

UNIWERSYTET ŚLĄSKI
WYDZIAŁ NAUK ŚCISŁYCH I TECHNICZNYCH
INSTYTUT CHEMII

mgr Daniel Lach
Nr legitymacji: 8769

**Projektowanie i synteza nowych nanomateriałów jako
układów katalitycznych dla reakcji metanowania ditlenku węgla
i selektywnej katalitycznej redukcji tlenków azotu.**

PRACA DYPLOMOWA
DOKTORSKA

Promotor: prof. dr hab. inż. Jarosław Polański

Katowice 2023

Praca realizowana w ramach projektu OPUS 2018/29/B/ST8/02303,
*„Nowe niestopowe nano-koniugaty metaliczne na nośnikach przestrzennych do
procesów katalitycznej metanizacji i redukcji tlenków azotu.”*, finansowanego przez:



N A R O D O W E C E N T R U M N A U K I

Podziękowania

Chciałbym uprzejmie podziękować promotorowi prof. Jarosławowi Polańskiemu, całemu zespołowi „Projektowania i Syntezy Leków i Materiałów” (wcześniej „CHEMOINFOBIO”) oraz Wszystkim, którzy przyczynili się do zrealizowania opisanych w niniejszym doktoracie badań.

Dziękuję osobom, z którymi miałem okazję współpracować, a które zawsze będę miło wspominać.

Dziękuję również rodzinie i bliskim za życzliwość i wsparcie.

Spis treści

1. Cel i zakres pracy	6
2. Wprowadzenie	8
2.1. Nadmierne stężenie tlenków węgla i tlenków azotu w środowisku	8
2.2. Utylizacja CO₂ - metanizacja CO₂	10
2.3. Selektywna katalityczna redukcja NO_x	14
2.4. Katalizator heterogeniczny	19
2.4.1. Katalizator metanizacji CO ₂	19
2.4.2. Katalizator selektywnej katalitycznej redukcji NO _x	21
2.5. Projektowanie i synteza materiałów katalitycznych	24
2.5.1. Nanocząstki metalu z matrycy krzemionkowej	25
2.5.2. Nanocząstki metalu z alkoholu poliwinylowego	26
3. Badania własne	27
3.1. Synteza i analiza nanocząstek Re, Ru, Pd, Au na matrycy krzemionkowej	27
3.2. Katalizator bimetaliczny z przestrzennym szkieletem Ni i nanocząstkami Re, Ru, Pd lub Au	30
3.2.1. Synteza katalizatora	31
3.2.2. Analiza składu i struktury katalizatora	33
3.2.3. Aktywność katalizatora w metanizacji CO ₂	39
3.3. Katalizator trimetaliczny (Re, Pd)/Ni oraz (Re, Pd)/Ni modyfikowany Mo	44
3.3.1. Synteza katalizatora proszkowego i płytkowego	45
3.3.2. Analiza składu i struktury katalizatora	47
3.3.3. Aktywność katalizatora w selektywnej katalitycznej redukcji NO _x	53
3.3.4. Aktywność katalizatora w metanizacji CO ₂	56
3.4. Układ Re-Pd-Ni w reutilizacji przemysłowego katalizatora V₂O₅-WO₃-TiO₂	59
3.4.1. Oczyszczanie i przygotowanie płyt katalizatora do badań	60
3.4.2. Synteza farby z nanocząstkami Re, Pd, Ni i impregnacja płyt katalizatora	60
3.4.3. Analiza składu katalizatora	62
3.4.4. Aktywność katalizatora w selektywnej katalitycznej redukcji NO _x w warunkach laboratoryjnych i rzeczywistych.	63
4. Część eksperymentalna	65
4.1. Nanocząstki Re, Ru, Pd, Au na matrycy krzemionkowej	65
4.1.1. Sposób syntezy oraz użyte odczynniki	65
4.1.2. Metody analityczne i mikroskopowe	66
4.2. Katalizator bimetaliczny ze szkieletem Ni i nano-Re, -Ru, -Pd lub -Au	67
4.2.1. Sposób syntezy oraz użyte odczynniki i materiały	67
4.2.2. Metody analityczne i analiza powierzchni oraz struktury	69
4.2.3. Aparatura i pomiar metanizacji CO ₂	71
4.3. Katalizator trimetaliczny (Re, Pd)/Ni i (Re, Pd)/Ni-Mo	72
4.3.1. Sposób syntezy oraz użyte odczynniki i materiały	72
4.3.2. Metody analityczne i analiza powierzchni oraz struktury	73
4.3.3. Aparatura i pomiar redukcji NO _x i rozkładu NH ₃	75
4.3.4. Aparatura i pomiar metanizacji CO ₂	76
4.4. Re/Pd/Ni w reutilizacji przemysłowego katalizatora V₂O₅-WO₃-TiO₂	76
4.4.1. Sposób syntezy oraz użyte odczynniki i materiały	76
4.4.2. Metody analityczne	78

4.4.3. Aparatura i pomiar redukcji NOx	79
5. Podsumowanie i wnioski	79
5.1. Podsumowanie	79
5.2. Wnioski	80
6. Bibliografia	82
7. Skróty i akronimy	90
8. Dorobek naukowy	92
8.1. Publikacje	92
8.2. Zgłoszenia patentowe i patenty	92
8.3. Projekty	93
8.4. Staże, wizyty studyjne i konferencje	93
9. Życiorys	94

1. Cel i zakres pracy

Poszukiwanie nowych, lepszych katalizatorów jest istotnym problemem zrównoważonej i efektywnej chemii. Szczególnie istotne są poszukiwania katalizatorów dla inżynierii środowiska i energii. Ważnym kierunkiem są tutaj technologie wykorzystujące antropogeniczny dwutlenek węgla lub ograniczające zanieczyszczenia powietrza np. tlenkami azotu. W mojej pracy podejmuję badania nad nowymi heterogenicznymi katalizatorami dla uwodornienia dwutlenku węgla do metanu (metanizacji CO₂) oraz dla selektywnej katalitycznej redukcji tlenków azotu (NO_x).

Celem badań jest projektowanie i testowanie wybranych nowych form materiałów katalitycznych, aktywnych kompozycji metali oraz implementacja nanometali na powierzchnię nośnika. Przedmiotem badań są metale bloku d układu okresowego, w szczególności nikiel i jego połączenia z metalami szlachetnymi. Mój udział w badaniach dotyczył wytworzenia katalizatorów i w większości ich testowania w reakcji metanizacji CO₂ lub selektywnej redukcji NO_x. Materiały poddano analizie strukturalnej i powierzchniowej.

Prace badawcze prowadziłem w zespole „Projektowania i Syntezy Leków i Materiałów” (wcześniej „CHEMOINFOBIO”), w znacznej części w ramach projektu OPUS Narodowego Centrum Nauki, pt. „Nowe niestopowe nano-koniugaty metaliczne na nośnikach przestrzennych do procesów katalitycznej metanizacji i redukcji tlenków azotu.”. Wyniki badań zostały opublikowane w publikacjach, patentach i komunikatach konferencyjnych, których jestem współautorem:

1. Siudyga, T.; Kapkowski, M.; Janas, D.; Wasiak, T.; Sitko, R.; Zubko, M.; Szade, J.; Balin, K.; Klimontko, J.; Lach, D.; et al. Nano-Ru Supported on Ni Nanowires for Low-Temperature Carbon Dioxide Methanation. *Catalysts* 2020, 10, 513, doi:10.3390/catal10050513.
2. Polanski, J.; Lach, D.; Kapkowski, M.; Bartczak, P.; Siudyga, T.; Smolinski, A. Ru and Ni—Privileged Metal Combination for Environmental Nanocatalysis. *Catalysts* 2020, 10, 992, doi:10.3390/catal10090992.
3. Lach, D.; Zhdan, U.; Smolinski, A.; Polanski, J. Functional and Material Properties in Nanocatalyst Design: A Data Handling and Sharing Problem. *Int. J. Mol. Sci.* 2021, 22, 5176, doi:10.3390/ijms22105176.
4. Lach, D.; Polanski, J.; Kapkowski, M. CO₂ – A Crisis or Novel Functionalization Opportunity? *Energies* 2022, 15, 1617, doi:10.3390/en15051617.

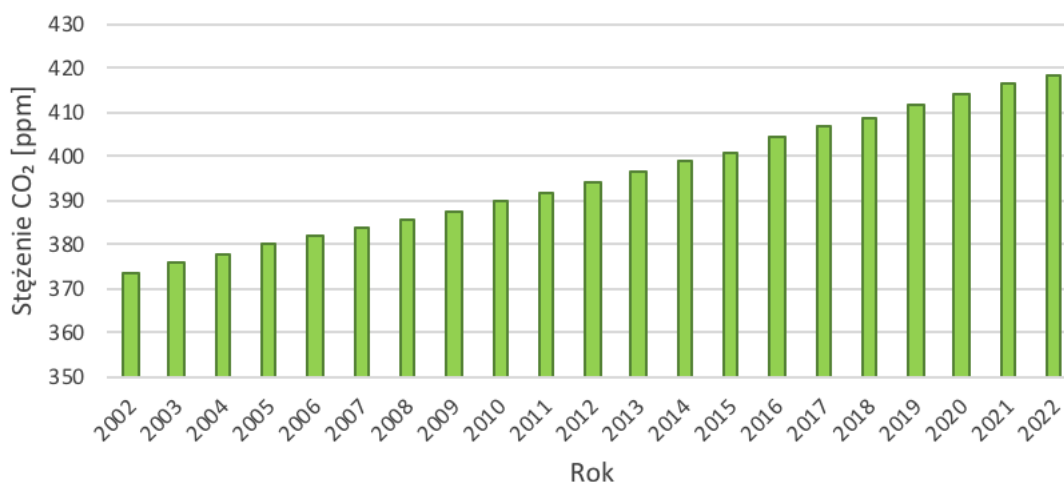
5. Lach, D.; Tomiczek, B.; Siudyga, T.; Kapkowski, M.; Sitko, R.; Klimontko, J.; Golba, S.; Dercz, G.; Matus, K.; Borek, W.; et al. Spatially Formed Tenacious Nickel-Supported Bimetallic Catalysts for CO₂ Methanation under Conventional and Induction Heating. *Int. J. Mol. Sci.* 2023, 24, 4729, doi:10.3390/ijms24054729.
6. Siudyga, T.; Kapkowski, M.; Lach, D.; Bartczak, P.; Kocot, K.; Jendrzewska, I.; Dercz, G.; Zubko, M.; Balin, K.; Golba, S.; et al. Induction Heating Catalysis: Carbon Dioxide Methanation on Deactivation-Resistant Trimetallic PdRe/Ni Nanoconjugates with Ni-Supports. *Chem. Eng. Res. Des.* 2023, 199, 102–114, doi:10.1016/j.cherd.2023.09.017.
7. Tempio, E.; Ravez, A.; Lach, D.; Kapkowski, M.; Plevova, K.; Gilles, L.; Polanski, J.; Antoniotti, S. Iron (III) Chloride-Catalyzed Acetalisation of α,β -Unsaturated Carbonyl Compounds towards Odorant Ketals. *Tetrahedron* 2023, 133734, doi:10.1016/j.tet.2023.133734.
8. Lach, D.; Kapkowski, M.; Siudyga, T.; Polanski, J.; Dercz, G.; Matuła, I.; Chojnowska A. Katalizator do katalitycznej konwersji dwutlenku węgla do metanu oraz sposób konwersji dwutlenku węgla do metanu. Urząd Patentowy RP 2021, Nr zgłoszenia P. 437781.
9. Kapkowski, M.; Siudyga, T.; Lach, D.; Polanski, J.; Dercz, G.; Matuła, I. Katalizator do redukcji tlenków azotu oraz sposób katalitycznej redukcji tlenków azotu. Urząd Patentowy RP 2021, Nr zgłoszenia P. 437780.
10. Kapkowski, M.; Siudyga, T.; Lach, D.; Polanski, J.; Dercz, G.; Matuła, I.; Wieczorek K. Sposób katalitycznej konwersji amoniaku do azotu i wodoru. Urząd Patentowy RP 2021, Nr zgłoszenia P. 437782.
11. Kapkowski, M.; Chojnowska A.; Lach, D.; Siudyga, T.; Kocot, K. Sposób syntezy cyklicznych ketali. Urząd Patentowy RP 2022, Nr zgłoszenia P. 441491.
12. Lach, D.; Kapkowski, M.; Siudyga, T.; Polanski, J. Katalizator do niskotemperaturowej katalitycznej redukcji NO_x. *Dokonania Naukowe Doktorantów – Wielka sesja posterowa – Edycja IX, 2021.*

Badania wnoszą wkład w katalizę wybranych kombinacji metali oraz poszerzają bazę dotychczasowych materiałów katalitycznych. Wyniki wspierają przemysłowe i komercyjne projekty wykorzystujące systemy katalitycznej redukcji emisji tlenków azotu lub metanizację dwutlenku węgla w syntezie strategicznych i wartościowych produktów, takich jak paliwa, olefiny lub polimery.

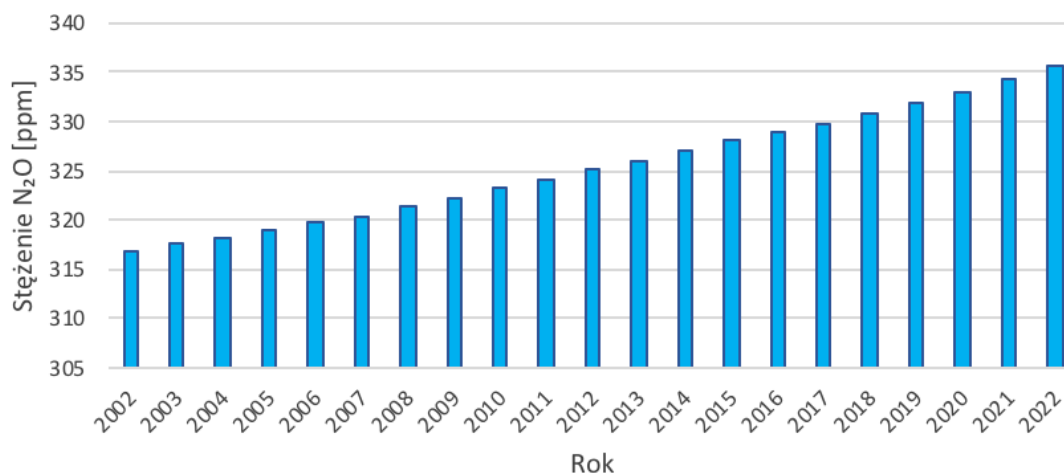
2. Wprowadzenie

2.1. Nadmierne stężenie tlenków węgla i tlenków azotu w środowisku

Ogromny sukces ewolucyjny ludzkości pozostawia ślady w globalnej ekosferze. Zanieczyszczenie powietrza jest tego przykładem. Wśród głównych zanieczyszczeń powietrza najczęściej wymieniane są tlenki węgla CO_x (CO , $\text{CO}_2 = \text{CO}_x$) i tlenki azotu np. NO_x (NO , $\text{NO}_2 = \text{NO}_x$). National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) odnotowuje wzrost stężenia CO_2 i N_2O w atmosferze w ciągu ostatnich lat [1–4]. Średnie roczne stężenie tych gazów od 2002 do 2022 roku pokazano na rysunku 1 i 2. Trend wzrostowy wynika ze coraz częstszego spalania paliw kopalnych, wzmożonej działalności przemysłowej i transportu [3,5,6].



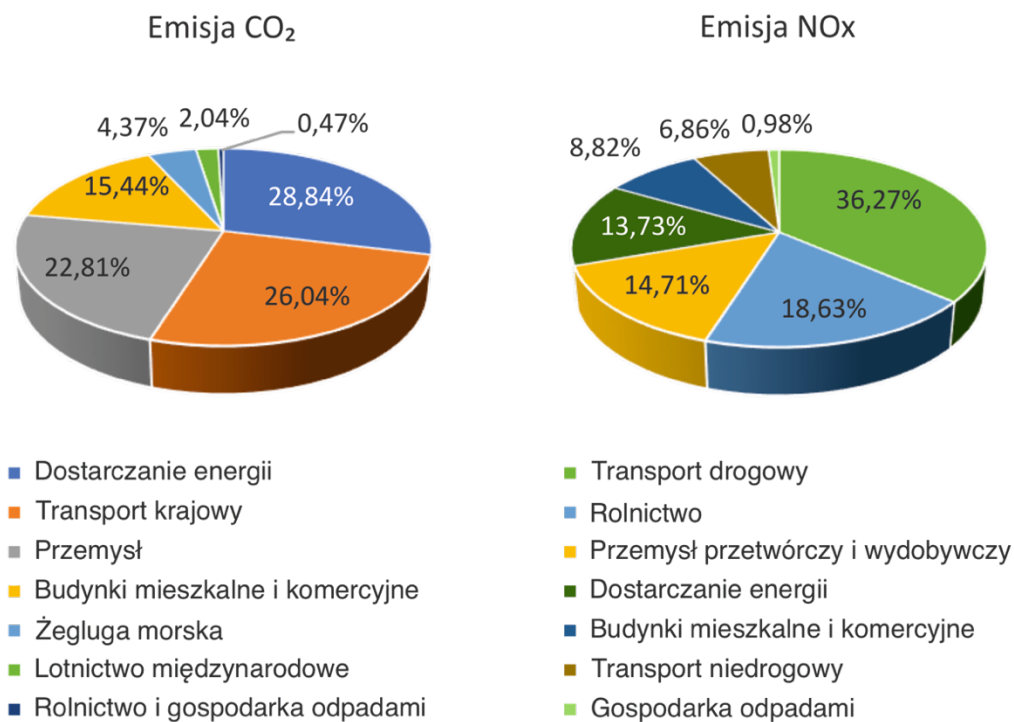
Rysunek 1. Średnie roczne stężenie CO_2 w atmosferze na podstawie danych [7].



Rysunek 2. Średnie roczne stężenie N_2O w atmosferze na podstawie danych [8].

Najbardziej rozpowszechnione w atmosferze są tlenek węgla (CO), tlenek azotu (NO), dwutlenek węgla (CO₂), dwutlenek azotu (NO₂) i podtlenek azotu (N₂O). Tlenki te mogą generować smog fotochemiczny, kwaśne deszcze, zubożenie warstwy ozonowej, a dodatkowo w przypadku NO_x toksyczne azotany organiczne np. azotan nadtlenu acetylu (ang. peroxyacetyl nitrate, PAN) [5,6,9–11]. Ponadto udowodniono, że krótkotrwała ekspozycja na CO₂ już od 1000 ppm może negatywnie wpływać na funkcje poznawcze, w tym podejmowanie decyzji i rozwiązywanie problemów [12]. Z kolei zwiększona ekspozycja na NO₂ spowodowana ruchem drogowym może zwiększać ryzyko zachorowania na raka płuc [13].

Nadmierne stężenie tlenków węgla i tlenków azotu w środowisku wynika głównie ze źródeł antropogenicznych. Według danych z European Environment Agency (EEA) największy udział w emisji dwutlenku węgla w 2020 r. dla 27 państw członkowskich Unii Europejskiej miał sektor „dostarczanie energii” (28,84%), „transport krajowy” (26,04%) i „przemysł” (22,81%). Głównym źródłem emisji NO_x był „transport drogowy” (36,27%), „rolnictwo” (18,63%) oraz „przemysł przetwórczy i wydobywczy” (14,71%). Dokładny udział poszczególnych sektorów przedstawiono na rysunku 3.



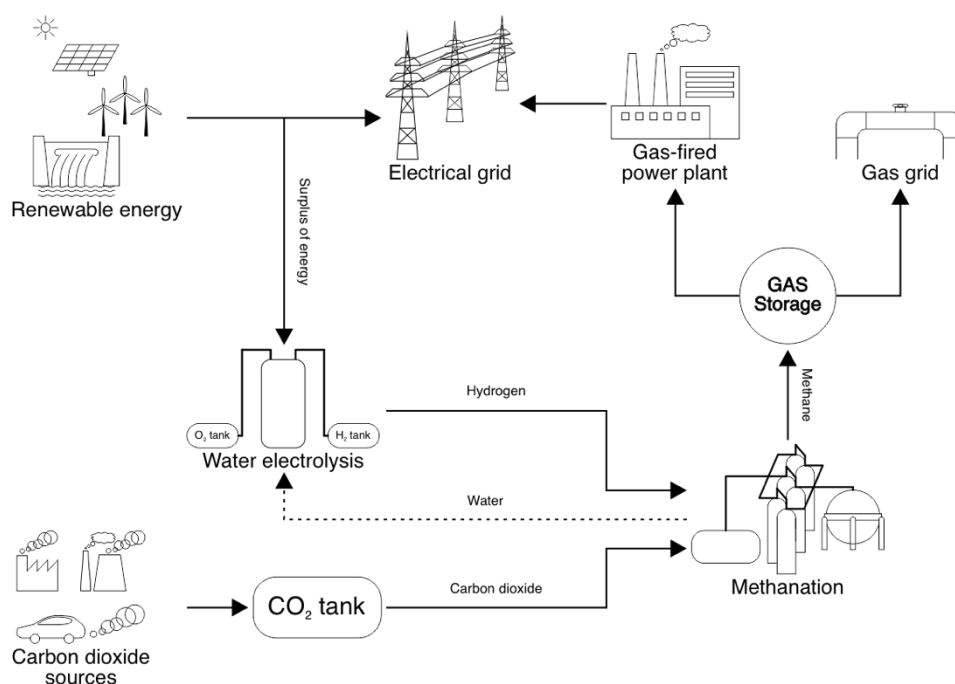
Rysunek 3. Udział procentowy antropogenicznych źródła emisji CO₂ i NO_x dla 27 państw Unii Europejskiej w 2020 r. na podstawie danych z EEA [14,15].

Europejskie prawo klimatyczne dostrzega powyższy problem i wprowadza szereg wiążących regulacji. Po pierwsze ograniczenie unijnych emisji netto gazów cieplarnianych (głównie CO₂) do 2030 r. o co najmniej 55% w porównaniu z poziomem z 1990 r. [16]. Po drugie krajowe zobowiązania redukcji emisji wybranych zanieczyszczeń atmosferycznych, w tym tlenków azotu NO_x [17]. Dla Polski wymóg zmniejszenia emisji NO_x od 2020 do 2029 r. wynosi 30% w porównaniu z 2005 r.

Sposób zagospodarowania CO₂ i ograniczenia NO_x opisano w kolejnych podrozdziałach na przykładzie wykorzystania dwutlenku węgla w metanizacji i selektywnej katalitycznej redukcji tlenków azotu.

2.2. Utylizacja CO₂ - metanizacja CO₂

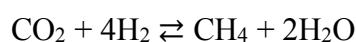
Priorytet zmniejszenia nadmiernego stężenia dwutlenku węgla w środowisku stwarza okazję dla CO₂ jako surowca. Dwutlenek węgla może być substratem w syntezie metanu, metanolu, mocznika, kwasu salicylowego, barwników, lekkich olefin (etylen, propylen), polimerów np. PPC (polypropylene carbonate), PEC (polyethylene carbonate) i syntetycznych paliw [18,19]. Gaz ten jest także fundamentalnym reagentem w strategicznym projekcie Power-to-Gas. Projekt zakłada konwersję dwutlenku węgla do metanu przy użyciu wodoru z elektrolizy wody, która wykorzystuje nadwyżkę energii odnawialnej [18–22]. Metan, czyli syntetyczny gaz ziemny, jest następnie magazynowany lub wprowadzony do sieci gazowej. Schematycznie przedstawiono to na rysunku 4.



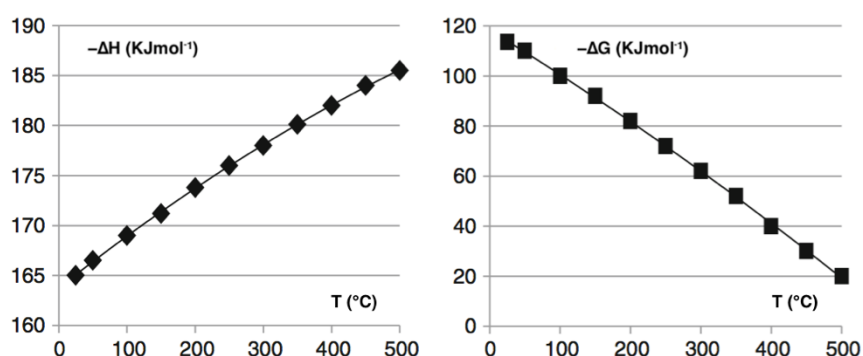
Rysunek 4. Schemat projektu Power-to-Gas.

Power-to-Gas pozwala na wykorzystanie technologii chemicznej do długoterminowego magazynowania dużych (ok. 1 TWh) nadwyżek energii odnawialnej lub energii sezonowej [21]. Technologia jest strategiczna dla ciągłych dostaw 100% energii odnawialnej na wielu rynkach energii elektrycznej. Zainteresowanie tym i podobnymi projektami wśród krajów europejskich szczegółowo przedstawiono w [20].

Rdzeniem utylizacji dwutlenku węgla do metanu, w szczególności koncepcji Power-to-Gas jest reakcja metanizacji CO₂. Metanizacja CO₂ [18,22–26] to reakcja, w której 1 mol metanu i 2 mole wody otrzymuje się w wyniku przereagowania 1 mola dwutlenku węgla z 4 molami wodoru, zgodnie z poniższym równaniem:



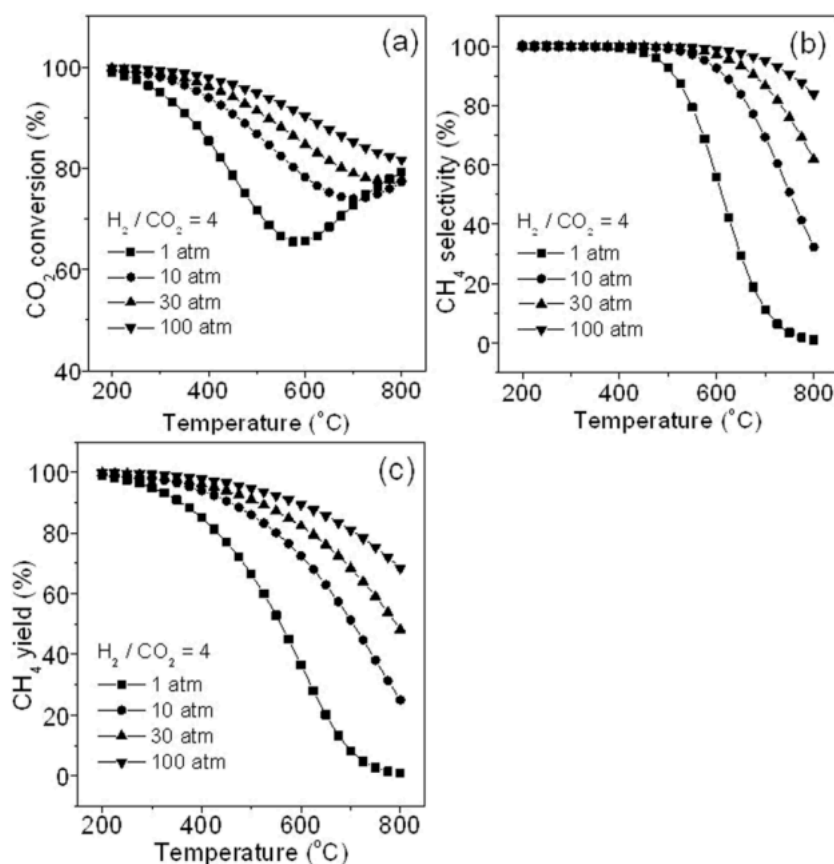
Reakcja jest egzotermiczna i spontaniczna. W temperaturze pokojowej (~25°C) jej entalpia (ΔH) wynosi -165 kJ/mol, a energia swobodna Gibbsa (ΔG) -113,5 kJ/mol [25]. W przedziale od 25 do 500°C ΔG i ΔH prezentuje się tak, jak na rysunku 5.



Rysunek 5. Entalpia i energia swobodna Gibbsa dla metanizacji CO₂ według [18,25].

Ujemna ΔG wskazuje, że substraty (stan początkowy reakcji) mają więcej energii swobodnej niż produkty (stan końcowy). Ruch w kierunku produktów wiąże się z uwolnieniem energii. Reakcja zachodzi zatem samorzutnie (spontanicznie). ΔH odnosi się do różnicy między energią wiązania produktów i substratów. Ujemna wartość ΔH oznacza wydzielanie się ciepła podczas reakcji w kierunku produktów (reakcja egzotermiczna). Jeżeli reakcja jest egzoenergetyczna w jednym kierunku, to jest również endoenergetyczna w kierunku przeciwnym. Dlatego jeśli energia swobodna Gibbsa w omawianej reakcji gwałtownie wzrasta wraz ze wzrostem temperatury (dostarczanie energii cieplnej), tak że powyżej 500°C staje się dodatnia, to w wysokim zakresie temperatur zachodzi reakcja odwrotna tzw. reforming metanu ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$) [25,26]. Innymi słowy udział reformingu metanu wraz ze wzrostem

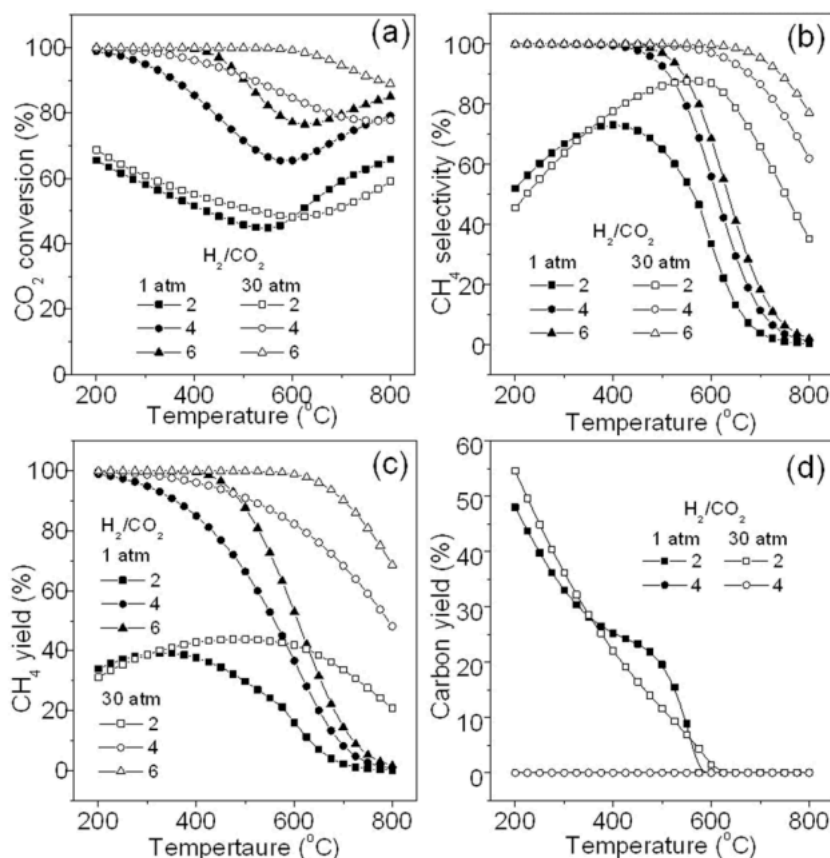
temperatury staje się coraz większy, a tym samym wzrost produktu ubocznego (CO) i zahamowanie konwersji CO₂ do CH₄. Powyżej 600°C obserwuje się lekki wzrost konwersji CO₂ [26]. Dominuje wówczas reakcja RWGS ($\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$), która konsumuje dwutlenek węgla, jednakże selektywność względem metanu i wydajność metanizacji CO₂ maleje. Zależność temperatury od 200 do 800°C oraz ciśnienia 1, 10, 30, 100 atm od stopnia konwersji, selektywności i wydajności metanizacji CO₂ przedstawiono na rysunku 6.



Rysunek 6. Wpływ temperatury i ciśnienia na stopień konwersji (a), selektywność (b), wydajność (c) metanizacji CO₂ według [26].

Ciśnienie wpływa na reakcję odwrotnie do temperatury [26]. Wzrost ciśnienia faworyzuje syntezę metanu. Warto jednak zaznaczyć, że zwiększenie ciśnienia powyżej 30 atm przynosi znikome korzyści dla wydajności a może negatywnie wpływać na naprężenia i zapiecenie katalizatora reakcji. Stosunek substratów H₂ do CO₂ dla zoptymalizowanej metanizacji CO₂ powinien być równy lub większy niż 4 [26]. Poniżej tej wartości zarówno dla ciśnienia 1 atm, jak i 30 atm dochodzi do odkładania się

depozytu węglowego i zahamowania reakcji na katalizatorze. Wpływ stosunku substratów na parametry kinetyczne zilustrowano na rysunku 7.



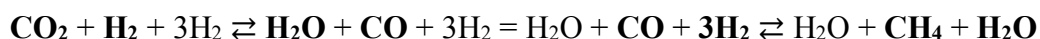
Rysunek 7. Wpływ stosunku substratów na stopień konwersji (a), selektywność (b), wydajność (c), depozyt węglowy (d) metanizacji CO_2 według [26].

Proces uwodornienia dwutlenku węgla do metanu może obejmować wiele reakcji pośrednich i ubocznych [22,26]. W tabeli 1 wymieniono główne możliwe reakcje zachodzące podczas metanizacji CO_2 .

Tabela 1. Możliwe reakcje podczas metanizacji CO_2 według [22,26].

Lp.	Równanie reakcji	$\Delta H_{298 K}$ [kJ/mol]
1	$CO_2 + 4H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2H_2O$	-165,0
2	$CO + 3H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O$	-206,1
3	$CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$	+41,2
4	$CO_2 + CH_4 \rightleftharpoons 2CO + 2H_2$	+247,3
5	$2CO \rightleftharpoons C + CO_2$	-172,4
6	$CH_4 \rightleftharpoons C + 2H_2$	+74,8
7	$CO + H_2 \rightleftharpoons C + H_2O$	-131,3
8	$CO_2 + 2H_2 \rightleftharpoons C + 2H_2O$	-90,1

W uproszczonej formie przyjmuje się, że metanizacja CO₂ zachodzi według propozycji:



Szczegółowy mechanizm jest zależny od rodzaju zastosowanego katalizatora. Można jednak wyróżnić dwa popularne schematy [22–24,27,28]. Pierwszy z nich wskazuje, że po zaadsorbowaniu CO₂ i H₂ następuje dysocjacja form molekularnych na CO, O, i H. Następnie CO dysocjuje na atomy C i O lub desorbuje. W kolejnym etapie C reaguje z atomami H, dając CH₄, a O w reakcji z atomami H daje H₂O. Etapem determinującym jest dysocjacja CO. Drugi schemat, zakłada adsorpcje CO₂ i H₂, dysocjacje H₂ i reakcje CO₂ z H, dając grupę mrówczanową HCOO⁻. Kolejny etap to reakcja HCOO z H, w wyniku czego powstaje grupa aldehydowa -CHO i hydroksylowa -OH. Następnie CHO reaguje z H dając grupę metinową (metin), >CH- oraz hydroksylową, -OH. Ostatni etap, to reakcja grupy metin z atomami wodoru oraz grup hydroksylowych z atomami wodoru. Rezultatem jest cząsteczka metanu, CH₄ i dwie cząsteczki wody, 2H₂O. Etapem determinującym jest utworzenie grupy mrówczanowej. Inne ścieżki reakcji są często wypadkową tych dwóch schematów.

Metanizacja CO₂ jest termodynamicznie korzystna w niskich temperaturach i wyższych ciśnieniach, ze stechiometrycznym stosunkiem reagentów. Największą wydajność reakcji uzyskuje się w temperaturze do 300°C. W tym zakresie wzrost ciśnienia nieznacznie wpływa na konwersję i wydajność, i zupełnie nie wpływa na selektywność względem CH₄. Pokazuje to potencjał ścieżki niskotemperaturowej w łagodnych warunkach ciśnienia. Takie podejście jest opłacalne ekonomicznie. Jednakże pokonanie barier kinetycznych i osiągnięcie akceptowalnej szybkości reakcji wymaga aktywnego niskotemperaturowo katalizatora. Wybrany katalizator metanizacji CO₂ zostanie omówiony w rozdziale 2.4.1.

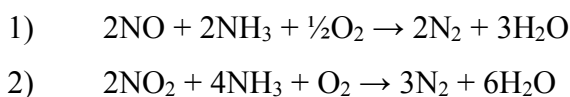
Uzupełnieniem tego rozdziału jest praca przeglądowa [19], której jestem głównym autorem.

2.3. Selektywna katalityczna redukcja NO_x

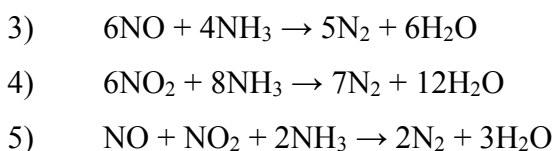
Ograniczenie emisji tlenków azotu jest celem zrównoważonej i czystej gospodarki. DeNO_x (NO_x destruction) to pojęcie określające zbiór metod usuwania tlenków azotu z emisji gazowych [29,30]. Jedną z najczęściej spotykanych technologii deNO_x jest selektywna katalityczna redukcja tlenków azotu (ang. Selective Catalytic Reduction, SCR). SCR selektywnie redukuje tlenki azotu (NO, NO₂ lub N₂O) do cząsteczkowego azotu (N₂) i pary wodnej (H₂O) w obecności katalizatora, gazowego

tlenu i czynnika redukującego [29–37]. Czynnikiem redukującym stosowanym w większości systemów SCR jest amoniak w fazie gazowej (NH₃), ponieważ łatwo przenika on przez pory katalizatora. Wodny roztwór amoniaku lub mocznika jest odparowywany przez parownik przed wprowadzeniem do układu. Znane są również inne czynniki redukujące np. wodór, metan, acetylen, metanol. Czynniki te są jednak mniej popularne. Proces SCR z czynnikiem NH₃ (NH₃-SCR) jest komercyjnie ugruntowany i znajduje zastosowanie w redukcji NO_x z zakładów przemysłowych i chemicznych, spalarni, elektrowni, hutnictwa, cementowni, produkcji szkła oraz źródeł mobilnych, np. spalin silników wysokoprężnych.

