

Development of the kinetic equation for the methanol steam reforming process over Cu/Zn/Zr/Ce/Cr catalyst

Opracowanie równania kinetycznego procesu parowego reformingu metanolu z udziałem katalizatora Cu/Zn/Zr/Ce/Cr



DOI: 10.15199/62.2026.8.7

Kinetic equation was developed for MeOH steam reforming over Cu/Zn/Zr/Ce/Cr catalyst based on kinetic studies conducted in a continuous-flow fixed-bed reactor at 403–513 K at atm. pressure and at GHSV = 3345–6928 L/h at initial molar fractions of: MeOH at 0.03–0.29 and water at 0.04–0.14. The kinetic of the studied process were described by the detd. Langmuir–Hinshewood type kinetic equation, the limiting step of which was the surface reaction of MeOH with steam. The av. relative error of fitting the kinetic equation to the exptl. data was 19%. The Cu/Zn/Zr/Ce/Cr catalyst showed good stability over 500 h.

Keywords: Cu/Zn/Zr-based catalyst, methanol steam reforming, hydrogen fuel cells, hydrogen production, chemical kinetic

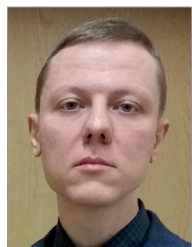
Opracowano równanie kinetyczne parowego reformingu metanolu z udziałem katalizatora Cu/Zn/Zr/Ce/Cr na podstawie przeprowadzonych badań kinetycznych w reaktorze przepływowym rurowym w zakresie temp. 403–513 K, pod ciśnieniem atmosferycznym, dla GHSV = 3345–6928 L/h i początkowego składu mieszaniny reakcyjnej: $x_{\text{MeOH}}^0 = 0,03\text{--}0,29$; $x_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 0,04\text{--}0,14$. Kinetykę badanego procesu można opisać za pomocą wyznaczonego równania kinetycznego typu Langmuira i Hinshewooda, z reakcją powierzchniową między metanolem a parą wodną jako etapem limitującym. Średni błąd względny dopasowania równania kinetycznego do danych eksperymentalnych wyniósł 19%. Katalizator Cu/Zn/Zr/Ce/Cr wykazywał dobrą stabilność przez 500 h.

Słowa kluczowe: katalizatory miedziowo-cynkowo-cyrkonowe, parowy reforming metanolu, ogniwa wodorowe, produkcja wodoru, kinetyka chemiczna

Wodór (H_2) jest obiecującym źródłem energii uważanym za paliwo bezemisyjne o wysokiej gęstości energetycznej (121 kJ/g)^{1–3}. W ostatnich dziesięcioleciach podjęto wiele prób produkcji wodoru z metanolu⁴.

Metanol jest ciekłym związkiem organicznym o wysokim stosunku wodoru do węgla (4:1), który można łatwo i bezpiecznie magazynować oraz transportować, stwarza małe ryzyko koksowania w trakcie jego przetwarzania (brak wiązań C–C)^{5,6}.

W procesie parowego reformingu metanolu MSR (*methanol steam reforming*) produkowany jest wodór w endotermicznym procesie katalitycznym wg reakcji (1)⁷:



Dr inż. ŁUKASZ HAMRYSZAK (ORCID: 0000-0002-3373-5201) w roku 2010 ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach. W 2021 r. uzyskał stopień doktora nauk technicznych w Instytucie Inżynierii Chemicznej PAN w Gliwicach, gdzie pracuje od 2015 r. Specjalność – inżynieria reakcji chemicznych i technologia chemiczna.

* Adres do korespondencji:

Instytut Inżynierii Chemicznej Polskiej Akademii Nauk, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice, tel.: (32) 231-08-11, fax: (32) 231-03-18, e-mail: lukasz.hamryszak@interia.pl



Reakcji głównej (1) towarzyszą reakcje uboczne i następcze (2) i (3), w wyniku których powstaje przede wszystkim tlenek węgla⁸:

rozkład metanolu (MD):



reakcja odwrotna do parowej konwersji gazu syntezowego (RWGS):



MSR jest uważany za najbardziej wydajny sposób wielkoprzemysłowej produkcji wodoru o dużym jego stężeniu (ok. 75%) w niższym zakresie temperatur (473–623 K) w porównaniu z parowym reformingiem metanu (973–1373 K). Produkcji tej towarzyszy tworzenie nieznacznych ilości tlenku węgla (CO), w zależności od warunków reakcji i rodzaju użytego katalizatora². CO stanowi truciznę dla katalizatora w ogniwie paliwowym np. PEMFC (*proton exchange membrane fuel cell*). Aby zapewnić jego efektywną pracę, stężenie CO zgodnie z normą^{9,10} nie może przekroczyć 0,20 ppm (dla temperatury pracy ogniwa $T < 423 \text{ K}$).

Do tej pory z powodzeniem prowadzono badania aktywności katalizatorów MSR zarówno z udziałem metali szlachetnych (Au, Pt, Pd), jak i nieszlachetnych (Cu, Ni)¹¹.

Katalizatory oparte na metalach szlachetnych są stabilne i osiągają wysoką aktywność, jednak duży koszt (np. platyna 27 USD/g, pallad 48 USD/g) ogranicza ich potencjalne zastosowanie w skali przemysłowej^{7, 12)}. Od wielu lat przedmiotem intensywnych badań są tańsze i osiągające wysoką aktywność w niskich temperaturach (423–573 K) katalizatory oparte na metalach nieszlachetnych, takich jak miedź (0,0006 USD/g)¹²⁾.

Dane literaturowe dotyczące badań kinetycznych syntezy wodoru w procesie parowego reformingu metanolu (MeOH) odnoszą się przede wszystkim do doświadczeń prowadzonych w obecności katalizatora Cu/Zn/Al^{13–18)}. W kilku pracach opisano badania kinetyczne procesu MSR z udziałem katalizatorów: Cu/Si¹⁷⁾, Cu/Zn¹⁹⁾, Cu/Cr/Fe¹⁷⁾, Cu/Al/Mn²⁰⁾, Cu/Zr/Ce^{17, 21)}, Cu/Zn/Ga²²⁾, Cu/Zn/Zr²³⁾ i Cu/Zn/Al/Mg²⁴⁾. Badania kinetyczne prowadzono dla zakresu temp. 423–573 K, początkowego stosunku molowego H₂O/MeOH 0,10–10^{13–24)}.

