

Na dyfraktogramie układu CuO-Al po procesie SRM (Rys. 4.4) są obecne jedynie refleksy pochodzące od metalicznej miedzi i glinu. Natomiast, całkowicie zanikły sygnały pochodzące od CuO. Podobne zmiany składu fazowego podczas testów katalitycznych obserwowano dla wszystkich katalizatorów serii Cu<sup>0</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (MA).



Rys. 4.4 Dyfraktogram XRD układów  $\text{Cu}^0/\text{Al}_2\text{O}_3$  (MA) po SRM w 300°C

### $\text{Cu}^0+(\text{CuO})/\text{Al}_2\text{O}_3-5$ (MA)

#### *Technika impulsowa*

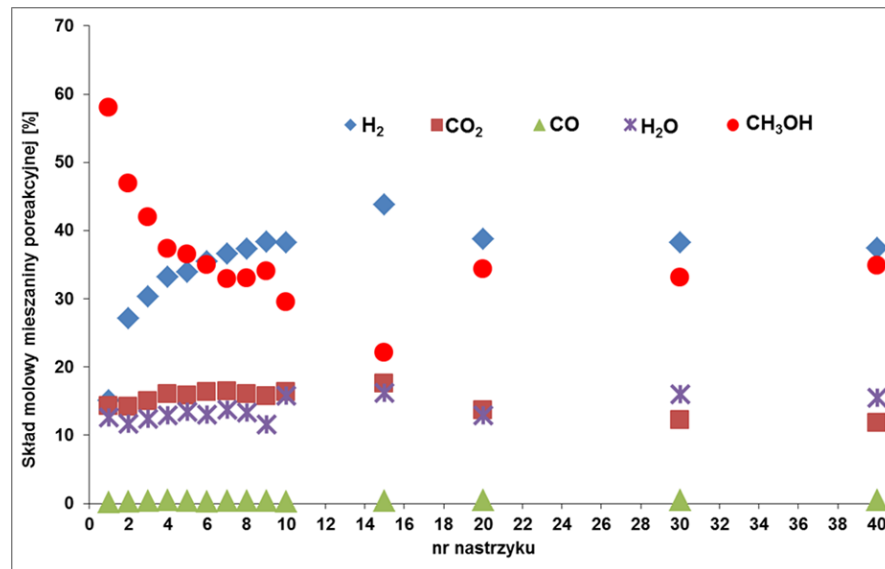
Na rysunkach 4.5 - 4.9 przedstawiono wyniki analiz produktów uzyskanych na układzie  $\text{Cu}^0-(\text{CuO})/\text{Al}_2\text{O}_3-5$  (MA) odpowiednio w temperaturach 250, 300 i 350°C.

W każdej z badanych temperatur zachodzi takie samo zjawisko jak w przypadku katalizatora przemysłowego (opisanego na końcu rozdziału).

Przebieg procesu można podzielić na dwa etapy. Ze względu na obecność CuO w testowanych katalizatorach (Rys. 3.3 i 3.6), w pierwszym etapie zachodzi redukcja tlenku do metalicznej miedzi, której klastery widoczne są bardzo wyraźnie na obrazach SEM/EDS przedstawionych na rysunku 4.7 (białe skupiska). W drugim etapie mamy do czynienia ze zredukowanym katalizatorem i stabilnym przebiegiem procesu na metalicznych centrach aktywnych.

Wniosek ten potwierdzają wyniki z badań TPR- $\text{H}_2$  wykonanych dla katalizatora  $\text{Cu}^0-(\text{CuO})/\text{Al}_2\text{O}_3-5$  (MA) po procesie SRM. Sygnał pochodzący od redukcji CuO (Rys. 4.6) jest bardzo słaby. Takie ilości tlenku miedzi mogą się tworzyć podczas reakcji zredukowanego katalizatora z tlenem z powietrza.

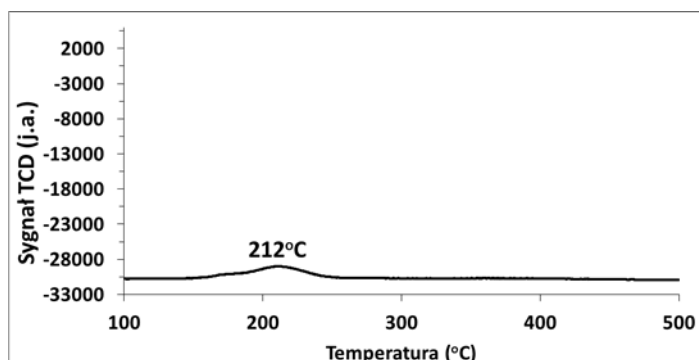
W temperaturze 250°C nie uzyskano zadowalających wyników. Całkowita konwersja metanolu wynosiła jedynie około 30%. Pierwszy etap, po którym osiągnięto stabilną pracę katalizatora jest długi (10 nastrzyków). Stężenie wodoru w mieszaninie poreakcyjnej nie przekroczyło 40%, jednakże w warunkach w jakich prowadzono proces nie zauważono objawów dezaktywacji.



Rys. 4.5 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 250°C na Cu<sup>0</sup>-(CuO)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5 (MA)

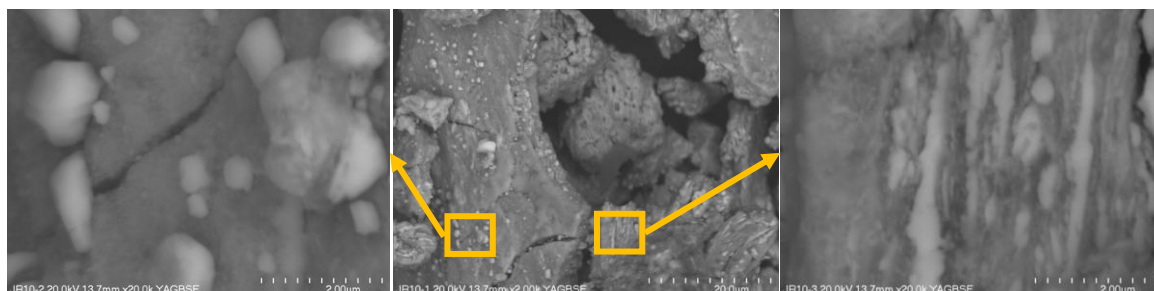
Tabela 4.2 Skład produktów po procesie SRM w 250°C na Cu<sup>0</sup>-(CuO)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5 (MA)

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład produktów reakcji [%mol]		
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO
1	250,1	51,17	48,38	0,44
2	250,1	65,41	34,06	0,53
3	250,0	66,44	32,80	0,75
4	250,0	66,87	32,21	0,92
5	250,0	67,71	31,56	0,72
6	250,1	68,17	31,32	0,51
7	249,9	68,56	30,75	0,70
8	250,1	69,52	29,88	0,60
9	250,0	70,49	28,87	0,64
10	250,0	69,78	29,73	0,49
15	250,0	71,02	28,43	0,54
20	250,0	73,44	25,77	0,79
30	250,0	75,18	23,86	0,95
40	250,0	75,29	23,76	0,95

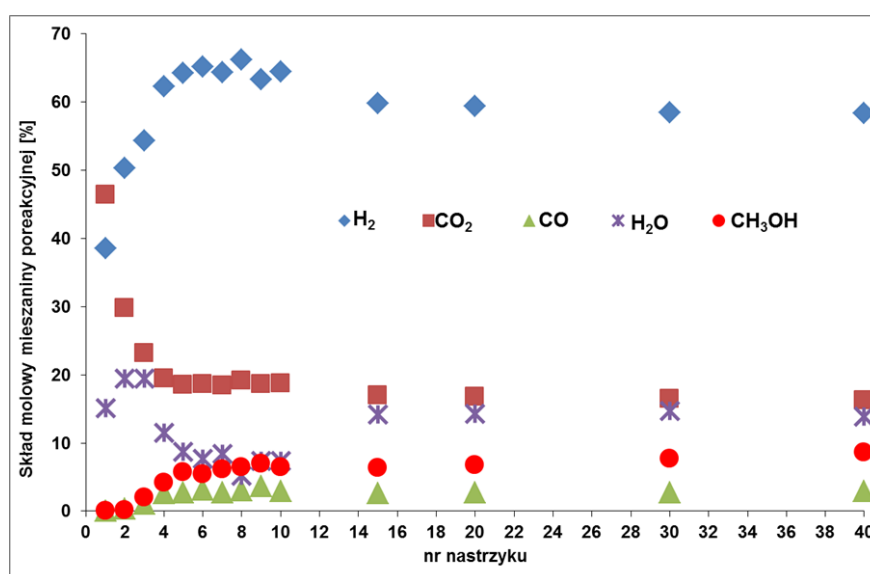


Rys. 4.6 Widmo TPR-H<sub>2</sub> układu Cu<sup>0</sup>-(CuO)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5 (MA) po SRM w 300°C

Znacznie lepiej przebiegał proces SRM w temperaturach 300 (Rys. 4.8) i 350°C (Rys. 4.9). Osiągnięto bardzo zbliżone udziały wodoru w mieszaninie poreakcyjnej (>60%). Etap redukcji CuO do Cu był krótszy. W temperaturze 300°C nastąpił po 6, a w 350°C po 4 nastrzyku. Jednakże, w tej ostatniej temperaturze udział CO w produktach osiągnął 11,8% oraz dodatkowo pojawiły się ślady CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>, który może powstawać w trakcie konwersji metanolu (Reakcja 1.34) na Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [178].



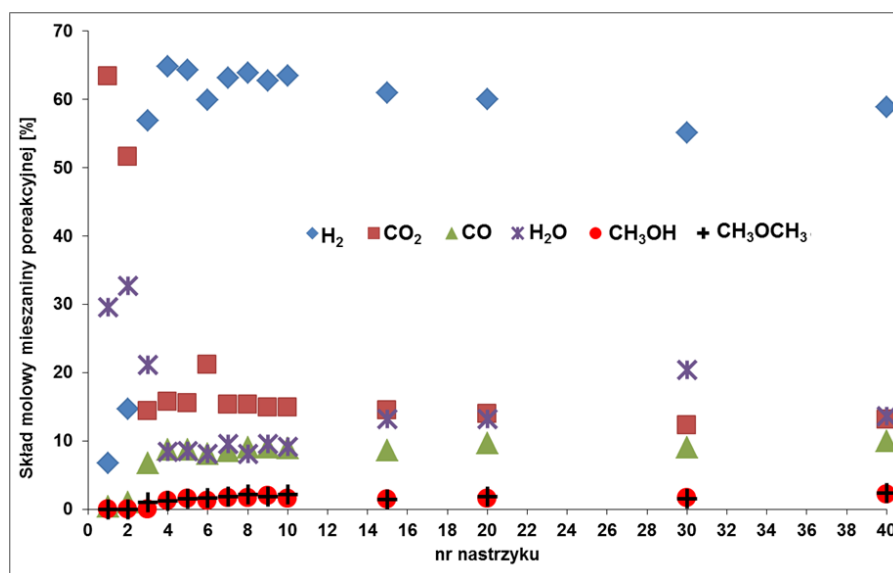
Rys. 4.7 Mikrofotografie SEM/BSE układu Cu<sup>0</sup>-(CuO)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5 (MA) po SRM w 300°C



Rys. 4.8 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 300°C na Cu<sup>0</sup>-(CuO)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5 (MA)

Tabela 4.3 Skład produktów po procesie SRM w 300°C na Cu<sup>0</sup>-(CuO)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5 (MA)

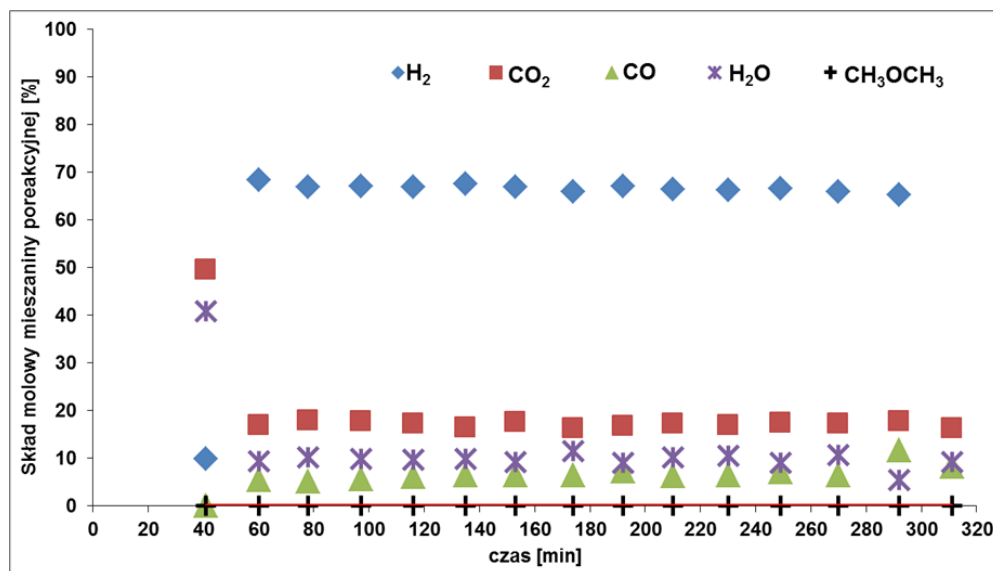
Nr nastrzyku	T [°C]	Skład produktów reakcji [%mol]		
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO
1	300,2	45,38	54,62	0,00
2	300,0	62,59	37,01	0,40
3	299,8	69,10	29,51	1,39
4	299,8	73,88	23,05	3,07
5	299,7	75,13	21,68	3,19
6	299,8	74,97	21,44	3,59
7	300,0	75,22	21,56	3,22
8	300,0	74,88	21,67	3,46
9	300,0	73,98	21,77	4,25
10	300,2	74,77	21,80	3,43
15	300,5	75,32	21,33	3,35
20	301,1	75,26	21,21	3,52
30	299,7	75,28	21,14	3,58
40	300,3	75,21	21,01	3,78

Rys. 4.9 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 350°C na Cu<sup>0</sup>-(CuO)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5 (MA)Tabela 4.4 Skład produktów po procesie SRM w 350°C na Cu<sup>0</sup>-(CuO)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5 (MA)

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład produktów reakcji [%mol]			
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>
1	349,8	9,6	89,9	0,5	0
2	350,1	21,8	76,7	1,5	0
3	350,1	72,1	18,1	8,6	1,3
4	350,0	71,6	17,3	9,6	1,4
5	349,5	71,4	17,2	9,7	1,7
6	350,0	66,0	23,3	9,0	1,8
7	350,1	71,1	17,2	9,6	2,1
8	350,1	70,7	16,9	10,0	2,3
9	350,2	70,9	16,8	10,2	2,0
10	350,0	71,0	16,7	10,0	2,4
15	350,1	71,4	16,9	10,0	1,6
20	350,0	70,3	16,3	11,3	2,1
30	350,6	70,7	15,7	11,6	2,0
40	349,7	69,8	15,6	11,8	2,8

### Technika przepływowa

Na rysunku 4.10 można zaobserwować, że stabilność procesu osiągnięto po 40-ej minucie. W porównaniu do procesu prowadzonego metodą impulsową w 300°C uzyskano większe stężenia CO. Dodatkowo, pojawiły się śladowe ilości CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>, a metanol nie przereagował całkowicie.



Rys. 4.10 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 300°C na Cu<sup>0</sup>+(CuO)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5 (MA) /Q/

Tabela 4.5 Skład produktów po procesie SRM w 300°C na Cu<sup>0</sup>-(CuO)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5 (MA) /Q/

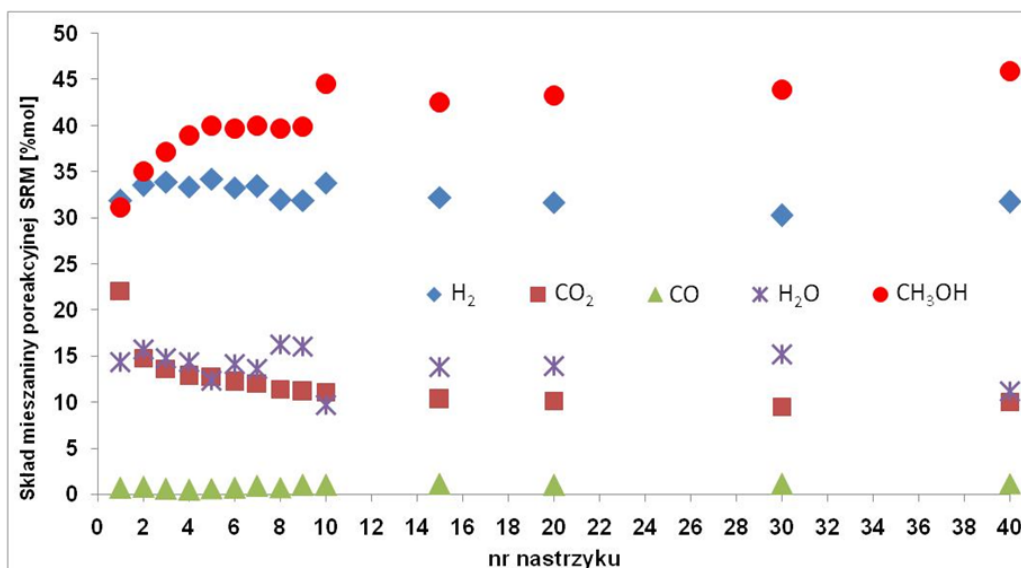
Nr nastrzyku	T [°C]	Skład produktów reakcji [%mol]			
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>
1	300,0	0	0	0	0
2	300,7	16,5	83,5	0,0	0,08
3	300,0	75,4	18,7	5,9	0,04
4	299,5	74,5	19,9	5,6	0,04
5	299,8	74,2	19,6	6,2	0,05
6	300,0	74,1	19,1	6,7	0,05
7	300,1	74,8	18,1	7,1	0,05
8	300,0	73,7	19,3	7,0	0,00
9	300,0	74,4	18,3	7,3	0,04
10	300,3	73,6	18,4	7,9	0,04
11	300,0	73,9	19,2	6,9	0,04
12	300,1	74,0	18,8	7,1	0,05
13	300,0	73,1	19,1	7,7	0,04
14	300,0	73,7	19,2	7,1	0,00
15	300,1	68,9	18,7	12,3	0,05
16	300,0	73,1	17,9	9,0	0,08

### Cu<sup>0</sup>+(CuO)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10 (MA)

**Technika impulsowa**

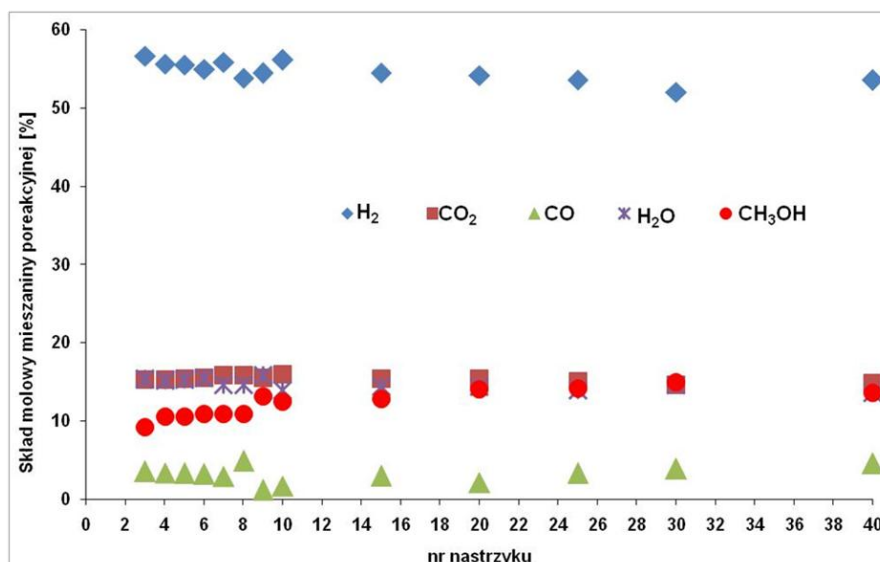
Na rysunkach 4.11 - 4.13 i w tabelach 4.6 - 4.8 przedstawiono wyniki analiz produktów uzyskanych na katalizatorze  $\text{Cu}^0\text{-(CuO)/Al}_2\text{O}_3\text{-10 (MA)}$  w temperaturach 250, 300 i 350°C. Wyniki testów katalitycznych oraz przebieg procesu na tym układzie są zbliżone do tych, które osiągnięto na katalizatorze  $\text{Cu}^0\text{-(CuO)/Al}_2\text{O}_3\text{-5 (MA)}$ , jednakże stężenia nieprzereagowanego metanolu w mieszaninie poreakcyjnej są wyższe (Rys.4.7 i 4.12).

W temperaturze 250°C nie uzyskano zadowalających wyników. Całkowita konwersja metanolu zaszła jedynie w około 25%. Stężenie wodoru w mieszaninie poreakcyjnej dochodzi tylko do 35%. Jednakże, w warunkach prowadzonego procesu nie zauważono śladów dezaktywacji.

Rys. 4.11 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 250°C na  $\text{Cu}^0\text{+(CuO)/Al}_2\text{O}_3\text{-10 (MA)}$ Tabela 4.6 Skład produktów po procesie SRM w 250°C na  $\text{Cu}^0\text{-(CuO)/Al}_2\text{O}_3\text{-10 (MA)}$ 

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład produktów reakcji [%mol]		
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO
1	250,2	58,3	40,4	1,3
2	250,1	68,2	30,1	1,6
3	250,0	70,4	28,3	1,3
4	250,1	71,5	27,5	1,0
5	250,0	71,9	26,8	1,3
6	250,0	72,0	26,4	1,6
7	249,8	72,1	26,0	1,9
8	249,9	72,5	25,8	1,7
9	249,9	72,5	25,3	2,3
10	250,0	73,7	24,1	2,2
15	249,9	73,9	23,6	2,5
20	250,2	74,1	23,6	2,3
30	249,9	74,1	23,2	2,7
40	250,0	73,9	23,4	2,7

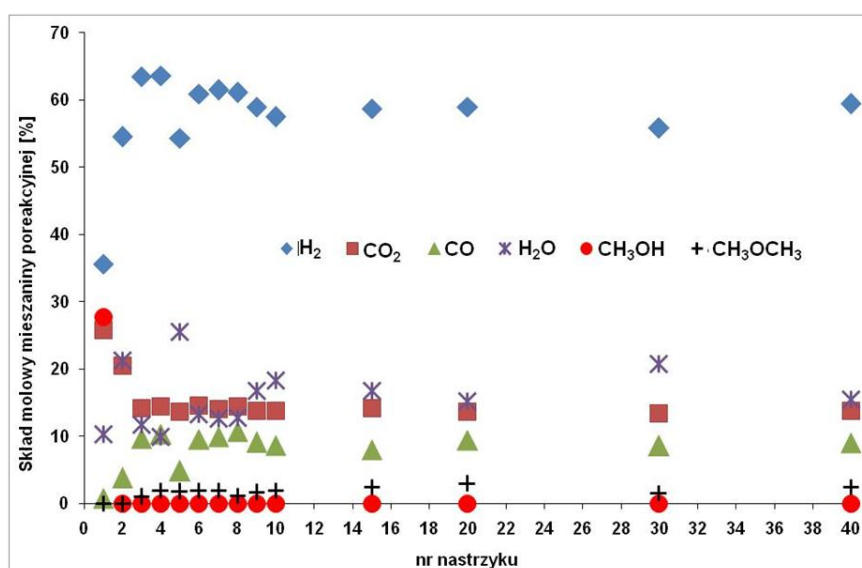




Rys. 4.12 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 300°C na Cu<sup>0</sup>+(CuO)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10 (MA)

Tabela 4.7 Skład produktów po procesie SRM w 300°C na Cu<sup>0</sup>-(CuO)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10 (MA)

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład produktów reakcji [%mol]		
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO
3	300,0	75,2	20,2	4,6
4	299,5	74,9	20,6	4,5
5	299,8	74,8	20,7	4,4
6	299,9	74,6	21,1	4,3
7	299,9	74,8	21,2	3,9
8	299,6	72,2	21,3	6,5
9	300,0	76,5	21,9	1,6
10	299,8	76,2	21,6	2,2
15	300,5	74,8	21,2	4,1
20	300,5	75,6	21,5	2,9
30	300,9	74,6	20,9	4,6
40	300,5	73,8	20,8	5,4



Rys. 4.13 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 350°C na Cu<sup>0</sup>+(CuO)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10 (MA)

Tabela 4.8 Skład produktów po procesie SRM w 350°C na Cu<sup>0</sup>-(CuO)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10 (MA)

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład produktów reakcji [%mol]			
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>
1	250,5	57,4	41,4	1,2	0
2	349,5	69,2	26,0	4,8	0
3	350,5	71,9	16,1	10,9	1,1
4	350,0	70,6	15,9	11,4	2,1
5	350,0	72,9	18,3	6,5	2,3
6	350,0	70,1	16,7	11,0	2,2
7	350,0	70,3	16,1	11,4	2,2
8	350,0	69,9	16,5	12,2	1,3
9	350,0	70,7	16,5	10,9	1,9
10	350,2	70,3	16,8	10,5	2,4
15	350,3	70,5	17,0	9,6	2,9
20	350,2	69,5	16,1	11,0	3,4
30	350,0	70,4	16,8	10,8	2,0
40	349,9	70,2	16,3	10,6	2,8

### Technika przepływowa

Proces parowego reformingu metanolu na układzie Cu<sup>0</sup>+(CuO)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10 (MA) prowadzono techniką przepływową w takich samych warunkach co poprzedni układ. Na rysunku 4.13 można zaobserwować, że równowagę procesu osiągnięto wcześniej bo po 20-ej minucie. W trakcie trwania testów (Tab. 4.9) proces przebiegał stabilnie. W porównaniu do procesu prowadzonego metodą impulsową w 300°C uzyskano większe stężenia wodoru oraz CO. W produktach stwierdzono jedynie śladowe ilości CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>, a konwersja metanolu była całkowita.

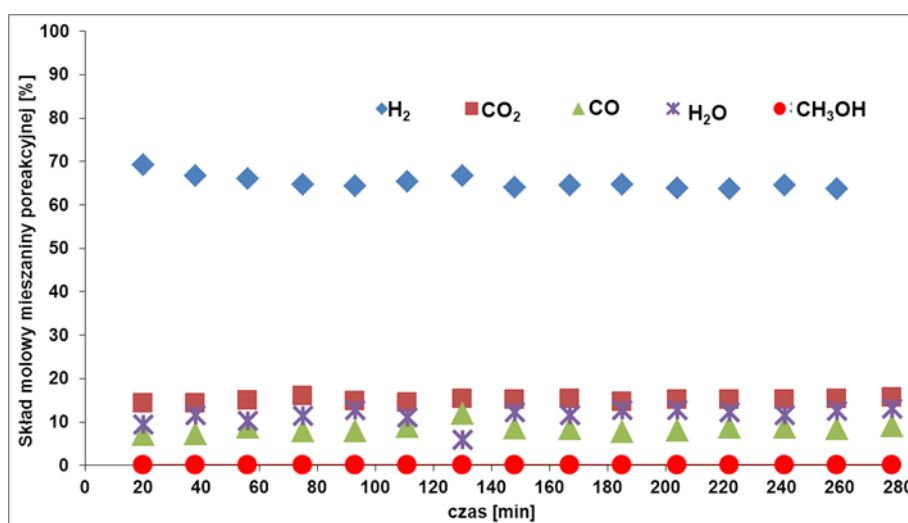
Rys. 4.14 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 300°C na Cu<sup>0</sup>+(CuO)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10 (MA) /Q/

Tabela 4.9 Skład produktów po procesie SRM w 300°C na Cu<sup>0</sup>-(CuO)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10 (MA) /Q/

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład produktów reakcji [%mol]			
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>
1	300,1	76,4	15,8	7,8	0,00
2	300,4	75,5	16,3	8,3	0,00
3	300,3	73,5	16,7	9,7	0,04
4	300,8	73,0	18,0	8,9	0,03
5	300,0	73,8	17,0	9,2	0,03
6	300,0	73,6	16,4	10,0	0,04
7	300,0	70,9	16,3	12,7	0,09
8	300,0	73,0	17,2	9,8	0,03
9	300,1	73,0	17,3	9,6	0,03
10	300,0	74,3	16,8	8,9	0,03
11	300,0	73,3	17,3	9,4	0,03
12	299,8	72,6	17,2	10,1	0,04
13	299,8	73,0	17,0	9,9	0,04
14	300,0	72,8	17,5	9,7	0,03
15	300,0	71,4	18,0	10,6	0,03

### **Seria A2: Układ CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (MA+OT, I+OT)**

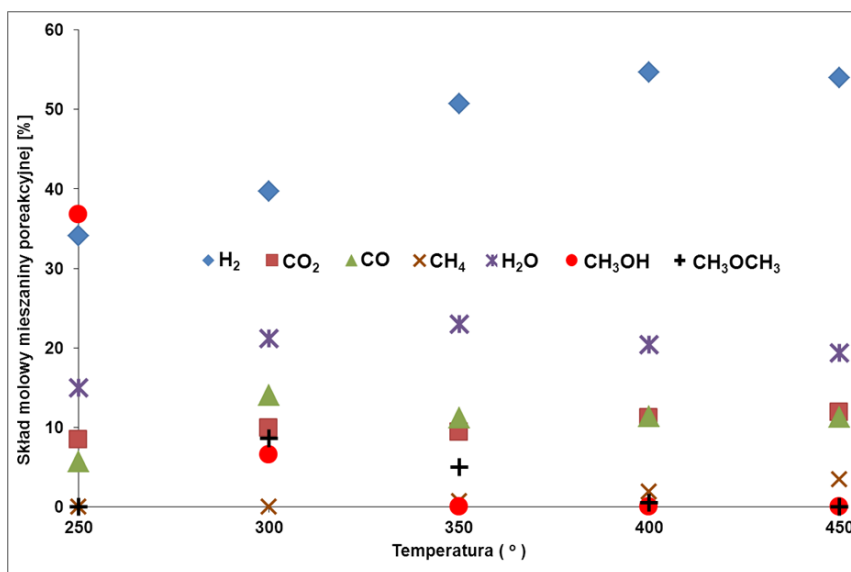
#### **CuO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (MA+OT)**

Tak jak opisano w rozdziale 3.1. zmieniając środowisko mielenia przygotowano dwa układy, w których tlenek miedzi naniesiono na bemit AlO(OH)·H<sub>2</sub>O. Po prażeniu w 550°C ulegał on przemianom do γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

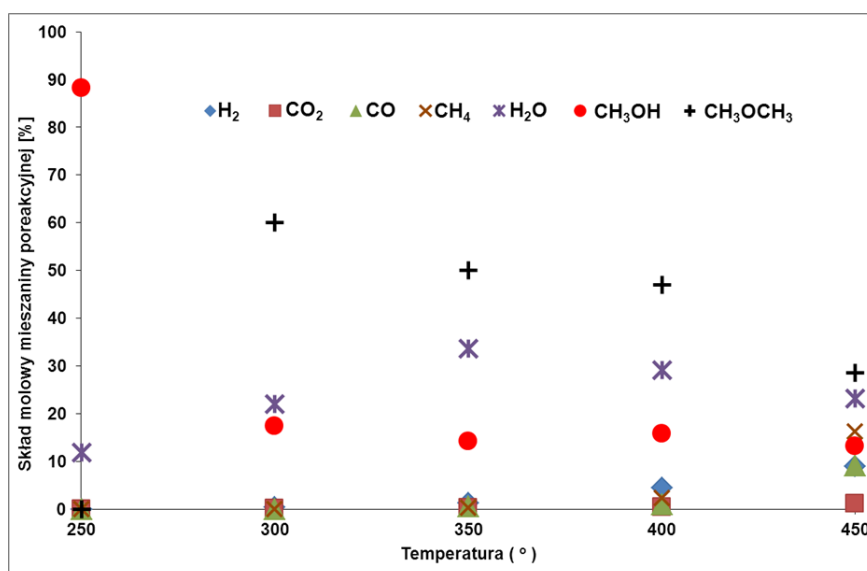
Zanim przystąpiono do testów katalitycznych CuO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (MA+OT) zbadano wpływ nośnika na przebieg procesu SRM. Badania prowadzono na wyjściowym bemicie oraz na γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Na rysunkach 4.14 i 4.15 przedstawiono średnie wartości uzyskane w zakresie temperatur od 250 do 450°C. Widoczne są zdecydowane różnice między aktywnością katalityczną bemitu i γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Bemit wykazuje znaczącą aktywność w procesie parowego reformingu metanolu już od temperatury 350°C. Poza reakcją SRM katalizuje także konwersję metanolu do produktów ubocznych, na co wskazują znaczące ilości CO i CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>, a także obecność śladowych ilości metanu.

Inny był skład produktów otrzymywanych na γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Tak jak się spodziewano, w temperaturach powyżej 300°C metanol ulegał konwersji do eteru dimetylowego, a jego stężenie w mieszaninie poreakcyjnej (Rys. 4.16) wynosiło od 30 do 60 % mol.



Rys. 4.15 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej parowego reformingu metanolu na wyjściowym bemicie (na rysunku podano wartości średnie z trzech równoległych pomiarów )



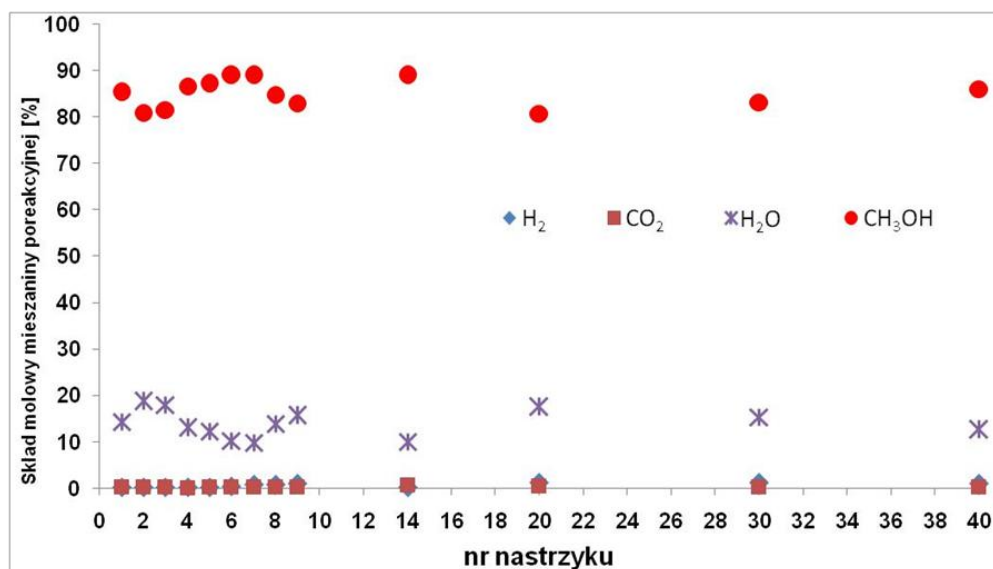
Rys. 4.16 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej parowego reformingu metanolu na  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (na rysunku podano wartości średnie z trzech równoległych pomiarów )

## CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P (MA+OT)

### Technika impulsowa

Rysunki 4.16 - 4.19 i tabele 4.10 – 4.13 przedstawiają wyniki uzyskane podczas procesów SRM prowadzonych na układzie CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P (MA+OT) (zawierającym około 1,88% m/m Cu) w temperaturach 250, 300, 350 i 400°C.

W temperaturze 250°C kontakt był nieaktywny (Tab. 4.10).

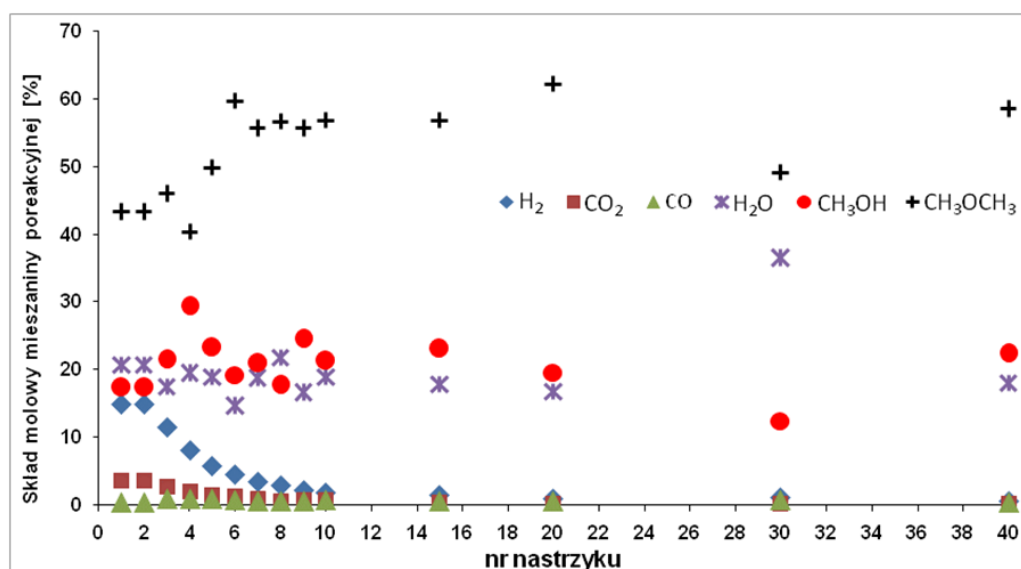


Rys. 4.17 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 250°C na CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P (M+OT)

Tabela 4.10 Skład produktów po procesie SRM w 250°C na CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P (MA+OT)

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład produktów reakcji [%mol]		
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO
1	250,0	0	0,0	0,0
2	250,2	0,0	0,0	0,0
3	250,4	0,0	0,0	0,0
4	250,0	0,0	0,0	0,0
5	250,0	0,0	0,0	0,0
6	250,0	0,0	0,0	0,0
7	250,2	0,0	0,0	0,0
8	249,9	0,0	0,0	0,0
9	249,9	0,0	0,0	0,0
10	250,0	0,0	0,0	0,0
15	249,9	0,0	0,0	0,0
20	250,0	0,0	0,0	0,0
30	250,0	0,0	0,0	0,0
40	250,1	0,0	0,0	0,0

Zdecydowanie inaczej przebiegał proces w wyższych temperaturach (300, 350 i 400°C). Niestety, pojawiały się znaczące ilości produktów ubocznych głównie  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ . Pomimo wysokiej, blisko 85%-ej konwersji metanolu osiągniętej w temperaturze 300°C nie zachodziła reakcja parowego reformingu metanolu. W tych warunkach przebiegała głównie reakcja syntezy eteru dimetylowego.



Rys. 4.18 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 300°C na  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}$  (MA+OT)

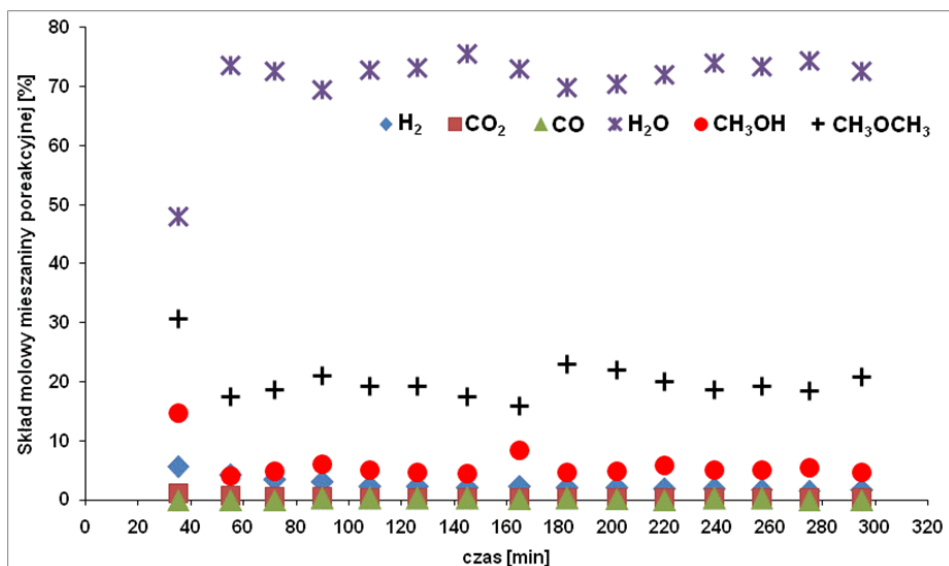
Tabela 4.11 Skład produktów po procesie SRM w 300°C na  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}$  (MA+OT)

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład produktów reakcji [%mol]			
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>
1	300,0	23,8	5,7	0,7	69,8
2	300,0	23,8	5,7	0,7	69,8
3	300,0	18,9	4,4	1,5	75,2
4	299,9	15,9	3,7	1,7	78,8
5	299,8	10,0	2,5	1,4	86,1
6	300,1	6,8	1,8	1,2	90,3
7	300,0	5,5	1,4	0,9	92,1
8	299,8	4,6	1,0	1,0	93,4
9	299,8	3,5	1,1	0,9	94,5
10	300,0	3,0	1,1	1,1	94,8
15	300,0	2,5	0,5	0,9	96,1
20	300,1	1,5	0,2	0,9	97,5
30	300,0	2,0	0,5	1,4	96,1
40	299,9	1,0	0,3	0,7	98,0

### Technika przepływowa

Podobnie jak w metodzie impulsowej przebiegał proces SRM w temperaturze 300°C prowadzony techniką przepływową. Na rysunku 4.20 można zauważyć, że równowagę osiągnięto po 40-ej minucie prowadzenia

procesu. Uzyskano niższe stężenia eteru dimetylowego, jednakże jest on dalej głównym produktem (Tab. 4.14).



Rys. 4.19 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 300°C na CuO/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P (MA+OT) /Q/

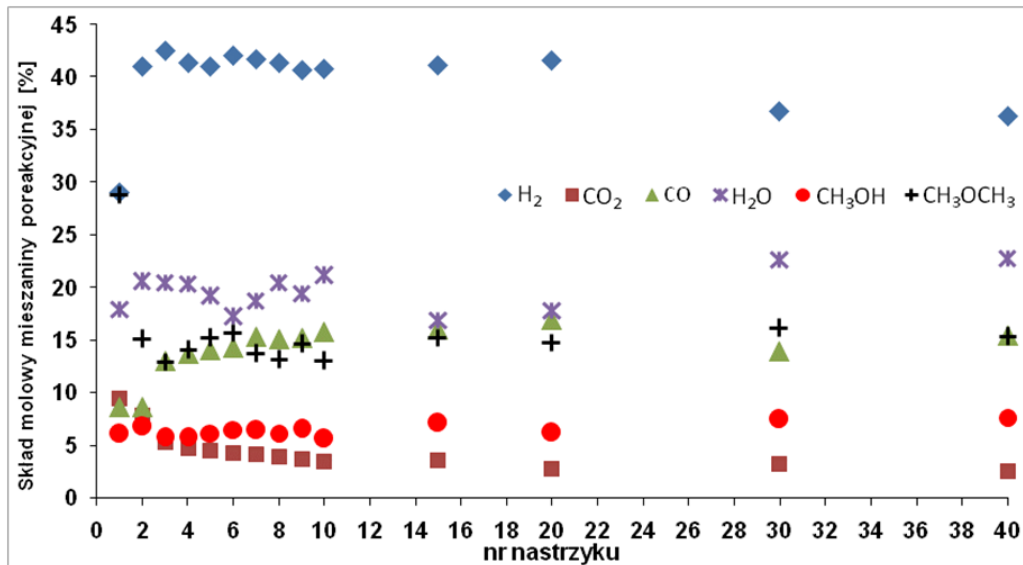
Tabela 4.12 Skład produktów po procesie SRM w 300°C na CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P (MA+OT) /Q/

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład produktów reakcji [%mol]			
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>
1	300,1	15,0	2,9	0,0	82,1
2	300,1	18,7	3,1	0,0	78,2
3	300,0	15,1	2,4	0,0	81,9
4	299,8	12,2	2,0	1,0	84,7
5	299,9	10,3	1,7	1,1	86,9
6	300,0	10,2	1,7	1,3	86,9
7	300,1	10,5	1,6	1,2	86,7
8	299,4	11,9	2,0	1,1	85,0
9	300,0	8,1	1,3	0,9	89,7
10	300,4	8,5	1,4	0,8	89,2
11	300,1	8,2	1,3	0,0	90,5
12	300,0	8,6	1,2	1,5	88,7
13	300,0	7,7	1,2	1,3	89,7
14	299,9	7,5	1,1	0,0	91,4
15	299,9	7,6	1,2	0,0	91,1

Najwyższe stężenia wodoru w produktach uzyskanych na katalizatorze CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P (MA+OT) (Tab. 4.13) osiągnięto w temperaturze 350°C, natomiast w temperaturach 300 i 400 °C w produktach dominował eter dimetylowy (Rys.4.19, 4.20 i 4.21 oraz Tab 4.11, 4.12 i 4.14). Brak aktywności układu CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zawierającego 1,88 %m/m miedzi w reakcji SRM oraz dominujący udział konwersji metanolu do eteru dimetylowego są wynikiem niskiego stężenia miedzi w tym katalizatorze i wysokiej aktywności  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w reakcji odwodnienia metanolu do eteru.



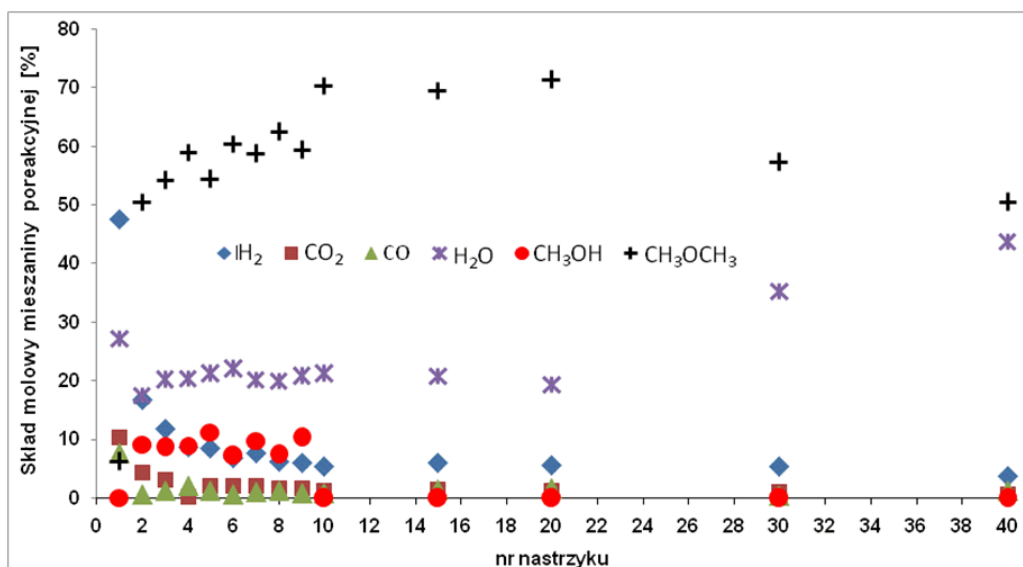
**Technika impulsowa**



Rys. 4.20 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 350°C na CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P (MA+OT)

Tabela 4.13 Skład produktów po procesie SRM w 350°C na CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P (MA+OT)

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład produktów reakcji [%mol]				
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>
1	350,1	38,1	12,4	11,3	0,3	37,9
2	350,3	56,5	10,8	11,8	0,2	20,7
3	350,1	57,5	7,2	17,6	0,2	17,5
4	349,8	55,9	6,3	18,6	0,2	19,0
5	350,0	54,9	5,9	18,7	0,1	20,3
6	350,1	55,1	5,5	18,7	0,1	20,6
7	350,0	55,6	5,6	20,4	0,1	18,3
8	350,4	56,2	5,3	20,5	0,1	17,9
9	350,2	54,8	4,9	20,5	0,1	19,7
10	350,2	55,7	4,7	21,6	0,2	17,8
15	350,0	54,1	4,7	21,1	0,1	20,0
20	350,0	54,6	3,6	22,3	0,1	19,4
30	350,0	52,5	4,5	19,8	0,1	23,0
40	350,1	52,1	3,7	22,2	0,1	22,0



Rys. 4.21 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 400°C na CuO/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P (MA+OT)

Tabela 4.14 Skład produktów po procesie SRM w 400°C na CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P (MA+OT)

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład produktów reakcji [%mol]				
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>
1	400,5	65,2	14,2	10,6	1,6	8,4
2	399,9	22,8	5,8	0,9	1,7	68,8
3	400,0	16,4	4,3	1,8	1,3	76,1
4	400,1	12,3	0,3	3,0	1,1	83,3
5	399,9	12,6	3,1	1,9	1,8	80,5
6	399,9	9,7	2,9	0,8	1,2	85,4
7	399,9	10,8	2,8	1,5	1,2	83,6
8	399,8	8,6	2,3	1,5	1,7	86,0
9	400,1	8,7	2,3	1,1	1,9	86,1
10	400,0	6,8	1,6	1,0	1,3	89,4
15	400,0	7,4	1,9	1,7	1,3	87,7
20	399,8	7,0	1,6	1,9	1,1	88,4
30	400,0	8,4	1,6	0,6	0,9	88,5
40	399,4	6,5	1,2	2,0	0,8	89,5

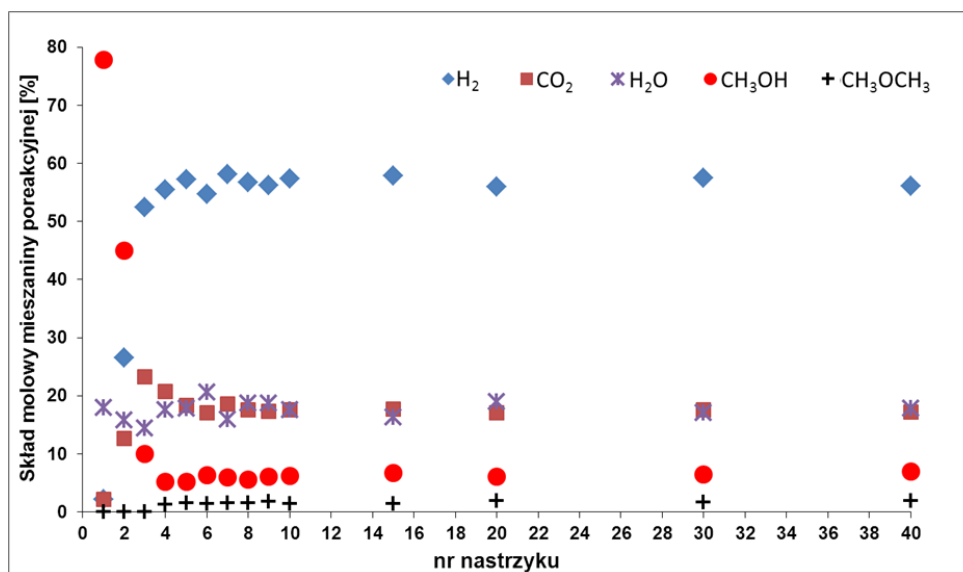
### CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-W (MA+OT)

#### *Technika impulsowa*

Podczas mielenia bemitu w środowisku wodnym, otrzymano katalizator CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (W)+OT zawierający 17,96 %m/m miedzi. Rysunki 4.21 - 4.24 przedstawiają składy molowe mieszanin poreakcyjnych otrzymanych dla tego układu, a w tabelach 4.15 - 4.18 podano stężenia molowe produktów reakcji. Testy prowadzono w temperaturach 250, 300, 350 oraz 400°C.

Katalizator CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-W (MA+OT) wykazywał wysoką aktywność w procesie parowego reformingu metanolu (Rys. 4.22 - 4.26 i Tab. 4.15 - 4.19). Już w temperaturze 250°C umożliwił osiągnięcie całkowitej konwersji metanolu bliskiej 80%, a udział wodoru w mieszaninie poreakcyjnej wynosił 60% (Rys. 4.22). W produktach pojawiał się eter dimetylowy, jednakże jego stężenie nie przekraczało 2%.

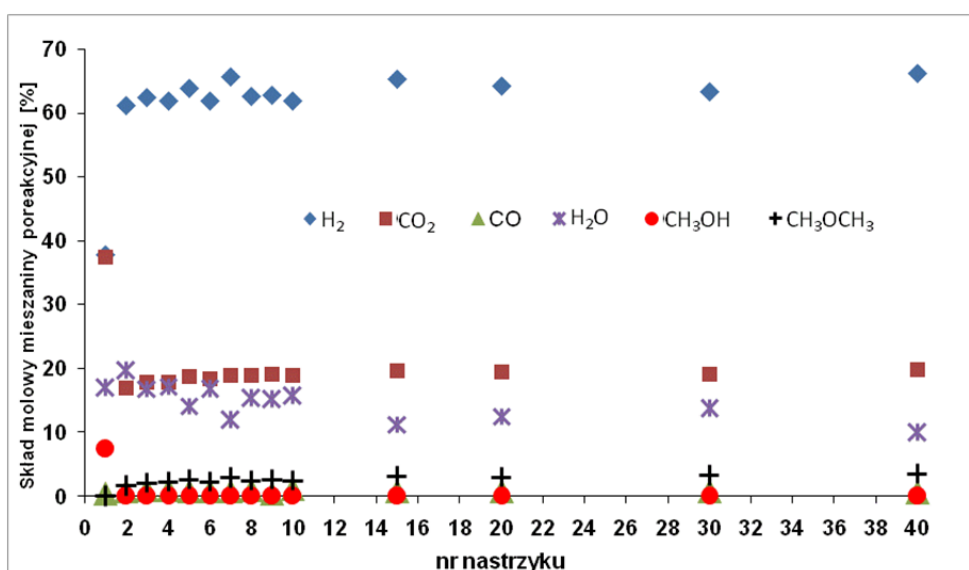
Podobnie jak w przypadku wcześniej opisywanych układów, obserwowano dwa okresy aktywności katalizatora. W pierwszym etapie (do czwartego nastrzyku substratów) zachodziła redukcja tlenku miedzi do miedzi metalicznej, o czym świadczy mniejszy udział wodoru. W drugim okresie następowała stabilizacja właściwości katalitycznych. Stężenie wodoru i ditlenku węgla w produktach (Tab. 4.15) utrzymywały się na poziomie 74-75 %mol i 22-23 %mol. Podobne okresy stabilnej pracy katalizatora CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-W (MA+OT) występowały w 300°C i 350°C. Natomiast w temperaturze 400°C widoczne były oznaki dezaktywacji.