Dla NO, NO₂ z udziałem NH₃, O₂ i katalizatora zapis reakcji można przedstawić następująco:



W przypadku nieobecności tlenu stechiometria reakcji prezentuje się tak:



Dominuje reakcja 1 i 5. Reakcja 1 odpowiada za ogólną stechiometrię procesu NH₃-SCR, ponieważ 90–95% NO_x w gazach spalinowych to NO [30,33–36]. Przyjmuje się zatem, że stosunek NH₃ do NO_x w typowych warunkach; 250–400°C, nadmiar tlenu od 2 do 34 %, dla katalizy SCR wynosi 1:1 [35]. Reakcja 5 jest aż 10 razy szybsza niż reakcja 1 w 200°C [34,36]. Reakcja 5 ma szczególne znaczenie w systemach deNO_x dla źródeł mobilnych [29,31,34,36,37]. Szybkość reakcji 5 jest znacznie większa niż reakcji 1, 2 i 4, dlatego w układach redukcji NO_x dla silników spalinowych zwiększa się udział NO₂ w spalinach, umieszczając katalizator silnego utleniania (np. na bazie Pt) przed katalizator SCR [29,31,32]. Termin „selektywny” w NH₃-SCR opisuje zdolność amoniaku do selektywnego reagowania z NO_x. Oznacza to nikły udział utlenienia NH₃ przez tlen do N₂, N₂O i NO. Jednakże, gdy stosunek molowy przereagowanego NO do NH₃ jest mniejszy niż jeden, takie utlenianie zachodzi [30]. Jedną z reakcji utleniania tj.; $4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ może być korzystna w przeciwdziałaniu tzw. NH₃-slip [30,37,38]. Termin ten określa nieprzereagowany amoniak w gazach spalinowych za reaktorem SCR. NH₃-slip powoduje powstawanie chlorku amonu (NH₄Cl) i/lub wodorosiarczanu amonu ((NH₄)HSO₄) i siarczanu amonu ((NH₄)₂SO₄) podczas spalania paliw zawierających związki chloru i/lub siarki albo gdy surowiec, np. do wypalania

cementu, zawiera siarkę pirytową. Chlorek amonu w gazach prowadzi do tworzenia się oderwanych od komina gęstych smug ograniczających widoczność i zanieczyszczających środowisko [39]. Z kolei sole siarczanowe powodują niedrożność, korozję instalacji i maskowanie miejsc aktywnych katalizatora [29,31–33]. Aby ograniczyć negatywny wpływ NH₃-slip możliwe jest wykorzystanie wspomnianej wyżej reakcji w procesie selektywnego katalitycznego utleniania amoniaku (ang. Selective Catalytic Oxidation, SCO) [30,37,38]. Znacznie częściej utrzymuje się po prostu stosunek NH₃/NO nieco poniżej wartości stechiometrycznych np. między 0,90 a 0,95 [29]. NH₃-slip nie pozostaje stały podczas działania NH₃-SCR, ale wzrasta wraz spadkiem aktywności katalizatora. Istotne staje się więc monitorowanie wycieku amoniaku i korygowanie dozowanej ilości NH₃. Dopuszczalne są poziomy nieprzereagowanego amoniaku w zakresie 2–10 ppm, jednakże normy te są coraz bardziej zawężane. Dla dobrze zaprojektowanego i sprawnie działającego układu możliwe jest uzyskanie poziomu poniżej 2 ppm [29,35]. Temperatura reakcji to kolejny czynnik wpływający na efektywność redukcji NO_x. Zakres temperatury dla optymalnej redukcji jest uzależniony od zastosowanego katalizatora i składu spalin, ale dla typowego katalizatora przemysłowego z tlenku wanadu, wolframu i tytanu (V₂O₅-WO₃-TiO₂), który w zasadzie obrazuje zachowanie większości komercyjnie dostępnych tlenkowych katalizatorów NH₃-SCR, okno temperatury roboczej mieści się w przedziale 550–700 K (277–427°C) [29–32,34–37]. Do osiągnięcia szczytowej wartości konwersji NO_x przy 650–700 K (377–427°C) szybkość konwersji wzrasta dynamicznie, utrzymując przy tym selektywność względem N₂. Powyżej tej granicy skuteczność pożądanej redukcji NO_x maleje, a na znaczeniu przybiera reakcja: $4\text{NO} + 4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 \rightarrow 4\text{N}_2\text{O} + 6\text{H}_2\text{O}$. Reakcja ta nie jest korzystna z uwagi na podtlenek azotu (N₂O), który jest gazem cieplarnianym i prowadzi do zubożenia warstwy ozonowej. Funkcja temperatury jest skorelowana z wymaganą objętością katalizatora [35]. Maksymalna temperatura dla oczekiwanej konwersji umożliwia zmniejszenie objętości katalizatora i zmaksymalizowanie prędkości przestrzennych (ang. space velocity), czyli przerobu nadawy na jednostkę objętości katalizatora. Zależność przekłada się na minimalizację kosztów kapitałowych systemu SCR, w którym koszt katalizatora to często 15–20% wartości instalacji [29]. Ma to kluczowe znaczenie dla wielkoskalowych jednostek również ze względu na obniżenie rocznych kosztów eksploatacji i konserwacji. Z kolei poniżej 200°C redukcja NO_x jest destabilizowana przez udział reakcji $2\text{NO}_2 + 2\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$

[29,31,34,36,37]. Powstający azotan amonu (NH_4NO_3) osadza się na powierzchni i w porach katalizatora, przez co dochodzi do czasowej dezaktywacji katalizatora. Zjawisko jest obserwowane w szczególności w NH_3 -SCR dla silników wysokoprężnych [31,34,36,37]. W wyższych temperaturach azotan amonu rozkłada się na N_2O i H_2O lub N_2 , O_2 i H_2O albo NH_3 i HNO_3 (kwas azotowy (V)), który może reagować z NO do NO_2 i H_2O [29,31,34,36]. Powolne tempo ogrzewania i obecność wody sprzyja powstawaniu kwasu, natomiast szybki przyrost temperatury i obecność wody prowadzi do podtlenku azotu [36,37]. Zachowanie się układu SCR jest także uzależnione od składu gazu. Gdy w gazach znajdują się metale alkaliczne, tlenki wapnia i magnezu oraz chlor, fluor, arsen, ołów, prowadzi to do zatrucia katalizatora [31–33,35,40–42]. Przykładowo rozpuszczalne w wodzie związki alkaliczne reagują z aktywnymi miejscami katalizatora, czyniąc je obojętnymi [42]. Z kolei popioły lotne bogate w tlenki wapnia w gazach z dużą zawartością siarki powodują maskowanie powierzchni katalizatora siarczanem wapnia (CaSO_4) [31,33,35,40,42]. Metale ciężkie przyczyniają się zarówno do fizycznego blokowania powierzchni, ale również tworzą stabilne związki z materiałem katalizatora, ograniczając adsorpcję amoniaku [31,32,40,41]. Negatywne są również węglowodory, które adsorpcyjnie konkurują z NH_3 , blokują miejsca aktywne i pory katalizatora, są źródłem koksu oraz powodują reakcje „pasożytnicze” [31,43]. Pyły i popioły zakłócają swobodę przepływu gazów oraz zdzierają warstwę katalityczną i wycierają ściany tunelu/orurowania. Z uwagi na warunki pracy wyróżnia się systemy SCR dla źródeł mobilnych oraz źródeł stacjonarnych: *high-dust*, *low-dust* i *tail-end*. SCR dla źródeł mobilnych charakteryzuje się działaniem w niskich temperaturach ($<200^\circ\text{C}$), dużych prędkościach przestrzennych ($\sim 500\ 000\ \text{h}^{-1}$) i dynamicznie zmieniającym się stężeniem reagentów [29,31,32,34,36,37]. SCR dla źródeł stacjonarnych pracuje w bardziej stabilnych warunkach, ze znacznie większymi temperaturami i o rząd wielkości mniejszymi prędkościami przestrzennymi, ale często w dużym zapyleniu [29,30,32,33,35]. Typ *high-dust* oznacza jednostkę SCR pracującą za ekonomizerem, a przed nagrzewnicą powietrza i urządzeniem kontroli cząstek stałych. W tym miejscu temperatura gazów jest w optymalnym zakresie ($\sim 400^\circ\text{C}$), ale gazy wlatujące na katalizator zawierają cząstki stałe. Typ *low-dust* zawiera filtr elektrostatyczny przed jednostką SCR. Gazy wlatujące do SCR są stosunkowo wolne od cząstek stałych i trucizn katalizatora, ale ich temperatura może być niższa. W porównaniu do *high-dust* typ ten nie wymaga pojemnika na popiół, katalizator ma mniejszy skok żeber lub oczek, przez co jego

objętość jest mniejsza oraz nie wymaga on tylu warstw. Ponadto czas eksploatacji katalizatora jest dłuższy. Typ *tail-end* to układ, w którym SCR jest umieszczony za wszystkimi urządzeniami kontrolującymi zanieczyszczenia. Gazy trafiające na katalizator są pozbawione cząstek stałych, trucizn i związków siarki. Katalizator w tym układzie wykazuje najdłuższą żywotność, dużą tolerancję na rodzaj spalanej paliwa i jest znacznie bardziej kompaktowy. Jednakże temperatura gazów w *tail-end* tuż przed SCR jest niewystarczająca i gazy muszą zostać podgrzane, co wiąże się z dodatkowym kosztem. Alternatywą jest niskotemperaturowy katalizator działający w zakresie 150–300°C. W przypadku podgrzewania gazów, podgrzewacz umożliwia działanie SCR niezależnie od jednostki spalania. Zaletą tego rozwiązania jest większa elastyczność pracy w szerokim zakresie obciążeń eksploatacyjnych i rodzaju paliwa.

Mechanizm redukcji tlenków azotu dla NH₃-SCR może obejmować kilka równoległych reakcji [29–32,34,37,38]. Wyznaczenie właściwej ścieżki reakcji przez określenie pewnych form molekularnych i przypisanie ich do mechanizmu danej reakcji może być niejednoznaczne. Niemniej jednak wyróżnia się trzy najczęściej występujące scenariusze konwersji NO. Pierwszy zakłada adsorpcję cząsteczki NH₃ i NO, etap utlenienia NO do azotynu (-ONO) lub azotanu (-ONO₂) oraz reakcje utlenionych form z NH₃ [30–32,38,44,45]. Końcowym produktem jest odpowiednio cząsteczka azotu (N₂) lub tlenku diazotu (N₂O) oraz cząsteczka wody (H₂O). W ostatnim etapie zredukowany katalizator w reakcji z tlenem zostaje zregenerowany. Druga propozycja obejmuje adsorpcję NH₃, aktywację do grupy aminowej; -NH₂, która w dalszej reakcji z katalizatorem może prowadzić do; >NH. Następnie swobodny tlenek azotu, NO fazy gazowej reaguje z zaadsorbowanymi pośrednimi produktami: -NH₂ i >NH, dając odpowiednio N₂ i H₂O lub N₂O i jon wodorowy (H⁺) [30–32,38,44–46]. Trzecie podejście jest uzupełnieniem, w którym NH₃ adsorbuje na miejscach kwasowych, tworząc jon amonowy NH₄⁺ reagujący dalej z utlenionymi formami NO; -NO₂ lub -NO₃ [31,32,45,47]. Na tym etapie możliwa jest ścieżka prowadząca do końcowych produktów, odpowiednio N₂ lub N₂O i H₂O, albo utworzenie kompleksu; -ONO₂[NH₄⁺]₂ reagującego ze swobodnym NO, co prowadzi do N₂ i H₂O i kończy cykl katalityczny. Analogiczny kompleks i ścieżka reakcji są także możliwe dla wcześniej skoordynowanych na katalizatorze form NH₃. Więcej na temat szczegółowych mechanizmów reakcji NH₃-SCR, z uwzględnieniem określonego katalizatora podsumowano w literaturze [30–32].

W rozdziale 2.4.2. zostanie omówione zagadnienie katalizatora NH₃-SCR, w szczególności teoria dla badanych w pracy katalizatorów.

2.4. Katalizator heterogeniczny

Katalizator to substancja, która zwiększa szybkość reakcji, nie zmieniając ogólnej standardowej energii swobodnej Gibbsa w reakcji [48]. Według innej definicji, katalizator to substancja, która przekształca reagenty w produkty poprzez nieprzerwany i powtarzalny cykl elementarnych kroków, w których uczestniczy katalizator, regenerując się do swojej pierwotnej postaci na końcu każdego cyklu w okresie swojego życia [49]. Jeśli katalizator jest w tej samej fazie co substraty i nie ma granicy faz jest to katalizator homogeniczny [50]. Jeśli katalizator jest oddzielony od substratów powierzchnią międzyfazową jest to katalizator heterogeniczny [50]. Możliwe są tu różne kombinacje faz. W katalizie metanizacji CO₂ i SCR NO_x istotne są katalizatory w fazie stałej z substratami w fazie gazowej [22–24,29–33,51]. Katalizatorami heterogenicznymi w fazie stałej są najczęściej metale lub tlenki metali bloku d układu okresowego lub materiały z ich udziałem, np.: metale wspierane na tlenkach, zeolitach, węgla lub stabilnych termicznie związkach o dużej powierzchni. Wyróżnia się także pojęcie promotora, czyli substancji dodawanej do materiału katalitycznego w celu poprawy lub zmiany jego właściwości katalitycznych.

2.4.1. Katalizator metanizacji CO₂

W metanizacji CO₂ katalizatorami są metale z grupy od VIII do XI układu okresowego [22–24,52]. Szereg ich aktywności, selektywności (względem CH₄) oraz ceny prezentuje się następująco:

Aktywność; Ru > Fe > Ni > Co > Rh > Pd > Pt > Ir

Selektywność; Pd > Pt > Ir > Ni > Rh > Co > Fe > Ru

Cena w 2022 r.; Rh > Ir > Pd > Pt > Ru > Co > Ni > Fe

Ruten w tym zestawieniu jest najaktywniejszy i wykazuje odporność na spiekanie i osadzanie się węgla, ale jest drogi. Żelazo jest tanie i aktywne, ale ma niską selektywność. Kompromisem jest nikiel. Charakteryzuje się on względną selektywnością i dobrym stosunkiem ceny do aktywności.

Nikiel był katalizatorem w pionierskich badaniach metanizacji CO₂ prowadzonych przez Paula Sabatiera i Jeana B. Senderensa w 1902 r [53]. Dotychczas szeroko zbadano mechanizm metanizacji na powierzchni katalizatora Ni [28,54–56], wpływ nośnika [22,24,57] oraz synergii między nikiem a innymi metalami lub

promotorami [22–24,51]. Czysty nikiel wymaga dużej energii aktywacji, przez co osiągnięcie wysokiej konwersji w niskich temperaturach jest trudne. Z kolei w wysokich temperaturach ulega szybszej dezaktywacji przez spiekanie i osadzanie się koks. Dodatek rutenu najlepiej temu zapobiega [51]. Wzbogacenie katalizatora Ni o ruten zwiększa redukowalność i dyspersję niklu na powierzchni nośnika [58,59]. Znacząco poprawia się aktywność w niskich temperaturach oraz stabilność (żywość w czasie eksploatacji) katalizatora [60–63]. Więcej na temat uprzywilejowanej formy Ru-Ni w metanizacji CO₂ opisałem w pracy przeglądowej [64]. Zagrożeniem dla katalizatorów niklowych w metanizacji CO₂ jest dezaktywacja w wyniku tworzenia się ruchomych subkarbonylków niklu na skutek oddziaływania cząstek metalu z powstałym lub czasowo obecnym CO [55]. Środkiem zaradczym są modyfikacje powierzchni, które umożliwiają szybkie usuwanie powierzchniowych form karbonylu niklu przez zdysocjowany powierzchniowo wodór [56,65]. Defekty powierzchniowe działają jak pułapki na powierzchniową dyfuzję wodoru, co zmniejsza energię aktywacji dysocjacji wodoru [56]. Inną kwestią jest powierzchnia właściwa niklu oraz stosunek cząstek Ru do Ni. W pierwszym przypadku dostępność całkowitego pola powierzchni metalu (powierzchnia zewnętrzna i w porach) determinuje szybkość reakcji powierzchniowej, która warunkuje zasadniczą szybkość reakcji [66]. Pole powierzchni jest więc parametrem, w którym szybkość katalizowanej reakcji jest proporcjonalna do liczby odsłoniętych atomów metalu. Dlatego korzystne jest maksymalizowanie pola powierzchni metalu dla określonej masy metalu [66–68]. W zespole zwróciliśmy na to uwagę w publikacji [62]. Opisaliśmy wysoce aktywny katalizator Ru/nanodrutów_Ni w niskotemperaturowej metanizacji CO₂ (130–180°C), którego powierzchnia właściwa nanodrutów niklowych wynosiła 83,14 m²/g. Wynik może być porównywany z proszkiem niklowym 50 μm (104,8 m²/g) [61]. Należy jednak zaznaczyć, że porowatość nanodrutów niklowych jest znacznie większa i wynosi 99,31%, osiągając poziom aerozeli. Porowatość wpływa na szybkość dyfuzji reagentów i produktów. Wysoka wydajność katalizatora jest skorelowana z szybką wymianą dyfuzyjną, która zwykle polepsza się poprzez zwiększoną ogólną ilość mikroporów zawierających miejsca aktywne lub ułatwioną wymianę molekularną pomiędzy przestrzenią mikroporów a otoczeniem, dzięki sieci mezoporowatych kanałów [69]. Dodatkowo poprawie ulega czas kontaktu indywidualów lub cząsteczek z katalizatorem i mieszanie się reagentów. Drugi czynnik, czyli zawartość Ru w stosunku do Ni, może zostać rozpatrzony analogicznie do wartości obciążenia rutenem nośnika (wsparcia)

tlenkowego. Przykładowo, dla katalizatora Ru/Al₂O₃, zawartość metalu poniżej 1% wag. powoduje spadek selektywności względem CH₄ i wzrost udziału CO [70]. Ten stan wynika z rozproszenia izolowanych pojedynczych atomów metalu, w przeciwieństwie do trójwymiarowych klastrów metalu powstających dopiero przy około 1% wag. stężeń. Klastry są zdolne do dostarczenia wystarczającej ilości atomowego wodoru w ciągu kolejnych etapów uwodornienia CO₂ do CH₄ i zachowania stabilności w warunkach redukcyjnych. Zatem sugerowane minimalne obciążenie wsparcia niklowego rutenem powinno wynosić 1%.

Ważnym punktem jest forma materiału katalitycznego i jego spoistość. Wiele wysokowydajnych, niskotemperaturowych katalizatorów metanizacji CO₂ jest w formie sypkiej np. proszku, ziaren lub granul. Możliwe są również katalizatory bardziej zwarte, ale płaskie (o nieznacznym przekroju poprzecznym w stosunku do pozostałych wymiarów przestrzennych) np. płyty z mas tlenkowych lub ceramicznych wzbogacane cząstkami metalu. Trzeci typ to przestrzenne monolity, które najczęściej występują w postaci tlenków np. Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, ZrO₂, CeO₂, na których osadzono metal aktywny. Rozważając tylko katalizatory o przeważającej zawartości niklu w swoim składzie, to pianki niklowe lub trójwymiarowe, porowate, zwarte szkielety niklowe wykazują dobry kompromis między spadkiem ciśnienia przepływu gazów, a transportem masy, względem upakowanych sypkich złóż [63,65,71–75]. Jednakże materiały proszkowe przeważają dostatkim miejsc powierzchniowo czynnych. Dla egzotermicznej metanizacji CO₂ istotny jest transport ciepła w obrębie katalizatora [63,65,71,72,75]. W przypadku pianek lub przestrzennych spójnych struktur szybkość wymiany ciepła jest lepsza. W porównaniu do katalizatorów sypkich, gradient temperatury jest niższy a liczba miejsc gorących punktów w złożu mniejsza. W konsekwencji ograniczona jest degradacja termiczna katalizatora.

2.4.2. Katalizator selektywnej katalitycznej redukcji NO_x

Powszechnie stosowanymi katalizatorami selektywnej katalitycznej redukcji NO_x są tlenki metali, takie jak: MnO_x, CeO₂, Fe₂O₃, CuO i V₂O₅, WO₃, MoO₃ wsparte TiO₂ [29–33]. Ponadto szeroko badane są katalizatory oparte o zeolity lub wanadany, siarczany, fosforany (np. FeVO₄, CuSO₄, CePO₄) [29,31,32]. Czyste tlenki metali mają pewne ograniczenia. Przykładowo, tlenek manganu jest mało selektywny względem N₂ w wyższych temperaturach, tlenek ceru ma niską kwasowość powierzchni, a tlenek żelaza jest słabo aktywny w niskich temperaturach. Popularne katalizatory V₂O₅-

WO_3/TiO_2 i $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_2/\text{TiO}_2$ mają podwyższone ryzyko generowania N_2O , pracując na granicy optymalnej temperatury [29,31,32,34,37]. Dla większości tlenków metali zakres ich temperatury pracy jest wąski oraz wykazują one niską tolerancję na zatrucie tlenkami siarki. Z kolei zeolity narażone są na dezaktywację węglowodorami i nie są trwale hydrotermalnie [29,31,32,43]. Wiele uwagi poświęcono przezwyżeniu tych i innych wad przez modyfikacje składu, stosowanie promotora, regulację struktury porów lub płaszczyzn kryształu, regulacje fasetek i nanostruktur, a także optymalizację preparatyki, co szczegółowo podsumowano w [32]. Podstawowa modyfikacja obejmuje domieszkowanie tlenkami ziem rzadkich, tlenkami lub metalami bloku d. Taki zabieg poprawia aktywność, stabilność i odporność, ale przede wszystkim ogranicza zbyt silną zdolność utleniającą materiału. Zbyt silne utlenianie przez katalizator $\text{NH}_3\text{-SCR}$ prowadzi do powstawania form NH z NH_3 , zamiast NH_2 (aktywnych form tworzenia N_2). NH prowadzi do powstawania N_2O .

Inną grupą katalizatorów SCR są metale od VI do XI grupy układu okresowego. Metale te są często badane jako promotor, ale niewielką uwagę poświęcono im w bezpośredniej katalizie $\text{NH}_3\text{-SCR}$. Jednakże według badania [76], dla wybranych metali przejściowych wspartych na tlenku tytanu (TiO_2) szereg stopnia konwersji NO_x dla mieszanki NO i NO_2 w stosunku 1:1, w obecności tlenu i reduktora NH_3 , można przedstawić następująco dla 250°C:
 $\text{Rh} > \text{Pt} > \text{Mn} > \text{Co} > \text{Ni} > \text{Ir} > \text{Fe} > \text{Cu} > \text{V}, \text{Mo} > \text{W}$ i dla 300°C:
 $\text{Rh} > \text{Ni} > \text{Fe} > \text{Mn} > \text{Pt} > \text{Ir} > \text{V}, \text{Mo} > \text{W}$. Z uwagi na walory ekonomiczne można również zestawzić szereg aktywności typowych w SCR metali nieszlachetnych. Dzięki danym z [77,78], reaktywność tych metali wspartych na fosforanie glinokrzemianowym (SAPO-34) w $\text{NH}_3\text{-SCR}$ dla redukcji NO w 200–300°C prezentuje się tak: $\text{Mn} > \text{Ni} > \text{Fe} > \text{Co}$. Mangan w tym zestawieniu jest najbardziej adekwatnym metalem dla katalizy $\text{NH}_3\text{-SCR}$, ale jego przewodność cieplna jest o rząd wielkości mniejsza od Ni [45,79]. W przypadku bazowego materiału dla katalizatorów wspieranych grzaniem indukcyjnym czynnik ten decyduje o przewodze niklu.

Nikiel wykazuje podobną do manganu konwersję NO powyżej 250°C, która oscyluje powyżej 90% [77,80]. Selektyność względem N_2 dla obu tych metali jest porównywalna. W gazach o podwyższonej zawartości NO_2 , katalizator Ni wykazuje znaczną aktywność w szczególności w ~300°C [76]. Sugeruje to lepsze zastosowanie materiału Ni w katalizatorach $\text{NH}_3\text{-SCR}$ dla silników Diesla, które wyposażone w DOC (Diesel Oxidation Catalyst) [31] przed jednostką SCR zwiększają udział NO_2 . Jednakże

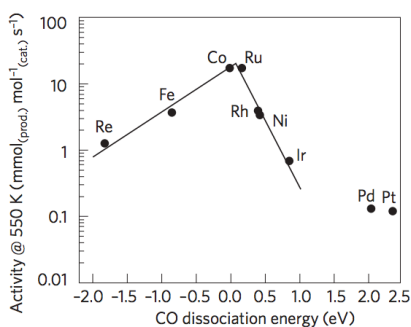
katalizator Ni jest słabo aktywny w niskich temperaturach (0–250°C) [77,80]. W tym zakresie znacznie lepiej radzą sobie metale szlachetne, np.: Ru [81], Rh [76,81], Pd [81–84], Pt [76,81,82,84], Au [82], Ag [84]. Racjonalnym podejściem jest więc wzbogacenie niklu o nanocząstki metalu szlachetnego. Takie połączenie rozszerza zakres temperatury pracy i poprawia wydajność oraz stabilność katalizatora SCR [85,86]. Spośród czterech metali szlachetnych: Rh, Ru, Pt, Pd badanych w NH₃-SCR jako domieszki do katalizatora MnO_x-CeO₂ pallad najlepiej uszlachetnia materiał względem poprawy aktywności, selektywności oraz odporności na zatrucie tlenkiem siarki [81]. Dodatek Pd do Ni może więc sprawdzić się w niskotemperaturowej katalizie redukcji NO_x dla spalin z szczególną zawartością tlenków siarki, np. spalin z okrętowych silników Diesla, dla których paliwo zawiera do 0,5% siarki. Dla porównania olej napędowy dla samochodów osobowych i ciężarowych nie może przekraczać 0,0015% siarki. Układ Pd/Ni w SCR wykazuje także synergę, która zwiększa ilość zaadsorbowanych form NO_x i aktywnych pośrednich NH_x, co prowadzi do wyższej aktywności katalizatora [85]. Ponadto Pd został zbadany jako aktywny metal w selektywnym katalitycznym utlenianiu NH₃ [38,87]. W kompozycji Pd/Ni może on zapobiegać nadmiarowi amoniaku i przeciwdziałać zjawisku NH₃-slip. Udowodniono, że struktura PdN_x katalizatora Pd/Al₂O₃ i Pd/zeolit w zakresie 100–200°C selektywnie utlenia NH₃ do N₂, a powyżej 200°C metaliczny Pd z powierzchniową warstwą tlenową utlenia do N₂O, który jest następnie redukowany do N₂ [87]. SCO jest reakcją konkurencyjną dla NH₃-SCR, ale jej znaczący udział w NH₃-SCR jest obserwowany po wcześniejszej redukcji NO_x [29,31,37,84]. W połączeniu Pd/Ni rozważa się większą zdolność katalityczną w NH₃-SCR lub niewielkie nadmierowe zużycie reduktora NH₃ na korzyść ograniczonego poślizgu amoniaku. Podobna hipoteza została potwierdzona dla przemysłowego katalizatora V₂O₅-WO₃-TiO₂ modyfikowanego nanocząstkami Pd [84].

Jednym z problemów dla katalizatorów SCR jest ich dezaktywacja na skutek osadzania się depozytu węglowego, blokowania miejsc aktywnych lub konkurencyjnej adsorpcji i reakcji przez zawarte w gazach węglowodory [43]. Węglowodory zaraz obok siarki są najczęstszym zanieczyszczeniem gazów w niskotemperaturowej redukcji NO_x. Przykładowo spaliny z silników wysokoprężnych trafiające do SCR mogą zawierać nieutlenione wcześniej w DOC węglowodory, zwłaszcza podczas dogrzewania silnika, kiedy układ oczyszczania spalin nie jest wystarczająco gorący. W tej sytuacji katalizator Pd/Ni można usprawnić przez dodatek Ru lub Re. Metale te w połączeniu

z metalami z grupy platynowców dają wysoce aktywne układy w utlenianiu węglowodorów przy jednoczesnym redukowaniu NO_x [88]. Ponadto połączenia te wykazują dobrą stabilność katalityczną. Dodatek Re lepiej sprawdza się w katalizatorach neutralizacji spalin ze spalania ubogiej mieszanki paliwowo-powietrznej ($[O_2]/[C_nH_m] > 1$) [88]. Warunki takie występują w układach SCR dla silników Diesla. Dodatkowo katalizator renowy w NH₃-SCR odznacza się odpornością na zatrucie tlenkiem siarki [89]. Według przedstawionej teorii układ Re-Pd-Ni może stanowić odpowiednie połączenie dla niskotemperaturowej katalizy NH₃-SCR. Wyniki aktywności tego katalizatora omówiono w części badawczej pracy.

2.5. Projektowanie i synteza materiałów katalitycznych

Projektowanie katalizatora można sprowadzić do reguły Sabatiera, która mówi, że dobry materiał katalityczny wykazuje pośrednią siłę oddziaływania z reagentami, produktami i półproduktami procesu katalitycznego [90]. Zbyt słabe oddziaływanie katalizatora z zaadsorbowanymi reagentami prowadzi do wysokich energii aktywacji reakcji powierzchniowych, z kolei zbyt silne oddziaływanie powoduje nadmierne blokowanie powierzchni miejsc aktywnych. Obydwie granice wpływają na niską aktywność katalizatora. W konsekwencji możliwe jest wyznaczenie wydajności katalitycznej materiału w funkcji miary energii oddziaływania reagenta z badaną powierzchnią katalizatora, co daje tzw. krzywą wulkanu. Maksimum krzywej oddziela reżim słabej adsorpcji na powierzchni katalizatora od reżimu z większym pokryciem powierzchni produktem pośrednim lub końcowym. Przykładowo dla jednego z mechanizmów metalizacji CO₂ etapem determinującym szybkość reakcji jest dysocjacja CO [28]. Krzywa wulkanu dla wybranych metali względem szybkości reakcji a dysocjacją CO przedstawiono na rysunku 8, na podstawie [91–93].



Rysunek 8. Krzywa wulkaniczna dla wybranych metali katalizatora względem ich aktywności w 277°C (550 K), a energią dysocjacji CO w metanizacji CO/CO₂ według [91–93].

Prawa część wykresu wulkanu oznacza, że energia aktywacji adsorpcji CO jest duża (słaba adsorpcja CO), zatem bariera dysocjacji CO jest duża, co ogranicza szybkość reakcji. Natomiast lewa część wykresu odpowiada za niską energię adsorpcji CO, przez co wiązanie z katalizatorem jest silne, a bariera tworzenia produktów duża. Optimum to szczyt wykresu.

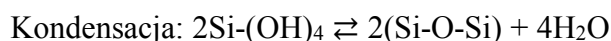
Drugi aspekt to synteza materiału katalitycznego lub metalu aktywnego w technologii nano [94]. Zabieg ten pozwala uzyskać duże pole powierzchni dla reakcji. Nanocząstki wykazują duży stosunek powierzchni do objętości w przeciwieństwie do większych cząstek, np.: w sakli mikrometra ($1\mu\text{m} = 1000\text{ nm}$). Ponadto nanocząstki złożone z klastrów o określonej liczbie atomów dają różne struktury elektronowe i geometryczne. W zależności od rozmiaru cząstki, niska koordynacja naroży i krawędzi cząstek na najwyższej warstwie powierzchniowej prowadzi do najbardziej aktywnych miejsc, zdolnych do zarodkowania reakcji i/lub zrywania wiązań chemicznych [95]. Dodatkowo liczba odsłoniętych faset dla nanomateriału jest większa, co przekłada się na wzrost energii powierzchniowej (swobodna energia powierzchniowa, SEP), a to z kolei na większy stosunek aktywności cząstki do jej masy. Synteza w nanoskali pozwala także zmniejszyć do minimum ilość metali aktywnych, w szczególności metali szlachetnych. Produkcja katalizatora jest więc tańsza i bardziej przyjazna środowisku.

W pracy wykorzystano dwie metody syntezy nanocząstek, a ich podstawy teoretyczne przedstawiono w poniższych podrozdziałach.

2.5.1. Nanocząstki metalu z matrycy krzemionkowej

Nanocząstki są otrzymywane na nośniku pośrednim i przenoszone na powierzchnię docelową według patentu [96]. Synteza nanocząstek metalu obejmuje dwa zasadnicze etapy.

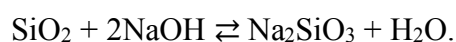
Pierwszy etap to synteza amorficznej krzemionki, która pełni rolę nośnika pośredniego, a także matrycy do otrzymywania nanocząstek metalu. Krzemionkę otrzymuje się metodą Stöbera [97]. Syntezuje się sferyczne, monodispersyjne i jednorodne nanocząstki krzemionki z roztworu alkoholu i alkoholanu krzemu w obecności amoniaku jako katalizatora. Wyróżnia się reakcje hydrolizy i kondensacji:



Hydroliza powoduje powstawanie grup silanolowych, natomiast w wyniku polimeryzacji kondensacyjnej powstają mostki siloksanowe. Wielkość nanocząstek

krzemionki oraz rozkład wielkości zależą od użytego alkoholany krzemu i alkoholu. Przykładowo cząstki przygotowane w roztworach metanolu są najmniejsze, a wielkość cząstek i rozkład wielkości wzrasta wraz ze wzrostem długości łańcucha alkoholowego. Właściwości produktu końcowego uzależnione są także od stężenia alkoholany krzemu, alkoholu, wody, amoniaku i temperatury reakcji, co szczegółowo objaśniono w [98,99].

Drugi etap to otrzymywanie nanocząstek wybranego metalu na powierzchni syntezowanej krzemionki i przeniesienie tych nanocząstek na podłoże docelowe lub ich separacja. Do wodnej zawiesiny nanokrzemionki wkrapla się wodny roztwór prekursora metalu (np. chlorek metalu). Produkt jest suszony do stałej masy, mielony, przesiewany i redukowany w piecu w atmosferze wodoru w temperaturze 500°C. Obciążenie krzemionki metalem jest zależne od stężenia roztworu impregnującego, porowatości podłoża oraz powinowactwa prekursora do powierzchni krzemionki [100]. Silne oddziaływanie prekursora z nośnikiem, np.: przez hydrolizę powierzchniową, podstawienie liganda, wymianę jonową lub przyciąganie elektrostatyczne prowadzi do większej ilości unieruchomionych na nośniku nanocząstek metalu. Przeniesienie nanocząstek odbywa się przez jednoczesne mieszanie otrzymanego produktu z docelowym materiałem podłoża i trawienie 40% roztworem wodorotlenkiem sodu. Zachodzi wówczas reakcja:



Możliwe jest także trawienie krzemionki w celu uzyskania nanocząstek metalu i późniejsze impregnowanie zawiesiną nanocząstek metalu. Otrzymany materiał docelowy lub roztwór nanocząstek metalu odwirowuje się i przemywa do odczynu obojętnego. Produkt końcowy suszy się do stałej masy.

2.5.2. Nanocząstki metalu z alkoholu poliwinylowego

Synteza nanocząstek metalu oparta jest o redukcję jonów metalu [100,101]. Według tego sposobu otrzymuje się cząstki mające kilka nanometrów i wąski rozkład wielkości. Prekursor metalu rozpuszcza się w wodzie lub innym rozpuszczalniku. Jony elektrolitu zabezpiecza się przed agregacją środkiem powierzchniowo czynny lub polimerem syntetycznym. W ten sposób nie dochodzi do koagulacji, a późniejsza dyspersja nanocząstek metalu jest bardziej jednorodna. Czynnikiem redukującym jest najczęściej formaldehyd, alkohol, tlenek węgla, nadtlenuk wodoru, hydrazyna i borowodurek. W niniejszej pracy wykorzystano borowodurek sodu, a prekursor

metalurozpuszczono w wodnym roztworze poli(alkoholu winylowego) według [102,103].

Przeniesienie nanocząstek metalu na podłoże docelowe, np.: tlenki, zeolity, węgiel, pianki, ziarna metali odbywa się według metody własnej. Otrzymany koloid nanocząstek metalu nanosi się na powierzchnię pędzlem lub rozpylaczem pomiędzy kilkuminutowym suszeniem materiału w 120°C. Odparowanie rozpuszczalnika zmniejsza efekt dyfuzyjny i pozwala na zwiększenie obciążenia nanometalem porów powierzchniowych [104]. Kolejny krok to usunięcie poli(alkoholu winylowego) i przeciwjonów prekursora metalu. Polimer poddaje się degradacji termicznej w 450°C w obecności tlenu. W temperaturze 200–300°C zachodzi dehydratacja i rozerwanie łańcucha polimerowego, w wyniku czego w jednym typie reakcji powstają końce aldehydowe, a w drugim zarówno aldehydowe, jak i metyloketonowe [105]. Ostateczne usunięcie polimeru zachodzi poprzez karbonizację w 300–500°C [106]. Usunięcie ligandów prekursora oraz niepożądanych soli dokonuje się przez traktowanie finalnego materiału gazowym wodorem w 400–500°C.

3. Badania własne

3.1. Synteza i analiza nanocząstek Re, Ru, Pd, Au na matrycy krzemionkowej

Opisane w rozdziale 3.2 i 3.3 badania wykorzystują nanocząstki generowane z matrycy krzemionkowej. Syntezę nano-Re, -Ru, -Pd, -Au dokonano według metody [61,96], której podstawy teoretyczne wyjaśniono w rozdziale 2.5.1.