W latach 80. XX w. pojawiły się pierwsze publikacje prezentujące badania kinetyczne MSR. Wtedy to m.in. Santacesaria i Carrà¹³⁾ oraz Amphlett i współpr.¹⁹⁾ opracowali równanie kinetyczne parowego reformingu metanolu na podstawie mechanizmu Langmuira i Hinshelwooda (L-H). Santacesaria i Carrà¹³⁾ prowadzili badania w reaktorze zbiornikowym-przepływowym z ciągłym mieszaniem (CSTR) dla $T = 433\text{--}473\text{ K}$ i początkowego składu molowego H₂O/MeOH = 2–10, natomiast Amphlett współpr.¹⁹⁾ w reaktorze rurowym dla $T = 423\text{--}523\text{ K}$ i początkowego składu molowego H₂O/MeOH nieprzekraczającego 1,50. Badania były prowadzone pod ciśnieniem atmosferycznym. Na skutek reakcji ubocznej RWGS (3) w mieszaninie poreakcyjnej wykryto nieznaczne stężenie CO (mniejsze niż wartość równowagowa).

Jiang i współpr.¹⁴⁾ zaproponowali mechanizm Langmuira, Hinshelwooda, Hougena i Wastona, na podstawie którego opracowali równanie kinetyczne procesu MSR, bazując na ok. 20 punktach pomiarowych otrzymanych w reaktorze rurowym dla zakresu temp. 443–523 K i początkowego składu molowego H₂O/MeOH = 0,25.

Peppley i współpr.¹⁵⁾ opracowali model kinetyczny typu L-H, uwzględniając występowanie 2 typów miejsc aktywnych na powierzchni katalizatora: jedno dla reakcji MSR (1) z jednoczesną przemianą CO z parą wodną (WGS; $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$), drugie dla rozkładu metanolu (2). Badania kinetyczne przeprowadzili w reaktorze rurowym dla szerokiego zakresu temp. 433–533 K, ciśnienia 0,10–3,50 MPa i dla stałego molowego składu mieszaniny reakcyjnej (H₂O/MeOH = 0,80).

Geissler i współpr.¹⁶⁾ opracowali model kinetyczny procesu MSR w postaci wielomianu potęgowego obejmującego ok. 30 punktów pomiarowych otrzymanych w mikroreaktorze. Model ten nie uwzględnia członów sorpcyjnych, ponieważ stężenie wodoru na powierzchni katalizatora jest w stanie równowagi z metanolem. Oznacza to, że użycie modelu kinetycznego typu

Langmuira i Hinshelwooda do opracowania danych eksperymentalnych jest niemożliwe.

Frank i współpr.¹⁷⁾ przeprowadzili badania kinetyczne MSR z udziałem katalizatorów: Cu/Zn/Al, Cu/Zr/Ce, Cu/Si i Cu/Cr/Fe w reaktorze rurowym ze stałym złożem katalizatora w 493 K, dla początkowego składu mol. H₂O/MeOH = 0,10–9. Na podstawie uzyskanych 200 punktów eksperymentalnych opracowano empiryczne równania kinetyczne w postaci jednomianów potęgowych z wykładnikami potęg w postaci ułamków (–0,17–0,60). Stosując metodę regresji nieliniowej, wyznaczono parametry równania kinetycznego: stałą przedwykładniczą, energię aktywacji ($E_a = 67\text{--}86\text{ kJ/mol}$), które są różne w zależności od użytego katalizatora. Ujemne wykładniki potęgowe przy ciśnieniach parcjalnych H₂ i CO₂ wskazują na hamujący wpływ głównych produktów reakcji na jej szybkość. Nie stwierdzono wpływu dodanego azotu i CO₂ na szybkość reakcji. Empiryczna postać równań kinetycznych bardzo dobrze opisuje wpływ warunków procesu.

Özcan i współpr.¹⁸⁾ na podstawie danych uzyskanych w reaktorze rurowym ze stałym złożem komercyjnego katalizatora Cu/Zn/Al (HiFUEL®W220, Alfa Aesar) dla $T = 519\text{ K}$, pod ciśnieniem atmosferycznym opracowali równania kinetyczne w postaci jednomianów potęgowych z wykładnikami w postaci ułamków (0,07–0,29). Stosując metodę regresji liniowej i nieliniowej dla równania kinetycznego, wyznaczono wartości parametrów: stałą przedwykładniczą ($k_o = 53\text{ mol}_{\text{MeOH}}/(\text{s} \cdot \text{g}_{\text{kat}} \cdot \text{kPa}^{0,38})$) i energię aktywacji ($E_a = 66\text{ kJ/mol}$). Otrzymane parametry równania kinetycznego oraz wykładniki potęgowe są bardzo zbliżone niezależnie od użytej metody. Jednakże metodą regresji nieliniowej osiągnięto lepsze dopasowanie modelu kinetycznego do danych eksperymentalnych. Opracowane równanie kinetyczne metodą regresji nieliniowej posłużyło do przeprowadzenia symulacji (za pomocą oprogramowania Aspen Plus) reaktora reformingu zintegrowanego z ogniwem paliwowym HT-PEMFC wytwarzającym moc wyjściową 15 W.

Idem i Bakhshi²⁰⁾ opracowali równania kinetyczne typu L–H dla 2 zakresów temp.: 443–463 K i 473–523 K, procesu MSR z udziałem katalizatora Cu/Al/Mn dla stałego składu mieszaniny reakcyjnej (H₂O/MeOH = 1). Dla $T \leq 463\text{ K}$ etapem limitującym szybkość reakcji jest odwodornienie grupy hydroksylowej metanolu, natomiast dla $T \geq 473\text{ K}$ jest to hydroliza tworzącego się ubocznie mrówczanu metylu ($\text{HCOOCH}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{HCOOH} + \text{CH}_3\text{O}^*$).

