



Autoreferat

przedstawiający opis dorobku i osiągnięć naukowych w związku z ubieganiem się o nadanie stopnia doktora habilitowanego

dr Tomasz Siudyga

**Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Instytut Chemii**

Katowice 2023 r.

Spis treści

1. Dane osobowe	3
2. Posiadane dyplomy i stopnie naukowe	3
3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych	3
4. Wykazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki	4
4.1. Tytuł osiągnięcia naukowego	4
4.2. Wykaz publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe zgodnie z art. 16 ust. 2 ustawy	4
4.3. Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników	6
Wprowadzenie	6
Cel badań	12
Omówienie wyników badań	13
Podsumowanie	34
Plany naukowo-badawcze	35
Literatura uzupełniająca	36
5. Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową albo artystyczną realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej lub instytucji kultury	40
6. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę	41
7. Oprócz kwestii wymienionych w pkt. 1-6, wnioskodawca może podać inne informacje, ważne z jego punktu widzenia, dotyczące jego kariery zawodowej	43

1. Imię i nazwisko

Tomasz Siudyga

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe lub artystyczne – z podaniem podmiotu nadającego stopień, roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej.

Doktor nauk technicznych

Tytuł rozprawy doktorskiej: „Wpływ wybranych czynników w procesie termicznego rozkładu na właściwości produktów ciekłych”

Praca doktorska została wykonana w Katedrze Chemii Nieorganicznej i Elektrochemii Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej w Gliwicach, 2006 r.

Promotor: prof. dr hab. inż. Andrzej Mianowski

Mgr chemii

Tytuł pracy magisterskiej: „Badanie spalania polimerów w skali laboratoryjnej”

Praca magisterska została wykonana w Katedrze Technologii Chemicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, 2000 r.

Promotor: prof. dr hab. Tadeusz Borowiecki

3. Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych lub artystycznych.

- 15.08.2018 – nadal Uniwersytet Śląski, Instytut Chemii
 stanowisko: adiunkt
- 09.10.2017 – 14.08.2018 Uniwersytet Śląski, Instytut Chemii
 stanowisko: asystent
- 01.10.2009 – 30.09.2017 Politechnika Śląska, Wydział Chemiczny
 stanowisko: adiunkt
- 01.10.2006 – 30.09.2009 Politechnika Śląska, Wydział Chemiczny
 stanowisko: asystent
- 01.10.2005 – 30.09.2006 Politechnika Śląska, Wydział Chemiczny
 stanowisko: starszy referent

4. **Omówienie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r. poz. 478 z późn. zm.). Omówienie to winno dotyczyć merytorycznego ujęcia przedmiotowych osiągnięć, jak i w sposób precyzyjny określać indywidualny wkład w ich powstanie, w przypadku, gdy dane osiągnięcie jest dziełem współautorskim, z uwzględnieniem możliwości wskazywania dorobku z okresu całej kariery zawodowej.**

1. 4.1. Tytuł osiągnięcia naukowego

Wybrane nanokoniugaty metaliczne w inżynierii energii i katalizie środowiska w fazie gazowej: modyfikacje powierzchni i indukcyjna kontrola wymiany ciepła i masy

4.2. Wykaz publikacji wchodzących w skład osiągnięcia naukowego

H1. 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 Chemistry*, 2020, 22, 5143-5150, DOI:10.1039/D0GC01332C.

[IF =10,182; MNiSW=200; Liczba cytowań wg WoS=15; Scopus=15]

H2. Polanski, J.; **Siudyga, T.;** Bartczak, P.; Kapkowski, M.; Nobis, A.; Sitko, R.; Klimontko, J.; Szade, J.; Lelątko, J. *Oxide passivated Ni-supported Ru nanoparticles in silica debris: a new catalyst for low-temperature carbon dioxide methanation*, *Appl. Catal., B Environ.*, 2017, 20616-23, DOI:10.1016/j.apcatb.2017.01.017.

[IF =11,698; MNiSW=45; Liczba cytowań wg WoS=42; Scopus=43]

H3. Siudyga, T.; Kapkowski, M.; Janas, D.; Wasiak, T.; Sitko, R.; Zubko, M.; Szade, J.; Balin, K.; Klimontko, J.; Lach, D.; Popiel, J.; Smoliński, A.; Polanski, J. *Nano-Ru Supported on Ni Nanowires for Low-Temperature Carbon Dioxide Methanation*, *Catalysts*, Vol 2020, 10, 513, DOI:10.3390/catal10050513.