Rys. 4.22 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 250°C na CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-W (MA+OT)

Tabela 4.15 Skład produktów po procesie SRM w 250°C na CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-W (MA+OT)

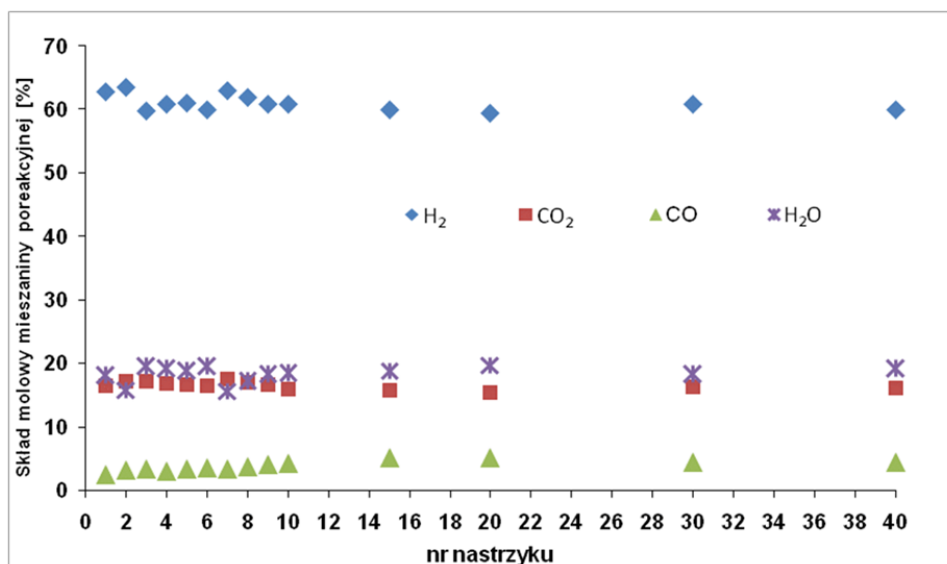
Nr nastrzyku	T [°C]	Skład produktów reakcji [%mol]		
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>
1	249,5	49,4	50,6	0,0
2	249,9	67,6	32,4	0,0
3	250,1	69,3	30,7	0,0
4	250,0	71,7	26,7	1,6
5	250,1	74,2	23,7	2,0
6	249,9	74,8	23,3	1,9
7	249,9	74,4	23,7	1,9
8	250,0	74,9	23,1	2,0
9	249,8	74,7	22,9	2,3
10	250,3	75,2	23,0	1,8
15	250,0	75,2	23,0	1,8
20	250,0	74,7	22,8	2,5
30	250,0	75,0	22,9	2,1
40	250,0	74,7	22,8	2,5



Rys. 4.23 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 300°C na CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-W (MA+OT)

Tabela 4.16 Skład produktów po procesie SRM w 300°C na CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-W (MA+OT)

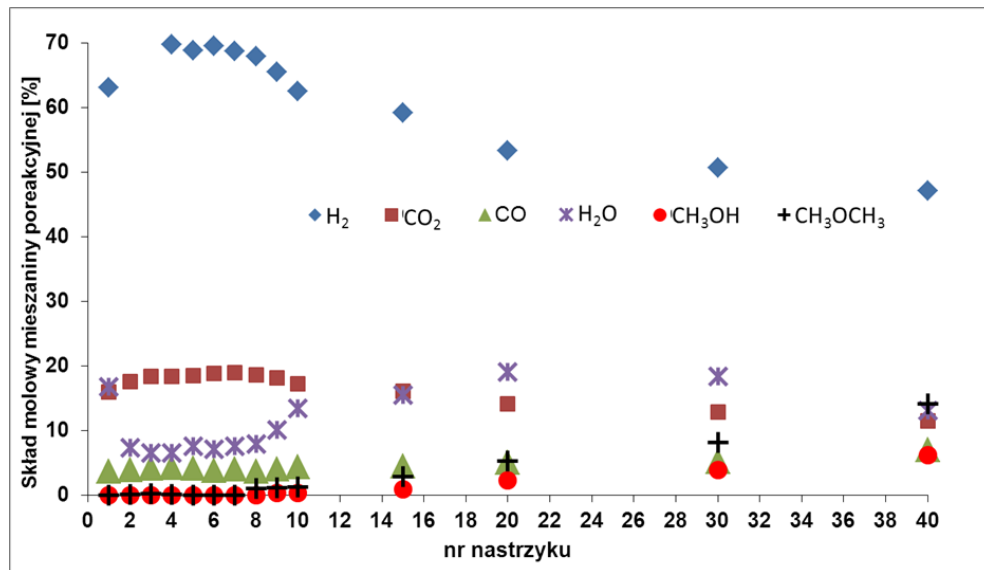
Nr nastrzyku	T [°C]	Skład produktów reakcji [%mol]				
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>
1	300,0	49,9	49,5	0,5	0,1	0,0
2	300,0	76,0	21,1	0,9	0,1	2,0
3	300,0	75,0	21,4	1,1	0,1	2,4
4	300,0	74,6	21,6	1,1	0,0	2,7
5	299,8	74,3	21,8	0,9	0,0	3,0
6	300,2	74,4	22,0	1,0	0,0	2,6
7	299,9	74,4	21,4	0,8	0,0	3,3
8	300,2	73,8	22,2	1,0	0,0	2,9
9	300,0	73,9	22,5	0,6	0,0	3,0
10	299,8	73,4	22,5	1,3	0,0	2,9
15	300,1	73,5	22,1	0,9	0,0	3,5
20	300,0	73,4	22,3	0,9	0,0	3,4
30	299,7	73,3	22,1	0,8	0,0	3,7
40	299,9	73,4	22,0	0,7	0,0	3,9



Rys. 4.24 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 350°C na CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-W (MA+OT)

Tabela 4.17 Skład produktów po procesie SRM w 350°C na CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-W (MA+OT)

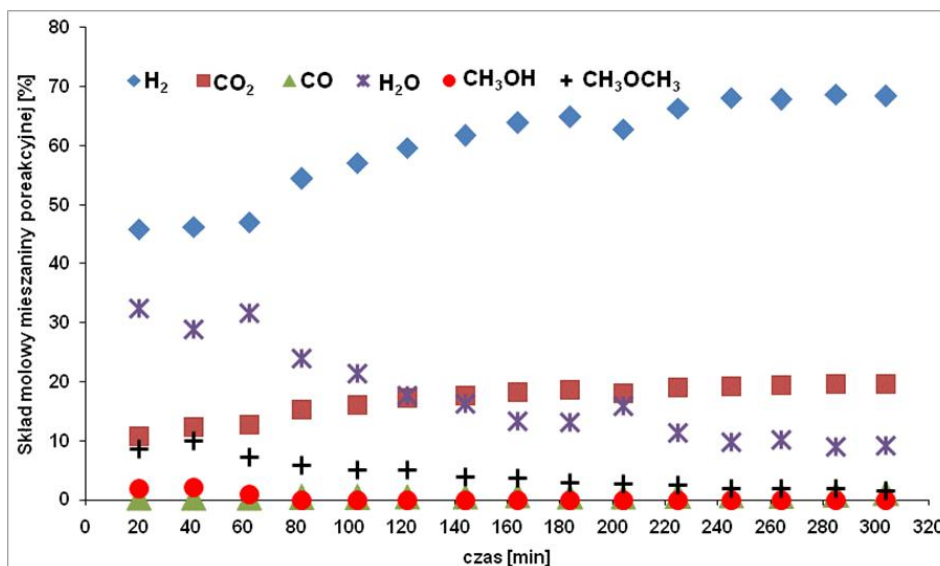
Nr nastrzyku	T [°C]	Skład produktów reakcji [%mol]			
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>
1	350,1	76,5	20,1	3,0	0,3
2	349,8	75,4	20,4	3,8	0,4
3	349,8	74,2	21,3	4,1	0,4
4	349,8	75,2	20,9	3,6	0,3
5	349,7	75,0	20,6	4,1	0,3
6	350,1	74,5	20,6	4,5	0,4
7	350,0	74,8	20,8	4,1	0,4
8	349,9	74,7	20,5	4,6	0,2
9	349,9	74,4	20,5	4,9	0,3
10	349,8	74,7	19,6	5,3	0,3
15	350,1	73,8	19,4	6,4	0,4
20	350,1	74,0	19,1	6,4	0,5
30	350,0	74,4	20,0	5,5	0,2
40	349,9	74,1	19,9	5,6	0,4

Rys. 4.25 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 400°C na CuO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-W (MA+OT)Tabela 4.18 Skład produktów po procesie SRM w 400°C na CuO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-W (MA+OT)

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład produktów reakcji [%mol]				
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>
1	399,9	75,9	19,3	4,5	0,3	0,0
2	400,1	76,0	19,1	4,3	0,6	0,0
3	400,0	75,0	19,7	4,4	0,6	0,2
4	399,9	74,7	19,8	4,5	0,8	0,2
5	399,9	74,4	20,0	4,5	0,9	0,2
6	400,1	74,8	20,3	4,2	0,6	0,1
7	400,0	74,4	20,5	4,4	0,6	0,0
8	400,9	74,7	20,5	4,1	0,7	0,1
9	400,0	73,4	20,4	4,5	0,6	1,2
10	400,0	72,7	20,1	5,1	0,7	1,5
15	400,2	71,0	19,3	5,5	0,9	3,4
20	400,0	67,8	18,0	6,5	0,9	6,8
30	400,0	65,2	16,5	6,7	1,0	10,6
40	400,1	58,5	14,2	8,7	1,0	17,5

### Technika przepływowa

Wpływ czasu pracy na właściwości katalityczne układu CuO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-W (MA+OT) potwierdza hipotezę na temat zależności aktywności katalitycznej w reakcji parowego reformingu metanolu od stopnia zredukowania CuO do Cu<sup>0</sup>. Podczas procesu prowadzonego w temperaturze 300°C i przy obciążeniu 2,0 ml/cm<sup>3</sup>·h wraz ze wzrostem czasu pracy obserwowano wzrost stężenia H<sub>2</sub> i CO<sub>2</sub> w mieszaninie poreakcyjnej (Rys.4.26).



Rys. 4.26 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 300°C na CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-W (MA+OT) /Q/

Tabela 4.19 Skład produktów po procesie SRM w 300°C na CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-W (MA+OT) /Q/

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład produktów reakcji [%mol]			
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>
1	300,1	69,9	16,4	0,5	13,2
2	300,1	67,1	17,9	0,6	14,4
3	299,9	70,0	18,9	0,5	10,6
4	300,1	71,6	20,0	0,6	7,8
5	300,0	72,6	20,5	0,6	6,3
6	300,0	72,4	20,9	0,6	6,1
7	299,9	73,7	21,0	0,7	4,7
8	300,0	73,8	21,0	0,8	4,3
9	299,9	74,6	21,4	0,6	3,3
10	300,2	74,6	21,5	0,7	3,2
11	299,8	75,0	21,4	0,8	2,9
12	300,0	75,5	21,4	0,9	2,2
13	300,0	75,5	21,7	0,8	2,1
14	299,9	75,5	21,5	0,9	2,0
15	299,9	75,3	21,6	1,3	1,8

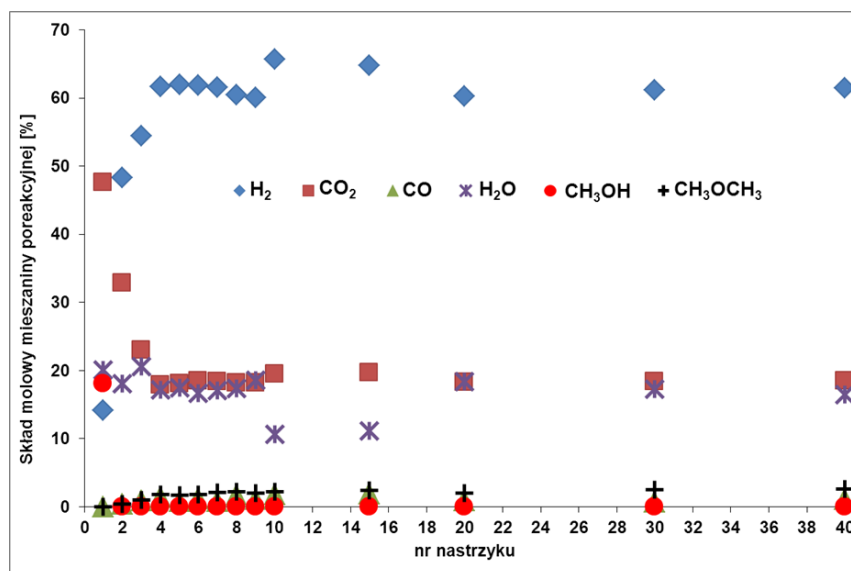
## Układ CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (I+OT)

### CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-39 (I+OT)

#### Technika impulsowa

Poprzez zastosowanie metody impregnacji bemitu wprowadzono na nośnik Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 39,09 %m/m miedzi. Proces parowego reformingu metanolu na układzie CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-39 (I+OT) przeprowadzono w temperaturze 300°C techniką impulsową. Z rysunku 4.27 można zaobserwować całkowitą konwersję metanolu (poza pierwszym nastrzykiem). W produktach (Tab. 4.20) pojawiały się jedynie

śladowe ilości tlenu węgla oraz eteru dimetylowego. Redukcja tlenu miedzi zaszła szybko, gdyż po 3 nastrzykach osiągnięto stabilizację aktywności katalizatora. W trakcie prowadzonych testów nie zauważono śladów dezaktywacji.



Rys. 4.27 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 300°C na CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-39 (I+OT)

Tabela 4.20 Skład produktów po procesie SRM w 300°C na CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-39 (I+OT)

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład produktów reakcji [%mol]			
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>
1	300,2	23,0	77,0	0,0	0,0
2	299,9	59,0	40,1	0,4	0,5
3	300,1	68,6	29,0	1,2	1,3
4	299,7	74,4	21,6	1,7	2,2
5	300,0	75,1	21,9	1,0	2,0
6	300,1	74,2	22,1	1,4	2,2
7	300,1	74,3	22,2	0,9	2,5
8	299,9	73,2	22,0	2,1	2,7
9	300,0	73,8	22,4	1,4	2,5
10	300,0	73,6	21,9	2,0	2,5
15	299,9	73,0	22,1	2,2	2,7
20	299,9	73,9	22,4	1,1	2,4
30	299,8	73,9	22,2	0,9	3,0
40	299,5	73,5	22,1	1,3	3,1

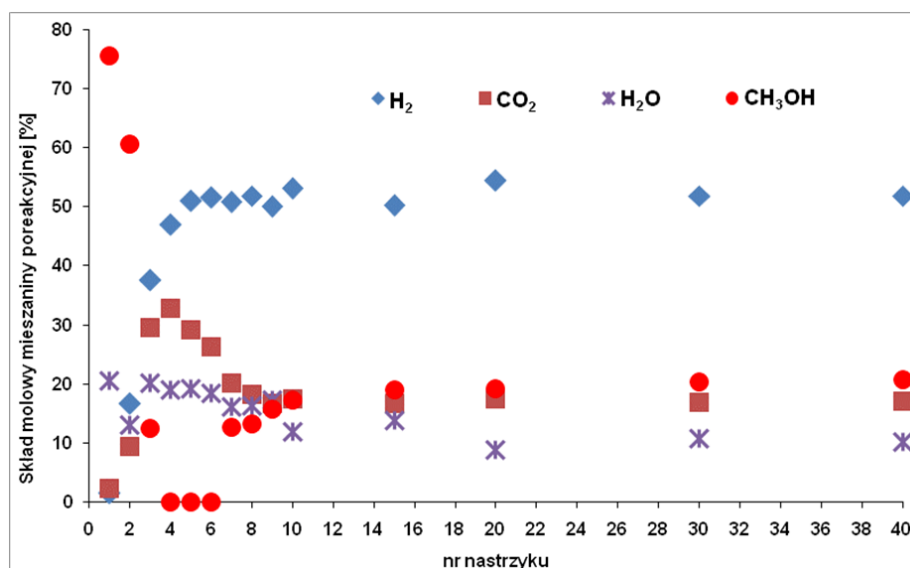


**CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-62 (I+OT)****Technika impulsowa**

Otrzymany techniką impregnacji bemitu katalizator CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-62 (I+OT) zawierający 61,74 %m/m Cu, badano techniką impulsową w temperaturach od 250 do 400°C oraz w 300°C techniką przepływową (Rys. 4.28 – 4.33 oraz Tab. 4.21 – 4.25).

We wszystkich przypadkach obserwowano wzrost aktywności w początkowym okresie pracy katalizatora, podczas którego zachodziła redukcja tlenku miedzi i formowanie wysokoaktywnej fazy metalicznej miedzi. Pomiar XRD wykazały, że w próbce katalizatora po procesie SRM w temperaturze 300°C nie stwierdzono CuO (Rys. 4.30).

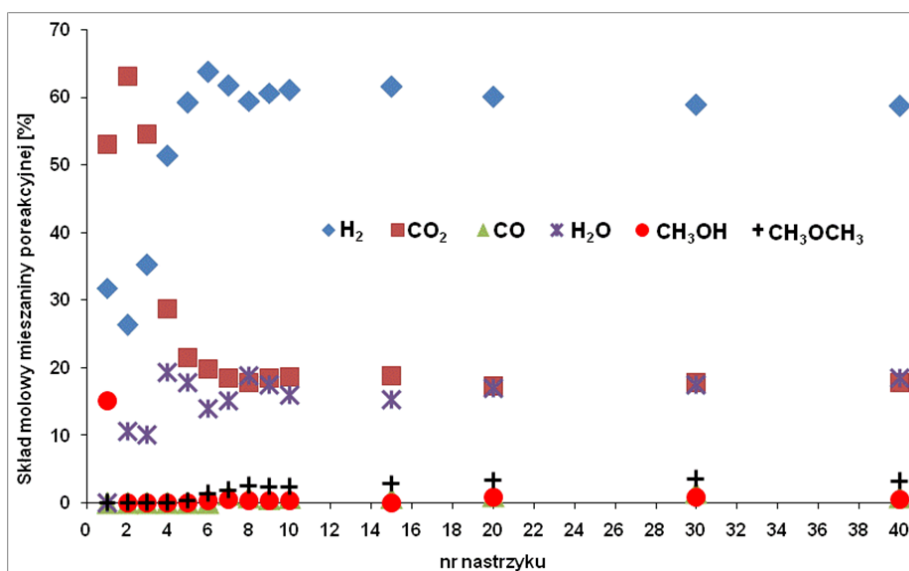
W temperaturze 250°C całkowita konwersja metanolu wynosiła blisko 50%, a w produktach obecny był tylko wodór i ditlenek węgla. W temperaturach 300-400°C wydajności procesu SRM były bardzo zbliżone, a metanol przereagował całkowicie. Wraz ze wzrostem temperatury nieznacznie rosło stężenie wodoru w produktach. W temperaturach 300 i 350°C pojawiły się niewielkie ilości eteru dimetylowego.



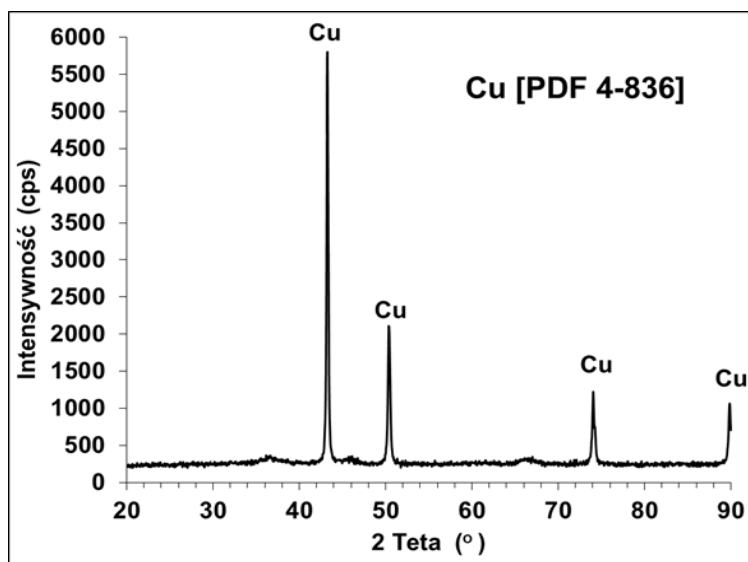
Rys. 4.28 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 250°C na CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-62 (I+OT)

Tabela 4.21 Skład produktów po procesie SRM w 250°C na CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-62 (I+OT)

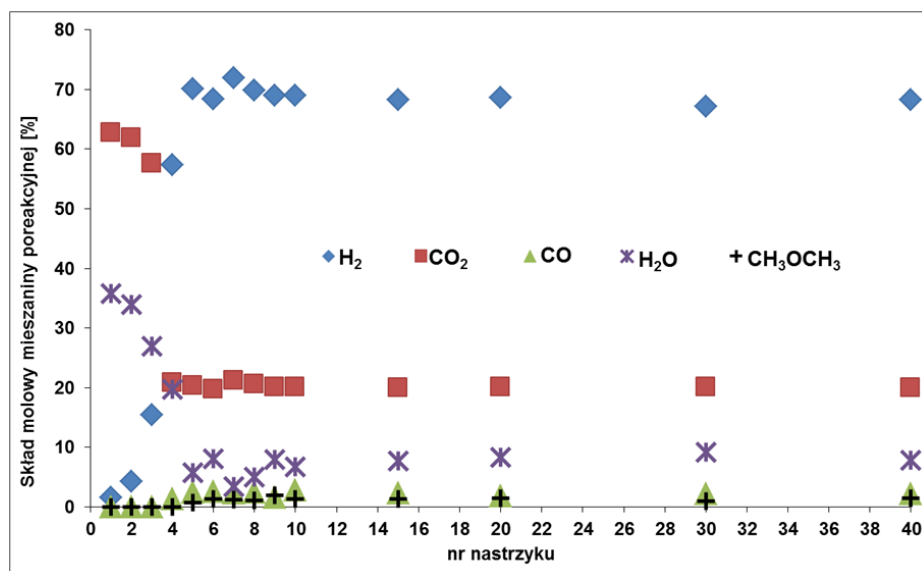
Nr nastrzyku	T [°C]	Skład produktów reakcji [%mol]		
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>
1	248,9	39,6	60,4	0,0
2	250,0	63,8	36,2	0,0
3	250,0	56,0	44,0	0,0
4	250,0	58,0	40,5	1,5
5	250,1	63,1	36,1	0,7
6	250,0	63,2	32,3	4,5
7	249,8	71,5	28,5	0,0
8	250,0	73,8	26,2	0,0
9	250,0	74,8	25,2	0,0
10	250,0	75,2	24,8	0,0
15	250,0	75,1	24,9	0,0
20	250,0	75,6	24,4	0,0
30	249,8	75,4	24,6	0,0
40	250,0	75,2	24,8	0,0

Rys. 4.29 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 300°C na CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-62 (I+OT)Tabela 4.22 Skład produktów po procesie SRM w 300°C na CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-62 (I+OT)

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład produktów reakcji [%mol]				
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>
1	300,1	37,5	62,5	0,0	0,0	0,0
2	300,0	29,5	70,5	0,0	0,0	0,0
3	299,9	39,3	60,7	0,0	0,0	0,0
4	300,0	63,7	35,6	0,0	0,2	0,6
5	299,4	72,1	26,1	0,0	0,0	1,8
6	299,9	74,5	23,3	0,0	0,0	2,3
7	299,9	73,3	22,0	1,6	0,0	3,1
8	299,9	73,8	22,2	1,1	0,0	3,0
9	300,0	73,8	22,5	0,8	0,0	2,9
10	299,9	73,1	22,3	1,0	0,0	3,6
15	299,9	72,7	22,3	0,9	0,0	4,1
20	300,0	73,1	21,2	1,3	0,0	4,4
30	300,0	72,2	21,9	1,9	0,0	4,0
40	299,8	72,6	22,1	1,1	0,0	4,2



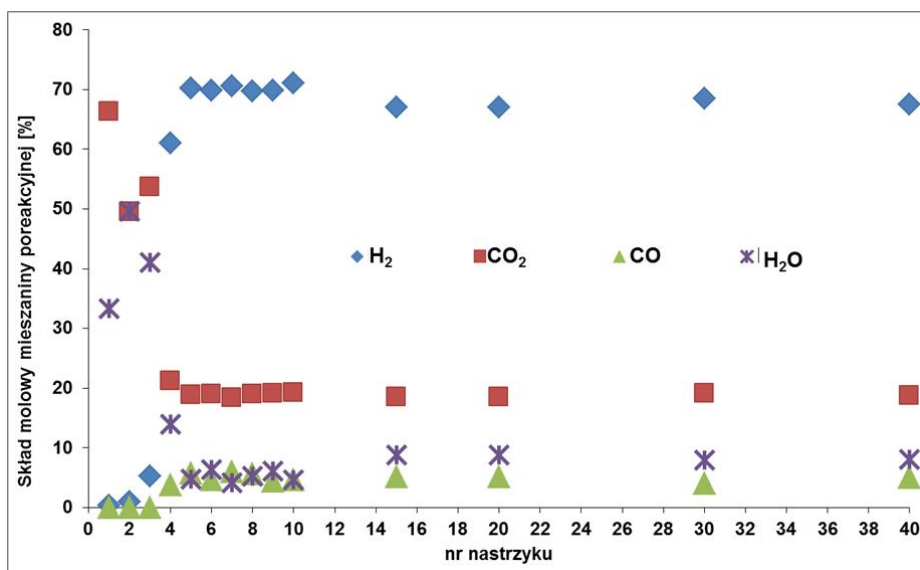
Rys. 4.30 Dyfraktogram XRD układu CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-62 (I+OT) po SRM w 300°C



Rys. 4.31 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 350°C na CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-62 (I+OT)

Tabela 4.23 Skład produktów po procesie SRM w 350°C na CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-62 (I+OT)

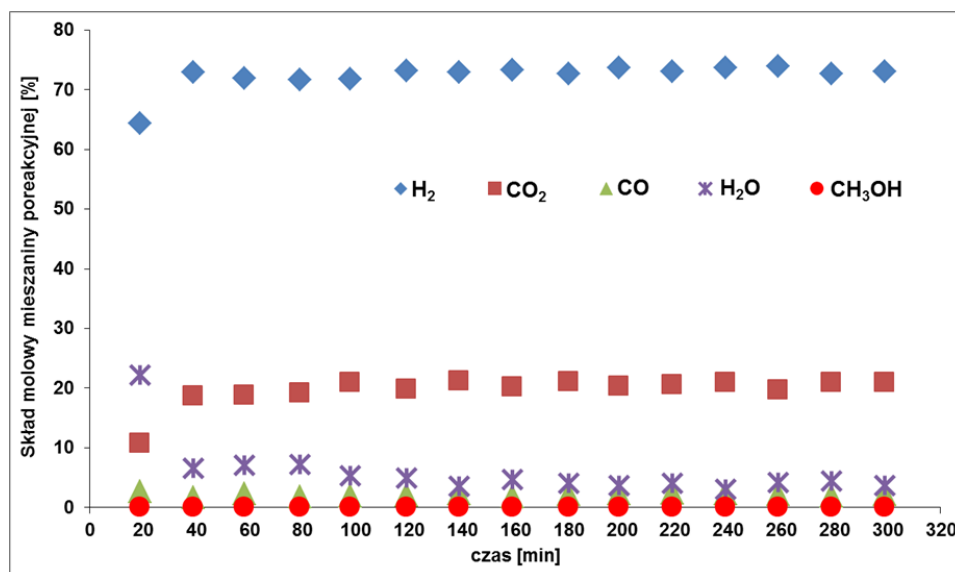
Nr nastryku	T [°C]	Skład produktów reakcji [%mol]				
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>
1	350,6	2,4	97,6	0,0	0,0	0,0
2	350,0	6,4	93,6	0,0	0,0	0,0
3	349,9	21,2	78,8	0,0	0,0	0,0
4	350,0	71,4	26,0	1,7	0,0	0,9
5	349,9	74,4	21,6	2,6	0,0	1,4
6	350,1	74,4	21,5	2,8	0,0	1,3
7	349,9	74,4	21,9	2,4	0,2	1,1
8	349,9	73,6	21,6	2,6	0,2	2,0
9	349,9	74,9	21,8	1,7	0,2	1,4
10	350,0	74,0	21,5	2,9	0,1	1,4
15	350,4	74,0	21,7	2,5	0,3	1,5
20	351,0	74,8	22,0	2,0	0,1	1,1
30	349,8	73,9	22,1	2,4	0,1	1,5
40	350,3	74,1	21,6	2,3	0,2	1,7

Rys. 4.32 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 400°C na CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-62 (I+OT)Tabela 4.24 Skład produktów po procesie SRM w 400°C na CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-62 (I+OT)

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład produktów reakcji [%mol]			
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>
1	400,7	0,5	99,5	0,0	0,0
2	400,3	1,9	98,1	0,0	0,0
3	400,1	8,9	91,1	0,0	0,0
4	399,8	70,8	24,5	4,4	0,2
5	399,9	73,8	19,8	6,0	0,4
6	400,1	74,6	20,2	4,9	0,3
7	400,0	73,7	19,2	6,3	0,8
8	400,0	73,6	20,0	5,9	0,5
9	400,1	74,4	20,3	4,7	0,5
10	400,1	74,6	20,1	4,9	0,4
15	400,0	73,6	20,3	5,6	0,5
20	400,0	73,6	20,3	5,6	0,5
30	400,0	74,4	20,7	4,4	0,5
40	400,0	73,4	20,4	5,4	0,8

### Technika przepływowa

W przypadku katalizatora CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-62 (I+OT) zdecydowanie lepsze wyniki osiągnięto podczas testów prowadzonych techniką przepływową. W tych warunkach już po 20 minutach osiągnięto stabilną aktywność katalityczną (Rys. 4.33). Udział wodoru w produktach (Tab. 4.25) przekroczył 70% i pojawiły się jedynie śladowe ilości CO.



Rys. 4.33 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 300°C na CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-62 (I+OT) /Q/

Tabela 4.25 Skład produktów po procesie SRM w 300°C na CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-62 (I+OT) /Q/

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład produktów reakcji [%mol]		
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO
1	300,1	82,8	13,8	3,4
2	300,4	78,1	20,0	1,9
3	300,3	77,4	20,2	2,4
4	300,8	77,3	20,7	2,0
5	300,0	75,8	22,2	2,1
6	300,0	77,0	20,9	2,1
7	300,0	75,6	22,0	2,4
8	300,0	76,9	21,1	1,9
9	300,1	75,7	22,0	2,3
10	300,0	76,5	21,1	2,4
11	300,0	76,1	21,4	2,5
12	299,8	76,0	21,6	2,4
13	299,8	77,2	20,6	2,3
14	300,0	76,0	21,9	2,1
15	300,0	75,9	21,8	2,3

### Seria A3: Układ Cu<sub>3</sub>Fe<sub>4</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> (MA, OT)

Omawiane w pierwszej części rozdziału 4.1 katalizatory miedziowe serii A1 i A2 zawierały aktywną katalitycznie fazę miedzi naniesioną na nośnik Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. W przypadku układów serii A3 omawianych w tej części rozprawy doktorskiej, miedź występuje w strukturze Cu<sub>3</sub>Fe<sub>4</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> - podwójnego wanadynu żelazowo-miedziowego.

Cechą charakterystyczną badanych wanadanów żelazowo-miedziowych było formowanie się ich właściwości katalitycznych pod wpływem oddziaływania produktów reakcji. Proces ten obserwowano dzięki prowadzeniu testów katalitycznych techniką impulsową

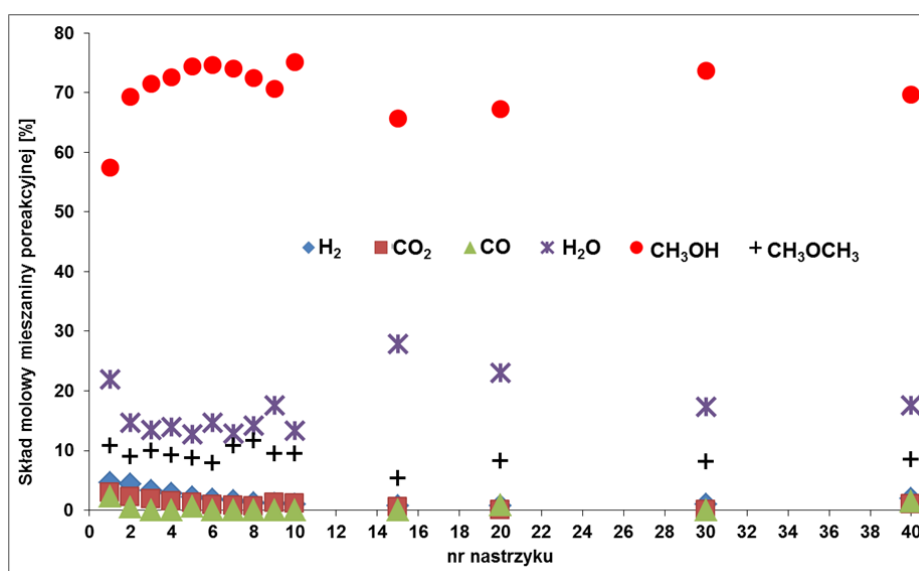
Opisy syntezy i wyniki badań fizykochemicznych tych katalizatorów zostały opublikowane w czasopiśmie *Catalysis Today* pt. *Mechanochemical synthesis of double vanadate in Cu-Fe-V-O system and its physicochemical and catalytic properties* [184].

### Układ $\text{Cu}_3\text{Fe}_4(\text{VO}_4)_6$ (MA)

#### $\alpha\text{-Cu}_3\text{Fe}_4(\text{VO}_4)_6\text{-8}$ (MA)

##### Technika impulsowa

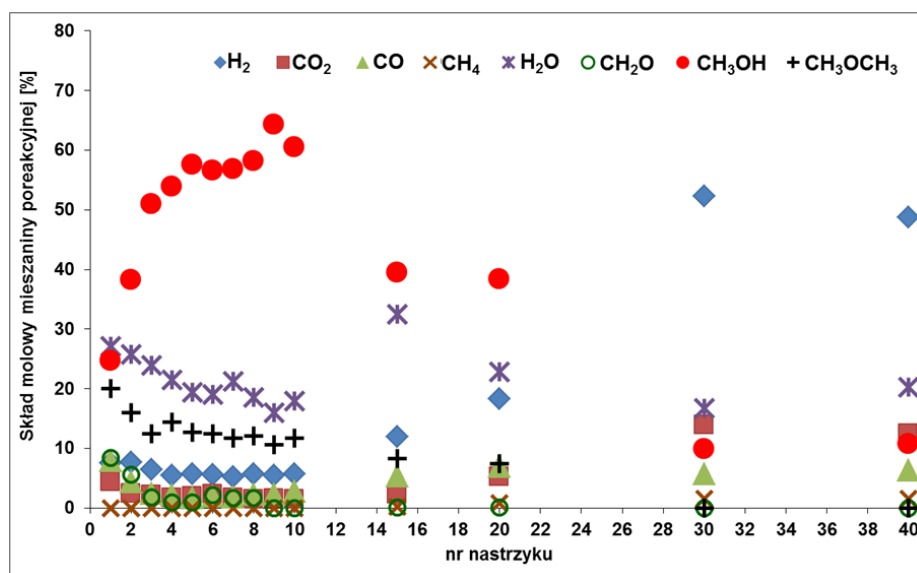
Podwójny wanadan  $\alpha\text{-Cu}_3\text{Fe}_4(\text{VO}_4)_6\text{-8}$  (MA) otrzymano na drodze syntezy mechanochemicznej stosując jako źródło miedzi CuO. Wyniki impulsowych testów katalitycznych dla tego związku prowadzonych w temperaturach 300, 350 i 450°C. przedstawiono na rysunkach. 4.34-4.36 i w tabelach 4.26-4.28.



Rys. 4.34 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 300°C na  $\alpha\text{-Cu}_3\text{Fe}_4(\text{VO}_4)_6\text{-8}$  (MA)

Tabela 4.26 Skład produktów po procesie SRM w 300°C na  $\alpha\text{-Cu}_3\text{Fe}_4(\text{VO}_4)_6\text{-8}$  (MA)

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład produktów reakcji [%mol]			
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>
1	300,2	22,6	14,0	11,0	52,4
2	299,9	27,2	13,5	3,2	56,1
3	300,0	22,0	11,8	0,0	66,3
4	300,0	20,4	11,2	0,0	68,4
5	299,9	17,5	9,7	5,0	67,8
6	299,9	64,1	14,7	10,1	11,1
7	299,9	11,8	5,4	0,0	82,8
8	300,0	9,1	4,3	0,0	86,6
9	299,9	9,7	10,0	0,0	80,3
10	300,0	8,2	9,7	0,0	82,1
15	300,1	10,7	7,7	0,0	81,6
20	300,0	7,0	0,0	9,0	84,0
30	300,1	10,4	0,0	0,0	89,6
40	299,9	14,9	7,4	11,4	66,3



Rys. 4.35 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 350°C na  $\alpha\text{-Cu}_3\text{Fe}_4(\text{VO}_4)_6\text{-8}$  (MA)

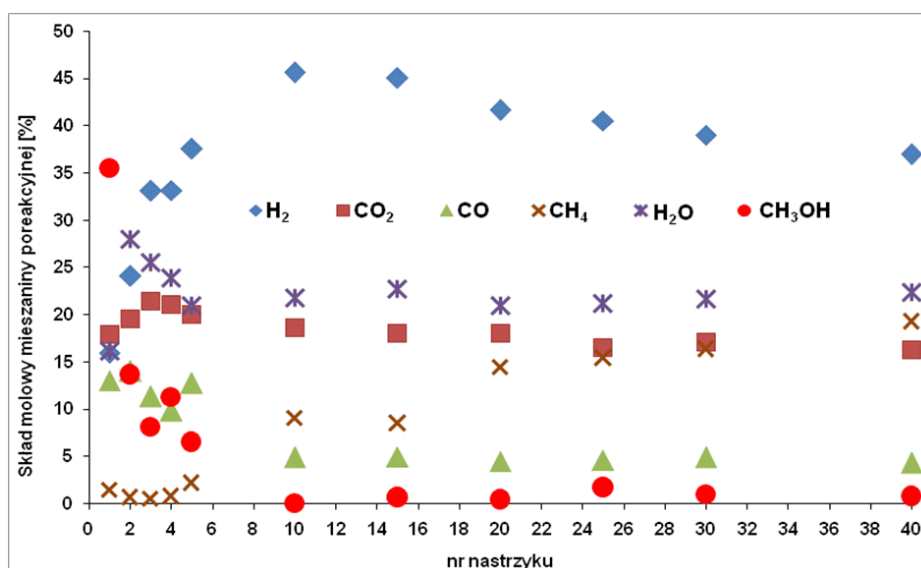
Tabela 4.27 Skład produktów po procesie SRM w 350°C na  $\alpha\text{-Cu}_3\text{Fe}_4(\text{VO}_4)_6\text{-8}$  (MA)

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład produktów reakcji [%mol]					
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CH <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>
1	350,6	15,6	9,0	16,5	0,0	17,4	41,5
2	350,0	21,1	6,9	12,1	0,0	15,4	44,5
3	349,9	25,4	8,5	9,5	0,0	7,1	49,4
4	350,0	22,0	6,9	8,9	0,0	3,7	58,5
5	349,9	25,1	8,2	7,4	0,0	4,0	55,3
6	350,1	58,5	13,4	9,2	0,0	2,8	16,0
7	349,9	23,7	7,5	8,3	0,0	7,5	53,1
8	349,9	24,5	6,4	9,9	0,0	7,2	52,1
9	349,9	27,4	7,6	11,3	0,0	0,0	53,6
10	350,0	26,3	6,5	12,7	0,0	0,0	54,5
15	350,4	42,5	8,2	19,2	0,7	0,2	29,3
20	351,0	47,2	13,6	18,0	2,0	0,1	19,0
30	349,8	71,2	18,9	7,7	2,2	0,0	0,0
40	350,3	70,6	18,0	9,1	2,2	0,0	0,0



Podczas konwersji mieszaniny metanolu i pary wodnej na katalizatorze  $\alpha\text{-Cu}_3\text{Fe}_4(\text{VO}_4)_{6-8}$  (MA) w temperaturach 300 i 350°C powstawał głównie eter dimetylowy. Konwersje metanolu były bardzo niskie (w 300°C nie przekroczyły 30%). Dodatkowo, w produktach pojawiały się duże ilości produktów ubocznych CO i  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ , a w 350°C również  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ .

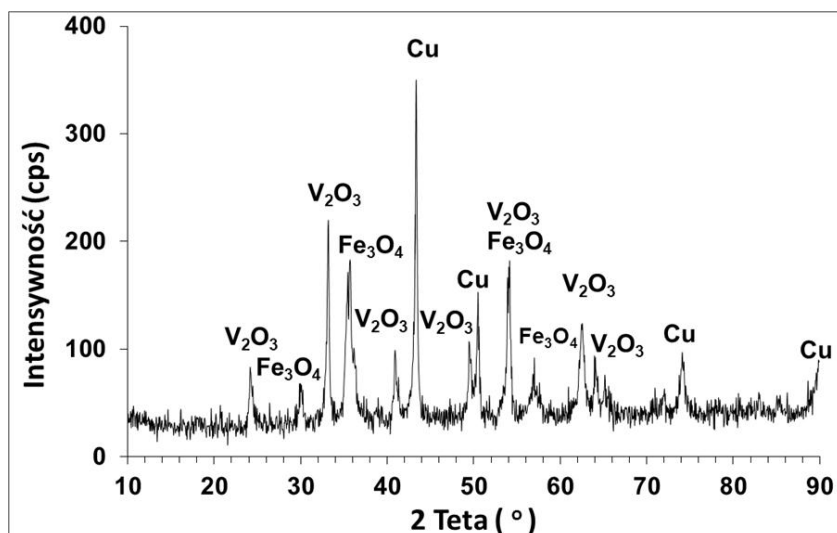
Inaczej przebiegł proces w temperaturze 450°C. W pierwszej fazie testu (nastrzyki 1-4) rosła konwersja metanolu oraz stężenie  $\text{H}_2$  i  $\text{CO}_2$  w mieszaninie poreakcyjnej. Te zmiany aktywności katalitycznej spowodowane były zmianami składu fazowego badanej próbki. Potwierdza ten wniosek dyfraktogram katalizatora po procesie katalitycznym (Rys. 4.37). Nie stwierdzono obecności fazy  $\alpha\text{-Cu}_3\text{Fe}_4(\text{VO}_4)_6$  a jedynie obecność metalicznej miedzi oraz tlenków  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  i  $\text{V}_2\text{O}_3$ .



Rys. 4.36 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 450°C na  $\alpha\text{-Cu}_3\text{Fe}_4(\text{VO}_4)_{6-8}$  (MA)

Tabela 4.28 Skład produktów po procesie SRM w 450°C na  $\alpha\text{-Cu}_3\text{Fe}_4(\text{VO}_4)_{6-8}$  (MA)

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład produktów reakcji [%mol]			
		$\text{H}_2$	$\text{CO}_2$	CO	$\text{CH}_4$
1	450,0	33,0	37,1	26,9	2,9
2	450,1	41,2	33,6	24,1	1,2
3	450,1	50,0	32,2	17,1	0,7
4	450,1	51,1	32,6	15,1	1,2
5	450,2	51,8	27,6	17,6	3,0
10	450,0	58,4	23,9	6,2	11,5
15	449,5	58,8	23,6	6,5	11,1
20	450,0	53,0	22,9	5,7	18,3
25	449,5	52,6	21,4	6,0	20,0
30	449,6	50,4	22,2	6,3	21,1
40	450,0	48,1	21,2	5,6	25,1

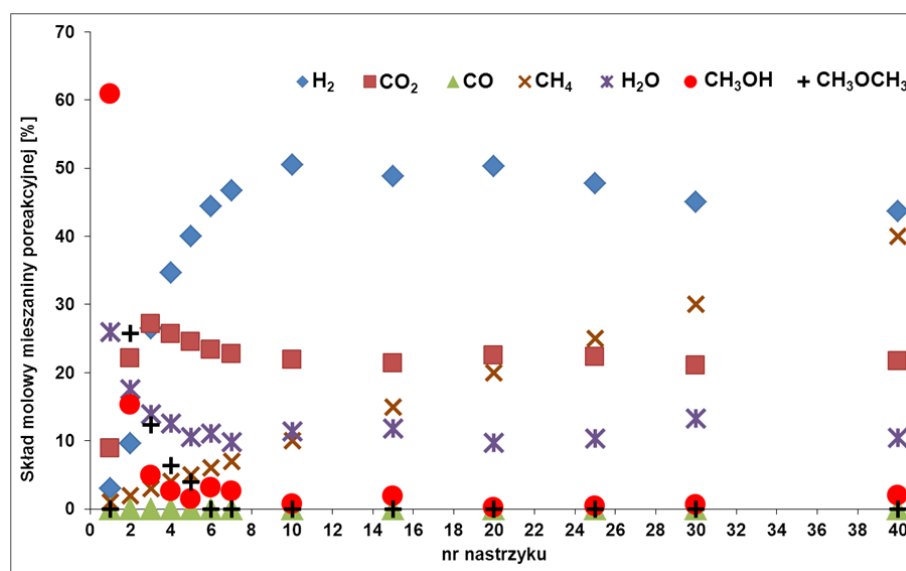


Rys. 4.37 Dyfraktogram XRD  $\alpha\text{-Cu}_3\text{Fe}_4(\text{VO}_4)_6\text{-8}$  (MA) po SRM w 450°C

### $\alpha\text{-Cu}_3\text{Fe}_4(\text{VO}_4)_6\text{-18}$ (MA)

#### Technika impulsowa

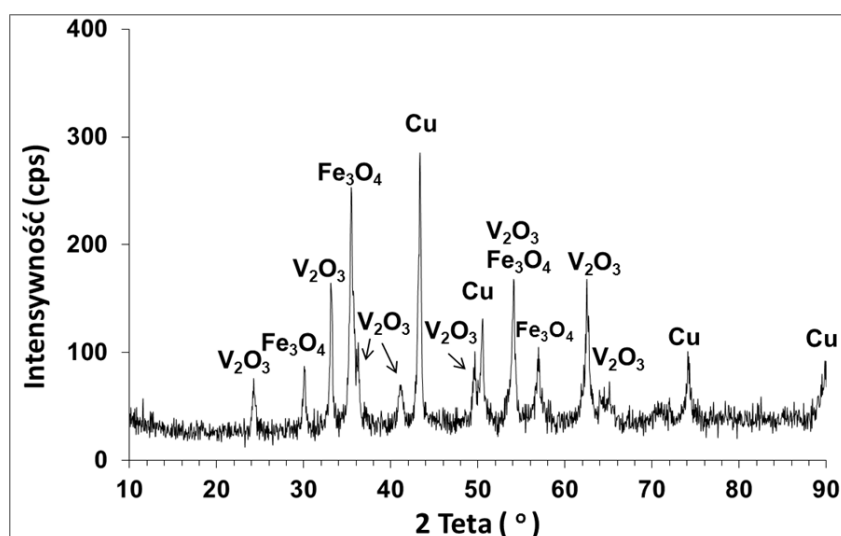
Niemal identyczne zmiany aktywności katalitycznej (Rys. 4.38 i Tab4.29) stwierdzono dla  $\alpha\text{-Cu}_3\text{Fe}_4(\text{VO}_4)_6\text{-18}$  (MA) otrzymanego z węglanu jako źródła miedzi. Wyjściowy układ (Rys. 4.39) również rozpadł się na Cu, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> oraz V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Rys. 4.38 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 450°C na  $\alpha\text{-Cu}_3\text{Fe}_4(\text{VO}_4)_6\text{-18}$  (MA)

Tabela 4.29 Skład produktów po procesie SRM w 450°C na  $\alpha\text{-Cu}_3\text{Fe}_4(\text{VO}_4)_6\text{-18}$  (MA)

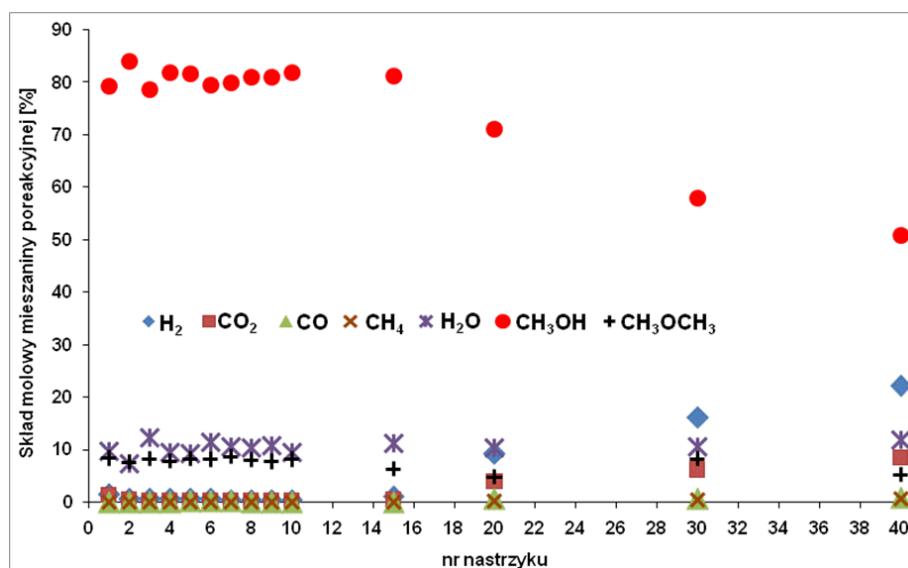
Nr nastrzyku	T [°C]	Skład produktów reakcji [%mol]			
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>
1	449,9	22,7	67,2	0,0	0,0
2	450,1	14,4	32,9	14,3	38,4
3	450,2	32,7	33,4	18,5	15,2
4	450,1	40,8	30,2	21,4	7,4
5	450,0	45,4	27,9	22,1	4,5
6	450,1	51,7	27,2	21,1	0,0
7	449,8	53,3	26,0	20,7	0,0
10	449,8	57,5	24,8	17,7	0,0
15	450,3	56,5	24,7	18,8	0,0
20	449,6	55,8	24,9	19,2	0,0
25	450,0	53,5	24,9	21,5	0,0
30	449,8	52,3	24,5	23,3	0,0
40	449,8	49,9	24,8	25,3	0,0

Rys. 4.39 Dyfraktogram XRD  $\alpha\text{-Cu}_3\text{Fe}_4(\text{VO}_4)_6\text{-18}$  (MA) po SRM w 450°C

### $\beta\text{-Cu}_3\text{Fe}_4(\text{VO}_4)_6$ (OT)

#### *Technika impulsowa*

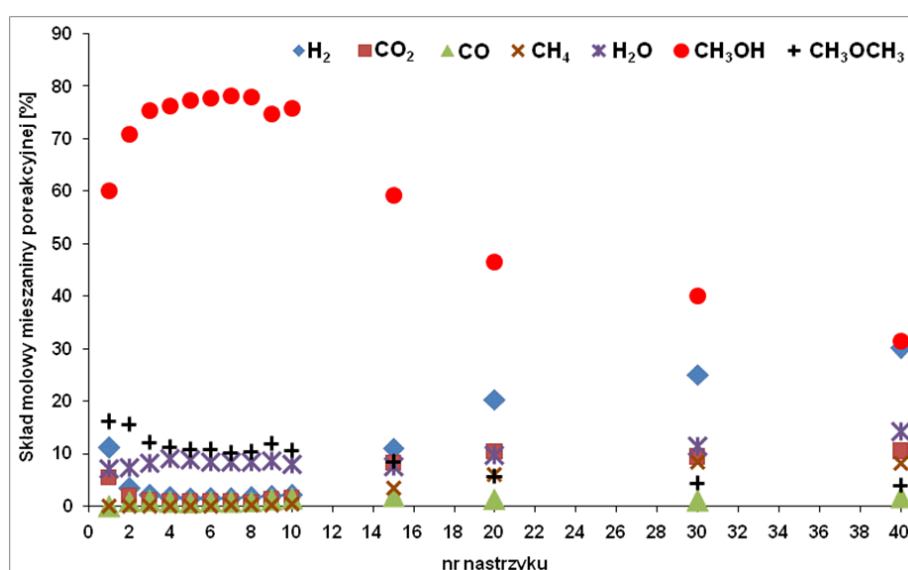
Taką samą serię badań jak w przypadku  $\alpha\text{-Cu}_3\text{Fe}_4(\text{VO}_4)_6\text{-8}$  (MA) przeprowadzono dla związku  $\beta\text{-Cu}_3\text{Fe}_4(\text{VO}_4)_6$  (OT) uzyskanego na drodze wysokotemperaturowej obróbki. Rysunki 4.40 - 4.42 przedstawiają wyniki analiz produktów uzyskanych na układzie  $\beta\text{-Cu}_3\text{Fe}_4$  (odpowiednio w temperaturach 300, 350 i 450°C). Stężenia produktów zebrano w tabelach 4.30 - 4.32.