Mastalir i współpr.²¹⁾ przeprowadzili badania aktywności i ograniczone badania kinetyczne procesu MSR w obecności katalizatora Cu/Zr/Ce umieszczonego w reaktorze rurowym, pod ciśnieniem atmosferycznym, dla początkowego składu molowego H₂O/MeOH = 1. Na podstawie badań aktywności stwierdzono, że zawartość 5–15% mas. Cu (dla $T = 523\text{--}543\text{ K}$) ogranicza produkcję CO (< 1% mol.). Badania kinetyczne obejmowały jedynie określenie wpływu temperatury (503–573 K) na szybkość reakcji. Na podstawie otrzymanych danych eksperymentalnych badacze

opracowali równania kinetyczne obejmujące reakcję: MSR, RWGS oraz MD w postaci wielomianu potęgowego i oszacowali jego parametry, nie uwzględniając członów sorpcyjnych.

Ribeirinha i współpracownicy²²⁾ opracowali 2 modele kinetyczne: empiryczny i typu L–H na podstawie 19 punktów pomiarowych otrzymanych w badaniach kinetycznych z udziałem katalizatora Cu/Zn/Ga. Badania te prowadzono dla zakresu $T = 523\text{--}543\text{ K}$, ciśnień $0,10\text{--}0,30\text{ MPa}$ i molowego natężenia przepływu metanolu $0,0033\text{--}0,06\text{ mol/h}$. Empiryczne równanie kinetyczne przyjęło postać jednomianu potęgowego z wykładnikami potęg w postaci ułamków. Nie stwierdzono wpływu produktów powstałych w procesie MSR na jego szybkość. Najbardziej odpowiednie okazało się równanie typu L–H, które posłużyło do opisu danych doświadczalnych; otrzymano dobrą zgodność między obliczonymi i doświadczalnymi stopniami przemiany metanolu.

Madej-Lachowska²³⁾ uzyskała bardzo dobre dopasowanie modelu do danych eksperymentalnych (dla ok. 30 punktów), które nie przekraczało 10%. Opracowane empiryczne równanie kinetyczne procesu MSR otrzymano na podstawie danych uzyskanych z reaktora rurowego ze stałym złożem katalizatora Cu/Zn/Zr pod ciśnieniem atmosferycznym. Badania kinetyczne obejmowały określenie wpływu temperatury ($423\text{--}473\text{ K}$), molowego natężenia przepływu ($0,24\text{--}0,85\text{ mol/h}$) oraz początkowego stosunku molowego $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ ($0,50\text{--}4$) na szybkość procesu MSR. Opracowany model ma postać wielomianu potęgowego z wykładnikami ułamkowymi (co wskazuje na nieelementarny przebieg reakcji), w którym szybkość reakcji zależy od ciśnień parcyjnych metanolu, wody oraz w niewielkim stopniu od wodoru. Nie stwierdzono wpływu CO_2 na szybkość reakcji, podobnie jak w pracy m.in. zespołu Jiang¹⁴⁾.

Lee i współpracownicy²⁴⁾ przeprowadzili badania kinetyczne procesu MSR w reaktorze rurowym pod ciśnieniem atmosferycznym z udziałem komercyjnego katalizatora Cu/Zn/Al/Mg (Synetix 33–5), określając wpływ temperatury ($433\text{--}533\text{ K}$), początkowego składu molowego $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ $1\text{--}2$ i dodatku CO_2 na szybkość reakcji. Stwierdzono jedynie istotny wpływ stężenia MeOH na szybkość reakcji. Dla temperatury powyżej 473 K w produktach reakcji wykazano niewielkie stężenie CO ($< 1\%$ mol.) powstałego w reakcji ubocznej RWGS. Na podstawie danych eksperymentalnych zaproponowano równanie kinetyczne w postaci wielomianu potęgowego, w którym ciśnienie parcyjne wodoru (w mianowniku) zostało skorygowane przez stałą (równą 11,6) w celu uniknięcia zerowych i nieskończonych wartości szybkości reakcji na skutek hamującego wpływu wodoru.

W pracach zespołów Jiang¹⁴⁾, Peppley¹⁵⁾, Franka¹⁷⁾ oraz Idem i Bakhshi²⁰⁾ stwierdzono, że etapem limitującym szybkość procesu MSR jest oderwanie atomu wodoru od zaadsorbowanego metanolu na powierzchni katalizatora.

Badania kinetyczne prezentowane w literaturze dotyczą głównie procesu MSR z udziałem Cu/Zn/Al. Katalizator ten nie jest odporny na wysoką zawartość CO i obecność wody

w mieszaninie reakcyjnej²⁵⁾. W pracy Madej-Lachowskiej²⁶⁾ przedstawiono wyniki badań aktywności katalizatorów Cu/Zn/Zr oraz Cu/Zn/Zr/Ga modyfikowanych chromem i cerem. Otrzymane katalizatory pozwoliły na zmniejszenie zawartości CO w mieszaninie poreakcyjnej. Najlepszym katalizatorem okazał Cu/Zn/Zr/Ce/Cr (osiągając jednostkową zdolność produkcyjną wodoru przekraczającą $600\text{ L}/(\text{kg}_{\text{kat}} \cdot \text{h})$ przy 98-proc. selektywności w kierunku jego tworzenia dla $T = 453\text{ K}$ i został wytypowany do dalszych badań kinetycznych.

Celem pracy było opracowanie równania kinetycznego i jego parametrów (stałej przedwykładniczej, energii aktywacji, stałych sorpcji) procesu MSR na katalizatorze Cu/Zn/Zr/Ce/Cr na podstawie obszernych badań kinetycznych przedstawionych we wcześniejszej pracy zespołu Madej-Lachowskiej⁶⁾. Zakres badań kinetycznych obejmował określenie m.in. wpływu temperatury, szybkości przepływu reagentów i początkowego składu substratów na przebieg MSR na katalizatorze Cu/Zn/Zr/Ce/Cr.