[IF =4,146; MNiSW=100; Liczba cytowań wg WoS=13; Scopus=13]

H4. Lach, D.; Tomiczek, B.; **Siudyga, T.✉;** Kapkowski, M.; Sitko, R.; Klimontko, J.; Golba, S.; Dercz, G.; Matus, K.; Borek, W.; Polanski, J. *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.

[IF =6,208; MNiSW=140; Liczba cytowań wg WoS=0; Scopus=0]

H5. Kapkowski, M.; **Siudyga, T.**; Bartczak, P.; Zubko, M.; Sitko, R.; Szade, J.; Balin, K.; Witkowski, B.S.; Ozga, M.; Pietruszka, R.; Godlewski, M., Polanski, J. *Catalytic Removal of NO_x on Ceramic Foam-Supported ZnO and TiO₂ Nanorods Ornamented with W and V Oxides*, *Energies* 2022, 15, 1798, DOI:10.3390/en15051798.

[IF =3,252; MNiSW=140; Liczba cytowań wg WoS=2; Scopus=2]

H6. Kapkowski, M.; **Siudyga, T.**; Sitko, R.; Niemczyk-Wojdyła, 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*, *Journal of Cleaner Production*. 2021, 316, 128291, DOI:10.1016/j.jclepro.2021.128291.

[IF =11,072; MNiSW=140; Liczba cytowań wg WoS=8; Scopus=9]

H7. Polański, J.; Bartczak, P.; Ambrożkiewicz, W.; Sitko, R.; **Siudyga, T.**; Mianowski, A.; Szade, J.; Balin, K.; Lelaćko, J. *Ni-Supported Pd Nanoparticles with Ca Promoter: A New Catalyst for Low-Temperature Ammonia Cracking*, *PLOS ONE*, 2015, DOI:10.1371/journal.pone.0136805.

[IF =3,057; MNiSW=40; Liczba cytowań wg WoS=14; Scopus=15]

H8. Mianowski, A.; Radko, T.; **Siudyga, T.** ✉ *Influence of initial assumptions on the kinetic models of CO₂ gasification of chars and cokes in solid phase*, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2016, 126, 1911-1923, DOI: 10.1007/s10973-016-5660-y.

[IF =1,953; MNiSW=20; Liczba cytowań wg WoS=3; Scopus=3]

H9. Mianowski, A.; Radko, T.; **Siudyga, T.** ✉ *The reactivity of cokes in Boudouard-Bell reactions in the context of an Ergun model*, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2015, 122, 1013-1021, DOI: 10.1007/s10973-015-4761-3.

[IF =1,781; MNiSW=20; Liczba cytowań wg WoS=8; Scopus=9]

H10. Mianowski, A.; Tomaszewicz, M.; **Siudyga, T.** ✉; Radko, T. *Aplikacyjne i analityczne aspekty rozważań nad kinetyką reakcji Boudouarda-Bella*, *Karbo* 2013, nr 1, 48-58.

[IF =-; MNiSW=5; Liczba cytowań wg WoS=1; Scopus=1]

H11. Mianowski, A.; **Siudyga, T.**; Radko, T. *Mechanizm zgazowania ditlenkiem węgla w aspekcie równań kinetycznych*, *Karbo* 2014, nr 4, 181-194.

[IF =-; MNiSW=5; Liczba cytowań wg WoS=2; Scopus=2]

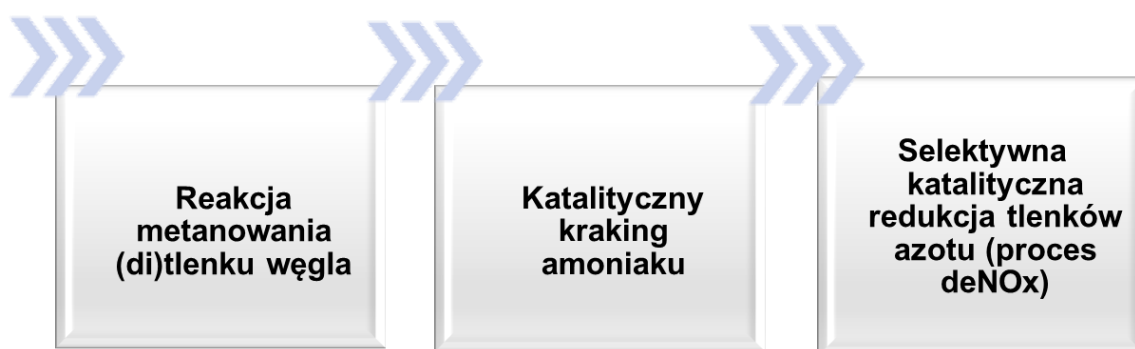
4.3. Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników

