



STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Porowate układy krzemionkowe dotowane wybranymi metalami przejściowymi w roli katalizatorów konwersji gazowych zanieczyszczeń azotowych

ALEKSANDRA JANKOWSKA

Promotor 1: prof. dr hab. Lucjan Chmielarz

Promotor 2: prof. dr hab. inż. Włodzimierz Mozgawa

Zespół Chemicznych Technologii Środowiskowych

Wydział Chemii

Uniwersytet Jagielloński

Kraków 2022

Nadmierna emisja zanieczyszczeń gazowych do atmosfery spowodowana działalnością człowieka stanowi poważny problem ze względu na ich negatywny i bezpośredni wpływ na środowisko naturalne oraz zdrowie i życie ludzi. Związki zawierające azot, w tym tlenki azotu (NO_x) i amoniak (NH_3), są uważane za jedną z najbardziej niebezpiecznych grup zanieczyszczeń gazowych. W związku z tym ich dopuszczalna emisja ze źródeł antropogenicznych jest ściśle określona przez odpowiednie przepisy prawne. Obecnie ograniczanie emisji gazowych zanieczyszczeń azotowych opiera się zwykle na ich konwersji w obecności systemów katalitycznych. Redukcja nadmiernej emisji tlenków azotu ze źródeł stacjonarnych jest najczęściej prowadzona poprzez ich selektywną katalityczną redukcję amoniakiem - proces NH_3 -SCR. Komercyjne katalizatory stosowane w procesie NH_3 -SCR są skuteczne w stosunkowo wąskim zakresie temperatur 300-400°C, co ogranicza ich zastosowanie poza oknem efektywnej pracy. W związku z tym konieczne są szeroko zakrojone badania ukierunkowane na zaprojektowanie nowej generacji układów katalitycznych, spełniających wymagania nowoczesnych instalacji NH_3 -SCR.

Głównym celem rozprawy doktorskiej pt. *Porowate układy krzemionkowe dotowane wybranymi metalami przejściowymi w roli katalizatorów konwersji gazowych zanieczyszczeń azotowych* było zaprojektowanie nowych układów katalitycznych dla procesu NH_3 -SCR o rozszerzonym zakresie temperatur efektywnego działania w porównaniu z komercyjnymi katalizatorami. Prace badawcze realizowane w ramach rozprawy doktorskiej koncentrowały się na porowatych materiałach krzemionkowych modyfikowanych wybranymi metalami przejściowymi. Badaniami objęto następujące grupy porowatych układów krzemionkowych: zeolity MWW o bimodalnej porowatości modyfikowane żelazem oraz mezoporowate krzemionki typu MCM-41 o różnej morfologii domieszkowane miedzią, żelazem lub manganem (z zastosowaniem różnych prekursorów fazy aktywnej, metod syntezy i modyfikacji post-syntezy). Pełne badania aktywności w procesie NH_3 -SCR otrzymanych układów porowatych zostały poparte analizą reakcji towarzyszących wpływających na ogólną wydajność katalitycznej konwersji NO. Ważną część prezentowanych badań stanowi charakterystyka fizykochemiczna próbek, przeprowadzona w odniesieniu do: ich składu chemicznego (ICP-OES, TGA), struktury (P-XRD, DRIFT, RS, UV-vis DRS), morfologii (SEM-EDS), właściwości teksturalnych (niskotemperaturowa sorpcja N_2), kwasowości powierzchniowej (NH_3 -TPD, FT-IR z adsorpcją Py) i redukowalności fazy aktywnej (H_2 -TPR).

Podstawę rozprawy doktorskiej stanowi sześć manuskryptów, z których pięć (**P1 - P5**) zostało już opublikowanych w renomowanych czasopismach naukowych indeksowanych przez JCR (średni współczynnik wpływu 2020: 5,43), a jeden z manuskryptów jest obecnie w trakcie recenzji (**P6**). Wszystkie prace koncentrują się na redukcji emisji tlenków azotu z wykorzystaniem procesu $\text{NH}_3\text{-SCR}$ w obecności porowatych układów krzemionkowych modyfikowanych metalami przejściowymi. Wykazano, że katalizatory opisane w manuskryptach **P1 - P6** są aktywne i selektywne w procesie redukcji NO amoniakiem w zakresie temperatur zależnym od rodzaju i postaci osadzonej fazy aktywnej oraz od rodzaju nośnika fazy aktywnej katalitycznie. Realizacja założonego celu pracy doktorskiej została osiągnięta poprzez rozszerzenie zakresu temperaturowego efektywnego działania porowatych układów krzemionkowych, modyfikowanych metalami przejściowymi w reakcji $\text{NH}_3\text{-SCR}$ w porównaniu do katalizatorów komercyjnych.