Część doświadczalna

Materiały

Do syntezy katalizatora zastosowano $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ firmy Sigma-Aldrich, kwas cytrynowy jednowodny firmy Stanlab sp.j. oraz kwas azotowy(V) 65% firmy Avantor Performance Materials Poland. Wszystkie surowce były cz.d.a.

Do badań kinetycznych użyto metanolu cz.d.a. firmy Merck KGaA.

Metodyka badań

Katalizator wytworzono metodą kompleksowania soli metali za pomocą kwasów organicznych wielokarboksylowych, zawierających grupę hydroksylową wg Courtego i współpracowników²⁷⁾. Szczegółowy opis preparatyki katalizatora i aparatury pomiarowej, sposób wykonywania doświadczeń, jak również metod analitycznych przedstawiono we wcześniejszych publikacjach^{28,29)}. Wytworzony katalizator Cu/Zn/Zr/Ce/Cr o składzie 67,1/26,2/3,6/2,5/0,6% mas. określonym metodą ED-XRF opisano w publikacji³⁰⁾.

Badania kinetyczne przeprowadzono w reaktorze rurowym ze stałym złożem katalizatora o masie 2 g (frakcja $0,80\text{--}1,00\text{ mm}$). Po opuszczeniu reaktora mieszaninę reakcyjną analizowano za pomocą chromatografu gazowego Varian Star 3800. Metanol oznaczano ilościowo w kolumnie CP-Wax, stosując detektor FID. Gazy oznaczano w kolumnie Carbo Plot ($25\text{ m} \times 0,53\text{ mm}$), stosując detektor TCD.

W celu uzyskania aktywnej formy katalizatora przeprowadzono jego redukcję w strumieniu rozcieńczonego wodoru (o objętościowym natężeniu przepływu 50 mL/min , 7% mol. H_2 w N_2) w temp. 473 K , pod ciśnieniem atmosferycznym, przez 2 h. Procedurę tę powtarzano, aż wydajność wodoru była stała. Szczegółowy schemat aparatury

Table 1. Conditions for performing kinetic studies

Tabela 1. Parametry badań kinetycznych

Parametr	Wartość
T, K	403–513
p_c, MPa	0,10
$GHSV, L/h$	3345–6928
Skład mieszaniny reakcyjnej	
MeOH	0,03–0,29
H ₂ O	0,04–0,14

pomiarowej przedstawiono we wcześniejszej publikacji²³). Badania kinetyczne prowadzono w warunkach przedstawionych w tabeli 1.

Na podstawie uzyskanych danych eksperymentalnych obliczono: stopień przemiany metanolu α^{dos} i jednostkową zdolność produkcyjną wodoru P_{wodor} , stosując wzory (4)–(5):

$$\alpha^{dos} = \frac{\dot{n}_{MeOH}^0 - \dot{n}_{MeOH}^k}{\dot{n}_{MeOH}^0} \quad (4)$$

$$P_{wodor} = \frac{V_{wodor}}{m_{kat.}} \quad (L/(kg_{kat.} \cdot h)) \quad (5)$$

w których $\dot{n}_{MeOH}$ oznacza molowe natężenie przepływu metanolu na wlocie lub wylocie, mol/h, V_{wodor} objętościowe natężenie przepływu wodoru, L/h, a $m_{kat.}$ masę katalizatora, kg.

Do sprawdzenia potencjalnego modelu kinetycznego użyto metodę całkową. Otrzymane dane kinetyczne porównano z danymi uzyskanymi z rozwiązania równania różniczkowego (6) będącego w istocie bilansem masy dla reaktora rurowego:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = \frac{r \cdot m_{kat.}}{x_{MeOH}^0 \cdot F_{0n}} \quad (6)$$

w którym α oznacza stopień przemiany metanolu, τ bezwymiarową zmienną przestrzenną, która jest ilorazem $m_{kat.}/m_{ckat.}$, a w której $m_{kat.}$ i $m_{ckat.}$ to bieżąca i całkowita masa katalizatora, r to szybkość reakcji (1), x_{MeOH}^0 początkowy procent molowy metanolu, a F_{0n} molowe natężenie przepływu mieszaniny reakcyjnej na wlocie do reaktora. W miejsce r w równaniu (6) wstawiono analizowaną postać równania kinetycznego. Uzyskane równanie różniczkowe (6) całkowano, używając metody numerycznej Rungego i Kutta IV, a obliczone wartości stopni przemiany metanolu (α^{obl}) porównywano z odpowiadającymi im wartościami doświadczalnymi (α^{dos}).

Jako miarę dopasowania modelu do danych doświadczalnych modelu wykorzystano średni błąd względny określony wzorem (7):

$$k_o, E_a, K_{oi}, \Delta H_{oi} = \arg \min \sum_{j=1}^M \sum_{l=1}^N \text{abs} \frac{\alpha_{jl}^{obl} - \alpha_{jl}^{dos}}{\alpha_{jl}^{dos}} \quad (7)$$

w którym M oznacza liczbę zestawów danych, N liczbę punktów pomiarowych w zestawie danych, α^{obl} i α^{dos} to odpowiednio obliczony i doświadczalny stopień przemiany metanolu, przy czym j odnosi się do reakcji, a l odnosi się do próbek.

Do równoczesnego wyznaczenia powyższych wartości wykorzystano metodę regresji nieliniowej Levenberga i Marquardta. Całość obliczeń numerycznych wykonano za pomocą autorskiego oprogramowania napisanego w języku BASIC.

Wyniki badań i ich omówienie

Na podstawie przeprowadzonych testów kinetycznych uzyskano punkty pomiarowe, które posłużyły do wyznaczenia krzywych kinetycznych pokazanych w publikacji⁶). Na ich podstawie przeprowadzono wstępną analizę danych pod kątem wpływu parametrów procesu na szybkość reakcji. Kolejnym krokiem było określenie równania kinetycznego procesu MSR na podstawie wytypowanego mechanizmu reakcji.