Rys. 4.40 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 300°C na  $\beta$ -Cu<sub>3</sub>Fe<sub>4</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> (OT)

Tabela 4.30 Skład produktów po procesie SRM w 300°C na  $\beta$ -Cu<sub>3</sub>Fe<sub>4</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> (MA)

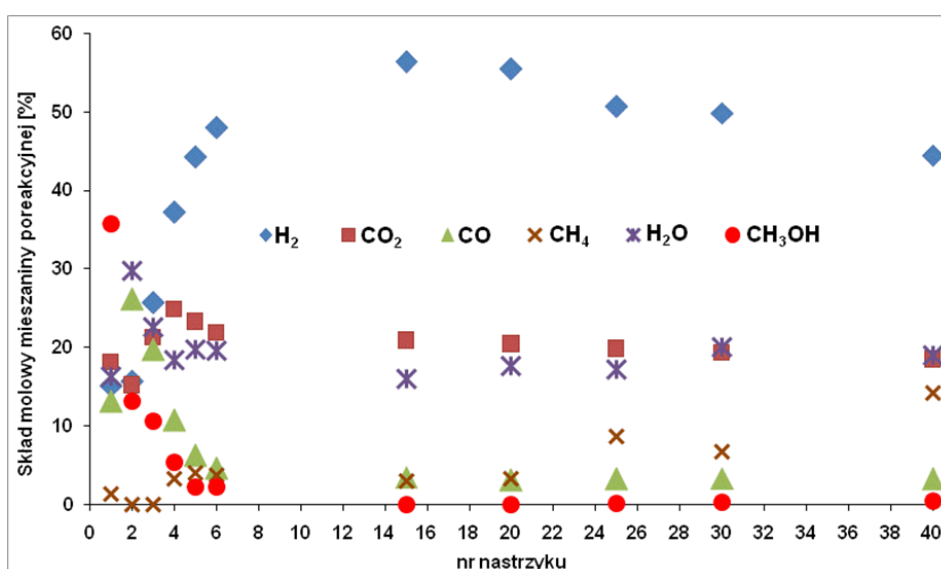
Nr nastrzyku	T [°C]	Skład produktów reakcji [%mol]				
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>
1	300,0	13,2	11,4	0,0	0,0	75,4
2	300,1	7,8	4,0	0,0	0,0	88,2
3	300,2	7,3	2,6	0,0	0,0	90,1
4	300,3	7,2	2,8	0,0	0,0	90,0
5	300,1	6,1	2,3	1,9	0,0	89,7
6	299,9	6,0	1,9	2,1	0,0	90,0
7	300,0	5,5	1,8	2,4	0,0	90,3
8	300,0	6,0	2,0	0,0	0,0	92,1
9	300,0	5,6	2,0	0,0	0,0	92,3
10	300,1	5,5	1,7	0,0	0,0	92,8
15	300,1	13,5	5,1	0,0	0,0	81,4
20	300,0	49,3	21,3	2,9	0,7	25,7
30	299,9	51,1	19,6	1,8	1,3	26,2
40	300,1	59,4	22,6	2,1	1,8	14,2



Rys. 4.41 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 350°C na  $\beta$ -Cu<sub>3</sub>Fe<sub>4</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> (OT)

Tabela 4.31 Skład produktów po procesie SRM w 350°C na  $\beta\text{-Cu}_3\text{Fe}_4(\text{VO}_4)_6$  (MA)

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład produktów reakcji [%mol]				
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>
1	350,3	34,3	16,6	0,0	0,0	49,1
2	349,9	15,5	9,1	4,1	0,0	71,2
3	350,1	12,5	7,1	6,5	0,0	73,9
4	350,1	11,2	6,3	5,6	0,0	76,8
5	350,0	11,4	6,4	5,2	0,0	77,0
6	350,1	10,6	5,4	6,6	0,0	77,4
7	350,0	11,2	6,2	6,0	0,9	75,7
8	350,1	12,1	4,7	6,8	1,2	75,1
9	350,0	11,5	7,3	7,3	1,9	72,0
10	350,1	13,2	9,8	8,8	2,9	65,3
15	350,0	33,5	24,7	5,9	10,6	25,3
20	349,8	46,5	23,5	3,2	13,9	12,9
30	350,1	51,9	19,5	2,2	17,3	9,1
40	350,3	55,4	19,3	3,0	15,2	7,2

Rys. 4.42 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 450°C na  $\beta\text{-Cu}_3\text{Fe}_4(\text{VO}_4)_6$  (OT)Tabela 4.32 Skład produktów po procesie SRM w 450°C na  $\beta\text{-Cu}_3\text{Fe}_4(\text{VO}_4)_6$  (OT)

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład produktów reakcji [%mol]			
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>
1	450,0	31,7	37,9	27,4	3,0
2	450,4	27,4	26,7	45,8	0,0
3	450,0	38,5	31,9	29,6	0,0
4	450,0	48,8	32,6	14,1	4,4
5	449,7	56,6	30,0	8,2	5,2
6	449,8	61,1	28,2	5,9	4,8
15	450,0	66,8	25,2	4,3	3,7
20	449,9	66,8	25,3	3,9	4,1
25	450,1	61,0	24,2	4,1	10,7
30	449,9	62,5	24,5	4,3	8,7
40	449,6	55,1	23,1	4,1	17,8

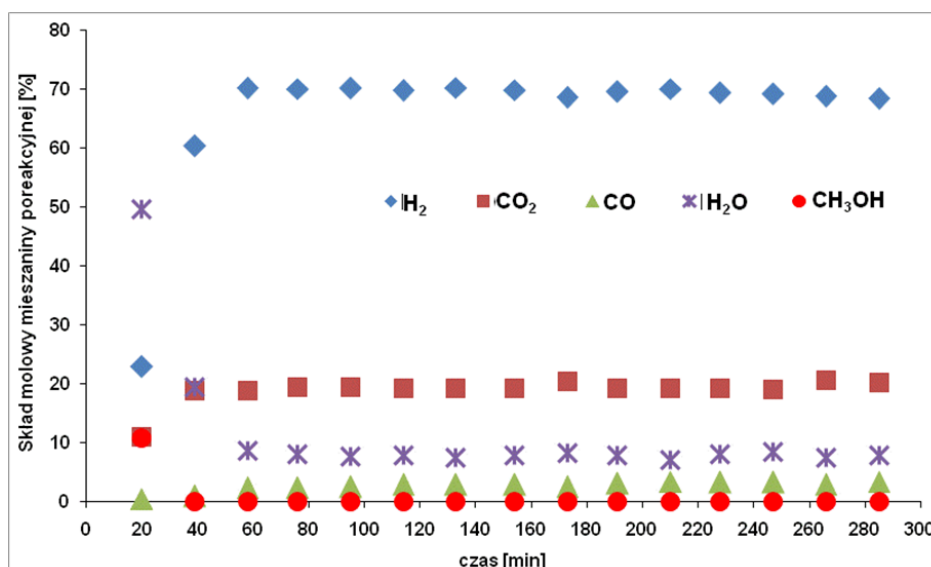
Pomimo zmiany metody syntezy i struktury krystalograficznej wanadanu miedziowo-żelazowego, proces SRM przebiegał analogicznie jak w przypadku odmiany  $\alpha$ . Po okresie formowania aktywności badanego katalizatora podczas

którego nastąpił rozpad jego struktury na Cu, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> oraz V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, otrzymywano produkty zawierające 60-65 %mol H<sub>2</sub> i 25-30 %mol CO<sub>2</sub>.

### Technika przepływowa

W przypadku β-Cu<sub>3</sub>Fe<sub>4</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> (OT) dla celów porównawczych przeprowadzono testy katalityczne metodą przeplywową. Na rysunku 4.43 przedstawiono składy molowe mieszaniny poreakcyjnej, a stężenia produktów w tabeli 4.33.

Uzyskano zaskakujące pozytywne wyniki. Po okresie formowania aktywności kontaktu, który trwał 60 minut, w warunkach testu przeplywowego β-Cu<sub>3</sub>Fe<sub>4</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> nie tracił aktywności, a stężenie wodoru w produktach wynosiło 75 %mol. Jedynym produktem ubocznym CO.



Rys. 4.43 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 300°C β-Cu<sub>3</sub>Fe<sub>4</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> (OT) /Q/

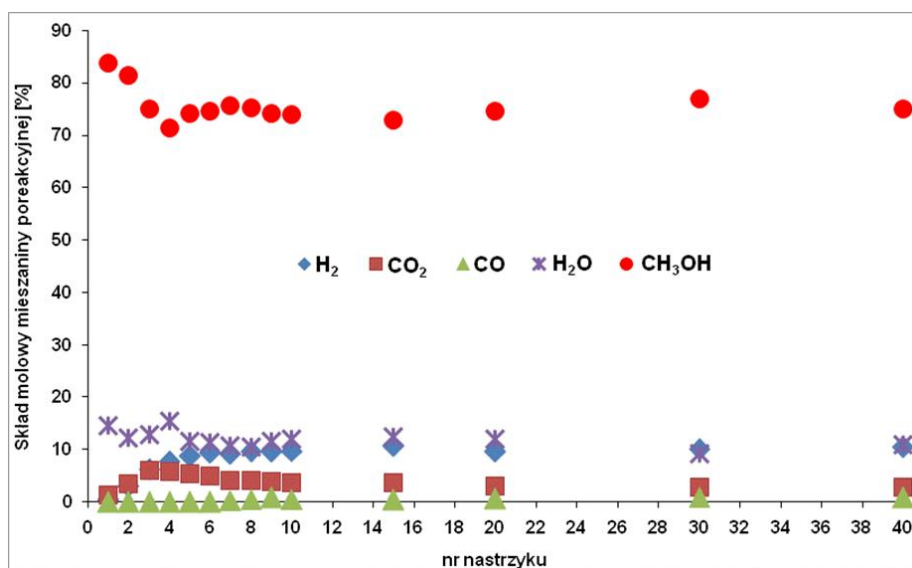
Tabela 4.33 Skład produktów po procesie SRM w 300°C na β-Cu<sub>3</sub>Fe<sub>4</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> (MA) /Q/

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład produktów reakcji [%mol]				
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>
1	300,1	58,0	27,8	1,3	0,10	12,7
2	300,4	75,0	23,5	1,3	0,02	0,2
3	300,3	76,8	20,6	2,6	0,02	0
4	300,8	76,1	21,3	2,6	0,02	0
5	300,0	76,0	21,2	2,8	0,02	0
6	300,0	75,8	20,9	3,2	0,02	0
7	300,0	75,9	20,9	3,3	0,02	0
8	300,0	75,9	20,9	3,2	0,02	0
9	300,1	74,8	22,4	2,8	0,01	0
10	300,0	75,5	21,0	3,5	0,02	0
11	300,0	75,4	20,8	3,8	0,02	0
12	299,8	75,4	20,9	3,7	0,02	0
13	299,8	75,5	20,8	3,7	0,02	0
14	300,0	74,4	22,3	3,3	0,01	0
15	300,0	74,3	21,9	3,8	0,02	0

**Seria A4: Układ  $\text{Cu}+\text{CuAl}_2\text{O}_4\text{-XAl}_2\text{O}_4$  /X = Mg, Zn/ (MA)** **$\text{Cu}+\text{CuAl}_2\text{O}_4\text{-MgAl}_2\text{O}_4$** ***Technika impulsowa***

Rysunki 4.44 - 4.47 i 4.49 przedstawiają składy molowe mieszanin poreakcyjnych uzyskane w procesach SRM gdzie katalizatorem była mieszanina dwóch spineli  $\text{CuAl}_2\text{O}_4\text{-MgAl}_2\text{O}_4$ . Testy katalityczne prowadzono w temperaturach 250, 300, 350, 400 i 450°C. Składy produktów zebrano w tabelach 4.34 - 4.38. Uzyskane wyniki nie były zadowalające. Jedynie w 400°C całkowita konwersja metanolu wynosiła blisko 72%, przy dużym udziale produktów ubocznych (Tab. 4.37). W tej temperaturze w początkowej fazie uzyskano najwyższe stężenia wodoru, którego udział w mieszaninie poreakcyjnej przekraczał 50%mol (do 4 nastrzyku), a następnie zaobserwowano spadek aktywności katalitycznej.

W warunkach procesu SRM struktura spineli nie ulegała destrukcji co potwierdza porównanie dyfraktogramów rentgenowskich katalizatora przed i po teście katalitycznym (Rys. 3.33 i 4.48).

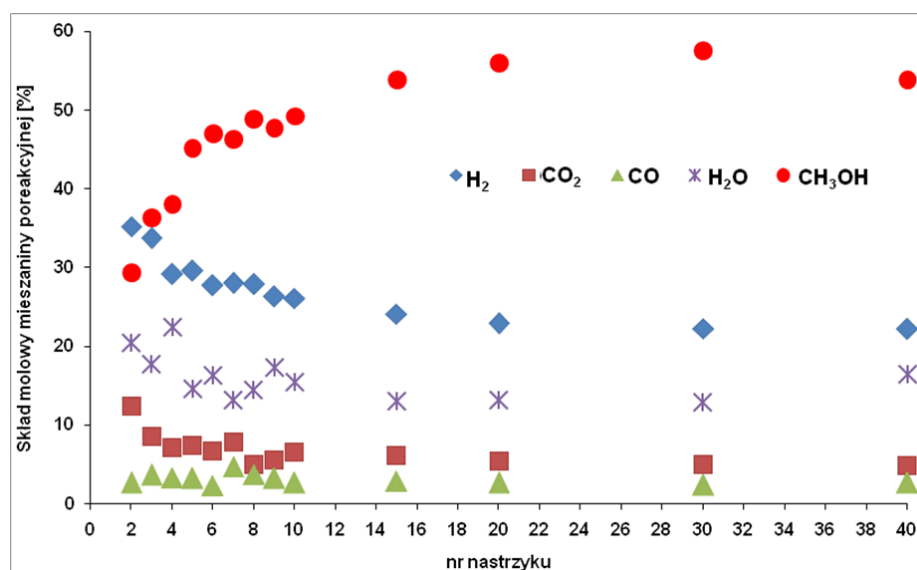


Rys. 4.44 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 250°C na  $\text{Cu}+\text{CuAl}_2\text{O}_4\text{-MgAl}_2\text{O}_4$  (MA)



Tabela 4.34 Skład produktów po procesie SRM w 250°C na Cu+CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (MA)

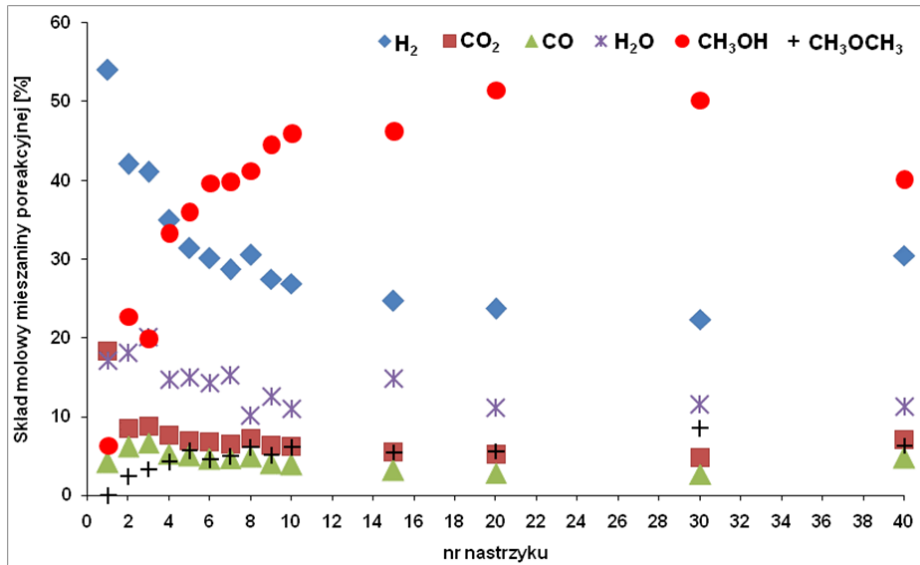
Nr nastrzyku	T [°C]	Skład produktów reakcji [%mol]		
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO
1	249,5	28,2	71,8	0,0
2	250,1	45,4	54,6	0,0
3	250,2	51,1	48,9	0,0
4	250,0	57,2	42,8	0,0
5	250,5	61,9	38,1	0,0
6	250,1	72,1	16,6	11,3
7	250,1	67,1	30,8	2,1
8	249,9	67,4	28,9	3,7
9	250,1	67,3	26,8	5,9
10	250,1	69,6	26,6	3,9
15	250,1	72,5	24,3	3,2
20	249,7	72,7	22,8	4,5
30	250,1	72,7	20,5	6,8
40	250,0	74,2	19,3	6,5



Rys. 4.45 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 300°C na Cu+CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (MA)

Tabela 4.35 Skład produktów po procesie SRM w 300°C na Cu+CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (MA)

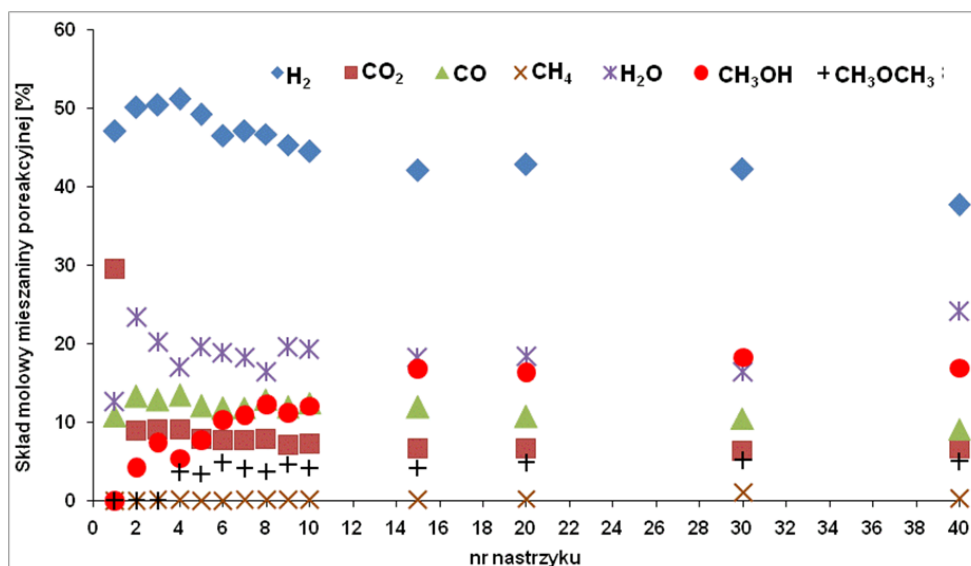
Nr nastrzyku	T [°C]	Skład produktów reakcji [%mol]		
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO
1	300,1	70,1	24,5	5,4
2	300,0	73,3	18,7	8,0
3	300,0	73,7	18,0	8,3
4	300,0	73,5	18,4	8,1
5	300,0	75,6	18,0	6,3
6	300,0	69,1	19,2	11,7
7	299,9	76,1	13,7	10,2
8	299,9	74,9	15,8	9,3
9	300,1	73,9	18,4	7,6
10	299,9	72,8	18,6	8,6
15	300,0	74,1	17,4	8,5
20	300,0	75,5	16,6	7,9
30	300,0	74,8	16,3	8,9
40	300,1	70,1	24,5	5,4



Rys. 4.46 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 350°C na Cu+CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (MA)

Tabela 4.36 Skład produktów po procesie SRM w 350°C na Cu+CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (MA)

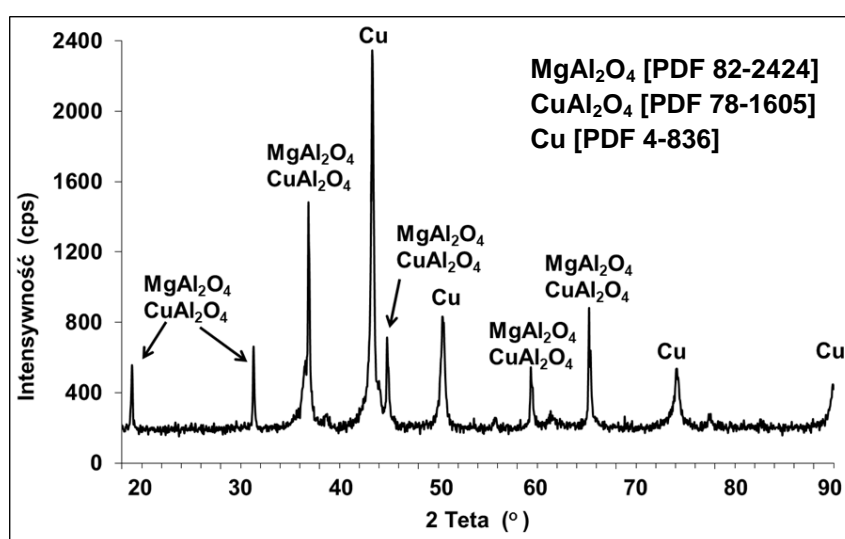
Nr nastrzyku	T [°C]	Skład produktów reakcji [%mol]			
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>
1	350,1	2,4	97,6	0,0	0,0
2	350,1	6,4	93,6	0,0	0,0
3	350,0	21,2	78,8	0,0	0,0
4	349,9	71,4	26,0	1,7	0,9
5	349,9	74,4	21,6	2,6	1,4
6	350,4	74,4	21,5	2,8	1,3
7	350,0	74,4	21,9	2,4	1,1
8	350,1	73,6	21,6	2,6	2,0
9	350,1	74,9	21,8	1,7	1,4
10	350,1	74,0	21,5	2,9	1,4
15	350,0	74,0	21,7	2,5	1,5
20	350,1	74,8	22,0	2,0	1,1
30	350,1	73,9	22,1	2,4	1,5
40	350,1	74,1	21,6	2,3	1,7



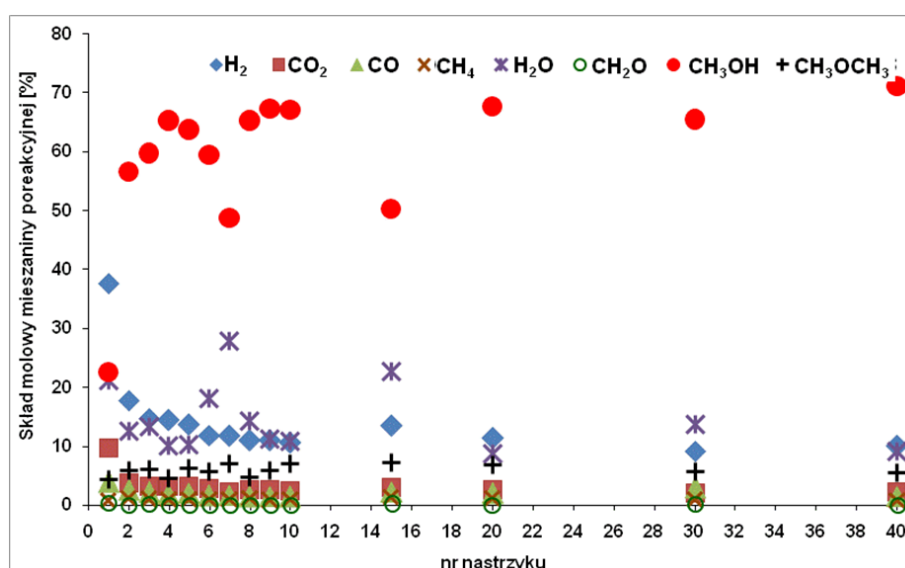
Rys. 4.47 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 400°C na Cu+CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (MA)

Tabela 4.37 Skład produktów po procesie SRM w 400°C na Cu+CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (MA)

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład produktów reakcji [%mol]				
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>
1	400,0	53,9	33,8	12,4	0,0	0,0
2	400,0	69,2	12,3	18,4	0,1	0,0
3	399,9	69,6	12,5	17,7	0,2	0,0
4	400,1	66,0	11,8	17,3	0,3	4,7
5	399,8	67,7	10,9	16,7	0,0	4,8
6	399,8	65,6	11,0	16,6	0,0	6,8
7	400,0	66,4	10,8	16,7	0,3	5,8
8	399,7	65,5	11,0	18,1	0,2	5,3
9	400,0	65,5	10,3	17,2	0,3	6,8
10	399,9	64,8	10,6	18,2	0,3	6,1
15	400,0	64,7	10,2	18,3	0,3	6,5
20	400,0	65,6	10,1	16,5	0,4	7,5
30	400,1	64,7	9,7	16,0	1,6	8,0
40	400,3	64,0	11,3	15,5	0,6	8,6



Rys. 4.48 Dyfraktogram XRD Cu+CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> po SRM w 400°C



Rys. 4.49 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 450°C na Cu+CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (MA)

Tabela 4.38 Skład produktów po procesie SRM w 450°C na Cu+CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (MA)

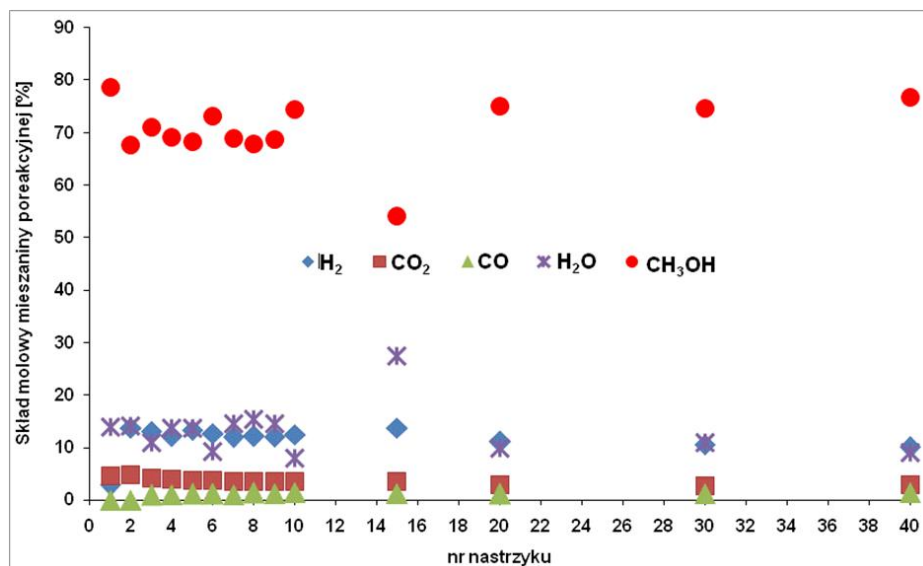
Nr nastrzyku	T [°C]	Skład produktów reakcji [%mol]					
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CH <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>
1	449,5	66,7	17,0	7,0	1,2	0,7	7,6
2	450,1	57,2	11,9	8,3	3,7	0,0	18,9
3	450,0	54,0	11,6	8,0	3,6	0,8	22,0
4	450,1	58,0	12,8	7,6	3,7	0,0	17,8
5	450,2	52,3	12,3	7,8	3,6	0,0	24,0
6	450,2	63,2	14,5	10,0	1,7	0,0	10,6
7	450,1	49,8	9,5	7,2	3,6	0,3	29,5
8	450,1	52,7	12,7	7,0	5,1	0,0	22,6
9	450,1	50,6	11,7	6,8	3,8	0,2	26,9
10	450,0	47,5	10,8	6,3	4,3	0,1	31,1
15	449,8	49,3	10,9	8,3	4,8	0,4	26,2
20	450,2	47,8	10,8	8,2	4,4	0,2	28,6
30	450,2	43,6	10,1	13,9	4,1	1,2	27,2
40	449,7	50,2	10,7	7,6	3,9	0,0	27,6

### Cu+CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (MA)

#### *Technika impulsowa*

Mieszanina spineli CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> charakteryzowała się relatywnie wyższą aktywnością katalityczną w stosunku do omawianego wcześniej układu. Rysunki 4.50 - 4.52 i 4.55 przedstawiają składy mieszanin poreakcyjnych po procesie SRM na układzie Cu+CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (MA) w temperaturach od 250 do 450°C. W tabelach 4.39 - 4.43 podano składy molowe produktów. Zadowalające wyniki osiągnięto dopiero w temperaturze 400°C, gdzie konwersja metanolu była prawie 100%-wa. Jednakże w produktach zaobserwowano znaczące ilości tlenku węgla (do 13,7%mol) oraz metan i eter dimetylowy. Po 20-ym nastrzyku zaobserwowano nieznaczny spadek aktywności.

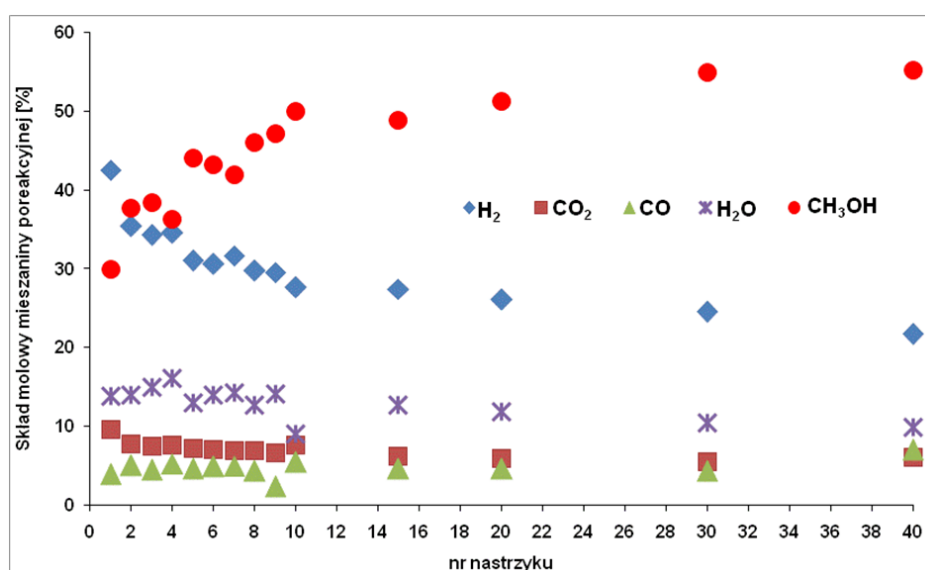
Podobnie jak w przypadku Cu+CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (MA) struktura układu Cu+CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (MA) była stabilna (Rys. 4.54).



Rys. 4.50 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 250°C na Cu+CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (MA)

Tabela 4.39 Skład produktów po procesie SRM w 250°C na Cu+CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (MA)

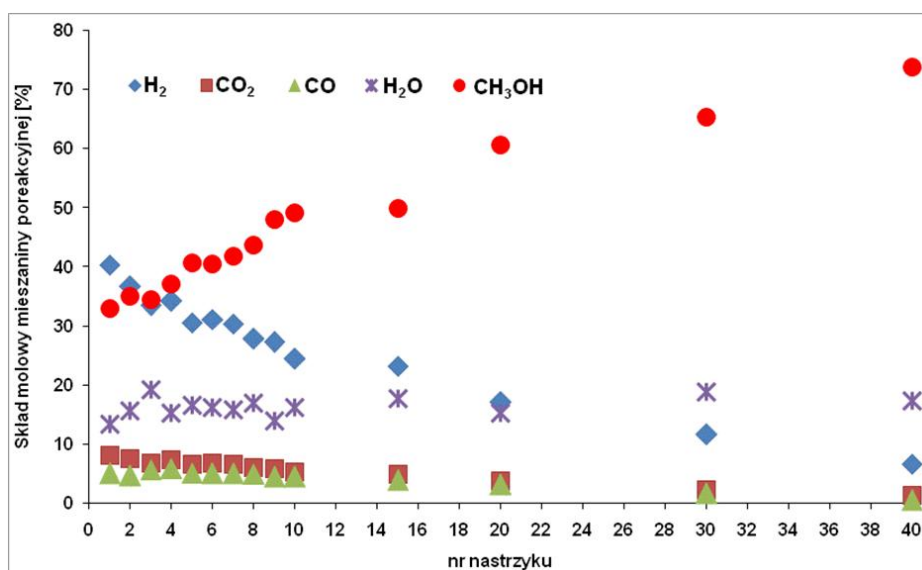
Nr nastrzyku	T [°C]	Skład produktów reakcji [%mol]		
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO
1	250,2	38,3	61,7	0,0
2	249,9	74,5	25,5	0,0
3	259,8	72,3	22,7	5,0
4	250,0	71,1	22,8	6,1
5	249,9	73,2	20,9	5,9
6	250,0	72,0	21,4	6,6
7	249,9	72,2	21,4	6,4
8	249,9	71,4	20,8	7,8
9	249,8	71,9	20,6	7,5
10	250,0	71,3	20,3	8,4
15	250,2	74,2	19,1	6,8
20	250,0	73,2	19,0	7,8
30	250,0	72,8	18,7	8,5
40	250,1	70,3	19,4	10,3



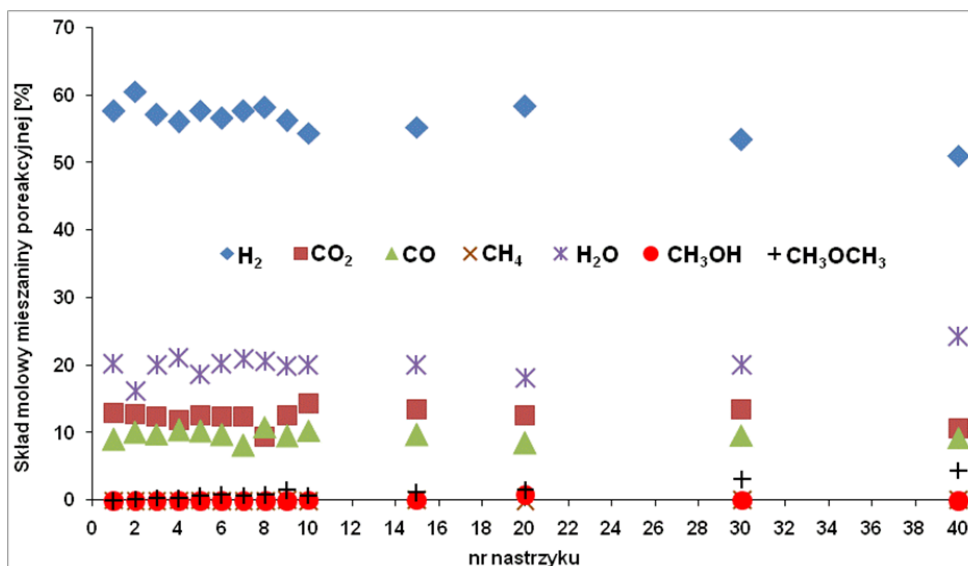
Rys. 4.51 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 300°C na Cu+CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (MA)

Tabela 4.40 Skład produktów po procesie SRM w 300°C na Cu+CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (MA)

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład produktów reakcji [%mol]		
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO
1	300,1	75,8	17,2	7,1
2	300,1	73,4	16,0	10,5
3	299,9	73,9	16,3	9,7
4	299,9	72,8	16,0	11,2
5	299,9	72,4	16,7	10,9
6	300,1	71,8	16,6	11,6
7	299,9	72,5	16,0	11,5
8	300,0	72,4	16,9	10,7
9	299,9	76,6	17,2	6,2
10	299,9	67,7	18,7	13,6
15	300,0	71,7	16,2	12,1
20	300,0	71,0	16,2	12,8
30	300,0	71,0	16,1	12,8
40	300,0	62,4	17,3	20,3

Rys. 4.52 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 350°C na Cu+CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (MA)Tabela 4.41 Skład produktów po procesie SRM w 350°C na Cu+CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (MA)

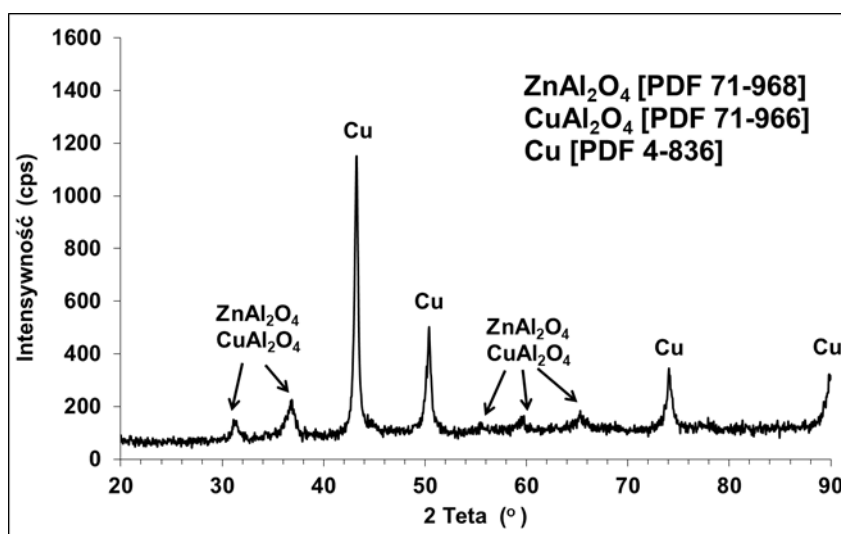
Nr nastrzyku	T [°C]	Skład produktów reakcji [%mol]		
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO
1	350,0	75,4	15,1	9,5
2	349,9	74,6	15,7	9,7
3	349,9	72,6	14,8	12,6
4	349,9	72,0	15,5	12,5
5	349,8	72,0	15,7	12,3
6	350,0	72,1	15,9	12,0
7	349,9	72,0	15,9	12,1
8	349,8	71,5	15,5	12,9
9	349,9	72,2	15,8	12,0
10	349,9	71,2	15,6	13,1
15	350,0	72,3	15,3	12,4
20	349,9	70,9	15,5	13,6
30	350,0	74,3	14,9	10,7
40	350,0	77,1	15,5	7,5



Rys. 4.53 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 400°C na Cu+CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (MA)

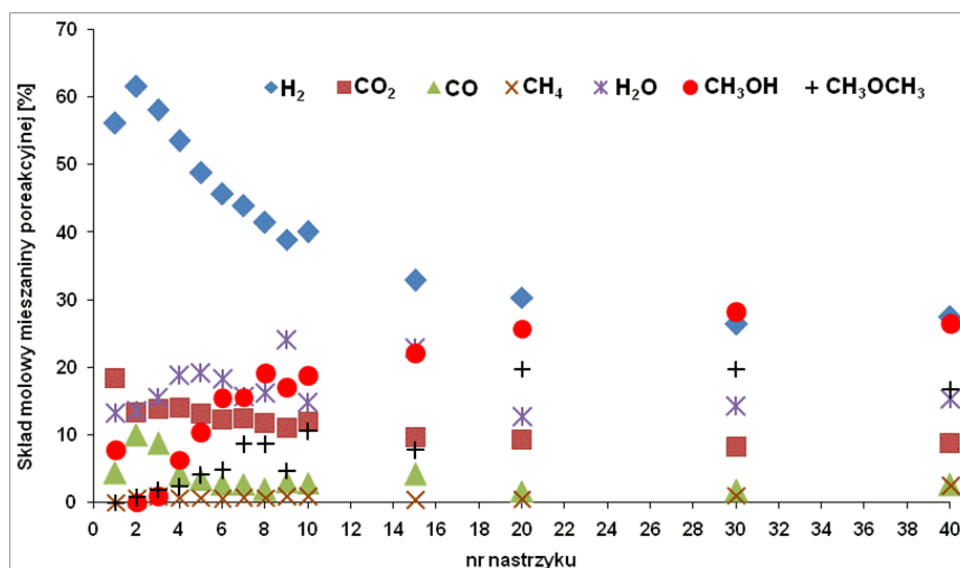
Tabela 4.42 Skład produktów po procesie SRM w 400°C na Cu+CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (MA)

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład produktów reakcji [%mol]				
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>
1	399,8	72,3	16,3	11,4	0,0	0,0
2	399,9	72,4	15,3	12,1	0,0	0,3
3	400,0	71,6	15,6	12,3	0,0	0,5
4	400,0	71,2	15,1	13,2	0,1	0,4
5	400,1	71,0	15,4	12,7	0,1	0,8
6	399,9	71,0	15,5	12,3	0,0	1,1
7	399,8	73,0	15,6	10,4	0,0	1,0
8	399,8	73,4	11,9	13,7	0,0	1,1
9	399,9	70,3	15,6	11,9	0,2	2,0
10	400,0	68,2	17,9	13,0	0,0	0,9
15	400,1	69,3	16,9	12,2	0,1	1,5
20	400,1	72,1	15,6	10,5	0,0	1,9
30	399,9	67,0	16,9	12,1	0,2	3,9
40	400,5	67,5	14,1	12,3	0,2	5,9



Rys. 4.54 Dyfraktogram XRD Cu+CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> po SRM w 400°C

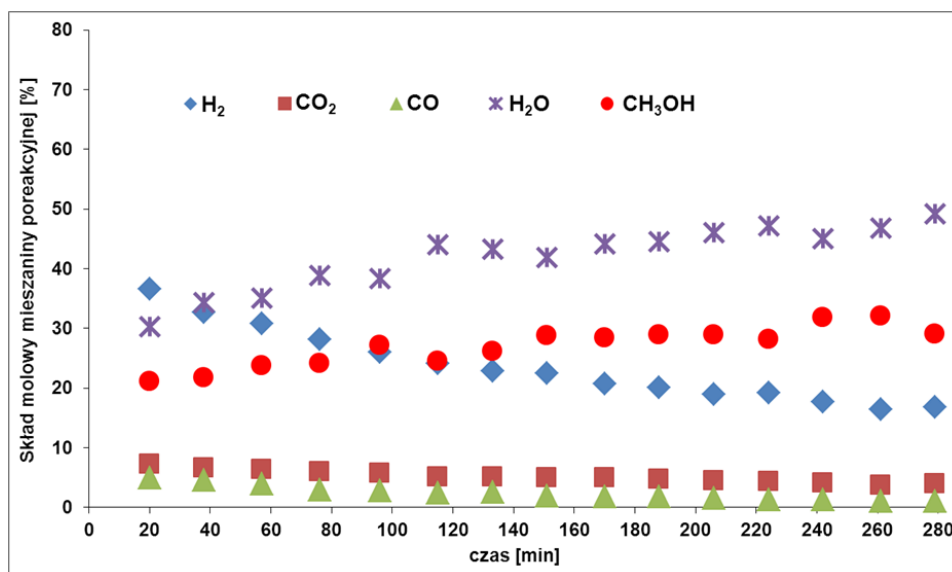


Rys. 4.55 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 450°C na Cu+CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (MA)Tabela 4.43 Skład produktów po procesie SRM w 450°C na Cu+CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (MA)

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład produktów reakcji [%mol]				
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>
2	450,6	71,4	15,4	11,5	0,8	0,9
3	449,9	69,6	16,5	10,5	1,1	2,3
4	450,2	71,5	18,7	5,6	1,0	3,2
5	450,2	69,5	18,7	4,8	1,0	5,9
6	450,0	69,0	18,7	4,1	0,9	7,2
7	450,2	64,0	18,2	4,0	1,2	12,6
8	450,2	64,2	18,3	3,0	1,1	13,4
9	449,9	66,3	18,8	5,2	1,7	8,0
10	450,2	60,4	17,9	4,4	1,5	15,9
15	450,2	59,8	17,7	7,6	0,7	14,1
20	450,2	49,2	15,1	2,7	0,8	32,1
30	450,0	46,2	14,4	3,0	1,8	34,5
40	449,9	47,3	15,1	4,5	4,4	28,7

### Technika przepływowa

Wyniki testów katalitycznych prowadzonych w 300°C techniką przepływową na układzie Cu+CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (MA) przedstawiono na rysunku 4.56. Najwyższą konwersję metanolu osiągnięto w początkowej fazie, ale nie przekroczyła ona 34%. W produktach pojawiły się znaczące ilości CO, którego stężenie w produktach na początku procesu wynosiło 10%mol. W miarę wzrostu czasu pracy następował wyraźny spadek aktywności katalitycznej.



Rys. 4.56 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 300°C na Cu+CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (MA) /Q/

Tabela 4.44 Skład produktów po procesie SRM w 300°C na Cu+CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (MA) /Q/

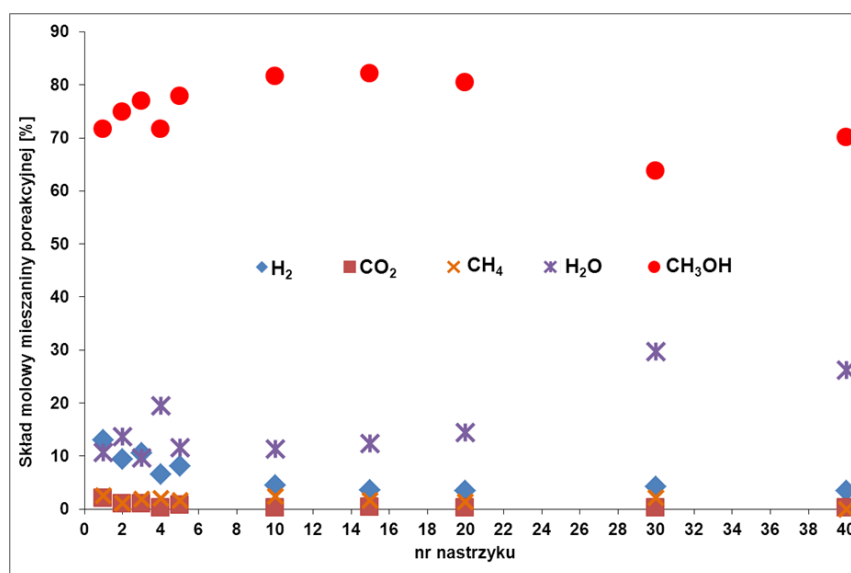
Nr nastrzyku	T [°C]	Skład produktów reakcji [%mol]		
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO
1	300,0	75,2	14,8	10,1
2	300,3	74,6	14,9	10,5
3	300,0	74,9	15,5	9,6
4	299,4	75,9	16,0	8,1
5	300,1	75,4	16,4	8,2
6	300,0	76,2	16,2	7,7
7	299,9	74,8	16,7	8,5
8	300,0	76,5	16,9	6,6
9	300,3	75,5	17,9	6,6
10	300,2	75,5	17,9	6,6
11	300,1	76,0	17,9	6,2
12	300,2	77,3	17,4	5,3
13	300,0	76,5	17,8	5,6
14	300,0	77,4	17,7	4,9
15	300,0	77,1	17,9	5,0

**Seria A5: CaTiO<sub>3</sub> z Cu wbudowaną w podsieć Ca lub Ti (MA)**

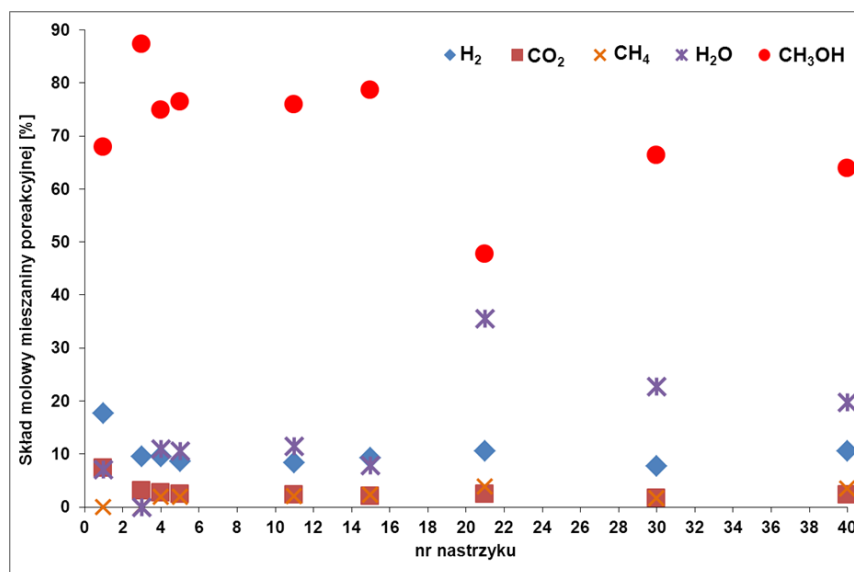
Testy katalitycznej dla tytanianów o strukturze perowskitów prowadzono techniką impulsową w temperaturze 400°C. Badano właściwości dwóch tytanianów wapnia otrzymanych metodą syntezy mechanochemicznej oraz CaTiO<sub>3</sub> z wbudowaną miedzią.

**CaTiO<sub>3-1,5</sub> i CaTiO<sub>3-3</sub>**

Badane tytaniany wapnia różniły się czasem wysokoenergetycznego mielenia. Obydwie próbki wykazały bardzo niską aktywność katalityczną (Rys. 4.57 i 4.58). Całkowita konwersja metanolu w obu przypadkach nie przekroczyła 10%, w produktach pojawiły się znaczące ilości metanu (Tab. 4.45 i 4.46).

Rys. 4.57 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 400°C na CaTiO<sub>3-1,5</sub>Tabela 4.45 Skład produktów po procesie SRM w 400°C na CaTiO<sub>3-1,5</sub>

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład produktów reakcji [%mol]		
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
1	400,0	74,0	11,5	14,5
2	400,0	81,8	8,3	9,9
3	400,0	78,7	7,4	13,9
4	400,1	73,9	3,1	23,0
5	400,0	77,6	7,2	15,2
10	399,6	63,5	2,5	34,0
15	400,0	64,0	6,1	29,9
20	399,9	68,2	4,6	27,2
30	399,9	63,4	4,2	32,4
40	399,5	92,6	7,4	0,0



Rys. 4.58 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 400°C na CaTiO<sub>3</sub>-3

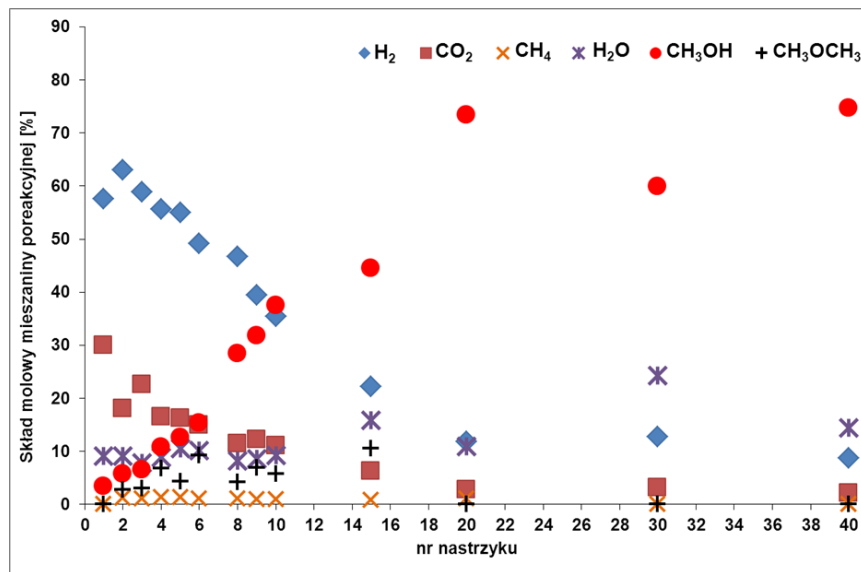
Tabela 4.46 Skład produktów po procesie SRM w 400°C na CaTiO<sub>3</sub>-3

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład produktów reakcji [%mol]		
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
1	399,5	70,9	29,1	0,0
2	400,0	75,4	24,6	0,0
3	400,1	67,4	18,8	13,8
4	400,3	66,8	18,4	14,8
5	400,1	66,1	18,1	15,8
11	399,8	68,4	15,1	16,5
15	399,7	63,0	14,3	22,7
21	399,9	69,9	15,3	14,8
30	400,7	64,5	14,2	21,3
40	400,1	83,0	17,0	0,0

Wprowadzenie miedzi do struktury perowskitu CaTiO<sub>3</sub> zawsze powodowało znaczący wzrost konwersji metanolu do H<sub>2</sub> i CO<sub>2</sub> w procesie SRM. Wielkość konwersji zależała od udziału Cu w badanych katalizatorach.

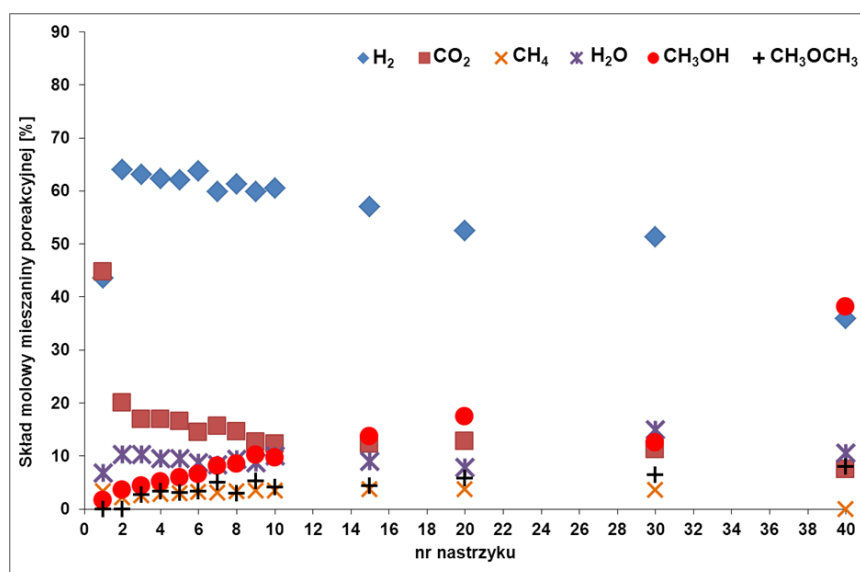
Dla układu Ca<sub>0,25</sub>Cu<sub>0,75</sub>TiO<sub>3</sub> syntezowanego zarówno metodą wysokoenergetycznego mielenia jak i wysokotemperaturowej obróbki (Rys.4.60-4.61, Tab.4.48-4.49) uzyskano najwyższe aktywności w początkowej fazie testów katalitycznych. Najwyższe stężenie H<sub>2</sub> (około 70% mol) uzyskano dla procesu SRM na Ca<sub>0,25</sub>Cu<sub>0,75</sub>TiO<sub>3</sub> (MA).

Aktywność katalityczna układów zawierających miedź drastycznie spadała wraz ze wzrostem ilości nastrzyków. Równoległe do spadku aktywności obserwowano spadek powierzchni właściwej oraz redukcję wbudowanych kationów Cu<sup>+2</sup> do metalicznej miedzi.