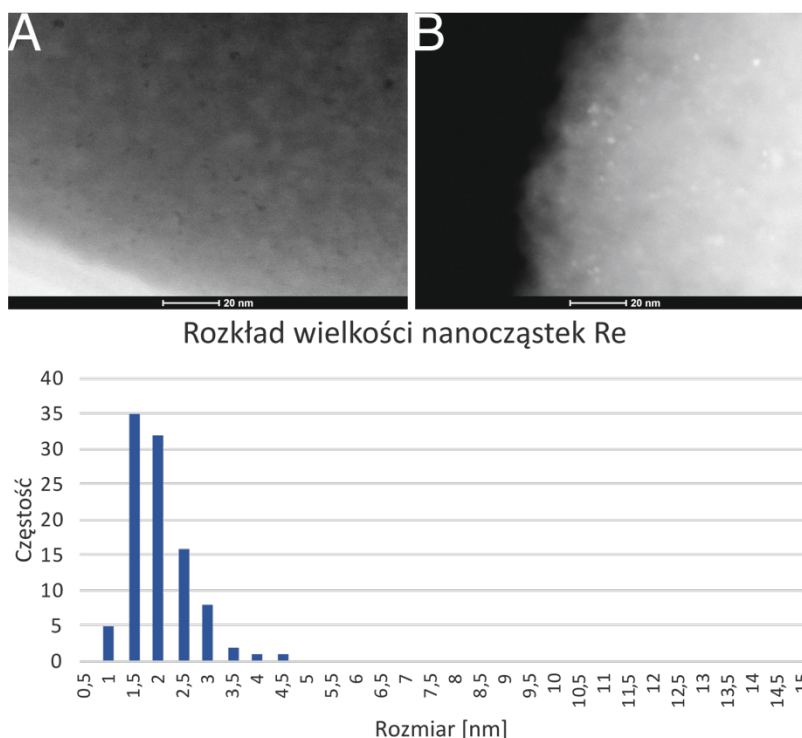
Nanocząstki metalu na nośniku krzemionkowym uzyskałem poprzez syntezę nanokrzemionki i jej późniejszym zmieszaniu z prekursorem wybranego metalu oraz redukcję wodorem produktu końcowego. Procedura obejmowała otrzymanie krzemionki z tetraetyloortokrzemianu (ang. tetraethyl orthosilicate, TEOS), który dodano do roztworu metanolu i wody amoniakalnej. Po 3h mieszania wytrąconą krzemionkę w postaci zawiesiny odwirowano, a supernatant zdekantowano. Krzemionkę przemywano wodą i wirowano aż do uzyskania neutralnego odczynu pH. Krzemionkę zawieszono w minimalnej ilości wody, umieszczając zlewkę z mieszaniną w łaźni sonicznej i mieszając zawartość mieszadłem mechanicznym. Do zawiesiny wkroplono roztwór prekursora metalu, następnie jednorodny produkt suszono do stałej masy, mielono, przesiewano i poddano redukcji wodorem w ok. 500°C.

W tabeli 2 podano zawartość procentową metalu w otrzymanym produkcie oraz rodzaj użytego prekursora metalu. Zawartość metalu określono za pomocą

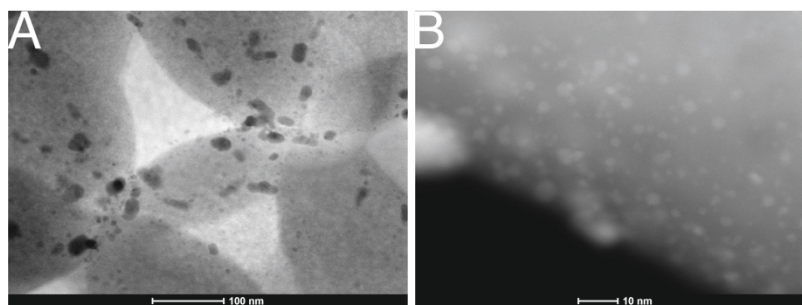
spektroskopii fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii (EDXRF) we współpracy z zespołem „Chemia Analityczna” na Uniwersytecie Śląskim w Katowicach. Nanocząstki metalu osadzone na krzemionce badano przy użyciu skaningowego transmisyjnego mikroskopu elektronowego (STEM) oraz transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM). Badania wykonano przez Laboratorium Badania Materiałów na Politechnice Śląskiej. Wyniki przedstawiono na rysunkach 9–12. Obrazy potwierdzają dyspersję syntezowanych nanocząstek, które za wyjątkiem renu rzadko tworzą aglomeraty. Średnia wielkość cząstek wynosi 1,8 nm dla Re, 4,1 nm dla Ru, 4,4 nm dla Pd i 5,1 nm dla Au.

Tabela 2. Zawartość procentowa metalu w syntezowanym materiale i rodzaj użytego prekursora metalu.

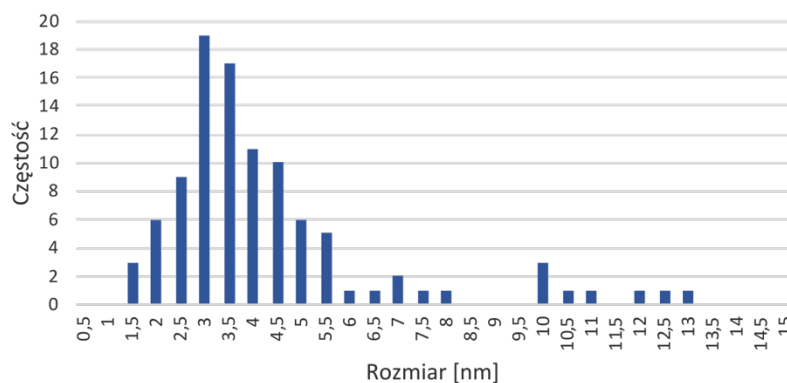
Lp.	Produkt	Prekursor metalu	Zawartość procentowa metalu w produkcie [% wag.]			
			Re	Ru	Pd	Au
1	Re/SiO ₂	HReO ₄	0,808	-	-	-
2	Ru/SiO ₂	RuCl ₃	-	1,040	-	-
3	Pd/SiO ₂	PdCl ₂	-	-	0,864	-
4	Au/SiO ₂	H[AuCl ₄]	-	-	-	0,711



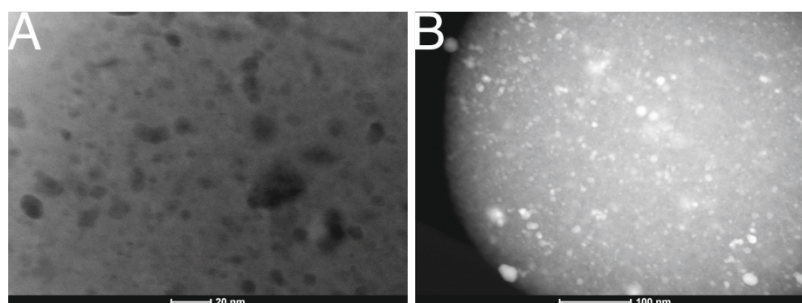
Rysunek 9. Obrazy STEM nanocząstek Re na krzemionce: A) w jasnym polu (ang. Bright Field, BF), B) w szerokokątowym ciemnym polu (ang. High Angle Annular Dark Field, HAADF) oraz rozkład wielkości nanocząstek Re.



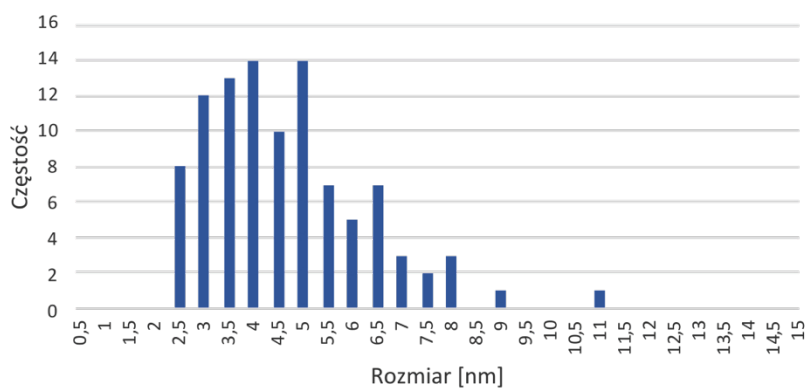
Rozkład wielkości nanocząstek Ru



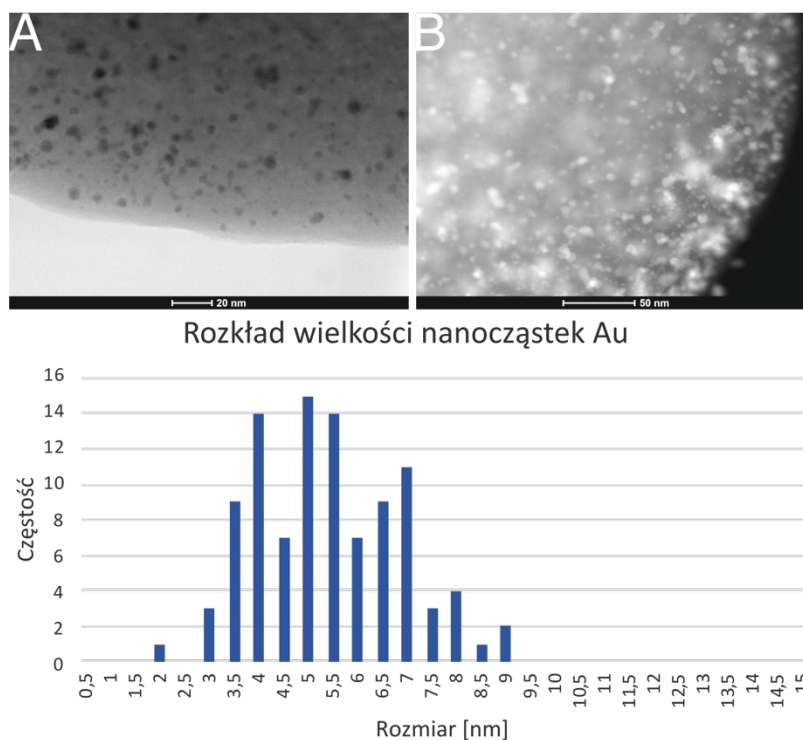
Rysunek 10. Obrazy STEM nanocząstek Ru na krzemionce: A) w jasnym polu (ang. Bright Field, BF), B) w szerokokątowym ciemnym polu (ang. High Angle Annular Dark Field, HAADF) oraz rozkład wielkości nanocząstek Ru.



Rozkład wielkości nanocząstek Pd



Rysunek 11. Obrazy STEM nanocząstek Pd na krzemionce: A) w jasnym polu (ang. Bright Field, BF), B) w szerokokątowym ciemnym polu (ang. High Angle Annular Dark Field, HAADF) oraz rozkład wielkości nanocząstek Pd.



Rysunek 12. Obrazy STEM nanocząstek Au na krzemionce: A) w jasnym polu (ang. Bright Field, BF), B) w szerokokątowym ciemnym polu (ang. High Angle Annular Dark Field, HAADF) oraz rozkład wielkości nanocząstek Au.

3.2. Katalizator bimetaliczny z przestrzennym szkieletem Ni i nanocząstkami Re, Ru, Pd lub Au

Trójwymiarowe porowate szkielety lub pianki niklowe cechują się znakomitą wymianą masy i ciepła, więc mogą być atrakcyjnym nośnikiem (wsparciem) w katalizatorach mikrostrukturalnych, w reakcjach silnie egzotermicznych, takich jak metanizacja CO₂. W porównaniu ze tradycyjnymi katalizatorami ze złożami upakowanymi, wykorzystującymi nieustrukturyzowane cząstki katalizatora, typ ten wykazuje wyższy stosunek powierzchni do objętości, niższy spadek ciśnienia oraz wyższą tolerancję na zapylenie. W rozdziale 2.4.1. zwrócono także uwagę na modyfikację powierzchni niklu oraz poprawę jego aktywności i stabilności w układach bimetalicznych z nanocząstkami Ru. W związku z czym opracowano katalizatory bimetaliczne z uformowanym trójwymiarowym trwałym nośnikiem niklowym na bazie dostępnej handlowo siatki lub wełny. Podpory badano w połączeniu z nanocząstkami Ru, ale także Re, Pd, Au.

W literaturze dla metanizacji CO₂ można znaleźć opis spójnych struktur katalizatora opartego o pianki niklowe np. Ni-Al₂O₃/Ni-pianka [71] lub Ru/CeO₂/Ni-

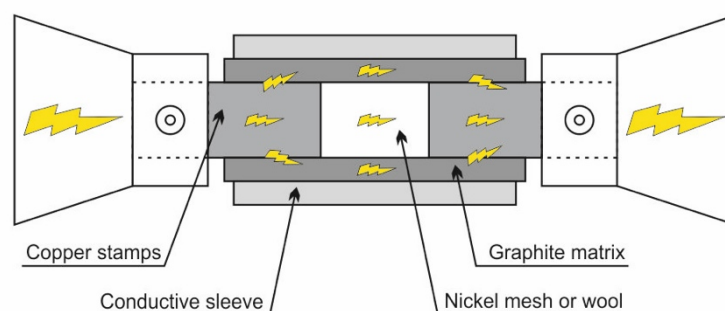
pianka [72], katalizatora wytworzonego metodą wash-coating z komponentem Ni/CeO₂ na aluminiowym stelażu w kształcie plastra miodu [107], czy czteroskładnikowego katalizatora w kształcie dysku wykonanego z Ni, CeO₂, TiO₂ i YSZ (tlenek cyrkonu (ZrO₂) stabilizowany tlenkiem itru (Y₂O₃)) [108]. Dla tych katalizatorów konwersja CO₂ do CH₄ w temperaturze 250°C waha się pomiędzy 15% a 65%. Sposób ich przygotowania jest często wieloetapowy, energochłonny i czasochłonny oraz wymaga wielu materiałów składowych. Zwiększenie skali może być również problemem. Znane ograniczenia skonfrontowano z badanym w tym rozdziale materiałem.

Wytworzone układy odpowiednio formowanych szkieletów niklowych z włókien siatki lub wełny ornamentowanych nanocząstkami Re, Ru, Pd lub Au badano w reaktorze przepływowym ze złożem nieruchomym ogrzewanym piecem oporowym. Najlepszy układ testowano również z zastosowaniem grzania indukcyjnego. Próbkę analizowano za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronowej (XPS), pomiaru powierzchni właściwej metodą BET i spektroskopii fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii (EDXRF) we współpracy z Laboratorium Badania Materiałów na Politechnice Śląskiej, z zespołem „Fizyka Fazy Skondensowanej” Instytutu Fizyki im. Augusta Chełkowskiego i z Instytutem Inżynierii Materiałowej Uniwersytetu Śląskiego oraz z zespołem „Chemia Analityczna” Uniwersytetu Śląskiego.

Prezentowane w niniejszym rozdziale wyniki opisano i przedstawiono także w publikacji [63].

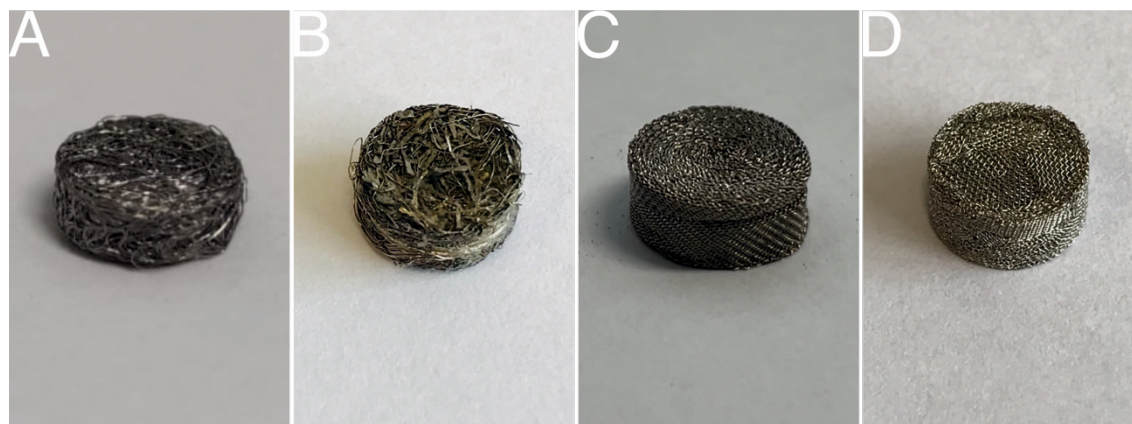
3.2.1. Synteza katalizatora

W Laboratorium Naukowo-Dydaktycznym Nanotechnologii i Technologii Materiałowych Politechniki Śląskiej wykonano według mojego projektu dwa rodzaje nośników niklowych dla nanocząstek. Pierwsze wykonano ze zwiniętej siatki niklowej o grubości drutu 0,08 mm i rozmiarze oczek 125 × 224 μm, którą zgrzewano impulsowo. Drugi nośnik powstał z wełny niklowej o grubości drutu 0,065 mm, którą sprasowano i zgrzewano impulsowo. Do formowania próbek wykorzystano symulator termomechaniczny oraz opracowano specjalny zestaw narzędzi. Proces obejmował umieszczenie zrolowanej siatki lub wełny w cylindrycznej matrycy grafitowej zamkniętej z obu stron miedzianymi stemplami, które pełniły rolę elektrod w procesie zgrzewania impulsowo-oporowego oraz umieszczenie matrycy w symulatorze. Schemat urządzenia do otrzymywania nośników przedstawiono na rysunku 13.



Rysunek 13. Schemat urządzenia do otrzymywania trójwymiarowych spójnych nośników niklowych (*Copper stamps* – miedziane stemple, *Conductive sleeve* – rękaw przewodzący, *Graphite matrix* – grafitowa matryca, *Nickel mesh or wool* – siatka lub wełna niklowa).

Jak wspomniano w rozdziale 2.4.1. istotne jest maksymalizowanie pola powierzchni katalizatora, dlatego przygotowano także nośniki, których powierzchnię właściwą próbowano zwiększyć przez wcześniejsze mielenie wełny w młynie kulowym lub piaskowanie siatki i formowanie docelowego kształtu z nieregularnych warstw. Zdjęcia nośników przedstawiono na rysunku 14. Wytworzone próbki były w kształcie krążka i miały średnicę 8,5 mm, średnią grubością 3,3 mm dla nośników z siatki i 3 mm dla nośników z wełny.



Rysunek 14. Przestrzenny spójny nośnik niklowy: A) Ni-wełna, B) Ni-mielona_wełna, C) Ni-siatka (zwijana siatka), D) Ni-piaskowana_siatka (piaskowana siatka, układana warstwowo).

Przestrzenne nośniki niklowe wzbogaciłem o nanocząstki Re, Ru, Pd lub Au. Do tego celu wykorzystano wcześniej otrzymane nanocząstki na matrycy krzemionkowej (patrz rozdział 3.1.), które wyodrębniłem przez strawienie krzemionki 40% roztworem

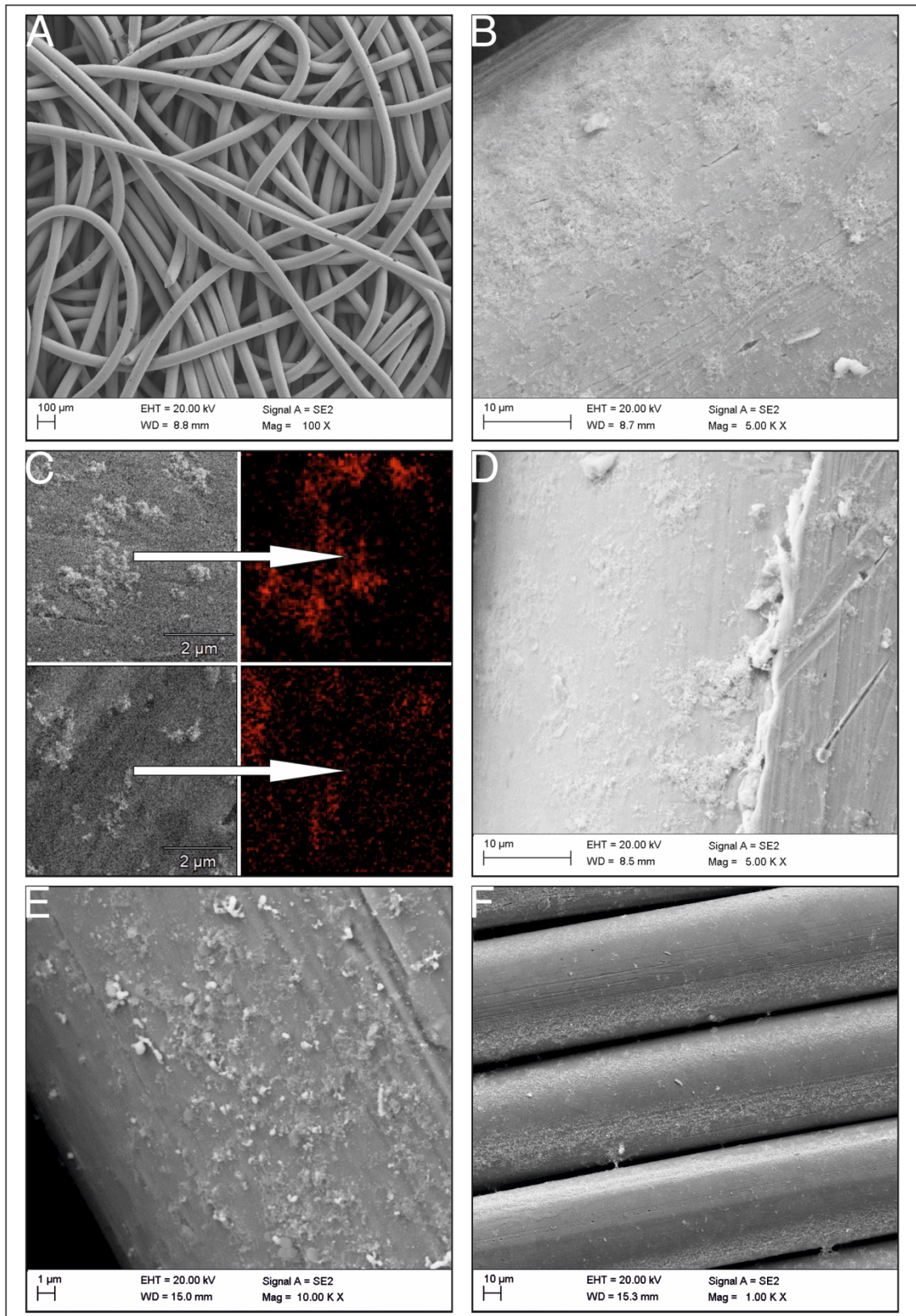
wodorotlenku sodu według metody [61,96], omówionej w rozdziale 2.5.1. Nanocząstki zwiesiłem w niskowrzącym rozpuszczalniku, stosując myjkę ultradźwiękową. Odtłuszczone i wysuszone podłoże impregnowałem zawiesiną przy pomocy strzykawki zaopatrzonej w igłę. Nasycony roztworem nośnik suszono w piecu, a procedurę impregnowania i odparowania rozpuszczalnika powtarzano aż do wyczerpania roztworu, każdorazowo zmieniając stronę aplikacji. Masę użytych nanocząstek wybranych metali oraz masę nośnika przed impregnacją dla syntezowanych próbek podano w tabeli 3, umieszczonej w rozdziale 3.2.2.

Opisana metoda jest oparta o dwa zasadnicze komponenty w przeciwieństwie do katalizatorów wieloskładnikowych. Ponadto wykorzystuje ona technologię nanocząstek, co pozwala zminimalizować zużycie drogich metali np. Re, Ru, Pd, Au. Z kolei manufaktura nośników niklowych może zostać łatwo skalowalna dla prób wielkogabarytowych. Atutem jest również przygotowanie nośników z powszechnie dostępnych materiałów.

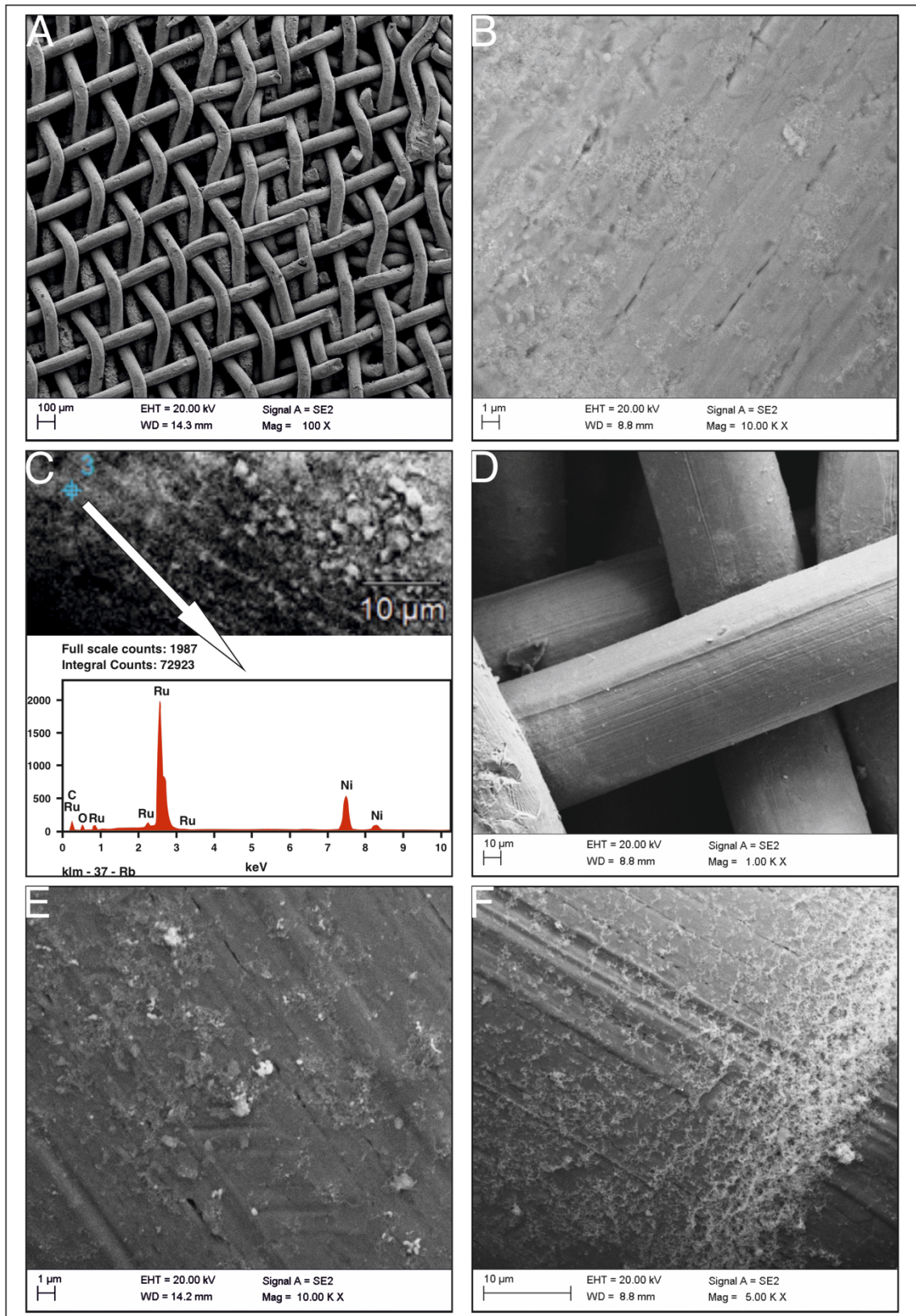
3.2.2. Analiza składu i struktury katalizatora

Syntezowany katalizator to konglomerat włókien siatki lub wełny niklowej z nanocząstkami metalu odpowiednio Re, Ru, Pd, Au. Zdjęcia powierzchni tych materiałów pokazano na rysunkach 15–17 (str. 34–36). Powłoka nanometaliczna na włóknach podłoża jest rozłożona na całej powierzchni nośnika w sposób nierównomierny. Widoczne są skupienia nanometalu, zwłaszcza na skrzyżowaniu drutów nośnika. Stężenie nanocząstek widać także we wszelkich niedoskonałościach i rysach obserwowanej powierzchni włókien. Badania mikroskopowe wykazały, że rozkład cząstek silnie zależy od chropowatości powierzchni nośnika niklowego. Obserwowano również różne kształty i rozmiary nanocząstek w zależności od wybranego metalu (Re, Ru, Pd, Au).

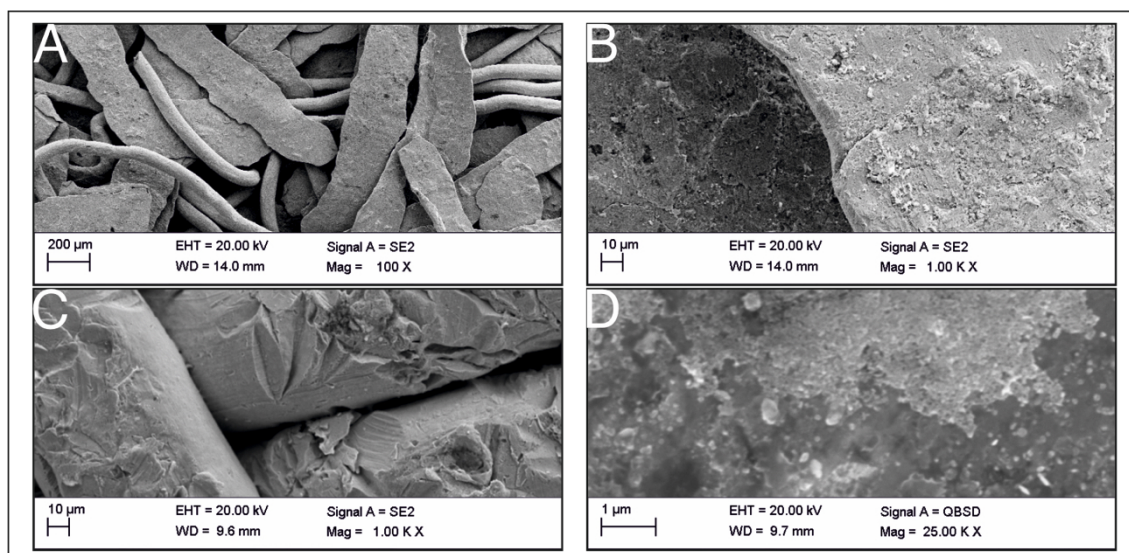
Analizę elementarną przeprowadzono za pomocą spektroskopii EDXRF. Wyniki analizy ilościowej obliczono metodą parametrów fundamentalnych (ang. Fundamental Parameter Method, FPM) i umieszczono w tabeli 3 (str. 36).



Rysunek 15. Zdjęcia SEM: *A) włókna katalizatora Ru/Ni-wełna, B) nanocząstki Ru na powierzchni nośnika Ni-wełna, C) nanocząstki Ru po mapowaniu EDS (czerwone punkty), D) nanocząstki Re na powierzchni nośnika Ni-wełna, E) nanocząstki Pd na powierzchni nośnika Ni-wełna, F) nanocząstki Au na styku włókien nośnika Ni-wełna.*



Rysunek 16. Zdjęcia SEM: *A) włókna katalizatora Ru/Ni-siatka, B) nanocząstki Ru na powierzchni nośnika Ni-siatka, C) analiza EDS wybranej powierzchni Ru/Ni-siatka, D) nanocząstki Re na powierzchni i w styku włókien Ni-siatka, E) nanocząstki Pd na powierzchni nośnika Ni-siatka, F) nanocząstki Au na powierzchni nośnika Ni-siatka.*



Rysunek 17. Zdjęcia SEM: A) włókna katalizatora Ru/Ni-mielona_welna, B) nanocząstki Ru na powierzchni nośnika Ni-mielona_welna, C) włókna katalizatora Ru/Ni-piaskowana_siatka, D) nanocząstki Ru na powierzchni nośnika Ni-piaskowana_siatka.

Tabela 3. Masa nośnika i nanometalu oraz analiza EDXRF badanych katalizatorów.

Lp.	Katalizator	¹ Masa nośnika [mg]	² Masa nanometalu [mg]	Zawartość procentowa metalu [% wag.]				
				Ru	Re	Pd	Au	Ni
1	1%Ru/Ni-welna	733,42	0,211	0,94	-	-	-	97,03
2	1,5%Ru/Ni-welna	726,10	0,428	1,50	-	-	-	96,50
3	1%Ru/Ni-mielona_welna	726,38	0,209	0,91	-	-	-	91,70
4	1%Ru/Ni-siatka	1034,12	0,318	0,95	-	-	-	96,50
5	1%Ru/Ni-piaskowana_siatka	991,11	0,132	0,69	-	-	-	96,34
6	1%Re/Ni-welna	731,78	1,727	-	0,60	-	-	97,80
7	1%Re/Ni-siatka	842,10	2,502	-	0,51	-	-	98,20
8	1%Pd/Ni-welna	716,37	0,231	-	-	0,76	-	97,00
9	1%Pd/Ni-siatka	968,40	0,214	-	-	0,76	-	96,60
10	1%Au/Ni-welna	702,60	0,202	-	-	-	0,88	96,09
11	1%Au/Ni-siatka	836,00	0,239	-	-	-	0,78	96,29

¹ Masa nośnika po odfuszczeniu i wysuszeniu.

² Masa (zawartość) nanometalu w krzemionce przed trawieniem i impregnacją.

Zawartość nanometalu w próbce wynosiła około 1%, co prawdopodobnie jest optymalnym obciążeniem nośnika Ni zgodnie z proponowanym wyjaśnieniem

w rozdziale 2.4.1. Dla próbki 1,5% obserwowano niższą aktywność katalityczną niż dla próbki 1% oraz większe pokrycie nanometalem włókien nośnika i wzmożoną aglomerację nanocząstek. Ograniczona dla reakcji ilość dostępnych połączeń nanometal/nikiel lub graniczna wielkość klastrów nanometali może zmniejszać w tym przypadku aktywność układu.

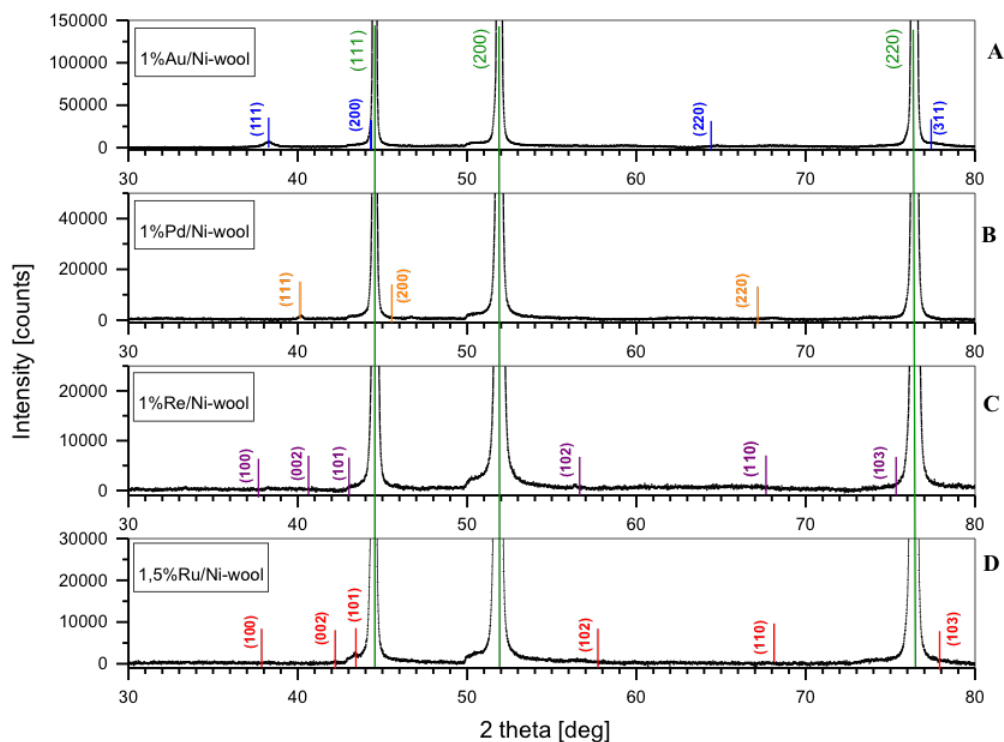
Wielkość nanocząstek (krystalitów o rozmiarze kilku nanometrów) i parametry sieciowe użytych metali wyznaczono techniką XRD. Użyto równania Scherrera do oszacowania średniej wielkości cząstek krystalicznych na podstawie pików dyfrakcji o najwyższym natężeniu. Parametry sieci krystalicznej i średnie wymiary krystalitów przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4. *Wielkość krystalitów i parametry sieciowe badanych katalizatorów.*

Lp.	Katalizator	Stałe sieciowe [Å]	Średnie wymiary krystalitów [nm]				
			Ni	Ru	Re	Pd	Au
1	1%Ru/Ni-wełna	a = 3,516 (±0,005) dla Ni	40	6	-	-	-
2	1,5%Ru/Ni-wełna	a = 3,528 (±0,003) dla Ni	50	10	-	-	-
3	1%Ru/Ni-mielona_wełna	a = 3,516 (±0,004) dla Ni	20	7	-	-	-
4	1%Ru/Ni-siatka	a = 3,519 (±0,006) dla Ni	40	8	-	-	-
5	1%Ru/Ni-piaskowana_siatka	a = 3,530 (±0,004) dla Ni	40	9	-	-	-
6	1%Re/Ni-wełna	a = 3,520 (±0,003) dla Ni	25	-	6	-	-
7	1%Re/Ni-siatka	a = 3,528 (±0,004) dla Ni	95	-	7	-	-
8	1%Pd/Ni-wełna	a = 3,524 (±0,003) dla Ni a = 3,886 (±0,006) dla Pd	60	-	-	12	-
9	1%Pd/Ni-siatka	a = 3,516 (±0,004) dla Ni a = 3,880 (±0,005) dla Pd	70	-	-	8	-
10	1%Au/Ni-wełna	a = 3,523 (±0,004) dla Ni a = 4,071 (±0,006) dla Au	55	-	-	-	6
11	1%Au/Ni-siatka	a = 3,533 (±0,004) dla Ni a = 4,079 (±0,005) dla Au	60	-	-	-	6

Spośród badanych próbek w metanizacji CO₂ (patrz rozdział 3.2.3.) najlepsze wyniki uzyskano dla kompozycji z nośnikiem z wełny niklowej. Widmo XRD dla tej grupy przedstawiono na rysunku 18 (str. 38). Rentgenogramy dyfrakcyjne dla 1% Au/Ni-wełna, 1% Pd/Ni-wełna, 1%P Re/Ni-wełna i 1,5% Ru/Ni-wełna podane są w zakresie kąta 2θ od 30 do 80 stopni. Wyraźnie pokazują one linie dyfrakcyjne odpowiadające układowi regularnemu (sześciennemu) ściennie centrowanemu (Fm3m) dla Ni (JCPDS

01-077-8341). Zidentyfikowano również intensywne piki układu regularnego (Fm3m) dla Au ($2\theta_{111}\sim 38^\circ$) i Pd ($2\theta_{111}\sim 40^\circ$). Natomiast najsilniejsze linie dyfrakcyjne układu heksagonalnego (P63/mmc) dla Ru i Re ($2\theta_{101}\sim 43^\circ\text{--}44^\circ$) nakładały się z linią dyfrakcyjną Ni (111). Mniej intensywne piki dla Ru i Re nie zostały wykryte.