Proces MSR przebiegający w obecności katalizatora Cu/Zn/Zr/Ce/Cr można opisać za pomocą równania kinetycznego typu L-H, w którym reakcja powierzchniowa pomiędzy metanolem i wodą jest etapem limitującym szybkość reakcji (8):

$$r = k \cdot K_{MeOH} \cdot K_{H_2O} \cdot$$

$$\cdot \left[\frac{p_{MeOH} \cdot p_{H_2O} - \frac{p_{H_2}^3 \cdot p_{CO_2}}{K_{eq}}}{(1 + K_{MeOH} \cdot p_{MeOH} + K_{H_2O} \cdot p_{H_2O} + K_{H_2} \cdot p_{H_2} + K_{CO_2} \cdot p_{CO_2})^3} \right] \quad (8)$$

w której r (mol/(kg_{kat.} · h)) oznacza szybkość reakcji (1), a k (mol/(kg_{kat.} · h)) stałą szybkości tej reakcji wyrażoną równaniem Arrheniusa (9):

$$k = k_o \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (9)$$

Ciśnienia parcjale, p_i (MPa), i -tego reagenta ($i = \text{MeOH}, \text{H}_2\text{O}, \text{H}_2, \text{CO}_2$) są zdefiniowane jako (10):

$$p_i = x_i p_c \quad (10)$$

Stała równowagi sorpcji, K_i (MPa), i -tego reagenta zmienia się wraz z temperaturą zgodnie z równaniem (11):

$$K_i = K_{oi} \exp\left(\frac{\Delta H_i}{RT}\right) \quad (11)$$

Stała równowagi reakcji (K_{eq}) ma postać (12):

$$\log_{10}(K_{eq}) = -\frac{5893}{T} + 2,27 \quad (12)$$

Równanie (8) zachowało standardową postać równania kinetycznego typu L-H uwzględniającego człon kinetyczny, moduł napędowy procesu i człon sorpcyjny. Człon kinetyczny równania zawiera zarówno stałą szybkości reakcji k oraz stałe sorpcji substratów (K_{MeOH} ,

K_{H_2O}). Człon sorpcyjny uwzględnia wszystkie reagenty biorące udział w tym procesie. Wartość wykładnika potęgowego w równaniu (8) sprawdzono pod kątem wartości zaproponowanych przez Skrzypka i współpr.³¹⁾ ($a = 3$) dla procesu odwrotnego do MSR. W literaturze przedmiotu nie ma zgodności co do wpływu poszczególnych reagentów na szybkość procesu MSR. Część z nich uwzględnia wpływ wszystkich reagentów, jak np. zespoły Peppley'a¹⁵⁾ i Ribeirinha²²⁾, proponując opisanie szybkości reakcji zgodnie z mechanizmem Langmuira i Hinshelwooda. Inni badacze, jak np. Frank i współpr.¹⁷⁾, Özcan i współpr.¹⁸⁾, Madej-Lachowska²³⁾, skłaniają się do opisu uzyskanych danych eksperymentalnych prostszymi równaniami empirycznymi w postaci jednomianów potęgowych z wykładnikami potęgowymi.

Na rys. 1–3 porównano wartości α obliczone na podstawie modelu kinetycznego (linie ciągłe) z wartościami doświadczalnymi (pojedyncze symbole). Na wykresach pokazano punkty eksperymentalne uzupełnione liniami wynikającymi z rozwiązania bilansu masy dla różnych szybkości przepływu reagentów i początkowego składu substratów.

Równanie kinetyczne (8) dobrze dopasowuje dane eksperymentalne odzwierciedlające wzrost stopnia przemiany metanolu wraz ze wzrostem temperatury. Wpływ ten maleje ze wzrostem $GHSV$. Punkty eksperymentalne dały prawidłowy obraz procesu, tzn. spadek $GHSV$ powodował coraz większe nachylenie w zależności od $\alpha(T)$.

Na rys. 2 przedstawiono zależność stopnia przemiany metanolu od jego początkowego stężenia. Wpływ ten określono przy stałym początkowym stężeniu wody równym 0,14. Proponowane równanie kinetyczne (8) dobrze dopasowuje dane eksperymentalne, odzwierciedlając spadek stopnia przemiany metanolu wraz ze wzrostem jego stężenia.

Na rys. 3 przedstawiono zależność stopnia przemiany metanolu od początkowego stężenia wody dla stałego stężenia metanolu równego 0,07. Wpływ ten jest przeciwny do wpływu początkowego stężenia metanolu i nieznacznie słabszy. Zaproponowany model kinetyczny dobrze opisuje punkty eksperymentalne dla stężeń wody poniżej 0,07.

Na rys. 4 przedstawiono α^{obl} jako funkcję α^{dos} dla 16 danych eksperymentalnych.

Zaproponowane równanie kinetyczne w badanych warunkach procesu na katalizatorze Cu/Zn/Zr/Ce/Cr daje najmniejszą różnicę pomiędzy doświadczalnymi i obliczonymi stopniami przemiany metanolu. Dla wysokich stopni

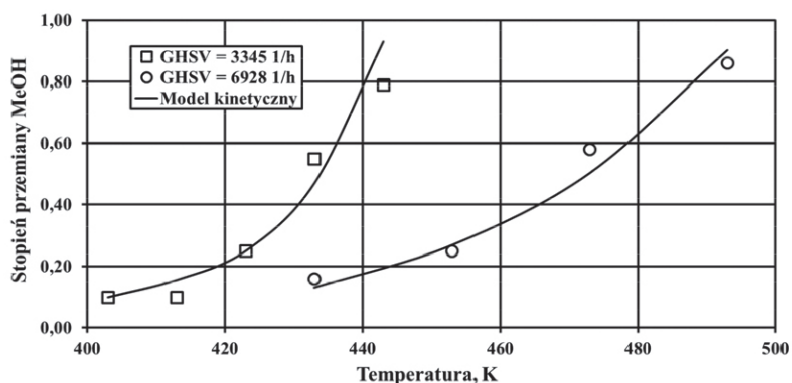


Fig. 1. Relationship of the methanol conversion as a function of temperature at the different GHSV and process conditions: $x^0_{MeOH} = 0.07$, $x^0_{H_2O} = 0.07$, $p_c = 0.10$ MPa