$\text{Ca}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{TiO}_3$  (MA)Rys. 4.59 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 400°C na  $\text{Ca}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{TiO}_3$  (MA)Tabela 4.47 Skład produktów po procesie SRM w 400°C na  $\text{Ca}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{TiO}_3$  (MA)

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład produktów reakcji [%mol]			
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>
1	400,2	65,8	34,2	0,0	0,0
2	399,9	74,1	21,2	1,4	3,3
3	399,9	68,8	26,4	1,2	3,6
4	399,7	69,3	20,5	1,7	8,5
5	400,2	71,5	21,2	1,7	5,7
6	400,1	66,1	20,0	1,5	12,4
8	400,1	73,6	18,0	1,7	6,6
9	399,7	66,2	20,6	1,6	11,6
10	400,1	66,6	20,8	1,7	10,9
15	400,1	55,8	15,8	1,9	26,5
20	400,5	75,5	17,6	6,9	0,0
30	400,3	80,4	19,6	0,0	0,0
40	400,2	80,9	19,1	0,0	0,0

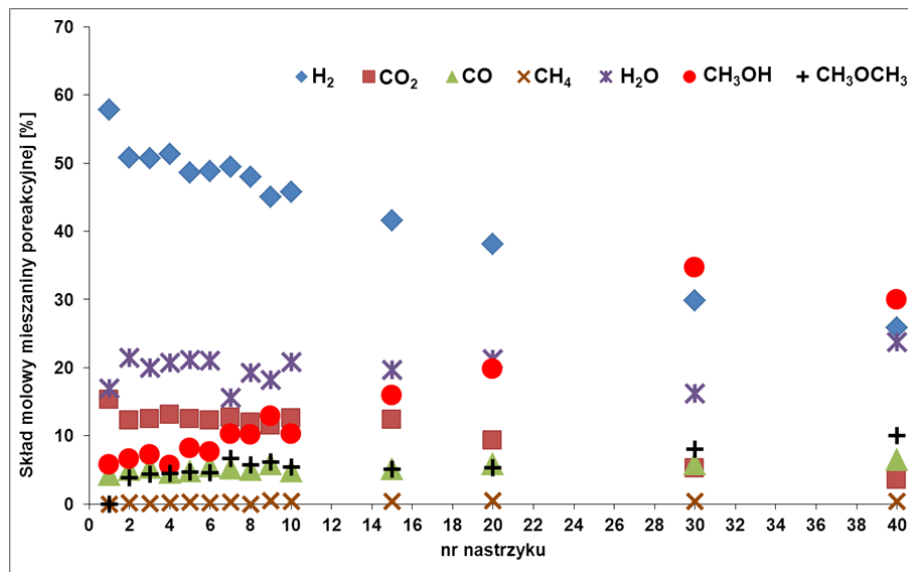
### Ca<sub>0,25</sub>Cu<sub>0,75</sub>TiO<sub>3</sub> (MA)



Rys. 4.60 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 400°C na Ca<sub>0,25</sub>Cu<sub>0,75</sub>TiO<sub>3</sub> (MA)

Tabela 4.48 Skład produktów po procesie SRM w 400°C na Ca<sub>0,25</sub>Cu<sub>0,75</sub>TiO<sub>3</sub> (MA)

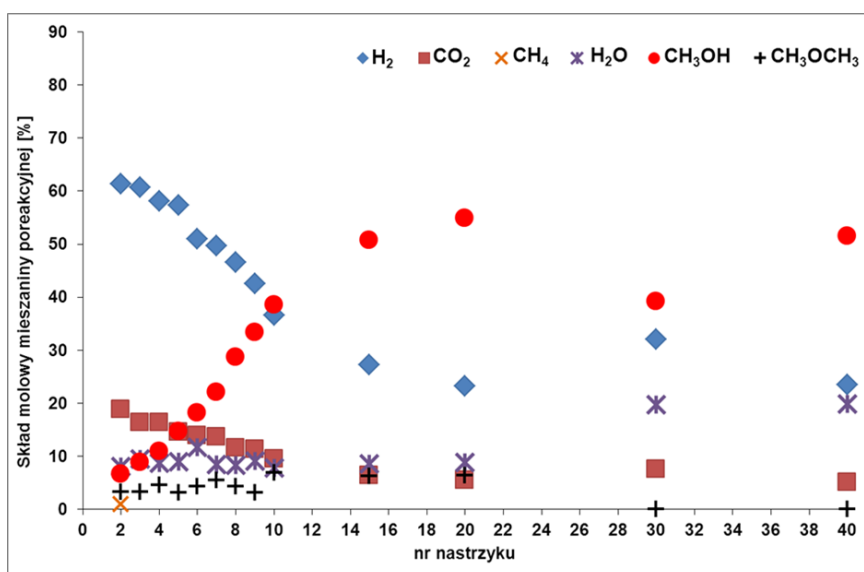
Nr nastrzyku	T [°C]	Skład produktów reakcji [%mol]			
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>
1	399,7	47,6	48,8	3,6	0,0
2	400,2	74,3	23,2	2,5	0,0
3	401,0	74,0	19,9	3,0	3,2
4	400,1	73,0	19,8	3,3	3,9
5	399,9	73,4	19,6	3,4	3,6
6	400,0	75,3	17,0	3,7	3,9
8	400,0	71,7	18,7	3,6	6,0
9	400,0	74,5	17,8	4,1	3,6
10	400,0	73,8	15,5	4,2	6,5
15	399,8	75,4	15,3	4,2	5,1
20	400,1	73,8	15,9	4,8	5,6
30	400,2	70,2	17,1	5,0	7,8
40	401,0	70,8	15,4	4,9	8,9

$\text{Ca}_{0,25}\text{Cu}_{0,75}\text{TiO}_3$  (OT)Rys. 4.61 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 400°C na  $\text{Ca}_{0,25}\text{Cu}_{0,75}\text{TiO}_3$  (OT)Tabela 4.49 Skład produktów po procesie SRM w 400°C na  $\text{Ca}_{0,25}\text{Cu}_{0,75}\text{TiO}_3$  (OT)

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład produktów reakcji [%mol]			
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>
1	400,1	74,8	19,8	0,0	0,0
2	400,0	70,5	16,9	0,3	5,3
3	400,0	69,5	17,1	0,1	6,0
4	399,9	69,7	17,8	0,2	6,0
5	400,0	68,7	17,6	0,4	6,6
6	400,0	68,3	17,2	0,3	6,5
7	400,0	66,6	17,0	0,4	9,0
8	399,9	68,0	16,8	0,0	8,1
9	400,0	65,3	16,6	0,7	8,9
10	399,9	66,4	18,2	0,5	7,9
15	399,9	64,6	19,1	0,6	7,9
20	399,8	64,8	15,7	0,8	8,9
30	400,1	60,7	10,5	0,8	16,3
40	400,0	55,9	7,6	0,9	21,7



### CaTi<sub>0,6</sub>Cu<sub>0,4</sub>O<sub>3-δ</sub> (MA)



Rys. 4.62 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 400°C na CaTi<sub>0,6</sub>Cu<sub>0,4</sub>O<sub>3-δ</sub> (MA)

Tabela 4.50 Skład produktów po procesie SRM w 400°C na CaTi<sub>0,6</sub>Cu<sub>0,4</sub>O<sub>3-δ</sub> (MA)

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład produktów reakcji [%mol]			
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>
1	399,6	71,8	22,1	2,2	3,9
2	400,1	74,4	20,1	1,5	4,0
3	400,2	72,3	20,3	1,7	5,7
4	400,0	75,2	19,0	1,7	4,1
5	400,0	72,7	19,8	1,3	6,2
6	399,9	71,5	19,7	1,0	7,9
7	400,0	73,9	18,3	1,0	6,8
8	400,0	74,0	19,7	0,9	5,4
9	399,9	68,2	17,7	1,2	12,9
10	399,7	67,2	15,9	1,5	15,4
15	399,7	64,0	15,2	3,3	17,5
20	400,0	78,0	18,5	3,6	0,0
30	400,0	82,2	17,8	0,0	0,0
40	399,6	71,8	22,1	2,2	3,9

### **Seria A6: Układ CuO/MSU-H (I+OT)**

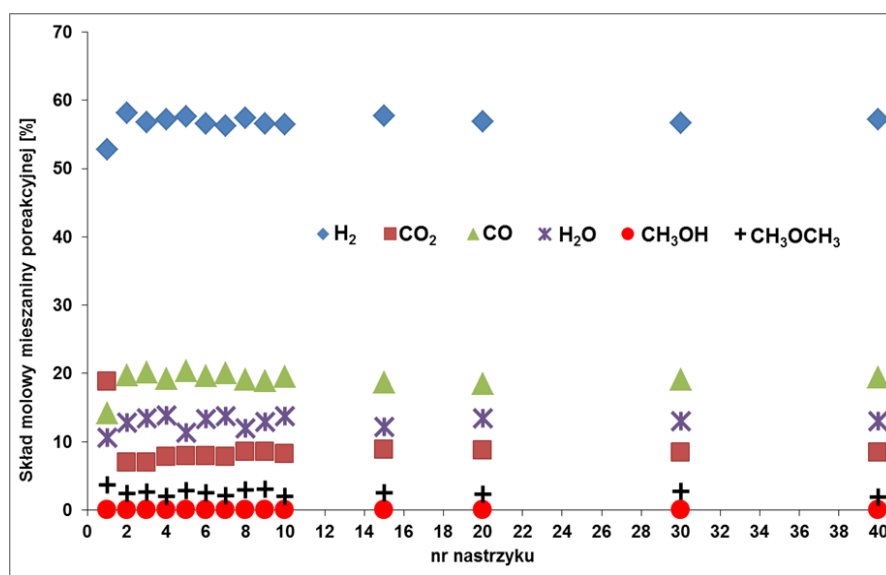
Jako nośnik dla fazy aktywnej wykorzystano również mezoporowaty materiał MSU-H o wysoce rozwiniętej powierzchni właściwej. Katalizatory otrzymano na drodze impregnacji. Badano wpływ zawartości Cu od 3,8 do 15,8 % m/m na aktywność katalityczną w temperaturach 350 i 450°C. Badania prowadzono wykorzystując technikę impulsową.

Wyniki badań tej serii materiałów opublikowano w Monographic studies in molecular sieves: synthesis, characterization and applications pt. *Hydrogen production - mesoporous Cu/MSU-H as a catalyst for methanol steam reforming* [185].

#### **CuO/MSU-H-3,8 (I+OT)**

##### **Technika impulsowa**

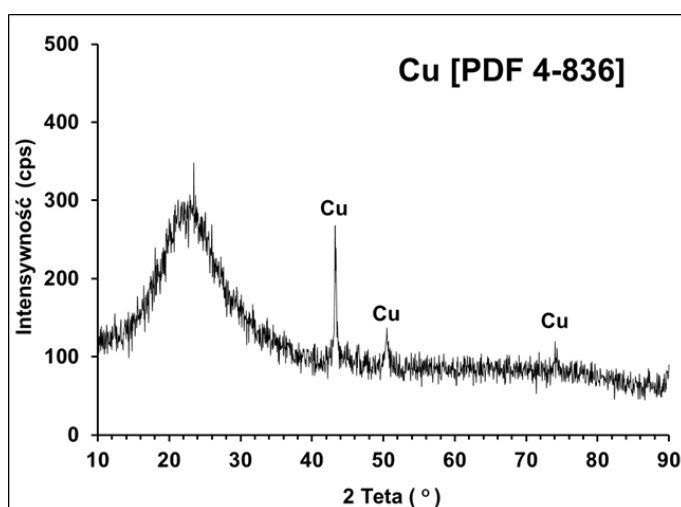
Rysunki 4.60 i 4.61 przedstawiają składy mieszaniny poreakcyjnej, a w tabelach 4.51 i 4.52 podano stężenia produktów. W trakcie prowadzonego procesu SRM w 300°C układ charakteryzował się stałą aktywnością katalityczną (Rys. 4.63). Do 40-tego nastrzyku substratów obserwowano 100%-wą całkowitą konwersję metanolu. Jednakże dominującym produktem ubocznym był CO, a w produktach zaobserwowano także eter dimetylowy (Tab. 4.51).



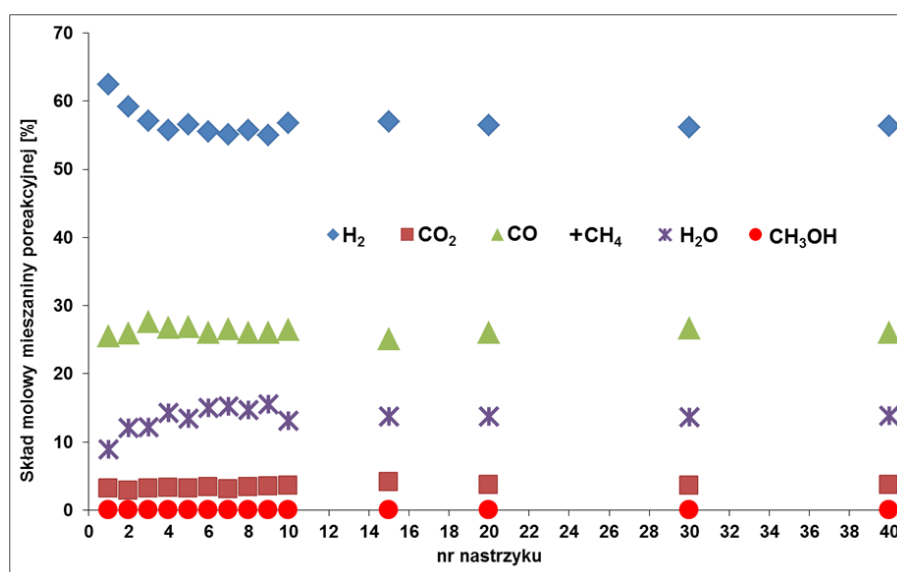
Rys. 4.63 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 350°C na CuO/MSU-H-3,8 (I+OT)

Tabela 4.51 Skład produktów po procesie SRM w 350°C na CuO/MSU-H-3,8 (I+OT)

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład produktów reakcji [%mol]			
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>
1	350,0	59,0	21,0	15,8	4,1
2	350,0	66,7	7,9	22,6	2,8
3	349,9	65,6	8,0	23,3	3,1
4	350,0	66,4	9,0	22,3	2,3
5	350,1	65,0	8,9	22,9	3,2
6	350,0	65,3	9,1	22,6	2,9
7	349,9	65,2	9,0	23,3	2,5
8	350,0	65,3	9,7	21,7	3,4
9	350,0	65,1	9,8	21,7	3,5
10	350,1	65,4	9,5	22,7	2,4
15	350,1	65,7	10,0	21,3	2,9
20	350,0	65,8	10,1	21,4	2,7
30	349,8	65,2	9,7	22,0	3,2
40	349,7	65,8	9,7	22,3	2,2



Rys. 4.64 Dyfraktogram XRD CuO/MSU-H-3,8 (I+OT) po SRM w 350°C



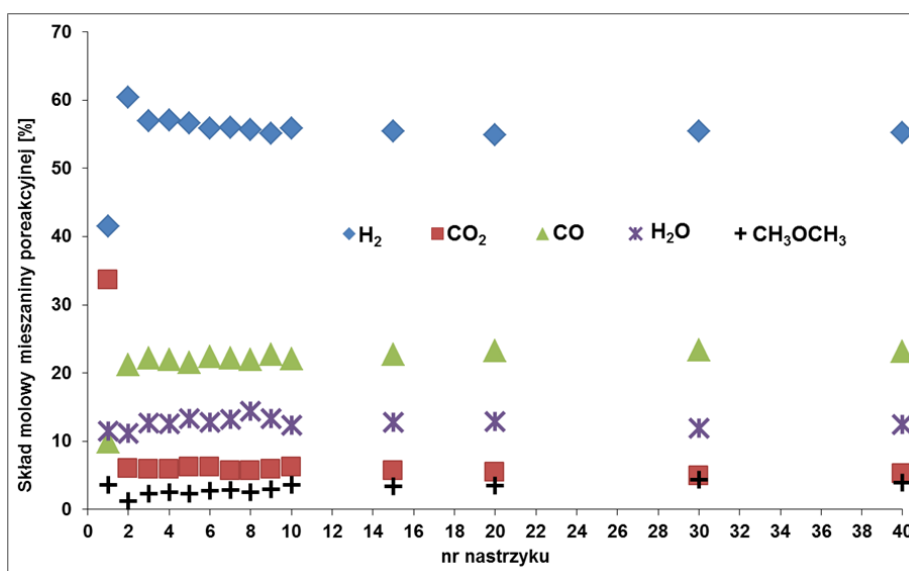
Rys. 4.65 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 450°C CuO/MSU-H-3,8 (I+OT)

Tabela 4.52 Skład produktów po procesie SRM w 450°C na CuO/MSU-H-3,8 (I+OT)

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład produktów reakcji [%mol]			
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>
1	450,2	68,6	3,5	28,0	0,0
2	450,1	67,3	3,3	29,5	0,0
3	450,1	64,9	3,6	31,5	0,0
4	449,9	65,0	3,8	31,2	0,0
5	449,9	65,4	3,6	31,0	0,0
6	450,1	65,3	3,9	30,7	0,0
7	450,0	65,0	3,6	31,3	0,1
8	450,1	65,4	4,0	30,6	0,1
9	449,9	65,0	4,1	30,8	0,0
10	450,1	65,4	4,1	30,4	0,1
15	449,9	66,1	4,8	29,1	0,0
20	450,0	65,5	4,3	30,2	0,0
30	450,0	65,0	4,1	30,8	0,1
40	450,0	65,4	4,3	30,2	0,1

### CuO/MSU-H-10,5 (I+OT)

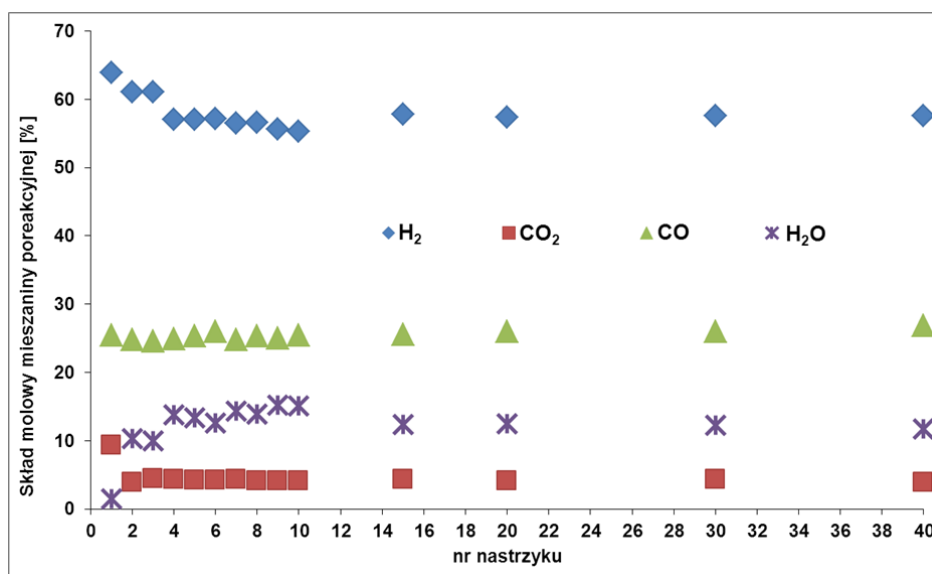
Bardzo zbliżone wyniki uzyskano dla układu CuO/MSU-H-10,5 (I+OT) (Rys. 4.66 i 4.67).



Rys. 4.66 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 350°C na CuO/MSU-H-10,5 (I+OT)

Tabela 4.53 Skład produktów po procesie SRM w 350°C na CuO/MSU-H-10,5 (I+OT)

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład produktów reakcji [%mol]			
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>
1	350,0	46,8	37,9	11,1	4,1
2	349,9	68,0	6,7	23,9	1,4
3	349,9	65,2	6,8	25,4	2,6
4	350,0	65,3	6,7	25,1	2,9
5	350,0	65,3	7,2	24,8	2,7
6	350,1	64,1	7,1	25,6	3,2
7	350,1	64,5	6,6	25,6	3,3
8	349,9	64,9	6,6	25,6	2,9
9	349,9	63,5	6,8	26,2	3,4
10	349,9	63,8	7,0	25,2	4,1
15	350,4	63,6	6,4	26,1	3,9
20	350,4	63,0	6,2	26,7	4,0
30	350,1	63,0	5,5	26,5	5,0
40	350,5	63,1	6,0	26,4	4,5



Rys. 4.67 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 450°C na CuO/MSU-H-10,5 (I+OT)

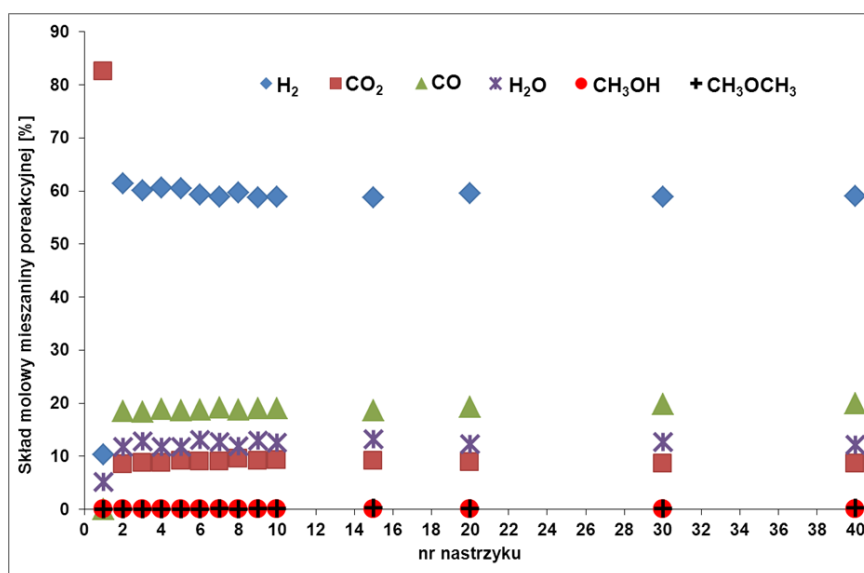
Tabela 4.54 Skład produktów po procesie SRM w 450°C na CuO/MSU-H-10,5 (I+OT)

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład produktów reakcji [%mol]			
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>
1	450,3	64,8	9,4	25,8	0,0
2	450,0	68,0	4,3	27,7	0,0
3	449,9	67,8	4,9	27,3	0,0
4	450,0	66,1	5,0	28,8	0,0
5	450,0	65,9	4,8	29,3	0,0
6	450,0	65,4	4,8	29,8	0,1
7	449,9	65,9	5,1	29,0	0,0
8	450,0	65,7	4,8	29,4	0,1
9	450,0	65,6	4,9	29,5	0,0
10	450,1	65,1	4,8	30,0	0,1
15	450,0	65,9	4,9	29,1	0,0
20	450,0	65,6	4,6	29,7	0,0
30	450,1	65,5	4,9	29,6	0,0
40	450,0	65,2	4,4	30,5	0,0

## CuO/MSU-H-15,8 (I+OT)

## Technika impulsowa

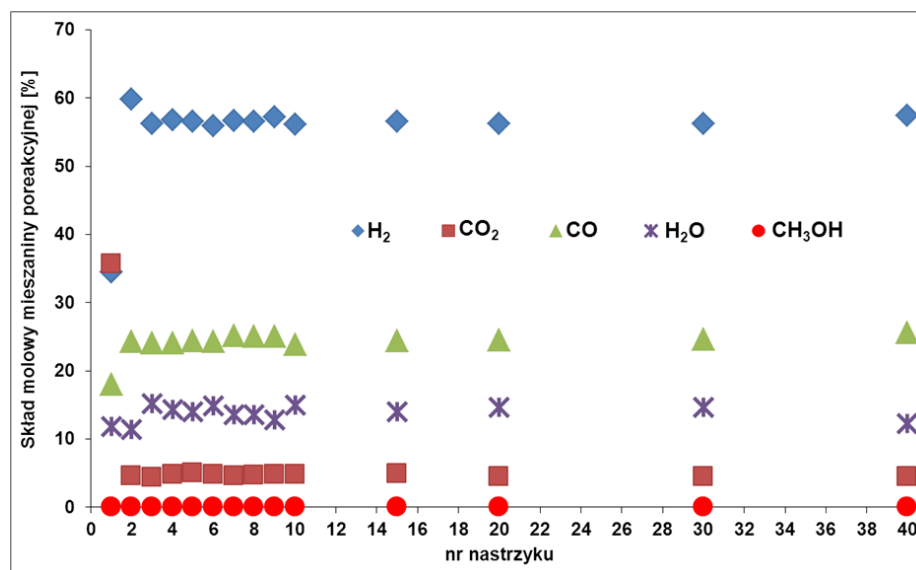
W produktach zaobserwowano znaczące ilości CO zarówno podczas procesu prowadzonego w temperaturze 350 jak i 450°C, (Tab. 4.55 i 4.56).



Rys. 4.68 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 350°C na CuO/MSU-H-15,8 (I+OT)

Tabela 4.55 Skład produktów po procesie SRM w 350°C na CuO/MSU-H-15,8 (I+OT)

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład produktów reakcji [%mol]			
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>
1	349,6	10,9	87,0	0,0	0,0
2	350,0	69,5	9,6	20,9	0,0
3	350,0	68,9	10,0	21,1	0,0
4	350,1	68,7	9,9	21,4	0,0
5	350,0	68,6	10,4	21,1	0,0
6	350,0	68,2	10,3	21,5	0,0
7	350,0	67,5	10,3	22,0	0,2
8	350,1	67,8	10,8	21,3	0,1
9	349,9	67,6	10,5	21,8	0,1
10	350,0	67,4	10,6	21,7	0,2
15	349,8	67,7	10,6	21,5	0,3
20	350,0	67,8	10,1	22,0	0,1
30	349,8	67,4	9,9	22,6	0,1
40	350,0	67,3	9,8	22,7	0,3



Rys. 4.69 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 450°C na CuO/MSU-H-15,8 (I+OT)

Tabela 4.56 Skład produktów po procesie SRM w 450°C na CuO/MSU-H-15,8 (I+OT)

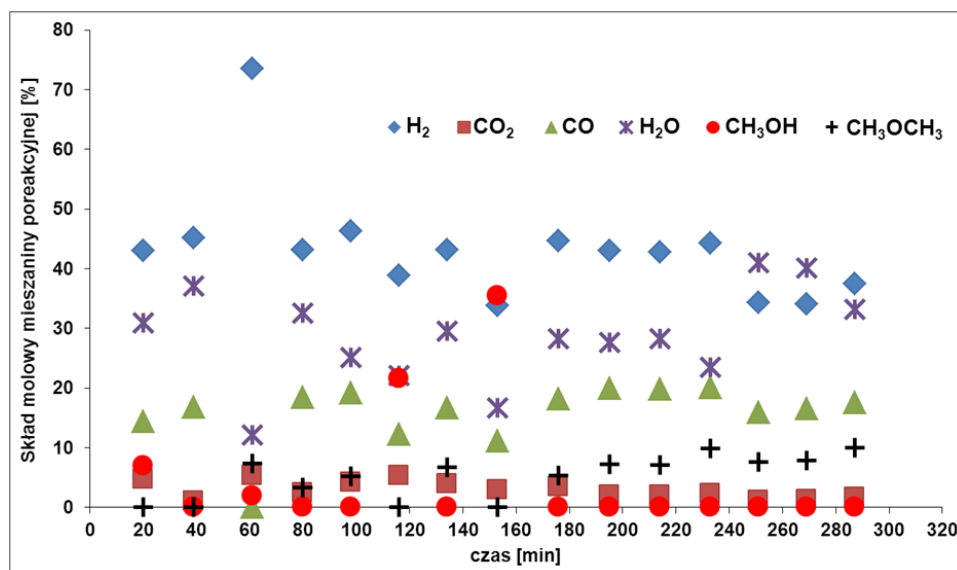
Nr nastrzyku	T [°C]	Skład produktów reakcji [%mol]		
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO
1	450,1	39,1	40,4	20,5
2	450,1	67,4	5,2	27,4
3	450,1	66,3	5,2	28,5
4	450,2	66,3	5,7	28,1
5	450,0	65,8	5,8	28,4
6	450,0	65,8	5,7	28,6
7	450,0	65,5	5,3	29,2
8	449,9	65,6	5,4	29,0
9	450,0	65,6	5,5	28,7
10	450,0	66,1	5,7	28,1
15	450,0	65,8	5,7	28,4
20	449,7	65,9	5,3	28,7
30	449,9	65,9	5,2	28,8
40	450,3	65,6	5,1	29,2

Na podstawie wyników testów katalitycznych uzyskanych dla układów CuO/MSU-H o różnej zawartości miedzi wynika stwierdzono, że w przypadku mezoporowatego nośnika krzemianowego wzrost udziału Cu w katalizatorze nie powoduje wzrostu aktywności katalitycznej.

### Technika przepływowa

Testy katalityczne na układzie CuO/MSU-H-15,8 (I+OT) prowadzone techniką przeplywową wykazały niewielki spadek aktywności katalitycznej połączony ze wzrostem udziału eteru dimetylowego w produktach. (Rys. 4.70).





Rys. 4.70 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 300°C na CuO/MSU-H-15,8 (I+OT) /Q/

Tabela 4.57 Skład produktów po procesie SRM w 300°C na CuO/MSU-H-15,8 (I+OT) /Q/

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład produktów reakcji [%mol]			
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>
1	300,2	69,2	7,5	23,2	0,0
2	300,0	71,7	1,7	26,6	0,0
3	300,6	85,4	6,1	0,0	8,5
4	301,2	64,0	3,7	27,4	4,9
5	300,3	61,8	5,6	25,7	6,9
6	301,1	68,8	9,4	21,8	0,0
7	299,9	61,3	5,5	23,6	9,5
8	299,3	70,7	6,1	23,1	0,0
9	300,0	62,3	4,9	25,4	7,4
10	300,7	59,5	2,9	27,6	10,0
11	301,2	59,6	2,9	27,6	10,0
12	301,0	57,8	3,0	26,3	12,9
13	301,0	58,3	1,9	27,0	12,8
14	300,9	57,0	2,2	27,6	13,2
15	301,0	56,2	2,5	26,3	15,0

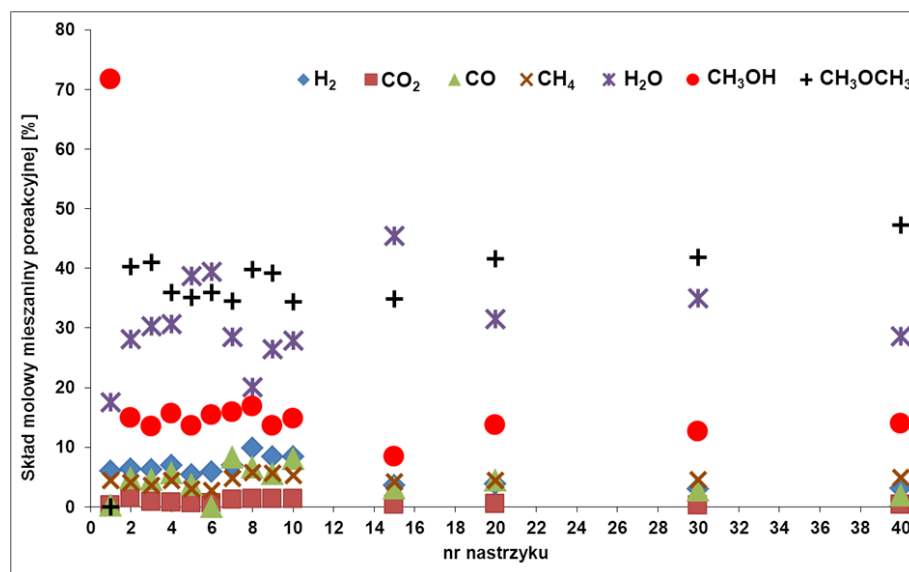
## 4.2. Omówienie wyników katalizatorów Serii B: Katalizatory nie zawierające miedzi

### Seria B1: Układ Ni<sup>0</sup>/bemit (MA)

Układy Ni<sup>0</sup>/bemit uzyskano na drodze wysokoenergetycznego mielenia bemitu mielnikami niklowymi w środowisku mokrym lub suchym. Materiały testowano metodą impulsową w temperaturze 450°C. Wyższą aktywność katalityczną obserwowano w przypadku katalizatora otrzymanego w środowisku wodnym.

Ni<sup>0</sup>/bemit-P (MA)

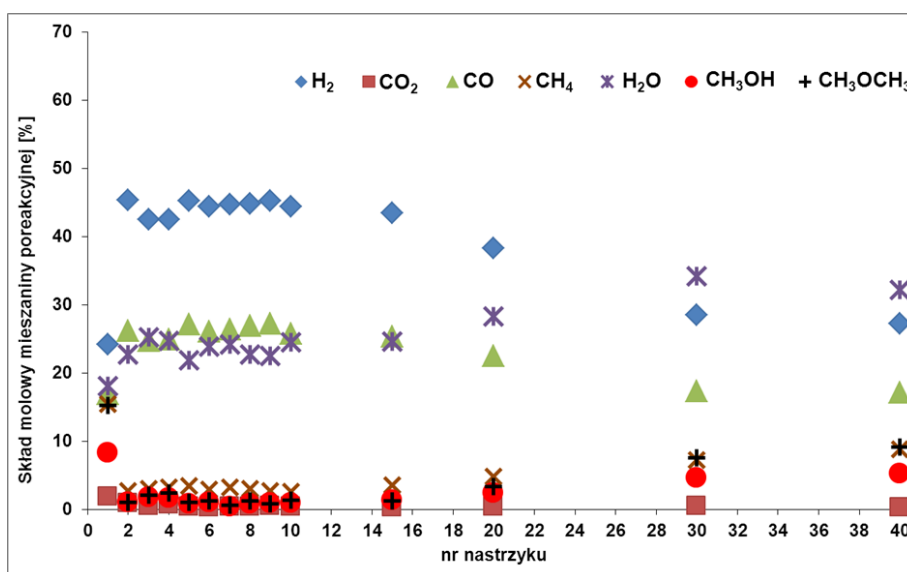
Układ Ni<sup>0</sup>/bemit-P (MA) nie wykazał aktywności w procesie parowego reformingu metanolu (Rys. 4.71). Przy 85%-ej całkowitej konwersji metanolu głównym produktem był eter dimetylowy a udział CO<sub>2</sub> w mieszaninie poreakcyjnej nie przekraczał 2,5 %mol. W produktach reakcji (Tab. 4.58). obserwowano także duże ilości metanu (od 6 do 9%mol) oraz CO.

Rys. 4.71 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 450°C na Ni<sup>0</sup>/bemit-P (MA)Tabela 4.58 Skład produktów po procesie SRM w 450°C na Ni<sup>0</sup>/bemit-P (MA)

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład produktów reakcji [%mol]				
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>
1	450,1	54,9	2,4	1,7	40,9	0,0
2	450,4	11,1	2,5	8,5	7,2	70,7
3	450,0	11,2	1,4	8,0	6,3	73,1
4	450,0	13,0	1,2	10,5	8,3	67,0
5	450,0	11,2	1,1	7,9	6,3	73,6
6	449,9	13,1	1,3	0,0	6,0	79,5
7	449,9	12,5	2,0	14,9	8,5	62,0
8	450,0	15,6	2,0	10,4	9,1	62,9
9	450,0	14,1	2,1	9,1	9,4	65,3
10	450,2	14,5	2,4	14,0	9,2	59,9
15	449,7	7,8	0,6	6,8	9,1	75,6
20	449,8	6,9	0,9	8,1	8,2	75,9
30	450,1	5,7	0,4	5,3	8,7	79,9
40	450,0	5,3	0,5	3,2	8,6	82,3

Układ nikiel-bemit mielony w środowisku wodnym wykazywał wyższą aktywność katalityczną niż układ mielony w atmosferze powietrza. Osiągnięto całkowitą konwersję metanolu przekraczającą 90%, jednakże dominowała

reakcja rozkładu metanolu do wodoru i tlenku węgla (Rys. 4.72). Dodatkowo w produktach zaobserwowano  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  i  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  (Tab. 4.60).



Rys. 4.72 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 450°C na Ni<sup>0</sup>/bemit-W (MA)

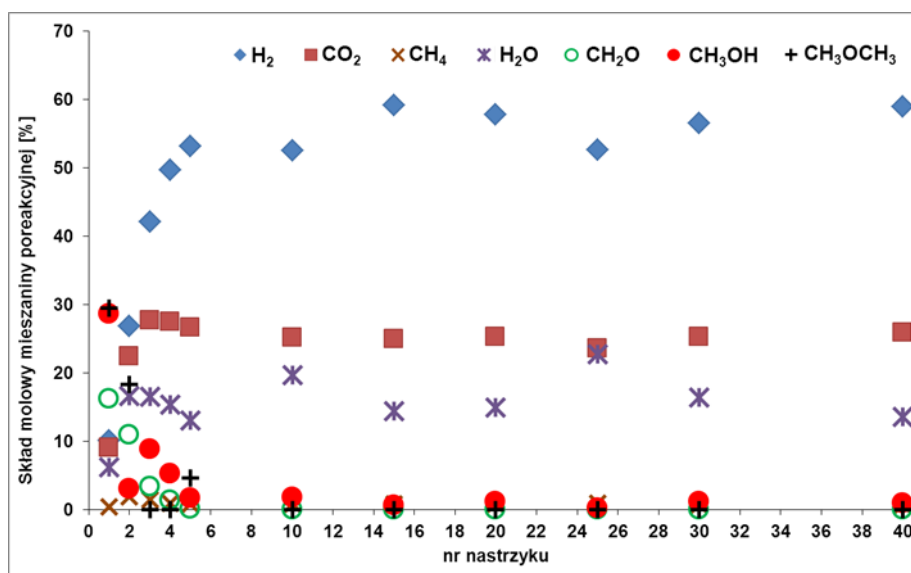
Tabela 4.59 Skład produktów po procesie SRM w 450°C na Ni<sup>0</sup>/bemit-W (MA)

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład produktów reakcji [%mol]				
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>
1	450,5	32,8	2,6	23,0	21,0	20,7
2	449,9	59,5	1,2	34,4	3,6	1,3
3	449,5	58,3	0,8	33,9	4,1	2,9
4	450,0	57,6	1,0	33,8	4,4	3,2
5	450,1	58,5	0,6	35,1	4,5	1,3
6	450,1	59,2	0,4	34,8	3,9	1,7
7	450,0	59,3	0,6	35,1	4,3	0,8
8	450,1	58,6	0,6	35,2	3,9	1,6
9	449,9	59,0	0,7	35,6	3,5	1,1
10	449,8	59,6	0,5	34,6	3,5	1,8
15	450,2	58,7	0,4	34,3	4,8	1,8
20	450,3	55,2	0,6	32,5	6,9	4,8
30	450,1	46,6	0,8	28,3	11,9	12,4
40	450,1	43,6	0,5	27,3	14,0	14,6

**Seria B2: Układ  $Mg_3Fe_4(VO_6)_4$  (MA +OT)****Technika impulsowa**

Zaskakująco aktywny (w procesie SRM) okazał się związek  $Mg_3Fe_4(VO_6)_4$  (MA+OT) nie zawierający miedzi w swojej strukturze. Podczas testów katalitycznych aktywność podwójnego wanadanu żelazowo-magnezowego formowała się w pierwszym etapie testu impulsowego (Rys. 4.73). Skład produktów sugeruje, że wzrost aktywności katalitycznej był spowodowany redukcją katalizatora. Podobne zjawisko obserwowano w przypadku układów  $\alpha/\beta-Cu_3Fe_4(VO_6)_4$ . Niestety nie udało się potwierdzić rozpadu struktury  $Mg_3Fe_4(VO_6)_4$  (MA+OT) do mieszaniny tlenków.

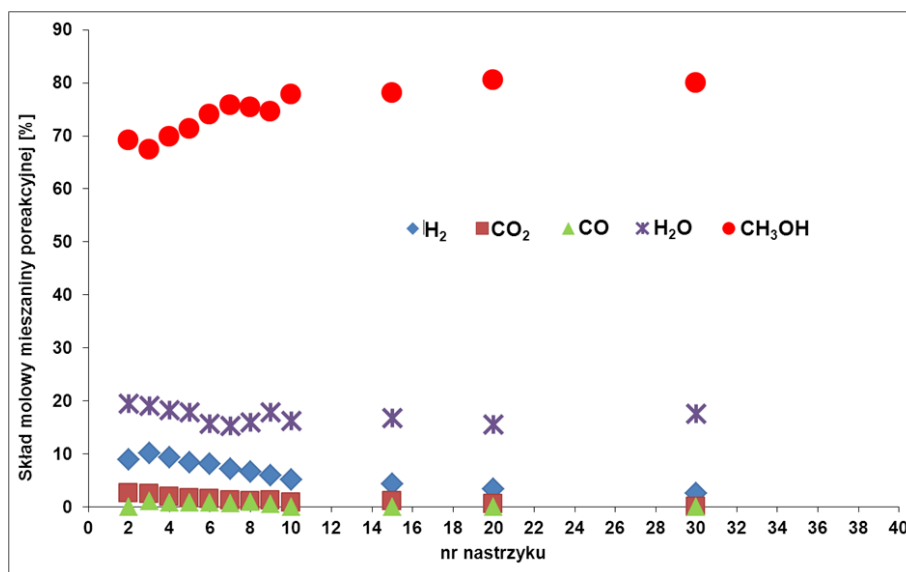
Po okresie aktywacji odbywającej pod wpływem działania mieszaniny poreakcyjnej, całkowita konwersja metanolu rosła do blisko 100%, a w produktach poza  $H_2$  i  $CO_2$  pojawiały się jedynie śladowe ilości metanu.

Rys. 4.73 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 450°C na  $Mg_3Fe_4(VO_6)_4$  (MA+OT)Tabela 4.60 Skład produktów po procesie SRM w 450°C na  $Mg_3Fe_4(VO_6)_4$  (MA+OT)

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład produktów reakcji [%mol]				
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CH <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>
1	450,0	20,5	18,3	1,6	24,7	59,6
2	450,0	38,5	32,1	3,3	13,5	26,2
3	450,0	58,9	38,7	2,4	4,5	0,0
4	449,9	63,5	35,1	1,4	1,6	0,0
5	450,0	62,3	31,3	1,1	0,2	5,4
6	449,8	66,8	32,0	1,2	0,0	0,0
10	450,0	69,6	29,3	1,0	0,0	0,0
15	449,6	68,9	30,1	1,0	0,0	0,0
20	450,0	68,1	30,5	1,3	0,0	0,0
25	449,6	68,4	30,6	1,0	0,0	0,0
30	449,7	68,8	30,2	1,0	0,0	0,0
40	449,5	68,7	30,3	0,9	0,0	0,0

**Seria B3: MoO<sub>3</sub> w Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (roztwór stały)****Technika impulsowa**

Synteza na drodze wysokotemperaturowej obróbki w ciele stałym układu MoO<sub>3</sub> w  $\beta$ -Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (roztwór stały) wykazała małą aktywność w procesie parowego reformingu metanolu (Rys. 4.74 i Tab. 4.61). Całkowita konwersja metanolu nie przekroczyła 5%.

Rys. 4.74 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 300°C na MoO<sub>3</sub> w  $\beta$ -Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (r-r stały)Tabela 4.61 Skład produktów po procesie SRM w 300°C na MoO<sub>3</sub> w  $\beta$ -Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (roztwór stały)

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład produktów reakcji [%mol]		
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO
2	299,8	78,08	21,92	0,00
3	299,9	74,40	17,68	7,91
4	300,0	77,38	15,60	7,02
5	299,9	77,27	15,45	7,28
6	299,5	78,22	14,63	7,15
7	299,7	80,07	13,04	6,89
8	299,9	76,89	12,27	10,84
9	300,5	78,40	15,50	6,10
10	300,2	85,83	14,17	0,00
15	299,6	80,96	19,04	0,00
20	300,1	85,55	14,45	0,00
30	300,0	100,00	0,00	0,00

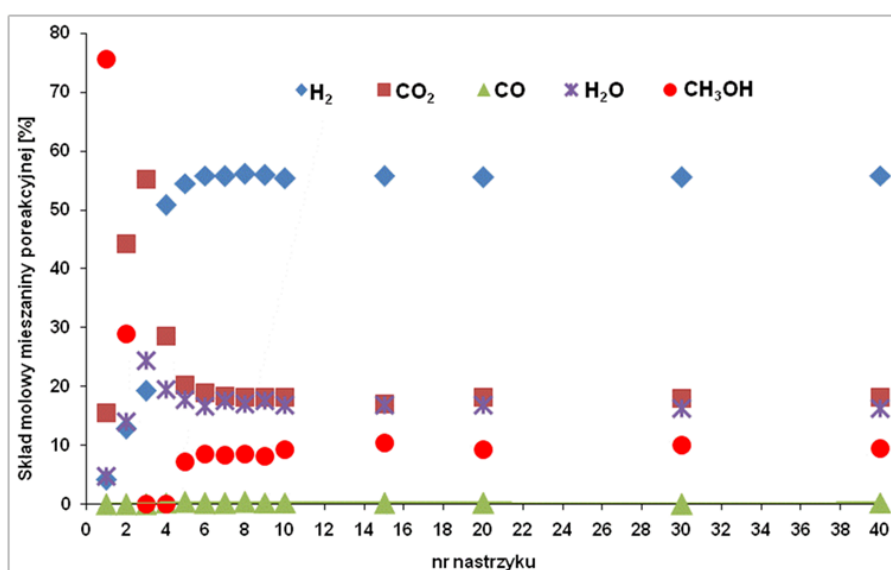
### 4.3. Omówienie wyników katalizatorów Serii C: Katalizator Przemysłowy

#### C1: CuZnAl (55% CuO)

##### *Technika impulsowa*

Rysunki 4.75 - 4.77 przedstawiają składy mieszanin poreakcyjnych procesu SRM prowadzonego na przemysłowym katalizatorze odpowiednio w temperaturach 250, 300 i 350°C. W tabelach 4.62 - 4.64 podano stężenia molowe produktów.

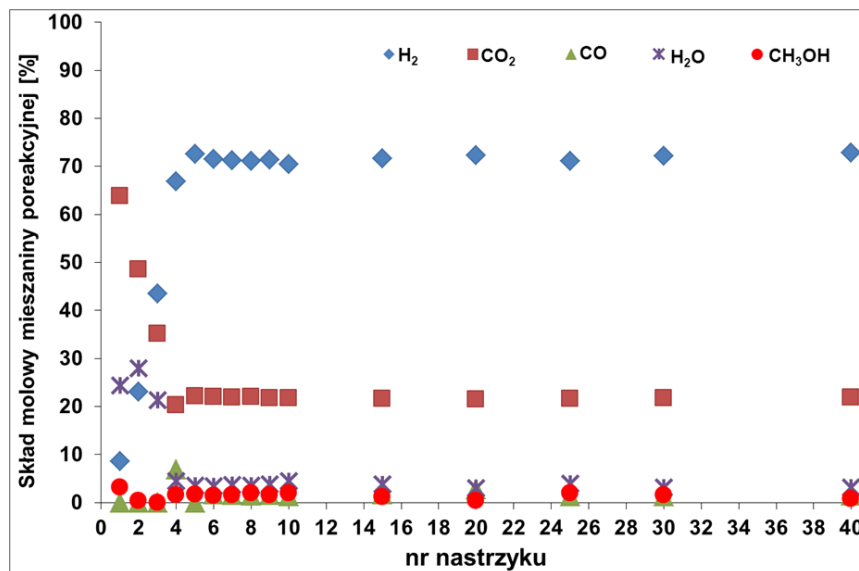
Podczas badań katalizatora przemysłowego obserwowano wysoką konwersję metanolu już w 250°C. W zakresie temperatur 250-350°C, przebieg procesu na tym katalizatorze można podzielić na dwa etapy. W pierwszym etapie (do 5-ego nastrzyku) następowała aktywacja katalizatora. Powstający wodór zużywany był na redukcję tlenków obecnych w strukturze katalizatora. Powstająca metaliczna miedź tworzyła centra aktywne dla procesu SRM. Przebieg procesu redukcji i obecność  $\text{Cu}^0$  potwierdza dyfraktogram katalizatora po procesie prowadzonym w temperaturze 300°C (Rys. 4.78). Drugi etap to okres stabilnej aktywności w reakcji reformingu parowego metanolu (Rys. 4.76, 4.77 i 4.79). Udział wodoru w produktach wynosił 75% i powstawały jedynie śladowe ilości CO,  $\text{CH}_4$  (nie pokazane na wykresie) i około 1%  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ . Wzrost temperatury powodował wzrost wartości całkowitych konwersji metanolu. W temperaturze 250°C wynosiła ona 70%, natomiast w 350°C osiągnęła 100%.



Rys. 4.75 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 250°C na CuZnAl

Tabela 4.62 Skład produktów po procesie SRM w 250°C na CuZnAl (55%CuO)

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład produktów reakcji [%mol]		
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO
1	252,1	21,0	79,0	0,0
2	249,4	22,4	77,6	0,0
3	250,0	25,4	72,9	0,0
4	249,9	63,0	35,4	0,3
5	249,5	72,7	26,9	0,4
6	250,3	74,5	25,3	0,2
7	249,9	75,1	24,6	0,3
8	250,1	75,3	24,2	0,4
9	249,8	75,3	24,4	0,3
10	249,9	74,9	24,7	0,4
15	250,1	76,5	23,2	0,3
20	249,6	75,3	24,5	0,3
30	249,9	75,5	24,5	0,0
40	250,0	75,2	24,5	0,3

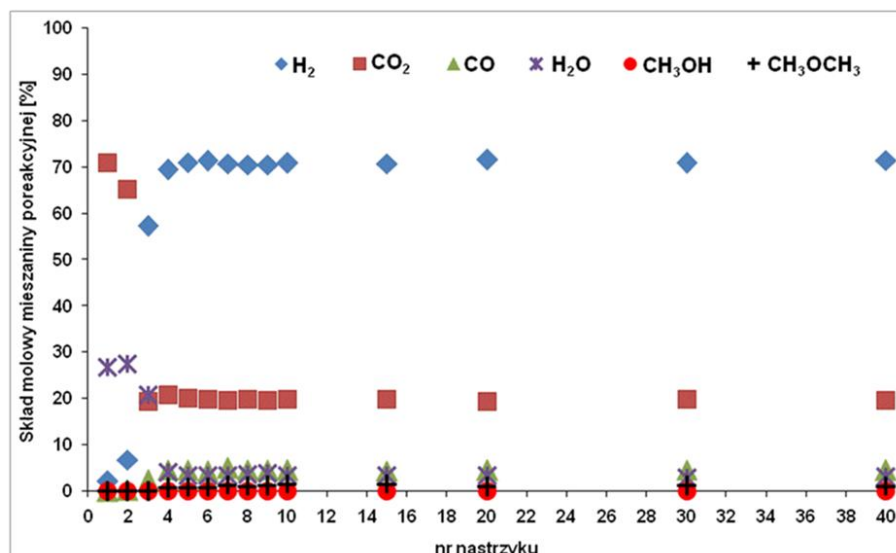


Rys. 4.76 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 300°C na CuZnAl (55% CuO)

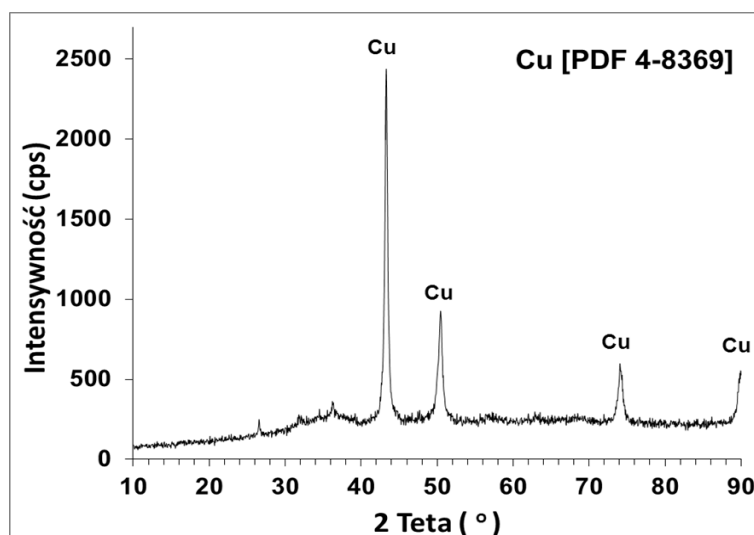
Tabela 4.63 Skład produktów po procesie SRM w 300°C na CuZnAl (55%CuO)

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład produktów reakcji [%mol]		
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO
1	299,7	11,9	88,1	0,0
2	299,9	32,2	67,8	0,0
3	300,2	55,2	44,8	0,0
4	299,6	70,8	21,8	7,4
5	299,9	76,2	23,8	0,0
6	299,9	74,7	23,5	1,8
7	299,8	74,9	23,5	1,7
8	299,8	74,9	23,6	1,5
9	300,0	74,9	23,4	1,7
10	299,6	75,0	23,5	1,4
15	300,7	75,0	23,2	1,8
20	300,2	74,5	22,5	2,9
25	300,5	75,2	23,3	1,4
30	300,5	75,4	23,1	1,4
40	299,2	75,5	22,9	1,5





Rys. 4.77 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 350°C na CuZnAl (55% CuO)



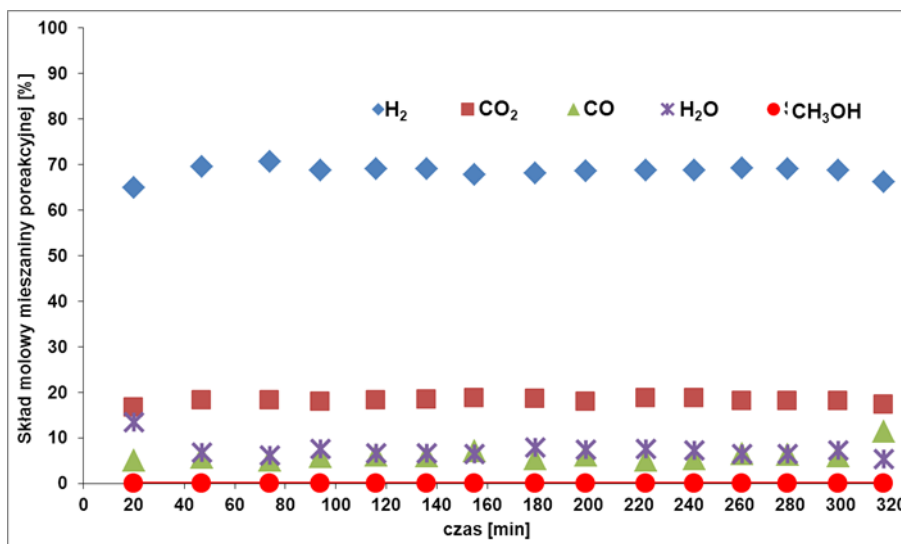
Rys. 4.78 Dyfraktogram XRD katalizatora CuZnAl (55% CuO) po SRM w 300°C

Tabela 4.64 Skład produktów po procesie SRM w 350°C na CuZnAl (55%CuO)

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład produktów reakcji [%mol]				
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>
1	349,6	2,9	97,1	0,0	0,0	0
2	350,0	9,5	90,1	0,4	0,0	0
3	350,1	72,3	24,5	3,0	0,2	0
4	350,0	72,5	21,7	4,8	0,2	0,7
5	350,0	73,6	20,7	4,8	0,0	0,9
6	350,2	74,0	20,5	4,5	0,1	0,9
7	350,0	73,3	20,2	5,3	0,0	1,3
8	350,0	73,3	20,6	4,8	0,1	1,1
9	350,1	73,4	20,4	4,8	0,1	1,2
10	350,1	73,3	20,5	4,7	0,1	1,5
15	349,8	73,2	20,5	4,6	0,1	1,6
20	350,0	74,3	20,1	4,7	0,0	1,0
30	350,0	73,1	20,6	4,8	0,3	1,2
40	350,0	73,9	20,2	4,8	0,0	1,1

**Technika przepływowa**

Rysunek 4.75 obrazuje wyniki analiz produktów uzyskanych na katalizatorze CuZnAl(55% CuO). Stabilność aktywności katalizatora osiągnięto już po 20 minutach od rozpoczęcia dozowania substratów. Stwierdzono 100%-wą całkowitą konwersję metanolu, przy obecności około 6% CO w produktach (Tab. 4.65). Nie zaobserwowano śladów dezaktywacji katalizatora.



Rys. 4.79 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 300°C na CuZnAl (55% CuO) /Q/

Tabela 4.65 Skład produktów po procesie SRM w 300°C na CuZnAl (55%CuO) /Q/

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład produktów reakcji [%mol]		
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO
1	300,3	75,0	19,2	5,8
2	299,9	74,5	19,4	6,0
3	300,0	75,3	19,4	5,3
4	300,3	74,4	19,3	6,2
5	300,1	74,0	19,5	6,6
6	300,0	74,0	19,7	6,3
7	300,1	72,5	19,9	7,6
8	300,0	74,1	20,2	5,7
9	299,9	74,0	19,4	6,6
10	299,9	74,4	20,3	5,4
11	300,1	74,1	20,1	5,8
12	299,8	73,9	19,2	6,8
13	300,1	73,9	19,4	6,7
14	300,2	74,2	19,5	6,3
15	300,1	69,9	18,2	12,0

#### 4.4. Porównanie właściwości katalitycznych badanych układów zawierających miedź

Najważniejsze właściwości układów katalitycznych zawierających miedź oraz najlepsze uzyskane wyniki dla procesu parowego reformingu metanolu prowadzonego techniką impulsową zebrano w tabeli 4.66.

Prawie wszystkie badane katalizatory miedziowe wykazały aktywność w procesie parowego reformingu metanolu do wodoru i CO<sub>2</sub>. Jednakże, podczas testów katalitycznych w mieszaninie poreakcyjnej zawierała także takie związki jak tlenek węgla oraz w niektórych przypadkach CH<sub>4</sub>, CH<sub>2</sub>O oraz CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>.