Rysunek 18. Widma XRD katalizatorów: A) Au/Ni-wełna, B) Pd/Ni-wełna, C) Re/Ni-wełna, D) Ru/Ni-wełna.

Powierzchnię właściwą badanych nośników wyznaczono metodą BET (izotermy Brunauera-Emmetta-Tellera, BET). Wyniki podano w tabeli 5.

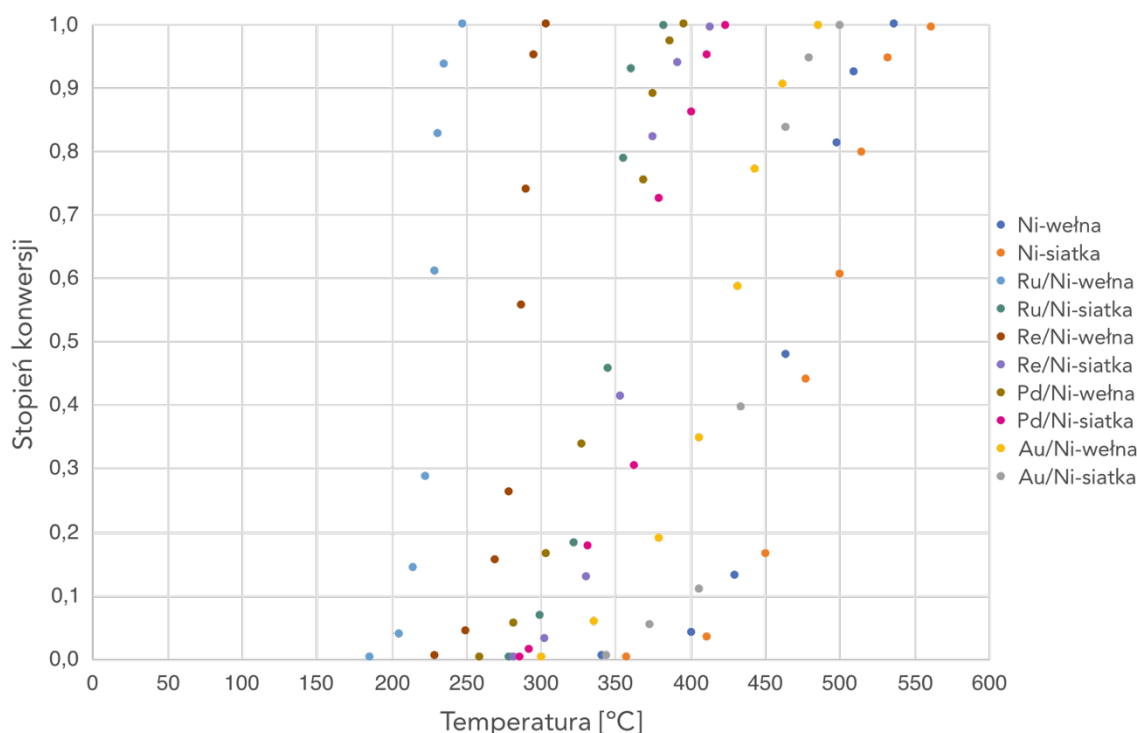
Tabela 5. Powierzchnia właściwa nośników.

Lp.	Nośnik	Powierzchnia właściwa
		[m ² /g]
1	Ni-wełna	0,104
2	Ni-mielona_wełna	0,338
3	Ni-siatka	0,280
4	Ni-piaskowana_siatka	0,097

Powierzchnia właściwa nośnika z siatki (Ni-siatka) jest większa niż nośnika wykonanego z wełny (Ni-wełna). Decyduje o tym różnica w średnicy drutu materiału. W przypadku siatki powierzchnia boczna cylindra drutu jest prawie o 50 000 nm² większa niż dla drutu wełny (przy porównaniu tej samej wysokości). Mielenie wełny niklowej przed formowaniem docelowego nośnika zwiększyło powierzchnię nieco ponad 3-krotnie. Natomiast piaskowanie siatki i układanie jej warstwowo nie poprawiło powierzchni właściwej. Przyczyną może być sposób ułożenia włókien siatki, które dla zwijanej siatki a układanej warstwowo mogą wykazywać nieporównywalny stopień nakładania i przysłaniania analizowanej powierzchni drutów. Prace nad poprawą powierzchni właściwej są kontynuowane i stanowią temat dalszych badań zespołu.

3.2.3. Aktywność katalizatora w metanizacji CO₂

Przedstawione w tabeli 3 (rozdział 3.2.2.) katalizatory testowano w metanizacji CO₂ w reaktorze przepływowym ze złożem nieruchomym, ogrzewanym piecem oporowym. Zależność stopnia konwersji od temperatury badanych katalizatorów przedstawiono na rysunku 19 i 20.



Rysunek 19. Zależność konwersji CO₂ od temperatury dla katalizatorów 1%M/Ni-wełna i 1%M/Ni-siatka ($M = Ru, Re, Pd, Au$) w metanizacji CO₂.

Wyłoniono najlepszy układ Ru/Ni-węlna. Układ ten potwierdza przywilej połączenia Ru/Ni w katalizie metanizacji CO₂ [64] oraz dotychczasowe badania zespołu [61,62,109]. Osiąga on prawie 100% konwersji i selektywności w 248°C, z początkiem reakcji w 186°C. W porównaniu z czystym nośnikiem Ni-węlna, próbka Ru/Ni-węlna uzyskuje maksymalną konwersję w temperaturze niższej aż o 289°C. W tabeli 6 porównano katalizator Ru/Ni-węlna z wcześniej opracowanymi katalizatorami Ru/Ni oraz z katalizatorami o spójnej trójwymiarowej formie, które wymieniono w rozdziale 3.2.

Tabela 6. Konwersja CO₂ dla wybranych katalizatorów Ni i Ru/Ni.

Lp.	Katalizator	Skład gazu CO ₂ :H ₂ :Inert	¹ GHSV [h ⁻¹]	² WHSV [ml·g ⁻¹ ·h ⁻¹]	Temp. [°C]	³ X _{max} [%]	⁴ X _{250°C} [%]	Ref.
1	Ru/Ni- ziarna_50µm	1:4:-	-	10000- 15000	204	~100	-	[61]
2	Ru/Ni-nanodrut	1:4:-	-	10000- 15000	179	~100	-	[62]
3	Ru/Ni-węlna	1:4:-	~17750	4100	248 (186)*	~100	-	[63]
4	Ru/Ni- piaskowana_siatka	1:4:-	~17750	3000	307	~100	~35	[63]
5	Ni-Al ₂ O ₃ /Ni- pianka	1:4:-	5000	-	320	90	~65	[71]
6	Ni/CeO ₂ /szkielet	1:4:5	-	14000- 60000	350	~85	~40	[107]
7	Ni-Ti-Ce-YSZ (dysk)	1:4:1	14400	-	350	~80	~20	[108]
8	Ru/CeO ₂ /Ni- pianka	1:4:5	6600- 7870	-	400	71	~10	[72]

¹ GHSV – Gas Hourly Space Velocity (strumień objętościowy reagentów na jednostkę objętości katalizatora w jednostce czasu)

² WHSV – Weight Hourly Space Velocity (strumień reagentów na jednostkę masy katalizatora w jednostce czasu)

³ X_{max} – maksymalna konwersja CO₂ w temperaturze Temp.

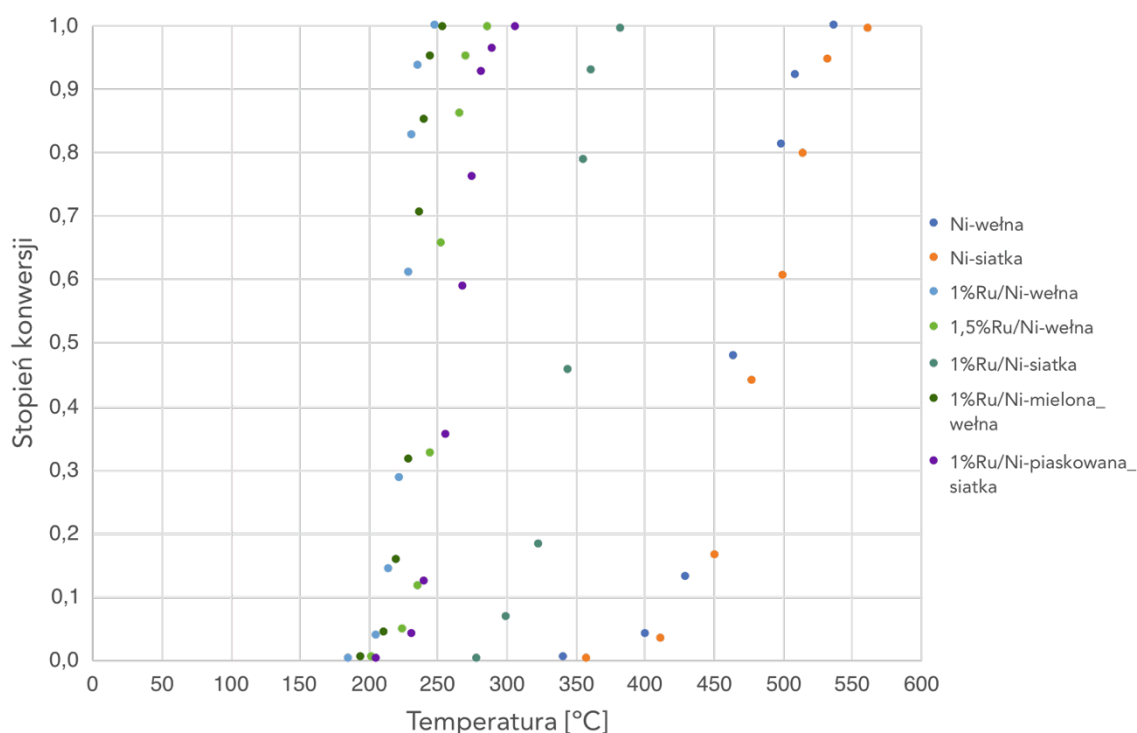
⁴ X_{250°C} – konwersja CO₂ w 250°C

* – temperatura maksymalnej konwersji CO₂ katalizatora dla reaktora z grzaniem indukcyjnym

W zestawieniu Ru/Ni-ziarna i Ru/Ni-nanodrut badany katalizator Ru/Ni-węlna wypada gorzej, natomiast dominuje w grupie niesypkich katalizatorów (pozycja 3–8). Różnicę

w działaniu w pierwszym przypadku można wytłumaczyć powierzchnią właściwą, liczbą centrów aktywnych czy dyfuzją, na korzyść ziaren i nanodrutów. Jednakże przewaga nad współmiernymi materiałami prawdopodobnie wynika z bezpośredniej synergii Ru-Ni.

Wpływ rodzaju i modyfikacji nośnika Ni w najlepszej kompozycji Ru/Ni na aktywność katalizatora metanizacji CO₂ przedstawiono na rysunku 20.

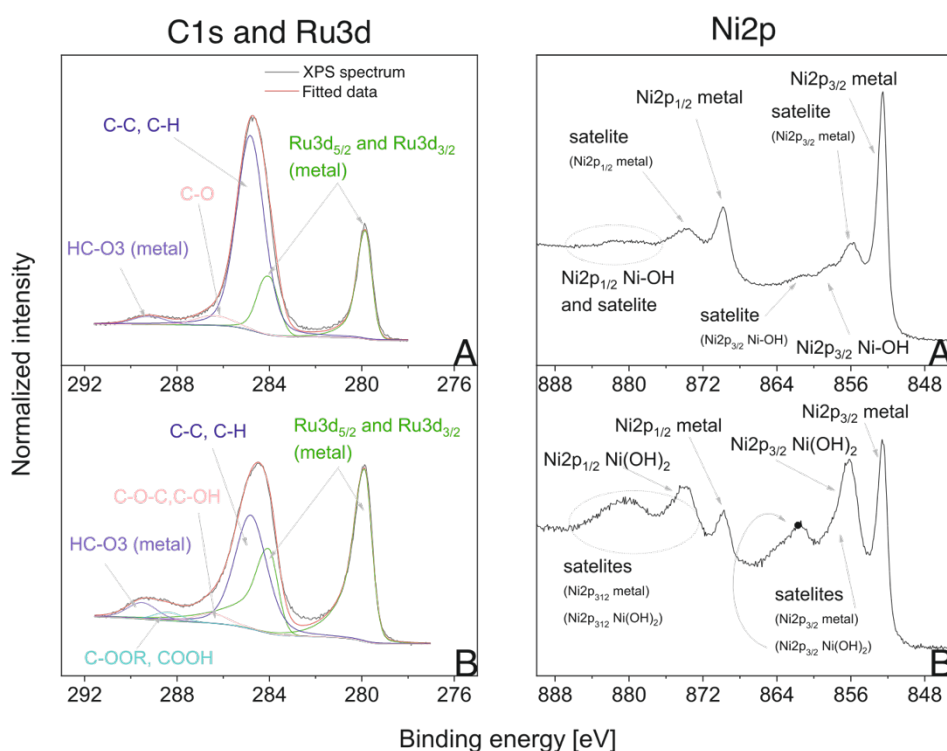


Rysunek 20. Zależność konwersji CO₂ od temperatury dla modyfikowanych katalizatorów Ru/Ni-wełna i Ru/Ni-siatka w metanizacji CO₂.

Nośniki wykonane z wełny prezentują się w teście znacznie lepiej niż te z siatki. Układ włókien próbki Ni-wełna może wpływać na bardziej turbulentny przepływ gazów i dłuższy czas kontaktu reagentów z katalizatorem, co przekłada się na lepszą aktywność. Nie zaobserwowano znaczącej poprawy katalitycznej dla nośnika z mielonej wełny (Ni-mielona_wełna). Jednakże nośnik przygotowany z warstwowo układanych fragmentów piaskowanej siatki zwiększa aktywność próbki Ru/Ni-piaskowana_siatka w stosunku do próbki z nośnikiem niemodyfikowanej zwiniętej siatki Ru/Ni-siatka aż o 90 punktów % w temperaturze około 280°C. Poprawę tą można tłumaczyć różnicą w układzie włókien próbek, analogicznie jak pisano wcześniej, ale także pułapkami wodoru w dołkach po piaskowaniu, co prawdopodobnie przekłada się na zwiększoną adsorpcję, magazynowanie i przenikanie wodoru oraz

transport związków zaadsorbowanych lub utworzonych na powierzchni materiału. W zestawieniu Ru/Ni-węlna i Ru/Ni-piaskowana_siatka, to próbka z nośnikiem z wełny pozostaje bardziej aktywna i wykazuje wyższą o 65 punktów % konwersję w 250°C.

Najlepszy układ Ru/Ni-węlna testowano w 24 h metanizacji CO₂. Badano zachowanie katalizatora w czasie wielogodzinnej pracy oraz sposób regeneracji poprzez wodorownie. Nie zauważono znaczącego spadku aktywności katalizatora po tym czasie. Próbkę po procesie i po późniejszej regeneracji wodorem analizowano metodą XPS. Przypisanie pików i identyfikację stanów chemicznych oparto na bazie danych NIST. Według badania, na powierzchni próbek zidentyfikowano ruten, nikiel, węgiel i tlen oraz niewielkie ilości krzemu, siarki, cynku, sodu i chloru (zanieczyszczenia wynikające z syntezy i badań). Dla próbki po regeneracji zaobserwowano spadek ilości tlenu, wzrost zawartości węgla oraz niewielki spadek stosunku Ru/Ni. Określono również stan chemiczny rutenu, niklu oraz węgla i tlenu, co pokazano na rysunku 21.



Rysunek 21. Widma XPS C1s i Ru3d oraz Ni2p dla katalizatora Ru/Ni-węlna: A) regenerowanego wodorem, B) po 24 h metanizacji CO₂.

Dla rutenu linia Ru3d_{3/2} nakłada się częściowo na linię węgla C1s. Linia Ru3d_{5/2} w obydwu próbkach występuje przy energii wiązania 288,9 eV, charakterystycznej dla czystego metalicznego rutenu. Różnica pomiędzy próbkami pojawia się w natężeniu linii pochodzących od węgla i rutenu oraz w ilości stanów chemicznych węgla.

W próbce regenerowanej wodorem węgiel występuje w trzech stanach chemicznych. Najsilniejszą linią węgla jest linia o energii wiązania 284,83 eV (stanowi 90,15% całego węgla), która wskazuje na obecność wiązań C-C i/lub C-H. Wiązania te mogą pochodzić od powierzchniowych form węgla będących wynikiem reagowania zaadsorbowanego z powietrza węgla z powierzchniowym wodorem obecnym po regeneracji, jak i z pozostałości węglowych niezregenerowanych obszarów. Koncentracja atomowa węgla dla tego stanu chemicznego wynosi 34,06% at.. Z kolei wykryte przy energiach wiązania 286,4 eV oraz 289,2 eV odpowiednio wiązania C-O oraz HC-O₃ występują w ilości 2,05% at. dla C-O i 1,65% at. dla HC-O₃. Obecność węgla w stanie C-O świadczy o adsorpcji dwutlenku węgla z powietrza (na skutek silnej reaktywności próbki zaraz po zakończonym procesie regeneracji) i jego dalszej konwersji na powierzchni katalizatora, natomiast HC-O₃ jest charakterystycznym stanem na powierzchniach próbek metalicznych np. niklowych. W przypadku próbki po 24 h metanizacji zaobserwowano wiązania C-C i C-H, (19,12% at.), C-O-C i C-OH (1,76% at.), C-OOR i COOH (0,46% at.) oraz HC-O₃ (ok. 1% at.). Nie zaobserwowano wiązań C-O. Zidentyfikowane stany wskazują na naturalne dla wielogodzinnej pracy katalizatora powstawanie depozytów węglowych i typowych dla przerwanej reakcji metanizacji CO₂ powierzchniowych form węgla. Wiązania C-O-C i C-OH podano na podstawie energii wiązania 286,5 eV a C-O-C i C-OH dla 288,4 eV. Analiza linii niklu Ni2p wskazywała na duże zmiany w stanach chemicznych niklu. W obydwu próbkach nikiel występuje w formie metalicznej z charakterystycznym zestawem linii Ni2p_{3/2} przy energii wiązania 852,6 eV i towarzyszącym jej satelitom oraz w bardzo niewielkich ilościach w wiązaniu Ni-OH przy energii 858,3 eV. Dla próbki po metanizacji zaobserwowano pojawienie się silnego sygnału od Ni(OH)₂, gdzie energia wiązania dla tego stanu (Ni2p_{3/2}) wynosiła 856,1 eV. Analiza linii tlenu O1s potwierdza obecność wiązań tlenu z niklem typu Ni-OH, a energia wiązania wynosi 531,4 eV dla próbki regenerowanej i 531,6 eV dla próbki po procesie. Linia tlenu wskazuje również na obecność wiązań O-C, C-H (532,32 eV) w regenerowanym katalizatorze i C-O-C (532,56) oraz wiązań dla tlenków metali (530,22 eV) w katalizatorze po metanizacji. Dodatkowo zaobserwowano stany chemiczne przy energiach wiązania 534,9 eV dla próbki regenerowanej i 534,7 eV dla próbki po procesie, które najprawdopodobniej odpowiadają za zaadsorbowane cząsteczki wody. Zgodnie z przedstawioną analizą wodorownie przepracowanej próbki pozwala na redukcję powierzchniowych form tlenowych, natomiast dekarbonizacja może być niejednoznaczna. Reaktywność próbki

po jej regeneracji może prowadzić do syntezy indywidualnych węglowych z zaadsorbowanego z powietrza dwutlenku węgla, co z kolei przekłada się na wzrost wartości węgla, nawet w stosunku do przepracowanej próbki. Badania nad starzeniem katalizatora i próbą jego regeneracji będą kontynuowane w dalszych pracach zespołu.

W pracy [109] opisano pozytywny wpływ grzania indukcyjnego na aktywność katalizatora metanizacji. W związku z czym układ Ru/Ni-welna przetestowano w reaktorze z bezpośrednim ogrzewaniem indukcyjnym złoża. Wynikiem testu było obniżenie temperatury inicjującej reakcję do 172°C i uzyskanie stopnia konwersji 99,9% przy 194°C. Dla porównania w reaktorze z grzaniem konwencjonalnym początek reakcji odnotowano dla 186°C a maksymalną konwersję uzyskano dla 248°C. Poprawa ta wynika z lepszego transferu ciepła w masie katalizatora [110]. Dodatkowo grzanie indukcyjne może wspierać nietermiczną ścieżkę redukcji CO₂ napędzaną gorącymi elektronami (ang. hot electrons) [111]. Gorące elektrony to elektrony o wysokiej energii kinetycznej (1-3 eV), które nie są w równowadze termicznej. Elektrony te mogą być generowane przepływem prądów wirowych indukowanej próbki. Zajmują one niezapełnione orbitale zaadsorbowanych na powierzchni katalizatora związków np. CO₂ i H₂, co może prowadzić do zerwania wiązań molekularnych i inicjacji konwersji CO₂ do CH₄.

3.3. Katalizator trimetaliczny (Re, Pd)/Ni oraz (Re, Pd)/Ni modyfikowany Mo

Selektywna katalityczna redukcja tlenków azotu w niskotemperaturowych warunkach jest powszechnie stosowana w instalacjach typu *tail-end* oraz w układach dla źródeł mobilnych napędzanych silnikami Diesla. W tym szczególnym wariancie istotnym jest temperatura pracy katalizatora (<300°C), ograniczona tolerancja poślizgu amoniaku (NH₃-slip), obecność węglowodorów i tlenków węgla oraz dynamika zmian warunków pracy. Do lat 80 XX wieku, kiedy popularne stały się tlenkowe katalizatory SCR, zasadniczą uwagę skupiano na katalizatorach metalicznych. Obecnie proponuje się ponowny wgląd w tę grupę katalizatorów i zweryfikowanie ich możliwości z zastosowaniem grzania indukcyjnego. W rozdziale 2.4.2. podano podstawy teoretyczne wyboru Re, Pd i Ni dla katalizy w redukcji NO_x ze źródeł mobilnych, natomiast w kolejnych podrozdziałach przedstawiono wyniki aktywności układu (Re, Pd)/Ni w niskotemperaturowym NH₃-SCR oraz dodatkowo w metanizacji CO₂. W obu przypadkach porównano zastosowanie grzania konwencjonalnego i indukcyjnego.

Katalizator (Re, Pd)/Ni skonfrontowano z układami M/Ni (M = Re, Rh, Pd, Pt). Testowano także modyfikację wsparcia niklowego promotorem Mo. Według wcześniejszych doniesień, molibden zwiększa odporność katalizatora na zatrucie ołowiem, a nawet zwiększa aktywność reagentów SCR przez obecność $PbMoO_4$ [112]. Efekt ten może być korzystny w redukcji NO_x ze spalin silników wysokoprężnych, gdyż współczesne oleje napędowe, badane w krajach Unii Europejskiej, mogą zawierać nawet do 1,1 ppb Pb [113]. Ponadto największe stężenie tego pierwiastka jest w cząstkach stałych spalin podczas niskiego obciążenia silnika, czyli przez większość czasu pracy [114]. Inna kwestia to spalanie oleju smarnego przez zużyte silniki, co dodatkowo zwiększa zawartość Pb w spalinach. W prezentowanych badaniach zaproponowano prototyp płytkowego katalizatora (Re, Pd)/Ni-Mo, zdolnego do działania z grzaniem indukcyjnym. Taki zestaw eliminuje brak optymalnej temperatury układu oczyszczania spalin zaraz po uruchomieniu silnika oraz zapewnia uzyskanie temperatury roboczej katalizatora niezależnie od temperatury gazów [115].

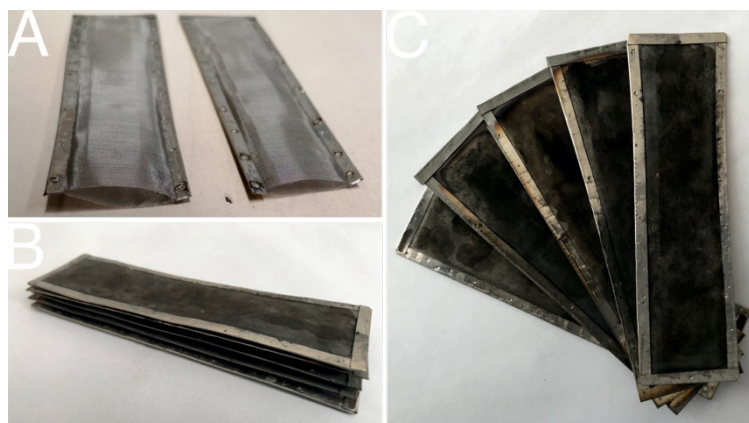
Katalizatory M/Ni (M = Re, Rh, Pd, Pt, (Re, Pd)) oraz (Re, Pd)/Ni-Mo badano w reaktorze przepływowym ze złożem nieruchomym ogrzewanym piecem oporowym lub z grzaniem indukcyjnym złoża. Próbkę analizowano za pomocą spektroskopii fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii (EDXRF), skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), skaningowej transmisyjnej mikroskopii elektronowej (STEM) i transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM), rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronowej (XPS) oraz pomiaru powierzchni właściwej metodą BET we współpracy z zespołem „Chemia Analityczna” Uniwersytetu Śląskiego, Laboratorium Badania Materiałów na Politechnice Śląskiej, z zespołem „Fizyka Fazy Skondensowanej” Instytutu Fizyki im. Augusta Chełkowskiego i z Instytutem Inżynierii Materiałowej Uniwersytetu Śląskiego.

3.3.1. Synteza katalizatora proszkowego i płytkowego

Proszkowe katalizatory (Re Pd)/Ni i (Re Pd)Ni-Mo syntezowałem z wykorzystaniem metody, którą omówiłem w rozdziale 2.5.1. Otrzymane wcześniej nanocząstki Pd i Re na matrycy krzemionkowej (patrz rozdział 3.1) zawiesiłem w niewielkiej ilości wody w próbówce wirówkowej za pomocą myjki ultradźwiękowej. Do próbówki dodałem nośnik docelowy: ziarna niklu 50 μm lub ziarna stopu Ni-Mo (20% Mo) <150 μm i roztwór wodorotlenku sodu. Probówkę z zawartością obracano w mieszadło mechaniczne. W trakcie mieszania, trawiona wodorotlenkiem sodu

krzemionka generowała nanocząstki metali, które jednocześnie przechodziły na powierzchnię nośnika niklowego. Uzyskany materiał po odwirowaniu i przemyciu do neutralnego pH wysuszono do stałej masy. Katalizatory M/Ni (M = Re, Rh, Pd, Pt) syntezowano analogicznie, ale we wcześniejszych badaniach zespołu. Wykorzystano je jako materiał porównawczy.

Płytkowy katalizator (Re, Pd)/Ni-Mo przygotowano w współpracy z Instytutem Inżynierii Materiałowej Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach. Pięć płytek o wymiarze 3x12 cm wykonano w formie kieszeni z handlowo dostępnej siatki niklowej wypełnionej granulatem Ni-Mo. Zdjęcie płytek pokazano na rysunku 22. Szczegółowy opis manufaktury materiału podano w części eksperymentalnej. Płytki wzbogaciłem o nanocząstki Re i Pd. W tym celu wygenerowałem nano-Re, -Pd przez strawienie matrycy krzemionkowej roztworem wodorotlenku sodu, analogicznie jak dla syntezy bimetalicznego katalizatora z przestrzennym nośnikiem Ni (patrz rozdział 3.2.1). Otrzymane nanocząstki po odwirowaniu i przemyciu do neutralnego pH zawiesiłem w niskowrzącym rozpuszczalniku, korzystając z myjki ultradźwiękowej. Płytki impregnowałem zawiesiną przy pomocy strzykawki zaopatrzonej w igłę. Nasycony roztworem nośnik suszono w piecu, a procedurę impregnowania i odparowania rozpuszczalnika powtarzano aż do wyczerpania roztworu, każdorazowo zmieniając stronę aplikacji.



Rysunek 22. Płytki katalityczne w formie kieszeni z siatki niklowej wypełnionej granulatem Ni-Mo i pokryte nano-(Re, Pd). Kieszenie z siatki niklowej bez wypełnienia (A), z wypełnieniem i nano-Re, -Pd (B i C).

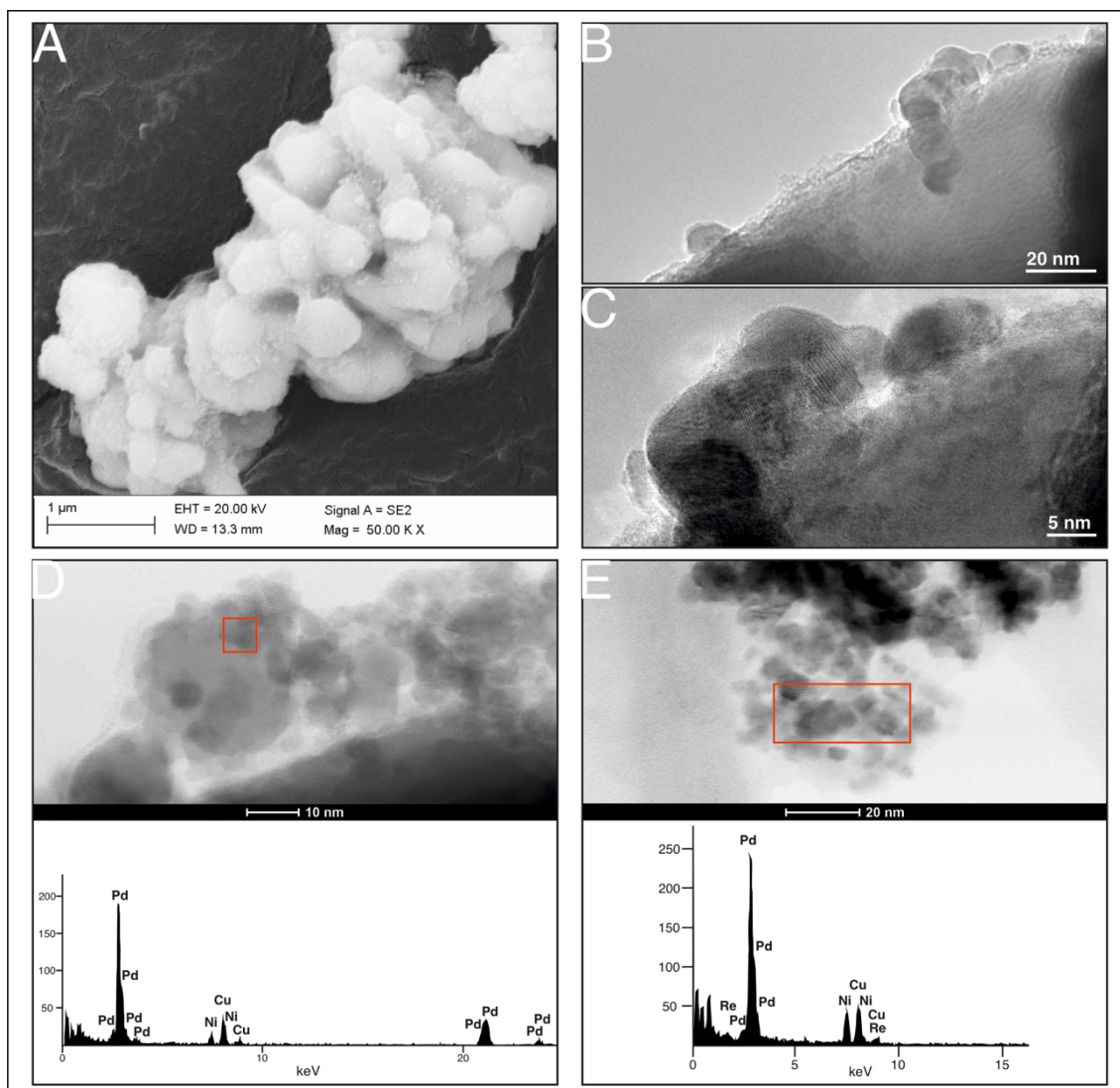
3.3.2. Analiza składu i struktury katalizatora

Analizę ilościową metali katalizatorów proszkowych (Re, Pd)/Ni, (Re, Pd)/Ni-Mo, M/Ni (M = Re, Rh, Pd, Pt) oraz Ni i Ni-Mo przeprowadzono metodą fluorescencji rentgenowskiej EDXRF. Dane ilościowe obliczono metodą parametrów fundamentalnych (ang. Fundamental Parameter Method, FPM). Zawartość procentową poszczególnych pierwiastków podano w tabeli 7.

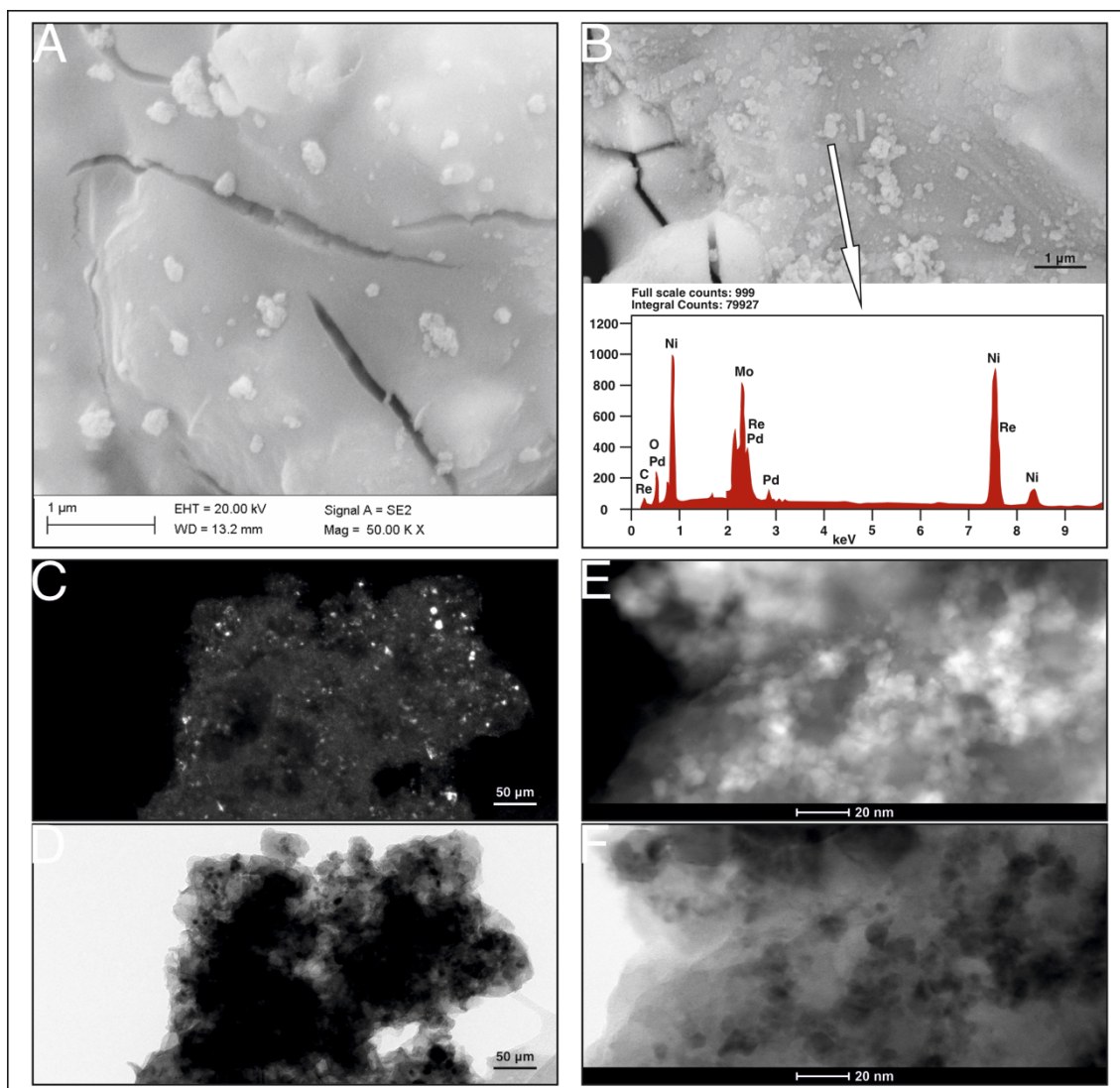
Tabela 7. Zawartość procentowa metalu w badanych katalizatorach proszkowych.

Lp.	Katalizator	Zawartość procentowa metalu					
		[% wag.]					
		<i>Re</i>	<i>Pd</i>	<i>Pt</i>	<i>Rh</i>	<i>Ni</i>	<i>Mo</i>
1	0,3%(Re,Pd)(1:3)/Ni	0,12	0,22	-	-	99,34	-
2	0,3%(Re,Pd)(1:8)/Ni	0,06	0,26	-	-	99,0	-
3	0,3%(Re,Pd)(1:8)/Ni-Mo	0,03	0,25	-	-	64,02	15,50
4	0,15%(Re,Pd)(1:8)/Ni-Mo	0,04	0,12	-	-	79,21	19,17
5	0,2%Re/Ni	0,18	-	-	-	99,0	-
6	0,4%Pd/Ni	-	0,44	-	-	98,8	-
7	1%Pt/Ni	-	-	0,97	-	97,7	-
8	1%Rh/Ni	-	-	-	1,19	98,0	-
9	Ni	-	-	-	-	99,8	-
10	Ni-Mo	-	-	-	-	79,24	19,17

Najaktywniejszy katalizator 0,3%(Re, Pd)/Ni oraz jego wariant z nośnikiem modyfikowanym molibdenem (0,3%(Re, Pd)/Ni-Mo) badano metodami mikroskopowymi (SEM, TEM i STEM) oraz z wykorzystaniem spektroskopii fotoelektronów wzbudzonych promieniowaniem rentgenowskim (XPS). Obserwowany pod mikroskopem materiał (Re, Pd)/Ni ukazał mikrocząstki niklu ornamentowane nanokrystalitami, głównie nano-Pd. Obecność Re była niewyraźna. Analiza EDS wybranych fragmentów wskazywała niewielką intensywność linii renu, która dodatkowo wchodziła w zakres bardziej intensywnych linii niklu i miedzi (miedzi pochodzącej od elementów budowy aparatu). Analiza transformacji Fouriera zarejestrowanych obszarów HRTEM również nie dostarczyła jednoznacznych dowodów na nano-Re. Jednakże analiza powierzchni metodą XPS wskazywała utlenione formy renu (ReO₂, Re₂O₇, ReO₃). Analogiczny przegląd uzyskano dla próbki (Re, Pd)/Ni-Mo, w której dodatkowo potwierdzono obecność molibdenu w ziarnach nośnika. Zdjęcia mikroskopowe badanych materiałów pokazano na rysunku 23 i 24.