W pierwszej części badań (**P1**) zeolity z rodziny MWW o bimodalnej porowatości (mikroporowaty MCM-22 oraz mikro-mezoporowate materiały interkalowane podpórkami krzemionkowymi i krzemionkowo-tytanowymi) zostały zmodyfikowane żelazem, a następnie testowane w roli katalizatorów procesu $\text{NH}_3\text{-SCR}$. Wyniki badań katalitycznych wykazały efektywną pracę zeolitów domieszkowanych żelazem do około 475°C , a aktywność próbek wzrastała wraz ze wzrostem zawartości tytanu w podpórkach. Selektywność w odniesieniu do pożądanego produktu reakcji, N_2 , była bardzo wysoka (powyżej 99%) podczas całego procesu. Niniejsza publikacja przedstawia również kompleksowe badania dotyczące szczegółowej charakterystyki fizykochemicznej katalizatorów, a także analizę reakcji związanych z procesem $\text{NH}_3\text{-SCR}$. Reakcje te mogą wpływać na proces $\text{NH}_3\text{-SCR}$ poprzez zmniejszenie lub zwiększenie jego wydajności. W tym przypadku szczególnie istotne wydaje się utlenianie NO do NO_2 . Wyniki tej reakcji prowadzonej w obecności zeolitów zawierających małe zagregowane formy tlenku żelaza wskazują, że utlenianie NO do NO_2 jest odpowiedzialne za aktywację konwersji NO w niskich temperaturach.

Publikacja **P2** przedstawia syntezę i charakterystykę sferycznego materiału typu MCM-41 o różnej zawartości miedzi lub żelaza wprowadzonych do ścian krzemionkowych metodą współkondensacji. Ta stosunkowo prosta metoda syntezy katalizatorów pozwoliła na otrzymanie aktywnych i selektywnych (w stosunku do azotu) katalizatorów procesu $\text{NH}_3\text{-SCR}$. Otrzymane próbki serii Cu i Fe były aktywne i selektywne (powyżej 98%) w procesie $\text{NH}_3\text{-SCR}$ odpowiednio do 300°C i w zakresie $375\text{--}450^\circ\text{C}$. Jedynie nieznaczną korelację pomiędzy zawartością metalu a aktywnością katalityczną zaobserwowano dla próbek zawierających

miedź, natomiast dla katalizatorów zawierających żelazo stwierdzono silną zależność pomiędzy zawartością metalu a konwersją NO. Dostępność miejsc aktywnych dla reagentów podczas procesu katalitycznego została zidentyfikowana jako ważny czynnik wpływający na aktywność katalityczną otrzymanych materiałów. Warto nadmienić, że spadek wydajności reakcji NH₃-SCR w wyższych temperaturach można przypisać ubocznemu procesowi bezpośredniego utleniania amoniaku przez tlen zawarty w mieszaninie reakcyjnej.

W publikacjach **P3** i **P4**, czysto krzemionkowy MCM-41 i jego analog zawierający Al o morfologii sferycznej, zostały sfunkcjonalizowane za pomocą jonowej wymiany templatu (ang. *template ion-exchange*, TIE) oraz jej zmodyfikowanej wersji (TIE-NH₃) pozwalającej na kontrolę stopnia agregacji osadzonej miedzi. W prezentowanych publikacjach analizowano właściwości fizykochemiczne otrzymanych próbek oraz testowano je w roli katalizatorów procesu NH₃-SCR. Metoda TIE-NH₃, umożliwiającą dostosowanie formy i stopnia agregacji miedzi, polega na traktowaniu próbek roztworem amoniaku bezpośrednio po osadzeniu metalu metodą jonowej wymiany templatu. Próbki uzyskane w wyniku zastosowania metody TIE charakteryzowały się obecnością miedzi występującej w formach różniących się stopniem agregacji - od kationów monomerycznych aż po agregaty tlenku miedzi. Zastosowanie połączenia metody TIE z traktowaniem amoniakiem (TIE-NH₃) pozwoliło na osadzanie fazy aktywnej w formach silnie zdyspergowanych - głównie monomerycznych kationów miedzi. Takie formy miedzi dominowały zarówno w Si-MCM-41, jak i w jego analogu zawierającym glin. Agregacja miedzi osadzonej na powierzchni porowatego nośnika wydaje się być kluczowym czynnikiem wpływającym na aktywność katalityczną badanych katalizatorów w procesie NH₃-SCR. Katalizatory zawierające jednorodnie zdyspergowane, monomeryczne kationy miedzi były bardziej aktywne w badanej reakcji w porównaniu do próbek zawierających więcej zagregowanych form miedzi. Okno temperaturowe efektywnej pracy katalizatorów dla najbardziej aktywnych próbek serii TIE-NH₃ mieściło się w zakresach 200–325°C i 225–375°C, odpowiednio dla modyfikowanych miedzią Si-MCM-41 i Si-Al-MCM-41. Wysoką selektywność do N₂ odnotowano dla tej samej serii katalizatorów, odpowiednio powyżej 98% i 95%, w zakresie temperatur poniżej 350°C. Tym samym katalizatory otrzymane metodą TIE-NH₃ można uznać za obiecujące dla niskotemperaturowego procesu NH₃-SCR.