Wyniki testów katalitycznych uzyskane na Cu<sup>0</sup>+(CuO)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5 (MA) oraz CuO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-W (MA+OT) były bardzo zbliżone do tych uzyskanych na przemysłowym katalizatorze CuZnAl (55% CuO) pomimo znaczących różnic w udziale miedzi tych katalizatorach oraz wielkości całkowitej powierzchni właściwej. Według informacji producenta (INS w Puławach) katalizator przemysłowy CuZnAl zawierał 44% m/m miedzi, podczas gdy w katalizatorze Cu<sup>0</sup>+(CuO)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5 (MA) udział Cu wynosił 65% m/m, a w CuO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-W (MA+OT) niecałe 18% m/m. Powierzchnie właściwe tych katalizatorów wynosiły odpowiednio 34 m<sup>2</sup>/g, 3.9 m<sup>2</sup>/g i 173 m<sup>2</sup>/g. Na tej podstawie można wywnioskować, że w przypadku procesu SRM, ani ilość miedzi ani rozwinięcie powierzchni, nie wpływa znacząco na aktywność układu katalitycznego. Wniosek ten potwierdzają wyniki uzyskane w przypadku układów CuO/MSU-H. Pomimo silnego rozwinięcia powierzchni (powyżej 540 m<sup>2</sup>/g) i zawartości miedzi 3,8 – 15.8 %m/m badane katalizatory nie były aktywne w reakcji konwersji metanolu do H<sub>2</sub> i CO<sub>2</sub>.

Podczas testów impulsowych, złożone układy takie jak, tytaniany wapnia z wbudowaną miedzią Ca<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> i CaTi<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub>, układy spineli Cu+CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> i Cu+CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> oraz podwójne wanadany α/β-Cu<sub>3</sub>Fe<sub>4</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> wykazały niską aktywności katalityczną, nawet przy zastosowaniu wysokich temperatur (400 i 450°C).

Tabela 4.66 Porównanie właściwości katalitycznych układów zawierających miedź na podstawie testów prowadzonych techniką impulsową

Układ		$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ ) po SRM	Optymalna temperatura procesu ( $^{\circ}C$ )	Średnie konwersje całkowite	Udział wodoru w mieszaninie poreakcyjnej (%)	Produkty uboczne	Stabilna aktywność
A1: $Cu^0/Al_2O_3$ (MA)	$Cu^0+(CuO)/Al_2O_3-5$ (MA)	3,9	4,47	300	81,0	61,7	CO (~2,8%)	✓
	$Cu^0+(CuO)/Al_2O_3-10$ (MA)	3,3	3,5	300	60,5	54,7	CO (~3%)	✓
A2: $CuO/Al_2O_3$ (MA+OT, I+OT)	$CuO/\gamma-Al_2O_3-P$ (MA+OT)	123,8	171,5	350	88,3	40,3	CO(~14,5%), $CH_4$ (~0,12%) $CH_3OCH_3$ (~14,6%)	-
	$CuO/\gamma-Al_2O_3-W$ (MA+OT)	173,1	182,6	300	100,0	63,5	CO (~0,8%), $CH_3OCH_3$ (~2,8%)	✓
	$CuO/Al_2O_3-39$ (I+OT)	150,1	147,7	350	100,0	68,5	CO (~2,0%), $CH_3OCH_3$ (~2,8%)	✓
	$CuO/Al_2O_3-62$ (I+OT)	76,9	86,2	350	100,0	68,1	CO (~2,1%), $CH_3OCH_3$ (~1,3%)	✓
A3: $Cu_3Fe_4V_6O_{24}$ (MA, OT)	$\alpha-Cu_3Fe_4V_6O_{24}-8$ (MA)	8,4	10,8	450	92,1	39,0	CO (~6,6%), $CH_4$ (~11,4%)	-
	$\alpha-Cu_3Fe_4V_6O_{24}-18$ (MA)	5,0	9,8	450	97,5	46,2	CO (~%), $CH_4$ (~18,1%)	-
	$\beta-Cu_3Fe_4V_6O_{24}$ (OT)	1,8	2,2	450	95,5	43,2	CO (~5,8%), $CH_4$ (~5,7%)	-
A4: $Cu+CuAl_2O_4-XAl_2O_4$ /X=Mg, Zn/ (MA)	$Cu+CuAl_2O_4-MgAl_2O_4$ (MA)	2,2	2,9	400	71,7	45,4	CO(~11,7%), $CH_4$ (~0,2%) $CH_3OCH_3$ (~3,5%)	-
	$Cu+CuAl_2O_4-ZnAl_2O_4$ (MA)	0,9	3,9	400	99,7	56,3	CO(~9,8%), $CH_4$ (~0,1%) $CH_3OCH_3$ (~1,2%)	-
A5: $CaTiO_3$ z Cu wbudowaną w podsieć Ca lub Ti (MA, OT)	$Ca_{0,6}Cu_{0,4}TiO_3$ (MA)	8,6	7,4	400	46,0	37,4	$CH_4$ (~1,7%), $CH_3OCH_3$ (15%)	-
	$Ca_{0,25}Cu_{0,75}TiO_3$ (MA)	7,8	4,4	400	74,3	56,9	$CH_4$ (~8%), $CH_3OCH_3$ (19%)	-
	$CaTi_{0,6}Cu_{0,4}O_{3-\delta}$ (MA)	2,9	1,5	400	43,0	41,8	$CH_4$ (~2,05%), $CH_3OCH_3$ (15,1%)	-
	$Ca_{0,25}Cu_{0,75}TiO_3$ (OT)	1,2	-	400	43,4	68,0	CO(~13,1%), $CH_4$ (~0,6%) $CH_3OCH_3$ (~25,2%)	-
A6: $CuO/MSU-H$ (I+OT)	$CuO/MSU-H-3,8$ (I+OT)	586,6	614,4	350	100,0	56,8	CO (~19,1%), $CH_3OCH_3$ (~2,6%)	✓
	$CuO/MSU-H-10,5$ (I+OT)	548,9	552,8	350	100,0	55,0	CO (~21,9%), $CH_3OCH_3$ (~3,2%)	✓
	$CuO/MSU-H-15,8$ (I+OT)	541,6	514,6	350	99,9	56,5	CO (~18,0%), $CH_3OCH_3$ (~0,1%)	✓
C1: CuZnAl	CuZnAl (55%CuO)	34,2	42,4	300	94,1	71,3	CO (~1,9%)	✓

Natomiast wysoką aktywność obserwowano podczas procesów parowego reformingu metanolu prowadzonych techniką przepływową (Tab. 4.67). Największe udziały wodoru w mieszaninach poreakcyjnych tj. 72,3% mol uzyskano na katalizatorze  $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-62 (I+OT)}$  oraz 68,9% mol na  $\beta\text{-Cu}_3\text{Fe}_4\text{V}_6\text{O}_{24}$  (OT), a w produktach pojawiły się jedynie niewielkie ilości CO oraz  $\text{CH}_4$ . Dla porównania, w przypadku na katalizatora przemysłowego CuZnAl (55% CuO), udział wodoru w mieszaninie poreakcyjnej był niższy i wynosił 68,5% mol.

Podobną aktywność, w odniesieniu do katalizatora przemysłowego CuZnAl, wykazywał układ  $\text{Cu}^0+(\text{CuO})/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-5 (MA)}$  zawierający 65 %m/m miedzi, który uzyskano z CuO i  $\text{Al}^0$  na drodze mechanochemicznej syntezy. Przy czym całkowita powierzchnia właściwa tego materiału była 10-cio krotnie mniejsza niż w przypadku CuZnAl. Świadczy to o bardzo wysokiej aktywności katalitycznej fazy aktywnej otrzymanej na drodze wysokoenergetycznego mielenia.

Na podstawie wyników testów katalitycznych otrzymanych dla układów  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (MA+OT) prowadzonych techniką impulsową jak również przepływową stwierdzono, że odpowiednim środowiskiem mielenia jest woda. Stosując mielenie na mokro wbudowano większą ilość fazy aktywnej do struktury nośnika, a cały układ wykazał wysoką aktywność w procesie SRM. Doświadczenia wynikające z przeprowadzonych badań w niniejszej pracy uzasadniają celowość kontynuacji badań nad katalizatorami dla procesu parowego reformingu metanolu. Przede wszystkim należy skupić się na mechanochemicznej drodze syntezy katalizatorów wykorzystując głównie współmielenie mające na celu naniesienie fazy aktywnej na nośnik. Wyniki testów katalitycznych pokazały, że przy zastosowaniu wysokoenergetycznego mielenia w jednym etapie można uzyskać gotowy prekursor katalityczny jak np.  $\text{Cu}^0+(\text{CuO})/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-5 (MA)}$ . Wymagane nakłady energii i czasu dla syntezy tego układu były mniejsze w porównaniu do katalizatorów otrzymywanych klasycznymi metodami.

Celowym staje się także poszukiwanie nowych nośników oraz układów katalitycznych, aktywnych w temperaturze bliskiej  $200^\circ\text{C}$ .

Tabela 4.67 Porównanie właściwości katalitycznych układów zawierających miedź na podstawie testów prowadzonych techniką przepływową w 300°C

Układ		$S_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> /g)	Średnie konwersje całkowite	Udział wodoru w mieszaninie poreakcyjnej (%)	Produkty uboczne	Stabilna aktywność
A1: Cu <sup>0</sup> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (MA)	Cu <sup>0</sup> +(CuO)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5 (MA)	3,9	100,0	66,6	CO (~6,7%), CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub> (~0,04%)	✓
	Cu <sup>0</sup> +(CuO)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10 (MA)	3,3	100,0	64,9	CO (~8,5%) CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub> (~0,03%)	✓
A2: CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (MA+OT, I+OT)	CuO/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -P (MA+OT)	123,8	87,7	2,5	CO(~0,14%), CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub> (~20,1%)	-
	CuO/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -W (MA+OT)	173,1	100,0	63,7	CO (~0,7%), CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub> (~3,2%)	✓
	CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -62 (I+OT)	76,9	100,0	72,3	CO (~2,1%)	✓
A3: Cu <sub>3</sub> Fe <sub>4</sub> V <sub>6</sub> O <sub>24</sub> (MA, OT)	β-Cu <sub>3</sub> Fe <sub>4</sub> V <sub>6</sub> O <sub>24</sub> (OT)	1,8	100,0	68,9	CO (~2,8%), CH <sub>4</sub> (~0,02%)	✓
A4: Cu+ CuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -XAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /X=Mg, Zn/ (MA)	Cu+CuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (MA)	0,9	22,1	23,6	CO(~2,4%)	-
A6: CuO/MSU-H (I+OT)	CuO/MSU-H-15,8 (I)	541,6	89,2	43,2	CO (~15,8%), CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub> (~5,2%)	-
C1: CuZnAl	CuZnAl (55%CuO)	34,2	100,0	68,5	CO (~6,1%)	✓





## 5. WNIOSKI

- Wyniki badań fizykochemicznych i katalitycznych wskazują, że fazą aktywną katalitycznie w procesie parowego reformingu metanolu jest miedź  $\text{Cu}^0$ , natomiast nie udało się potwierdzić doniesień literaturowych wskazujących na aktywność  $\text{Cu}^{1+}$  w tym procesie.
- Ani rozwinięcie powierzchni ani wysoki udział miedzi w katalizatorze nie determinują wysokiej aktywności kontaktów w procesie parowego reformingu metanolu.
- Badanie w niniejszej pracy, złożone układy tlenkowe zawierające miedź, takie jak tytaniany wapnia o strukturze perowskitu czy spinele wykazały niską aktywność katalityczną podczas konwersji mieszaniny metanolu i pary wodnej do wodoru i ditlenku węgla.
- Układ podwójnego wanadanu  $\alpha/\beta\text{-Cu}_3\text{Fe}_4\text{V}_6\text{O}_{24}$  w warunkach w jakich prowadzono testy katalityczne ulegał redukcji do mieszaniny  $\text{Cu}^0$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_4$  i  $\text{V}_2\text{O}_3$ . Proces ten powodował wzrost aktywności katalitycznej w procesie SRM.
- Testy katalityczne prowadzone techniką impulsową dają możliwość uzyskania korelacji pomiędzy zmianami struktury katalizatora, a jego aktywnością katalityczną. Dzięki zastosowaniu tej metody badawczej udało się wykazać decydujący wpływ metalicznej miedzi na aktywność katalizatorów parowego reformingu metanolu.

## Literatura cytowana

- [1] I. K. Kapdan i F. Kargi, *Enzyme and Microbial Technology* 38 (2006) 569-582.
- [2] A. Demibras i M. F. Demibras, *Algae Energy, Algae as a New Source of Biodiesel*, Springer, Londyn, 2010.
- [3] S. E. Bozbag i C. Erkey, *The Journal of Supercritical Fluids*, 62 (2012) 1-31.
- [4] M. Ni, D. Y. C. Leung, M. K. H. Leung i K. Sumathy, *Fuel Processing Technology* 87 (2006) 461-472.
- [5] P. Westermann i inni, *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 4135-4141.
- [6] ML. Chong i inni, *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 3277-3287.
- [7] M. Balat i M. Balat, *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 3589-3603.
- [8] P. Corbo, F. Migliardini i O. Veneri, *Hydrogen Fuel Cells for Road Vehicles*, Springer, Londyn, 2011.
- [9] J. Papavasiliou, G. Avgouropoulos i T. Ioannides, *Journal of Catalysis*, 251(2007) 7-20.
- [10] Interntional Energy Agency, *World Energy Outlook 2011*, 2011.
- [11] L. Yong-Feng, D. Xin-Fa i L. Wei-Ming, *International Journal of Hydrogen Energy* 29 (2004) 1617-1621.
- [12] F. Gallucci, L. Paturzo i A. Basile, *Industrial & Engineering Chemistry Research (ACS Publications)* 43 (2004) 2420-2432.
- [13] H.Z. Wang, D.Y.C. Leung, M.K.H. Leung i M. Ni, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13 (2009) 845-853.
- [14] A. Mastalir, B. Frank, A. Szizybalski i H. Soerijanto, *Journal of Catalysis* 230 (2005) 464-475.
- [15] M. F. Hordeski, *Alternative Fuels – The Future of Hydrogen*, The Fairmont Press, Inc. 2008.
- [16] S. M. Kotay i D. Das, *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 258-263.
- [17] P. Searmsirimongkol, P. Ragsunvigitt, M. Leethochawlit i S. Chavadej, *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 12810-12821.
- [18] T. Sreethwong, T. Niyamapa, H. Neramitsuk i inni, *Chemical Engineering Journal* 160 (2010) 322-332.
- [19] R. Kothari i inni, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 12 (2008) 553-563.
- [20] M. Waligórska i M. Łaniecki, *Przemysł Chemiczny* 84/5 (2005) 333-341.
- [21] United Nations, *Kyoto Protocol To The United Nations Framework Convention On Climate Change*, 1998.
- [22] S. D. Jones, L. M. Neal i H. E. Hagelin-Weaver, *Applied Catalysis B: Environmental* 84 (2008) 631-642.

- [23] S. D. Jones, H. E. Hagelin-Weaver, *Applied Catalysis B: Environmental* 90 (2009) 195-204.
- [24] B. Lorenzut, T. Montini, L. De Rogatis i inni, *Applied Catalysis B: Environmental* 101 (2011) 397-408.
- [25] S. D. Jones, L. M. Neal, M. L. Everett i inni, *Applied Surface Science* 256 (2010) 7345-7353.
- [26] T-J Huang i H-M Chen, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 6218-6226.
- [27] S. Sá, H. Silva, L. Brandão i inni, *Applied Catalysis B: Environmental* 99 (2010) 43-57.
- [28] G. Centi i R. A. van Santen (ed.), *Catalysis for Renewables*, Wiley-VCH, 2007.
- [29] V. Palma, F. Castaldo, P. Ciambelli i G. Iaquaniello, *Clean Technologies and Environmental Policy* 14, 5 (2012) 973-987.
- [30] P. Kuchonthara, B. Puttasawat, P. Piumsomboon i inni, *Korean Journal Chemical Engineering* 29, 11 (2012) 1525-1530.
- [31] Y.-K. Oh i inni, *Biotechnology and Bioprocess Engineering* 10 (2005) 270-274.
- [32] W.-H. Chen i B.-J. Lin, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 1987-1997.
- [33] D. Minić (ed.), *Hydrogen Energy – Challenges and Perspectives*, InTech, 2012.
- [34] F. Orecchini i E. Bocci, *Energy* 32 (2007) 1006-1011.
- [35] D.P. Serrano, J.A. Botas, J.L.G. Fierro i inni, *Fuel* 89 (2010) 1241-1248.
- [36] L. Gao, G. Sun i S. Kawi, *Journal of Solid State Chemistry* 181(2008) 7-13.
- [37] G. L. Chiarello, M. H. Aguirre i E. Selli, *Journal of Catalysis* 273 (2010) 182-190.
- [38] K. Föttinger, J. A. van Bokhoven, M. Nachtegaal i G. Rupprechter, *The Journal of Pchysical Chemistry Letters* 2 (2011) 428-433.
- [39] H-M Yang i M-K Chan, *Catalysis Communications* 12 (2011) 1389-1395.
- [40] D. Zeng, M. Pan, L. Wang i Y. Tang, *Applied Energy* 91 (2012) 208-213.
- [41] S. Monyanon, A. Luengnaruemitchai i S. Pongstabodee, *Fuel Processing Technology* 96 (2012) 160-168.
- [42] S. Danwittayakul i J. Dutta, *International Journal of Hydrogen Energy* 37, 7 (2012) 5518-5526.
- [43] A.Haghofer, K. Föttinger, F. Girgsdies i inni, *Journal of Catalysis* 286 (2012) 13-21.
- [44] L. Guczi i A. Erdőhelyi (ed.), *Catalysis for Alternative Energy Generation*, Springer, 2012,
- [45] R. L. Barbosa, V. Papaefthimiou, Y. T. Law i inni, *The Journal of Pchysical Chemistry C*, 117 (2013) 6143-6150.

- [46] R. M. Navarro, M. A. Peña i J. L. G. Fierro, *Chemical Review* 107 (2007) 3952-3991.
- [47] A. Penkova, L. Bobadilla, S. Ivanova i inni, *Applied Catalysis A: General* 392 (2011) 184-191.
- [48] A. Demibras, *Biohydrogen For Future Engine Fuel Demands*, Springer 2009.
- [49] B. Boundy, S. W. Diegel, L. Wright i S. C. Davis, *Biomass Energy Data Book*, Oak Ridge National Laboratory 2011, Appendix A.
- [50] J. D. Holladay, Y. Wang i E. Jones, *Chemical Review*, 104 (2004) 4767-4790.
- [51] G. Busca, T. Montanari, C. Resini i inni, *Catalysis Today* 143 (2009) 2-8.
- [52] R. Pérez-Hernández, A. Gutiérrez-Martínez, J. Palacios i inni, *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 6601-6608.
- [53] P. López, G. Mondragón-Galicia, M. E. Espinosa-Pesqueira i inni, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 9018-9027.
- [54] A. Haghofer, D. Ferri, K. Föttinger i G. Rupprechter, *ACS Catalysis* 2 (2012) 2305-2315.
- [55] Z. Liu, X. Y. Ling, X. Su i J. Y. Lee, *The Journal of Physical Chemistry B* 108 (2004) 8234-8240.
- [56] O. Zerbinati, *Journal of Chemical Education* 79, 7 (2002) 829-831.
- [57] K. Sundmacher, *Industrial & Engineering Chemistry Research (ACS Publications)* 49 (2010) 10159-10182.
- [58] O. M. Ilinich, Y. Liu, E. M. Waterman i inni, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 52 (2013) 638-644.
- [59] Anthony M. Moos, *Industrial and Engineering Chemistry* 52, 4 (1960) 291-292
- [60] K. V. Kordesch i G. R. Simaer, *Chemical Review* 95 (1995) 191-207.
- [61] <http://www.hydrogen-fc.com/advantage-of-fuel-cell-technology/>
- [62] M. C. Williams, *Fuel Cell Handbook*, EG&G Services Parsons, Inc., 2000.
- [63] Hydrogen & Fuel Cells, Review of National R&D Programs, OECD/IEA 2004, 25.
- [64] F. J. Barclay, *Fuel Cells, Engines and Hydrogen; An Exergy Approach*, Wiley 2006.
- [65] D. Booth, *Home Power* 35 (1993) 37-40.
- [66] N. Iwasa, M. Yoshikawa, W. Nomura i M. Arai, *Applied Catalysis A: General* 292 (2005) 215-222.
- [67] B. Sørensen, *Hydrogen and Fuel Cells*, Elsevier, 2005, 200-202.
- [68] <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/221374/fuel-cell>.
- [69] G. K. Smith, S. Lin, W. Lai i inni, *Surface Science* 605 (2011) 750-759.
- [70] M. Yang, S. Li i G. Chen, *Applied Catalysis B: Environmental* 101 (2011) 409-416.

- [71] H. Purnama, F. Girgsdies, T. Ressler i inni *Catalysis Letters* 94, 1-2 (2004) 61-68.
- [72] M. V. Twigg i M. S. Spencer, *Topics in Catalysis* 22, 3-4 (2003) 191-203.
- [73] H. Liu i J. Zhang (ed.), *Electrocatalysis of Direct Methanol Fuel Cells: From Fundamentals to Applications*, Rozdział 1.
- [74] M. Ditaranto, J. E. Hustad, T. Slungaard i A-H. Briand, *Energy & Fuels* 21 (2007) 1982-1988.
- [75] S. H. Seo i C. S. Lee, *Energy & Fuels* 22 (2008) 1204-1211.
- [76] W. Wu i Y.-T. Lin, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 49 (2010) 5725-5733.
- [77] C. Fang, D. Julius, S. W. Tay i inni, *The Journal of Physical Chemistry B* 116 (2012) 6416-6424.
- [78] T. K. Gosh i M. A. Prelas, *Energy Resources and Systems*, Springer, 2011.
- [79] E. Grzywa i J. Molenda, *Technologia podstawowych syntez organicznych*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne (1987, 2008) T2.
- [80] E. Grzywa i J. Molenda, *Technologia podstawowych syntez organicznych*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne (1987, 2008) T1.
- [81] J. v. Linde, Hydrogen – purchase or on-site production, 1990 (przedrukowane z *Chemical Plants + Processing*).
- [82] <http://www.caloric.com/en/produkte/h2-generation/methanol-reforming/methanol-reforming.html>.
- [83] S. Sarkar i A. Kumar, *Bioresource Technology* 101 (2010) 7350-7361.
- [84] P. K. Seelam, S. Liguori, A. Iulianelli i inni, *Catalysis Today* 193 (2012) 42-48.
- [85] L. Yermán, N. Homs i P. Ramírez de la Piscina, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011.
- [86] [http://www.kyotoinhome.info/PL/educ/Rozdzial\\_8.pdf](http://www.kyotoinhome.info/PL/educ/Rozdzial_8.pdf)
- [87] W-H Cheng, I. Chen, J-S Liou i S-S Lin, *Topics in Catalysis* 3-4, 22 (2003) 225-233.
- [88] K- Lin, C-Y Pan, S. Chowdhury i inni, *Thin Solid Films* 519 (2011) 4681-4686.
- [89] X. Zhang, H. Hu, Y. Zhu i S. Zhu, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 45 (2006) 7997-8001.
- [90] S. Henpraserttae, P. Limthongkul i P. Toochinda, *MonatshChem* 141 (2010) 269-277.
- [91] X.-K. Gu i W.-X. Li, *Journal of Physical Chemistry C* 114 (2010) 21539-21547.
- [92] M-C Tsai, J-H Wang, C-C Shen i C-T Yeh, *Journal of Catalysis* 279 (2011) 241-245.
- [93] M. Friedrich, D. Teschner, A. Knop-Gericke i M. Armbrüster, *Journal of Catalysis* 285 (2012) 41-47.

- [94] I. Eswaramoorthi i A.K. Dalai, *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 2580-2590.
- [95] W-H Chen i Y-J Syu, *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 3397-3408.
- [96] T. Durka, G. D. Stefanidis, T. Van Gerven i A. I. Stankiewicz, *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 12843-12852.
- [97] R. Pérez-Hermández, G. Mondragón Galicia, D. Mendoza Anaya i inni, *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 4569-4576.
- [98] S. H. Ahn, O. J. Kwon, I. Choi i J. J. Kim, *Catalysis Communications* 10 (2009) 2018-2022.
- [99] J-S Suh, M-T Lee, R. Greif i C. P. Grigoropoulos, *Journal of Power Sources* 173 (2007) 458-466.
- [100] A. Iulianelli, T. Longo i A. Basile, *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 5583-5588.
- [101] C-C Chang, C-Ch Hsu, C-T Chang i inni, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 11176-11184.
- [102] C-C Chang, J-W Wang, C-T Chang i inni, *Chemical Engineering Journal* 192 (2012) 350-356.
- [103] D. R. Palo, R. A. Dagle i J. D. Holladay, *Chemical Review* 107 (2007) 3992-4021.
- [104] B. Lindström i L. J. Pettersson, *International Journal of Hydrogen Energy* 26 (2001) 923-933.
- [105] N. Katiyar, S. Kumar i S. Kumar, *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (2013) 1363-1375.
- [106] K. Faungnawakij, R. Kikuchi i K. Eguchi, *Journal of Power Sources* 161 (2006) 87-94.
- [107] H. Purnama, praca doktorska *Catalytic Study of Copper based Catalysts for Steam Reforming of Methanol*, Berlin 2003.
- [108] D. G. Löffler, S. D. McDermott i C. N. Renn, *Journal of Power Source* 114 (2003) 15-20.
- [109] B. Frank, F. C. Jentoft, H. Soerijanto i inni, *Journal of Catalysis* 246 (2007) 177-192.
- [110] M. Li, K. Duraiswamy i M. Knobbe, *Chemical Engineering Science* 67 (2012) 26-33.
- [111] Hydrocarbon Processing, Gas Processes Handbook 2004, str. 39.
- [112] B. L. Kniep, F. Girgsdies i T. Ressler, *Journal of Catalysis* 236 (2005) 34-44.
- [113] G. Marbán, T. Valdés-Solís i A. B. Fuertes, *Catalysis Letters* 118 (2007) 8-14.
- [114] S. Kameoka, M. Okada i A. Pang Tsai, *Catalysis Letters* 120 (2008) 252-256.



- [115] R. O. Idem i N. N. Bakhshi, *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 74 (1996) 288-300.
- [116] H. Oguchi, H. Kanai, K. Utani i inni, *Applied Catalysis A: General* 293 (2005) 64-70.
- [117] H. Oguchi, T. Nishiguchi, T. Matsumoto i inni, *Applied Catalysis A: General* 281 (2005) 69-73.
- [118] N. Iwasa, T. Mayanagi, N. Ogawa i inni, *Catalysis Letters* 54 (1998) 119-123.
- [119] S. Kameoka, T. Kimura i A. P. Tsai, *Catalysis Letters* 131 (2009) 219-224.
- [120] D. V. Andreev, S. V. Korotaev, R. M. Khantakov i inni, *Kinetics and Catalysis* 50, 2 (2009) 241-246.
- [121] Y. Matsumura i H. Ishibe, *Applied Catalysis B: Environmental* 91 (2009) 524-532.
- [122] Y. Matsumura i H. Ishibe, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 345 (2011) 44-53.
- [123] P. P. C. Udani, P. V. D. S. Gunawardana, H. C. Lee i D. H. Kim, *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 7648-7655.
- [124] S. Kameoka, T. Tanabe i A. P. Tsai, *Catalysis Letters* 100 (2005) 89-93.
- [125] Q. Liu, L.-C. Wang, M. Chen i inni, *Catalysis Letters* 121 (2008) 144-150.
- [126] T. Fukunaga, N. Ryumon, N. Ichikuni i S. Shimazu, *Catalysis Communications* 10 (2009) 1800-1803.
- [127] S.-C. Yang, W.-N. Su, S. D. Lin i inni, *Applied Catalysis B: Environmental* 106 (2011) 650-656.
- [128] P. Kurr, I. Kasatkin, F. Girgsdies i inni, *Applied Catalysis A: General* 348 (2008) 153-164.
- [129] N. Iwasa, S. Masuda i N. Takezawa, *Reaction Kinetics Catalysis Letters* 55, 2 (1995) 349-353.
- [130] Q. Zhao, H. Lorenz, S. Turner i inni, *Applied Catalysis A: General* 375 (2010) 188-195.
- [131] H. Lorenz, S. Turner, O. I. Lebedev i inni, *Applied Catalysis A: General* 374 (2010) 180-188.
- [132] C. Rameshan, C. Weilach, W. Stadlmayr i inni, *Journal of Catalysis* 276 (2010) 101-113.
- [133] R. Pérez-Hernández, A. D. Avendaño, E. Rubio i V. Rodríguez-Lugo, *Topics in Catalysis* 54, 8-9 (2011) 572-578.
- [134] B. Grzybowska-Świerkosz, *Elementy katalizy heterogenicznej*, WN PWN, Warszawa 1993, rozdział 6, str. 106.
- [135] V. V. Kuznetsov i O. V. Vitovsky, *Journal of Engineering Thermophysics* 17, 3 (2008) 191-195.
- [136] Y. Matsumura i H. Ishibe, *Journal of Catalysis* 268 (2009) 282-289.



- [137] V. V. Boldyrev i K. Tkáčová, *Journal of Materials Synthesis and Processing* 8, 3/4 (2000) 121-132.
- [138] A. F. Fuentes i L. Takacs, *Journal of Material Science* 48 (2013) 598-611.
- [139] V. A. Zazhigalov, J. Haber, J. Stoch i inni, *Applied Catalysis A: General* 96 (1993) 135-150.
- [140] V. A. Zazhigalov, *Catalysis and Catalysts* 28 (1992) 3-19.
- [141] G. Centi, *Catalysis Today* 15 (1993) 1-253.
- [142] S. Albonetti, F. Cavani i F. Trifiro, *Catalysis Reviews – Science and Engineering* 38 (1996) 413-438.
- [143] B. K. Hodnett, *Heterogeneous catalytic oxidation: Fundamental and technological aspects of the selective and total oxidation of organic compounds*, Wiley and Sons, Nowy Jork, 2000.
- [144] G. Centi, F. Cavani i F. Trifiro, *Selective oxidation by heterogeneous catalysis*, Kluwer Acad. Nowy Jork, 2001.
- [145] V. Sobalik, O. Lapina, O. Novgorodova i V. Mastikhin, *Applied Catalysis A: General* 63 (1990) 191-195.
- [146] O. Lapina, A. Shubin i A. Nosov, *The Journal of Physical Chemistry B* 103 (1999) 7579-7606.
- [147] D. A. Bulushev, L. Kiwi-Minsker i A. Renken, *Catalysis Today* 57 (2000) 231-239.
- [148] V. A. Zazhigalov, S. V. Khalameida, Y. P. Zaitsev i I. V. Becherikova, 4th World Congress on Oxidation Catalysis Extended Abstracts 1 (2001) 291-297, Poczdam, Niemcy.
- [149] K. Wieczorek-Ciurowa, A. Gomulczak i V. A. Zazhigalov, *Polish Journal of Chemistry* 82 (2008) 191-198.
- [150] K. Wieczorek-Ciurowa, A. Gomulczak, J. Rakoczy i inni, *Polish Journal of Applied Chemistry XLIX* 4 (2005) 253-262.
- [151] C. Suryanarayana i N. Al-Aqeeli, *Progress in Materials Science* 58 (2013) 383-502.
- [152] M. Jurczyk, *Mechaniczna synteza*, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 2003.
- [153] C. Bréchnignac, P. Houndy i M. Lahmani (ed.), *Nanomaterials and Nanochemistry*, Springer, Paryż 2007.
- [154] J. Park, W. Kim, C. Suh i S. Kim, *Metals and Materials International* 18, 2 (2012) 237-241.
- [155] M. Lachowska, *Inżynieria Chemiczna i Procesowa* 25 (2004) 231-238.
- [156] [http://www.topsoe.com/business\\_areas/ammonia/processes/steam\\_reforming/tubular\\_reforming.aspx](http://www.topsoe.com/business_areas/ammonia/processes/steam_reforming/tubular_reforming.aspx)
- [157] B. Emonts, J. Bøgild Hansen, S. Lægsgaard Jørgensen i inni, *Journal of Power Sources* 71 (1998) 288-293.
- [158] W. Wiese, B. Emonts i R. Peters, *Journal of Power Sources* 84 (1999) 187-193.

- [159] R. Peters, H. G. Düsterwald i B. Höhle, *Journal of Power Sources* 86 (2000) 507-514.
- [160] R.-Y. Chein, Y.-C. Chen, Y.-S. Lin i J. N. Chung, *International Journal of Thermal Sciences* 50 (2011) 1253-1262.
- [161] K. Zeńczak, P. Michorczyk, R. Rachwalik i J. Ogonowski, *Technical Transactions* 10 (2010) 353.
- [162] K. Wieczorek-Ciurowa, in: M. Sopicka-Lizer (Ed.), *High-Energy Ball Milling, Mechanochemical processing of nanopowders*, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 2010, 193-223.
- [163] A. Beskrovnyy, N. Guskos, J. Typek i inni, *Reviews on Advanced Material Science* 12 (2006) 166-171.
- [164] M. Kurzawa, A. Błońska-Tabero, *Materials Research Bulletin* 37 (2002) 849-854.
- [165] M. Kurzawa, M. Bosacka, E. Filipek, I. Rychłowska-Himmel, *Central European Journal of Chemistry* 7(2) (2009) 179-183.
- [166] P. Dulian, praca doktorska Mechanochemiczne wytwarzanie materiałów ceramicznych o specyficznych właściwościach elektrycznych i katalitycznych, Politechnika Krakowska, 2013.
- [167] E. Filipek, *Solid State Science* 8 (2006) 577-588.
- [168] T. Groń, E. Filipek, H. Duda i inni, *Journal of Alloys and Compounds* 480 (2009) 16-18.
- [169] E. Filipek i K. Wieczorek-Ciurowa, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 97 (2009) 105-110.
- [170] G. Fierro, M. Lo Jacono, M. Inversi i inni, *Journal of Catalysis* 148 (1994) 709-721.
- [171] P. A. Webb i C. Orr, *Analytical Methods in Fine Particle Technology*, Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, GA USA, 1997.
- [172] K. Wieczorek-Ciurowa, K. Gamrat i Z. Sawłowicz, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 80 (2005) 619-623.
- [173] K. Wieczorek-Ciurowa, D. Oleszak i K. Gamrat, *Chemistry for Sustainable Development* 15 (2007) 255-258.
- [174] S. Kaliaguine, A. Van Naste, V. Szabo i inni, *Applied Catalysis A: General* 209 (2001) 345-358.
- [175] J.M. Hughes, S.J. Starkey, M.L. Malinconico, L.L. Malinconico, *Am. Mineral.* 72 (1987) 1000-1005.
- [176] M.A. Lafontaine, J.M. Grenéche, Y. Laligant, G. Férey, *Journal of Solid State Chemistry* 108 (1994) 1-10.
- [177] J. Rakoczy, J. Nizioł, K. Wieczorek-Ciurowa, P. Dulian, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 108 (2012) 81-89.
- [178] R. Tleimat-Manzalji, D. Bianchi i G. M. Pajonk, *Reaction Kinetics Catalysis Letters* 51, 1 (1993) 29-37.

- [179] Q. Ge, Y. Huang i F. Qiu, *Reaction Kinetics Catalysis Letters* 63, 1 (1998) 137-142.
- [180] Y. I. Pyatnitskii, P. E. Strizhak i N. K. Lunev, *Theoretical and Experimental Chemistry*, 45, 9 (2009) 325-330.
- [181] D. Mao, J. Xia, B. Zhang i G. Lu, *Energy Conversion and Management* 51 (2010) 1134-1139.
- [182] M. Stiefel, R. Ahmad, U. Arnold i M. Döring, *Fuel Processing Technology* 92 (2011) 1466-1474.
- [183] W.-H. Chen, B.-J. Lin, H.-M. Lee i M.-H. Huang, *Applied Energy* 98 (2012) 92-101.
- [184] K. Wieczorek-Ciurowa, J. Rakoczy, A. Błońska-Tabero i inni, *Catalysis Today* 176,1 (2011) 314-317.
- [185] J. Nizioł, J. Rakoczy, *Monographic studies in molecular sieves: synthesis, characterization and applications* 2 (2012) 67-72.
- [186] L. Romański, *Wodór nośnikiem energii*, Wydawnictwo Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu, Wrocław 2007.
- [187] T. L. Reitz, P. L. Lee, K. F. Czaplewski i inni, *Journal of Catalysis* 199 (2001) 193-201.
- [188] K.-I. Xchiu, F.-I. Kwong i D. H. L. Ng, *Current Applied Physics* 12 (2012) 1195-1198.
- [189] M. Turco, G. Bagnasco, U. Constantino i inni, *Journal of Catalysis* 228 (2004) 43-55.
- [190] R. Peters, H.-G. Düsterwald, B. Höhle i inni, *Microreaction Technology cz. 1, Scouting Study About the Use of Microreactors for Gas Supply in a PEM Fuel Cell System for Traction*, Springer Berlin Heidelberg 1998, 27-34.
- [191] W. Tong, A. West, K. Cheung i inni, *ACS Catalysis* 3, 6 (2013) 1231-1244.
- [192] L. Takacs, *Nanostructured Materials* 2, 3 (1993) 241-249.
- [193] B. Formanek, A. Maciejny, K. Szopiński, A. Olszówka-Myalska, *Inżynieria Materiałowa*, 3 (1999) 137-143.
- [194] P. Baláž, *Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2008.
- [195] V. V. Volkov, K. G. Myakishev, *Inorganica Chimica Acta* 289, 1-2 (1999) 51-57
- [196] P. Baláž, I. Ebert, *Hydrometallurgy* 27, 2 (1991) 141-150.
- [197] L. Turčániová, P. Baláž, *Journal of Materials Synthesis and Processing* 8, 5-6 (2000) 365-367.
- [198] L. D. Field, S. Sternhell, H.V. Wilton, *Mechanochemistry of some hydrocarbons*, *Tetrahedron* 53, 11 (1997) 4051-4062.
- [199] Q. Zhang, F. Saito, *Advanced Powder Technology* 23, 5 (2012) 523-531.
- [200] T.-C Li, L. Yang, Z.-M. Li, T.-L. Zhang, *Hanneng Cailiao/Chinese Journal of Energetic Materials* 20 3 (2012) 371-379.

- [201] V. Berbenni, A. Marini, P. Matteazzi i inni, *Journal of the European Ceramic Society* 23, 3 (2003) 527-536.
- [202] R.A. Varin, Ch. Chiu, *Journal of Alloys and Compounds* 407, 1-2 (2006) 268-273.

## Streszczenie

Katalityczny proces parowego reformingu metanolu przebiega w relatywnie łagodnych warunkach i dzięki temu może być stosowany do produkcji wodoru w instalacjach mobilnych. Bardzo istotną rolę w tym procesie odgrywa katalizator, który powinien charakteryzować się wysoką aktywnością w temperaturach poniżej 250°C.

Celem rozprawy doktorskiej było określenie właściwości fizykochemicznych i aktywności katalitycznej wybranych układów tlenkowych zawierających miedź. Katalizatory miedziowe otrzymane były metodami mechanochemicznymi, a dla celów porównawczych badano również układy przygotowane na drodze wysokotemperaturowej syntezy oraz impregnacji.

Testy katalityczne prowadzono techniką impulsową, a dla wybranych układów techniką ciągłą.

Najwyższą aktywność w procesie parowej konwersji metanolu do wodoru obserwowano dla układów  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-W}$  (MA) oraz  $\text{Cu}^0+(\text{CuO})/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-5}$  (MA) syntezowanych mechanochemicznie. W przypadku tego układu wykazano, że fazą decydującą o wysokiej aktywności katalitycznej jest faza metalicznej miedzi.

## Summary

The catalytic process of steam reforming of methanol proceeds in relatively mild conditions and thus can be used to produce hydrogen in mobile systems. The catalyst used in this process, that plays very important role in this process, should be of high activity at temperatures below 250°C.

The aim of presented PhD thesis was to determine the physicochemical properties and catalytic activity of selected copper oxide containing systems. Copper catalysts were prepared by means of mechanochemical methods and, for comparative purposes, systems prepared by high-temperature synthesis as well as impregnation were also tested.

Catalytic tests were carried out using the pulse technique. For the selected systems, also using continuous techniques.

The highest activity in the process of steam reforming of methanol to hydrogen was observed for the  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-W}$  and  $\text{Cu}^0+(\text{CuO})/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-5}$  systems that was synthesized mechanochemically. In this cause, the crucial phase of the high catalytic activity was the metallic phase of copper.



## Załączniki:

## Załącznik 1. Wykaz Rysunków

Nr .....	Str.
1.1 Porównanie sprawności przetwarzania energii chemicznej na elektryczną silników spalinowych i ogniwo paliwowych [61].....	23
1.2 Zasada działania ogniwa paliwowego typu PEM [68].....	25
1.3 Schemat układu DMFC [186].....	28
1.4 Schemat ideowy gospodarki wodorem w rafinerii ropy naftowej [80] S – surowe frakcje naftowe, H – ciężki hydrogenizat, HDS – hydroodsiarczenie, (1) gaz wodorowy z wytwórni wodoru powyżej 95% H <sub>2</sub> , (2) gaz wodorowy z reformingu benzyn 75-85% H <sub>2</sub> , (3) gaz wodorowy z odzysku powyżej 95% H <sub>2</sub> , (4) gazy odlotowe z rafineryjnych procesów „wodorowych” (A-D) 30-70% H <sub>2</sub> , (5) frakcja metanowo-wodorowa wydzielona z gazów tzw. pirolizy olefinowej ok. 70% H <sub>2</sub> , (6) opalowe gazy rafineryjne, (7) gazy „kwaśne” bogate w siarkowodór (70-80% obj. H <sub>2</sub> S).....	31
1.5 Koszty wytwarzania wodoru w 2000 roku [186] .....	32
1.6 Uproszczony schemat procesu parowego reformingu [81].....	35
1.7 Możliwe ścieżki reakcji rozkładu metanolu.....	39
1.8 Schemat konwersji metanolu z parą wodną [107].....	41
1.9 Cykl katalityczny parowego reformingu metanolu na podstawie badań Jiang, Peppley oraz Takezawa i Iwasa. Dotyczy różnych aktywnych centrów na powierzchni S <sub>A</sub> i S <sub>B</sub> [109].....	42
1.10 Uproszczony schemat procesu parowego reformingu metanolu [111].....	44
1.11 Produkcja wodoru dla układu napędowego PEMFC [159].....	45
1.12 Schemat zestawu doświadczalnego [160].....	46
1.13 Schemat i zasada działania samochodu wyposażonego w ogniwo paliwowe DMFC[186]: 1 – zbiornik metanolu, 2 – reformer, 3 – ogniwo paliwowe, 4 – przetwornik prądu elektrycznego, 5 – silnik elektryczny, 6 – sprężarka powietrza.....	46
2.1 Wysokoenergetyczne planetarne młyny kulowe a) <i>Pulverisette 6</i> (Fritsch, GmbH) i b) <i>Activator 2S</i> (Nowosybirsk Corp.) .....	67
2.2 Schemat pracy układu zaworu dziesięciodrożnego a) otwarcie i b) zamknięcie zaworu.....	74
2.3 Przygotowanie katalizatora do określonych rozmiarów ziarn.....	77
2.4 Schemat aparatury do prowadzenia testów katalitycznych. Układ dla testów impulsowych.....	77
3.1 Dyfraktogram XRD układu CuO-Al.....	79
3.2 Mikrofotografia SEM/BSE dla CuO-Al.....	79
3.3 Dyfraktogram XRD układu Cu <sup>0</sup> +(CuO)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5 (MA) .....	80
3.4 Mikrofotografia SEM/BSE dla Cu <sup>0</sup> +(CuO)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5 (MA) .....	80
3.5 SEM/BSE dla Cu <sup>0</sup> +(CuO)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5 (MA).....	81
3.6 Dyfraktogram XRD układu Cu <sup>0</sup> +(CuO)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10 (MA) .....	81
3.7 Mikrofotografia SEM/BSE Cu <sup>0</sup> +(CuO)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10 (MA) .....	82
3.8 Widmo TPR-H <sub>2</sub> dla stechiometrycznej mieszaniny CuO - Al.....	83
3.9 Widmo TPR-H <sub>2</sub> dla układu Cu <sup>0</sup> +(CuO)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5 (MA) .....	83
3.10 Dyfraktogram XRD czystego bemitu.....	84
3.11 Dyfraktogram XRD $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	84
3.12 Dyfraktogram XRD Cu <sup>0</sup> /bemit (P) (MA) po obróbce mechanochemicznej.....	85
3.13 Dyfraktogram XRD CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (P) (MA+OT) po obróbce mechanochemicznej i prażeniu 550°C.....	85
3.14 Dyfraktogram XRD Cu <sup>0</sup> /bemit (W) (MA) po obróbce mechanochemicznej.....	86
3.15 Dyfraktogram XRD CuO/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (W) (MA+OT) po obróbce mechanochemicznej i prażeniu 550°C.....	86
3.16 Mikrofotografia SEM CuO/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (W) (MA+OT) .....	87
3.17 Mikrofotografia SEM/EDS CuO/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (W) (MA+OT), Spectrum 2 – widmo ogólne z wybranego obszaru.....	87
3.18 Mikrofotografia SEM oraz analizy EDS CuO/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (W) (MA+OT) .....	88
3.19 Dyfraktogram XRD układu CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -39 (I+OT) .....	90
3.20 Dyfraktogram XRD układu CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -62 (I+OT) .....	90
3.21 Mikrofotografia SEM/EDS 39CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (I+OT), Spectrum 1 – widmo wybranego obszaru.....	90



<b>3.22</b> Mikrofotografia SEM/EDS CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -39 (I+OT), Spectrum 1 – widmo całego obszaru, Spectrum 2 – widmo z punktu, Spectrum 3 – widmo z punktu.....	90
<b>3.23</b> Mikrofotografia SEM/EDS CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -62 (I+OT), Spectrum 1 – widmo z całego obszaru.....	91
<b>3.24</b> Mikrofotografia SEM/EDS CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -62 (I+OT), Spectrum 2 – widmo z całego obszaru, Spectrum 3 – widmo z punktu.....	91
<b>3.25</b> Dyfraktogram XRD układu $\alpha$ -Cu <sub>3</sub> Fe <sub>4</sub> (VO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> -8 (MA) .....	92
<b>3.26</b> Mikrofotografia SEM próbki $\alpha$ -Cu <sub>3</sub> Fe <sub>4</sub> (VO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> -8 (MA) .....	93
<b>3.27</b> Mikrofotografia SEM/EDS $\alpha$ -Cu <sub>3</sub> Fe <sub>4</sub> (VO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> -8 (MA), Spectrum 1 – widmo z całego obszaru, Spectrum 2 – widmo z punktu.....	93
<b>3.28</b> Mikrofotografia SEM/EDS dla $\alpha$ -Cu <sub>3</sub> Fe <sub>4</sub> (VO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> -8 (MA), Spectrum 3 – widmo z całego obszaru, Spectrum 4 – widmo z punktu.....	94
<b>3.29</b> Mikrofotografia SEM/EDS dla $\alpha$ -Cu <sub>3</sub> Fe <sub>4</sub> (VO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> -8 (MA), Spectrum 5 – widmo z punktu.....	94
<b>3.30</b> Dyfraktogram XRD $\alpha$ -Cu <sub>3</sub> Fe <sub>4</sub> (VO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> -18 (MA) .....	95
<b>3.31</b> Dyfraktogram XRD $\beta$ -Cu <sub>3</sub> Fe <sub>4</sub> (VO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (I+OT) .....	95
<b>3.32</b> Zarejestrowane zmiany temperatury i ciśnienia występujące podczas mielenia układu CuO-Mg-Al.....	96
<b>3.33</b> Dyfraktogram XRD układu Cu+CuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (MA) .....	96
<b>3.34</b> Mikrofotografia SEM/BSE układu Cu+CuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (MA), Spectrum 1 – widmo z punktu.....	97
<b>3.35</b> Mikrofotografia SEM/BSE układu Cu+CuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (MA), Spectrum 2 – widmo z punktu, Spectrum 4 – widmo z punktu.....	97
<b>3.36</b> Mikrofotografia SEM/BSE układu Cu+CuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (MA) .....	98
<b>3.37.</b> Zarejestrowane zmiany temperatury i ciśnienia (wyniki pomiarów GTM) występujące podczas mielenia układu CuO-Zn-Al.....	98
<b>3.38</b> Dyfraktogram XRD układu Cu+CuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (MA) .....	99
<b>3.39</b> Dyfraktogram XRD CaTiO <sub>3</sub> -1,5 (MA) .....	100
<b>3.40</b> Dyfraktogram XRD Ca <sub>0,6</sub> Cu <sub>0,4</sub> TiO <sub>3</sub> -1,5 (MA) .....	100
<b>3.41</b> Dyfraktogram XRD Ca <sub>0,25</sub> Cu <sub>0,75</sub> TiO <sub>3</sub> -1,5 (MA) .....	100
<b>3.42</b> Dyfraktogram XRD CaTiO <sub>3</sub> -3.....	101
<b>3.43</b> Dyfraktogram XRD CaTi <sub>0,6</sub> Cu <sub>0,4</sub> O <sub>3-6</sub> -3 (MA) .....	101
<b>3.44</b> Dyfraktogram XRD Ca <sub>0,25</sub> Cu <sub>0,75</sub> TiO <sub>3</sub> (OT) .....	102
<b>3.45</b> Dyfraktogram XRD wyjściowego MSU-H (zakres niskokątowy) .....	104
<b>3.46</b> Dyfraktogram XRD układu CuO/MSU-H-3,8 (I+OT) a) zakres niskich i b) wysokich kątów.....	104
<b>3.47</b> Dyfraktogram XRD układu CuO/MSU-H-10,5 (I+OT), a) zakres niskich i b) wysokich kątów.....	104
<b>3.48</b> Dyfraktogram XRD układu CuO/MSU-H-15,8 (I+OT), a) zakres niskich i b) wysokich kątów.....	105
<b>3.49</b> Pomiar TPR-H <sub>2</sub> dla materiału MSU-H układów CuO/MSU-H (I+OT).....	105
<b>3.50</b> Dyfraktogram XRD Ni <sup>0</sup> /bemitu-P (MA) .....	106
<b>3.51</b> Dyfraktogram XRD Ni <sup>0</sup> /bemitu-W (MA) .....	106
<b>3.52</b> Dyfraktogram XRD Mg <sub>3</sub> Fe <sub>4</sub> (VO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (MA+OT) .....	108
<b>3.53</b> Dyfraktogram XRD roztworu stałego MoO <sub>3</sub> w Sb <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (OT).....	108
<b>3.54</b> Dyfraktogram XRD przemysłowego katalizatora CuZnAl.....	109
<b>4.1</b> Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej konwersji metanolu w pustym mikroreaktorze (na rysunku podano wartości średnie z trzech równoległych pomiarów) .....	113
<b>4.2</b> Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej parowego reformingu metanolu w pustym mikroreaktorze (na rysunku podano wartości średnie z trzech równoległych pomiarów) .....	114
<b>4.3</b> Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 300°C, układ CuO-Al.....	115
<b>4.4</b> Dyfraktogram XRD układu Cu-Al po SRM w 300°C.....	116
<b>4.5</b> Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 250°C na Cu <sup>0</sup> -(CuO)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5 (MA).....	117
<b>4.6</b> Widmo TPR-H <sub>2</sub> układu Cu <sup>0</sup> -(CuO)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5 (MA) po SRM w 300°C.....	118
<b>4.7</b> Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 300°C na Cu <sup>0</sup> -(CuO)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5 (MA).....	118
<b>4.8</b> Mikrofotografie SEM/BSE układu 300°C na Cu <sup>0</sup> -(CuO)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5 (MA) po SRM w 300°C.....	118
<b>4.9</b> Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 350°C na Cu <sup>0</sup> -(CuO)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5 (MA).....	119
<b>4.10</b> Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 300°C na Cu <sup>0</sup> -(CuO)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5 (MA) /Q/.....	120
<b>4.11</b> Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 250°C na Cu <sup>0</sup> +(CuO)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10 (MA).....	121
<b>4.12</b> Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 300°C na Cu <sup>0</sup> +(CuO)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10 (MA).....	122
<b>4.13</b> Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 350°C na Cu <sup>0</sup> +(CuO)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10 (MA).....	122
<b>4.14</b> Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 300°C na Cu <sup>0</sup> +(CuO)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10 (MA) /Q/.....	123