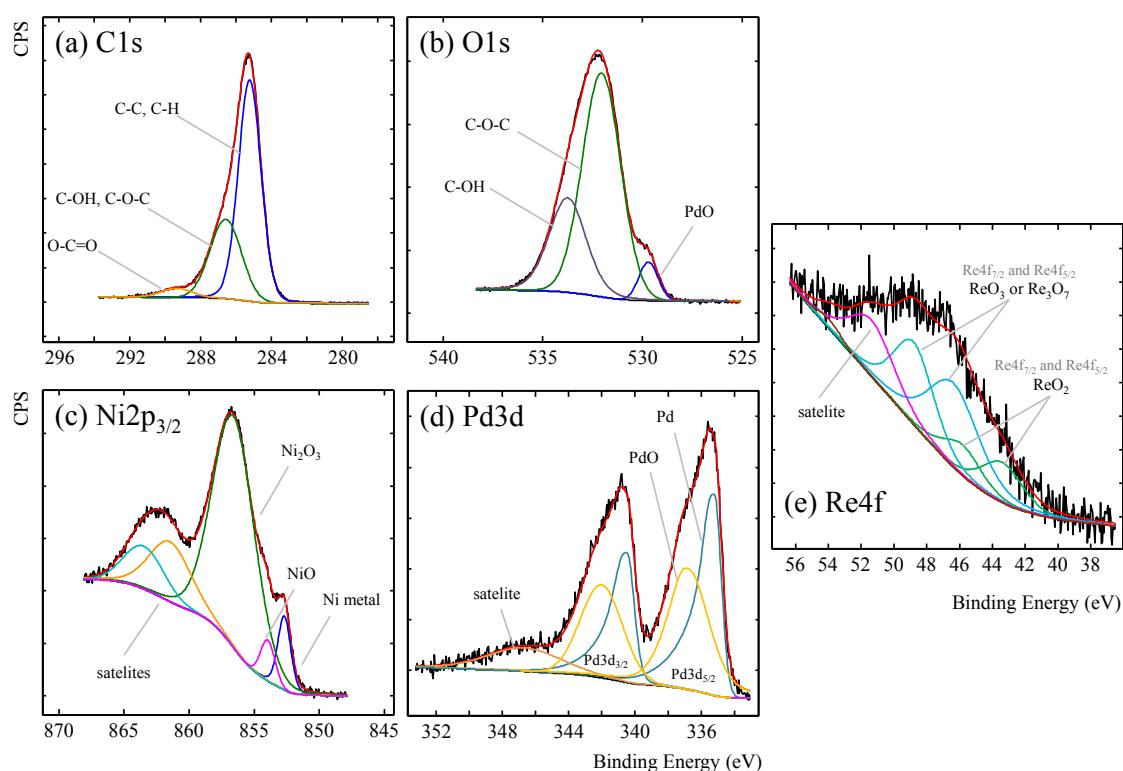
Rysunek 23. Zdjęcia mikroskopowe (Re, Pd)/Ni: A) ziarna Ni ornamentowane Re i Pd (zdjęcie SEM), B) i C) nanocząstki na powierzchni nośnika Ni (zdjęcia TEM), D) i E) analiza EDS wybranych powierzchni materiału (Re, Pd)/Ni (zdjęcia STEM BF).



Rysunek 24. Zdjęcia mikroskopowe (Re, Pd)/Ni-Mo: A) powierzchnia Ni-Mo ornamentowana Re i Pd (zdjęcie SEM), B) analiza EDS wybranej powierzchni próbki (zdjęcie SEM), C – F) nanocząstki Re i Pd na nośniku Ni-Mo w ciemnym polu (C) i jasnym polu (D) (zdjęcia TEM DF-BF), w szerokokątowym ciemnym polu (E) i jasnym polu (F) (zdjęcia STEM HAADF i BF).

Badanie XPS próbki (Re, Pd)/Ni dostarczyło widma linii Ni2p, Pd3d, Re4f oraz C1s i O1s. Widma pokazano na rysunku 25 (str. 50). Interpretacja Ni2p wskazuje na czysty metaliczny Ni przy 852,69 eV oraz tlenki niklu NiO przy 853,96 eV i Ni₂O₃ przy 856,59 eV i towarzyszące im satelity przy 861,46 eV i 863,48 eV. Analiza linii Pd3d ujawniła metaliczny pallad dla pików 335,21 eV i tlenek PdO dla 336,76 eV. Obecność Re jest widoczna tylko w postaci tlenków. Linia Re4f dla 43,39 eV wskazuje na ReO₂, natomiast dla 46,37 eV na Re₂O₇ albo ReO₃. Pozostałe linie to satelity. Z kolei analiza

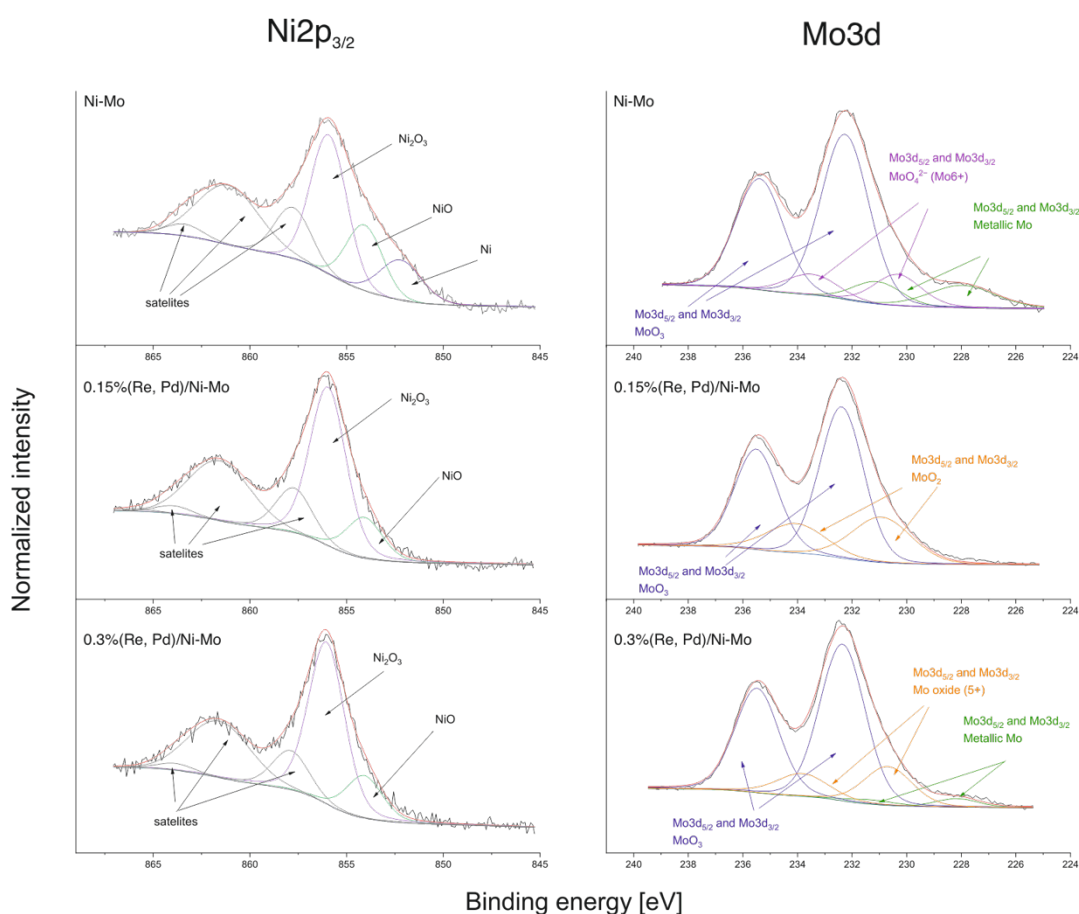
linii C1s wykazuje kilka różnych stanów chemicznych. Dla energii 285,2 eV można przypisać wiązanie C-C lub C-H. Pik przy 286,6 eV odpowiada wiązaniu C-OH lub C-O-C a pik przy 289,35 eV reprezentuje wiązanie O-C=O. Udział wiązań C-OH i C-O-C widoczny jest również w linii O1s odpowiednio przy 533,76 eV i 532,06 eV. Dodatkowo dla O1s zaobserwowano mały pik przy 529,70 eV, który wskazuje na PdO. Obecność form węglowych jest prawdopodobnie wynikiem skłonności materiału do adsorpcji związków węgla zawartych w powietrzu. Potwierdziła to również analiza linii C1s dla próbki zredukowanej wodorem przed pomiarem XPS.



Rysunek 25. Widmo XPS próbki 0,3%(Re, Pd)/Ni dla linii: A) C1s, B) O1s, C) Ni2p, D) Pd3d i E) Re4f.

Stany chemiczne badanych pierwiastków określono również dla próbki (Re, Pd)/Ni-Mo oraz dla referencji (czystego nośnika Ni-Mo). Wyniki zaprezentowano na rysunku 26 i 27 (str. 51 i 52). Analiza linii Ni2p_{3/2} wskazuje na obecność NiO przy energii wiązania 584,1 eV oraz Ni₂O₃ przy energii 586,0 eV. Dla próbki referencyjnej widoczny jest także pik o maksimum w 582,2 eV pochodzący od niklu w stanie metalicznym. Pozostałe, widoczne na widmach linie, to naturalnie pojawiające się linie satelitarne, mogące również świadczyć o powierzchniowym utlenieniu. W przypadku próbek ornamentowanych Re i Pd stosunek Ni₂O₃ do NiO wynosi ~3,8 natomiast dla próbek

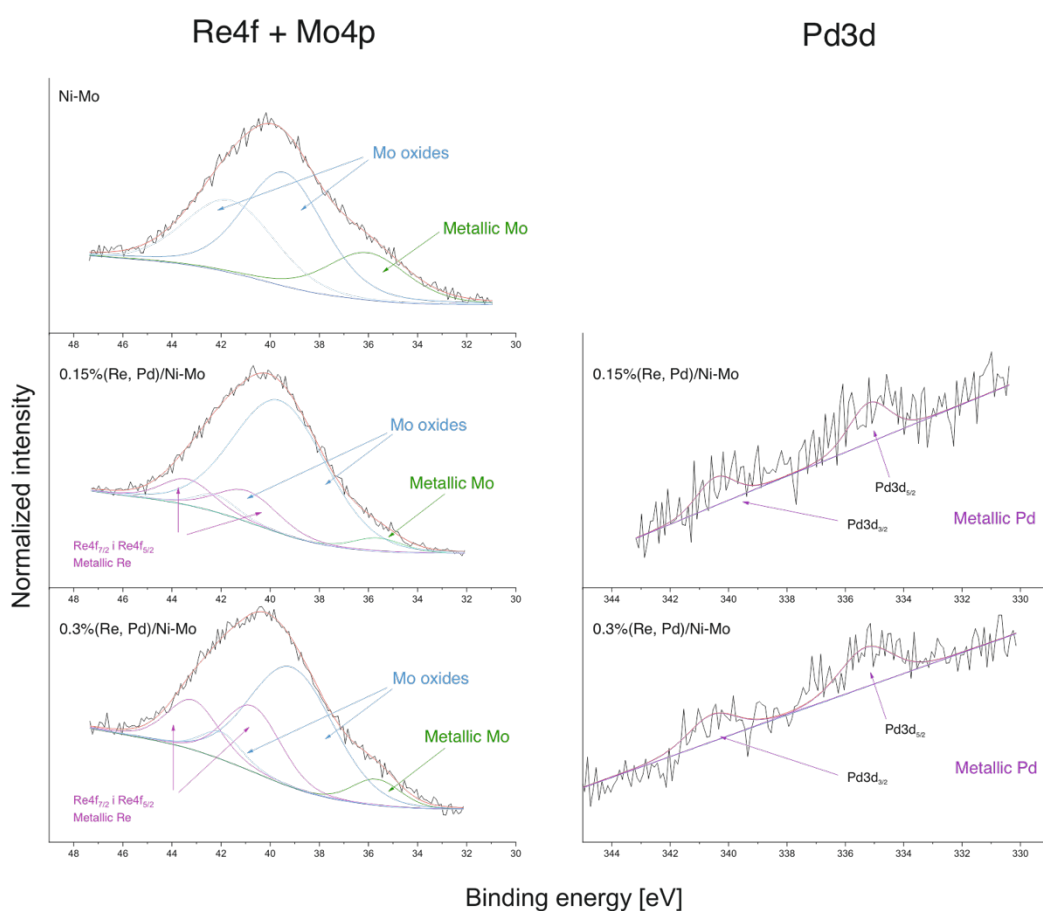
referencyjnej udział NiO jest wyższy, a stosunek osiąga wartość 2,5. Dla analizy linii molibdenu Mo3d próbki Ni-Mo obserwowano metaliczny molibden (11,14%) przy 227,9 eV oraz Mo w postaci dwóch tlenków: MoO_4^{2-} (Mo^{6+}) (14%) przy 230,34 eV i MoO_3 (74,87%) przy 232,27 eV. W próbkach (Re, Pd)/Ni-Mo największy wkład wnosi MoO_3 , ale zaobserwowano także inne formy: MoO_2 dla próbki 0,15%(Re, Pd)/Ni-Mo przy 230,93 eV oraz Mo_2O_5 dla 0,3%(Re, Pd)/Ni-Mo przy energii wiązania 230,69 eV. W próbce 0,3%(Re, Pd)/Ni-Mo odnotowano również niewielką ilość metalicznego molibdenu ($\sim 3,7\%$ całego molibdenu).



Rysunek 26. Widmo XPS $\text{Ni}2\text{P}_{3/2}$ i $\text{Mo}3\text{d}$ dla próbki Ni-Mo, 0,15%(Re, Pd)/Ni-Mo i 0,3%(Re, Pd)/Ni-Mo.

W próbkach zawierających Re i Pd linia Mo4p pokrywa się z linią rdzeniową renu Re4f (rysunek 27). Jednakże w stosunku do linii pochodzących od metalicznego Mo i jego tlenków zaobserwowano dodatkowy dublet, który zidentyfikowano jako linie $\text{Re}4\text{f}_{7/2}$ i $\text{Re}4\text{f}_{5/2}$. Energia wiązania $\text{Re}4\text{f}_{7/2}$ odpowiada renowi w stanie metalicznym, a energia wiązania wynosi 40,93 eV i 40,73 eV odpowiednio dla próbki 0,15%(Re, Pd)/Ni-Mo

i 0,3%(Re, Pd)/Ni-Mo. Obecność Pd scharakteryzowano na podstawie linii Pd3d. W próbkach zaobserwowano słaby dublet Pd3d_{5/2} i Pd3d_{3/2}. Energia wiązania dla Pd3d_{5/2} przy 335,2 eV lub 335,3 eV wskazuje na Pd w formie metalicznej. Na powierzchni próbek zidentyfikowano węgiel. Energia wiązania dla najsilniejszego stanu (90% udziału całego węgla) wskazuje na wiązania C-C i C-H. W próbce referencyjnej i 0,15% (Re, Pd)/Ni-Mo wykryto dodatkowo Mo₂C (288,82 eV lub 288,60 eV) oraz C₂H₄O/Mo (288,14 eV lub 288,16 eV). W próbce 0,3%(Re, Pd)/Ni-Mo wykryto tylko jeden dodatkowy stan – C₂H₂/Pd (282,98 eV, 11,58%). Analiza linii tlenu potwierdziła obecność tlenków niklu i molibdenu.



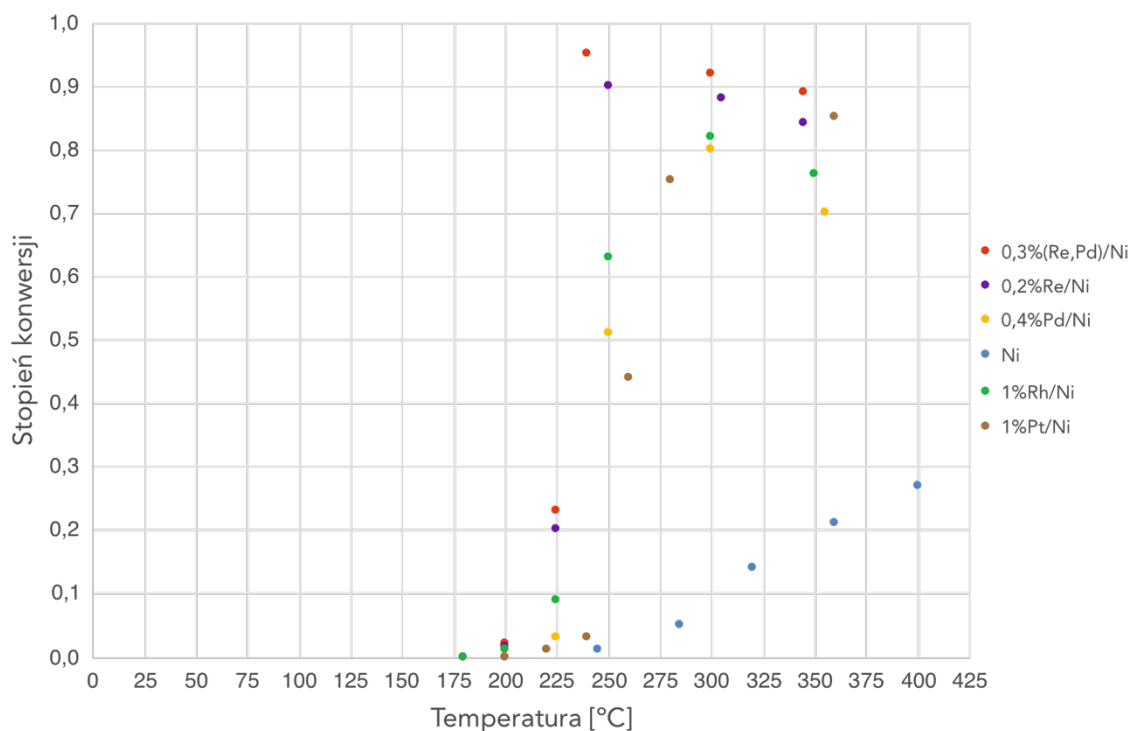
Rysunek 27. Widmo XPS $Re4f + Mo4p$ i $Pd3d$ dla próbki $Ni-Mo$, $0,15\%(Re, Pd)/Ni-Mo$ i $0,3\%(Re, Pd)/Ni-Mo$.

Najaktywniejsze próbki 0,3%(Re, Pd)/Ni i 0,3%(Re, Pd)/Ni-Mo scharakteryzowano pod kątem powierzchni właściwej. Badanie powierzchni właściwej materiału wyznaczono metodą BET (izotermy Brunauera-Emmetta-Tellera, BET). Uzyskano 101,5 m²/g dla katalizatora (Re, Pd)/Ni (50 μm) i 0,2744 m²/g dla

(Re, Pd)/Ni-Mo (150 μm). Znaczna różnica w wynikach wynika głównie z rozmiaru ziaren próbek. Obserwacja ta może przekładać się na opisaną w dalszej części aktywność materiału, gdyż im mniejsza powierzchnia właściwa tym gorszy transfer masy reagentów.

3.3.3. Aktywność katalizatora w selektywnej katalitycznej redukcji NO_x

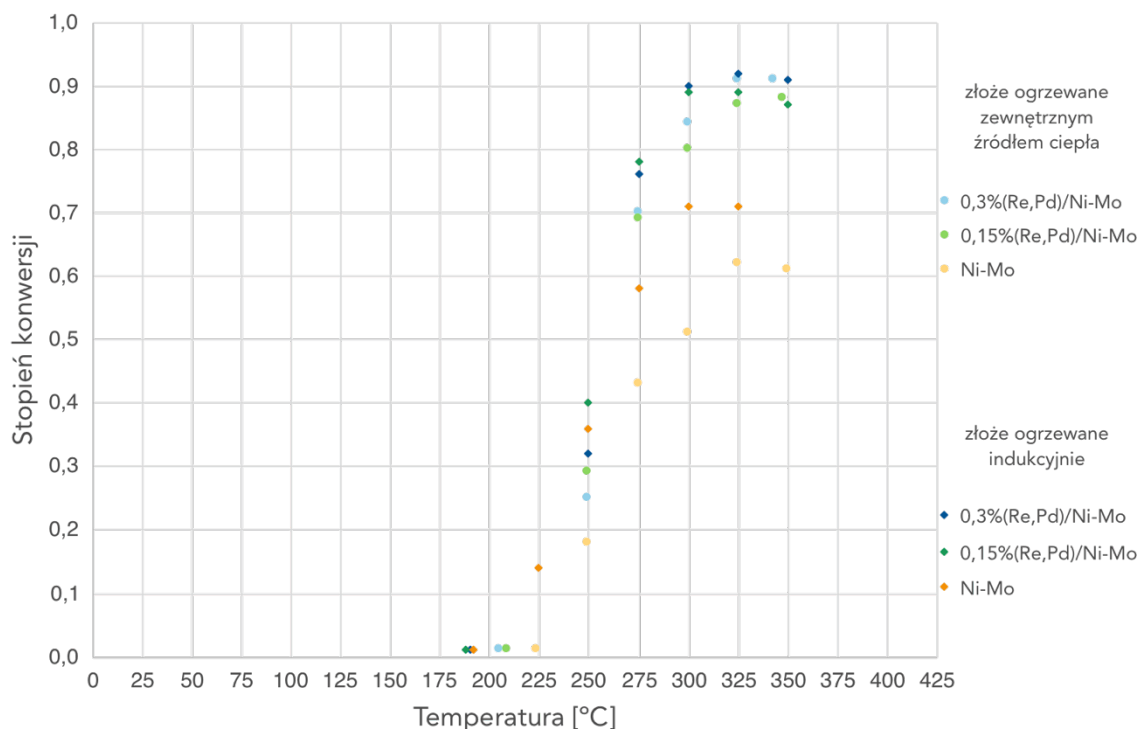
Trimetaliczny proszkowy katalizator (Re, Pd)/Ni testowano w selektywnej katalitycznej redukcji NO_x, z reduktorem NH₃, w reaktorze przepływowym ze złożem nieruchomym ogrzewanym piecem oporowym. Aktywność porównano z katalizatorami referencyjnymi: Ni i Re/Ni, Pd/Ni (o podobnej zawartości nanometalu) oraz konkurencyjnymi: Pt/Ni, Rh/Ni (o wyższej zawartości nanometalu). Zależność stopnia konwersji od temperatury badanych katalizatorów przedstawiono na rysunku 28.



Rysunek 28. Zależność konwersji NO₂ od temperatury dla katalizatora (Re, Pd)/Ni, M/Ni (M = Re, Rh, Pd, Pt) i Ni w NH₃-SCR.

Katalizator 0,3%(Re, Pd)/Ni uzyskał najlepsze wyniki spośród badanych próbek. Osiągnął on 95% konwersję w 240°C. Dla porównania katalizatory: 0,4%Pd/Ni, 1%Pt/Ni i 1%Rh/Ni osiągnęły swój szczyt przy ~80% konwersji w ponad 300°C. Z kolei katalizator 0,2%Re/Ni nie wykazywał tak szerokiego zakresu temperatury dla >90% konwersji.

Szczególną aktywność układu Re-Pd-Ni wykorzystano w badaniach, w których nikiel domieszkowano molibdenem. Katalizatory: 0,3%(Re, Pd)/Ni-Mo, 0,15%(Re, Pd)/Ni-Mo i Ni-Mo testowano w NH₃-SCR z konwencjonalnym grzaniem złoża i przy użyciu indukcji. Wyniki zaprezentowano na rysunku 29.



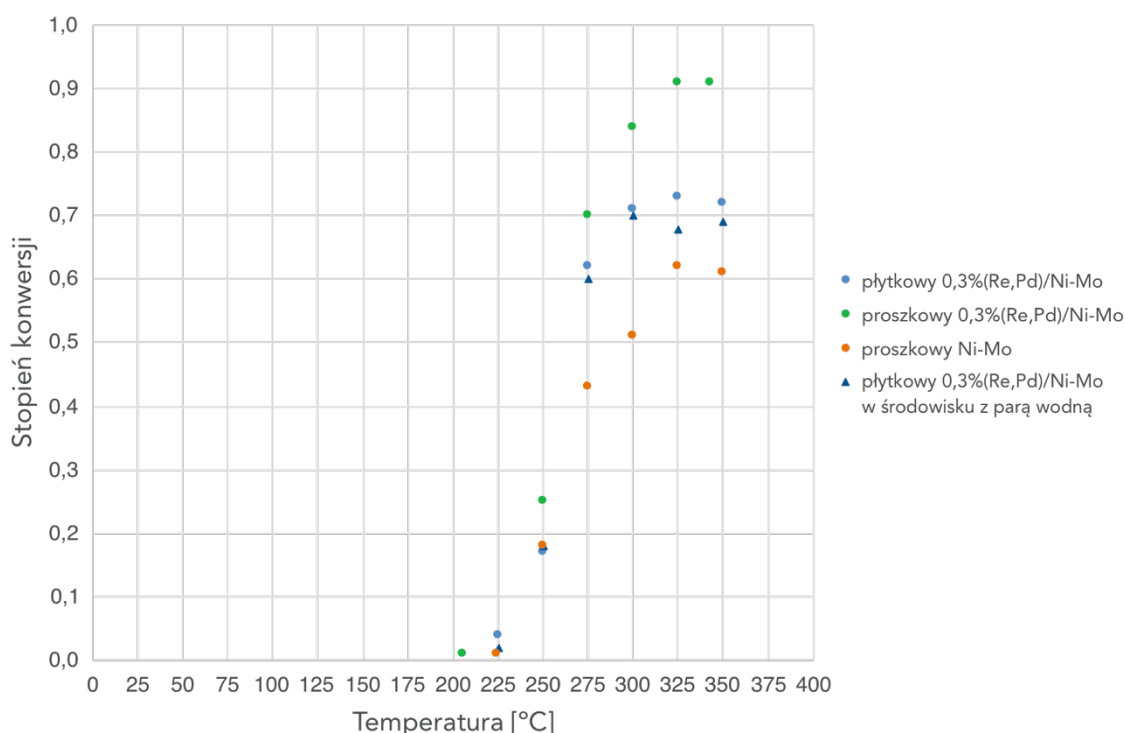
Rysunek 29. Zależność konwersji NO₂ od temperatury dla katalizatora Ni-Mo i (Re, Pd)/Ni-Mo w NH₃-SCR z tradycyjnym i indukcyjnym grzaniem złoża.

Najwyższą konwersję uzyskał katalizator 0,3%(Re, Pd)/Ni-Mo (~92% przy 325°C). Jednakże zaobserwowano, że poniżej 300°C i z zastosowaniem grzania indukcyjnego niższe stężenie nanometali szlachetnych wykazuje lepszą lub porównywalną aktywność w danej temperaturze, w stosunku do 0,3% nano-(Re, Pd) na nośniku. W przedziale 250–325°C grzanie indukcyjne złoża katalizatora wzbogaconego nano-(Re, Pd) (0,3% i 0,15%) zwiększa konwersję NO_x do N₂ średnio o 14%. Dla czystej próbki Ni-Mo wzrost ten jest jeszcze bardziej zauważalny i w zakresie 275–325°C średnia poprawa aktywności wynosi 29%, przy czym maksymalna konwersja dla Ni-Mo to 71%. Ogrzewanie indukcyjne próbki usprawnia efektywność energetyczną układu oraz pozwala na szybki i równomierny transfer ciepła. Dodatkowo indukowany przepływ prądów wirowych w warstwie przypowierzchniowej materiału może wpływać na elektrochemiczną ścieżkę redukcji. W elektroredukcji NO_x katalizatory metaliczne, w szczególności palladowe, wykazują tendencję do wytwarzania N₂O z NO i dalszej

redukcji N_2O do N_2 [116]. W badanym środowisku wsparcie to może inicjować lub podbudowywać szlak reakcji: $3N_2O + 2NH_3 \rightarrow 4N_2 + 3H_2O$.

Aktywność katalizatora 0,3%(Re, Pd)/Ni-Mo scharakteryzowano w reakcji rozkładu amoniaku: $2NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2$. Reakcję prowadzono w reaktorze przepływowym z złożem nieruchomym i grzaniem indukcyjnym. Badanie pozwoliło określić zakres temperatury, w którym zachodzi rozkład reduktora NH_3 w NH_3 -SCR. Przedział ten zaczyna się od $315^\circ C$ a kończy na $460^\circ C$. Do $350^\circ C$ obserwowano ~15% konwersję NH_3 do N_2 i H_2 . Zatem w punkcie najwyższej konwersji NO_x w NH_3 -SCR w $325^\circ C$ możliwy jest ~4% rozkład NH_3 , co prawdopodobnie zmniejsza ryzyko poślizgu amoniaku (NH_3 -slip).

Proszkowy katalizator 0,3%(Re, Pd)/Ni-Mo zintegrowany do funkcjonalnej formy katalizatora płytkowego (patrz rysunek 22, strona 46) przetestowano w NH_3 -SCR. Na rysunku 30 porównano wyniki aktywności w środowisku z dodatkiem (5%) i bez pary wodnej oraz aktywność katalizatora płytkowego z proszkowym. Z uwagi na specyfikę reaktora ze złożem płytkowym, zbierano i analizowano dane dla reakcji w instalacji ogrzewanej piecem oporowym.



Rysunek 30. Zależność konwersji NO_2 od temperatury dla katalizatora płytkowego (Re, Pd)/Ni-Mo w środowisku z dodatkiem i bez pary wodnej oraz proszkowego Ni-Mo i (Re, Pd)/Ni-Mo w NH_3 -SCR.

Prototypowy katalizator płytkowy w kształcie prostopadłościanu złożonego z pięciu równoległych do siebie płytek o wymiarze 3x12 cm uzyskał maksymalną konwersję 73% w 325°C, przy czym od 300°C do 350°C konwersja wynosiła nie mniej niż 70%. W obecności pary wodnej maksymalny punkt wynosił 70%, a w przedziale 300–350°C odnotowano średni spadek konwersji o 4%. Spadek aktywności katalizatora płytkowego w porównaniu z katalizatorem proszkowym w szczytowym punkcie był równy 25%. Należy jednak zaznaczyć, że katalizatory proszkowe cechują się na ogół szybszą swobodną dyfuzją reagentów do miejsc aktywnych oraz większą powierzchnią, która umożliwia zwiększoną ilość zachodzących jednocześnie reakcji.

Przedstawione wyniki wykazały, że układ Re-Pd-Ni może stanowić istotną kompozycję w katalizie NH₃-SCR. Wystarczająca aktywność tego układu jest już obserwowana przy niewielkim stężeniu metali szlachetnych. Katalizatory niklowe wzbogacone nano-Re, -Pd mogą być wsparte grzaniem indukcyjnym. Propozycja katalizatora 0,3%(Re, Pd)Ni-Mo wykazała stabilną aktywność najkorzystniej w przedziale 300–350°C. Dodatek pary wodnej w środowisku reakcji nie wpływa znacząco na katalizator. Przeprowadzony test rozkładu amoniaku może sugerować skuteczność 0,3%(Re, Pd)Ni-Mo w ograniczonym zjawisku NH₃-slip. Ponadto z uwagi na obecność Re, Pd i Mo materiał promuje zwiększoną tolerancję na węglowodory i zatrucie siarką oraz ołowiem.

3.3.4. Aktywność katalizatora w metanizacji CO₂

Katalizator (Re, Pd)/Ni zweryfikowano pod kątem aktywności w metanizacji CO₂. Zachowanie katalizatora badano w reaktorze przepływowym ze złożem stałym ogrzewanym piecem oporowym lub z użyciem grzania indukcyjnego. Aktywność katalizatora porównano z materiałem referencyjnym: Ni, Re/Ni i Pd/Ni oraz z próbką o zmniejszonym stosunku molowym Pd do Re. Wyniki przedstawiono w tabeli 8 i na rysunku 31.

Tabela 8. Aktywność proszkowych katalizatorów (Re, Pd)/Ni i M/Ni (M = Re, Ru, Rh, Ir, Pd, Pt) w metanizacji CO₂

Lp.	Katalizator	Warunki reakcji	² Temp. [°C]	³ TOF [h ⁻¹]	⁴ TOF ₃₇₀ [h ⁻¹]	Ref.
1	0,3%Ru/Ni	20% CO ₂ + 80% H ₂ ¹ WHSV = 15000 ml·g ⁻¹ ·h ⁻¹	245	4230,1	-	[61]
2	0,3%(Re,Pd)(1:8)/Ni		367	4870,1	-	-
3	1%Ir/Ni		402	2626,1	b.d.	[61]

Lp.	Katalizator	Warunki reakcji	² Temp. [°C]	³ TOF [h ⁻¹]	⁴ TOF ₃₇₀ [h ⁻¹]	Ref.
4	0,3%(Re,Pd)(1:3)/Ni		432	4942,1	2915,8	-
5	1%Pt/Ni		435	2694,7	1509,1	-
6	0,2%Re/Ni		478	13878,7	4024,8	[61]
7	1%Rh/Ni		477	1158,1	370,6	[61]
8	0,4%Pd/Ni		505	2753,1	259,1	[61]

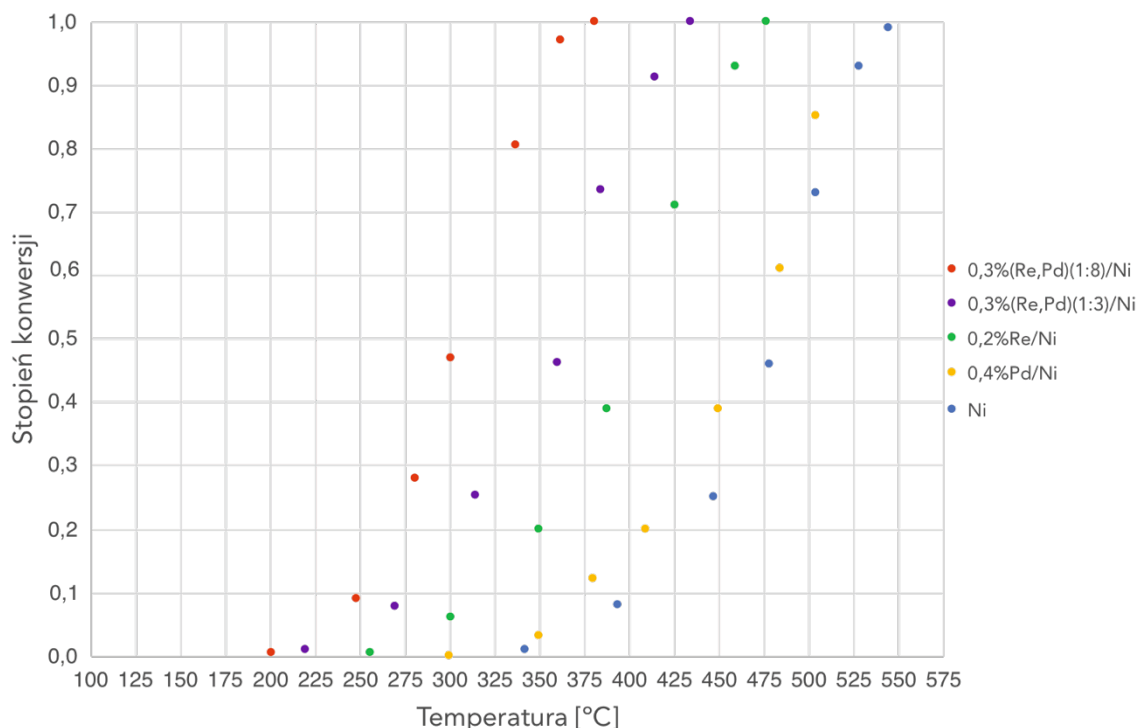
¹ WHSV – Weight Hourly Space Velocity (strumień reagentów na jednostkę masy katalizatora w jednostce czasu)

² Temp. – temperatura dla maksymalnej konwersji CO₂

³ TOF – TurnOver Frequency (częstotliwość cykli katalitycznych), $TOF = \frac{\alpha \cdot n_{CO_2}}{n_{kat} \cdot t}$ [h⁻¹], α – stopień konwersji CO₂, n_{CO_2} – liczba moli CO₂, n_{kat} – liczba moli nanocząstek metalu na nośniku Ni, t – czas
Dla przepływu 3 dm³/h, 1h pracy ($t = 1$), udziału CO₂ w gazie reakcyjnym 20%, maksymalnej konwersji ($\alpha = 1$), 0,2 g katalizatora i założeniu objętości gazu dla warunków normalnych (22,4 dm³/mol):

$$TOF = \frac{1 \cdot 3 \cdot 0,2 \cdot 22,4}{x \cdot 100 \cdot 0,2 \cdot M}, \quad x - \text{zawartość procentowa nanometalu [\%], } M - \text{masa molowa nanometalu [g/mol].}$$

⁴ TOF₃₇₀ – TurnOver Frequency dla aktywności katalizatora w 370°C



Rysunek 31. Zależność konwersji CO₂ od temperatury dla proszkowych katalizatorów (Re, Pd)/Ni i Re/Ni, Pd/Ni i Ni w metanizacji CO₂.