Rys. 1. Zależność stopnia przemiany metanolu od temperatury dla różnych obciążeń katalizatora ($GHSV$), dla $x^0_{MeOH} = 0,07$, $x^0_{H_2O} = 0,07$, $p_c = 0,10$ MPa

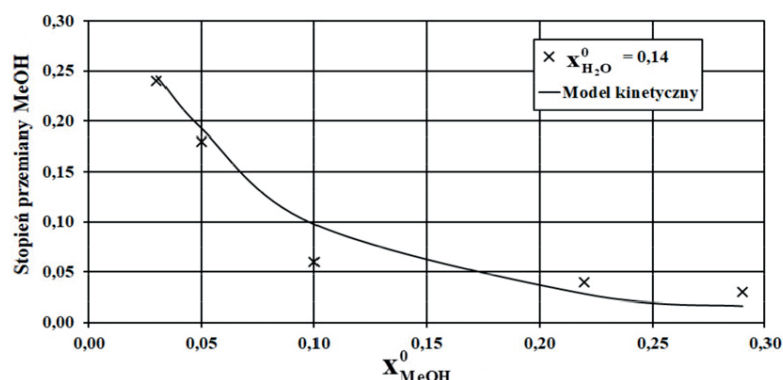


Fig. 2. Relationship of the methanol conversion as a function of initial methanol concentration and process conditions: $T = 433$ K, $GHSV = 6928$ L/h, $x^0_{H_2O} = 0.14$, $p_c = 0.10$ MPa

Rys. 2. Zależność stopnia przemiany metanolu od początkowego stężenia metanolu, dla $T = 433$ K, $GHSV = 6928$ L/h, $x^0_{H_2O} = 0,14$, $p_c = 0,10$ MPa

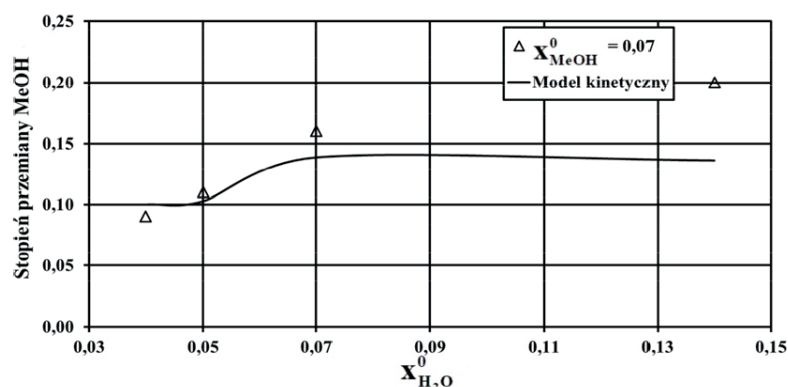


Fig. 3. Relationship of the methanol conversion as a function of initial water concentrations and process conditions: $T = 433$ K, $GHSV = 6928$ L/h, $x^0_{MeOH} = 0.07$, $p_c = 0.10$ MPa

Rys. 3. Zależność stopnia przemiany metanolu od początkowego stężenia wody, dla $T = 433$ K, $GHSV = 6928$ L/h, $x^0_{MeOH} = 0,07$, $p_c = 0,10$ MPa

przemiany metanolu obserwuje się niewielkie odchylenie punktów od przekątnej sięgające zaledwie 10%.

Wartości wyznaczonych parametrów kinetycznych zestawiono w tabeli 2. Wyznaczona wartość E_a jest mniejsza o 5 kJ/mol od tej osiągniętej przez zespół Madej-Lachowskiej²³⁾ ($E_a = 57$ kJ/mol) dla katalizatora Cu/Zn/Zr

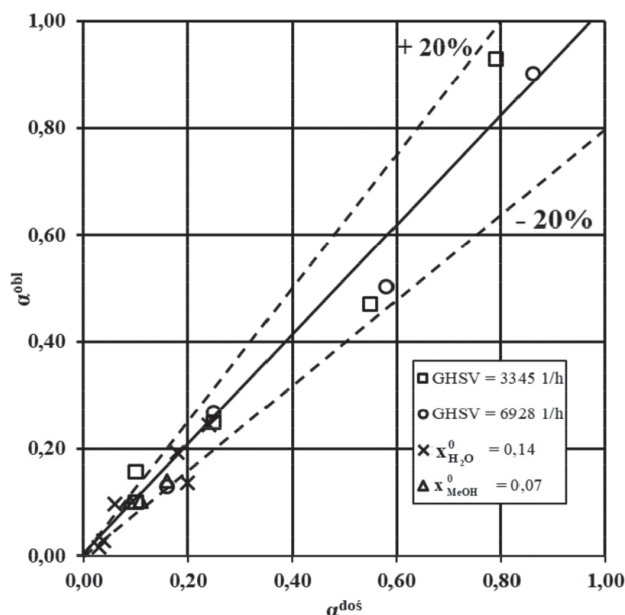


Fig. 4. Experimental (α^{dos}) and calculated (α^{obl}) degrees of methanol conversion in the MSR process

Rys. 4. Porównanie wyznaczonych doświadczalnie (α^{dos}) i obliczonych (α^{obl}) stopni przemiany metanolu w procesie MSR