4.15 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej parowego reformingu metanolu na wyjściowym bemicie (na rysunku podano wartości średnie z trzech równoległych pomiarów ).....	125
4.16 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej na $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	125
4.17 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 250°C na $\text{CuO}/\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -P (MA+OT) .....	126
4.18 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 300°C na $\text{CuO}/\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -P (MA+OT) .....	127
4.19 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 350°C na $\text{CuO}/\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -P (MA+OT) .....	128
4.20 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 400°C na $\text{CuO}/\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -P (MA+OT) .....	129
4.21 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 300°C na $\text{CuO}/\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -P (MA+OT) /Q/.....	129
4.22 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 250°C na $\text{CuO}/\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -W (MA+OT) .....	130
4.23 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 300°C na $\text{CuO}/\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -W (MA+OT) .....	130
4.24 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 350°C na $\text{CuO}/\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -W (MA+OT) .....	132
4.25 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 400°C na $\text{CuO}/\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -W (MA+OT) .....	133
4.26 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 300°C na $\text{CuO}/\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -W (MA+OT) /Q/.....	134
4.27 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 300°C na $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -39 (I+OT) .....	135
4.28 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 250°C na $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -62 (I+OT) .....	136
4.29 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 350°C na $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -62 (I+OT) .....	137
4.30 Dyfraktogram XRD układu $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -62 (I+OT) po SRM w 300°C.....	138
4.31 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 350°C na $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -62 (I+OT) .....	138
4.32 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 400°C na $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -62 (I+OT) .....	139
4.33 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 300°C na $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -62 (I+OT) /Q/.....	140
4.34 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 300°C na $\alpha$ - $\text{Cu}_3\text{Fe}_4(\text{VO}_4)_6$ -8 (MA).....	141
4.35 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 350°C na $\alpha$ - $\text{Cu}_3\text{Fe}_4(\text{VO}_4)_6$ -8 (MA).....	142
4.36 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 450°C na $\alpha$ - $\text{Cu}_3\text{Fe}_4(\text{VO}_4)_6$ -8 (MA).....	143
4.37 Dyfraktogram XRD $\alpha$ - $\text{Cu}_3\text{Fe}_4(\text{VO}_4)_6$ -8 (MA) po SRM w 400°C.....	144
4.38 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 450°C na $\alpha$ - $\text{Cu}_3\text{Fe}_4(\text{VO}_4)_6$ -18 (MA) .....	144
4.39 Dyfraktogram XRD $\alpha$ - $\text{Cu}_3\text{Fe}_4(\text{VO}_4)_6$ -18 (MA) po SRM w 400°C.....	145
4.40 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 300°C na $\beta$ - $\text{Cu}_3\text{Fe}_4(\text{VO}_4)_6$ (OT) .....	146
4.41 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 350°C na $\beta$ - $\text{Cu}_3\text{Fe}_4(\text{VO}_4)_6$ (OT) .....	146
4.42 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 450°C na $\beta$ - $\text{Cu}_3\text{Fe}_4(\text{VO}_4)_6$ (OT) .....	147
4.43 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 300°C $\beta$ - $\text{Cu}_3\text{Fe}_4(\text{VO}_4)_6$ (OT) Q.....	148
4.44 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 250°C na $\text{Cu}+\text{CuAl}_2\text{O}_4$ - $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ (MA).....	149
4.45 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 300°C na $\text{Cu}+\text{CuAl}_2\text{O}_4$ - $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ (MA).....	150
4.46 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 350°C na $\text{Cu}+\text{CuAl}_2\text{O}_4$ - $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ (MA).....	151
4.47 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 400°C na $\text{Cu}+\text{CuAl}_2\text{O}_4$ - $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ (MA).....	151
4.48 Dyfraktogram XRD $\text{Cu}+\text{CuAl}_2\text{O}_4$ - $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ po SRM w 400°C.....	152
4.49 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 450°C na $\text{Cu}+\text{CuAl}_2\text{O}_4$ - $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ (MA).....	152
4.50 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 250°C na $\text{Cu}+\text{CuAl}_2\text{O}_4$ - $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ (MA).....	154
4.51 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 300°C na $\text{Cu}+\text{CuAl}_2\text{O}_4$ - $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ (MA).....	154
4.52 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 350°C na $\text{Cu}+\text{CuAl}_2\text{O}_4$ - $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ (MA).....	155
4.53 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 400°C na $\text{Cu}+\text{CuAl}_2\text{O}_4$ - $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ (MA).....	156
4.54 Dyfraktogram XRD $\text{Cu}+\text{CuAl}_2\text{O}_4$ - $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ po SRM w 400°C.....	156
4.55 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 450°C na $\text{Cu}+\text{CuAl}_2\text{O}_4$ - $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ (MA).....	157
4.56 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 300°C na $\text{Cu}+\text{CuAl}_2\text{O}_4$ - $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ (MA) .....	158
4.57 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 400°C na $\text{CaTiO}_3$ -1,5.....	159
4.58 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 400°C na $\text{CaTiO}_3$ -3.....	160
4.59 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 400°C na $\text{Ca}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{TiO}_3$ (MA) .....	161
4.60 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 400°C na $\text{Ca}_{0,25}\text{Cu}_{0,75}\text{TiO}_3$ (MA) .....	162
4.61 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 400°C na $\text{Ca}_{0,25}\text{Cu}_{0,75}\text{TiO}_3$ (OT) .....	163
4.62 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 400°C na $\text{CaTi}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{O}_{3,5}$ (MA) .....	164
4.63 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 350°C na $\text{CuO}/\text{MSU-H-3,8}$ (I+OT) .....	165
4.64 Dyfraktogram XRD $\text{CuO}/\text{MSU-H-3,8}$ (I+OT) po SRM w 350°C.....	166
4.65 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 450°C na $\text{CuO}/\text{MSU-H-3,8}$ (I+OT) .....	166
4.66 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 350°C na $\text{CuO}/\text{MSU-H-10,5}$ (I+OT) .....	167
4.67 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 450°C na $\text{CuO}/\text{MSU-H-10,5}$ (I+OT) .....	168
4.68 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 350°C na $\text{CuO}/\text{MSU-H-15,8}$ (I+OT) .....	169
4.69 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 450°C na $\text{CuO}/\text{MSU-H-15,8}$ (I+OT) .....	170
4.70 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 300°C na $\text{CuO}/\text{MSU-H-15,8}$ (I+OT) Q.....	161
4.71 Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 450°C na $\text{Ni}^0/\text{bemit-P}$ (MA) .....	172

<b>4.72</b> Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 450°C na Ni <sup>0</sup> /bemit-W (MA) .....	173
<b>4.73</b> Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 450°C na Mg <sub>3</sub> Fe <sub>4</sub> V <sub>6</sub> O <sub>24</sub> (MA+OT) .....	174
<b>4.74</b> Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 300°C na roztworze stałym MoO <sub>3</sub> w β-Sb <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + ślady MoO <sub>3</sub> .....	175
<b>4.75</b> Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 250°C na CuZnAl.....	176
<b>4.76</b> Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 300°C na CuZnAl.....	177
<b>4.77</b> Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 350°C na CuZnAl.....	178
<b>4.78</b> Dyfraktogram XRD katalizatora CuZnAl po SRM w 300°C.....	178
<b>4.79</b> Skład molowy mieszaniny poreakcyjnej w 300°C na CuZnAl.....	179

## Załącznik 2. Wykaz Tabel

Nr.....	Str.
1.1 Scenariusze zapotrzebowania na energię w latach 2020-2035 [10].....	20
1.2 Scenariusze emisji CO <sub>2</sub> w latach 2020-2035 [10].....	20
1.3 Właściwości wybranych generatorów energii elektrycznej [62].....	23
1.4 Ognia paliwowe i ich typowe właściwości [3, 62, 63] .....	24
1.5 Typowe właściwości ognia paliwowego typu DMFC [3, 58, 62, 63] .....	27
1.6 Zestawienie parametrów operacyjnych analiz termodynamicznych [105, 106].....	38
1.7 Zestawienie wybranych katalizatorów miedziowych dla procesu SRM uzyskanych klasycznymi metodami .....	52
1.8 Zestawienie wybranych katalizatorów nie zawierających miedzi dla procesu SRM uzyskanych klasycznymi metodami .....	54
2.1 Współczynniki kalibracji dla detektora TCD.....	75
3.1 Właściwości powierzchni i porów układu Cu <sup>0</sup> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (MA) .....	82
3.2 Powierzchnia właściwa i charakterystyka porów układów Cu/bemit (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) .....	86
3.3 Wyniki analizy układów Cu/bemit (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ). Zawartość Cu wyznaczona metodą XRF.....	87
3.4 Analiza składu chemicznego XRF dla układów CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (I+OT).....	89
3.5 Powierzchnia właściwa i charakterystyka porów układów CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (I+OT) .....	89
3.6 Właściwości powierzchni i porów α-Cu <sub>3</sub> Fe <sub>4</sub> (VO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (MA) .....	94
3.7 Właściwości powierzchni i porów CaTiO <sub>3</sub> z wbudowaną miedzią.....	102
3.8 Zawartości miedzi w próbkach otrzymanych po impregnacji wyjściowego MSU-H wyznaczona metodą ICP.....	103
3.9 Właściwości powierzchni właściwej i porów wyjściowego MSU-H i układów CuO/MSU-H (I+OT).....	103
3.10 Właściwości powierzchni i porów układu Ni <sup>0</sup> /bemit (MA) .....	107
3.11 Zawartość Ni wyznaczona metodą XRF.....	107
4.1 Skład produktów po procesie SRM w 300°C na CuO-Al.....	115
4.2 Skład produktów po procesie SRM w 250°C na Cu <sup>0</sup> -(CuO)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5 (MA) .....	117
4.3 Skład produktów po procesie SRM w 300°C na Cu <sup>0</sup> -(CuO)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5.....	119
4.4 Skład produktów po procesie SRM w 350°C na Cu <sup>0</sup> -(CuO)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5 (MA) .....	119
4.5 Skład produktów po procesie SRM w 300°C na Cu <sup>0</sup> -(CuO)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5 (MA) /Q/.....	120
4.6 Skład produktów po procesie SRM w 250°C na Cu <sup>0</sup> -(CuO)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10 (MA) .....	121
4.7 Skład produktów po procesie SRM w 300°C na Cu <sup>0</sup> -(CuO)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10 (MA) .....	122
4.8 Skład produktów po procesie SRM w 350°C na Cu <sup>0</sup> -(CuO)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10 (MA) .....	123
4.9 Skład produktów po procesie SRM w 300°C na Cu <sup>0</sup> -(CuO)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10 (MA) /Q/.....	124
4.10 Skład produktów po procesie SRM w 250°C na CuO/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -P (MA+OT).....	126
4.11 Skład produktów po procesie SRM w 300°C na CuO/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -P (MA+OT).....	127
4.12 Skład produktów po procesie SRM w 350°C na CuO/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -P (MA+OT).....	128
4.13 Skład produktów po procesie SRM w 400°C na CuO/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -P (MA+OT).....	129
4.14 Skład produktów po procesie SRM w 300°C na CuO/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -P (MA+OT) /Q/.....	130
4.15 Skład produktów po procesie SRM w 250°C na CuO/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -W (MA+OT).....	131
4.16 Skład produktów po procesie SRM w 300°C na CuO/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -W (MA+OT).....	132
4.17 Skład produktów po procesie SRM w 350°C na CuO/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -W (MA+OT).....	132
4.18 Skład produktów po procesie SRM w 400°C na CuO/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -W (MA+OT).....	133
4.19 Skład produktów po procesie SRM w 300°C na CuO/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -W (MA+OT).....	134
4.20 Skład produktów po procesie SRM w 300°C na CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -39 (I+OT).....	135
4.21 Skład produktów po procesie SRM w 250°C na CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -62 (I+OT).....	137
4.22 Skład produktów po procesie SRM w 300°C na CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -62 (I+OT).....	137
4.23 Skład produktów po procesie SRM w 350°C na CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -62 (I+OT).....	138
4.24 Skład produktów po procesie SRM w 400°C na CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -62 (I+OT).....	139
4.25 Skład produktów po procesie SRM w 300°C na CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -62 (I+OT).....	140
4.26 Skład produktów po procesie SRM w 300°C na α-Cu <sub>3</sub> Fe <sub>4</sub> (VO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> -8 (MA).....	142
4.27 Skład produktów po procesie SRM w 350°C na α-Cu <sub>3</sub> Fe <sub>4</sub> (VO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> -8 (MA).....	142
4.28 Skład produktów po procesie SRM w 450°C na α-Cu <sub>3</sub> Fe <sub>4</sub> (VO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> -8 (MA).....	143
4.29 Skład produktów po procesie SRM w 450°C na α-Cu <sub>3</sub> Fe <sub>4</sub> (VO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> -18 (MA).....	145
4.30 Skład produktów po procesie SRM w 300°C na β-Cu <sub>3</sub> Fe <sub>4</sub> (VO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (MA).....	146
4.31 Skład produktów po procesie SRM w 350°C na β-Cu <sub>3</sub> Fe <sub>4</sub> (VO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (MA).....	147



4.32 Skład produktów po procesie SRM w 450°C na $\beta$ -Cu <sub>3</sub> Fe <sub>4</sub> (VO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (MA).....	147
4.33 Skład produktów po procesie SRM w 300°C na $\beta$ -Cu <sub>3</sub> Fe <sub>4</sub> (VO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (MA) /Q/.....	148
4.34 Skład produktów po procesie SRM w 250°C na Cu+CuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (MA).....	150
4.35 Skład produktów po procesie SRM w 300°C na Cu+CuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (MA).....	150
4.36 Skład produktów po procesie SRM w 350°C na Cu+CuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (MA).....	151
4.37 Skład produktów po procesie SRM w 400°C na Cu+CuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (MA).....	152
4.38 Skład produktów po procesie SRM w 450°C na Cu+CuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (MA).....	153
4.39 Skład produktów po procesie SRM w 250°C na Cu+CuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (MA).....	154
4.40 Skład produktów po procesie SRM w 300°C na Cu+CuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (MA).....	155
4.41 Skład produktów po procesie SRM w 350°C na Cu+CuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (MA).....	155
4.42 Skład produktów po procesie SRM w 400°C na Cu+CuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (MA).....	156
4.43 Skład produktów po procesie SRM w 300°C na Cu+CuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (MA).....	157
4.44 Skład produktów po procesie SRM w 300°C na Cu+CuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (MA) /Q/.....	158
4.45 Skład produktów po procesie SRM w 400°C na CaTiO <sub>3</sub> -1,5.....	159
4.46 Skład produktów po procesie SRM w 400°C na CaTiO <sub>3</sub> -3.....	160
4.47 Skład produktów po procesie SRM w 400°C na Ca <sub>0,6</sub> Cu <sub>0,4</sub> TiO <sub>3</sub> (MA).....	161
4.48 Skład produktów po procesie SRM w 400°C na Ca <sub>0,25</sub> Cu <sub>0,75</sub> TiO <sub>3</sub> (MA).....	162
4.49 Skład produktów po procesie SRM w 400°C na Ca <sub>0,25</sub> Cu <sub>0,75</sub> TiO <sub>3</sub> (OT).....	163
4.50 Skład produktów po procesie SRM w 400°C na CaTi <sub>0,6</sub> Cu <sub>0,4</sub> O <sub>3-5</sub> (MA).....	164
4.51 Skład produktów po procesie SRM w 350°C na CuO/MSU-H-3,8 (I+OT).....	166
4.52 Skład produktów po procesie SRM w 450°C na CuO/MSU-H-3,8 (I+OT).....	167
4.53 Skład produktów po procesie SRM w 350°C na CuO/MSU-H-10,5 (I+OT).....	168
4.54 Skład produktów po procesie SRM w 450°C na CuO/MSU-H-10,5 (I+OT).....	168
4.55 Skład produktów po procesie SRM w 350°C na CuO/MSU-H-15,8 (I+OT).....	169
4.56 Skład produktów po procesie SRM w 450°C na CuO/MSU-H-15,8 (I+OT).....	170
4.57 Skład produktów po procesie SRM w 300°C na CuO/MSU-H-15,8 (I+OT) /Q/.....	171
4.58 Skład produktów po procesie SRM w 450°C na Ni <sup>0</sup> /bemit-P (MA).....	172
4.59 Skład produktów po procesie SRM w 450°C na Ni <sup>0</sup> /bemit-W (MA).....	173
4.60 Skład produktów po procesie SRM w 450°C na Mg <sub>3</sub> Fe <sub>4</sub> (VO <sub>6</sub> ) <sub>4</sub> (MA+OT).....	174
4.61 Skład produktów po procesie SRM w 300°C na MoO <sub>3</sub> w $\beta$ -Sb <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (roztwór stały).....	175
4.62 Skład produktów po procesie SRM w 250°C na CuZnAl (55%CuO).....	177
4.63 Skład produktów po procesie SRM w 300°C na CuZnAl (55%CuO).....	177
4.64 Skład produktów po procesie SRM w 350°C na CuZnAl (55%CuO).....	178
4.65 Skład produktów po procesie SRM w 300°C na CuZnAl (55%CuO) /Q/.....	179
4.66 Porównanie właściwości katalitycznych układów zawierających miedź na podstawie testów prowadzonych techniką impulsową.....	181
4.67 Porównanie właściwości katalitycznych układów zawierających miedź na podstawie testów prowadzonych techniką przepływową w 300°C.....	183
Z1 Skład mieszaniny poreakcyjnej po konwersji metanolu w pustym mikroreaktorze.....	ix
Z2 Skład mieszaniny poreakcyjnej po procesie SRM na pustym mikroreaktorze.....	ix
Z3 Skład mieszaniny poreakcyjnej po procesie SRM w 300°C na CuZnAl.....	ix
Z4 Skład mieszaniny poreakcyjnej po procesie SRM w 250°C na Cu <sup>0</sup> +(CuO)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5 (MA).....	x
Z5 Skład mieszaniny poreakcyjnej po procesie SRM w 300°C na Cu <sup>0</sup> +(CuO)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5 (MA).....	x
Z6 Skład mieszaniny poreakcyjnej po procesie SRM w 350°C na Cu <sup>0</sup> +(CuO)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5 (MA).....	x
Z7 Skład mieszaniny poreakcyjnej po procesie SRM w 300°C na Cu <sup>0</sup> +(CuO)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5.....	xi
Z8 Skład mieszaniny poreakcyjnej po procesie SRM w 250°C na Cu <sup>0</sup> +(CuO)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10 (MA).....	xi
Z9 Skład mieszaniny poreakcyjnej po procesie SRM w 300°C na Cu <sup>0</sup> +(CuO)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10 (MA).....	xii
Z10 Skład mieszaniny poreakcyjnej po procesie SRM w 350°C na Cu <sup>0</sup> +(CuO)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10 (MA).....	xii
Z11 Skład mieszaniny poreakcyjnej po procesie SRM w 300°C na Cu <sup>0</sup> +(CuO)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10 (MA).....	xii
Z12 Skład mieszaniny poreakcyjnej po reformingu parowym metanolu na czystym bemicie.....	xiii
Z13 Skład mieszaniny poreakcyjnej po reformingu parowym metanolu na $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	xiii
Z14 Skład mieszaniny poreakcyjnej po procesie SRM w 250°C na CuO/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -P (MA+OT).....	xiii
Z15 Skład mieszaniny poreakcyjnej po procesie SRM w 300°C CuO/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -P (MA+OT).....	xiv
Z16 Skład mieszaniny poreakcyjnej po procesie SRM w 350°C na CuO/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -P (MA+OT).....	xiv
Z17 Skład mieszaniny poreakcyjnej po procesie SRM w 400°C na CuO/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -P (MA+OT).....	xiv
Z18 Skład mieszaniny poreakcyjnej po procesie SRM w 300°C na CuO/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -P (MA+OT).....	xv
Z19 Skład mieszaniny poreakcyjnej po procesie SRM w 250°C na CuO/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -W (MA+OT).....	xv
Z20 Skład mieszaniny poreakcyjnej po procesie SRM w 300°C na CuO/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -W (MA+OT).....	xvi
Z21 Skład mieszaniny poreakcyjnej po procesie SRM w 350°C na CuO/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -W (MA+OT).....	xvi
Z22 Skład mieszaniny poreakcyjnej po procesie SRM w 400°C na CuO/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -W (MA+OT).....	xvi
Z23 Skład mieszaniny poreakcyjnej po procesie SRM w 300°C na CuO/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -W (MA+OT).....	xvii
Z24 Skład mieszaniny poreakcyjnej po procesie SRM w 300°C na 39CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (MA+OT).....	xvii

<b>Z25</b> Skład mieszaniny poreakcyjnej po procesie SRM w 350°C na 39CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (MA+OT) .....	xviii
<b>Z26</b> Skład mieszaniny poreakcyjnej po procesie SRM w 250°C na 62CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (MA+OT) .....	xviii
<b>Z27</b> Skład mieszaniny poreakcyjnej po procesie SRM w 300°C na 62CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (MA+OT) .....	xviii
<b>Z28</b> Skład mieszaniny poreakcyjnej po procesie SRM w 350°C na 62CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (MA+OT) .....	xix
<b>Z29</b> Skład mieszaniny poreakcyjnej po procesie SRM w 400°C na 62CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (MA+OT) .....	xix
<b>Z30</b> Skład mieszaniny poreakcyjnej po procesie SRM w 300°C na 62CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (MA+OT) .....	xix
<b>Z31</b> Skład mieszaniny poreakcyjnej po procesie SRM w 300°C na α-Cu <sub>3</sub> Fe <sub>4</sub> (VO <sub>4</sub> ) <sub>6-8</sub> (MA) .....	xx
<b>Z32</b> Skład mieszaniny poreakcyjnej po procesie SRM w 350°C na α-Cu <sub>3</sub> Fe <sub>4</sub> (VO <sub>4</sub> ) <sub>6-8</sub> (MA) .....	xx
<b>Z33</b> Skład mieszaniny poreakcyjnej po procesie SRM w 450°C na α-Cu <sub>3</sub> Fe <sub>4</sub> (VO <sub>4</sub> ) <sub>6-8</sub> (MA) .....	xx
<b>Z34</b> Skład mieszaniny poreakcyjnej po procesie SRM w 450°C na α-Cu <sub>3</sub> Fe <sub>4</sub> (VO <sub>4</sub> ) <sub>6-18</sub> (MA) .....	xxi
<b>Z35</b> Skład mieszaniny poreakcyjnej po procesie SRM w 300°C na β-Cu <sub>3</sub> Fe <sub>4</sub> (VO <sub>4</sub> ) <sub>6-8</sub> (MA) .....	xxi
<b>Z36</b> Skład mieszaniny poreakcyjnej po procesie SRM w 350°C na β-Cu <sub>3</sub> Fe <sub>4</sub> (VO <sub>4</sub> ) <sub>6-8</sub> (MA) .....	xxi
<b>Z37</b> Skład mieszaniny poreakcyjnej po procesie SRM w 450°C na β-Cu <sub>3</sub> Fe <sub>4</sub> (VO <sub>4</sub> ) <sub>6-8</sub> (MA) .....	xxii
<b>Z38</b> Skład mieszaniny poreakcyjnej po procesie SRM w 300°C na β-Cu <sub>3</sub> Fe <sub>4</sub> (VO <sub>4</sub> ) <sub>6-8</sub> (MA) .....	xxii
<b>Z39</b> Skład mieszaniny poreakcyjnej po procesie SRM w 250°C na Cu+CuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (MA) .....	xxii
<b>Z40</b> Skład mieszaniny poreakcyjnej po procesie SRM w 300°C na Cu+CuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (MA).....	xxiii
<b>Z41</b> Skład mieszaniny poreakcyjnej po procesie SRM w 350°C na Cu+CuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (MA).....	xxiii
<b>Z42</b> Skład mieszaniny poreakcyjnej po procesie SRM w 400°C na Cu+CuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (MA).....	xxiii
<b>Z43</b> Skład mieszaniny poreakcyjnej po procesie SRM w 450°C na Cu+CuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (MA).....	xxiv
<b>Z44</b> Skład mieszaniny poreakcyjnej po procesie SRM w 250°C na Cu+CuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (MA).....	xxiv
<b>Z45</b> Skład mieszaniny poreakcyjnej po procesie SRM w 300°C na Cu+CuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (MA).....	xxiv
<b>Z46</b> Skład mieszaniny poreakcyjnej po procesie SRM w 350°C na Cu+CuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (MA).....	xxv
<b>Z47</b> Skład mieszaniny poreakcyjnej po procesie SRM w 400°C na Cu+CuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (MA).....	xxv
<b>Z48</b> Skład mieszaniny poreakcyjnej po procesie SRM w 450°C na Cu+CuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (MA).....	xxv
<b>Z49</b> Skład mieszaniny poreakcyjnej po procesie SRM w 300°C na Cu+CuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (MA).....	xxvi
<b>Z50</b> Skład mieszaniny poreakcyjnej po procesie SRM w 400°C na CaTiO <sub>3</sub> -1,5.....	xxvi
<b>Z51</b> Skład mieszaniny poreakcyjnej po procesie SRM w 400°C na CaTiO <sub>3</sub> -3,0.....	xxvi
<b>Z52</b> Skład mieszaniny poreakcyjnej po procesie SRM w 400°C na Ca <sub>0,6</sub> Cu <sub>0,4</sub> TiO <sub>3</sub> (MA).....	xxvii
<b>Z53</b> Skład mieszaniny poreakcyjnej po procesie SRM w 400°C na Ca <sub>0,25</sub> Cu <sub>0,75</sub> TiO <sub>3</sub> (MA).....	xxvii
<b>Z54</b> Skład mieszaniny poreakcyjnej po procesie SRM w 400°C na CaTi <sub>0,6</sub> Cu <sub>0,4</sub> O <sub>3-δ</sub> -3.....	xxvii
<b>Z55</b> Skład mieszaniny poreakcyjnej po procesie SRM w 400°C na Ca <sub>0,25</sub> Cu <sub>0,75</sub> TiO <sub>3</sub> (OT).....	xxviii
<b>Z56</b> Skład mieszaniny poreakcyjnej po procesie SRM w 350°C na 3,8CuO/MSU-H (I+OT) .....	xxviii
<b>Z57</b> Skład mieszaniny poreakcyjnej po procesie SRM w 450°C na 3,8CuO/MSU-H (I+OT) .....	xxix
<b>Z58</b> Skład mieszaniny poreakcyjnej po procesie SRM w 350°C na 10,5CuO/MSU-H (I+OT) .....	xxix
<b>Z59</b> Skład mieszaniny poreakcyjnej po procesie SRM w 450°C na 10,5CuO/MSU-H (I+OT) .....	xxix
<b>Z60</b> Skład mieszaniny poreakcyjnej po procesie SRM w 350°C na 15,8CuO/MSU-H (I+OT) .....	xxx
<b>Z61</b> Skład mieszaniny poreakcyjnej po procesie SRM w 450°C na 15,8CuO/MSU-H (I+OT) .....	xxx
<b>Z62</b> Skład mieszaniny poreakcyjnej po procesie SRM w 300°C na 15,8CuO/MSU-H (I+OT) .....	xxx
<b>Z63</b> Skład mieszaniny poreakcyjnej po procesie SRM w 450°C na Ni <sup>0</sup> /bemit (P) .....	xxi
<b>Z64</b> Skład mieszaniny poreakcyjnej po procesie SRM w 450°C na Ni <sup>0</sup> /bemit (W) .....	xxi
<b>Z65</b> Skład mieszaniny poreakcyjnej po procesie SRM w 450°C na Mg <sub>3</sub> Fe <sub>4</sub> V <sub>6</sub> O <sub>24</sub> (MA+OT) .....	xxxii
<b>Z66</b> Skład mieszaniny poreakcyjnej po procesie SRM w 300°C na MoO <sub>3</sub> w β-Sb <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	xxxii
<b>Z67</b> Skład mieszaniny poreakcyjnej po procesie SRM w 250°C na CuZnAl.....	xxxii
<b>Z68</b> Skład mieszaniny poreakcyjnej po procesie SRM w 300°C na CuZnAl.....	xxxiii
<b>Z69</b> Skład mieszaniny poreakcyjnej po procesie SRM w 350°C na CuZnAl.....	xxxiii
<b>Z70</b> Skład mieszaniny poreakcyjnej po procesie SRM w 300°C na CuZnAl.....	xxxiii

## Załącznik 3. Wyniki testów katalitycznych

*Pusty mikroreaktor*

Tabela Z1 Skład mieszaniny poreakcyjnej po konwersji metanolu w pustym mikroreaktorze

T [°C]	Skład mieszaniny poreakcyjnej [%mol]						K <sub>catk.</sub>
	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> O	CH <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH	
250,0	0,0	0,0	0,0	18,7	81,3	0,0	0
300,0	1,6	0,5	0,0	11,4	86,4	0,0	0,6
350,0	2,9	0,5	0,0	15,7	80,8	0,1	0,7
400,0	5,0	0,7	0,4	18,3	75,6	0,0	1,4
450,0	8,4	1,2	0,7	21,8	67,9	0,0	2,8

Tabela Z2 Skład mieszaniny poreakcyjnej po procesie SRM w pustym mikroreaktorze

T [°C]	Skład mieszaniny poreakcyjnej [%mol]						K <sub>catk.</sub>
	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> O	CH <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH	
250,0	0,0	0,0	0,0	5,8	94,2	0,0	0
300,0	2,2	0,2	0,0	5,8	91,6	0,2	0,4
350,0	3,9	0,3	0,4	6,3	88,7	0,4	1,2
400,0	4,8	0,4	0,7	7,2	86,8	0,2	1,4
450,0	7,8	1,1	1,1	10,0	80,0	0,0	2,7

## Wyniki testów katalitycznych Serii A: Katalizatory na bazie miedzi

A1: Układ Cu<sup>0</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

## Cu-Al

*Technika impulsowa*

Tabela Z3 Skład mieszaniny poreakcyjnej po procesie SRM w 300°C na CuO-Al

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład mieszaniny poreakcyjnej [%mol]						K <sub>catk.</sub>	S <sub>CO<sub>2</sub></sub>	S <sub>CO</sub>
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>2</sub> O			
1	300,5	21,4	16,2	0,0	9,3	53,1	0,0	23,4	23,4	0,00
2	299,8	38,8	31,4	0,0	19,1	10,8	0,0	74,4	74,4	1,07
3	300,0	36,7	28,3	0,0	22,3	12,7	0,0	69,0	69,0	4,17
4	299,9	37,1	25,6	0,2	23,5	13,5	0,1	65,8	65,0	9,89
5	300,2	37,1	23,8	0,0	20,5	18,6	0,0	56,1	56,1	10,12
6	300,1	36,4	21,9	0,0	20,4	21,4	0,0	50,6	50,6	11,49
7	299,9	35,2	21,7	0,3	24,5	18,3	0,0	54,6	54,0	10,08
8	300,0	37,3	19,1	0,6	19,0	23,8	0,1	45,5	43,7	10,68
9	300,0	36,9	16,2	0,7	18,9	27,1	0,2	38,6	36,6	12,42
10	300,1	33,8	13,8	1,2	19,3	31,7	0,2	32,4	29,4	2,51
15	299,8	31,0	9,3	0,9	16,1	42,3	0,4	20,1	17,6	1,71
20	300	28,8	8,0	0,8	18,6	43,4	0,4	17,5	15,2	1,56
25	300,1	27,1	7,5	1,1	17,4	46,5	0,5	16,2	13,4	1,91
30	300,4	25,7	6,7	1,4	16,0	49,8	0,4	14,6	11,5	2,39
40	300,2	23,3	6,0	1,4	13,0	55,9	0,5	12,4	9,3	2,27



**Cu<sup>0</sup>+(CuO)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5 (MA)****Technika impulsowa**Tabela Z4 Skład mieszaniny poreakcyjnej po procesie SRM w 250°C na Cu<sup>0</sup>+(CuO)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5 (MA)

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład mieszaniny poreakcyjnej [%mol]					K <sub>calc.</sub>	S <sub>CO<sub>2</sub></sub>	S <sub>CO</sub>
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH			
1	250,1	15,1	14,3	0,1	12,6	58,0	19,9	19,70	0,18
2	250,1	27,1	14,1	0,2	11,7	46,8	23,5	23,10	0,36
3	250,0	30,3	15,0	0,3	12,4	41,9	26,8	26,16	0,60
4	250,0	33,2	16,0	0,5	13,0	37,3	30,6	29,76	0,85
5	250,0	33,9	15,8	0,4	13,4	36,5	30,7	30,00	0,69
6	250,1	35,5	16,3	0,3	13,1	34,9	32,2	31,68	0,51
7	249,9	36,6	16,4	0,4	13,7	32,9	33,8	33,02	0,75
8	250,1	37,3	16,0	0,3	13,3	33,0	33,1	32,50	0,65
9	250,0	38,4	15,7	0,3	11,6	34,0	32,1	31,39	0,69
10	250,0	38,2	16,3	0,3	15,8	29,4	36,0	35,39	0,58
15	250,0	43,8	17,5	0,3	16,2	22,1	44,7	43,87	0,84
20	250,0	38,8	13,6	0,4	12,9	34,3	29,0	28,15	0,86
30	250,0	38,3	12,1	0,5	16,0	33,1	27,6	26,55	1,06
40	250,0	37,4	11,8	0,5	15,5	34,9	26,0	25,02	1,00

Tabela Z5 Skład mieszaniny poreakcyjnej po procesie SRM w 300°C na Cu<sup>0</sup>+(CuO)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5 (MA)

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład mieszaniny poreakcyjnej [%mol]					K <sub>calc.</sub>	S <sub>CO<sub>2</sub></sub>	S <sub>CO</sub>
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH			
1	300,2	38,54	46,38	0,00	15,08	0,00	100,00	100,0	0,00
2	300,0	50,34	29,77	0,32	19,43	0,13	99,57	98,5	1,07
3	299,8	54,31	23,19	1,09	19,42	1,98	92,45	88,3	4,17
4	299,8	62,27	19,43	2,59	11,54	4,18	84,06	74,2	9,89
5	299,7	64,28	18,55	2,73	8,71	5,73	78,80	68,7	10,12
6	299,8	65,14	18,63	3,12	7,70	5,41	80,07	68,6	11,49
7	300,0	64,32	18,44	2,75	8,39	6,10	77,64	67,6	10,08
8	300,0	66,20	19,15	3,05	5,20	6,40	77,63	67,0	10,68
9	300,0	63,36	18,64	3,64	7,35	7,02	76,05	63,6	12,42
10	300,2	64,41	18,78	2,96	7,42	6,44	77,13	66,6	10,49
15	300,5	59,84	16,94	2,66	14,22	6,34	75,57	65,3	10,26
20	301,1	59,38	16,74	2,78	14,31	6,79	74,18	63,6	10,57
30	299,7	58,47	16,42	2,78	14,68	7,64	71,53	61,2	10,36
40	300,3	58,32	16,29	2,93	13,85	8,61	69,06	58,5	10,52

Tabela Z6 Skład mieszaniny poreakcyjnej po procesie SRM w 350°C na Cu<sup>0</sup>+(CuO)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5 (MA)

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład mieszaniny poreakcyjnej [%mol]						K <sub>calc.</sub>	S <sub>CO<sub>2</sub></sub>	S <sub>CO</sub>
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>			
1	349,8	6,8	63,3	0,4	29,6	0,0	0	100,0	99,4	0,6
2	350,1	14,7	51,6	1,0	32,7	0,0	0	100,0	98,1	1,9
3	350,1	56,8	14,3	6,7	21,1	0,0	1,0	100,0	64,8	30,6
4	350,0	64,8	15,7	8,7	8,4	1,2	1,3	95,8	58,5	32,5
5	349,5	64,3	15,5	8,7	8,5	1,5	1,5	94,8	57,0	32,1
6	350,0	59,9	21,1	8,1	8,1	1,2	1,6	96,5	65,9	25,3
7	350,1	63,1	15,3	8,5	9,6	1,6	1,9	94,4	55,9	31,2
8	350,1	63,8	15,3	9,0	8,1	1,7	2,1	94,5	54,4	32,2
9	350,2	62,8	14,9	9,0	9,6	1,9	1,8	93,4	53,8	32,6
10	350,0	63,4	14,9	8,9	9,1	1,5	2,1	94,9	54,3	32,5
15	350,1	61,0	14,4	8,6	13,2	1,5	1,4	94,6	55,9	33,2
20	350,0	60,0	13,9	9,6	13,1	1,5	1,8	94,8	51,9	35,8
30	350,6	55,1	12,3	9,0	20,4	1,6	1,6	93,7	50,1	36,9
40	349,7	58,8	13,1	10,0	13,6	2,1	2,3	92,9	47,7	36,1

**Technika przepływowa**Tabela Z7 Skład mieszaniny poreakcyjnej po procesie SRM w 300°C na Cu<sup>0</sup>+(CuO)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5 (MA) /Q/

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład mieszaniny poreakcyjnej [%mol]						K <sub>całk.</sub>	S <sub>CO<sub>2</sub></sub>	S <sub>CO</sub>
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>			
1	300,0	0,0	0,0	0,0	100,0	0,0	0	-	-	-
2	300,7	9,8	49,4	0,0	40,8	0,0	0	100,00	100,0	0
3	300,0	68,3	16,9	5,4	9,3	0,0	0,07	100,00	76,0	23,9
4	299,5	66,9	17,8	5,0	10,2	0,0	0,03	100,00	78,1	21,9
5	299,8	66,9	17,7	5,6	9,8	0,0	0,04	100,00	76,0	23,9
6	300,0	66,9	17,2	6,1	9,7	0,0	0,05	100,00	73,9	26,0
7	300,1	67,5	16,3	6,4	9,8	0,0	0,05	100,00	71,9	27,9
8	300,0	66,9	17,5	6,4	9,2	0,0	0,05	100,00	73,3	26,6
9	300,0	65,8	16,2	6,4	11,5	0,0	0,00	100,00	71,6	28,4
10	300,3	67,0	16,8	7,2	9,0	0,0	0,04	100,00	69,9	30,0
11	300,0	66,4	17,2	6,2	10,2	0,0	0,04	100,00	73,6	26,3
12	300,1	66,2	16,8	6,4	10,5	0,0	0,04	100,00	72,6	27,4
13	300,0	66,6	17,4	7,0	8,9	0,0	0,04	100,00	71,3	28,6
14	300,0	65,8	17,1	6,3	10,6	0,0	0,04	100,00	73,0	26,9
15	300,1	65,2	17,7	11,7	5,5	0,0	0,00	100,00	60,3	39,7
16	300,0	66,4	16,2	8,1	9,2	0,0	0,05	100,00	66,6	33,3

**Cu<sup>0</sup>+(CuO)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10 (MA)****Technika impulsowa**Tabela Z8 Skład mieszaniny poreakcyjnej po procesie SRM w 250°C na Cu<sup>0</sup>+(CuO)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10 (MA)

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład mieszaniny poreakcyjnej [%mol]					K <sub>całk.</sub>	S <sub>CO<sub>2</sub></sub>	S <sub>CO</sub>
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH			
1	250,2	31,84	22,06	0,69	14,29	31,12	42,2	41,0	1,3
2	250,1	33,55	14,80	0,81	15,76	35,08	30,8	29,2	1,6
3	250,0	33,89	13,62	0,62	14,75	37,11	27,7	26,5	1,2
4	250,1	33,35	12,83	0,48	14,39	38,96	25,5	24,5	0,9
5	250,0	34,22	12,78	0,63	12,33	40,04	25,1	23,9	1,2
6	250,0	33,27	12,18	0,73	14,13	39,69	24,5	23,2	1,4
7	249,8	33,42	12,03	0,89	13,62	40,03	24,4	22,7	1,7
8	249,9	31,98	11,38	0,73	16,24	39,66	23,4	22,0	1,4
9	249,9	31,91	11,14	1,00	16,02	39,94	23,3	21,4	1,9
10	250,0	33,76	11,06	1,01	9,66	44,51	21,3	19,5	1,8
15	249,9	32,22	10,29	1,09	13,87	42,53	21,1	19,1	2,0
20	250,2	31,70	10,12	0,98	13,87	43,33	20,4	18,6	1,8
30	249,9	30,25	9,47	1,12	15,21	43,94	19,4	17,4	2,1
40	250,0	31,73	10,05	1,18	11,14	45,90	19,7	17,6	2,1

Tabela Z9 Skład mieszaniny poreakcyjnej po procesie SRM w 300°C na Cu<sup>0</sup>+(CuO)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10 (MA)

Nr nastryku	T [°C]	Skład mieszaniny poreakcyjnej [%mol]					K <sub>całk.</sub>	S <sub>CO<sub>2</sub></sub>	S <sub>CO</sub>
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH			
3	299,7	56,64	15,21	3,50	15,43	9,23	67,0	54,5	12,5
4	299,7	55,61	15,30	3,36	15,14	10,59	63,8	52,3	11,5
5	299,8	55,48	15,38	3,30	15,28	10,55	63,9	52,6	11,3
6	299,9	54,90	15,50	3,18	15,52	10,90	63,1	52,4	10,7
7	299,9	55,82	15,85	2,93	14,56	10,85	63,4	53,5	9,9
8	299,6	53,82	15,85	4,87	14,59	10,87	65,6	50,2	15,4
9	300,0	54,41	15,54	1,17	15,78	13,11	56,0	52,1	3,9
10	299,8	56,09	15,92	1,64	13,93	12,42	58,6	53,1	5,5
15	300,5	54,50	15,43	2,95	14,35	12,77	59,0	49,5	9,5
20	300,5	54,13	15,39	2,08	14,42	13,98	55,5	48,9	6,6
30	300,9	53,59	15,00	3,28	13,96	14,17	56,3	46,2	10,1
40	300,5	51,99	14,64	3,84	14,58	14,95	55,3	43,8	11,5

Tabela Z10 Skład mieszaniny poreakcyjnej po procesie SRM w 350°C na Cu<sup>0</sup>+(CuO)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10 (MA)

Nr nastryku	T [°C]	Skład mieszaniny poreakcyjnej [%mol]						K <sub>całk.</sub>	S <sub>CO<sub>2</sub></sub>	S <sub>CO</sub>
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>			
1	250,5	35,6	25,7	0,86	10,35	27,7	0	48,91	47,5	1,4
2	349,5	54,5	20,5	389	21,2	0,0	0	100,0	84,4	15,6
3	350,5	63,4	14,2	9,7	11,8	0,0	0,9	100,0	59,5	37,5
4	350,0	63,6	14,4	10,3	9,9	0,0	1,9	100,0	58,3	36,1
5	350,0	54,3	13,7	4,8	25,5	0,0	1,7	100,0	74,0	21,9
6	350,0	60,8	14,5	9,6	13,2	0,0	1,9	100,0	60,2	34,4
7	350,0	61,5	14,1	9,9	12,6	0,0	1,9	100,0	58,6	35,7
8	350,0	61,1	14,4	10,7	12,7	0,0	1,2	100,0	57,4	39,0
9	350,0	58,9	13,7	9,1	16,7	0,0	1,6	100,0	60,1	35,0
10	350,2	57,5	13,7	8,6	18,3	0,0	1,9	100,0	61,5	32,8
15	350,3	58,7	14,2	8,0	16,7	0,0	2,4	100,0	63,9	29,6
20	350,2	59,0	13,6	9,4	15,2	0,0	2,9	100,0	59,3	32,6
30	350,0	55,8	13,3	8,6	20,8	0,0	1,6	100,0	60,9	34,2
40	349,9	59,4	13,8	9,0	15,4	0,0	2,4	100,0	60,6	32,6

### Technika przepływowa

Tabela Z11 Skład mieszaniny poreakcyjnej po procesie SRM w 300°C na Cu<sup>0</sup>+(CuO)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10 (MA) /Q/

Nr nastryku	T [°C]	Skład mieszaniny poreakcyjnej [%mol]					K <sub>całk.</sub>	S <sub>CO<sub>2</sub></sub>	S <sub>CO</sub>
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>			
1	300,1	69,3	14,3	7,1	9,4	0	100,0	80,2	19,8
2	300,4	66,7	14,4	7,3	11,6	0	100,0	91,5	8,5
3	300,3	66,0	15,0	8,7	10,3	0,03	100,0	89,3	10,7
4	300,8	64,7	16,0	7,9	11,4	0,03	100,0	91,1	8,9
5	300,0	64,4	14,9	8,0	12,7	0,03	100,0	91,5	8,5
6	300,0	65,4	14,5	8,9	11,1	0,03	100,0	90,8	9,2
7	300,0	66,6	15,3	12,0	6,0	0,08	100,0	90,1	9,9
8	300,0	64,1	15,1	8,6	12,3	0,03	100,0	91,6	8,4
9	300,1	64,6	15,3	8,5	11,6	0,03	100,0	90,4	9,6
10	300,0	64,8	14,6	7,8	12,8	0,03	100,0	89,7	10,3
11	300,0	63,9	15,1	8,2	12,9	0,03	100,0	89,6	10,4
12	299,8	63,7	15,1	8,8	12,2	0,03	100,0	90,0	10,0
13	299,8	64,5	15,0	8,7	11,7	0,03	100,0	90,1	9,9
14	300,0	63,6	15,3	8,5	12,6	0,03	100,0	91,3	8,7
15	300,0	62,0	15,6	9,2	13,1	0,03	100,0	90,5	9,5

**Seria A2: Układ CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (MA+OT)**

Tabela Z12 Skład mieszaniny poreakcyjnej po reformingu parowym metanolu na czystym bemicie

T [°C]	Skład mieszaniny poreakcyjnej [%mol]						K <sub>calc.</sub>
	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> O	CH <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH	
250,0	0,0	0,0	0,0	5,8	94,2	0,0	0
300,0	2,2	0,2	0,0	5,8	91,6	0,2	0,4
350,0	3,9	0,3	0,4	6,3	88,7	0,4	1,2
400,0	4,8	0,4	0,7	7,2	86,8	0,2	1,4
450,0	7,8	1,1	1,1	10,0	80,0	0,0	2,7

Tabela Z13 Skład mieszaniny poreakcyjnej po reformingu parowym metanolu na  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

T [°C]	Skład mieszaniny poreakcyjnej [%mol]						K <sub>calc.</sub>
	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> O	CH <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH	
250,0	0,0	0,0	0,0	5,8	94,2	0,0	0
300,0	2,2	0,2	0,0	5,8	91,6	0,2	0,4
350,0	3,9	0,3	0,4	6,3	88,7	0,4	1,2
400,0	4,8	0,4	0,7	7,2	86,8	0,2	1,4
450,0	7,8	1,1	1,1	10,0	80,0	0,0	2,7

**CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P (MA+OT)****Technika impulsowa**Tabela Z14 Skład mieszaniny poreakcyjnej po procesie SRM w 250°C na CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P (MA+OT)

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład mieszaniny poreakcyjnej [%mol]					K <sub>calc.</sub>	S <sub>CO<sub>2</sub></sub>	S <sub>CO</sub>
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH			
1	250,0	0,02	0,00	0,0	22,56	77,42	0,0	0,0	0
2	250,2	0,03	0,00	0,0	25,79	74,18	0,0	0,0	0
3	250,4	0,02	0,00	0,0	23,66	76,32	0,0	0,0	0
4	250,0	0,03	0,00	0,0	34,76	65,21	0,0	0,0	0
5	250,0	0,03	0,00	0,0	23,62	76,35	0,0	0,0	0
6	250,0	0,03	0,00	0,0	23,82	76,15	0,0	0,0	0
7	250,2	0,03	0,00	0,0	23,42	76,55	0,0	0,0	0
8	249,9	0,05	0,00	0,0	18,26	81,70	0,0	0,0	0
9	249,9	0,06	0,00	0,0	21,82	78,12	0,0	0,0	0
10	250,0	0,04	0,00	0,0	15,94	84,02	0,0	0,0	0
15	249,9	0,12	0,00	0,0	27,14	72,74	0,0	0,0	0
20	250,0	0,50	0,00	0,0	19,70	79,80	0,0	0,0	0
30	250,0	1,39	0,37	0,0	34,74	63,50	0,6	0,6	0
40	250,1	1,72	0,45	0,0	19,92	77,91	0,6	0,6	0

Tabela Z15 Skład mieszaniny poreakcyjnej po procesie SRM w 300°C na CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P(MA+OT)

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład mieszaniny poreakcyjnej [%mol]						K <sub>całk.</sub>	S <sub>CO<sub>2</sub></sub>	S <sub>eter</sub>
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>			
1	300,0	14,8	3,5	0,4	20,7	17,3	43,3	84,0	3,3	80,3
2	300,0	14,8	3,5	0,4	20,7	17,3	43,3	84,0	3,3	80,3
3	300,0	11,5	2,7	0,9	17,4	21,5	46,0	81,6	2,3	78,6
4	299,9	8,1	1,9	0,9	19,5	29,3	40,4	74,0	1,7	71,6
5	299,8	5,8	1,5	0,8	18,8	23,3	49,8	81,4	1,2	79,6
6	300,1	4,5	1,2	0,8	14,6	19,2	59,7	86,3	0,8	85,0
7	300,0	3,3	0,9	0,5	18,7	20,9	55,6	84,4	0,7	83,3
8	299,8	2,8	0,6	0,6	21,7	17,7	56,6	86,6	0,4	85,7
9	299,8	2,1	0,6	0,5	16,6	24,5	55,7	82,1	0,5	81,3
10	300,0	1,8	0,7	0,7	18,8	21,3	56,8	84,4	0,5	83,4
15	300,0	1,5	0,3	0,5	17,8	23,1	56,9	83,2	0,2	82,7
20	300,1	1,0	0,1	0,6	16,6	19,6	62,1	86,4	0,1	86,0
30	300,0	1,0	0,2	0,7	36,5	12,4	49,1	88,9	0,2	88,0
40	299,9	0,6	0,2	0,4	18,0	22,4	58,5	84,0	0,1	83,6

Tabela Z16 Skład mieszaniny poreakcyjnej po procesie SRM w 350°C na CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P(MA+OT)

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład mieszaniny poreakcyjnej [%mol]							K <sub>całk.</sub>	S <sub>CO<sub>2</sub></sub>	S <sub>CO</sub>	S <sub>eter</sub>
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>				
1	350,1	29,0	9,5	8,6	0,2	17,8	6,1	28,8	92,6	11,5	10,5	70,3
2	350,3	41,0	7,9	8,6	0,1	20,6	6,8	15,0	87,3	14,7	16,1	56,2
3	350,1	42,5	5,3	13,0	0,2	20,4	5,7	12,9	88,6	10,6	26,0	51,7
4	349,8	41,4	4,7	13,7	0,2	20,3	5,7	14,1	89,1	8,9	26,2	53,7
5	350,0	41,0	4,4	14,0	0,1	19,2	6,1	15,2	88,8	8,1	25,4	55,1
6	350,1	42,1	4,2	14,2	0,1	17,2	6,5	15,7	88,5	7,5	25,2	55,6
7	350,0	41,7	4,2	15,3	0,1	18,6	6,4	13,7	88,0	7,8	28,6	51,4
8	350,4	41,3	3,9	15,1	0,1	20,4	6,1	13,1	88,1	7,6	29,4	51,1
9	350,2	40,6	3,7	15,2	0,1	19,4	6,5	14,6	88,1	6,7	27,8	53,4
10	350,2	40,8	3,4	15,8	0,2	21,2	5,6	13,0	89,0	6,7	31,0	51,0
15	350,0	41,1	3,6	16,0	0,1	16,8	7,1	15,3	87,6	6,2	28,0	53,3
20	350,0	41,5	2,7	16,9	0,1	17,8	6,2	14,8	88,8	4,9	30,6	53,2
30	350,0	36,8	3,2	13,9	0,1	22,6	7,4	16,1	86,9	5,6	24,5	56,7
40	350,1	36,3	2,6	15,4	0,1	22,7	7,6	15,3	86,4	4,6	27,4	54,3

Tabela Z17 Skład mieszaniny poreakcyjnej po procesie SRM w 400°C CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P (MA+OT)

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład mieszaniny poreakcyjnej [%mol]							K <sub>całk.</sub>	S <sub>CO<sub>2</sub></sub>	S <sub>CO</sub>	S <sub>eter</sub>
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>				
1	400,5	47,5	10,3	7,7	1,2	27,1	0,1	6,1	99,8	32,7	24,4	39,0
2	399,9	16,7	4,2	0,7	1,3	17,4	9,1	50,5	92,1	3,6	0,6	86,8
3	400,0	11,7	3,1	1,3	0,9	20,2	8,6	54,2	93,0	2,5	1,1	88,6
4	400,1	8,7	0,2	2,1	0,8	20,2	9,0	59,0	93,1	0,2	1,6	90,7
5	399,9	8,5	2,1	1,3	1,2	21,2	11,2	54,4	91,0	1,7	1,0	87,3
6	399,9	6,9	2,0	0,6	0,8	22,0	7,2	60,5	94,5	1,5	0,5	91,9
7	399,9	7,6	2,0	1,0	0,9	20,1	9,8	58,6	92,5	1,5	0,8	89,6
8	399,8	6,2	1,7	1,1	1,2	19,9	7,4	62,5	94,6	1,2	0,8	91,7
9	400,1	6,0	1,6	0,7	1,3	20,8	10,3	59,3	92,2	1,2	0,5	89,5
10	400,0	5,3	1,2	0,8	1,0	21,2	0,0	70,4	100,0	0,9	0,6	97,9
15	400,0	5,9	1,5	1,4	1,0	20,7	0,0	69,5	100,0	1,0	0,9	97,3
20	399,8	5,6	1,3	1,6	0,9	19,2	0,0	71,4	100,0	0,9	1,1	97,4
30	400,0	5,4	1,1	0,4	0,6	35,2	0,0	57,3	100,0	0,9	0,3	98,3
40	399,4	3,7	0,7	1,2	0,4	43,7	0,0	50,4	100,0	0,6	1,1	97,8

**Technika przepływowa**Tabela Z18 Skład mieszaniny poreakcyjnej po procesie SRM w 300°C na CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P (MA+OT) /Q/

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład mieszaniny poreakcyjnej [%mol]						K <sub>całk.</sub>	S <sub>CO<sub>2</sub></sub>	S <sub>CO</sub>	S <sub>eter</sub>
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>				
1	300,1	5,6	1,1	0,0	47,9	14,7	30,7	81,0	7,0	0,0	79,5
2	300,1	4,2	0,7	0,0	73,7	4,0	17,5	89,9	14,6	0,0	88,1
3	300,0	3,4	0,5	0,0	72,6	4,8	18,6	88,7	10,2	0,0	87,5
4	299,8	3,0	0,5	0,2	69,4	6,0	20,9	87,7	7,4	0,5	86,2
5	299,9	2,3	0,4	0,2	72,8	5,0	19,3	88,7	6,6	0,5	87,3
6	300,0	2,2	0,4	0,3	73,1	4,7	19,2	89,2	6,9	0,7	87,7
7	300,1	2,1	0,3	0,2	75,5	4,4	17,4	88,9	6,3	0,6	87,4
8	299,4	2,2	0,4	0,2	73,0	8,3	15,8	79,4	4,2	0,5	78,0
9	300,0	2,1	0,3	0,2	69,9	4,6	22,9	91,1	6,6	0,5	89,9
10	300,4	2,1	0,4	0,2	70,5	4,9	22,0	90,1	6,5	0,4	89,0
11	300,1	1,8	0,3	0,0	72,0	5,8	20,1	87,5	4,6	0,0	86,9
12	300,0	1,8	0,3	0,3	74,0	5,0	18,7	88,3	4,6	0,7	87,0
13	300,0	1,7	0,3	0,3	73,4	5,1	19,3	88,5	4,7	0,7	87,2
14	299,9	1,5	0,2	0,0	74,3	5,5	18,5	87,2	3,9	0,0	86,7
15	299,9	1,7	0,3	0,0	72,6	4,7	20,7	89,9	5,7	0,0	89,3

**CuO/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-W (MA+OT)****Technika impulsowa**Tabela Z19 Skład mieszaniny poreakcyjnej po procesie SRM w 250°C na CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-W (MA+OT)

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład mieszaniny poreakcyjnej [%mol]					K <sub>całk.</sub>	S <sub>CO<sub>2</sub></sub>	S <sub>eter</sub>
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>			
1	249,5	2,1	2,2	18,0	77,8	0,0	2,7	2,7	0,0
2	249,9	26,5	12,7	15,8	45,0	0,0	22,0	22,0	0,0
3	250,1	52,4	23,2	14,4	10,0	0,0	69,9	69,9	0,0
4	250,0	55,4	20,7	17,5	5,1	1,2	81,9	73,2	8,7
5	250,1	57,3	18,3	17,8	5,1	1,6	80,7	69,0	11,7
6	249,9	54,7	17,0	20,6	6,3	1,4	75,8	65,4	10,4
7	249,9	58,1	18,5	15,9	6,0	1,5	78,2	67,6	10,6
8	250,0	56,7	17,5	18,8	5,6	1,5	78,7	67,2	11,4
9	249,8	56,3	17,3	18,7	6,1	1,7	77,4	64,4	13,0
10	250,3	57,3	17,5	17,6	6,2	1,4	76,7	66,2	10,4
15	250,0	57,9	17,7	16,3	6,7	1,4	75,4	65,1	10,3
20	250,0	55,9	17,1	19,0	6,1	1,9	77,4	63,5	13,9
30	250,0	57,5	17,6	17,0	6,4	1,6	76,4	64,8	11,6
40	250,0	56,1	17,1	17,8	7,0	1,9	74,9	61,5	13,3