Trimetaliczny katalizator (Re, Pd)/Ni wykazuje istotnie wyższą konwersję niż katalizator referencyjny Re/Ni i Pd/Ni. Współistnienie Re i Pd powoduje, że łączny efekt ich działania jest większy niż każdego z osobna, tzn. zaobserwowano zjawisko synergii. Uwagę zwraca również stosunek Pd do Re. Próbka 0,3%(Re, Pd)/Ni o stosunku molowym Re do Pd równym 1:8 wykazuje maksymalną konwersję w temperaturze niższej aż o 65°C w porównaniu z katalizatorem o tym samym stężeniu metali, ale z stosunkiem molowym Re do Pd wynoszącym 1:3. Mimo iż obserwuje się większą aktywność katalizatora Re/Ni względem Pd/Ni to w omawianym przykładzie mniejszy udział renu przekłada się na wyższą aktywność. Zależność ta sugeruje, że nanocząstki renu w takim układzie są bardziej zdyspergowane, co przekładać się może na bardziej optymalne środowisko dla przebiegu reakcji. Niemniej jednak wyznaczenie najlepszego stosunku Re do Pd dla zadanego stężenia wymaga dalszych badań.

Aktywność i wydajność katalizatora 0,3%(Re, Pd)(1:8)/Ni porównano z bimetalicznymi katalizatorami M/Ni (M = Re, Ru, Rh, Ir, Pd, Pt). W grupie katalizatorów o łącznym stężeniu ~0,3% nanometalu na nośniku Ni, badany katalizator zajmuje miejsce zaraz za uprzywilejowaną w metanizacji formą Ru/Ni według szeregu: Ru > Re,Pd(1:8) > Re,Pd(1:3) > Re > Pd. Efektywność katalizatora wyrażona za pomocą parametru TOF dla 370°C również zdaje się to potwierdzać. Jednakże próbka 0,2%Re/Ni mimo niższej konwersji (29%) względem próbki 0,3%(Re, Pd)(1:3)/Ni (59%) wykazuje znacznie wyższą wartość TOF. Sytuacja ta oznacza, że miejsca aktywne skuteczniej przekształcają substraty w produkty, nawet jeśli znaczna część reagentów pozostaje nieprzekształcona. Innymi słowy niewielki procent cząsteczek reagentów jest przekształcany w produkty, ale zdolność katalizatora do wielokrotnego przeprowadzenia tej konwersji jest duża. Zachowanie takie może być uzasadnione, ponieważ Re wyróżnia się znakomitą odpornością na postęp dezaktywacji w wyniku depozytu węglowego. Zatem powyższa analiza może proponować niższy spadek konwersji w czasie, w szeregu: Re,Pd(1:8) > Re > Re,Pd(1:3), przy zachowaniu maksymalnej konwersji według: Re,Pd(1:8) > Re,Pd(1:3) > Re. Porównanie katalizatora 0,3%(Re, Pd)(1:8)/Ni z 1%M/Ni (M = Rh, Ir, Pt) również potwierdza dużą aktywność próbki. Ponad 3 krotnie mniejsza zawartość metalu aktywnego nie utrudnia (Re Pd)/Ni uzyskania 100% konwersji, w temperaturze niższej o 35°C, 65°C i aż o 110°C względem Ir/Ni, Pt/Ni i Rh/Ni. Interesujący jest także fakt, iż mimo niższego łącznego stężenia nanometalu, co zasadniczo wpływa na rachunek wartości TOF, wskaźnik ten pozostaje w tym zestawieniu najwyższy dla kompozycji (Re Pd)/Ni.

Szczególną cechą katalizatora (Re, Pd)/Ni jest jego odporność na postępowanie dezaktywacji. W ~100 h testów nie zaobserwowano spadku jego aktywności. Wynik ten imponuje w porównaniu z najaktywniejszym układem Ru/Ni, dla którego spadek konwersji CO₂ odnotowano już po ~20 h pracy [61]. Z drugiej strony metanizacja CO₂ najkorzystniej zachodzi poniżej 300°C (patrz rozdział 2.2), dlatego badano możliwość zoptymalizowania aktywności katalizatora (Re, Pd)/Ni pod względem temperatury, stosując instalację z grzaniem indukcyjnym złoza. Odnotowano spadek temperatury dla inicjacji reakcji, połowicznej konwersji i maksymalnej konwersji średnio o 28°C względem warunków z grzaniem konwencjonalnym. Działanie to nie pozwoliło w pełni przesunąć okna temperaturowego poniżej 300°C, ale otrzymano już ~70% konwersji w 300°C. Podobnie jak we wcześniej opisanych przypadkach poprawę aktywności w kierunku niższych temperatur upatruje się w wydajnym transferze ciepła i dodatkowych elektrochemicznych ścieżkach reakcji.

3.4. Układ Re-Pd-Ni w reutilizacji przemysłowego katalizatora V₂O₅-WO₃-TiO₂

Terminy takie jak „epoka brązu”, „epoka żelaza” pokazują, że materiał definiuje społeczeństwo. Z drugiej strony coraz częściej kładzie się nacisk na zrównoważony rozwój, który obejmuje efektywne gospodarowanie zasobami i ponowne wykorzystanie materiału lub produktu. Wpływ ten obserwuje się w przypadku drogich i często szkodliwych dla środowiska katalizatorów. Gdy aktywność katalizatora spada poniżej pewnego progu, jest on zazwyczaj regenerowany i użyty ponownie, ale reutilizacja katalizatora może wymagać modyfikacji podnoszących jego aktywność. Do tej pory w zespole opracowano metodę mycia przepracowanych katalizatorów NH₃-SCR [117], natomiast w tej pracy skupiono się na modyfikacji ich powierzchni po uprzednim oczyszczeniu. Wyjściowym materiałem jest katalizator o głównym składzie V₂O₅-WO₃-TiO₂. Modyfikacji dokonano przez wzbogacenie powierzchni readaptowanego katalizatora nanocząstkami znamiennej kompozycji Re-Pd-Ni (patrz rozdział 2.4.2 i 3.3.3). W tym celu opracowano sposób syntezy nanocząstek Re, Pd, Ni i metodę ich nanoszenia na powierzchnię katalizatora.

Modyfikowany katalizator przetestowano w selektywnej katalitycznej redukcji tlenków azotu, NH₃-SCR w warunkach laboratoryjnych i rzeczywistych. W warunkach laboratoryjnych badano katalizator utworzony z pięciu płytek o wymiarze 3x12 cm. Z kolei w warunkach rzeczywistych katalizator złożony z 18 płyt o wymiarze 15x70 cm. 5-płytkowy katalizator testowano w reaktorze przepływowym ze złożem

nieruchomym. 18-płytkowy katalizator testowano w instalacji zasilanej kotłem firmy Saymon-Kroll o mocy 80 kW wyposażonym w palnik na olej opałowy lub gaz oraz w wymiennik ciepła. Poprzemysłowy katalizator SCR, który pracował w elektrowni węglowej, do badań dostarczyła firma „Ad Moto”.

Skład próbek badanych katalizatorów określono za pomocą spektroskopii fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii (EDXRF) we współpracy z zespołem „Chemia Analityczna” Uniwersytetu Śląskiego.

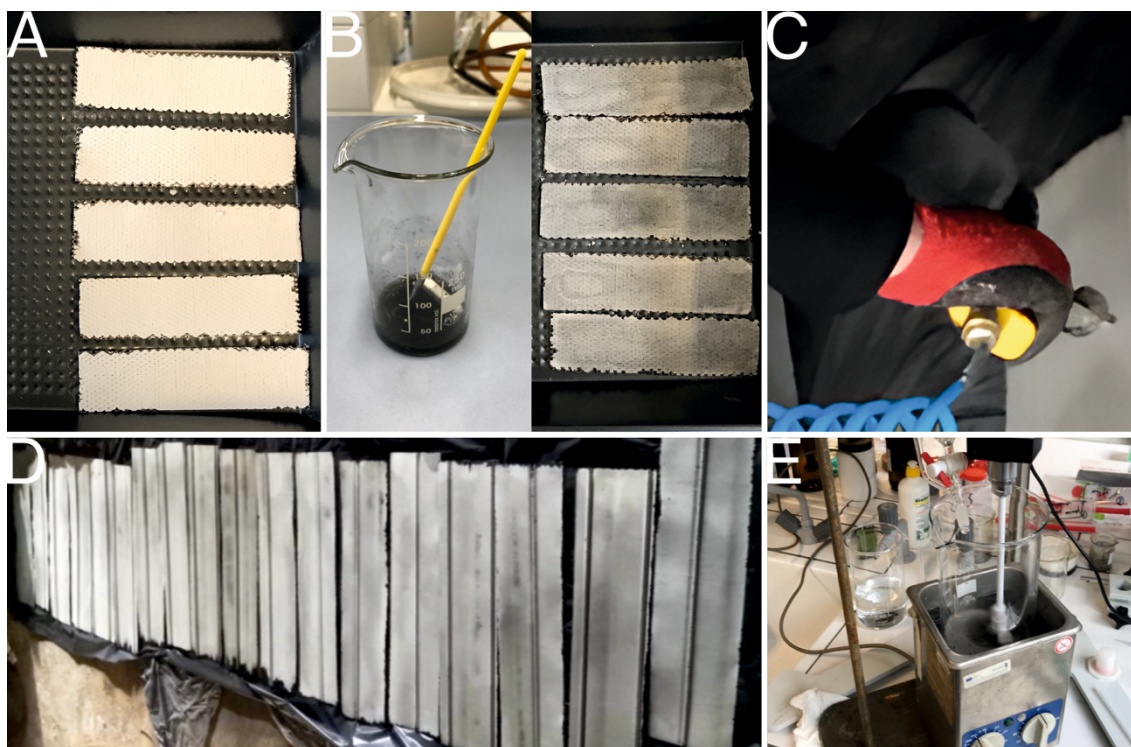
3.4.1. Oczyszczanie i przygotowanie płyt katalizatora do badań

Wyjęte z modułu poprzemysłowego katalizatora SCR płyty przycięto na wymiar 3x12 cm lub 15x70 cm. Płyty oczyszczono według opracowanej przez zespół metody [117], pozbywając się zanieczyszczeń siarką, fosforem, krzemem, glinem, metalami alkalicznymi, berylowcami i metalami ciężkimi. Sposób obejmował przepłukanie płyt wodą, 3 h kąpiel płyt w mieszaninie kwasów (50% r-r CH_3COOH + 10% r-r H_2SO_4 + 10% r-r H_3PO_4 + $(\text{COOH})_2$), 15 min kąpiel w wodzie demineralizowanej, 30 min ługowanie w kąpieli zasadowej (15% r-r NaOH + 30% r-r H_2O_2), 15 min kąpiel w wodzie demineralizowanej i 1 h kąpiel płyt w 25% roztworze kwasu octowego, który wiąże pozostały po kąpieli zasadowej sól i aktywuje miejsca kwasowe na powierzchni płyt. Zawartość poszczególnych składników roztworów myjących podano w części eksperymentalnej. Płytki wyjęte z roztworu kwasu octowego przemyto wodą demineralizowaną i suszono w 120°C przez 3 h, odparowując resztę kwasu octowego.

3.4.2. Synteza farby z nanocząstkami Re, Pd, Ni i impregnacja płyt katalizatora

Czyste płyty impregnowałem roztworem koloidalnym mieszanki nanocząstek Re, Pd, Ni (nanofarba). W tym celu syntezowano nanocząstki według metody [102,103], którą omówiono w rozdziale 2.5.2. Zdjęcia z procesu pokazano na rysunku 32 (str. 61). Nanofarbę otrzymałem przez rozpuszczenie soli wybranych metali w wodnym roztworze poli(alkoholu winylowego) i redukcję jonów tych metali wkroplonym ~0,1 M wodnym roztworem borowodorku sodu (NaBH_4). W części eksperymentalnej, w tabeli 15 podano ilość użytego prekursora metalu, poli(alkoholu winylowego), wody i NaBH_4 w zależności od syntezy roztworu dla impregnacji pięciu płytek 3x12 cm lub osiemnastu płyt 15x70 cm. Otrzymane roztwory pozwalały uzyskać około 0,5% stężenie metali uszlachetniających w materiale po impregnacji. Zgodnie z doniesieniem [84], jest to optymalne stężenie wzbogacających nanocząstek metalu w masie $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-TiO}_2$ katalizatora $\text{NH}_3\text{-SCR}$. Możliwe jest wówczas uzyskanie

wysokiej aktywności i selektywności do azotu przy umiarkowanym wpływie dodatkowego składnika aktywnego na utlenianie amoniaku (czynnika redukującego). Stosunek molowy Re:Pd:Ni (podczas naważania) przyjęto na 1:10:100 z uwagi na cenę rynkową metali (Re>Pd>Ni).



Rysunek 32. Modyfikacja płyt $V_2O_5-WO_3-TiO_2$ nano-(Re, Pd, Ni). Płytki 3x12 cm przed (A) i po (B) impregnacji. Płytki 15x70 cm w trakcie (C) i po (D) impregnacji. Synteza nanofarby (E).

Płytki 3x12 cm impregnowałem nanofarwą przy pomocy pędzla (rysunek 32 B) w kolejnych sekwencjach pomiędzy krótkim suszeniem w suszarce w 120°C. Poli(alkohol winylowy) usunięto z powierzchni płytek przez rozkład termiczny i zgazowanie w 300–450°C. Pozostałe z syntezy sole usunięto, wystawiając płytki na działanie gazowego wodoru w temperaturze 400–500°C. Płytki przed i po impregnacji pokazano na rysunku 32 A i B.

Dla większego rozmiaru płyt sposób impregnacji przy pomocy pędzla był mało efektywny i niezbyt precyzyjny. Jednolite pokrycie nanometalem powierzchni płyt 15x70 cm uzyskano przy pomocy pistoletu lakierniczego z mieszalnikami nanofarby (rysunek 32 C). Ta autorska metoda pozwoliła na skrócenie czasu impregnacji, równomierne pokrycie nanometalem powierzchni oraz zwiększenie wydajności

preparatu. Zaimpregnowane płyty pozostawiono do wyschnięcia na 72 h. Płyty po impregnacji pokazano na rysunku 32 D.

3.4.3. Analiza składu katalizatora

Skład pierwiastkowy badanych płyt 3x12 cm i 15x70 cm określono metodą EDXRF. Wyniki próbek płyt po impregnacji pędzlem (płyty 3x12 cm) i aerozolem (płyty 15x70 cm) oraz płyt impregnowanych aerozolem (płyty 15x70 cm) po około 100 h teście NH₃-SCR w ~200°C, w warunkach rzeczywistych (redukcji NO_x ze spalin kotła gazowego) zestawiono w tabeli 9.

Tabela 9. Analiza EDXRF próbek impregnowanych nano-(Re, Pd, Ni) płyt readaptowanego katalizatora deNO_x (NH₃-SCR).

Pierwiastki	Skład materiału		
	[%]		
	Próbka impregnowana pędzlem	Próbka impregnowana aerozolem	Próbka impregnowana aerozolem po ~100 h redukcji NO _x
Al	0,991	0,922	0,438
Si	2,561	3,433	2,723
P	0,061	0,210	0,164
K	0,020	0,057	0,033
Ca	0,984	1,011	0,823
V	0,289	0,384	0,371
Cr	0,041	2,864	0,018
Mn	0,002	0,122	0,005
Fe	0,679	4,898	0,471
Ni	0,235	0,345	0,035
As	0,046	0,155	0,172
Sr	0,003	0,011	0,009
Zr	0,026	0,009	0,008
Nb	0,080	0,045	0,043
Mo	0,004	0,049	0,074
Pd	0,166	0,044	-
W	2,581	3,746	3,290
Tl	0,010	0,033	0,024
Re	0,006	0,003	-
Ti	91,213	81,660	91,299

W obu rozmiarach impregnowanych płyt osiągnięto łączne stężenie implementowanych metali wynoszące 0,4% (zakładano 0,5%). Natomiast zakładany stosunek molowy Re:Pd:Ni równy 1:10:100 w rzeczywistości wynosił 1:49:125 dla analizy próbki płyty impregnowanej pędzlem (płytki 3x12 cm) i 1:20:294 dla próbki płyty impregnowanej aerozolem (płytki 15x70 cm).

Zawartość metali uszlachetniających dla próbki płytki 3x12 cm po teście redukcji NO_x (NH₃-SCR) w 350°C w warunkach laboratoryjnych nie uległa istotnej zmianie (dane nieprezentowane). Natomiast przegląd składu dla płyt 15x70 cm po teście w ~200°C, w warunkach rzeczywistych przez ~100 h pracy katalizatora, wykazał spadek zawartości badanych metali. Jedną z prawdopodobnych przyczyn tego zjawiska może być odprysk nanocząstek, wskutek zbyt szybkiego przyrostu temperatury. Inna przyczyna to mniej stabilne warunki pracy i dłuższy czas pracy. Ponadto gradient wprowadzonych nanometali w płytkach 15x70 cm może mieć swoje maksimum na powierzchni, natomiast w płytkach 3x12 cm tuż przed granicą powierzchni np. w porach, co wynikać może z różnicy w nanoszeniu nanocząstek przez rozpylacz, a mechaniczne rozprowadzanie za pomocą pędzla. Zakotwiczenie nanocząstek w płytkach 3x12 cm może być więc mocniejsze, a przez to odpadanie nanometali od powierzchni nośnika trudniejsze. Dodatkowo zauważyć należy, że zmianie uległa obecność metali o najmniejszym stężeniu (Pd i Re), czyli nanocząstek o najmniejszym rozmiarze. Im mniejsze stężenie jonów metalu w zredukowanym roztworze, tym mniejsza wielkość klastrów metalu. Zatem kluczowym może być również rozmiar stosowanych nanocząstek.

3.4.4 Aktywność katalizatora w selektywnej katalitycznej redukcji NO_x w warunkach laboratoryjnych i rzeczywistych.

Modyfikowane powierzchniowo nano-(Re, Pd, Ni) readaptowane z przemysłowego katalizatora NH₃-SCR płyt V₂O₅-WO₃-TiO₂ badano w selektywnej katalitycznej redukcji tlenków azotu. Katalizatory w kształcie prostopadłościanu złożonego z pięciu równoległych do siebie płyt 3x12 cm lub 18 płyt 15x70 cm testowano odpowiednio w 350°C, w reaktorze przepływowym ze złożem nieruchomym dla mieszanki gazu 0,2% NO₂ + 5% O₂ + 94,8% He z reduktorem NH₃ w mieszanice 0,2% NH₃ + 5% O₂ + 94,8% He (warunki laboratoryjne) oraz w ~200°C, w specjalnej instalacji zasilanej spalinami palnika gazowego i reduktorem NH₃ (warunki rzeczywiste).

W testach laboratoryjnych 5-płytkowy katalizator wzbogacony nano-(Re, Pd, Ni) w 350°C wykazał 90,8% konwersji NO₂ do N₂ przy selektywności 99,3%. Poprawa aktywności względem materiału referencyjnego (5-płytkowy katalizator po myciu, nieimpregnowany) wynosiła 27,2% przy nieziennej selektywności. W tabeli 10 porównano otrzymane wyniki z eksperymentem [84], w którym zmielona masa handlowo dostępnego katalizatora SCR (1%V₂O₅, 3%WO₃, na nośniku TiO₂) została wzbogacona metalami szlachetnymi; Ag, Pd, Pt i testowana w NH₃-SCR

Tabela 10. Konwersja NO_x i selektywność N₂ modyfikowanych katalizatorów NH₃-SCR (V₂O₅-WO₃-TiO₂).

Lp.	Katalizator	Warunki reakcji	¹ X [%]	² S [%]	Ref.
1	płytkowy V ₂ O ₅ -WO ₃ -TiO ₂	350°C, 0,2% NO ₂ , 0,4% NH ₃ , 5% O ₂ , 94,8% He,	73	99	-
2	płytkowy 0,4%(Re,Pd,Ni)/V ₂ O ₅ -WO ₃ -TiO ₂	przepływ = 2 dm ³ /h, ³ GHSV = 61,73 h ⁻¹	91	99	-
3	proszkowy 1%V ₂ O ₅ ,3%WO ₃ /TiO ₂	350°C,	87	99	[84]
4	proszkowy 0,5%Ag/(1%V ₂ O ₅ ,3%WO ₃ /TiO ₂)	0,005% NO, 0,005% NH ₃ , 4% O ₂ , 95,99% N ₂ ,	90	93	[84]
5	proszkowy 0,5%Pd/(1%V ₂ O ₅ ,3%WO ₃ /TiO ₂)	przepływ = 60 dm ³ /h, ³ GHSV = 40000 h ⁻¹	93	95	[84]
6	proszkowy 0,5%Pt/(1%V ₂ O ₅ ,3%WO ₃ /TiO ₂)		90	89	[84]

¹ X – konwersja NO₂ lub NO

² S – selektywność do N₂

³ GHSV – Gas Hourly Space Velocity (strumień objętościowy reagentów na jednostkę objętości katalizatora w jednostce czasu)

Wyniki dla katalizatorów z tabeli są podobne. Jednakże przeważająca zawartość niklu w układzie Re-Pd-Ni modyfikatora, wyróżnia go w kwestii ceny. Stosowanie tych samych ilości czystego palladu lub platyny, co badanej mieszanki jest aż od 5 do 6,5-krotnie droższe. Modyfikator Re-Pd-Ni ustępuje tylko kosztom uszlachetnienia srebrem, ale znacząco zyskuje w poprawie aktywności niskotemperaturowej. Testy w ~200°C, w warunkach rzeczywistych wykazały powyżej 85% konwersję NO_x.

Natomiast katalizator 0,5%Ag/(1%V₂O₅,3%WO₃/TiO₂) w 200°C osiąga tylko 65% konwersję NO.

Modyfikowany 18-płytowy katalizatora SCR testowano w niskotemperaturowych (~200°C) warunkach rzeczywistych o niewielkim zapyleniu. Badania miały sprawdzić możliwość adaptowania katalizatora 0,4%(Re,Pd,Ni)/V₂O₅-WO₃-TiO₂ w układach typu *tail-end*. Wstępne wyniki wykazały 90% aktywność przy 99% selektywności do azotu. Jednakże wraz z wydłużeniem czasu pracy katalizatora obserwowano spadek konwersji, czego przyczyną był regres stężenia metali uszlachetniających. Analiza EDXRF dla próbki katalizatora po ~100 h pracy wykazała brak obecności Re i Pd oraz znaczący spadek zawartości Ni. Konwersja katalizatora spadła do 84%, a dalszy czas pracy wykazywał niższe wartości. Hipotetyczne przyczyny utraty metali uszlachetniających podano w rozdziale 3.4.3. Prace nad poprawą ich adhezji są przedmiotem dalszych badań Centrum Projektowania i Syntezy Leków i Materiałów przy Uniwersytecie Śląskim.

4. Część eksperymentalna

4.1. Nanocząstki Re, Ru, Pd, Au na matrycy krzemionkowej

4.1.1. Sposób syntezy oraz użyte odczynniki

Odczynniki i materiały: metanol „Stanlab”, woda amoniakalna 25% „Chempur”, tetraetyloortokrzemian (ang. tetraethyl orthosilicate, TEOS) 98% „Acros Organics”, woda demineralizowana, prekursor metalu: wodny roztwór kwasu nadrenowego 76,5% „Acros Organics”, chlorek rutenu (III) 36,5% „Acros Organics”, roztwór chlorku palladu (II) w 3M kwasie solnym, kwas tetrachlorozłotowy (III) tetrahydrat „Avantor Performance Material”.

Synteza krzemionki: Około 20 g krzemionki (późniejszej matrycy dla nanocząstek) syntezowano w następujący sposób. Do wiadra o pojemności 3 L i zaopatrzonego w mieszadło mechaniczne wleto 1105 mL metanolu oraz 388,2 mL 25% wody amoniakalnej. Po 15 minutach mieszania dodano 75, 2 mL 98% tetraetyloortokrzemianu i całość mieszano przez 3 h. Otrzymany koloidalny roztwór krzemionki odwirowano, a supernatant zdekantowano. Krzemionkę przemywano wodą i wirowano aż do uzyskania neutralnego odczynu pH.

Synteza nanometalu na krzemionce: Krzemionkę (~20 g) po odwirowaniu zawieszono w 20 mL wody demineralizowanej w zlewce o pojemności 100 mL

za pomocą łaźni sonicznej i mieszadła mechanicznego. Po 90 min sonikacji i mieszania do mieszającego się roztworu dodano kroplami nasycony roztwór wybranego prekursora metalu. Ilość prekursora dla 20 g materiału i 1% obciążenia krzemionki metalem podano w tabeli 11. Jednorodny produkt wysuszono do stałej masy, a następnie mielono, przesiewano i poddano redukcji wodorem w $\sim 500^{\circ}\text{C}$

Tabela 11. Ilość prekursora metalu dla syntezy 20 g materiału 1% M/SiO₂ (M = Re, Ru, Pd, Au).

Lp.	Rodzaj materiału	Ilość prekursora metalu			
		[mg]			
		HReO ₄	RuCl ₃	PdCl ₂	HAuCl ₄
1	1%Re/SiO ₂	269,8	-	-	-
2	1%Ru/SiO ₂	-	410,5	-	-
3	1%Pd/SiO ₂	-	-	333,3	-
4	1%Au/SiO ₂	-	-	-	345,0

4.1.2. Metody analityczne i mikroskopowe

Analiza mikroskopowa: Nanocząstki Re, Ru, Pd, Au na nośniku krzemionkowym badano przy użyciu transmisyjnego mikroskopu elektronowego S/TEM TITAN 80-300 firmy Thermo Fischer Scientific (dawniej FEI) wyposażonego w system skanowania STEM (ang. Scanning Transmission Electron Microscopy), detektory skaningowo-transmisyjne BF (ang. Bright Field), DF (ang. Dark Field) i HAADF (ang. High Angle Annular Dark Field), korektor aberracji sferycznej kondensora Cs CETCOR firmy CEOS, kamerę Ultrascan firmy Gatan, spektrometr dyspersji energii EDS (ang. Energy Dispersive Spectroscopy) firmy EDAX. Próbki do badań TEM przygotowywano techniką proszkową. Badania dokonano we współpracy z Laboratorium Badania Materiałów Politechniki Śląskiej.

Analiza EDXRF: Skład pierwiastkowy materiału M/SiO₂ (M = Re, Ru, Pd, Au) wyznaczono za pomocą spektroskopii fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii (ang. Energy Dispersive X-Ray Fluorescence, EDXRF), korzystając z spektrometru Epsilon 3 (Panalytical, Almelo, The Netherlands) wyposażonego w lampę rentgenowską Rh z oknem Be 50 μm i maksymalną mocą 9 W. Spektrometr był wyposażony w termoelektrycznie chłodzony krzemowy detektor dryftu (ang. Silicon Drift Detector, SDD) z oknem Be 8 μm i rozdzielczością 135 eV dla 5,9 keV. Analiza

ilościowa została przeprowadzona przy użyciu oprogramowania Omnian i była oparta na metodzie parametrów fundamentalnych (ang. Fundamental Parameter Method, FPM) oraz dla następujących warunków pomiaru: 5 kV, czas zliczania 300 s, w atmosferze helu dla oznaczania Si; 12 kV, filtr wiązki pierwotnej Al 50 μm , czas zliczania 300 s, w atmosferze helu dla oznaczania Pd i Ru; 30 kV, filtr wiązki pierwotnej Ag 100 μm , czas zliczania 120 s, w atmosferze powietrza dla oznaczania Re i Au. Prąd lampy rentgenowskiej ustalono tak, aby nie przekraczał straty czasu martwego wynoszącej około 50%. Badanie wykonano we współpracy z zespołem Chemia Analityczna Uniwersytetu Śląskiego.

4.2. Katalizator bimetaliczny ze szkieletem Ni i nano-Re, -Ru, -Pd lub -Au

4.2.1. Sposób syntezy oraz użyte odczynniki i materiały

Odczynniki i materiały: wełna niklowa „Elemental Microanalysis” o grubości drutu 0,065 mm, siatka niklowa „Speorl KG” o grubości drutu 0,08 mm i rozmiarze oczek 125x224 μm , prekursor nanocząstek metalu; Re/SiO₂, Ru/SiO₂, Pd/SiO₂, Au/SiO₂ (patrz rozdział 4.1.1), wodorotlenek sodu „Stanlab”, woda demineralizowana, toluen „Chempur”, aceton „Pureland”, izopropanol „Eurochem BGD”.

Formowanie szkieletu Ni: Trójwymiarowe spójne nośniki niklowe; Ni-wełna, Ni-mielona_wełna, Ni-siatka, i Ni-piaskowana_siatka, wykonano przez Laboratorium Naukowo-Dydaktyczne Nanotechnologii i Technologii Materiałowych Politechniki Śląskiej. Do wytworzenia nośnika użyto handlowo dostępnej wełny niklowej lub siatki niklowej. Zwiniętą (uformowaną) siatkę lub wełnę umieszczono w cylindrycznej matrycy grafitowej i zamknięto z obu stron miedzianymi stemplami, które pełniły rolę elektrody w procesie impulsowego zgrzewania oporowego. Matrycę z wełną lub siatką umieszczono w symulatorze termomechanicznym Gleeble-3800 firmy Dynamic System Inc.. W pierwszym etapie siatka niklowa lub wełna zostały ściśnięte do odległości 6 mm między miedzianymi stemplami. Naprężenia ściskające wynosiło około 10–15 MPa. Gdy w komorze Gleeble'a wytworzono próżnię o wartości około 0,3 mBar, uruchomiono program podgrzania próbki do temperatury 700°C przez 10 s z dalszym sprasowaniem do grubości odpowiednio 3,3 mm dla siatki lub 3 mm dla wełny przy średnicy próbki 8,5 mm. Podczas eksperymentu przez formowany nośnik przepływał prąd elektryczny o wysokim natężeniu, pozwalając na osiągnięcie zadanej temperatury z szybkością nagrzewania 70°C/s. Zmodyfikowane nośniki otrzymano analogicznie,

z tym, że wełnę poddano wcześniejszemu mieleniu przez 15 minut w planetarnym młynie kulowym z kulkami cyrkonowymi o rozmiarze 20 mm. Z kolei siatka została wcześniej wypiaskowana, pocięta na fragmenty i nieregularnie ułożona warstwowo w kształcie krążka. Schemat wytwarzania nośnika pokazano na rysunku 13, na stronie 32.

Impregnacja szkieletu Ni nano-Re, -Ru, -Pd, -Au: Katalizatory M/Ni-wełna, M/Ni-mielona_wełna, M/Ni-siatka, i M/Ni-piaskowana_siatka (M = Re, Ru, Pd, Au) otrzymano, impregnując wcześniej odtłuszczone nośniki (szkielety) niklowe roztworem nanocząstek wybranych metali. Nanocząstki metalu uzyskano przez trawienie prekursora krzemionkowego; Re/SiO₂, Ru/SiO₂, Pd/SiO₂, Au/SiO₂ (patrz rozdział 4.1.1) 40% roztworem wodorotlenku sodu (NaOH). W tym celu naważki krzemionkowe zawieszono w 1 mL wody demineralizowanej w probówce przy pomocy łaźni ultradźwiękowej i dodano roztwór NaOH do połowy objętości próbki. Probówkę z zawartością obracano przez 18 h w mieszadło mechaniczne. Następnie nanocząstki odwirowywano i przemywano aż do uzyskania neutralnego pH. Nośniki niklowe odtłuszczono w toluenie, a następnie w acetonie z użyciem łaźni ultradźwiękowej oraz suszono w 120°C. Nanocząstki wybranego metalu zawieszono w 0,7 mL izopropanolu w zlewce umieszczonej w łaźni ultradźwiękowej. Roztwór pobrano do strzykawki o pojemności 1 mL wyposażoną w igłę. Roztwór koloidalny nanometalu naniesiono kroplami na uprzednio odtłuszczony i wysuszony nośnik nikłowy. Nasączony nośnik suszono w temperaturze 110°C. Procedurę nanoszenia i suszenia powtarzano aż do wyczerpania roztworu, za każdym razem zmieniając stronę impregnacji nośnika. Masę użytego prekursora krzemionkowego (M/SiO₂, M = Re, Ru, Pd, Au) do otrzymania nanocząstek impregnacyjnych oraz masę nośnika Ni przed impregnacją podano w tabeli 12.

Tabela 12. Ilość M/SiO₂ dla syntezy katalizatora M/Ni-szkielet (M = Re, Ru, Pd, Au).

Lp.	Katalizator	Zawartość procentowa nanometalu w katalizatorze [% wag.]	Masa nośnika Ni przed impregnacją [mg]	Masa prekursora M/SiO ₂ [mg]	Zawartość procentowa metalu w M/SiO ₂ [% wag.]
1	1%Ru/Ni-wełna	0,94	733,42	20,29	
2	1,5%Ru/Ni-wełna	1,50	726,10	41,15	1,040
3	1%Ru/Ni-mielona_wełna	0,91	726,38	20,10	

Lp.	Katalizator	Zawartość procentowa nanometalu w katalizatorze [% wag.]	Masa nośnika Ni przed impregnacją [mg]	Masa prekursora M/SiO ₂ [mg]	Zawartość procentowa metalu w M/SiO ₂ [% wag.]
4	1%Ru/Ni-siatka	0,95	1034,12	30,58	
5	1%Ru/Ni-piaskowana_siatka	0,69	991,11	12,69	
6	1%Re/Ni-wełna	0,60	731,78	213,74	0,808
7	1%Re/Ni-siatka	0,51	842,10	309,65	
8	1%Pd/Ni-wełna	0,76	716,37	26,74	0,864
9	1%Pd/Ni-siatka	0,76	968,40	24,77	
10	1%Au/Ni-wełna	0,88	702,60	28,41	0,711
11	1%Au/Ni-siatka	0,78	836,00	33,61	

4.2.2. Metody analityczne i analiza powierzchni oraz struktury

Analiza mikroskopowa: Katalizatory M/Ni-wełna, M/Ni-mielona_wełna, M/Ni-siatka, i M/Ni-piaskowana_siatka (M = Re, Ru, Pd, Au) badano przy pomocy skaningowego mikroskopu elektronowego (ang. Scanning Electron Microscopy, SEM) SUPRA 35 Zeiss wyposażonego w detektor EDS (ang. Energy Dispersive Spectroscopy, EDS). Badania dokonano we współpracy z Laboratorium Badania Materiałów Politechniki Śląskiej.

Analiza EDXRF: Skład metali katalizatora M/Ni-wełna, M/Ni-mielona_wełna, M/Ni-siatka, i M/Ni-piaskowana_siatka (M = Re, Ru, Pd, Au) wyznaczono za pomocą spektroskopii fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii (ang. Energy Dispersive X-Ray Fluorescence, EDXRF), korzystając z spektrometru Epsilon 3 (Panalytical, Almelo, The Netherlands) wyposażonego w lampę rentgenowską Rh z oknem Be 50 μm i maksymalną mocą 9 W. Spektrometr był wyposażony w termoelektrycznie chłodzony krzemowy detektor dryftu (ang. Silicon Drift Detector, SDD) z oknem Be 8 μm i rozdzielczością 135 eV dla 5,9 keV. Analiza ilościowa została przeprowadzona przy użyciu oprogramowania Omnian i była oparta na metodzie parametrów fundamentalnych (ang. Fundamental Parameter Method, FPM) oraz dla następujących warunków pomiaru: 12 kV, filtr wiązki pierwotnej Al 50 μm, czas zliczania 300 s, w atmosferze helu dla oznaczania Pd i Ru; 30 kV, filtr wiązki pierwotnej Ag 100 μm, czas zliczania 120 s, w atmosferze powietrza dla oznaczania Ni, Re i Au. Prąd lampy

rentgenowskiej ustalono tak, aby nie przekraczał straty czasu martwego wynoszącej około 50%. Badanie wykonano we współpracy z zespołem Chemia Analityczna Uniwersytetu Śląskiego.

Analiza XRD: Wielkość krystalitów oraz parametry sieciowe dla katalizatorów M/Ni-wełna, M/Ni-mielona_wełna, M/Ni-siatka, i M/Ni-piaskowana_siatka (M = Re, Ru, Pd, Au) wyznaczono techniką dyfrakcji rentgenowskiej (ang. X-Ray Diffraction, XRD) przeprowadzoną na dyfraktometrze PANalytical Empyrean z promieniowaniem Cu K α (40 kV, 30 mA) i detektorem PIXcel. Dane zbierano w zakresie 20°–100° 2 θ z krokiem 0,0131°. Jakościową rentgenograficzną analizę fazową (ang. qualitative phase analysis) opracowano z wykorzystaniem programu X'Pert High Score Plus i danych z bazy ICDD PDF-4. Parametry sieci krystalicznej obliczono przy użyciu programu Chekcell V4. Badanie wykonano we współpracy z zespołem Fizyka Fazy Skondensowanej Instytutu Fizyki im. Augusta Chełkowskiego Uniwersytetu Śląskiego.

Analiza XPS: Skład chemiczny najlepszego układu Ru/Ni-wełna po 24 h metanizacji CO₂ i po regeneracji wodorem określono za pomocą spektroskopii fotoelektronów wzbudzonych promieniowaniem rentgenowskim (ang. X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS). Pomiar przeprowadzono korzystając ze spektrometru Physical Electronic 5700 (Physical Electronics, Chanhassen, MN, USA) wyposażonego w lampę rentgenowską z aluminiową anodą i monochromatorem. Al K α (1486,6 eV). Pomiar wykonano z powierzchni wełny niklowej w temperaturze pokojowej. Średnica obszaru analizy (zbierania fotoelektronów) wynosiła 30 μ m. Widma przeglądowe otrzymano w zakresie energii wiązania (-2–1402 eV), a wysokorozdzielcze widm poziomów Ni2p, Ru3d, C1s i O1s w zakresach dostosowanych dla danego pierwiastka. Obliczenie koncentracji atomowej i wagowej oraz analizę stanów chemicznych przeprowadzono przy użyciu oprogramowania MULTIPAK (v.9.6.0.1, ULVAC PHI, Chigasaki, Japonia) firmy Physical Electronics. Dekonwolucję linii poziomu C1s i Ru3d przeprowadzono przy zastosowaniu tła typu Shirley oraz asymetrycznych (dla Ru3d) i gaussowsko-lorentzowskich (dla C1s) kształtów linii. Przypisanie pików i identyfikację stanów chemicznych oparto na bazie danych NIST. Badanie wykonano we współpracy z zespołem Fizyka Fazy Skondensowanej Instytutu Fizyki im. Augusta Chełkowskiego Uniwersytetu Śląskiego.