Table 2. Values of estimated kinetic parameters of methanol steam reforming

Tabela 2. Wartości estymowanych parametrów kinetycznych parowego reformingu metanolu

k_0 , mol/(kg _{kat} ·h)	E_a , J/mol						
$2,5 \cdot 10^7$	52190						
Pozostałe parametry							
K_{0MeOH} , 1/Pa	ΔH_{0MeOH} , J/mol	K_{0H_2O} , 1/Pa	ΔH_{0H_2O} , J/mol	K_{0H_2} , 1/Pa	ΔH_{0H_2} , J/mol	K_{0CO_2} , 1/Pa	ΔH_{0CO_2} , J/mol
$1,2 \cdot 10^3$	7633	$1,2 \cdot 10^3$	7660	$1,1 \cdot 10^8$	6705	$1,2 \cdot 10^8$	5710
Średni błąd względny dopasowania modelu do danych doświadczalnych: 19%							
Przedział ufności dla: $E_a = \pm 1 \cdot 10^2$; K_{0MeOH} , K_{0H_2O} , K_{0H_2} , $K_{0CO_2} = \pm 1 \cdot 10^1$, ΔH_{0MeOH} , ΔH_{0H_2O} , ΔH_{0H_2} , $\Delta H_{0CO_2} = \pm 1 \cdot 10^2$							

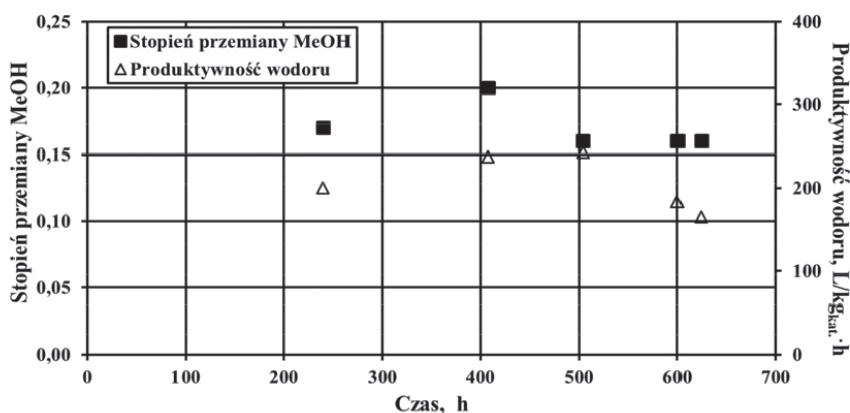


Fig. 5. Relationship of the methanol conversion and hydrogen productivity on the operating time for reactions MSR and process conditions: $T = 433$ K, $p_c = 0.10$ MPa, $GHSV = 6817$ L/h, $x^0_{MeOH} = 0.07$, $x^0_{H_2O} = 0.07$

Rys. 5. Zależność stopnia przemiany metanolu i produktywności wodoru od czasu pracy dla MSR dla $T = 433$ K, $p_c = 0,10$ MPa, $GHSV = 6817$ L/h, $x^0_{MeOH} = 0,07$, $x^0_{H_2O} = 0,07$

dla zbliżonych warunków procesu i innej postaci równania kinetycznego (nie uwzględniającego członu sorpcyjnego). Nieznacznie wyższe energie aktywacji (o 14–15 kJ/mol) uzyskali zespoły Frank¹⁷⁾ i Özcan¹⁸⁾ z udziałem katalizatora komercyjnego odpowiednio Cu/Cr/Fe¹⁷⁾ i Cu/Zn/Al¹⁸⁾ dla zbliżonych warunków procesu. Różnice te mogą wynikać z innej specyfiki użytego w niniejszych badaniach katalizatora (Cu/Zn/Zr/Ce/Cr).

Analizując dane przedstawione w tabeli 2, można również zauważyć, że ciepło adsorpcji produktów i substratów było podobne. Średni błąd względny dopasowania równania kinetycznego do danych eksperymentalnych wyniósł 19% dla 16 punktów pomiarowych.

Podczas prowadzonych badań kinetycznych produkcji wodoru w procesie MSR z udziałem badanego katalizatora zbadano jego stabilność. W tym celu określono zależność stopnia przemiany metanolu i jednostkową zdolność produkcyjną wodoru w funkcji czasu (rys. 5). Stabilność sprawdzano przez ponad 600 h, powtarzając pomiary w temp. 433 K, pod ciśnieniem atmosferycznym, przy stałym natężeniu przepływu wynoszącym 200 mL/min ($GHSV = 6817$ L/h) dla mieszaniny reakcyjnej o składzie początkowym: $x^0_{MeOH} = 0,07$; $x^0_{H_2O} = 0,07$.

Po ponad 200 h pomiaru obserwowano niewielki wzrost stopnia przemiany metanolu z 0,17 do 0,20, po czym następowało jego zmniejszenie i stabilizacja na poziomie 0,16. Po ok. 500 h następowało gwałtowne zmniejszenie jednostkowej zdolności produkcyjnej wodoru o ok. 20%. Spadek ten był prawdopodobnie związany z reakcją (3).

Podsumowanie i wnioski

W pracy przedstawiono opracowane równanie kinetyczne parowego reformingu metanolu w obecności katalizatora Cu/Zn/Zr/Ce/Cr na podstawie wcześniejszych badań kinetycznych⁶⁾ przeprowadzonych w reaktorze przepływowym rurowym (dla $T = 403$ – 513 K, pod ciśnieniem atmosferycznym, dla $GHSV = 3345$ – 6928 L/h i początkowego składu mieszaniny reakcyjnej $x^0_{MeOH} = 0,03$ – $0,29$; $x^0_{H_2O} = 0,04$ – $0,14$). Stwierdzono, że kinetykę badanego procesu można opisać za pomocą równania kinetycznego typu Langmuira i Hinshewooda, z reakcją powierzchniową między metanolem a parą wodną jako etapem limitującym. Opracowane równanie wyraża szybkość reakcji jako funkcje temperatury i ciśnień parcyjnych reagentów. Średni błąd względny dopasowania

równania kinetycznego do danych eksperymentalnych wyniósł 19%. Katalizator Cu/Zn/Zr/Ce/Cr wykazuje dobrą stabilność w czasie 500 h.