Publikacja **P5** przedstawia rezultaty badań katalitycznych procesu NH₃-SCR w obecności materiału MCM-41 o różnej morfologii (cylindrycznej lub sferycznej), modyfikowanego z użyciem kationów lub oligokationów żelaza metodą TIE. Zastosowanie prekursora żelaza różniącego się złożonością kationów (różna liczba kationów metali), spowodowało osadzanie

się monomerycznych lub bardziej zagregowanych nanoprętów tlenku żelaza, odpowiednio w przypadku zastosowania FeCl_2 i $[\text{Fe}_3(\text{OCOCH}_3)_7\cdot\text{OH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{NO}_3$. Katalizatory zawierające żelazo zostały przebadane w wysokotemperaturowym procesie NH_3 -SCR. Na uwagę zasługuje fakt, że wysoka selektywność do azotu, ponad 98%, utrzymuje się w całym zakresie temperatur prowadzenia testu katalitycznego. Wydajność katalityczna konwersji NO zależała głównie od ilości wprowadzonego żelaza, na ogół wzrastając wraz ze wzrostem zawartości tego metalu (z wyjątkiem próbek o największej zawartości żelaza). Aby lepiej poznać mechanizm procesu NH_3 -SCR prowadzonego w obecności badanych katalizatorów, przeprowadzono dodatkowo badania reakcji utleniania NO do NO_2 oraz bezpośredniego utleniania amoniaku. Analiza tej ostatniej reakcji sugeruje, że spadek konwersji NO obserwowany w wyższych temperaturach jest związany z konkurencyjnym utlenianiem czynnika redukującego tj. NH_3 przez tlen obecny w mieszaninie reakcyjnej. Z kolei raczej ograniczone powstawanie NO_2 w niższych temperaturach potwierdza stosunkowo niską wydajnością procesu NH_3 -SCR w obecności badanych próbek w zakresie niskotemperaturowym, co prawdopodobnie wynika z niedostatecznej ilości powstającego NO_2 , kluczowego w postulowanym mechanizmie fast-SCR.

Badania procesu redukcji NO amoniakiem w obecności sferycznego MCM-41 modyfikowanego metodą TIE miedzią, żelazem lub manganem oraz par tych metali przedstawiono w manuskrypcie **P6**. Katalizatory monometaliczne wykazywały niższą aktywność w porównaniu do katalizatorów bimetalicznych (CuFe, CuMn, FeMn). Spośród badanych próbek najbardziej obiecujące wyniki katalityczne uzyskano dla układu miedź-mangan z oknem temperaturowym efektywnej pracy w zakresie 275–325°C, z prawie 100% selektywnością do N_2 . Efektywność bimetalicznych materiałów okazała się także lepsza w porównaniu z mechanicznie zmieszanyimi próbkami zawierającymi pojedynczo miedź lub mangan osadzone na sferycznej krzemionce. Zwiększona aktywność bimetalicznego katalizatora CuMn w redukcji NO amoniakiem jest prawdopodobnie związana z synergicznym współdziałaniem tych metali, poprzez relokacje elektronów pomiędzy nimi, ułatwiając w ten sposób tworzenie NO_2 poprzez utlenianie tlenku azotu(II) i aktywację mechanizmu fast-SCR.

Podsumowując, wyniki uzyskane w ramach rozprawy doktorskiej stanowią istotny wkład w rozwój wiedzy dotyczącej katalizatorów procesu NH_3 -SCR opartych na porowatych układach krzemionkowych. Otrzymane katalizatory wykazują obiecujące działanie w niskotemperaturowym (manuskrypty **P2**, **P3**, **P4**, **P6**), jak i wysokotemperaturowym (publikacje **P1**, **P5**) procesie NH_3 -SCR. Przedstawione wyniki wskazują, że okno

temperaturowe efektywnej pracy katalizatora można dostosować do specyficznych potrzeb procesu NH_3 -SCR.