Analiza SSA: Powierzchnię właściwą (ang. Specific Surface Area, SSA) nośników Ni-wełna, Ni-mielona_wełna, Ni-siatka, i Ni-piaskowana_siatka wyznaczono metodą BET (izotermy Brunauera-Emmetta-Tellera, BET). Stosowano analizator Gemini VII 2390 (Micromeritics Instruments Corp., Norcross, GA, USA), pomiar prowadzono w temperaturze wrzenia azotu (-196°C) przy użyciu metody Brunauer-Emmet-Teller (BET). Próbki przed pomiarami poddano obróbce termicznej w temperaturze 300°C przez 1 h, korzystając z systemu odgazowywania VacPrep 061 (Micromeritics Instruments Corp., Norcross, GA, USA). Próbki, które nie były analizowane bezpośrednio po procedurze odgazowania, przechowywano w temperaturze 60°C . Poprawność działania urządzenia została zweryfikowana poprzez analizę materiału referencyjnego sadzy o znanej powierzchni (P/N 004-16833-00 od Micromeritics, Norcross, GA, USA). Badanie wykonano we współpracy z Instytutem Inżynierii Materiałowej Uniwersytetu Śląskiego.

4.2.3. Aparatura i pomiar metanizacji CO_2

Metanizacja CO_2 : Katalizatory M/Ni-wełna, M/Ni-mielona_wełna, M/Ni-siatka i M/Ni-piaskowana_siatka (M = Re, Ru, Pd, Au) badano w metanizacji CO_2 w kwarcowym reaktorze przepływowym z nieruchomym złożem o średnicy 8,5 mm pod ciśnieniem atmosferycznym. Reaktor ogrzewano piecem oporowym. Mieszanka gazu zasilającego składała się z 20% CO_2 + 80% H_2 i była podawana w sposób ciągły z prędkością przepływu $3 \text{ dm}^3/\text{h}$. Konwersję CO_2 do CH_4 monitorowano za pomocą analizy gazów wylotowych przy użyciu analizatora gazów GX-6000 RIKEN i chromatografu gazowego SRI 310 C wyposażonego w detektor przewodności cieplnej (kolumna o średnicy 1/8 cala i długości 3 m, mikropakowana węglem aktywnym, 80-100 mesh; temperatura kolumny 80°C , gaz nośny argon o natężeniu przepływu $10 \text{ dm}^3/\text{h}^{-1}$). Granica wykrywalności metanu dla analizator GX-6000 wynosiła 1 ppm a dla chromatografu gazowego SRI 310 C 10 ppm. W przypadku testu z grzaniem indukcyjnym złoża stosowano nagrzewnicę indukcyjną o mocy 100 W. Parametry takie jak wielkość i wymiary złoża katalizatora, przepływy i skład substratów pozostały bez zmian. Temperaturę mierzono dla gazów wylotowych zaraz za złożem.

4.3. Katalizator trimetaliczny (Re, Pd)/Ni i (Re, Pd)/Ni-Mo

4.3.1. Sposób syntezy oraz użyte odczynniki i materiały

Odczynniki i materiały: proszek niklowy 99,8% 50 μm „Sigma-Aldrich”, proszek stopu niklowo-molibdenowego (Ni₈₀Mo₂₀) <150 μm „Good Fellow”, siatka niklowa „Speorl KG” o grubości drutu 0,06 mm i rozmiarze oczek 99x101 μm , prekursor nanocząstek metalu; Re/SiO₂, Pd/SiO₂, (patrz rozdział 4.1.1), wodorotlenek sodu „Stanlab”, woda demineralizowana.

Synteza katalizatora proszkowego (Re Pd)/Ni i (Re Pd)/Ni-Mo: Nanocząstki Re i Pd na matrycy krzemionkowej (patrz rozdział 4.1.1) zawieszono w ~2 mL wody w probówce wirówkowej 50 mL za pomocą myjki ultradźwiękowej. Do próbki dodano nośnik docelowy: ziarna niklu lub ziarna stopu Ni-Mo oraz 23 mL 40% roztwór wodorotlenku sodu. Probówkę z zawartością obracano przez 18 h w mieszadle mechanicznym. Następnie materiał odwirowywano i przemywano aż do uzyskania neutralnego pH. Otrzymany katalizator suszono do stałej masy w suszarce laboratoryjnej w 120°C. Masy naważek Re/SiO₂ (0,808% Re) i Pd/SiO₂ (0,864% Pd) podano w tabeli 13.

Tabela 13. Masy naważek Re/SiO₂ i Pd/SiO₂ dla syntezy 1g katalizatora (Re Pd)/Ni lub (Re Pd)/Ni-Mo.

Lp.	Katalizator	Ni lub Ni-Mo [mg]	0,808%Re/SiO ₂ [mg]	0,864%Pd/SiO ₂ [mg]
1	0,3%(Re, Pd)(1:3)/Ni	997	136,8	219,3
2	0,3%(Re, Pd)(1:8)/Ni	997	66,6	284,9
3	0,3%(Re, Pd)(1:8)/Ni-Mo	997	66,6	284,9
4	0,15%(Re, Pd)(1:8)/Ni-Mo	998,5	33,3	142,5

Formowanie płytek Ni-Mo: Płytkowy katalizator (Re, Pd)/Ni-Mo przygotowano we współpracy z Instytutem Inżynierii Materiałowej Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach. Pięć płytek o wymiarze 3x12 cm wykonano w formie prostokątnej kieszeni z handlowo dostępnej siatki niklowej i wypełnionej granulatem Ni-Mo. Kieszenie uformowano przez zgięcie prostokątnej siatki w pół i zamknięcie krawędzi zgrzewaną niklową taśmą. Do każdej kieszeni dodano 9,97 g mielonego wcześniej proszku Ni-Mo i materiały spiekano przez 12 h w 900°C, w atmosferze argonu, w elektrycznym piecu muflowym SNOL 3/1100 LHM21.

Impregnacja płytek Ni-Mo nano-(Re, Pd): Nanocząstki Re i Pd w stosunku molowym 1:8 osadzono na wcześniej przygotowanych kieszeniach Ni-Mo w stężeniu 0,3% wag. w stosunku do ilości proszku wypełnienia kieszeni. Dla każdej pojedynczej kieszeni zawierającej 9,97 g granulatu Ni-Mo odważono 666,3 mg Re/SiO₂ (0,808% Re) oraz 2849,1 mg Pd/SiO₂ (0,864% Pd). Nanocząstki metali uzyskano przez trawienie prekursora krzemionkowego; Re/SiO₂, Pd/SiO₂ 40% roztworem wodorotlenku sodu (NaOH). W tym celu naważki krzemionkowe zawieszono w ~3 mL wody demineralizowanej w probówce wirówkowej 50 mL za pomocą łaźni ultradźwiękowej i dodano roztwór NaOH do połowy objętości próbówki. Probówkę z zawartością obracano przez 18 h w mieszadle mechanicznym. Następnie nanocząstki odwirowywano i przemywano aż do uzyskania neutralnego pH. Nanocząstki Re i Pd zawieszono w 5 mL wody destylowanej w zlewce umieszczonej w łaźni ultradźwiękowej. Roztwór naniesiono na płytkę Ni-Mo przy użyciu strzykawki o pojemności 1 mL wyposażoną w igłę. Nasączony nośnik suszono w temperaturze 120°C. Procedurę nanoszenia i suszenia powtarzano aż do wyczerpania roztworu, za każdym razem zmieniając stronę impregnacji nośnika. Na koniec płytki 0,3%(Re, Pd)(1:8)/Ni-Mo umieszczono w elektrycznym piecu muflowym SNOL 3/1100 LHM21 w celu powolnego spiekania nanocząstek z nośnikiem w 300°C przez ~6 h w atmosferze argonu.

4.3.2. Metody analityczne i analiza powierzchni oraz struktury

Analiza EDXRF: Skład metali próbek (Re, Pd)/Ni, (Re, Pd)/Ni-Mo, M/Ni (M = Re, Rh, Pd, Pt) oraz Ni i Ni-Mo wyznaczono za pomocą spektroskopii fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii (ang. Energy Dispersive X-Ray Fluorescence, EDXRF), korzystając z spektrometru Epsilon 3 (Panalytical, Almelo, The Netherlands) wyposażonego w lampę rentgenowską Rh z oknem Be 50 µm i maksymalną mocą 9 W. Spektrometr był wyposażony w termoelektrycznie chłodzony krzemowy detektor dryftu (ang. Silicon Drift Detector, SDD) z oknem Be 8 µm i rozdzielczością 135 eV dla 5,9 keV. Analiza ilościowa została przeprowadzona przy użyciu oprogramowania Omnian i była oparta na metodzie parametrów fundamentalnych (ang. Fundamental Parameter Method, FPM) oraz dla następujących warunków pomiaru: 12 kV, filtr wiązki pierwotnej Al 50 µm, czas zliczania 300 s, w atmosferze helu dla oznaczania Rh, Pd, Pt; 30 kV, filtr wiązki pierwotnej Ag 100 µm, czas zliczania 120 s, w atmosferze powietrza dla oznaczania Ni, Mo, Re. Prąd lampy

rentgenowskiej ustalono tak, aby nie przekraczał straty czasu martwego wynoszącej około 50%. Badanie wykonano we współpracy z zespołem Chemia Analityczna Uniwersytetu Śląskiego.

Analiza mikroskopowa: Katalizatory (Re Pd)/Ni i (Re Pd)/Ni-Mo badano przy użyciu transmisyjnego mikroskopu elektronowego S/TEM TITAN 80-300 firmy Thermo Fischer Scientific (dawniej FEI) wyposażonego w system skanowania STEM (ang. Scanning Transmission Electron Microscopy), detektory skaningowo-transmisyjne BF (ang. Bright Field), DF (ang. Dark Field) i HAADF (ang. High Angle Annular Dark Field), korektor aberracji sferycznej kondensora Cs CETCOR firmy CEOS, kamerę Ultrascan firmy Gatan, spektrometr dyspersji energii EDS (ang. Energy Dispersive Spectroscopy) firmy EDAX. Próbki do badań TEM przygotowywano techniką proszkową i korzystano z siateczki LC300Cu100 (ang. Lacey Carbon Film 300 Mesh Copper 100) firmy EMR. Próbki obserwowano również za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (ang. Scanning Electron Microscopy, SEM) SUPRA 35 Zeiss wyposażonego w detektor EDS (ang. Energy Dispersive Spectroscopy). Badań dokonano we współpracy z Laboratorium Badania Materiałów Politechniki Śląskiej.

Analiza XPS: Skład chemiczny próbek (Re, Pd)/Ni, (Re, Pd)/Ni-Mo i Ni-Mo analizowano za pomocą spektroskopii fotoelektronów wzbudzonych promieniowaniem rentgenowskim (ang. X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS). Pomiar przeprowadzono, korzystając z spektrometru Physical Electronic 5700 (Physical Electronics, Chanhassen, MN, USA) wyposażonego w lampę rentgenowską z aluminiową anodą i monochromatorem. Al K α (1486,6 eV). Średnica obszaru analizy (zbierania fotoelektronów) wynosiła 80 μ m. Dla każdej próbki zmierzono widma przeglądowe i wysoko rozdzielcze widma poziomów rdzeniowych. Zastosowano neutralizator, aby skompensować efekt ładowania się powierzchni próbek. Obliczenia stężeń atomowych i analizę widm o wysokiej rozdzielczości wykonano przy użyciu oprogramowania MULTIPAK (v.9.6.0.1, ULVAC PHI, Chigasaki, Japonia) firmy Physical Electronics. Ze względu na zaobserwowane ładowanie powierzchni próbek, widma kalibrowano przy użyciu C1s (284,6eV). Linie poziomów rdzeniowych wykrytych pierwiastków fitowano przy użyciu tła typu Shirley i kształtu linii Gaussa-Lorentza. Przypisanie pików i identyfikację stanów chemicznych oparto na bazie danych NIST i wewnętrznej bazie danych MULTIPAK. Badanie wykonano we

współpracy z zespołem Fizyka Fazy Skondensowanej Instytutu Fizyki im. Augusta Chełkowskiego Uniwersytetu Śląskiego.

Analiza SSA: Powierzchnię właściwą (ang. Specific Surface Area, SSA) próbek (Re, Pd)/Ni i (Re, Pd)/Ni-Mo wyznaczono metodą BET (izotermy Brunauer-Emmett-Tellera, BET). Stosowano analizator Gemini VII 2390 (Micromeritics Instruments Corp., Norcross, GA, USA), pomiar prowadzono w temperaturze wrzenia azotu (-196°C) przy użyciu metody Brunauer-Emmett-Teller (BET). Próbki przed pomiarami poddano obróbce termicznej w temperaturze 300°C przez 1 h, korzystając z systemu odgazowywania VacPrep 061 (Micromeritics Instruments Corp., Norcross, GA, USA). Próbki, które nie były analizowane bezpośrednio po procedurze odgazowania, przechowywano w temperaturze 60°C . Poprawność działania urządzenia została zweryfikowana poprzez analizę materiału referencyjnego sadzy o znanej powierzchni (P/N 004-16833-00 od Micromeritics, Norcross, GA, USA). Badanie wykonano we współpracy z Instytutem Inżynierii Materiałowej Uniwersytetu Śląskiego.

4.3.3. Aparatura i pomiar redukcji NO_x i rozkładu NH₃

Redukcja NO_x (NH₃-SCR): Test aktywności proszkowych katalizatorów (Re, Pd)/Ni, (Re Pd)/Ni-Mo, M/Ni (M = Re, Rh, Pd, Pt) i Ni w selektywnej katalitycznej redukcji NO_x z reduktorem NH₃ przeprowadzono w kwarcowym reaktorze przepływowym z nieruchomym złożem (200 mg) pod ciśnieniem atmosferycznym. Mieszanina gazów zasilających składała się z wlotu I: 0,2% NO₂ + 5% O₂ + 94,8% He i wlotu II: 0,2% NH₃ + 5% O₂ + 94,8% He w stosunku objętościowym 1:2. Całkowite natężenie przepływu wynosiło 3 dm³/h. Gazy wylotowe monitorowano za pomocą chromatografii gazowej z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (GC-FID). W przypadku testu z grzaniem indukcyjnym złoża stosowano nagrzewnicę indukcyjną o mocy 100 W. Parametry, takie jak masa i wymiar złoża katalizatora, przepływ i skład substratów pozostały bez zmian. Temperaturę mierzono dla gazów wylotowych zaraz za złożem. Katalizator płytkowy w kształcie prostopadłościanu z pięciu równoległych płytek 3x12 cm testowano analogicznie, z tym że złożo było wymiaru 3x12x1,2 cm, a natężenie przepływu gazu zasilającego wynosiło 2 dm³/h. W badaniach z udziałem pary wodnej gaz zasilający zawierał 5% pary wodnej.

Rozkład NH₃: Proszkowe katalizatory (Re, Pd)/Ni-Mo, badano pod względem rozkładu reduktora NH₃ w NH₃-SCR poprzez test krakingu amoniaku. Reakcje

prowadzono w kwarcowym reaktorze przepływowym o średnicy 7,5 mm, z nieruchomym złożem (200 mg) i pod ciśnieniem atmosferycznym. Złoże ogrzewano indukcyjnie nagrzewnicą indukcyjną o mocy 100 W. Gazem zasilającym był amoniak o czystości 99,8% podawany w sposób ciągły z prędkością przepływu 3 dm³/h. Konwersję NH₃ do N₂ i H₂ monitorowano za pomocą analizy gazów wylotowych przy użyciu chromatografu gazowego SRI 310 C wyposażonego w detektor przewodności cieplnej (kolumna o średnicy 1/8 cala i długości 3 m, mikropakowana węglem aktywnym, 80-100 mesh; temperatura kolumny 80°C, gaz nośny argon o natężeniu przepływu 10 dm³/h⁻¹).

4.3.4. Aparatura i pomiar metanizacji CO₂

Metanizacja CO₂: Proszkowe katalizatory (Re, Pd)/Ni, M/Ni (M = Re, Ru, Rh, Ir, Pd, Pt) i Ni badano w metanizacji CO₂ w kwarcowym reaktorze przepływowym o średnicy 7,5 mm, z nieruchomym złożem (200 mg) i pod ciśnieniem atmosferycznym. Reaktor ogrzewano piecem oporowym. Mieszanka gazu zasilającego składała się z 20% CO₂ + 80% H₂ i była podawana w sposób ciągły z prędkością przepływu 3 dm³/h. Konwersję CO₂ do CH₄ monitorowano za pomocą analizy gazów wylotowych przy użyciu analizatora gazów GX-6000 RIKEN i chromatografu gazowego SRI 310 C wyposażonego w detektor przewodności cieplnej (kolumna o średnicy 1/8 cala i długości 3 m, mikropakowana węglem aktywnym, 80-100 mesh; temperatura kolumny 80°C, gaz nośny argon o natężeniu przepływu 10 dm³/h⁻¹). Granica wykrywalności metanu dla analizatora GX-6000 wynosiła 1 ppm, a dla chromatografu gazowego SRI 310 C 10 ppm. W przypadku testu z grzaniem indukcyjnym złoża stosowano nagrzewnicę indukcyjną o mocy 100 W. Parametry takie jak masa i wymiar złoża katalizatora, przepływ i skład substratów pozostały bez zmian. Temperaturę mierzono dla gazów wylotowych zaraz za złożem.

4.4. Re/Pd/Ni w reutilizacji poprzemysłowego katalizatora V₂O₅-WO₃-TiO₂

4.4.1. Sposób syntezy oraz użyte odczynniki i materiały

Odczynniki i materiały: płyty V₂O₅-WO₃-TiO₂ z modułu poprzemysłowego katalizatora deNO_x, woda, demineralizowana, kwas siarkowy (VI) 95% „Chempur”, kwas ortofosforowy (V) 85% „Stanlab”, kwas octowy 80% „Stanlab”, kwas szczawiowy dwuwodny „Chempur”, wodorotlenek sodu „Stanlab”, borowodorek sodu 99% „Acros Organics”, poli(alkohol winylowy) 80% hydrolizowany „Aldrich”, chlorek

niku (II) 98% „Acros Organics”, roztwór chlorku palladu (II) w 3M kwasie solnym, wodny roztwór kwasu nadrenowego 76,5% „Acros Organics”.

Czyszczenie płyt $V_2O_5-WO_3-TiO_2$: Wyjęte z modułu przemysłowego katalizatora NH_3-SCR płyty (żelazna siatka pokryta masą $V_2O_5-WO_3-TiO_2$) przycięto na wymiar 3x12 cm lub 15x70 cm. Płyty poddano czyszczeniu, stosując 3 roztwory myjące oraz wodę demineralizowaną. Procedurę czyszczenia oraz skład roztworów podano w tabeli 14. Płyty moczo w środkach czyszczących w kolejności od 1–7, następnie suszono w 120°C przez 3h.

Tabela 14. Procedura czyszczenia płyt $V_2O_5-WO_3-TiO_2$ przemysłowego katalizatora NH_3-SCR .

Lp.	Środek czyszczący	Czas [min]	Ilość odczynnika na 100 g roztworu [g]						
			H ₂ O	30% H ₂ O ₂	15% NaOH	50% CH ₃ OOH	10% H ₂ SO ₄	10% H ₃ PO ₄	(COOH) ₂
1	Woda	15	100	-	-	-	-	-	-
2	Roztwór 1	180	-	-	-	49,49	31,93	15,77	2,81
3	Woda	15	100	-	-	-	-	-	-
4	Roztwór 2	30	-	16,02	83,98	-	-	-	-
5	Woda	15	100	-	-	-	-	-	-
6	Roztwór 3	60	50	-	-	50	-	-	-
7	Woda	15	100	-	-	-	-	-	-

Impregnacja płyt $V_2O_5-WO_3-TiO_2$ nano-(Re/Pd/Ni): Oczyszczone płyty katalizatora impregnowano koloidalnym roztworem mieszaniny nanocząstek Re, Pd, Ni. Przygotowano roztwory dla pokrycia 5 płytek 3x12 cm oraz 18 płyt 15x70 cm. W wysokiej zlewce umieszczonej na tacy mieszadła magnetycznego rozpuszczono poli(alkohol winylowy) (ang. polyvinyl alcohol, PVA) w wodzie. Stosunek wagowy PVA*:H₂O 1:90. W dodatkowej zlewce przygotowano wodny roztwór chlorek niku (II) i dodano kwasu nadrenowego oraz roztwór chlorku palladu (II). Roztwór prekursora metali przeniesiono ilościowo do roztworu poli(alkoholu winylowego). Następnie przygotowano roztwór borowodorku sodu i przeniesiono go do wkraplacza. Stosunek wagowy NaBH₄:H₂O 1:210. Wkraplano reduktor do mieszającego się roztworu jonów metali i poli(alkoholu winylowego). Podczas wkraplania reduktora, koloidalny roztwór periodycznie sonikowano w łaźni ultradźwiękowej lub korzystano z homogenizatora ultradźwiękowego. Masy składników oraz docelową objętość syntezy roztworów podano w tabeli 15.

Tabela 15. Masy składników dla syntezy koloidalnego roztworu nanocząstek Re, Pd, Ni

Rodzaj płytek	Objętość	Ilość składnika					
	nanofarby [mL]	[g]					
		PVA*	NaBH ₄	H ₂ O	NiCl ₂	PdCl ₂	HReO ₄
5 x (5x12 cm)	~40	0,0554	0,1362	35,9123	0,0839	0,0115	0,0016
18 x (15x70 cm)	~730	1,0229	2,7500	725,1064	1,5531	0,2125	0,0301

* PVA (ang. polyvinyl alcohol) – poli(alcohol winylowy) 80% hydrolizowany

Roztwory nanocząstek naniesiono na płytki za pomocą pędzla (płytki 3x12 cm) lub pistoletu lakierniczego z mieszalnikiem farby (płytki 15x70 cm). Płytki impregnowano dwustronnie aż do wyczerpania roztworu. W przypadku mniejszych płyt, roztwór наносzono w kolejnych sekwencjach pomiędzy krótkim suszeniem płyt w suszarce, w 120°C. Płyty 15x70 cm po impregnacji suszono w temperaturze pokojowej przez 72h. Płytki 3x12 cm wygrzewano w 300°C oraz wodorowano w 450°C.

4.4.2. Metody analityczne

Analiza EDXRF: Skład pierwiastkowy próbek oczyszczonych płytek, modyfikowanych nano-(Re, Pd, Ni) oraz po teście deNO_x wyznaczono za pomocą spektroskopii fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii (ang. Energy Dispersive X-Ray Fluorescence, EDXRF), korzystając z spektrometru Epsilon 3 (Panalytical, Almelo, The Netherlands) wyposażonego w lampę rentgenowską Rh z oknem Be 50 μm i maksymalną mocą 9 W. Spektrometr był wyposażony w termoelektrycznie chłodzony krzemowy detektor dryftu (ang. Silicon Drift Detector, SDD) z oknem Be 8 μm i rozdzielczością 135 eV dla 5,9 keV. Analiza ilościowa została przeprowadzona przy użyciu oprogramowania Omnian i była oparta na metodzie parametrów fundamentalnych (ang. Fundamental Parameter Method, FPM) oraz dla następujących warunków pomiaru: 5 kV, czas zliczania 300 s, w atmosferze helu dla oznaczania Al, Si, S, P; 12 kV, filtr wiązki pierwotnej Al 50 μm, czas zliczania 300 s, w atmosferze helu dla oznaczania K, Ca, Ti, V, Pd; 20 kV, filtr wiązki pierwotnej Al 200 μm, czas zliczania 120 s, w atmosferze powietrza dla oznaczania Cr, Mn, Fe; 30 kV, filtr wiązki pierwotnej Ag 100 μm, czas zliczania 120 s, w atmosferze powietrza dla oznaczania Ni, As, Sr, Zr, Nb, Mo, W, Tl, Re. Prąd lampy rentgenowskiej ustalono tak, aby nie przekraczał straty czasu martwego wynoszącej około 50%. Badanie wykonano we współpracy z zespołem Chemia Analityczna Uniwersytetu Śląskiego.

4.4.3. Aparatura i pomiar redukcji NO_x

Warunki laboratoryjne (płytki 3x12 cm): Test aktywności katalizatora (3x12x0,9 cm) złożonego z pięciu modyfikowanych nano-(Re, Pd, Ni) płytek V₂O₅-WO₃-TiO₂ o wymiarze 3x12 cm w selektywnej katalitycznej redukcji NO_x z reduktorem NH₃ przeprowadzono w kwarcowym reaktorze przepływowym z nieruchomym złożem pod ciśnieniem atmosferycznym w 350°C. Mieszanina gazów zasilających składała się z wlotu I: 0,2% NO₂ + 5% O₂ + 94,8% He i wlotu II: 0,2% NH₃ + 5% O₂ + 94,8% He. Skład wlotu dostrojono według stechiometrii reakcji do punktu, w którym nie obserwowano NH₃ i/lub NO₂ w produktach redukcji. Całkowite natężenie przepływu wynosiło 2 dm³/h. Gazy wylotowe monitorowano za pomocą chromatografii gazowej z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (GC-FID).

Warunki rzeczywiste (płytki 15x70 cm): Test aktywności katalizatora (15x70x10,5 cm) złożonego z osiemnastu modyfikowanych nano-(Re, Pd, Ni) płytek V₂O₅-WO₃-TiO₂ o wymiarze 15x70 cm w selektywnej katalitycznej redukcji NO_x z reduktorem NH₃ przeprowadzono w specjalnej instalacji w kotle firmy Saymon-Kroll o mocy 80 kW wyposażonym w palnik na oleje opałowe lub gaz oraz w wymiennik ciepła. Katalizator zasilany był spalinami ze spalania gazu ziemnego i amoniakiem (reduktor) o czystości 99,8%. Pomiaru składu gazów dokonywano analizatorem spalin Testo 350. Skład gazów wlotowych do katalizatora dostrojono do punktu, w którym nie obserwowano NH₃ i/lub NO_x w produktach redukcji. Całkowite natężenie przepływu gazów wynosiło 49,2 dm³/s. Średnia temperatura gazów przed złożem katalizatora była równa 220°C. Temperatura w środku złoża oscylowała pomiędzy 190°C a 205°C.

5. Podsumowanie i wnioski

5.1. Podsumowanie

1. W pracy opisałem problemy dotyczące katalizy metanizacji dwutlenku węgla oraz selektywnej katalitycznej redukcji tlenków azotu.
2. Moje badania dotyczyły bi- i polimetalicznych katalizatorów niklu i wybranych metali przejściowych: Mo, Re, Ru, Rh, Pd, Pt, Au.
3. Opracowałem nowe spójne struktury 3D z wełny lub siatki Ni ornamentowane naoncząstkami Re, Ru, Pd lub Au dla metanizacji CO₂ oraz katalizatory płytkowe (Re, Pd)/Ni-Mo i (Re, Pd, Ni)/V₂O₅-WO₃-TiO₂ dla redukcji NO_x w NH₃-SCR.

4. Prowadziłem badania nad katalizatorami proszkowymi Ni-Mo, Re/Ni, Rh/Ni, Pt/Ni, (Re, Pd)/Ni i (Re, Pd)/Ni-Mo w NH₃-SCR i metanizacji CO₂.
5. Badałem wpływ grzania indukcyjnego katalizatora na jego aktywność w porównaniu z konwencjonalnym ogrzewaniem ze źródła zewnętrznego.
6. Opisałem dwie metody generowania nanocząstek i sposoby impregnowania nimi nośnika katalizatora. W tym przedstawiłem autorską metodę implementacji nanocząstek przez mechaniczne pokrycie wybranej powierzchni nanofarbą.

5.2. Wnioski

1. Badane układy Ru/Ni wykazują znaczącą aktywność w katalizie metanizacji CO₂. Dla próbki Ru/Ni-węlna odnotowano ~100% konwersję CO₂ do CH₄ i znaczną stabilność w 248°C dla grzania konwencjonalnego oraz w 194°C dla grzania indukcyjnego złoża.
2. Piaskowanie i nieregularne ułożenie siatki nośnika szkieletowego Ni powoduje poprawę aktywności układu Ru/Ni-siatka aż o 90 punktów % w ~280°C względem nośnika niemodyfikowanego ze zwiniętej siatki.
3. Katalizator proszkowy (Re, Pd)/Ni w metanizacji CO₂, mimo wysokiej temperatury pracy (367°C dla całkowitej konwersji), wykazuje znaczną odporność na postęp dezaktywacji wskutek formowania depozytu węglowego. Około 100-godzinny test pracy katalizatora nie wykazał spadku jego aktywności.
4. Układ Re-Pd-Ni stanowi szczególnie aktywną kombinację w katalizie NH₃-SCR obserwowaną już przy niewielkim stężeniu metali szlachetnych (~0,3%). Dla katalizatora proszkowego 0,3%(Re, Pd)/Ni obserwowano 95% konwersję w 240°C, a dla katalizatora płytkowego 0,4%(Re, Pd, Ni)/V₂O₅-WO₃-TiO₂ 85% konwersję w ~200°C.
5. Katalizator 0,3%(Re, Pd)/Ni-Mo (obecność Re, Pd i Mo) promuje tolerancję na zanieczyszczenia węglowodorowe oraz zatrucie siarką i ołowiem. W 325°C uzyskuje on 92% konwersję NO_x dla formy proszkowej i 73% dla formy płytkowej w NH₃-SCR. Dodatek 5% pary wodnej w środowisku reakcji nie wpływa istotnie na aktywność katalizatora. Test rozkładu amoniaku z udziałem (Re, Pd)/Ni-Mo sugeruje skuteczność tego katalizatora w ograniczaniu zjawiska NH₃-slip. Badania z grzaniem indukcyjnym złoża pozwalają na podwyższenie aktywności katalizatora średnio o 14% w przedziale 250–325°C.

6. Mechaniczna impregnacja powierzchni opracowanym roztworem koloidalnym nanometalu (nanofarbą) pozwala na szybkie i wydajne wzbogacenie nośnika o nanocząstki metali.
7. Wzbogacenie $V_2O_5-WO_3-TiO_2$ o nano-(Re, Pd, Ni) poprawia konwersję NO_x w NH_3-SCR o 27,2% w $350^\circ C$ przy niezmiennej selektywności 99,3%.
8. Grzanie indukcyjne katalizatora umożliwia obniżenie temperatury aktywności, usprawnia efektywność energetyczną oraz pozwala na szybki i równomierny transfer ciepła. W układach SCR dla źródeł mobilnych może dostarczyć temperaturę niezależność katalizatora od temperatury gazów.
9. Katalizatory polimetaliczne wykazują wyższą aktywność i stabilność dzięki zjawisku synergii. Łączny efekt działania dla współistnienia metali jest większy niż dla każdego z osobna.

6. Bibliografia

1. Carbon Cycle Greenhouse Gases Data from the National Oceanic and Atmospheric Administration's Global Monitoring Laboratory Available online: <https://gml.noaa.gov/ccgg/data/>.
2. Brodny, J.; Tutak, M. Analysis of the Diversity in Emissions of Selected Gaseous and Particulate Pollutants in the European Union Countries. *J. Environ. Manage.* **2019**, *231*, 582–595, doi:10.1016/j.jenvman.2018.10.045.
3. Wang, X.-C.; Klemeš, J.J.; Dong, X.; Fan, W.; Xu, Z.; Wang, Y.; Varbanov, P.S. Air Pollution Terrain Nexus: A Review Considering Energy Generation and Consumption. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2019**, *105*, 71–85, doi:10.1016/j.rser.2019.01.049.
4. Koolen, C.D.; Rothenberg, G. Air Pollution in Europe. *ChemSusChem* **2019**, *12*, 164–172, doi:10.1002/cssc.201802292.
5. *Air Pollution: Sources, Impacts and Controls*; Saxena, P., Nāika, V., Eds.; CAB International: Boston, 2019; ISBN 978-1-78639-389-0.
6. Munawer, M.E. Human Health and Environmental Impacts of Coal Combustion and Post-Combustion Wastes. *J. Sustain. Min.* **2018**, *17*, 87–96, doi:10.1016/j.jsm.2017.12.007.
7. Global Average Annual CO₂ Concentration in the Atmosphere as Determined by the NOAA Global Monitoring Laboratory Available online: https://gml.noaa.gov/webdata/ccgg/trends/co2/co2_annmean_gl.txt.
8. Global Average Annual N₂O Concentration in the Atmosphere as Determined by the NOAA Global Monitoring Laboratory Available online: https://gml.noaa.gov/webdata/ccgg/trends/n2o/n2o_annmean_gl.txt.
9. Liang, J. *Chemical Modeling for Air Resources: Fundamentals, Applications, and Corroborative Analysis*; Environmental science and engineering series; First edition.; Academic Press: Amsterdam ; Boston, 2013; ISBN 978-0-12-408135-2.
10. Kramlich, J.C.; Linak, W.P. Nitrous Oxide Behavior in the Atmosphere, and in Combustion and Industrial Systems. *Prog. Energy Combust. Sci.* **1994**, *20*, 149–202, doi:10.1016/0360-1285(94)90009-4.
11. Movassaghi, K.; Russo, M.V.; Avino, P. The Determination and Role of Peroxyacetyl Nitrate in Photochemical Processes in Atmosphere. *Chem. Cent. J.* **2012**, *6*, S8, doi:10.1186/1752-153X-6-S2-S8.
12. Azuma, K.; Kagi, N.; Yanagi, U.; Osawa, H. Effects of Low-Level Inhalation Exposure to Carbon Dioxide in Indoor Environments: A Short Review on Human Health and Psychomotor Performance. *Environ. Int.* **2018**, *121*, 51–56, doi:10.1016/j.envint.2018.08.059.
13. Hamra, G.B.; Laden, F.; Cohen, A.J.; Raaschou-Nielsen, O.; Brauer, M.; Loomis, D. Lung Cancer and Exposure to Nitrogen Dioxide and Traffic: A Systematic Review and Meta-Analysis. *Environ. Health Perspect.* **2015**, *123*, 1107–1112, doi:10.1289/ehp.1408882.
14. The Share of Individual Sectors in CO₂ Emissions for the 27 European Union Countries as Defined by the European Environmental Agency (EEA) Available online: <https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/data/data-viewers/greenhouse-gases-viewer>.
15. The Share of Individual Sectors in N₂O Emissions for the 27 European Union Countries as Defined by the European Environmental Agency (EEA) Available online: <https://www.eea.europa.eu/publications/air-quality-in-europe-2022/sources-and-emissions-of-air>.