4.3.1. Wprowadzenie

Rozwój cywilizacyjny oraz gospodarczy pociąga za sobą zmiany w środowisku oraz wiąże się z eksploatacją zasobów naturalnych. W związku z tym w ostatnich latach szczególnego znaczenia nabrały kwestie odpowiedzialnego korzystania ze środowiska zgodnie z zasadą zrównoważonego rozwoju (*sustainable development*) oraz gospodarki obiegu zamkniętego, tzw. *circular economy*. Rozwiązaniem jest zielona chemia łącząca efektywność energetyczną i materiałową z minimalizacją ryzyka i bezpieczeństwem procesów chemicznych. Zagadnienia te wyznaczają centralny problem moich badań. Szczególnie istotnym tematem ostatnich lat są zagrożenia łączące się z wytwarzaniem energii. Konieczność jej zrównoważonej produkcji oraz oszczędności i związanymi z tym nowymi technologiami magazynowania wymagają zastosowania szerokiego zakresu metod chemicznych.

Moje badania opisane w niniejszym opracowaniu odnoszą się do wykorzystania koniugatów metalicznych w inżynierii energii i środowiska (rys.1), a w szczególności w:

- katalizie reakcji odazotowania spalin po procesach energetycznych (proces deNOx),
- katalizie reakcji metanowania (di)tlenku węgla oraz krakingu amoniaku, ważnych reakcjach tzw. gospodarki wodorowej.



Rys. 1. Struktura badań eksperymentalnych

W katalizie bimetalicznej (jako przykład katalizy wieloskładnikowej) jako koniugaty metaliczne rozumie się nie tylko czyste metale lecz także ogólnie związki metali [1]. Na przykład w pracy [H2] powierzchnia metali jest spasywowana warstwą tlenkową.

Kataliza znajduje się w centrum koncepcji zielonej chemii, ponieważ stwarza możliwość usprawnienia procesów chemicznych przy użyciu tylko niewielkiej ilości katalizatorów, czyli substancji, które mogą zwiększyć szybkość reakcji. Dlatego tak ważne jest poszukiwanie nowych typów katalizatorów, które wykazywałyby wysoką aktywność i selektywność w możliwie jak najbardziej łagodnych warunkach. Szczególne nadzieje związane są w tym obszarze ze stosowaniem szczególnego typu układów katalitycznych: nano-katalizatorów, które charakteryzują się wykorzystywaniem struktur aktywnych o dyspersji od 0,1 do 100 nm.

Aktywność katalizatorów heterogenicznych silnie zależy od ich struktury. Różnorodność połączeń metali w nano-katalizatorach daje możliwość szerokiej modyfikacji ich struktury, co stwarza szansę na odkrywanie nowych właściwości katalitycznych i aktywności w szeregu reakcji, również o znaczeniu środowiskowym. Układy bimetaliczne są interesującą formą, która zyskała na znaczeniu wraz z pojawieniem się koncepcji Sinfelta dotyczącej klastrów bimetalicznych [2,3]. Historycznie, termin kataliza bimetaliczna został wprowadzony przez firmę Exxon w 1960 roku. Wśród układów bimetalicznych można obserwować występowanie różnych struktur: m.in. typu *crown-jewel*, *hollow*, *core-shell* oraz stopy. W ostatnich czasach rozszerza się spektrum analizowanych układów katalitycznych i coraz częściej mówi się już o układach wieloskładnikowych i ich potencjalnym wykorzystaniu w katalizie środowiskowej. Dotyczy to zwłaszcza reakcji metanizacji (di)tlenku węgla oraz konwersji biomasy [4-6], ale również coraz częściej rozważa się ich wykorzystanie w procesach oczyszczania gazów, w tym w reakcjach selektywnej katalitycznej redukcji tlenków azotu SCR [7].