Otrzymane równanie kinetyczne, poza aspektem poznawczym, może posłużyć do projektowania i optymalizacji przemysłowych reaktorów chemicznych do produkcji wodoru z udziałem katalizatora Cu/Zn/Zr/Ce/Cr.

Otrzymano: 26-06-2026

Zrecenzowano: 03-07-2026

Zaakceptowano: 05-07-2026

Opublikowano: 18-08-2026

LITERATURA

- [1] A.H.M. Abbas, K.K. Cheralathan, E. Porpatham, S.K. Arumugam, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2024, **191**, 114147.
- [2] R. Kumar, R. Singh, S. Dutta, *Energy Fuels* 2024, **38**, 2601.
- [3] K. Kumar, S. Kumar Vishwakarma, A. Kumar, S. Sharma, R. Kumar Upadhyay, *J. Energy Inst.* 2025, **123**, 102236.
- [4] P. Mohanty, P.K. Singh, T.K. Adhya, R. Pattnaik, S. Mishra, *Biomass Convers. Bioref.* 2022, **12**, 1835.
- [5] X. Liu, J. Ma, L. Mao, J. Xu, X. Xu, X. Fang, X. Wang, *Fuel* 2024, **357**, 130080.
- [6] M. Madej-Lachowska, M. Kulawska, Ł. Hamryszak, *Przem. Chem.* 2016, **95**, nr 11, 2281.
- [7] M. Liao, W. Huang, L. Wang, X. Zhou, Z. Dai, H. Qin, H. Xiao, *J. Hydrogen Energy* 2023, **49**, 1361.
- [8] J. Zhu, S.S. Araya, X. Cui, S.K. Kær, *Int. J. Hydrogen Energy* 2022, **47**, 8700.
- [9] W. Jiang, X. Ma, D. Zhang, Z. Li, P. Fu, *J. Ind. Eng. Chem.* 2024, **130**, 54.
- [10] ISO/TS 14687-2:2012, *Hydrogen fuel-product specification. Part 2. Proton exchange membrane fuel cell applications for road vehicles.*
- [11] W.W. Yang, X. Ma, X.-Y. Tang, P.-Y. Dou, Y.-J. Yang, Y.-L. He, *Fuel* 2023, **345**, 128234.
- [12] T.K. Phung, T. Le Minh Pham, A.-N.T. Nguyen, K.B. Vu, H.N. Giang, T.-A. Nguyen, T. C. Huynh, H.D. Pham, *Chem. Eng. Technol.* 2020, **43**, 672.
- [13] E. Santacesaria, S. Carrà, *Appl. Catal.* 1983, **5**, 345.
- [14] C.J. Jiang, D.L. Trimm, M.S. Wainwright, N.W. Cant, *Appl. Catal. A-Gen.* 1993, **97**, 145.
- [15] B.A. Peppley, J.C. Amphlett, L.M. Kearns, R.F. Mann, *Appl. Catal. A-Gen.* 1999, **179**, 31.
- [16] K. Geissler, E. Newson, F. Vogel, T.B. Truong, P. Hottinger, A. Wokaun, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2001, **3**, 289.
- [17] B. Frank, F.C. Jentoft, H. Soerijanto, J. Kröhnert, R. Schlögl, R. Schomäcker, *J. Catal.* 2007, **246**, 177.
- [18] O. Özcan, A.N. Akin, *Int. J. Hydrogen Energy* 2023, **48**, 22777.
- [19] J.C. Amphlett, M.J. Evans, R.F. Mann, R.D. Weir, *Can. J. Chem. Eng.* 1985, **63**, 605.
- [20] R.O. Idem, N.N. Bakhshi, *Chem. Eng. Sci.* 1996, **51**, 3697.
- [21] A. Mastalir, B. Frank, A. Szizyalski, H. Soerijanto, A. Deshpande, M. Niederbrger, R. Schomäcker, R. Schlögl, T. Ressler, *Appl. Catal. A-Gen.* 2005, **230**, 464.
- [22] P. Ribeirinha, C. Mateos-Pedrero, M. Boaventura, J. Sousa, A. Mendes, *Appl. Catal. B Environ.* 2018, **221**, 371.
- [23] M. Madej-Lachowska, *Reforming metanolu parą wodną. Termodynamika, kataliza i kinetyka procesu*, Agencja Wydawnicza ARGi s.c., Wrocław 2012.
- [24] J.K. Lee, J.B. Ko, D.H. Kim, *Appl. Catal. A-Gen.* 2004, **278**, 25.
- [25] M. Rostami, A.H. Farajollahi, R. Amirkhani, M.E. Farshchi, *AIP Adv.* 2023, **13**, 030701.
- [26] M. Madej-Lachowska, *Przem. Chem.* 2012, **91**, nr 11, 2245.
- [27] Ph. Courty, H. Ajot, Ch. Marcilly, B. Delmon, *Powder Technol.* 1973, **7**, 21.
- [28] Ł. Hamryszak, M. Kulawska, M. Madej-Lachowska, M. Ruggiero-Mikołajczyk, K. Samson, M. Śliwa, *Catalysts* 2021, **11**, 575.
- [29] Ł. Hamryszak, M. Madej-Lachowska, M. Grzesik, M. Śliwa, *Catalysts* 2022, **12**, 757.
- [30] Ł. Hamryszak, M. Madej-Lachowska, M. Grzesik, K. Kocot, M. Ruggiero-Mikołajczyk, *Przem. Chem.* 2019, **98**, nr 1, 133.
- [31] J. Skrzypek, M. Lachowska, H. Moroz, *Chem. Eng. Sci.* 1991, **46**, 2809.



Politechnika Krakowska
Wydział Inżynierii
i Technologii Chemicznej

INTECH PK

8 Konferencja Naukowo-Techniczna MAT-PUR 2026



19-21 października 2026 r.

Hotel Villa Verde Congress&SPA**** w Zawierciu

Patronat Honorowy
JM Rektor Politechniki Krakowskiej
prof. dr hab. inż. Andrzej Szarata

Patronat medialny
**przemysł
chemiczny**

<https://mat-pur.pk.edu.pl>