16. EU Regulation (EU) 2021/1119 of the European Parliament and of the Council of 30 June 2021 Establishing the Framework for Achieving Climate Neutrality and Amending Regulations (EC) No 401/2009 and (EU) 2018/1999; 2021;
17. EU Directive (EU) 2016/2284 of the European Parliament and of the Council of 14 December 2016 on the Reduction of National Emissions of Certain Atmospheric Pollutants, Amending Directive 2003/35/EC and Repealing Directive 2001/81/EC; 2016;
18. *CO₂: A Valuable Source of Carbon*; De Falco, M.D., Iaquaniello, G., Centi, G., Eds.; Green Energy and Technology; 1st ed. 2013.; Springer London: Imprint: Springer: London, 2013; ISBN 978-1-4471-5119-7.
19. Lach, D.; Polanski, J.; Kapkowski, M. CO₂—A Crisis or Novel Functionalization Opportunity? *Energies* **2022**, *15*, 1617, doi:10.3390/en15051617.
20. Wulf, C.; Linßen, J.; Zapp, P. Review of Power-to-Gas Projects in Europe. *Energy Procedia* **2018**, *155*, 367–378, doi:10.1016/j.egypro.2018.11.041.
21. Ewald, S.; Koschany, F.; Schlereth, D.; Wolf, M.; Hinrichsen, O. Power-to-Gas: Katalyse und Reaktionstechnik. *Chem. Unserer Zeit* **2015**, *49*, 270–278, doi:10.1002/ciuz.201500715.
22. Lee, W.J.; Li, C.; Prajitno, H.; Yoo, J.; Patel, J.; Yang, Y.; Lim, S. Recent Trend in Thermal Catalytic Low Temperature CO₂ Methanation: A Critical Review. *Catal. Today* **2020**, S092058612030078X, doi:10.1016/j.cattod.2020.02.017.
23. Mills, G.A.; Steffgen, F.W. Catalytic Methanation. *Catal. Rev.* **1974**, *8*, 159–210, doi:10.1080/01614947408071860.
24. Aziz, M.A.A.; Jalil, A.A.; Triwahyono, S.; Ahmad, A. CO₂ Methanation over Heterogeneous Catalysts: Recent Progress and Future Prospects. *Green Chem.* **2015**, *17*, 2647–2663, doi:10.1039/C5GC00119F.
25. Barbarossa, V.; Vanga, G. *Energia, Ambiente e Innovazione*. 2011, pp. 82–85.
26. Gao, J.; Wang, Y.; Ping, Y.; Hu, D.; Xu, G.; Gu, F.; Su, F. A Thermodynamic Analysis of Methanation Reactions of Carbon Oxides for the Production of Synthetic Natural Gas. *RSC Adv.* **2012**, *2*, 2358, doi:10.1039/c2ra00632d.
27. Aldana, P.A.U.; Ocampo, F.; Kobl, K.; Louis, B.; Thibault-Starzyk, F.; Daturi, M.; Bazin, P.; Thomas, S.; Roger, A.C. Catalytic CO₂ Valorization into CH₄ on Ni-Based Ceria-Zirconia. Reaction Mechanism by Operando IR Spectroscopy. *Catal. Today* **2013**, *215*, 201–207, doi:10.1016/j.cattod.2013.02.019.
28. Weatherbee, G. Hydrogenation of CO₂ on Group VIII Metals II. Kinetics and Mechanism of CO₂ Hydrogenation on Nickel. *J. Catal.* **1982**, *77*, 460–472, doi:10.1016/0021-9517(82)90186-5.
29. *Past and Present in DeNO_x Catalysis: From Molecular Modelling to Chemical Engineering*; Granger, P., Pârvulescu, V.I., Eds.; Studies in surface science and catalysis; 1st ed.; Elsevier: Amsterdam; Boston, 2007; ISBN 978-0-444-53058-5.
30. Busca, G.; Lietti, L.; Ramis, G.; Berti, F. Chemical and Mechanistic Aspects of the Selective Catalytic Reduction of NO by Ammonia over Oxide Catalysts: A Review. *Appl. Catal. B Environ.* **1998**, *18*, 1–36, doi:10.1016/S0926-3373(98)00040-X.
31. Nova, I.; Tronconi, E. *Urea-SCR Technology for deNO_x after Treatment of Diesel Exhausts*; Fundamental and Applied Catalysis; Springer: New York, NY, 2014; ISBN 978-1-4899-8071-7.
32. Han, L.; Cai, S.; Gao, M.; Hasegawa, J.; Wang, P.; Zhang, J.; Shi, L.; Zhang, D. Selective Catalytic Reduction of NO_x with NH₃ by Using Novel Catalysts: State of the Art and Future Prospects. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 10916–10976, doi:10.1021/acs.chemrev.9b00202.
33. Forzatti, P. Present Status and Perspectives in De-NO_x SCR Catalysis. *Appl.*

- Catal. Gen.* **2001**, 222, 221–236, doi:10.1016/S0926-860X(01)00832-8.
34. Koebel, M.; Elsener, M.; Madia, G. Reaction Pathways in the Selective Catalytic Reduction Process with NO and NO₂ at Low Temperatures. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, 40, 52–59, doi:10.1021/ie000551y.
35. Sorrels, J.L.; Randall, D.D.; Schaffner, K.S.; Richardson Fry, C. Selective Catalytic Reduction 2019.
36. Koebel, M.; Madia, G.; Elsener, M. Selective Catalytic Reduction of NO and NO₂ at Low Temperatures. *Catal. Today* **2002**, 73, 239–247, doi:10.1016/S0920-5861(02)00006-8.
37. Madia, G.; Koebel, M.; Elsener, M.; Wokaun, A. Side Reactions in the Selective Catalytic Reduction of NO_x with Various NO₂ Fractions. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, 41, 4008–4015, doi:10.1021/ie020054c.
38. Gao, F.; Liu, Y.; Sani, Z.; Tang, X.; Yi, H.; Zhao, S.; Yu, Q.; Zhou, Y. Advances in Selective Catalytic Oxidation of Ammonia (NH₃-SCO) to Dinitrogen in Excess Oxygen: A Review on Typical Catalysts, Catalytic Performances and Reaction Mechanisms. *J. Environ. Chem. Eng.* **2021**, 9, 104575, doi:10.1016/j.jece.2020.104575.
39. Hwang, I.-H.; Minoya, H.; Matsuto, T.; Matsuo, T.; Matsumoto, A.; Sameshima, R. Removal of Ammonium Chloride Generated by Ammonia Slip from the SNCR Process in Municipal Solid Waste Incinerators. *Chemosphere* **2009**, 74, 1379–1384, doi:10.1016/j.chemosphere.2008.11.008.
40. Argyle, M.; Bartholomew, C. Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review. *Catalysts* **2015**, 5, 145–269, doi:10.3390/catal5010145.
41. Qi, L.; Li, J.; Yao, Y.; Zhang, Y. Heavy Metal Poisoned and Regeneration of Selective Catalytic Reduction Catalysts. *J. Hazard. Mater.* **2019**, 366, 492–500, doi:10.1016/j.jhazmat.2018.11.112.
42. Lisi, L.; Cimino, S. Poisoning of SCR Catalysts by Alkali and Alkaline Earth Metals. *Catalysts* **2020**, 10, 1475, doi:10.3390/catal10121475.
43. Gramigni, F.; Iacobone, U.; Nasello, N.D.; Selleri, T.; Usberti, N.; Nova, I. Review of Hydrocarbon Poisoning and Deactivation Effects on Cu-Zeolite, Fe-Zeolite, and Vanadium-Based Selective Catalytic Reduction Catalysts for NO_x Removal from Lean Exhausts. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2021**, 60, 6403–6420, doi:10.1021/acs.iecr.0c05894.
44. Liang, S.; Youjia, X.; Qingqing, C.; Bingqing, H.; Chao, W.; Guohua, J. Reaction and Mechanism of Low-Temperature Selective Catalytic Reduction of NO_x by NH₃ over Manganese Oxide-Based Catalysts. *Prog. Chem.* **2010**, 22, 1882–1900.
45. Gao, F.; Tang, X.; Yi, H.; Zhao, S.; Li, C.; Li, J.; Shi, Y.; Meng, X. A Review on Selective Catalytic Reduction of NO_x by NH₃ over Mn-Based Catalysts at Low Temperatures: Catalysts, Mechanisms, Kinetics and DFT Calculations. *Catalysts* **2017**, 7, 199, doi:10.3390/catal7070199.
46. Liu, Q.; Liu, Z.; Li, C. Adsorption and Activation of NH₃ during Selective Catalytic Reduction of NO by NH₃. *Chin. J. Catal.* **2006**, 27, 636–646, doi:10.1016/S1872-2067(06)60035-1.
47. Long, R.Q.; Yang, R.T. FTIR and Kinetic Studies of the Mechanism of Fe³⁺-Exchanged TiO₂-Pillared Clay Catalyst for Selective Catalytic Reduction of NO with Ammonia. *J. Catal.* **2000**, 190, 22–31, doi:10.1006/jcat.1999.2737.
48. *The IUPAC Compendium of Chemical Terminology: The Gold Book*; Gold, V., Ed.; 4th ed.; International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC): Research Triangle Park, NC, 2019;
49. *Perspectives in Catalysis*; Thomas, J.M., Zamaraev, K.I., International Union of Pure and Applied Chemistry, Eds.; A “chemistry for the 21st century” monograph;

Blackwell Scientific Publications: Oxford ; Boston, 1992; ISBN 978-0-632-03165-8.

50. Bond, G.C.; Kuryłowicz, J.Z. *Kataliza heterogeniczna: podstawy i zastosowanie*; Państwowe Wydawnictwo Naukowe: Warszawa, 1979; ISBN 978-83-01-00087-5.

51. Tsiotsias, A.I.; Charisiou, N.D.; Yentekakis, I.V.; Goula, M.A. Bimetallic Ni-Based Catalysts for CO₂ Methanation: A Review. *Nanomaterials* **2020**, *11*, 28, doi:10.3390/nano11010028.

52. Vannice, M.A. The Catalytic Synthesis of Hydrocarbons from Carbon Monoxide and Hydrogen. *Catal. Rev.* **1976**, *14*, 153–191, doi:10.1080/03602457608073410.

53. Sabatier, P.; Senderens, J.-B. Nouvelles Synthèses Du Méthane. *Comptes Rendus Académie Sci.* **1902**, *134*, 514–516.

54. Choe, S.J.; Kang, H.J.; Park, D.H.; Huh, D.S.; Park, J. Adsorption and Dissociation Reaction of Carbon Dioxide on Ni(1 1 1) Surface: Molecular Orbital Study. *Appl. Surf. Sci.* **2001**, *181*, 265–276, doi:10.1016/S0169-4332(01)00398-1.

55. Choe, Sang Joon; Kang, Hae-Jin; Kim, Su-Jin; Park, Sung-Bae; Park, Dong Ho; Huh, Do Sung Adsorbed Carbon Formation and Carbon Hydrogenation for CO₂ Methanation on the Ni(111) Surface: ASED-MO Study. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2005**, *26*, 1682–1688, doi:10.5012/BKCS.2005.26.11.1682.

56. Weng, M.H.; Chen, H.-T.; Wang, Y.-C.; Ju, S.-P.; Chang, J.-G.; Lin, M.C. Kinetics and Mechanisms for the Adsorption, Dissociation, and Diffusion of Hydrogen in Ni and Ni/YSZ Slabs: A DFT Study. *Langmuir* **2012**, *28*, 5596–5605, doi:10.1021/la300305m.

57. Le, T.A.; Kim, M.S.; Lee, S.H.; Kim, T.W.; Park, E.D. CO and CO₂ Methanation over Supported Ni Catalysts. *Catal. Today* **2017**, *293–294*, 89–96, doi:10.1016/j.cattod.2016.12.036.

58. Stangeland, K.; Kalai, D.Y.; Li, H.; Yu, Z. Active and Stable Ni Based Catalysts and Processes for Biogas Upgrading: The Effect of Temperature and Initial Methane Concentration on CO₂ Methanation. *Appl. Energy* **2018**, *227*, 206–212, doi:10.1016/j.apenergy.2017.08.080.

59. le Saché, E.; Pastor-Pérez, L.; Haycock, B.J.; Villora-Picó, J.J.; Sepúlveda-Escribano, A.; Reina, T.R. Switchable Catalysts for Chemical CO₂ Recycling: A Step Forward in the Methanation and Reverse Water–Gas Shift Reactions. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2020**, *8*, 4614–4622, doi:10.1021/acssuschemeng.0c00551.

60. Shang, X.; Deng, D.; Wang, X.; Xuan, W.; Zou, X.; Ding, W.; Lu, X. Enhanced Low-Temperature Activity for CO₂ Methanation over Ru Doped the Ni/CexZr(1–)O₂ Catalysts Prepared by One-Pot Hydrolysis Method. *Int. J. Hydrog. Energy* **2018**, *43*, 7179–7189, doi:10.1016/j.ijhydene.2018.02.059.

61. Polanski, J.; Siudyga, T.; Bartczak, P.; Kapkowski, M.; Ambrozkiewicz, W.; Nobis, A.; Sitko, R.; Klimontko, J.; Szade, J.; Lelątko, J. Oxide Passivated Ni-Supported Ru Nanoparticles in Silica: A New Catalyst for Low-Temperature Carbon Dioxide Methanation. *Appl. Catal. B Environ.* **2017**, *206*, 16–23, doi:10.1016/j.apcatb.2017.01.017.

62. Siudyga, T.; Kapkowski, M.; Janas, D.; Wasiak, T.; Sitko, R.; Zubko, M.; Szade, J.; Balin, K.; Klimontko, J.; Lach, D.; et al. Nano-Ru Supported on Ni Nanowires for Low-Temperature Carbon Dioxide Methanation. *Catalysts* **2020**, *10*, 513, doi:10.3390/catal10050513.

63. Lach, D.; Tomiczek, B.; Siudyga, T.; Kapkowski, M.; Sitko, R.; Klimontko, J.; Golba, S.; Dercz, G.; Matus, K.; Borek, W.; et al. Spatially Formed Tenacious Nickel-Supported Bimetallic Catalysts for CO₂ Methanation under Conventional and Induction Heating. *Int. J. Mol. Sci.* **2023**, *24*, 4729, doi:10.3390/ijms24054729.

64. Polanski, J.; Lach, D.; Kapkowski, M.; Bartczak, P.; Siudyga, T.; Smolinski, A. Ru and Ni—Privileged Metal Combination for Environmental Nanocatalysis. *Catalysts* **2020**, *10*, 992, doi:10.3390/catal10090992.
65. Tada, S.; Ikeda, S.; Shimoda, N.; Honma, T.; Takahashi, M.; Nariyuki, A.; Satokawa, S. Sponge Ni Catalyst with High Activity in CO₂ Methanation. *Int. J. Hydrog. Energy* **2017**, *42*, 30126–30134, doi:10.1016/j.ijhydene.2017.10.138.
66. Ross, J.R.H. How Does a Catalyst Work? In *Contemporary Catalysis*; Elsevier, 2019; pp. 69–89 ISBN 978-0-444-63474-0.
67. Ross, J.R.H. Catalyst Preparation. In *Contemporary Catalysis*; Elsevier, 2019; pp. 91–120 ISBN 978-0-444-63474-0.
68. Ross, J.R.H. Surfaces and Adsorption. In *Contemporary Catalysis*; Elsevier, 2019; pp. 39–68 ISBN 978-0-444-63474-0.
69. Kärger, J.; Goepel, M.; Gläser, R. Diffusion in Nanocatalysis. In *Nanotechnology in Catalysis*; Van de Voorde, M., Sels, B., Eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2017; pp. 293–334 ISBN 978-3-527-69982-7.
70. Kwak, J.H.; Kovarik, L.; Szanyi, J. CO₂ Reduction on Supported Ru/Al₂O₃ Catalysts: Cluster Size Dependence of Product Selectivity. *ACS Catal.* **2013**, *3*, 2449–2455, doi:10.1021/cs400381f.
71. Li, Y.; Zhang, Q.; Chai, R.; Zhao, G.; Liu, Y.; Lu, Y.; Cao, F. Ni-Al₂O₃/Ni-Foam Catalyst with Enhanced Heat Transfer for Hydrogenation of CO₂ to Methane. *AIChE J.* **2015**, *61*, 4323–4331, doi:10.1002/aic.14935.
72. Cimino, S.; Cepollaro, E.M.; Lisi, L.; Fasolin, S.; Musiani, M.; Vázquez-Gómez, L. Ru/Ce/Ni Metal Foams as Structured Catalysts for the Methanation of CO₂. *Catalysts* **2020**, *11*, 13, doi:10.3390/catal11010013.
73. Giani, L.; Groppi, G.; Tronconi, E. Mass-Transfer Characterization of Metallic Foams as Supports for Structured Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 4993–5002, doi:10.1021/ie0490886.
74. Gascon, J.; Van Ommen, J.R.; Moulijn, J.A.; Kapteijn, F. Structuring Catalyst and Reactor – an Inviting Avenue to Process Intensification. *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 807–817, doi:10.1039/C4CY01406E.
75. Tesser, R.; Santacesaria, E. Revisiting the Role of Mass and Heat Transfer in Gas–Solid Catalytic Reactions. *Processes* **2020**, *8*, 1599, doi:10.3390/pr8121599.
76. Wallin, M.; Forser, S.; Thormählen, P.; Skoglundh, M. Screening of TiO₂ - Supported Catalysts for Selective NO_x Reduction with Ammonia. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43*, 7723–7731, doi:10.1021/ie049695t.
77. Liu, X.; Sui, Z.; Chen, H.; Chen, Y.; Liu, H.; Jiang, P.; Shen, Z.; Linghu, W.; Wu, X. Structures and Catalytic Performances of Me/SAPO-34 (Me = Mn, Ni, Co) Catalysts for Low-Temperature SCR of NO by Ammonia. *J. Environ. Sci.* **2021**, *104*, 137–149, doi:10.1016/j.jes.2020.11.018.
78. Li, Z.; Chen, G.; Shao, Z.; Zhang, H.; Guo, X. The Effect of Iron Content on the Ammonia Selective Catalytic Reduction Reaction (NH₃-SCR) Catalytic Performance of FeO_x/SAPO-34. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **2022**, *19*, 14749, doi:10.3390/ijerph192214749.
79. Ho, C.Y.; Powell, R.W.; Liley, P.E. Thermal Conductivity of the Elements. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1972**, *1*, 279–421, doi:10.1063/1.3253100.
80. Sun, X.; Shi, Y.; Zhang, W.; Li, C.; Zhao, Q.; Gao, J.; Li, X. A New Type Ni-MOF Catalyst with High Stability for Selective Catalytic Reduction of NO_x with NH₃. *Catal. Commun.* **2018**, *114*, 104–108, doi:10.1016/j.catcom.2018.06.012.
81. Yang, L.; You, X.; Sheng, Z.; Ma, D.; Yu, D.; Xiao, X.; Wang, S. The

Promoting Effect of Noble Metal (Rh, Ru, Pt, Pd) Doping on the Performances of MnO_x-CeO₂ /Graphene Catalysts for the Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃ at Low Temperatures. *New J. Chem.* **2018**, *42*, 11673–11681, doi:10.1039/C8NJ01417E.

82. Inomata, Y.; Mino, M.; Hata, S.; Kiyonaga, E.; Morita, K.; Hikino, K.; Yoshida, K.; Haruta, M.; Murayama, T. Low-Temperature NH₃-SCR Activity of Nanoparticulate Gold Supported on a Metal Oxide. *J. Jpn. Pet. Inst.* **2019**, *62*, 234–243, doi:10.1627/jpi.62.234.

83. Sheng, L.; Ma, Z.; Chen, S.; Lou, J.; Li, C.; Li, S.; Zhang, Z.; Wang, Y.; Yang, H. Mechanistic Insight into N₂O Formation during NO Reduction by NH₃ over Pd/CeO₂ Catalyst in the Absence of O₂. *Chin. J. Catal.* **2019**, *40*, 1070–1077, doi:10.1016/S1872-2067(19)63328-0.

84. Liu, W.; Long, Y.; Liu, S.; Zhou, Y.; Tong, X.; Yin, Y.; Li, X.; Hu, K.; Hu, J. Commercial SCR Catalyst Modified with Different Noble Metals (Ag, Pt, Pd) to Efficiently Remove Slip Ammonia and NO_x in the Flue Gas. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2022**, *138*, 104472, doi:10.1016/j.jtice.2022.104472.

85. Hu, Z.; Yong, X.; Li, D.; Yang, R.T. Synergism between Palladium and Nickel on Pd-Ni/TiO₂ for H₂-SCR: A Transient DRIFTS Study. *J. Catal.* **2020**, *381*, 204–214, doi:10.1016/j.jcat.2019.11.006.

86. Aghababaei-Talkhonche, R.; Ghorbani-Shahna, F.; Mohammadrezaei, A.; Farhadian, M. Catalytic Removal of NO₂ by Nickel _ Platinum Catalyst Supported on Multi-Wall Carbon Nanotubes. *Glob. NEST J.* **2020**, *22*, 231–239, doi:10.30955/gnj.003160.

87. Dann, E.K.; Gibson, E.K.; Blackmore, R.H.; Catlow, C.R.A.; Collier, P.; Chutia, A.; Erden, T.E.; Hardacre, C.; Kroner, A.; Nachtegaal, M.; et al. Structural Selectivity of Supported Pd Nanoparticles for Catalytic NH₃ Oxidation Resolved Using Combined Operando Spectroscopy. *Nat. Catal.* **2019**, *2*, 157–163, doi:10.1038/s41929-018-0213-3.

88. Fesik, E.V.; Zarazhevskii, V.I.; Grebnev, V.V.; Mal'chikov, G.D. Rhenium- and Ruthenium-Containing Catalysts for Neutralization of Automobile Exhaust. *Kinet. Catal.* **2013**, *54*, 626–631, doi:10.1134/S0023158413050054.

89. Yu, Y.; Yi, X.; Zhang, J.; Tong, Z.; Chen, C.; Ma, M.; He, C.; Wang, J.; Chen, J.; Chen, B. Application of ReO_x/TiO₂ Catalysts with Excellent SO₂ Tolerance for the Selective Catalytic Reduction of NO_x by NH₃. *Catal. Sci. Technol.* **2021**, *11*, 5125–5134, doi:10.1039/D1CY00467K.

90. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*; Ertl, G., Ed.; 2., completely rev. and enl. ed.; WILEY-VCH: Weinheim, 2008; ISBN 978-3-527-31241-2.

91. Bligaard, T.; Nørskov, J.K.; Dahl, S.; Matthiesen, J.; Christensen, C.H.; Sehested, J. The Brønsted–Evans–Polanyi Relation and the Volcano Curve in Heterogeneous Catalysis. *J. Catal.* **2004**, *224*, 206–217, doi:10.1016/j.jcat.2004.02.034.

92. Andersson, M.; Bligaard, T.; Kustov, A.; Larsen, K.; Greeley, J.; Johannessen, T.; Christensen, C.; Nørskov, J. Toward Computational Screening in Heterogeneous Catalysis: Pareto-Optimal Methanation Catalysts. *J. Catal.* **2006**, *239*, 501–506, doi:10.1016/j.jcat.2006.02.016.

93. Nørskov, J.K.; Bligaard, T.; Rossmeisl, J.; Christensen, C.H. Towards the Computational Design of Solid Catalysts. *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 37–46, doi:10.1038/nchem.121.

94. Sági, A.; Rajkumar, T.; Kiss, J.; Kukovecz, Á.; Kónya, Z.; Somorjai, G.A. Metallic Nanoparticles in Heterogeneous Catalysis. *Catal. Lett.* **2021**, *151*, 2153–2175, doi:10.1007/s10562-020-03477-5.

95. Cao, S.; Tao, F. (Feng); Tang, Y.; Li, Y.; Yu, J. Size- and Shape-Dependent Catalytic Performances of Oxidation and Reduction Reactions on Nanocatalysts. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 4747–4765, doi:10.1039/C6CS00094K.
96. Bartczak, P.; Polański, J.; Korzec, M.; Kapkowski, M. Sposób otrzymywania struktur zawierających cząstki o rozmiarach nanometrycznych i/lub submikrometrycznych na różnych nośnikach 2015.
97. Stöber, W.; Fink, A.; Bohn, E. Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range. *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, *26*, 62–69, doi:10.1016/0021-9797(68)90272-5.
98. Rao, K.S.; El-Hami, K.; Kodaki, T.; Matsushige, K.; Makino, K. A Novel Method for Synthesis of Silica Nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *289*, 125–131, doi:10.1016/j.jcis.2005.02.019.
99. Park, S.K.; Kim, K.D.; Kim, H.T. Preparation of Silica Nanoparticles: Determination of the Optimal Synthesis Conditions for Small and Uniform Particles. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2002**, *197*, 7–17, doi:10.1016/S0927-7757(01)00683-5.
100. Dhiman, M.; Singh, B.; Polshettiwar, V. Silica-Supported Nanoparticles as Heterogeneous Catalysts. In *Nanoparticles in Catalysis*; Philippot, K., Roucoux, A., Eds.; Wiley, 2021; pp. 215–238 ISBN 978-3-527-82176-1.
101. Hirai, H.; Toshima, N. Polymer-Attached Catalysts. In *Tailored Metal Catalysts*; Iwasawa, Y., Ed.; Catalysis by Metal Complexes; Springer Netherlands: Dordrecht, 1986; Vol. 7, pp. 87–140 ISBN 978-94-010-8823-7.
102. Prati, L.; Martra, G. New Gold Catalysts for Liquid Phase Oxidation. *Gold Bull.* **1999**, *32*, 96–101, doi:10.1007/BF03216617.
103. DiScipio, R.G. Preparation of Colloidal Gold Particles of Various Sizes Using Sodium Borohydride and Sodium Cyanoborohydride. *Anal. Biochem.* **1996**, *236*, 168–170, doi:10.1006/abio.1996.0146.
104. Schwarz, J.A.; Contescu, C.; Contescu, A. Methods for Preparation of Catalytic Materials. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 477–510, doi:10.1021/cr00035a002.
105. Tsuchiya, Y.; Sumi, K. Thermal Decomposition Products of Poly(Vinyl Alcohol). *J. Polym. Sci. [A1]* **1969**, *7*, 3151–3158, doi:10.1002/pol.1969.150071111.
106. Gilbert, J.; Kipling, J.; Mccanney, B.; Sherwood, J. Carbonization of Polymers I—Thermogravimetric Analysis. *Polymer* **1962**, *3*, 1–10, doi:10.1016/0032-3861(62)90060-5.
107. Fukuhara, C.; Hayakawa, K.; Suzuki, Y.; Kawasaki, W.; Watanabe, R. A Novel Nickel-Based Structured Catalyst for CO₂ Methanation: A Honeycomb-Type Ni/CeO₂ Catalyst to Transform Greenhouse Gas into Useful Resources. *Appl. Catal. Gen.* **2017**, *532*, 12–18, doi:10.1016/j.apcata.2016.11.036.
108. Moon, D.H.; Lee, S.M.; Ahn, J.Y.; Nguyen, D.D.; Kim, S.S.; Chang, S.W. New Ni-Based Quaternary Disk-Shaped Catalysts for Low-Temperature CO₂ Methanation: Fabrication, Characterization, and Performance. *J. Environ. Manage.* **2018**, *218*, 88–94, doi:10.1016/j.jenvman.2018.04.034.
109. Siudyga, T.; Kapkowski, M.; Bartczak, P.; Zubko, M.; Szade, J.; Balin, K.; Antoniotti, S.; Polanski, J. Ultra-Low Temperature Carbon (Di)Oxide Hydrogenation Catalyzed by Hybrid Ruthenium–Nickel Nanocatalysts: Towards Sustainable Methane Production. *Green Chem.* **2020**, 10.1039/D0GC01332C, doi:10.1039/D0GC01332C.
110. Ghosh, S.; Ourlin, T.; Fazzini, P.; Lacroix, L.; Tricard, S.; Esvan, J.; Cayez, S.; Chaudret, B. Magnetically Induced CO₂ Methanation In Continuous Flow Over Supported Nickel Catalysts with Improved Energy Efficiency. *ChemSusChem* **2023**, *16*, doi:10.1002/cssc.202201724.

111. Mateo, D.; Morlanes, N.; Maity, P.; Shterk, G.; Mohammed, O.F.; Gascon, J. Efficient Visible-Light Driven Photothermal Conversion of CO₂ to Methane by Nickel Nanoparticles Supported on Barium Titanate. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31*, 2008244, doi:10.1002/adfm.202008244.
112. Mu, J.; Liu, J.; Qin, J.; Li, X.; Liu, B. Unveiling Remarkable Resistance to Pb Poisoning over an Fe–Mo Catalyst for Low-Temperature NH₃-SCR: Poison Transforms into a Promoter. *Catal. Sci. Technol.* **2022**, *12*, 4388–4400, doi:10.1039/D2CY00630H.
113. Pulles, T.; Denier Van Der Gon, H.; Appelman, W.; Verheul, M. Emission Factors for Heavy Metals from Diesel and Petrol Used in European Vehicles. *Atmos. Environ.* **2012**, *61*, 641–651, doi:10.1016/j.atmosenv.2012.07.022.
114. Sharma, M.; Agarwal, A.; Bharathi, K. Characterization of Exhaust Particulates from Diesel Engine. *Atmos. Environ.* **2005**, *39*, 3023–3028, doi:10.1016/j.atmosenv.2004.12.047.
115. Leahey, N.; Crawford, R.; Douglas, J.; Bauman, J. Induction Heating of Catalytic Converter Systems and Its Effect on Diesel Exhaust Emissions during Cold Start.; April 3 2018; pp. 2018-01–0327.
116. Ko, B.H.; Hasa, B.; Shin, H.; Zhao, Y.; Jiao, F. Electrochemical Reduction of Gaseous Nitrogen Oxides on Transition Metals at Ambient Conditions. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 1258–1266, doi:10.1021/jacs.1c10535.
117. Kapkowski, M.; Siudyga, T.; Sitko, R.; Niemczyk-Wojdyla, A.; Zelenka, T.; Zelenková, G.; Golba, S.; Smolinski, A.; Polanski, J. Toward a Viable Ecological Method for Regenerating a Commercial SCR Catalyst – Selectively Leaching Surface Deposits and Reconstructing a Pore Landscape. *J. Clean. Prod.* **2021**, *316*, 128291, doi:10.1016/j.jclepro.2021.128291.

7. Skróty i akronimy

% wag. – procent wagowy, procent masowy, stężenie procentowe wagowe

BET – izoterma Brunauera-Emmetta-Tellera

BF – Bright Field, w jasnym polu

CO_x – tlenki węgla: CO, CO₂

deNO_x – NO_x destruction, decomposition, zbiór metod usuwania tlenków azotu z emisji gazowych

DOC – Diesel Oxidation Catalyst, katalizator dla silników Diesla utleniający tlenek węgla i węglowodory do dwutlenku węgla i wody oraz tlenek azotu do dwutlenku azotu

EDS – Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, spektroskopia rentgenowska z dyspersją energii

EDXRF – Energy Dispersive X-Ray Fluorescence, spektroskopia fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii

EEA – European Environment Agency, agencja Unii Europejskiej zajmująca się monitorowaniem stanu środowiska naturalnego

FPM – Fundamental Parameter Method, metoda parametrów fundamentalnych

GHSV – Gas Hourly Space Velocity, strumień objętościowy reagentów na jednostkę objętości katalizatora w jednostce czasu

HAADF – High Angle Annular Dark Field, w szerokokątnym ciemnym polu

high-dust – układ SCR pracujący w dużym zapyleniu i w wysokich temperaturach

HRTEM – High Resolution Transmission Electron Microscopy, transmisyjna mikroskopia elektronowa o wysokiej rozdzielczości

low-dust – układ SCR pracujący w małym zapyleniu i zwykle w niższych temperaturach niż high-dust

NH₃-SCR – selektywna katalityczna redukcja tlenków azotu z reduktorem NH₃ (amoniak)

NH₃-slip – poślizg amoniaku, nieprzereagowany amoniak w gazach wylotowych za jednostką SCR

NOAA – National Oceanic and Atmospheric Administration, amerykańska instytucja rządowa zajmująca się prognozowaniem pogody i zbieraniem danych meteorologicznych

NO_x – tlenki azotu: NO, NO₂

PAN – peroxyacetyl nitrate, azotan nadtlenku acetylu

PEC – polyethylene carbonate, poli(węglan etylenu)

PPC – polypropylene carbonate, poli(węglan propylenu)

PVA – polyvinyl alcohol, poli(alcohol winylowy)

RWGS – Reverse Water Gas Shift, odwrócona konwersja tlenku węgla z parą wodną

SCO – Selective Catalytic Oxidation, selektywne katalityczne utlenianie amoniaku

SCR – Selective Catalytic Reduction, selektywna katalityczna redukcja tlenków azotu

SEM – Scanning Electron Microscopy, skaningowa mikroskopia elektronowa

SEP – swobodna energia powierzchniowa

STEM – Scanning Transmission Electron Microscopy, skaningowa transmisyjna mikroskopia elektronowa

tail-end – układ SCR pracujący za kontrolą zanieczyszczeń, w małym zapyleniu i w niskich temperaturach

TEM – Transmission Electron Microscopy, transmisyjna mikroskopia elektronowa

TEOS – tetraethyl orthosilicate, tetraetyloortokrzemian

TOF – turnover frequency, częstotliwość cykli katalitycznych

WHSV – Weight Hourly Space Velocity, strumień reagentów na jednostkę masy katalizatora w jednostce czasu

XPS – X-Ray Photoelectron Spectroscopy, rentgenowska spektroskopia fotoelektronów

XRD – X-Ray Diffraction, dyfrakcja rentgenowska

YSZ – Yttria Stabilized Zirconia, tlenek cyrkonu stabilizowany tlenkiem itru

ΔG – energia swobodna Gibbsa, entalpia swobodna reakcji, zmiana entalpii swobodnej układu

ΔH – entalpia reakcji, zmian entalpii układu

8. Dorobek naukowy

8.1. Publikacje

1. Siudyga, T.; Kapkowski, M.; Janas, D.; Wasiak, T.; Sitko, R.; Zubko, M.; Szade, J.; Balin, K.; Klimontko, J.; Lach, D.; et al. Nano-Ru Supported on Ni Nanowires for Low-Temperature Carbon Dioxide Methanation. *Catalysts* 2020, 10, 513, doi:10.3390/catal10050513.
2. Polanski, J.; Lach, D.; Kapkowski, M.; Bartczak, P.; Siudyga, T.; Smolinski, A. Ru and Ni—Privileged Metal Combination for Environmental Nanocatalysis. *Catalysts* 2020, 10, 992, doi:10.3390/catal10090992.
3. Lach, D.; Zhdan, U.; Smolinski, A.; Polanski, J. Functional and Material Properties in Nanocatalyst Design: A Data Handling and Sharing Problem. *Int. J. Mol. Sci.* 2021, 22, 5176, doi:10.3390/ijms22105176.
4. Lach, D.; Polanski, J.; Kapkowski, M. CO₂ – A Crisis or Novel Functionalization Opportunity? *Energies* 2022, 15, 1617, doi:10.3390/en15051617.
5. Lach, D.; Tomiczek, B.; Siudyga, T.; Kapkowski, M.; Sitko, R.; Klimontko, J.; Golba, S.; Dercz, G.; Matus, K.; Borek, W.; et al. Spatially Formed Tenacious Nickel-Supported Bimetallic Catalysts for CO₂ Methanation under Conventional and Induction Heating. *Int. J. Mol. Sci.* 2023, 24, 4729, doi:10.3390/ijms24054729.
6. Siudyga, T.; Kapkowski, M.; Lach, D.; Bartczak, P.; Kocot, K.; Jendrzewska, I.; Dercz, G.; Zubko, M.; Balin, K.; Golba, S.; et al. Induction Heating Catalysis: Carbon Dioxide Methanation on Deactivation-Resistant Trimetallic PdRe/Ni Nanoconjugates with Ni-Supports. *Chem. Eng. Res. Des.* 2023, 199, 102–114, doi:10.1016/j.cherd.2023.09.017.
7. Tempio, E.; Ravez, A.; Lach, D.; Kapkowski, M.; Plevova, K.; Gilles, L.; Polanski, J.; Antoniotti, S. Iron (III) Chloride-Catalyzed Acetalisation of α,β -Unsaturated Carbonyl Compounds towards Odorant Ketals. *Tetrahedron* 2023, 133734, doi:10.1016/j.tet.2023.133734.

8.2. Zgłoszenia patentowe i patenty

1. Lach, D.; Kapkowski, M.; Siudyga, T.; Polanski, J.; Dercz, G.; Matuła, I.; Chojnowska A. Katalizator do katalitycznej konwersji dwutlenku węgla do metanu oraz

sposób konwersji dwutlenku węgla do metanu. Urząd Patentowy RP 2021, Nr zgłoszenia P. 437781.

2. Kapkowski, M.; Siudyga, T.; Lach, D.; Polanski, J.; Dercz, G.; Matuła, I. Katalizator do redukcji tlenków azotu oraz sposób katalitycznej redukcji tlenków azotu. Urząd Patentowy RP 2021, Nr zgłoszenia P. 437780.

3. Kapkowski, M.; Siudyga, T.; Lach, D.; Polanski, J.; Dercz, G.; Matuła, I.; Wieczorek K. Sposób katalitycznej konwersji amoniaku do azotu i wodoru. Urząd Patentowy RP 2021, Nr zgłoszenia P. 437782.

4. Kapkowski, M.; Chojnowska A.; Lach, D.; Siudyga, T.; Kocot, K. Sposób syntezy cyklicznych ketali. Urząd Patentowy RP 2022, Nr zgłoszenia P. 441491.

8.3. Projekty

1. Współwykonawca grantu OPUS 2018/29/B/ST8/02303, „Nowe niestopowe nano-koniugaty metaliczne na nośnikach przestrzennych do procesów katalitycznej metanizacji i redukcji tlenków azotu.”

2. Uczestnik wdrożenia patentu „Sposób regeneracji katalizatorów SCR w pełni lub w części zdezaktywowanych oraz sposób utylizacji zużytych w trakcie regeneracji roztworów oczyszczających.” (Urząd Patentowy RP 2019, Nr zgłoszenia P 428501).

3. Współwykonawca grantu Inkubator Innowacyjności 4.0, „Opracowanie metody regeneracji i modyfikacji zużytych przemysłowych katalizatorów SCR w skali przemysłowej.”

8.4. Staże, wizyty studyjne i konferencje

1. Staż w laboratorium grupy badawczej „Sustainable chemistry – Green chemistry” w Instytucie Chemii, Uniwersytetu Cote d’Azur w Nicei (Francja), od 30.04.2022 do 30.05.2022.

2. Wizyta studyjna w instytucie „Birmingham Energy Institute” na Uniwersytecie Birmingham (Anglia), od 04.04.2022 do 08.04.2022.

3. Konferencja DOKONANIA NAUKOWE DOKTORANTÓW - Wielka sesja posterowa - Edycja IX, 26.06.2021, Kraków (sesja posterowa: „Katalizator do niskotemperaturowej katalitycznej redukcji NOx.”).

9. Życiorys

Dane osobowe

Imię: Daniel
Nazwisko: Lach
Data urodzenia: 07.01.1995r.
Miejsce urodzenia: Wodzisław Śląski, Polska
E-mail: lachdaniel@onet.eu
Tel.: +48 603 52 94 94



Wykształcenie

2019 – 2023	Uniwersytet Śląski w Katowicach	studia doktoranckie	nauki chemiczne
2017 – 2019	Uniwersytet Śląski w Katowicach	studia magisterskie	kierunek: chemia specjalność: chemia leków
2014 – 2017	Uniwersytet Śląski w Katowicach	studia licencjackie	kierunek: chemia specjalność: chemia leków
2011 – 2014	I Liceum Ogólnokształcące im. Jana Kasprowicza w Raciborzu		
2008 – 2011	Gimnazjum z Oddziałami Dwujęzycznymi im. Josepha von Eichendorffa w Raciborzu		
2002 – 2008	Szkoła Podstawowa nr 3 w Pszowie		

Doświadczenie zawodowe

maj 2022	Institute de Chimie de Nice (ICN), Cote d'Azur University, Nicea, Francja
sierpień 2019 – listopad 2019	Syntal Chemicals Sp. z o. o., Gliwice, Polska
lipiec 2016	Grupa Azoty ZAK S.A., Kędzierzyn-Koźle, Polska

Projekty

- Inkubator Innowacyjności 4.0 *„Opracowanie metody regeneracji i modyfikacji zużytych przemysłowych katalizatorów SCR w skali przemysłowej.”*
- OPUS 2018/29/B/ST8/02303 *„Nowe niestopowe nano-koniugaty metaliczne na nośnikach przestrzennych do procesów katalitycznej metanizacji i redukcji tlenków azotu.”*
- Wdrożenie patentu *„Sposób regeneracji katalizatorów SCR w pełni lub w części*

zdezaktywowanych oraz sposób utylizacji zużytych w trakcie regeneracji roztworów oczyszczających.” (Urząd Patentowy RP 2019, Nr zgłoszenia P 428501)

Umiejętności

- kierownik i audytor wewnętrzny ds. jakości PN-EN ISO/IEC 17025: 2005
- pełnomocnik i audytor wewnętrzny ds. zarządzania jakością wg ISO 9001: 2005
- iWork, MS Office, Corel Draw
- prawo jazdy A2, B
- język angielski: B1/B2, język niemiecki: A2/B1

Zainteresowania

- motoryzacja
- pływanie
- narciarstwo

Wyrażam zgodę na przetwarzanie moich danych osobowych dla potrzeb obecnego i przyszłych procesów rekrutacji zgodnie z ustawą z dnia 10 maja 2018 roku o ochronie danych osobowych (Dz. Ustaw z 2018, poz. 1000) oraz zgodnie z Rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2016/679 z dnia 27 kwietnia 2016 r. w sprawie ochrony osób fizycznych w związku z przetwarzaniem danych osobowych i w sprawie swobodnego przepływu takich danych oraz uchylenia dyrektywy 95/46/WE (RODO).