Oprócz oczywistego (tradycyjnego) podejścia do tego typu reakcji (metanizacja, SCR, katalityczny rozkład amoniaku) jako sposobu na zmniejszanie emisji szkodliwych składników do atmosfery, coraz częściej rozważa się je również jako elementy złożonych systemów magazynowania energii. Jest to odpowiedź na nagłą potrzebę wypracowania i wdrożenia na dużą skalę systemów magazynowania energii w sieciach energetycznych, w których znaczący udział stanowią źródła odnawialne. Instalowanie tego typu źródeł energii, poza oczywistymi korzyściami środowiskowymi, wiąże się niestety z niestabilnością generowanej mocy w czasie, co wpływa niekorzystnie na systemy dystrybucji i parametry dostarczanej odbiorcom energii. Aby zredukować te niedogodności konieczne jest magazynowanie (buforowanie) energii w okresach jej nadprodukcji i wprowadzanie do systemu energetycznego w okresach niedoboru. Aktualnie najpowszechniej stosuje się magazyny energii oparte o baterie ogniwo litowo-

jonowych. Należy jednak pamiętać o ich poważnych niedogodnościach: wysokich kosztach inwestycyjnych, ograniczonej dostępności źródeł pierwiastków koniecznych do ich wytworzenia, wzrastającym popycie na ogniwa związanym z rozwojem elektromobilności i wątpliwości związane z ich trwałością, bezpieczeństwem stosowania i koniecznością kosztownej środowiskowo utylizacji.

Stąd też stale poszukuje się alternatywnych rozwiązań i coraz większe nadzieje wiąże się z magazynowaniem energii w produktach chemicznych. Oprócz poszukiwania nowych aktywnych układów katalitycznych w tego typu reakcjach konieczne staje się także poszukiwanie nowych, bardziej wydajnych sposobów transportu energii w obrębie złoża katalitycznego, co wpływać będzie na wydajność reakcji chemicznych, ale również efektywność całego systemu magazynowania. Duże nadzieje w tym zakresie wiąże się z indukcyjnym dostarczaniem energii do układów katalitycznych i pomimo pewnych ograniczeń w tym zakresie uzyskiwane wyniki laboratoryjne wskazują na atrakcyjność tego kierunku badań. W ostatnich latach obserwuje się duże zainteresowanie badaczy w tym obszarze [8-10]. Podejmowane są zarówno badania nad opisem kinetyki [8], jak również w obszarze potencjalnych zmian mechanizmów procesów heterogenicznych [9]. Ten ostatni kierunek wydaje mi się szczególnie interesujący i w swoich dalszych badaniach planuję rozwinięcie tego zagadnienia w odniesieniu do interesujących mnie reakcji heterogenicznych (szczególnie metanizacja CO₂, SCR i rozkład katalityczny amoniaku).

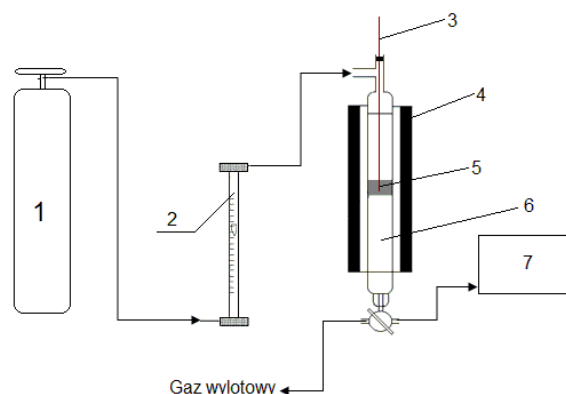
Jak wspomniano wcześniej wykorzystywanie metalicznych układów wieloskładnikowych jest obiecującym sposobem projektowania nowych materiałów do stosowania jako katalizatory heterogeniczne. Najprostszą formą są układy bimetaliczne, a ich rozwinięciem są układy trimetaliczne, jak np. opisane w pracy [11]. Różnorodne zastosowania takich układów w nanokatalizie zawarto w pracy [12].

Synergia to termin, który pierwotnie ukuto na określenie zjawiska zwiększania aktywności leków, jeśli zamiast jednej substancji aktywnej zastosujemy ich kombinację. Przez lata zjawisko synergii w chemii medycznej było zbyt złożone, aby można go było w pełni planować i kontrolować [13]. W katalizie heterogenicznej z kolei zjawiska synergicznego oddziaływania między metalami umożliwiają znaczącą modyfikację i w wielu przypadkach poprawę właściwości układów wieloskładnikowych w porównaniu z pierwotnym układem monometalicznym. Synergia w takich przypadkach wiąże się często ze złożonymi zjawiskami zachodzącymi w obrębie i na powierzchni fazy stałej i stale podejmowane są badania nad wyjaśnieniem ich natury.