Tabela Z20 Skład mieszaniny poreakcyjnej po procesie SRM w 300°C na CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-W (MA+OT)

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład mieszaniny poreakcyjnej [%mol]							K <sub>całk.</sub>	S <sub>CO<sub>2</sub></sub>	S <sub>CO</sub>	S <sub>eter</sub>
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>				
1	300,0	37,8	37,4	0,4	0,1	16,9	7,4	0,0	83,7	82,6	0,9	0,0
2	300,0	61,1	17,0	0,7	0,0	19,6	0,0	1,6	100,0	80,9	3,4	15,5
3	300,0	62,4	17,8	0,9	0,1	16,8	0,0	2,0	100,0	77,9	3,9	17,9
4	300,0	61,8	17,9	0,9	0,0	17,2	0,0	2,3	100,0	76,9	3,7	19,4
5	299,8	63,8	18,7	0,8	0,0	14,1	0,0	2,6	100,0	75,8	3,3	20,9
6	300,2	61,9	18,3	0,8	0,0	16,8	0,0	2,2	100,0	77,7	3,6	18,7
7	299,9	65,6	18,9	0,7	0,0	11,8	0,0	2,9	100,0	74,4	2,9	22,7
8	300,2	62,6	18,8	0,9	0,0	15,2	0,0	2,5	100,0	76,5	3,6	20,0
9	300,0	62,7	19,1	0,5	0,0	15,1	0,0	2,6	100,0	77,1	2,0	20,9
10	299,8	61,9	18,9	1,1	0,0	15,7	0,0	2,4	100,0	76,2	4,4	19,5
15	300,1	65,2	19,6	0,8	0,0	11,2	0,0	3,1	100,0	73,6	2,9	23,5
20	300,0	64,3	19,5	0,8	0,0	12,5	0,0	2,9	100,0	74,5	3,0	22,5
30	299,7	63,3	19,1	0,7	0,0	13,7	0,0	3,2	100,0	72,6	2,8	24,6
40	299,9	66,1	19,8	0,7	0,0	9,9	0,0	3,5	100,0	71,9	2,4	25,7

Tabela Z21 Skład mieszaniny poreakcyjnej po procesie SRM w 350°C na CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-W (MA+OT)

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład mieszaniny poreakcyjnej [%mol]						K <sub>całk.</sub>	S <sub>CO<sub>2</sub></sub>	S <sub>CO</sub>
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH			
1	350,1	62,7	16,5	2,5	0,3	18,1	0,0	92,6	11,5	10,5
2	349,8	63,5	17,1	3,2	0,3	15,8	0,0	87,3	14,7	16,1
3	349,8	59,8	17,2	3,3	0,3	19,4	0,0	88,6	10,6	26,0
4	349,8	60,8	16,9	2,9	0,2	19,1	0,0	89,1	8,9	26,2
5	349,7	60,9	16,8	3,4	0,2	18,7	0,0	88,8	8,1	25,4
6	350,1	59,9	16,6	3,6	0,3	19,5	0,0	88,5	7,5	25,2
7	350,0	63,1	17,5	3,4	0,3	15,6	0,0	88,0	7,8	28,6
8	349,9	61,9	17,0	3,8	0,2	17,1	0,0	88,1	7,6	29,4
9	349,9	60,8	16,7	4,0	0,2	18,2	0,0	88,1	6,7	27,8
10	349,8	60,9	16,0	4,3	0,3	18,4	0,0	89,0	6,7	31,0
15	350,1	59,9	15,7	5,2	0,3	18,9	0,0	87,6	6,2	28,0
20	350,1	59,4	15,3	5,1	0,4	19,8	0,0	88,8	4,9	30,6
30	350,0	60,8	16,3	4,5	0,2	18,2	0,0	86,9	5,6	24,5
40	349,9	60,0	16,1	4,5	0,3	19,1	0,0	86,4	4,6	27,4

Tabela Z22 Skład mieszaniny poreakcyjnej po procesie SRM w 400°C na CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-W (MA+OT)

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład mieszaniny poreakcyjnej [%mol]							K <sub>całk.</sub>	S <sub>CO<sub>2</sub></sub>	S <sub>CO</sub>	S <sub>eter</sub>
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>				
1	399,9	63,1	16,0	3,7	0,3	16,8	0,0	0,0	100,00	79,7	18,6	0,4
2	400,1	70,4	17,6	3,9	0,5	7,3	0,0	0,2	100,00	78,4	17,6	1,6
3	400,0	70,1	18,4	4,1	0,6	6,6	0,0	0,2	100,00	78,2	17,5	1,9
4	399,9	69,8	18,5	4,2	0,7	6,5	0,0	0,2	100,00	77,6	17,8	1,5
5	399,9	68,9	18,5	4,1	0,8	7,6	0,0	0,1	100,00	78,5	17,5	0,5
6	400,1	69,5	18,8	3,9	0,6	7,1	0,0	0,0	100,00	80,6	16,6	0,3
7	400,0	68,8	19,0	4,0	0,6	7,6	0,0	0,0	100,00	80,1	17,1	0,4
8	400,9	68,0	18,7	3,8	0,6	7,9	0,0	1,0	100,00	74,4	15,0	8,3
9	400,0	65,5	18,2	4,0	0,5	10,2	0,3	1,2	98,67	71,4	15,7	9,6
10	400,0	62,6	17,3	4,4	0,6	13,4	0,4	1,3	98,43	68,6	17,4	10,2
15	400,2	59,2	16,1	4,5	0,7	15,6	1,0	2,9	96,47	57,2	16,2	20,4
20	400,0	53,3	14,1	5,1	0,7	19,1	2,3	5,3	93,03	43,0	15,5	32,3
30	400,0	50,7	12,8	5,2	0,8	18,4	3,9	8,2	90,07	32,8	13,2	42,0
40	400,1	47,1	11,5	7,0	0,8	13,1	6,3	14,1	88,34	21,3	13,1	52,4



**Technika przepływowa**Tabela Z23 Skład mieszaniny poreakcyjnej po procesie SRM w 300°C na CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-W (MA+OT) /Q/

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład mieszaniny poreakcyjnej [%mol]							K <sub>całk.</sub>	S <sub>CO<sub>2</sub></sub>	S <sub>CO</sub>	S <sub>eter</sub>
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>				
1	300,1	45,9	10,8	0,3	0,00	32,5	1,9	8,7	93,8	83,1	1,0	57,2
2	300,1	46,3	12,3	0,4	0,00	29,0	2,1	9,9	93,9	82,9	1,2	57,3
3	299,9	47,1	12,7	0,4	0,01	31,7	0,9	7,1	96,6	90,5	1,3	50,3
4	300,1	54,5	15,2	0,5	0,00	23,9	0,0	5,9	100,0	96,9	1,7	42,9
5	300,0	57,1	16,1	0,5	0,00	21,3	0,0	5,0	100,0	97,1	1,8	37,4
6	300,0	59,6	17,2	0,5	0,00	17,6	0,0	5,0	100,0	97,2	1,8	36,2
7	299,9	61,7	17,6	0,6	0,00	16,2	0,0	3,9	100,0	96,9	2,1	30,3
8	300,0	64,0	18,2	0,7	0,00	13,4	0,0	3,8	100,0	96,2	2,7	28,4
9	299,9	64,9	18,6	0,6	0,00	13,0	0,0	2,9	100,0	97,1	2,3	23,3
10	300,2	62,8	18,1	0,6	0,00	15,8	0,0	2,7	100,0	97,0	2,3	22,2
11	299,8	66,4	19,0	0,7	0,00	11,4	0,0	2,5	100,0	96,6	2,7	20,6
12	300,0	68,1	19,3	0,8	0,00	9,8	0,0	2,0	100,0	96,1	3,2	16,4
13	300,0	67,8	19,5	0,7	0,00	10,1	0,0	1,9	100,0	96,7	2,8	15,7
14	299,9	68,7	19,6	0,9	0,00	9,0	0,0	1,8	100,0	95,8	3,5	15,3
15	299,9	68,5	19,7	1,2	0,00	9,1	0,0	1,6	100,0	94,5	4,8	13,3

**Seria A2: Układ CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (I+OT)****CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-39 (I+OT)****Technika impulsowa**Tabela Z24 Skład mieszaniny poreakcyjnej po SRM w 300°C na CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-39 (I+OT)

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład mieszaniny poreakcyjnej [%mol]						K <sub>całk.</sub>	S <sub>CO<sub>2</sub></sub>
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>		
1	300,2	14,2	47,6	0,0	20,1	18,1	0,0	72,5	72,5
2	299,9	48,3	32,8	0,4	18,1	0,0	0,4	100,0	96,4
3	300,1	54,5	23,0	0,9	20,6	0,0	1,0	100,0	88,5
4	299,7	61,7	17,9	1,4	17,1	0,0	1,9	100,0	77,7
5	300,0	61,9	18,1	0,8	17,5	0,0	1,7	100,0	81,3
6	300,1	61,9	18,4	1,2	16,7	0,0	1,9	100,0	79,0
7	300,1	61,6	18,4	0,8	17,1	0,0	2,1	100,0	78,7
8	299,9	60,5	18,2	1,7	17,4	0,0	2,2	100,0	74,7
9	300,0	60,1	18,2	1,1	18,6	0,0	2,0	100,0	78,1
10	300,0	65,7	19,5	1,8	10,7	0,0	2,3	100,0	75,5
15	299,9	64,8	19,7	1,9	11,2	0,0	2,4	100,0	74,3
20	299,9	60,3	18,2	0,9	18,4	0,0	2,0	100,0	78,4
30	299,8	61,1	18,4	0,7	17,2	0,0	2,5	100,0	76,1
40	299,5	61,5	18,4	1,1	16,4	0,0	2,6	100,0	74,6

Tabela Z25 Skład mieszanin poreakcyjnej po SRM w 350°C na CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-39 (I+OT)

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład mieszaniny poreakcyjnej [%mol]						K <sub>całk.</sub>	S <sub>CO<sub>2</sub></sub>
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>		
1	350,2	14,9	58,2	0,7	0,0	0,0	0,0	100,0	98,7
2	350,0	58,4	20,0	1,5	0,0	0,0	0,2	100,0	90,9
3	350,0	69,6	19,7	2,5	0,2	0,0	0,6	100,0	83,5
4	350,2	68,9	20,1	2,2	0,2	0,0	1,1	100,0	81,4
5	350,0	68,5	20,1	2,1	0,2	0,0	1,3	100,0	80,4
6	350,3	68,4	20,1	2,0	0,2	0,0	1,1	100,0	82,0
7	349,8	68,4	19,9	2,1	0,2	0,0	1,5	100,0	79,2
8	350,2	68,6	20,2	2,0	0,2	0,0	1,3	100,0	80,8
9	350,0	69,1	20,7	2,2	0,2	0,0	1,4	100,0	79,7
10	350,0	69,0	20,0	2,2	0,2	0,0	1,5	100,0	78,7
15	350,0	67,6	20,1	1,9	0,2	0,0	1,7	100,0	78,3
20	350,2	67,7	20,4	2,2	0,2	0,0	1,6	100,0	78,3
30	350,0	68,3	19,9	2,0	0,2	0,0	1,5	100,0	78,9
40	350,1	68,7	20,0	2,0	0,2	0,0	1,4	100,0	80,0

**CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-62 (I+OT)****Technika impulsowa**Tabela Z26 Skład mieszaniny poreakcyjnej po SRM w 250°C na CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-62 (I+OT)

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład mieszaniny poreakcyjnej [%mol]					K <sub>całk.</sub>	S <sub>CO<sub>2</sub></sub>
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>		
1	248,9	1,6	2,4	20,5	75,6	0,0	3,0	3,0
2	250,0	16,7	9,5	13,1	60,7	0,0	13,5	13,5
3	250,0	37,6	29,6	20,1	12,6	0,0	70,1	70,1
4	250,0	47,0	32,8	19,1	0,0	1,2	100,0	100,0
5	250,1	51,0	29,2	19,2	0,0	0,6	100,0	100,0
6	250,0	51,6	26,3	18,5	0,0	3,7	100,0	100,0
7	249,8	50,8	20,2	16,2	12,8	0,0	61,2	61,2
8	250,0	51,9	18,4	16,4	13,4	0,0	57,8	57,8
9	250,0	50,0	16,8	17,3	15,8	0,0	51,6	51,6
10	250,0	53,2	17,5	11,9	17,4	0,0	50,2	50,2
15	250,0	50,3	16,7	13,9	19,1	0,0	46,6	46,6
20	250,0	54,4	17,5	8,9	19,2	0,0	47,8	47,8
30	249,8	51,9	17,0	10,8	20,4	0,0	45,5	45,5
40	250,0	51,9	17,1	10,2	20,8	0,0	45,2	45,2

Tabela Z27 Skład mieszaniny poreakcyjnej po SRM w 300°C na CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.62 (I+OT)

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład mieszaniny poreakcyjnej [%mol]							K <sub>całk.</sub>	S <sub>CO<sub>2</sub></sub>	S <sub>CO</sub>	S <sub>eter</sub>
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>				
1	300,1	31,8	53,0	0,0	0,0	0,0	15,2	0,0	77,8	77,8	0,0	0,0
2	300,0	26,4	63,0	0,0	0,0	10,6	0,0	0,0	100,0	100,0	0,0	0,0
3	299,9	35,3	54,6	0,0	0,0	10,1	0,0	0,0	100,0	100,0	0,0	0,0
4	300,0	51,4	28,7	0,0	0,1	19,3	0,0	0,5	100,0	96,4	0,0	3,2
5	299,4	59,3	21,5	0,0	0,0	17,8	0,0	1,4	100,0	88,1	0,0	11,9
6	299,9	63,7	19,9	0,0	0,0	14,0	0,5	1,9	98,1	82,0	0,0	16,0
7	299,9	61,8	18,5	1,3	0,0	15,2	0,5	2,6	97,9	72,4	5,1	20,4
8	299,9	59,5	17,9	0,9	0,0	18,9	0,5	2,4	98,0	74,5	3,7	19,8
9	300,0	60,6	18,5	0,6	0,0	17,5	0,4	2,3	98,4	76,4	2,7	19,4
10	299,9	61,1	18,6	0,8	0,0	16,0	0,5	3,0	98,2	71,9	3,2	23,2
15	299,9	61,6	18,8	0,8	0,0	15,3	0,0	3,5	100,0	70,9	2,9	26,1
20	300,0	60,1	17,4	1,1	0,0	17,0	0,9	3,6	96,7	65,6	4,0	27,1
30	300,0	58,9	17,9	1,5	0,0	17,5	0,9	3,3	96,8	66,6	5,7	24,5
40	299,8	58,7	17,8	0,9	0,0	18,5	0,6	3,4	97,6	68,2	3,4	26,0

Tabela Z28 Skład mieszaniny poreakcyjnej po SRM w 350°C na CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.62 (I+OT)

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład mieszaniny poreakcyjnej [%mol]						K <sub>całk.</sub>	S <sub>CO<sub>2</sub></sub>	S <sub>CO</sub>	S <sub>eter</sub>
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>				
1	350,6	1,5	62,7	0,0	0,0	35,8	0,0	100,0	100,0	0	0
2	350,0	4,2	61,9	0,0	0,0	33,9	0,0	100,0	100,0	0	0
3	349,9	15,5	57,6	0,0	0,0	26,9	0,0	100,0	100,0	0	0
4	350,0	57,4	20,8	1,3	0,0	19,7	0,7	100,0	88,1	5,7	6,2
5	349,9	70,1	20,3	2,5	0,0	5,8	1,3	100,0	79,8	9,6	10,6
6	350,1	68,4	19,7	2,6	0,0	8,1	1,2	100,0	79,8	10,4	9,8
7	349,9	71,9	21,2	2,4	0,2	3,4	1,0	100,0	82,2	9,2	8,0
8	349,9	69,9	20,5	2,5	0,2	5,0	1,9	100,0	76,2	9,2	13,9
9	349,9	69,0	20,1	1,5	0,2	7,9	1,3	100,0	82,1	6,3	10,8
10	350,0	69,1	20,1	2,7	0,1	6,7	1,3	100,0	78,8	10,8	10,0
15	350,4	68,3	20,0	2,3	0,2	7,7	1,4	100,0	78,8	9,2	11,2
20	351,0	68,6	20,1	1,9	0,1	8,3	1,0	100,0	83,8	7,8	8,0
30	349,8	67,1	20,1	2,1	0,1	9,1	1,4	100,0	79,9	8,6	11,1
40	350,3	68,3	19,9	2,2	0,2	7,9	1,6	100,0	78,2	8,5	12,6

Tabela Z29 Skład mieszaniny poreakcyjnej poSRM w 400°C na CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.62 (I+OT)

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład mieszaniny poreakcyjnej [%mol]					K <sub>całk.</sub>	S <sub>CO<sub>2</sub></sub>	S <sub>CO</sub>
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O			
1	400,7	0,3	66,3	0,0	0,0	33,3	100,0	100,0	0
2	400,3	1,0	49,5	0,0	0,0	49,6	100,0	100,0	0
3	400,1	5,2	53,7	0,0	0,0	41,1	100,0	100,0	0
4	399,8	61,0	21,1	3,8	0,2	13,9	100,0	84,2	15,0
5	399,9	70,2	18,9	5,8	0,4	4,8	100,0	75,5	23,0
6	400,1	69,9	18,9	4,6	0,3	6,3	100,0	79,5	19,4
7	400,0	70,6	18,4	6,0	0,8	4,2	100,0	72,9	23,9
8	400,0	69,7	19,0	5,6	0,4	5,3	100,0	75,8	22,4
9	400,1	69,9	19,1	4,4	0,5	6,1	100,0	79,6	18,5
10	400,1	71,1	19,2	4,7	0,4	4,7	100,0	79,0	19,3
15	400,0	67,0	18,5	5,1	0,5	8,9	100,0	76,7	21,2
20	400,0	67,0	18,5	5,1	0,5	8,9	100,0	76,7	21,2
30	400,0	68,5	19,1	4,1	0,5	7,9	100,0	80,8	17,2
40	400,0	67,5	18,8	4,9	0,7	8,1	100,0	76,8	20,3

### Technika przepływowa

Tabela Z30 Skład mieszaniny poreakcyjnej po SRM w 300°C na CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.62 (I+OT) /Q/

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład mieszaniny poreakcyjnej [%mol]					K <sub>całk.</sub>	S <sub>CO<sub>2</sub></sub>	S <sub>CO</sub>
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O			
1	300,1	64,4	10,7	2,6	0,0	22,2	100,0	80,2	19,8
2	300,4	73,0	18,7	1,7	0,0	6,6	100,0	91,5	8,5
3	300,3	71,9	18,8	2,3	0,0	7,0	100,0	89,3	10,7
4	300,8	71,6	19,2	1,9	0,0	7,3	100,0	96,9	1,7
5	300,0	71,8	21,0	1,9	0,0	5,3	100,0	97,1	1,8
6	300,0	73,2	19,8	2,0	0,0	5,0	100,0	97,2	1,8
7	300,0	72,9	21,2	2,3	0,0	3,6	100,0	96,9	2,1
8	300,0	73,3	20,2	1,8	0,0	4,7	100,0	96,2	2,7
9	300,1	72,7	21,1	2,2	0,001	4,0	100,0	97,1	2,3
10	300,0	73,7	20,3	2,3	0,0	3,7	100,0	97,0	2,3
11	300,0	73,0	20,5	2,4	0,0	4,0	100,0	96,6	2,7
12	299,8	73,6	20,9	2,3	0,0	3,1	100,0	96,1	3,2
13	299,8	73,9	19,7	2,2	0,0	4,2	100,0	96,7	2,8
14	300,0	72,6	20,9	2,0	0,0	4,5	100,0	95,8	3,5
15	300,0	73,1	21,0	2,2	0,0	3,8	100,0	94,5	4,8

**Seria A3: układ  $\text{Cu}_3\text{Fe}_4(\text{VO}_4)_6$  (MA)** **$\alpha\text{-Cu}_3\text{Fe}_4(\text{VO}_4)_6\text{-8}$  (MA)****Technika impulsowa**Tabela Z31 Skład mieszaniny poreakcyjnej po SRM w 300°C na  $\alpha\text{-Cu}_3\text{Fe}_4(\text{VO}_4)_6\text{-8}$  (MA)

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład mieszaniny poreakcyjnej [%mol]						$K_{\text{całk.}}$	$S_{\text{CO}_2}$	$S_{\text{CO}}$	$S_{\text{eter}}$
		$\text{H}_2$	$\text{CO}_2$	$\text{CO}$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{OCH}_3$				
1	300,2	4,7	2,9	2,3	22,0	57,4	10,8	31,8	3,4	2,7	25,6
2	299,9	4,4	2,2	0,5	14,6	69,3	9,0	23,0	2,4	0,6	20,0
3	300,0	3,3	1,8	0,0	13,5	71,5	10,0	23,3	1,9	0,0	21,4
4	300,0	2,8	1,5	0,0	13,9	72,5	9,2	21,6	1,6	0,0	20,0
5	299,9	2,2	1,2	0,6	12,7	74,4	8,7	20,6	1,3	0,7	18,6
6	299,9	1,8	0,9	0,0	14,7	74,7	7,9	18,3	1,0	0,0	17,3
7	299,9	1,5	0,7	0,0	12,9	74,0	10,8	23,2	0,7	0,0	22,5
8	300,0	1,2	0,6	0,0	14,1	72,4	11,7	24,8	0,6	0,0	24,2
9	299,9	1,1	1,2	0,0	17,6	70,7	9,4	22,1	1,3	0,0	20,8
10	300,0	0,9	1,1	0,0	13,4	75,1	9,4	21,0	1,2	0,0	19,8
15	300,1	0,7	0,5	0,0	27,9	65,6	5,3	14,4	0,7	0,0	13,8
20	300,0	0,7	0,0	0,9	23,0	67,2	8,2	20,5	0,0	1,0	19,5
30	300,1	1,0	0,0	0,0	17,3	73,6	8,2	18,2	0,0	0,0	18,2
40	299,9	1,9	1,0	1,5	17,6	69,6	8,5	21,8	1,1	1,6	19,0

Tabela Z32 Skład mieszaniny poreakcyjnej po SRM w 350°C na  $\alpha\text{-Cu}_3\text{Fe}_4(\text{VO}_4)_6\text{-8}$  (MA)

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład mieszaniny poreakcyjnej [%mol]								$K_{\text{całk.}}$	$S_{\text{CO}_2}$	$S_{\text{CO}}$	$S_{\text{eter}}$
		$\text{H}_2$	$\text{CO}_2$	$\text{CO}$	$\text{CH}_4$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{OCH}_3$				
1	350,6	7,5	4,3	7,9	0,0	27,1	24,7	8,4	20,0	71,0	5,1	9,3	46,9
2	350,0	7,6	2,5	4,3	0,0	25,8	38,2	5,6	16,0	53,8	3,0	5,3	38,8
3	349,9	6,4	2,1	2,4	0,0	23,9	50,9	1,8	12,4	38,0	2,6	2,9	30,3
4	350,0	5,4	1,7	2,2	0,0	21,4	53,9	0,9	14,4	38,5	1,9	2,5	33,0
5	349,9	5,8	1,9	1,7	0,0	19,4	57,6	0,9	12,7	34,2	2,2	1,9	29,0
6	350,1	5,6	2,3	1,9	0,0	19,1	56,6	2,2	12,4	35,5	2,6	2,1	28,3
7	349,9	5,2	1,7	1,8	0,0	21,3	56,8	1,6	11,7	33,4	1,9	2,1	27,4
8	349,9	5,7	1,5	2,3	0,0	18,6	58,1	1,7	12,1	33,8	1,7	2,6	27,6
9	349,9	5,4	1,5	2,2	0,0	15,9	64,3	0,0	10,6	27,9	1,7	2,5	23,7
10	350,0	5,7	1,4	2,7	0,0	17,9	60,5	0,0	11,7	31,3	1,6	3,1	26,6
15	350,4	11,9	2,3	5,4	0,2	32,5	39,4	0,1	8,2	38,2	3,6	8,5	25,8
20	351,0	18,3	5,3	7,0	0,8	22,9	38,4	0,1	7,4	42,0	8,0	10,5	22,3
30	349,8	52,3	13,9	5,7	1,6	16,7	9,8	0,0	0,0	68,3	44,8	18,3	0,0
40	350,3	48,8	12,5	6,3	1,5	20,2	10,7	0,0	0,0	65,5	40,2	20,4	0,0

Tabela Z33 Skład mieszaniny poreakcyjnej po SRM w 450°C na  $\alpha\text{-Cu}_3\text{Fe}_4(\text{VO}_4)_6\text{-8}$  (MA)

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład mieszaniny poreakcyjnej [%mol]						$K_{\text{całk.}}$	$S_{\text{CO}_2}$	$S_{\text{CO}}$	$S_{\text{eter}}$
		$\text{H}_2$	$\text{CO}_2$	$\text{CO}$	$\text{CH}_4$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{OH}$				
1	450,0	15,96	17,97	13,02	1,41	16,15	35,48	47,7	26,5	23,7	2,1
2	450,1	24,08	19,60	14,05	0,68	27,93	13,66	71,5	40,8	41,4	1,4
3	450,1	33,14	21,38	11,33	0,49	25,57	8,10	80,4	51,8	37,8	1,2
4	450,1	33,16	21,12	9,79	0,80	23,89	11,23	73,9	49,2	29,5	1,9
5	450,2	37,57	19,99	12,72	2,18	21,01	6,53	84,2	48,3	44,3	5,3
10	450,0	45,63	18,66	4,88	9,02	21,81	0,00	100,0	57,3	17,7	27,7
15	449,5	45,01	18,09	4,95	8,51	22,76	0,69	97,9	56,1	18,1	26,4
20	450,0	41,68	18,01	4,50	14,40	20,98	0,43	98,8	48,2	13,7	38,6
25	449,5	40,51	16,48	4,62	15,41	21,24	1,73	95,5	43,1	13,7	40,3
30	449,6	39,00	17,15	4,91	16,36	21,66	0,93	97,6	43,6	14,3	41,6
40	450,0	36,96	16,27	4,31	19,27	22,40	0,81	98,0	40,0	11,9	47,4

$\alpha$ -Cu<sub>3</sub>Fe<sub>4</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>-18 (MA)

## Technika impulsowa

Tabela Z34 Skład mieszaniny poreakcyjnej po SRM w 300°C na  $\alpha$ -Cu<sub>3</sub>Fe<sub>4</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>-18 (MA)

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład mieszaniny poreakcyjnej [%mol]						K <sub>całk.</sub>	S <sub>CO<sub>2</sub></sub>	S <sub>CH<sub>4</sub></sub>
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>			
1	449,9	3,0	8,9	0,0	25,9	60,9	0,0	15,9	12,3	0,0
2	450,1	9,6	22,1	9,6	17,6	15,3	25,8	84,5	22,4	9,8
3	450,2	26,5	27,1	15,0	13,9	4,9	12,4	93,2	37,6	21,0
4	450,1	34,6	25,6	18,1	12,6	2,6	6,3	95,6	43,2	30,7
5	450,0	40,0	24,5	19,5	10,6	1,5	4,0	97,3	45,8	36,5
6	450,1	44,4	23,3	18,1	11,0	3,1	0,0	92,9	52,3	40,6
7	449,8	46,7	22,7	18,1	9,8	2,6	0,0	94,1	52,4	41,7
10	449,8	50,5	21,8	15,6	11,4	0,7	0,0	98,2	57,3	40,9
15	450,3	48,8	21,3	16,3	11,8	1,9	0,0	95,3	54,0	41,2
20	449,6	50,3	22,5	17,4	9,7	0,1	0,0	99,6	56,2	43,4
25	450,0	47,8	22,3	19,2	10,3	0,4	0,0	99,1	53,1	45,9
30	449,8	45,1	21,1	20,0	13,3	0,6	0,0	98,7	50,6	48,1
40	449,8	43,7	21,7	22,2	10,5	2,0	0,0	15,9	12,3	0,0

 $\beta$ -Cu<sub>3</sub>Fe<sub>4</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> (OT)

## Technika impulsowa

Tabela Z35 Skład mieszaniny poreakcyjnej po SRM w 300°C na  $\beta$ -Cu<sub>3</sub>Fe<sub>4</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> (OT)

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład mieszaniny poreakcyjnej [%mol]							K <sub>całk.</sub>	S <sub>CO<sub>2</sub></sub>	S <sub>eter</sub>
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>			
1	300,0	1,5	1,3	0,0	0,0	9,6	79,3	8,3	18,43	1,3	17,1
2	300,1	0,7	0,3	0,0	0,0	7,3	84,1	7,6	15,57	0,3	15,2
3	300,2	0,7	0,2	0,0	0,0	12,3	78,6	8,3	17,60	0,3	17,3
4	300,3	0,6	0,2	0,0	0,0	9,5	81,9	7,8	16,20	0,2	16,0
5	300,1	0,6	0,2	0,2	0,0	9,2	81,6	8,2	17,08	0,2	16,7
6	299,9	0,5	0,2	0,2	0,0	11,4	79,5	8,1	17,28	0,2	16,9
7	300,0	0,5	0,2	0,2	0,0	10,5	79,9	8,7	18,14	0,2	17,7
8	300,0	0,5	0,2	0,0	0,0	10,3	81,0	8,0	16,60	0,2	16,4
9	300,0	0,5	0,2	0,0	0,0	10,7	81,0	7,7	16,09	0,2	15,9
10	300,1	0,5	0,2	0,0	0,0	9,4	81,9	8,1	16,63	0,2	16,5
15	300,1	1,0	0,4	0,0	0,0	11,2	81,2	6,2	13,63	0,4	13,2
20	300,0	9,2	4,0	0,5	0,1	10,2	71,2	4,8	16,63	4,6	11,2
30	299,9	16,1	6,2	0,6	0,4	10,5	58,0	8,3	29,02	7,6	20,3
40	300,1	22,1	8,4	0,8	0,7	11,8	50,9	5,3	28,61	11,8	14,8

Tabela Z36 Skład mieszaniny poreakcyjnej po SRM w 350°C na  $\beta$ -Cu<sub>3</sub>Fe<sub>4</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> (OT)

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład mieszaniny poreakcyjnej [%mol]							K <sub>całk.</sub>	S		
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>		CO <sub>2</sub>	CO	eter
1	350,3	11,2	5,4	0,0	0,0	7,2	60,1	16,1	38,5	5,6	0	32,9
2	349,9	3,4	2,0	0,9	0,0	7,2	71,0	15,5	32,4	1,9	0,9	29,6
3	350,1	2,0	1,2	1,1	0,0	8,2	75,4	12,1	25,9	1,1	1,0	23,7
4	350,1	1,7	0,9	0,8	0,0	8,9	76,4	11,3	24,2	0,9	0,8	22,4
5	350,0	1,6	0,9	0,7	0,0	8,8	77,3	10,7	23,0	0,9	0,7	21,4
6	350,1	1,5	0,8	0,9	0,0	8,3	77,9	10,7	22,8	0,7	0,9	21,2
7	350,0	1,5	0,8	0,8	0,1	8,4	78,2	10,1	21,9	0,8	0,8	20,1
8	350,1	1,6	0,6	0,9	0,2	8,5	77,9	10,2	22,2	0,6	0,9	20,4
9	350,0	1,9	1,2	1,2	0,3	8,6	74,8	11,9	26,2	1,2	1,2	23,5
10	350,1	2,1	1,6	1,4	0,5	8,0	75,8	10,6	24,5	1,6	1,4	21,0
15	350,0	11,1	8,2	1,9	3,5	7,6	59,3	8,4	33,8	9,1	2,2	18,7
20	349,8	20,4	10,3	1,4	6,1	9,6	46,6	5,6	38,4	13,6	1,8	14,9
30	350,1	25,1	9,4	1,1	8,4	11,5	40,2	4,4	40,7	13,9	1,6	12,9
40	350,3	30,1	10,5	1,6	8,2	14,1	31,5	3,9	47,2	17,6	2,7	13,1

Tabela Z37 Skład mieszaniny poreakcyjnej po SRM w 450°C na  $\beta\text{-Cu}_3\text{Fe}_4(\text{VO}_4)_6$  (OT)

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład mieszaniny poreakcyjnej [%mol]						$K_{\text{całk.}}$	$S_{\text{CO}_2}$	$S_{\text{CO}}$	$S_{\text{eter}}$
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH				
1	450,0	15,2	18,1	13,1	1,4	16,3	35,8	47,7	26,5	19,2	2,1
2	450,4	15,7	15,2	26,2	0,0	29,7	13,2	75,9	27,9	47,9	0,0
3	450,0	25,7	21,3	19,8	0,0	22,6	10,6	79,4	41,2	38,2	0,0
4	450,0	37,2	24,9	10,8	3,4	18,4	5,4	87,8	56,0	24,3	8,2
5	449,7	44,2	23,3	6,3	4,0	19,7	2,3	93,5	64,7	17,6	12,6
6	449,8	47,9	21,9	4,6	3,7	19,6	2,2	93,1	67,5	14,2	12,9
10	450,3	20,0	9,6	1,2	0,0	69,2	0,0	100,0	88,5	11,5	0,0
15	450,0	56,3	20,9	3,6	3,1	16,1	0,0	100,0	75,9	12,9	12,6
20	449,9	55,4	20,5	3,1	3,3	17,7	0,0	100,0	76,1	11,7	14,0
25	450,1	50,7	19,9	3,3	8,8	17,2	0,2	99,5	61,8	10,4	37,5
30	449,9	49,9	19,3	3,4	6,8	20,1	0,4	98,6	64,4	11,4	29,6
40	449,6	44,5	18,5	3,3	14,3	19,0	0,5	98,7	50,7	9,0	64,0

**Technika przepływowa**Tabela Z38 Skład mieszaniny poreakcyjnej po SRM w 300°C na  $\beta\text{-Cu}_3\text{Fe}_4(\text{VO}_4)_6$  (OT) /Q/

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład mieszaniny poreakcyjnej [%mol]							$K_{\text{całk.}}$	$S_{\text{CO}_2}$	$S_{\text{CO}}$
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>			
1	300,1	23,0	11,0	0,5	0,02	49,5	10,9	5,0	66,5	33,8	1,6
2	300,4	60,3	18,9	1,0	0,02	19,5	0,0	0,2	100,0	93,4	5,0
3	300,3	70,1	18,8	2,4	0,02	8,7	0,0	0	100,0	88,8	11,1
4	300,8	70,0	19,5	2,4	0,02	8,1	0,0	0	100,0	89,2	10,8
5	300,0	70,1	19,5	2,6	0,02	7,8	0,0	0	100,0	88,4	11,5
6	300,0	69,8	19,3	2,9	0,02	8,0	0,0	0	100,0	86,7	13,3
7	300,0	70,2	19,3	3,0	0,02	7,4	0,0	0	100,0	86,4	13,5
8	300,0	69,8	19,2	3,0	0,02	8,0	0,0	0	100,0	86,6	13,3
9	300,1	68,5	20,5	2,6	0,01	8,4	0,0	0	100,0	88,7	11,2
10	300,0	69,6	19,4	3,2	0,01	7,8	0,0	0	100,0	85,7	14,2
11	300,0	70,0	19,3	3,5	0,02	7,2	0,0	0	100,0	84,6	15,3
12	299,8	69,3	19,3	3,4	0,01	8,0	0,0	0	100,0	85,0	14,9
13	299,8	69,2	19,0	3,4	0,01	8,4	0,0	0	100,0	84,9	15,1
14	300,0	68,8	20,6	3,0	0,01	7,6	0,0	0	100,0	87,2	12,7
15	300,0	68,4	20,2	3,5	0,01	7,9	0,0	0	100,0	85,3	14,7



**Seria A4: Układ Cu+CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (MA) /X = Mg, Zn/****Cu+CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>****Technika impulsowa**Tabela Z39 Skład mieszaniny poreakcyjnej po SRM w 250°C na Cu+CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (MA)

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład mieszaniny poreakcyjnej [%mol]					K <sub>calc.</sub>	S <sub>CO<sub>2</sub></sub>
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH		
1	249,5	0,5	1,2	0,0	0,0	14,7	1,4	2,4
2	250,1	2,9	3,5	0,0	0,0	12,2	4,1	4,7
3	250,2	6,3	6,0	0,0	0,0	12,8	7,4	7,2
4	250,0	7,6	5,7	0,0	0,0	15,3	7,4	7,0
5	250,5	8,8	5,4	0,0	0,0	11,6	6,8	6,7
6	250,1	9,3	4,9	0,0	0,0	11,3	6,2	6,2
7	250,1	9,1	4,2	0,3	0,0	10,7	5,6	5,4
8	249,9	9,6	4,1	0,5	0,0	10,6	5,8	5,4
9	250,1	9,7	3,8	0,8	0,0	11,6	5,9	5,1
10	250,1	9,7	3,7	0,5	0,0	12,1	5,4	5,0
15	250,1	10,6	3,6	0,5	0,0	12,4	5,2	4,9
20	249,7	9,7	3,0	0,6	0,0	12,1	4,6	4,3
30	250,1	10,0	2,8	0,9	0,0	9,3	4,7	4,1
40	250,0	10,4	2,7	0,9	0,0	11,0	4,6	4,0

Tabela Z40 Skład mieszaniny poreakcyjnej po SRM w 300°C na Cu+CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (MA)

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład mieszaniny poreakcyjnej [%mol]					K <sub>calc.</sub>	S <sub>CO<sub>2</sub></sub>	S <sub>CO</sub>
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH			
1	300,1	35,2	12,3	2,7	0,0	20,4	33,9	27,8	6,1
2	300,0	33,7	8,6	3,7	0,0	17,8	25,2	17,7	7,5
3	300,0	29,1	7,1	3,3	0,0	22,3	21,5	14,7	6,8
4	300,0	29,6	7,4	3,3	0,0	14,6	19,1	13,3	5,8
5	300,0	27,7	6,6	2,3	0,0	16,3	16,0	11,8	4,2
6	300,0	28,0	7,8	4,7	0,0	13,2	21,3	13,2	8,1
7	299,9	27,9	5,0	3,7	0,0	14,5	15,2	8,7	6,5
8	299,9	26,3	5,6	3,3	0,0	17,2	15,6	9,8	5,8
9	300,1	26,1	6,5	2,7	0,0	15,5	15,8	11,1	4,6
10	299,9	24,1	6,2	2,9	0,0	13,0	14,3	9,8	4,5
15	300,0	22,9	5,4	2,6	0,0	13,1	12,5	8,4	4,1
20	300,0	22,2	4,9	2,3	0,0	12,9	11,2	7,6	3,6
30	300,0	22,2	4,8	2,6	0,0	16,5	12,2	7,9	4,3
40	300,1	35,2	12,3	2,7	0,0	20,4	33,9	27,8	6,1

Tabela Z41 Skład mieszaniny poreakcyjnej po SRM w 350°C na Cu+CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (MA)

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład mieszaniny poreakcyjnej [%mol]						K <sub>calc.</sub>	S <sub>CO<sub>2</sub></sub>	S <sub>CO</sub>	S <sub>eter</sub>
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>				
1	350,1	54,0	18,4	4,2	17,2	6,3	0,0	78,1	63,7	14,4	0,0
2	350,1	42,1	8,4	6,2	18,1	22,7	2,4	46,1	20,0	14,8	11,3
3	350,0	41,1	8,8	6,7	20,1	20,0	3,3	52,6	20,9	15,9	15,8
4	349,9	34,9	7,6	5,3	14,6	33,3	4,3	39,1	13,9	9,6	15,6
5	349,9	31,4	7,0	5,0	15,0	36,0	5,7	39,3	11,8	8,4	19,1
6	350,4	30,2	6,8	4,7	14,2	39,7	4,5	34,1	11,3	7,7	15,1
7	350,0	28,7	6,5	4,7	15,2	39,9	5,0	34,6	10,6	7,7	16,3
8	350,1	30,5	7,1	4,9	10,1	41,2	6,1	37,1	10,9	7,5	18,6
9	350,1	27,5	6,3	4,1	12,5	44,5	5,1	31,6	9,7	6,3	15,6
10	350,1	26,9	6,2	3,9	11,0	45,9	6,1	32,6	9,1	5,7	17,8
15	350,0	24,7	5,5	3,2	14,8	46,3	5,5	29,8	8,4	4,9	16,5
20	350,1	23,7	5,2	2,9	11,2	51,5	5,6	27,2	7,3	4,0	15,9
30	350,1	22,3	4,8	2,7	11,5	50,2	8,5	32,8	6,4	3,6	22,8
40	350,1	30,5	7,0	4,8	11,3	40,1	6,3	37,9	10,9	7,4	19,6



Tabela Z42 Skład mieszaniny poreakcyjnej po SRM w 400°C na Cu+CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (MA)

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład mieszaniny poreakcyjnej [%mol]							K <sub>całk.</sub>	S <sub>CO<sub>2</sub></sub>	S <sub>CO</sub>	S <sub>eter</sub>
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>				
1	400,0	47,1	29,5	10,8	0,0	12,6	0,0	0,0	100,0	73,2	26,8	0,0
2	400,0	50,1	8,9	13,3	0,1	23,3	4,3	0,0	83,8	33,6	50,0	0,0
3	399,9	50,4	9,0	12,8	0,1	20,1	7,4	0,0	74,8	30,7	43,6	0,0
4	400,1	51,2	9,1	13,4	0,2	17,0	5,4	3,6	84,8	25,8	38,0	20,5
5	399,8	49,2	7,9	12,1	0,0	19,6	7,7	3,5	77,7	22,9	34,9	19,9
6	399,8	46,5	7,8	11,7	0,0	18,9	10,3	4,8	73,9	19,7	29,7	24,5
7	400,0	47,1	7,7	11,9	0,2	18,2	10,9	4,1	71,9	19,8	30,5	21,0
8	399,7	46,7	7,8	12,9	0,2	16,3	12,3	3,8	69,7	19,2	31,7	18,4
9	400,0	45,3	7,1	11,9	0,2	19,5	11,2	4,7	71,8	17,9	29,8	23,5
10	399,9	44,5	7,3	12,5	0,2	19,3	12,1	4,2	70,1	18,0	30,9	20,7
15	400,0	42,1	6,6	11,9	0,2	18,2	16,9	4,2	61,7	15,0	27,1	19,2
20	400,0	42,8	6,6	10,8	0,2	18,4	16,4	4,9	62,5	15,1	24,6	22,3
30	400,1	42,2	6,3	10,5	1,1	16,4	18,3	5,2	60,7	13,6	22,5	22,4
40	400,3	37,7	6,7	9,1	0,3	24,2	16,9	5,1	60,9	15,5	21,2	23,5

Tabela Z43 Skład mieszaniny poreakcyjnej po SRM w 450°C na Cu+CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (MA)

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład mieszaniny poreakcyjnej [%mol]								K <sub>całk.</sub>	S <sub>CO<sub>2</sub></sub>	S <sub>CO</sub>	S <sub>eter</sub>
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	CH <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>				
1	449,5	37,6	9,6	3,9	0,7	21,1	0,4	22,5	4,3	50,6	11,8	8,6	18,7
2	450,1	17,7	3,7	2,6	1,1	12,5	0,0	56,5	5,8	25,3	5,0	3,4	15,5
3	450,0	14,7	3,2	2,2	1,0	13,2	0,2	59,6	6,0	23,7	4,4	2,8	15,3
4	450,1	14,4	3,2	1,9	0,9	9,9	0,0	65,2	4,4	18,6	4,4	2,4	11,1
5	450,2	13,7	3,2	2,1	0,9	10,2	0,0	63,7	6,3	22,8	4,4	2,5	15,2
6	450,2	11,8	2,7	1,5	0,9	18,1	0,0	59,3	5,6	21,7	4,1	2,0	14,8
7	450,1	11,7	2,2	1,7	0,9	27,9	0,1	48,7	6,9	27,7	3,7	2,5	20,5
8	450,1	10,9	2,6	1,4	1,0	14,1	0,0	65,2	4,7	18,1	3,9	1,8	11,7
9	450,1	11,0	2,5	1,5	0,8	11,2	0,0	67,1	5,8	19,7	3,7	1,8	13,9
10	450,0	10,6	2,4	1,4	0,9	10,7	0,0	67,0	6,9	21,8	3,6	1,6	16,2
15	449,8	13,4	3,0	2,3	1,3	22,6	0,1	50,2	7,1	29,4	4,4	3,2	20,0
20	450,2	11,3	2,6	1,9	1,1	8,7	0,1	67,6	6,8	22,1	3,7	2,2	15,6
30	450,2	9,1	2,1	2,9	0,9	13,7	0,3	65,3	5,7	21,1	3,3	3,5	13,7
40	449,7	10,0	2,1	1,5	0,8	9,1	0,0	71,0	5,5	17,8	3,3	1,8	12,7

**Cu+CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (MA)****Technika impulsowa**Tabela Z44 Skład mieszaniny poreakcyjnej po SRM w 250°C na Cu+CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (MA)

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład mieszaniny poreakcyjnej [%mol]					K <sub>całk.</sub>	S <sub>CO<sub>2</sub></sub>	S <sub>CO</sub>
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH			
1	250,2	2,9	4,7	0,0	13,8	78,7	5,6	5,6	0,0
2	249,9	13,7	4,7	0,0	14,0	67,6	6,5	6,5	0,0
3	259,8	13,1	4,1	0,9	11,0	70,9	6,6	5,4	1,2
4	250,0	12,2	3,9	1,0	13,7	69,2	6,7	5,3	1,4
5	249,9	13,3	3,8	1,1	13,7	68,2	6,7	5,2	1,5
6	250,0	12,7	3,8	1,2	9,2	73,2	6,3	4,8	1,5
7	249,9	11,9	3,5	1,1	14,6	69,0	6,2	4,8	1,4
8	249,9	12,1	3,5	1,3	15,3	67,8	6,7	4,8	1,8
9	249,8	12,1	3,5	1,3	14,5	68,7	6,4	4,7	1,7
10	250,0	12,5	3,5	1,5	8,0	74,5	6,3	4,4	1,8
15	250,2	13,7	3,5	1,2	27,4	54,2	8,1	6,0	2,1
20	250,0	11,1	2,9	1,2	9,8	75,0	5,2	3,6	1,5
30	250,0	10,5	2,7	1,2	11,0	74,6	5,0	3,5	1,6
40	250,1	10,0	2,8	1,5	9,0	76,7	5,2	3,4	1,8

Tabela Z45 Skład mieszaniny poreakcyjnej po SRM w 300°C na Cu+CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (MA)

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład mieszaniny poreakcyjnej [%mol]					K <sub>całk.</sub>	S <sub>CO<sub>2</sub></sub>	S <sub>CO</sub>
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH			
1	300,1	42,6	9,6	4,0	13,8	30,0	31,3	22,1	9,1
2	300,1	35,4	7,7	5,1	14,1	37,7	25,4	15,3	10,1
3	299,9	34,4	7,6	4,5	15,0	38,5	23,9	15,0	8,9
4	299,9	34,6	7,6	5,3	16,1	36,4	26,2	15,4	10,8
5	299,9	31,1	7,2	4,7	13,0	44,1	21,2	12,8	8,4
6	300,1	30,6	7,1	5,0	14,1	43,2	21,8	12,8	9,0
7	299,9	31,7	7,0	5,0	14,3	42,0	22,3	12,9	9,3
8	300,0	29,8	6,9	4,4	12,8	46,1	19,7	12,1	7,7
9	299,9	29,6	6,6	2,4	14,2	47,2	16,1	11,8	4,3
10	299,9	27,7	7,6	5,6	9,0	50,1	20,9	12,1	8,8
15	300,0	27,5	6,2	4,6	12,8	48,9	18,1	10,4	7,8
20	300,0	26,1	6,0	4,7	11,9	51,3	17,2	9,6	7,6
30	300,0	24,6	5,6	4,4	10,5	54,9	15,4	8,6	6,8
40	300,0	21,8	6,0	7,1	9,9	55,2	19,2	8,9	10,3

Tabela Z46 Skład mieszaniny poreakcyjnej po SRM w 350°C na Cu+CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (MA)

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład mieszaniny poreakcyjnej [%mol]					K <sub>całk.</sub>	S <sub>CO<sub>2</sub></sub>	S <sub>CO</sub>
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH			
1	350,0	40,4	8,1	5,1	0,0	13,4	28,6	17,5	11,1
2	349,9	36,7	7,7	4,8	0,0	15,7	26,2	16,2	10,0
3	349,9	33,5	6,8	5,8	0,0	19,3	26,7	14,4	12,3
4	349,9	34,3	7,4	5,9	0,0	15,3	26,4	14,6	11,8
5	349,8	30,6	6,7	5,2	0,0	16,6	22,6	12,7	9,9
6	350,0	31,2	6,9	5,2	0,0	16,2	23,0	13,1	9,9
7	349,9	30,4	6,7	5,1	0,0	15,9	22,0	12,5	9,5
8	349,8	28,0	6,1	5,1	0,0	17,1	20,2	11,0	9,2
9	349,9	27,4	6,0	4,5	0,0	14,1	18,0	10,2	7,8
10	349,9	24,5	5,4	4,5	0,0	16,3	16,7	9,1	7,6
15	350,0	23,3	4,9	4,0	0,0	17,8	15,1	8,4	6,8
20	349,9	17,1	3,8	3,3	0,0	15,2	10,4	5,6	4,8
30	350,0	11,7	2,3	1,7	0,0	19,0	5,8	3,4	2,4
40	350,0	6,7	1,3	0,7	0,0	17,3	2,6	1,8	0,9

Tabela Z47 Skład mieszaniny poreakcyjnej po SRM w 400°C na Cu+CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (MA)

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład mieszaniny poreakcyjnej [%mol]							K <sub>całk.</sub>	S <sub>CO<sub>2</sub></sub>	S <sub>CO</sub>	S <sub>eter</sub>
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>				
1	399,8	57,7	13,0	9,1	0,0	20,2	0,0	0,0	100,0	58,8	41,1	0,0
2	399,9	60,6	12,8	10,1	0,0	16,3	0,0	0,2	100,0	54,9	43,3	1,9
3	400,0	57,1	12,5	9,9	0,0	20,2	0,0	0,4	100,0	54,0	42,7	3,3
4	400,0	56,1	11,9	10,4	0,1	21,2	0,0	0,4	100,0	51,6	45,1	3,0
5	400,1	57,8	12,5	10,3	0,1	18,7	0,0	0,7	100,0	51,7	42,5	5,5
6	399,9	56,6	12,4	9,8	0,0	20,3	0,0	0,9	100,0	51,6	40,8	7,6
7	399,8	57,7	12,4	8,2	0,0	20,9	0,0	0,8	99,9	55,9	37,2	6,8
8	399,8	58,2	9,4	10,9	0,0	20,6	0,0	0,9	100,0	42,8	49,4	7,8
9	399,9	56,2	12,5	9,5	0,1	20,0	0,0	1,6	100,0	49,3	37,6	12,6
10	400,0	54,5	14,3	10,3	0,0	20,1	0,0	0,7	99,8	54,7	39,5	5,6
15	400,1	55,3	13,5	9,7	0,1	20,1	0,0	1,2	99,9	52,6	37,8	9,2
20	400,1	58,3	12,6	8,5	0,0	18,1	0,9	1,5	96,4	50,5	33,9	12,1
30	399,9	53,5	13,5	9,6	0,2	20,1	0,0	3,1	99,9	45,6	32,7	21,1
40	400,5	51,1	10,7	9,3	0,1	24,3	0,0	4,5	100,0	36,8	32,0	30,6

Tabela Z48 Skład mieszaniny poreakcyjnej po SRM w 450°C na Cu+CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (MA)

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład mieszaniny poreakcyjnej [%mol]							K <sub>całk.</sub>	S <sub>CO<sub>2</sub></sub>	S <sub>CO</sub>	S <sub>eter</sub>
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>				
2	450,6	61,6	13,3	9,9	0,7	13,7	0,0	0,8	100,0	52,3	39,0	6,0
3	449,9	58,1	13,8	8,7	0,9	15,5	1,0	1,9	96,4	48,7	30,9	13,5
4	450,2	53,5	14,0	4,2	0,7	18,8	6,3	2,4	79,0	46,7	14,0	15,9
5	450,2	48,9	13,2	3,4	0,7	19,3	10,4	4,2	71,1	36,6	9,5	23,1
6	450,0	45,6	12,3	2,7	0,6	18,4	15,5	4,8	62,0	30,3	6,7	23,5
7	450,2	44,0	12,5	2,7	0,8	15,7	15,6	8,6	68,1	25,6	5,6	35,3
8	450,2	41,5	11,8	2,0	0,7	16,1	19,2	8,7	62,3	23,1	3,9	34,0
9	449,9	39,0	11,0	3,1	1,0	24,2	17,1	4,7	58,9	26,6	7,4	22,6
10	450,2	40,1	11,9	2,9	1,0	14,8	18,9	10,6	66,1	21,3	5,2	37,9
15	450,2	32,9	9,7	4,2	0,4	22,9	22,2	7,8	57,4	18,7	8,1	29,8
20	450,2	30,4	9,3	1,6	0,5	12,6	25,7	19,8	66,5	12,1	2,1	51,6
30	450,0	26,5	8,3	1,7	1,1	14,4	28,3	19,8	64,2	10,5	2,2	50,1
40	449,9	27,5	8,8	2,6	2,5	15,3	26,5	16,7	64,1	11,9	3,6	45,2

**Technika przepływowa**Tabela Z49 Skład mieszaniny poreakcyjnej po SRM w 300°C na Cu+CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (MA) /Q/

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład mieszaniny poreakcyjnej [%mol]					K <sub>całk.</sub>	S <sub>CO<sub>2</sub></sub>	S <sub>CO</sub>
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH			
1	300,0	36,6	7,2	4,9	30,3	21,0	36,5	21,7	14,8
2	300,3	32,7	6,5	4,6	34,4	21,8	33,9	19,9	14,0
3	300,0	30,8	6,4	3,9	35,1	23,8	30,3	18,7	11,6
4	299,4	28,1	5,9	3,0	38,9	24,1	27,0	17,9	9,0
5	300,1	26,1	5,7	2,8	38,3	27,1	23,9	15,9	8,0
6	300,0	24,1	5,1	2,4	44,0	24,4	23,5	16,0	7,6
7	299,9	22,8	5,1	2,6	43,3	26,1	22,8	15,1	7,7
8	300,0	22,4	4,9	1,9	41,9	28,8	19,3	13,9	5,4
9	300,3	20,7	4,9	1,8	44,1	28,4	19,1	14,0	5,1
10	300,2	20,1	4,8	1,7	44,6	28,8	18,4	13,5	4,9
11	300,1	19,0	4,5	1,5	46,0	29,0	17,2	12,8	4,4
12	300,2	19,1	4,3	1,3	47,1	28,1	16,6	12,7	3,9
13	300,0	17,7	4,1	1,3	45,1	31,8	14,6	11,1	3,5
14	300,0	16,4	3,7	1,0	46,8	32,0	13,0	10,2	2,8
15	300,0	16,8	3,9	1,1	49,2	29,0	14,7	11,5	3,2

**Seria A5: CaTiO<sub>3</sub> z Cu wbudowaną w podsięć Ca lub Ti**Tabela Z50 Skład mieszaniny poreakcyjnej po procesie SRM w 400°C na CaTiO<sub>3</sub>-1,5

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład mieszaniny poreakcyjnej [%mol]					K <sub>całk.</sub>	S <sub>CO<sub>2</sub></sub>	S <sub>CH<sub>4</sub></sub>
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH			
1	400,0	13,06	2,03	2,56	10,74	71,60	9,1	2,6	3,3
2	400,0	9,36	0,95	1,14	13,70	74,85	4,1	1,2	2,9
3	400,0	10,51	0,99	1,85	9,71	76,93	5,8	1,2	4,5
4	400,1	6,56	0,28	2,04	19,51	71,61	5,7	0,4	5,4
5	400,0	8,17	0,75	1,60	11,60	77,88	4,8	0,9	3,9
10	399,6	4,49	0,18	2,40	11,40	81,53	5,8	0,2	5,6
15	400,0	3,55	0,34	1,66	12,36	82,09	4,3	0,4	3,9
20	399,9	3,43	0,23	1,37	14,50	80,47	3,6	0,3	3,3
30	399,9	4,19	0,28	2,14	29,66	63,73	6,7	0,4	6,3
40	399,5	3,41	0,27	0,00	26,22	70,11	0,4	0,4	0,0

Tabela Z51 Skład mieszaniny poreakcyjnej po SRM w 400°C na CaTiO<sub>3</sub>-3

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład mieszaniny poreakcyjnej [%mol]					K <sub>całk.</sub>	S <sub>CO<sub>2</sub></sub>	S <sub>CH<sub>4</sub></sub>
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH			
1	399,5	17,7	7,3	0,0	7,1	67,9	9,7	9,7	0,0
2	400,0	9,6	3,1	0,0	0,0	87,3	3,5	3,5	0,0
3	400,1	9,6	2,7	2,0	10,9	74,9	8,1	3,3	2,4
4	400,3	8,7	2,4	1,9	10,6	76,4	7,5	2,9	2,3
5	400,1	8,4	2,3	2,0	11,4	75,9	7,6	2,8	2,4
11	399,8	9,3	2,0	2,2	7,9	78,6	7,6	2,4	2,6
15	399,7	10,6	2,4	3,8	35,5	47,7	17,4	4,2	6,6
21	399,9	7,7	1,7	1,6	22,7	66,3	6,9	2,4	2,3
30	400,7	10,6	2,3	3,5	19,7	63,8	12,8	3,2	4,8
40	400,1	8,0	1,6	0,0	28,0	62,4	2,6	2,6	0,0

**Ca<sub>0,6</sub>Cu<sub>0,4</sub>TiO<sub>3</sub> (MA)**Tabela Z52 Skład mieszaniny poreakcyjnej po SRM w 400°C na Ca<sub>0,6</sub>Cu<sub>0,4</sub>TiO<sub>3</sub> (MA)

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład mieszaniny poreakcyjnej [%mol]						K <sub>całk.</sub>	S <sub>CO<sub>2</sub></sub>	S <sub>CH<sub>4</sub></sub>	S <sub>eter</sub>
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>				
1	400,2	57,6	29,9	0,0	9,0	3,4	0,0	89,8	89,8	0,0	0,0
2	399,9	63,0	18,1	1,2	9,2	5,8	2,8	81,2	56,8	3,9	17,5
3	399,9	58,9	22,6	1,0	7,8	6,6	3,0	81,9	60,6	2,8	16,3
4	399,7	55,7	16,4	1,4	8,9	10,8	6,8	74,5	37,7	3,3	31,2
5	400,2	55,0	16,3	1,3	10,5	12,6	4,4	67,6	40,5	3,3	21,7
6	400,1	49,2	14,9	1,1	10,2	15,4	9,2	69,1	29,2	2,2	36,2
8	399,7	46,7	11,4	1,1	8,2	28,4	4,2	42,4	22,6	2,2	16,7
9	400,1	39,5	12,3	1,0	8,6	31,8	6,9	46,0	20,5	1,6	23,2
10	400,1	35,4	11,1	0,9	9,3	37,5	5,8	38,6	17,9	1,5	18,7
15	400,5	22,1	6,3	0,8	15,8	44,5	10,5	38,6	8,5	1,1	28,6
20	400,3	11,8	2,8	1,1	11,0	73,4	0,0	5,0	3,5	1,4	0,0
30	400,2	12,7	3,1	0,0	24,3	59,9	0,0	4,9	4,9	0,0	0,0
40	400,2	8,8	2,1	0,0	14,5	74,7	0,0	2,7	2,7	0,0	0,0

**Ca<sub>0,25</sub>Cu<sub>0,75</sub>TiO<sub>3</sub> (MA)**Tabela Z53 Skład mieszaniny poreakcyjnej po SRM w 400°C na Ca<sub>0,25</sub>Cu<sub>0,75</sub>TiO<sub>3</sub> (MA)

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład mieszaniny poreakcyjnej [%mol]						K <sub>całk.</sub>	S <sub>CO<sub>2</sub></sub>	S <sub>CO</sub>	S <sub>eter</sub>
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>				
1	399,7	43,6	44,7	3,3	6,8	1,6	0,0	96,8	84,4	6,7	0,0
2	400,2	64,0	20,0	2,2	10,3	3,6	0,0	86,1	71,5	8,5	0,0
3	401,0	63,1	17,0	2,6	10,3	4,3	2,7	85,1	53,3	8,7	17,0
4	400,1	62,3	16,9	2,8	9,5	5,1	3,3	83,8	49,3	9,0	19,3
5	399,9	62,1	16,5	2,9	9,5	6,0	3,0	81,0	48,2	9,2	17,6
6	400,0	63,8	14,4	3,2	8,8	6,5	3,3	78,9	42,6	10,3	19,7
7	400,0	59,9	15,6	3,0	8,4	8,1	5,0	77,8	39,2	8,2	25,2
8	400,0	61,2	14,6	3,3	9,4	8,5	3,0	73,9	40,9	10,3	16,7
9	400,0	59,9	12,6	3,4	8,7	10,2	5,3	72,3	31,4	9,3	26,2
10	399,8	60,5	12,3	3,4	10,0	9,7	4,1	71,2	33,3	10,1	22,2
15	400,1	57,1	12,3	3,7	9,0	13,7	4,3	64,3	29,2	9,7	20,5
20	400,2	52,4	12,7	3,7	7,9	17,4	5,8	61,8	25,9	8,1	23,7
30	401,0	51,3	11,2	3,6	15,0	12,6	6,4	68,7	25,6	8,8	29,4
40	400,2	35,9	7,4	0,0	10,5	38,2	8,0	38,1	12,1	0,0	26,0

**CaTi<sub>0,6</sub>Cu<sub>0,4</sub>O<sub>3-δ</sub> (MA)**Tabela Z54 Skład mieszaniny poreakcyjnej po SRM w 400°C na CaTi<sub>0,6</sub>Cu<sub>0,4</sub>O<sub>3-δ</sub> (MA)

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład mieszaniny poreakcyjnej [%mol]						K <sub>całk.</sub>	S <sub>CO<sub>2</sub></sub>	S <sub>CH<sub>4</sub></sub>	S <sub>eter</sub>
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>				
2	399,6	61,3	18,9	1,9	8,0	6,6	3,3	80,6	55,6	5,5	19,5
3	400,1	60,7	16,4	1,2	9,5	8,9	3,3	73,1	49,6	3,7	19,8
4	400,2	58,1	16,4	1,4	8,7	10,9	4,6	71,1	43,3	3,6	24,1
5	400,0	57,4	14,5	1,3	9,0	14,7	3,1	59,9	39,4	3,5	17,0
6	400,0	50,9	13,8	0,9	11,7	18,2	4,4	56,3	33,2	2,2	20,9
7	399,9	49,6	13,7	0,7	8,5	22,1	5,5	53,4	28,9	1,4	23,1
8	400,0	46,5	11,5	0,7	8,3	28,7	4,3	41,9	23,3	1,3	17,2
9	400,0	42,6	11,3	0,5	9,1	33,4	3,1	35,1	22,0	1,0	12,1
10	399,9	36,5	9,5	0,7	7,9	38,6	6,9	38,3	15,2	1,1	22,1
15	399,7	27,3	6,4	0,6	8,6	50,8	6,3	27,8	9,2	0,9	17,8
20	399,7	23,2	5,5	1,2	8,9	54,8	6,3	26,1	7,4	1,6	17,1
30	400,0	32,0	7,6	1,5	19,8	39,1	0,0	18,8	15,7	3,0	0,0
40	400,0	23,5	5,1	0,0	19,9	51,4	0,0	9,0	9,0	0,0	0,0

**Ca<sub>0,25</sub>Cu<sub>0,75</sub>TiO<sub>3</sub> (OT)**Tabela Z55 Skład mieszaniny poreakcyjnej po SRM w 400°C na Ca<sub>0,25</sub>Cu<sub>0,75</sub>TiO<sub>3</sub> (OT)

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład mieszaniny poreakcyjnej [%mol]							K <sub>całk.</sub>	S <sub>CO<sub>2</sub></sub>	S <sub>CO</sub>	S <sub>eter</sub>
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>				
1	400,1	57,8	15,3	4,2	0,0	17,0	5,7	0,0	77,3	60,7	16,7	0,0
2	400,0	50,8	12,2	5,0	0,2	21,4	6,6	3,8	79,2	38,3	15,9	24,1
3	400,0	50,7	12,4	5,3	0,1	19,9	7,2	4,4	78,7	36,7	15,8	25,7
4	399,9	51,3	13,1	4,6	0,2	20,7	5,6	4,4	82,7	40,2	14,3	27,3
5	400,0	48,6	12,5	4,8	0,3	21,1	8,1	4,6	76,7	35,4	13,6	26,4
6	400,0	48,8	12,2	5,5	0,2	21,0	7,6	4,6	78,2	35,0	15,9	26,4
7	400,0	49,4	12,6	5,2	0,3	15,5	10,2	6,7	75,6	30,1	12,5	32,0
8	399,9	48,0	11,9	5,0	0,0	19,3	10,1	5,7	73,7	30,9	13,0	29,7
9	400,0	45,1	11,5	5,9	0,5	18,2	12,8	6,1	70,1	26,4	13,7	28,2
10	399,9	45,8	12,6	4,8	0,4	20,8	10,2	5,5	73,7	32,1	12,3	27,8
15	399,9	41,6	12,3	5,0	0,4	19,7	15,9	5,1	63,8	27,9	11,5	23,0
20	399,8	38,2	9,2	5,8	0,5	21,3	19,8	5,3	56,8	20,0	12,7	22,8
30	400,1	29,8	5,2	5,8	0,4	16,2	34,7	8,0	44,1	8,3	9,3	25,6
40	400,0	25,8	3,5	6,4	0,4	23,8	30,0	10,0	50,4	5,7	10,6	33,0

**Seria A6: Układ CuO/MSU-H (I+OT)****CuO/MSU-H-3,8 (I+OT)****Technika impulsowa**

Tabela Z56 Skład mieszaniny poreakcyjnej po SRM w 350°C na CuO/MSU-H-3,8 (I+OT)

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład mieszaniny poreakcyjnej [%mol]						K <sub>calc.</sub>	S <sub>CO<sub>2</sub></sub>	S <sub>CO</sub>	S <sub>eter</sub>
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>				
1	350,0	52,7	18,8	14,2	10,7	0,00	3,7	100,0	46,6	35,1	18,3
2	350,0	58,2	6,9	19,7	12,8	0,00	2,5	100,0	21,9	62,5	15,6
3	349,9	56,8	7,0	20,1	13,4	0,00	2,7	100,0	21,5	62,0	16,5
4	350,0	57,2	7,7	19,2	13,8	0,00	2,0	100,0	25,0	62,0	13,0
5	350,1	57,6	7,9	20,3	11,3	0,00	2,8	100,0	23,3	60,0	16,6
6	350,0	56,6	7,9	19,6	13,4	0,00	2,5	100,0	24,2	60,2	15,6
7	349,9	56,3	7,8	20,1	13,7	0,00	2,2	100,0	24,2	62,4	13,4
8	350,0	57,4	8,6	19,1	12,0	0,00	3,0	100,0	25,5	56,8	17,7
9	350,0	56,6	8,5	18,9	13,0	0,04	3,0	99,9	25,5	56,4	18,0
10	350,1	56,5	8,2	19,5	13,7	0,03	2,1	99,9	25,7	61,3	12,9
15	350,1	57,7	8,8	18,7	12,2	0,01	2,6	100,0	27,0	57,3	15,7
20	350,0	56,9	8,7	18,5	13,5	0,02	2,3	99,9	27,3	58,0	14,7
30	349,8	56,7	8,4	19,1	13,1	0,00	2,8	100,0	25,5	57,8	16,8
40	349,7	57,2	8,4	19,4	13,0	0,02	1,9	99,9	26,5	61,2	12,2

Tabela Z57 Skład mieszaniny poreakcyjnej po SRM w 450°C na CuO/MSU-H-3,8 (I+OT)

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład mieszaniny poreakcyjnej [%mol]					K <sub>calc.</sub>	S <sub>CO<sub>2</sub></sub>	S <sub>CO</sub>
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O			
1	450,2	62,4	3,1	25,5	0,0	9,0	100,0	11,0	89,0
2	450,1	59,2	2,9	25,9	0,0	12,0	100,0	10,0	90,0
3	450,1	57,0	3,1	27,6	0,0	12,2	100,0	10,2	89,8
4	449,9	55,8	3,2	26,7	0,0	14,3	100,0	10,8	89,2
5	449,9	56,6	3,1	26,9	0,0	13,4	100,0	10,4	89,6
6	450,1	55,5	3,3	26,1	0,0	15,0	100,0	11,3	88,5
7	450,0	55,1	3,1	26,5	0,1	15,2	100,0	10,3	89,5
8	450,1	55,8	3,4	26,1	0,1	14,7	100,0	11,5	88,3
9	449,9	54,9	3,5	26,1	0,0	15,5	100,0	11,7	88,2
10	450,1	56,8	3,6	26,4	0,1	13,1	100,0	12,0	87,8
15	449,9	57,0	4,1	25,1	0,0	13,8	100,0	14,2	85,7
20	450,0	56,5	3,7	26,0	0,0	13,8	100,0	12,4	87,5
30	450,0	56,1	3,6	26,6	0,0	13,6	100,0	11,8	88,0
40	450,0	56,3	3,7	26,0	0,1	13,9	100,0	12,5	87,3

**CuO/MSU-H-10,5 (I+OT)****Technika impulsowa**

Tabela Z58 Skład mieszaniny poreakcyjnej po SRM w 350°C na 10,5CuO/MSU-H (I+OT)

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład mieszaniny poreakcyjnej [%mol]					K <sub>całk.</sub>	S <sub>CO<sub>2</sub></sub>	S <sub>CO</sub>	S <sub>eter</sub>
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>				
1	350,0	41,5	33,6	9,9	11,4	3,6	100,0	66,2	19,4	14,4
2	349,9	60,4	5,9	21,2	11,1	1,3	100,0	20,0	71,5	8,5
3	349,9	57,0	5,9	22,1	12,7	2,3	100,0	18,2	67,9	14,0
4	350,0	57,1	5,9	21,9	12,6	2,5	100,0	17,9	66,8	15,3
5	350,0	56,6	6,2	21,5	13,3	2,3	100,0	19,3	66,4	14,3
6	350,1	55,9	6,2	22,3	12,8	2,8	100,0	18,1	65,5	16,4
7	350,1	55,9	5,7	22,2	13,2	2,9	100,0	16,9	65,9	17,2
8	349,9	55,6	5,6	21,9	14,4	2,5	100,0	17,3	67,5	15,2
9	349,9	55,1	5,9	22,7	13,3	3,0	100,0	17,1	65,6	17,3
10	349,9	55,9	6,1	22,0	12,4	3,6	100,0	17,4	62,4	20,2
15	350,4	55,4	5,6	22,8	12,8	3,4	100,0	16,0	64,7	19,3
20	350,4	54,9	5,4	23,3	12,9	3,5	100,0	15,2	65,2	19,6
30	350,1	55,5	4,9	23,3	12,0	4,4	100,0	13,1	63,1	23,8
40	350,5	55,3	5,2	23,1	12,5	3,9	100,0	14,4	64,0	21,6

Tabela Z59 Skład mieszaniny poreakcyjnej po SRM w 450°C na CuO/MSU-H-10,5 (I+OT)

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład mieszaniny poreakcyjnej [%mol]					K <sub>całk.</sub>	S <sub>CO<sub>2</sub></sub>	S <sub>CO</sub>
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O			
1	450,3	63,9	9,3	25,4	0,0	1,5	100,0	26,7	73,3
2	450,0	61,0	3,8	24,8	0,0	10,3	100,0	13,4	86,6
3	449,9	61,0	4,4	24,6	0,0	10,0	100,0	15,1	84,9
4	450,0	57,1	4,3	24,9	0,0	13,7	100,0	14,8	85,2
5	450,0	57,1	4,2	25,3	0,0	13,4	100,0	14,1	85,8
6	450,0	57,1	4,2	26,0	0,1	12,6	100,0	13,8	86,0
7	449,9	56,5	4,3	24,8	0,0	14,3	100,0	14,8	85,1
8	450,0	56,6	4,1	25,3	0,1	13,9	100,0	14,0	85,8
9	450,0	55,6	4,1	25,0	0,0	15,2	100,0	14,2	85,7
10	450,1	55,3	4,1	25,4	0,1	15,1	100,0	13,9	85,9
15	450,0	57,8	4,3	25,5	0,0	12,3	100,0	14,5	85,4
20	450,0	57,4	4,0	26,0	0,0	12,5	100,0	13,4	86,4
30	450,1	57,5	4,3	26,0	0,0	12,2	100,0	14,2	85,8
40	450,0	57,5	3,9	26,9	0,0	11,7	100,0	12,5	87,5



## CuO/MSU-H-15,8

## Technika impulsowa

Tabela Z60 Skład mieszaniny poreakcyjnej po SRM w 350°C na CuO/MSU-H-15,8 (I+OT)

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład mieszaniny poreakcyjnej [%mol]					K <sub>całk.</sub>	S <sub>CO<sub>2</sub></sub>	S <sub>CO</sub>	S <sub>eter</sub>
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>				
1	349,6	10,3	82,5	0,0	5,1	0,0	100,0	97,6	0,0	0,0
2	350,0	61,4	8,4	18,4	11,8	0,0	100,0	31,4	68,6	0,0
3	350,0	60,1	8,7	18,4	12,8	0,0	100,0	32,1	67,9	0,0
4	350,1	60,6	8,7	18,9	11,7	0,0	100,0	31,6	68,4	0,0
5	350,0	60,5	9,2	18,6	11,7	0,0	100,0	33,0	67,0	0,0
6	350,0	59,2	8,9	18,7	13,1	0,0	100,0	32,3	67,7	0,0
7	350,0	58,9	9,0	19,2	12,6	0,2	99,8	31,6	67,1	1,2
8	350,1	59,7	9,5	18,8	11,9	0,1	99,8	33,3	66,0	0,5
9	349,9	58,8	9,1	19,0	13,0	0,1	99,9	32,2	67,1	0,6
10	350,0	58,9	9,3	19,0	12,5	0,2	99,8	32,4	66,2	1,3
15	349,8	58,7	9,2	18,7	13,2	0,2	99,9	32,4	65,8	1,7
20	350,0	59,5	8,9	19,3	12,3	0,1	99,9	31,3	68,0	0,6
30	349,8	58,8	8,6	19,8	12,6	0,1	99,8	30,2	69,1	0,5
40	350,0	59,0	8,6	19,9	12,2	0,2	99,9	29,6	68,7	1,6

Tabela Z61 Skład mieszaniny poreakcyjnej po SRM w 450°C na CuO/MSU-H-15,8 (I+OT)

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład mieszaniny poreakcyjnej [%mol]					K <sub>całk.</sub>	S <sub>CO<sub>2</sub></sub>	S <sub>CO</sub>
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O			
1	450,1	34,4	35,6	18,1	0,0	11,8	100,0	66,3	33,7
2	450,1	59,8	4,6	24,3	0,0	11,4	100,0	15,9	84,1
3	450,1	56,3	4,4	24,1	0,0	15,2	100,0	15,5	84,5
4	450,2	56,8	4,8	24,1	0,0	14,3	100,0	16,8	83,2
5	450,0	56,6	5,0	24,4	0,0	14,1	100,0	17,1	82,9
6	450,0	56,0	4,8	24,3	0,0	14,9	100,0	16,5	83,5
7	450,0	56,6	4,6	25,2	0,0	13,6	100,0	15,4	84,6
8	449,9	56,6	4,7	25,0	0,1	13,6	100,0	15,7	84,1
9	450,0	57,2	4,8	25,1	0,1	12,8	100,0	15,9	83,6
10	450,0	56,1	4,9	23,9	0,1	15,0	100,0	16,8	82,9
15	450,0	56,6	4,9	24,4	0,1	14,0	100,0	16,7	83,1
20	449,7	56,3	4,5	24,5	0,1	14,6	100,0	15,6	84,3
30	449,9	56,3	4,5	24,6	0,0	14,7	100,0	14,8	84,8
40	450,3	57,5	4,5	25,6	0,1	12,3	100,0	12,5	87,4

## Technika przepływowa

Tabela Z62 Skład mieszaniny poreakcyjnej po SRM w 300°C na CuO/MSU-H-15,8 (I+OT) /Q/

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład mieszaniny poreakcyjnej [%mol]						K <sub>całk.</sub>	S <sub>CO<sub>2</sub></sub>	S <sub>CO</sub>
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>			
1	300,2	43,0	4,7	14,4	30,9	7,0	0,0	73,2	17,9	55,3
2	300,0	45,1	1,0	16,7	37,1	0,0	0,0	100,0	5,9	94,1
3	300,6	73,5	5,3	0,0	12,1	1,9	7,3	91,2	73,4	0,0
4	301,2	43,2	2,5	18,5	32,5	0,0	3,3	100,0	11,8	66,9
5	300,3	46,3	4,2	19,2	25,1	0,0	5,2	100,0	18,0	56,9
6	301,1	38,8	5,3	12,3	22,0	21,6	0,0	44,9	13,5	31,4
7	299,9	43,2	3,9	16,6	29,6	0,0	6,7	100,0	19,0	49,0
8	299,3	33,8	2,9	11,1	16,7	35,4	0,0	28,3	5,9	22,4
9	299,9	44,7	3,5	18,2	28,2	0,0	5,3	100,0	16,1	56,3
10	300,7	43,1	2,1	19,9	27,7	0,0	7,2	100,0	9,5	54,6
11	301,2	42,7	2,1	19,8	28,2	0,0	7,1	100,0	9,4	54,8
12	301,0	44,2	2,3	20,1	23,4	0,0	9,9	100,0	10,4	47,7
13	301,0	34,4	1,1	15,9	41,0	0,0	7,6	100,0	6,7	49,5
14	300,9	34,1	1,3	16,6	40,1	0,0	7,9	100,0	7,4	49,1
15	301,0	37,5	1,7	17,6	33,2	0,0	10,0	100,0	8,6	44,7

## Wyniki testów katalitycznych Serii B: Katalizatory nie zawierające miedzi

**B1: Ni<sup>0</sup>/bemit (MA)****Ni<sup>0</sup>/bemit-P (MA)****Technika impulsowa**Tabela Z63 Skład mieszaniny poreakcyjnej po SRM w 450°C na Ni<sup>0</sup>/bemit-P (MA)

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład mieszaniny poreakcyjnej [%mol]							K <sub>całk.</sub>	S <sub>CO</sub>	S <sub>eter</sub>
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>			
1	450,1	5,9	0,3	0,2	4,4	17,5	71,7	0,0	6,4	0,2	0,0
2	450,0	6,3	1,4	4,8	4,1	28,1	14,9	40,3	85,9	4,6	76,2
3	450,0	6,3	0,8	4,5	3,6	30,3	13,5	41,1	87,1	4,3	78,6
4	450,0	7,0	0,7	5,6	4,5	30,6	15,7	36,0	84,1	5,7	73,1
5	450,0	5,3	0,5	3,7	3,0	38,7	13,6	35,1	85,1	4,1	77,1
6	449,9	5,9	0,6	0,0	2,7	39,4	15,4	35,9	83,0	0,0	79,3
7	449,9	7,0	1,1	8,3	4,7	28,5	15,8	34,5	84,0	8,4	69,7
8	450,0	9,8	1,3	6,6	5,7	20,0	16,8	39,7	84,7	6,0	72,3
9	450,0	8,4	1,3	5,5	5,6	26,4	13,6	39,2	87,0	5,3	75,1
10	450,2	8,3	1,4	8,0	5,3	27,9	14,7	34,4	85,0	8,2	70,1
15	449,7	3,6	0,3	3,2	4,2	45,5	8,4	34,9	90,2	3,7	81,3
20	449,8	3,8	0,5	4,4	4,5	31,5	13,7	41,6	87,1	4,2	78,3
30	450,1	3,0	0,2	2,8	4,6	34,9	12,7	41,8	87,8	2,7	80,5
40	450,0	3,1	0,3	1,9	5,0	28,7	13,9	47,2	87,9	1,6	81,8

**Ni<sup>0</sup>/bemit-W (MA)****Technika impulsowa**Tabela Z64 Skład mieszaniny poreakcyjnej po SRM w 450°C na Ni<sup>0</sup>/bemit-W (MA)

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład mieszaniny poreakcyjnej [%mol]							K <sub>całk.</sub>	S <sub>CO<sub>2</sub></sub>	S <sub>CO</sub>
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>			
1	450,5	24,1	1,9	16,9	15,4	18,1	8,3	15,2	88,7	23,2	41,7
2	449,9	45,4	0,9	26,2	2,8	22,7	1,0	1,0	96,8	79,5	6,2
3	449,5	42,6	0,6	24,8	3,0	25,2	1,8	2,1	94,8	72,2	12,2
4	450,0	42,5	0,7	24,9	3,2	24,7	1,6	2,4	95,4	70,7	13,5
5	450,1	45,3	0,4	27,1	3,5	21,8	0,8	1,0	97,6	80,0	6,0
6	450,1	44,4	0,3	26,1	2,9	23,9	1,0	1,3	96,9	79,4	7,7
7	450,0	44,7	0,4	26,5	3,2	24,1	0,5	0,6	98,6	83,2	3,9
8	450,1	44,8	0,4	26,9	3,0	22,7	0,9	1,3	97,4	79,8	7,4
9	449,9	45,2	0,5	27,3	2,7	22,5	0,9	0,9	97,3	82,2	5,3
10	449,8	44,4	0,4	25,8	2,6	24,5	1,0	1,3	97,1	79,7	8,2
15	450,2	43,4	0,3	25,3	3,6	24,6	1,4	1,3	95,8	76,3	7,8
20	450,3	38,3	0,4	22,5	4,8	28,3	2,4	3,3	93,4	61,2	18,2
30	450,1	28,5	0,5	17,3	7,3	34,2	4,6	7,6	89,7	38,6	33,8
40	450,1	27,3	0,3	17,1	8,8	32,2	5,2	9,1	89,5	34,4	36,8

**B2: Układ  $Mg_3Fe_4(VO_4)_6$  (MA+OT)****Technika impulsowa**Tabela Z65 Skład mieszaniny poreakcyjnej po SRM w 450°C na  $Mg_3Fe_4(VO_4)_6$  (MA+OT)

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład mieszaniny poreakcyjnej [%mol]								K <sub>całk.</sub>	S <sub>CO<sub>2</sub></sub>	S <sub>CH<sub>4</sub></sub>
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	CH <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>			
1	450,0	10,1	9,1	0,0	0,4	6,2	16,2	28,6	29,5	77,9	8,0	0,4
2	450,0	26,9	22,4	0,0	1,9	16,6	10,9	3,0	18,3	96,5	30,0	2,6
3	450,0	42,1	27,7	0,0	1,4	16,5	3,4	8,9	0,0	80,2	66,9	3,6
4	449,9	49,7	27,5	0,0	1,0	15,3	1,3	5,2	0,0	85,5	78,5	2,8
5	450,0	53,1	26,6	0,0	0,8	13,0	0,1	1,7	4,6	95,6	69,3	2,2
6	449,8	52,5	25,2	0,0	0,8	19,7	0,0	1,8	0,0	93,5	90,6	3,1
10	450,0	59,2	24,9	0,0	0,8	14,4	0,0	0,7	0,0	97,5	94,4	3,2
15	449,6	57,8	25,3	0,0	0,8	14,9	0,0	1,2	0,0	95,6	92,7	3,0
20	450,0	52,6	23,6	0,0	0,9	22,7	0,0	0,2	0,0	99,1	95,4	3,9
25	449,6	56,5	25,2	0,0	0,7	16,5	0,0	1,1	0,0	95,9	93,1	2,8
30	449,7	58,9	25,9	0,0	0,8	13,5	0,0	0,9	0,0	96,8	94,0	2,8
40	449,5	59,1	26,1	0,0	0,8	12,1	0,0	1,9	0,0	77,9	8,0	0,4

**B3:  $MoO_3$  w  $\beta$ - $Sb_2O_4$  (roztwór stały)**Tabela Z66 Skład mieszaniny poreakcyjnej po SRM w 300°C na  $MoO_3$  w  $\beta$ - $Sb_2O_4$  (OT)

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład mieszaniny poreakcyjnej [%mol]					K <sub>całk.</sub>
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH	
2	299,8	9,0	2,5	0,0	19,4	69,1	3,5
3	299,9	10,1	2,4	1,1	19,1	67,3	4,9
4	300,0	9,3	1,9	0,8	18,2	69,8	3,7
5	299,9	8,4	1,7	0,8	17,9	71,3	3,3
6	299,5	8,1	1,5	0,7	15,6	74,0	3,0
7	299,7	7,1	1,2	0,6	15,3	75,8	2,3
8	299,9	6,6	1,1	0,9	16,0	75,4	2,6
9	300,5	5,9	1,2	0,5	17,9	74,5	2,1
10	300,2	5,1	0,8	0,0	16,2	77,8	1,1
15	299,6	4,3	1,0	0,0	16,7	78,0	1,3
20	300,1	3,4	0,6	0,0	15,6	80,5	0,7
30	300,0	2,5	0,0	0,0	17,6	80,0	0,0
30	300,0	9,0	2,5	0,0	19,4	69,1	3,5

**Wyniki testów katalitycznych Serii C: Katalizator przemysłowy****C1:  $CuZnAl$  (55%  $CuO$ )****Technika impulsowa**Tabela Z67 Skład mieszaniny poreakcyjnej po SRM w 250°C na  $CuZnAl$ 

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład mieszaniny poreakcyjnej [%mol]					K <sub>całk.</sub>	S <sub>CO<sub>2</sub></sub>
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH		
1	249,8	4,1	15,5	0,0	4,8	75,5	17,1	17,1
2	250,0	12,8	44,3	0,0	14,1	28,9	60,5	60,5
3	250,1	19,2	55,2	0,0	24,3	0,0	100,0	95,4
4	250,1	50,8	28,6	0,2	19,4	0,0	100,0	92,8
5	250,1	54,5	20,2	0,3	17,8	7,3	73,7	72,7
6	250,0	55,8	18,9	0,2	16,6	8,5	69,2	68,6
7	250,2	55,7	18,3	0,2	17,6	8,2	69,2	68,4
8	250,1	56,1	18,1	0,3	16,9	8,5	68,3	67,1
9	250,2	55,9	18,1	0,2	17,6	8,2	69,2	68,2
10	250,0	55,3	18,2	0,3	16,9	9,3	66,6	65,6
15	250,0	55,7	16,9	0,2	16,8	10,3	62,4	61,6
20	250,0	55,5	18,1	0,2	16,9	9,3	66,3	65,5
30	250,0	55,6	18,0	0,0	16,3	10,1	64,2	64,2
40	249,9	55,8	18,2	0,2	16,3	9,5	66,1	65,2

Tabela Z68 Skład mieszaniny poreakcyjnej po SRM w 300°C na CuZnAl

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład mieszaniny poreakcyjnej [%mol]					K <sub>całk.</sub>	S <sub>CO<sub>2</sub></sub>	S <sub>CO</sub>
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH			
1	299,7	8,6	63,8	0,0	24,4	3,1	95,3	95,3	0,0
2	299,9	23,0	48,5	0,0	28,0	0,4	99,2	99,2	0,0
3	300,2	43,4	35,2	0,0	21,4	0,0	100,0	100,0	0,0
4	299,6	66,4	20,5	6,9	4,5	1,6	94,4	70,6	23,8
5	299,9	72,0	22,6	0,0	3,6	1,8	92,6	92,6	0,0
6	299,9	71,0	22,3	1,7	3,5	1,4	94,4	87,6	6,8
7	299,8	70,9	22,2	1,6	3,8	1,6	93,8	87,6	6,2
8	299,8	70,7	22,3	1,4	3,6	2,0	92,4	86,8	5,6
9	300,0	70,9	22,1	1,6	3,8	1,6	93,8	87,5	6,3
10	299,6	70,1	22,0	1,4	4,5	2,0	92,0	86,7	5,3
15	300,7	71,2	22,0	1,7	3,9	1,2	95,3	88,5	6,9
20	300,2	71,9	21,7	2,8	3,1	0,4	98,3	87,0	11,3
25	300,5	70,7	21,9	1,3	4,1	2,0	92,0	86,8	5,2
30	300,5	71,8	22,0	1,4	3,2	1,6	93,5	88,0	5,5
40	299,2	72,6	22,0	1,5	3,2	0,8	96,8	90,8	6,0

Tabela Z69 Skład mieszaniny poreakcyjnej po SRM w 350°C na CuZnAl

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład mieszaniny poreakcyjnej [%mol]							K <sub>całk.</sub>	S <sub>CO<sub>2</sub></sub>	S <sub>CO</sub>
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>			
1	349,6	2,1	71,0	0,0	0,0	26,8	0	0,00	100,0	100,0	0
2	350,0	6,8	65,2	0,3	0,0	27,6	0	0,00	100,0	99,5	0,5
3	350,1	57,2	19,4	2,4	0,2	20,8	0	0,00	100,0	88,3	10,8
4	350,0	69,5	20,8	4,6	0,2	4,2	0	0,68	100,0	77,0	17,2
5	350,0	71,0	20,0	4,7	0,0	3,4	0	0,87	100,0	75,7	17,7
6	350,2	71,5	19,8	4,4	0,1	3,5	0	0,84	100,0	76,4	16,9
7	350,0	70,8	19,6	5,1	0,0	3,3	0	1,21	100,0	72,3	18,8
8	350,0	70,6	19,8	4,7	0,1	3,8	0	1,09	100,0	74,1	17,4
9	350,1	70,6	19,7	4,7	0,1	3,8	0	1,18	100,0	73,5	17,4
10	350,1	70,8	19,8	4,5	0,1	3,3	0	1,47	100,0	72,4	16,6
15	349,8	70,8	19,8	4,5	0,1	3,3	0	1,52	100,0	72,4	16,3
20	350,0	71,7	19,4	4,5	0,0	3,5	0	0,96	100,0	75,0	17,5
30	350,0	71,0	19,9	4,6	0,3	2,9	0	1,20	100,0	73,1	17,0
40	350,0	71,5	19,6	4,6	0,0	3,2	0	1,06	100,0	74,4	17,5

### Technika przepływowa

Tabela Z70 Skład mieszaniny poreakcyjnej po SRM w 300°C na CuZnAl /Q/

Nr nastrzyku	T [°C]	Skład mieszaniny poreakcyjnej [%mol]					K <sub>całk.</sub>	S <sub>CO<sub>2</sub></sub>	S <sub>CO</sub>
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH			
1	300,3	65,0	16,7	5,0	13,4	0,0	100,00	76,9	23,1
2	299,9	69,5	18,1	5,6	6,7	0,0	100,00	76,3	23,7
3	300,0	70,6	18,2	4,9	6,2	0,0	100,00	78,7	21,3
4	300,3	68,8	17,9	5,8	7,6	0,0	100,00	75,6	24,4
5	300,1	69,1	18,2	6,1	6,6	0,0	100,00	74,8	25,2
6	300,0	69,1	18,4	5,9	6,6	0,0	100,00	75,6	24,4
7	300,1	67,8	18,6	7,1	6,5	0,0	100,00	72,5	27,5
8	300,0	68,2	18,6	5,3	7,9	0,0	100,00	77,9	22,1
9	299,9	68,6	18,0	6,1	7,3	0,0	100,00	74,6	25,4
10	299,9	68,8	18,7	5,0	7,5	0,0	100,00	79,1	20,9
11	300,1	68,7	18,7	5,4	7,3	0,0	100,00	77,7	22,3
12	299,8	69,2	18,0	6,4	6,4	0,0	100,00	73,8	26,2
13	300,1	69,1	18,1	6,3	6,4	0,0	100,00	74,2	25,8
14	300,2	68,8	18,1	5,9	7,2	0,0	100,00	75,4	24,6
15	300,1	66,2	17,2	11,3	5,3	0,0	100,00	60,3	39,7



## Załącznik 4. Wykaz artykułów i prezentacji konferencyjnych dotyczących tematu rozprawy doktorskiej (współautorstwo JN)

### 1. Recenzowane publikacje naukowo–techniczne (3)

#### Publikacje w czasopismach z listy filadelfijskiej:

1. K. Wieczorek-Ciurowa, J. Rakoczy, A. Błońska-Tabero, E. Filipek, **J. Nizioł**, P. Dulian,  
*Mechanochemical synthesis of double vanadate in Cu-Fe-V-O system and its physicochemical and catalytic properties*  
Catalysis Today, 176,1 (2011) 314-317  
(DOI: 10.1016/j.cattod.2010.12.007)
2. J. Rakoczy, **J. Nizioł**, K. Wieczorek-Ciurowa, P. Dulian,  
*Catalytic characteristics of copper-alumina nanocomposite formed by mechanochemical route*  
Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis 108 (2012) 81-89  
(DOI 10.1007/s11144-012-0503-8)

#### Rozdział w monografii:

3. **J. Nizioł**, J. Rakoczy,  
*Hydrogen production - mesoporous Cu/MSU-H as a catalyst for methanol steam reforming,*  
Monographic studies in molecular sieves: synthesis, characterization and applications, 2 (2012) 67-72  
(ISBN 978-83-929430-6-8)

### 2. Publikacje w materiałach konferencyjnych (21)

1. **J. Nizioł**, J. Rakoczy, K. Wieczorek-Ciurowa, P. Dulian,  
*Reforming parowy metanolu*  
XLI Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne "Kataliza w ochronie środowiska",  
30 marca-1 kwietnia 2009 Kraków, Polska, str. 45  
(ISBN 978-83-60514-09-2)
2. K. Wieczorek-Ciurowa, J. Rakoczy, E. Bielańska, **J. Nizioł**, A. Kowal  
*SnO<sub>2</sub> as a catalyst for low-temperature conversion of methanol to hydrogen and carbon dioxide*  
2nd International Symposium on Surface Imaging/Spectroscopy at the Solid/Liquid Interface, 31 maja – 3 czerwca 2009, Kraków, Polska, str. 100  
(ISBN 978-83-60514-10-8)
3. P. Dulian, **J. Nizioł**, K. Wieczorek-Ciurowa, J. Rakoczy  
*Mechanochemical synthesis of nanocrystalline CaTiO<sub>3</sub> for steam reforming of methanol*

Nanobrücken; Nanomechanical Testing Workshop and Hysitron User Meeting, Saarbrücken, Niemcy, 25-26 lutego 2010

4. K. Wieczorek-Ciurowa, J. Rakoczy, **J. Nizioł**, P. Dulian, P. Michorczyk  
*Badania procesu parowego reformingu metanolu na mechanochemicznie aktywowanym układzie katalitycznym CuO-Al*  
XLII Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne „Nowe procesy katalityczne”, Kraków, Polska, 15-17 marca 2010, str. 128  
(ISBN 978-83-60514-12-2)

5. **J. Nizioł**, J. Rakoczy, K. Wieczorek-Ciurowa, P. Michorczyk  
*Mechanochemical treatment as a method of Cu-based catalyst synthesis for steam reforming of methanol*,  
materiały w wersji elektronicznej 9<sup>th</sup> Natural Gas Conversion Symposium, Lyon, Francja, 30 maja – 3 czerwca 2010

6. A. Błońska-Tabero, P. Dulian, E. Filipek, **J. Nizioł**, J. Rakoczy, K. Wieczorek-Ciurowa  
*Mechanochemical synthesis and characterization of mixed oxides in CuO – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system*  
2<sup>nd</sup> International Symposium on Air Pollution Abatement Catalysis, Kraków, Polska 8-11 września 2010, str. 489-490  
(ISBN 978-83-926523-3-5)

7. K. Wieczorek-Ciurowa, E. Filipek, J. Rakoczy, P. Dulian, **J. Nizioł**  
*Mechanochemical synthesis of mixed oxides in Mg-Fe-V-O system*,  
2nd International Symposium on Air Pollution Abatement Catalysis, Kraków, Polska 8-11 września 2010, str. 539-540  
(ISBN 978-83-926523-3-5)

8. E. Filipek, J. Rakoczy, K. Wieczorek-Ciurowa, **J. Nizioł**  
*Hydrogen production from steam reforming of bio-alcohols on the molybdenum-antimony oxides catalysts*,  
Solid State Chemistry 2010, Praga, Czechy 11-15 września 2010, str. 86  
(ISBN 978-80-904678-0-4)

9. **J. Nizioł**, P. Dulian, K. Wieczorek-Ciurowa, J. Rakoczy  
*Badania aktywności katalitycznej dopowanego miedzią CaTiO<sub>3</sub> otrzymanego na drodze syntezy mechanochemicznej*  
XLIII Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, Kraków, Polska 16-18 marca 2011, str. 77  
(ISBN 978-83-60514-13-9)

10. J. Rakoczy, P. Dulian, K. Wieczorek-Ciurowa, **J. Nizioł**  
*Formation of Cu-doped calcium titanate by mechanochemical treatment of CaO-TiO<sub>2</sub>-(CuO) system*



13. JCF Sympozjum Doktoranckie, Erlangen, Niemcy 23-26 marca 2011, str. 63

11. J. Rakoczy, K. Wieczorek-Ciurowa, **J. Nizioł**, P. Dulian  
*Influence of the copper source in  $Cu_3Fe_4V_6O_{24}$  mechanochemically formed on catalytic activity*

13. JCF Sympozjum Doktoranckie, Erlangen, Niemcy 23-26 marca 2011, str. 117

12. **J. Nizioł**, J. Rakoczy

*Hydrogen production - mesoporous Cu/MSU-H as a catalyst for methanol steam reforming,*

XVIII Forum Zeolitowe, 13-17 września 2011, Małe Ciche, Polska, str. 71-72  
(ISBN 978-83-92-9430-5-1)

13. **J. Nizioł**, J. Rakoczy, K. Wieczorek-Ciurowa, E. Filipek, A. Błońska-Tabero,

*Steam reforming of methanol to hydrogen – catalysts preparing and testing*  
Materiały Szkoły Letniej EuroBioRef, 18-24 września 2011, Lecce, Castro Marine, Włochy

14. K. Bialik-Wąs, A. Sobczak-Kupiec, M. Piątkowski, P. Dulian, **J. Nizioł**, B. Tylińczak,

*Effect of PAA/PEG dispersant structure on the properties of Hap,*  
IV Congress of Polish Biotechnology "IV EUROBIOTECH 2011" Central European Congress of Life Sciences, 12-15 października 2011, Kraków, Polska,

15. P. Dulian, **J. Nizioł**, K. Wieczorek-Ciurowa, J. Rakoczy,

*Charakterystyka modyfikowanych mechanochemicznie mieszanych tlenków z układu Ca-Ti-O o właściwościach katalitycznych,*

XLIV Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, Kraków, Polska, 14-16 marca 2012, str. 149

(ISBN 978-83-60514-15-3)

16. R. Mamgbi, **J. Nizioł**, J. Rakoczy, K. Wieczorek-Ciurowa,

*Applocation of mechanochemistry in the preparation and activation of catalysts for steam reforming of lower alcohols,*

10<sup>th</sup> International Conference Solid State Chemistry 2012, Pardubice, Chechy, 10-14 czerwca 2012, str. 108

(ISBN 978-80-7395-499-4)

17. **J. Nizioł**, J. Rakoczy, K. Wieczorek-Ciurowa,

*Mechanochemically synthesized double spinels with Cu mixtures from Cu-Al-Mg-O and Cu-Al-Zn-O systems as catalysts for methanol steam reforming,*

SynFuel 2012, International Symposium on Alternative Clean Synthetic Fuels, Monachium, Niemcy, 29-30 czerwca 2012, str. 306

**18. J. Rakoczy, J. Nizioł,**

*Produkcja wodoru w procesie parowego reformingu alkoholi*

7 Kongres Technologii Chemicznej, Kraków, Polska, 8-12 lipca 2012, str. 36

**19. J. Nizioł, J. Rakoczy, K. Wieczorek-Ciurowa, P. Dulian, E. Filipek, A. Błońska-Tabero,**

*Syntezy mechanochemiczna i właściwości miedziowych układów katalitycznych w procesie parowego reformingu metanolu,*

I Ogólnopolskie Forum Chemii Nieorganicznej, Kraków, Polska, 6-8 grudnia 2012,

**20. J. Nizioł, J. Rakoczy, P. Dulian, K. Wieczorek-Ciurowa,**

*Mechanochemical synthesis and properties of Cu-based catalytic systems in steam reforming of methanol process,*

The Netherlands' Catalysis and Chemistry Conference, NCCC XIV, 11-13 marca 2013, Noordwijkerhout, Holandia, str. 258

**21. J. Nizioł, J. Rakoczy, K. Wieczorek-Ciurowa, P. Dulian**

*Wpływ metody otrzymywania na właściwości fizykochemiczne i katalityczne układów Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,*

XLV Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, Kraków, Polska, 13-15 marca 2013, str. 183

(ISBN 978-83-60514-18-4)

### **3. Przedstawione referaty na konferencjach naukowych**

**1. J. Nizioł, J. Rakoczy**

*Hydrogen production - mesoporous Cu/MSU-H as a catalyst for methanol steam reforming,*

XVIII Forum Zeolitowe, 13-17 września 2011, Małe Ciche, Polska

**2. J. Nizioł, J. Rakoczy, K. Wieczorek-Ciurowa, E. Filipek, A. Błońska-Tabero,**

*Steam reforming of methanol to hydrogen – catalysts preparing and testing*

Szkoła Letnia EuroBioRef, 18-24 września 2011, Lecce, Castro Marine, Włochy

### **4. Postery w języku obcym – angielskim (13)**

**1. K. Wieczorek-Ciurowa, J. Rakoczy, E. Bielańska, J. Nizioł, A. Kowal**

*SnO<sub>2</sub> as a catalyst for low-temperature conversion of methanol to hydrogen and carbon dioxide*

2nd International Symposium on Surface Imaging/Spectroscopy at the Solid/Liquid Interface, 31 maja – 3 czerwca 2009, Kraków, Polska

**2. P. Dulian, J. Nizioł, K. Wieczorek-Ciurowa, J. Rakoczy**

*Mechanochemical synthesis of nanocrystalline CaTiO<sub>3</sub> for steam reforming of methanol*

Nanobrücken; Nanomechanical Testing Workshop and Hysitron User Meeting, Saarbrücken, Niemcy, 25-26 lutego 2010

**3. J. Nizioł**, J. Rakoczy, K. Wieczorek-Ciurowa, P. Michorczyk  
*Mechanochemical treatment as a method of Cu-based catalyst synthesis for steam reforming of methanol,*  
9<sup>th</sup> Natural Gas Conversion Symposium, Lyon, Francja, 30 maja – 3 czerwca 2010

**4. A. Błońska-Tabero**, P. Dulian, E. Filipek, **J. Nizioł**, J. Rakoczy, K. Wieczorek-Ciurowa  
*Mechanochemical synthesis and characterization of mixed oxides in CuO – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system*  
2<sup>nd</sup> International Symposium on Air Pollution Abatement Catalysis, Kraków, Polska 8-11 września 2010

**5. K. Wieczorek-Ciurowa**, E. Filipek, J. Rakoczy, P. Dulian, **J. Nizioł**  
*Mechanochemical synthesis of mixed oxides in Mg-Fe-V-O system,*  
2nd International Symposium on Air Pollution Abatement Catalysis, Kraków, Polska 8-11 września 2010,

**6. E. Filipek**, J. Rakoczy, K. Wieczorek-Ciurowa, **J. Nizioł**  
*Hydrogen production from steam reforming of bio-alcohols on the molybdenum-antimony oxides catalysts,*  
Solid State Chemistry 2010, Praga, Czechy 11-15 września 2010

**7. J. Rakoczy**, P. Dulian, K. Wieczorek-Ciurowa, **J. Nizioł**  
*Formation of Cu-doped calcium titanate by mechanochemical treatment of CaO-TiO<sub>2</sub>-(CuO) system*  
13. JCF Sympozjum Doktoranckie, Erlangen, Niemcy 23-26 marca 2011

**8. J. Rakoczy**, K. Wieczorek-Ciurowa, **J. Nizioł**, P. Dulian  
*Influence of the copper source in Cu<sub>3</sub>Fe<sub>4</sub>V<sub>6</sub>O<sub>24</sub> mechanochemically formed on catalytic activity”*  
13. JCF Sympozjum Doktoranckie, Erlangen, Niemcy 23-26 marca 2011

**9. J. Nizioł**, J. Rakoczy, K. Wieczorek-Ciurowa, E. Filipek, A. Błońska-Tabero,  
*Steam reforming of methanol to hydrogen – catalysts preparing and testing*  
Materiały Szkoły Letniej EuroBioRef, 18-24 września 2011, Lecce, Castro Marine, Włochy

**10. K. Bialik-Wąs**, A. Sobczak-Kupiec, M. Piątkowski, P. Dulian, **J. Nizioł**, B. Tylińczak,  
*Effect of PAA/PEG dispersant structure on the properties of Hap,*

IV Congress of Polish Biotechnology "IV EUROBIOTECH 2011" Central European Congress of Life Sciences, 12-15 października 2011, Kraków, Polska,

**11. R. Mamgbi, J. Nizioł, J. Rakoczy, K. Wieczorek-Ciurowa,**  
*Applcation of mechanochemistry in the preparation and activation of catalysts for steam reforming of lower alcohols,*  
10<sup>th</sup> International Conference Solid State Chemistry 2012, Pardubice, Chechy, 10-14 czerwca 2012

**12. J. Nizioł, J. Rakoczy, K. Wieczorek-Ciurowa,**  
*Mechanochemically synthesized double spinels with Cu mixtures from Cu-Al-Mg-O and Cu-Al-Zn-O systems as catalysts for methanol steam reforming,*  
SynFuel 2012, International Symposium on Alternative Clean Synthetic Fuels, , Monachium, Niemcy, 29-30 czerwca 2012

**13. J. Nizioł, J. Rakoczy, P. Dulian, K. Wieczorek-Ciurowa,**  
*Mechanochemical synthesis and properties of Cu-based catalytic systems in steam reforming of methanol process,*  
The Netherlands' Catalysis and Chemistry Conference, NCCC XIV, 11-13 marca 2013, Noordwijkerhout, Holandia

#### **5. Postery w języku polskim (6)**

**1. J. Nizioł, J. Rakoczy, K. Wieczorek-Ciurowa, P. Dulian,**  
*Reforming parowy metanolu*  
XLI Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne "Kataliza w ochronie środowiska", 30 marca-1 kwietnia 2009 Kraków, Polska

**2. K. Wieczorek-Ciurowa, J. Rakoczy, J. Nizioł, P. Dulian, P. Michorczyk**  
*Badania procesu parowego reformingu metanolu na mechanochemicznie aktywowanym układzie katalitycznym CuO-Al*  
XLII Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne „Nowe procesy katalityczne”, Kraków, Polska, 15-17 marca 2010

**3. J. Nizioł, P. Dulian, K. Wieczorek-Ciurowa, J. Rakoczy**  
*Badania aktywności katalitycznej dopowanego miedzią  $\text{CaTiO}_3$  otrzymanego na drodze syntezy mechanochemicznej*  
XLIII Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, Kraków, Polska 16-18 marca 2011,

**4. P. Dulian, J. Nizioł, K. Wieczorek-Ciurowa, J. Rakoczy,**  
*Charakterystyka modyfikowanych mechanochemicznie mieszanych tlenków z układu Ca-Ti-O o właściwościach katalitycznych,*  
XLIV Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, Kraków, Polska, 14-16 marca 2012,

**5. J. Nizioł**, J. Rakoczy, K. Wieczorek-Ciurowa, P. Dulian, E. Filipek, A. Błońska-Tabero,  
*Syntezy mechanochemiczna i właściwości miedziowych układów katalitycznych w procesie parowego reformingu metanolu*,  
I Ogólnopolskie Forum Chemii Nieorganicznej, Kraków, Polska, 6-8 grudnia 2012

**6. J. Nizioł**, J. Rakoczy, K. Wieczorek-Ciurowa, P. Dulian  
*Wpływ metody otrzymywania na właściwości fizykochemiczne i katalityczne układów Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*,  
XLV Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, Kraków, Polska, 13-15 marca 2013

## **6. Zgłoszenia patentowe**

1. Współtwórcy rozwiązania: K. Wieczorek-Ciurowa, J. Rakoczy, **J. Nizioł**  
*Sposób otrzymywania katalizatora do procesów parowego reformingu metanolu*

Nr zgłoszenia: P.392069 z dnia 6 sierpnia 2010

## **7. Szkolenia**

1. I-sza Szkoła Adsorpcji i Absorpcji pod patronatem naukowym J.M. Rektora UMCS w Lublinie, Lublin, Polska, 16-18 października 2011



## Załącznik 5. Wykaz otrzymanych stypendiów i grantów

1. Małopolskie Stypendium Doktoranckie finansowane ze Zintegrowanego Programu Operacyjnego Rozwoju Regionalnego 2004-2006, za podjęcie pracy naukowo-badawczej wpisującej się w strategiczne obszary rozwoju określone w Regionalnej Strategii Innowacji Województwa Małopolskiego 2009-2013.
2. Stypendium Naukowe Stołecznego Królewskiego Miasta Krakowa dla szczególnie uzdolnionych uczestników studiów doktoranckich przyznane na rok 2010/11.
3. Grant Wydziałowy WliTCh przyznany na rok 2010/11 na pracę naukowo-badawczą pt.: *„Synteza oraz określenie właściwości fizykochemicznych i katalitycznych mezoporowatego materiału MSU-H z naniesioną metaliczną miedzią”*.
4. Stypendium doktoranckie w ramach projektu POKL „Politechnika XXI wieku Program rozwojowy Politechniki Krakowskiej – najwyższej jakości dydaktyka dla przyszłych polskich inżynierów” na okres 1.07.2011-31.12.2011 oraz na okres 1.01.2012-30.06.2012.