Do opisu tych zjawisk dla wieloskładnikowej katalizy heterogenicznej używa się terminów: *ensemble effect* i *ligand effect*, które pomocne są w opisie oddziaływań pomiędzy poszczególnymi składnikami w złożonym układzie katalitycznym. Najbardziej oczywistymi formami układów bimetalicznych są stopy. Poprzez tworzenie układu stopowego modyfikowane jest wzajemne ułożenie poszczególnych składników (metali). Efekt ten określany jest jako *ensemble effect*. Może to powodować np. zubożenie (rozcieńczenie) jednego ze składników układu bimetalicznego na powierzchni. Przykładem może tu być rozcieńczenie powierzchniowe palladu Pd przez złoto Au. Wraz ze wzrostem pokrycia powierzchni Au zanikają przylegające do siebie a tworzą się izolowane struktury Pd. Efekt ten tłumaczy zwiększenie szybkości reakcji poprzez tworzenie na powierzchni centrów aktywnych w postaci izolowanych struktur Pd. Z kolei *ligand effect* wynika z występowania oddziaływań pomiędzy składnikami układu katalitycznego na powierzchni katalizatora, które powodują zmiany struktury elektronowej i w konsekwencji modyfikację aktywności katalitycznej [14,15]. Bardziej szczegółowe omówienie zjawisk towarzyszących *ensemble effect* i *ligand effect* w układach bimetalicznych można znaleźć w [16], a obszernie wyjaśnienie efektu synergicznego w katalizie heterogenicznej w pracy [17].

Dzięki występowanie tego typu zjawisk możliwe jest projektowanie i otrzymywanie bardzo różnorodnych układów katalitycznych typu nanokoniugatów bimetalicznych i trimetalicznych o szeregu zastosowań, także w katalizie reakcji chemicznych o znaczeniu środowiskowym. W Instytucie Chemii UŚ w Katowicach opracowano unikatową metodę transferu nanocząstek metali, która umożliwia wytwarzanie tego typu struktur o zaplanowanym składzie i właściwościach. Początkowo układy takie były stosowane w reakcjach sprzęgania Sonogashiry [18]. W pracach [H1-H7] opisuję metody stosowania katalizatorów tego typu w tytułowych reakcjach w fazie gazowej. Zaprojektowałem lub zaadaptowałem odpowiednie układy katalityczne do prowadzenia reakcji w fazie gazowej. Wykorzystanie tego typu katalizatorów umożliwia uzyskiwanie wysokiej aktywności w łagodnych warunkach, co przekłada się na łatwość ich praktycznego zastosowania oraz poprawienie ekonomiki procesów

katalitycznych. Skonstruowałem w tym celu aparaturę laboratoryjną do testowania aktywności katalizatorów heterogenicznych – rys.2.



Rys.2. Schemat aparatury pomiarowej do pomiarów aktywności katalitycznej: 1 – mieszanki gazowe; 2 - przepływomierz; 3 - czujnik temperatury; 4 - piec reaktora; 5 - złożo katalizatora; 6 - reaktor przepływowy; 7 - chromatograf gazowy SRI Instruments 310

Dodatkowo opracowałem i zaaplikowałem w swoich badaniach koncepcję *induction heating catalysis* (IHC, katalizę heterogeniczną wspomaganą indukcyjnie), która poprzez usprawnienie transportu energii w złożu katalitycznym w porównaniu z konwencjonalnym ogrzewaniem, umożliwia znaczące obniżenie temperatury prowadzenia reakcji katalitycznej. W pracy [H1] opisałem jedno z pierwszych zastosowań metody IHC w katalizie heterogenicznej do bezpośredniej kontroli wymiany ciepła i masy w złożu katalitycznym.

W swoich badaniach szczególną uwagę poświęciłem reakcjom wpisującym się w koncepcję katalizy środowiskowej: metanowanie ditlenku węgla, usuwanie tlenków azotu w reakcji selektywnej katalitycznej redukcji oraz katalityczny rozkład amoniaku. W pracach [H1-H4] badano aktywność różnych typów nanokatalizatorów, w tym nanokoniugatów metalicznych w reakcji metanizacji ditlenku węgla. W pracy [H2] wykonano badania aktywności nanokoniugatu bimetalicznego nRu/Ni w niskotemperaturowej metanizacji ditlenku węgla i porównano jego aktywność z wybranymi układami katalitycznymi zawierającymi nanocząstki: renu Re, rodu Rh, irydu Ir i palladu Pd na różnych nośnikach niklowych i SiO₂. Wykazano, że w najkorzystniejszym wariantcie katalizator *nanoRu/Ni* pozwala na osiągnięcie pełnej konwersji w temperaturze ok. 200°C. W testach stabilności wykazano, że po ok. 25h zachowywał on powyżej 90% swojej początkowej aktywności, a po regeneracji w atmosferze redukcyjnej w temperaturze 400°C odzyskiwał początkową

aktywność. W pracy [H1] wykonano badania aktywności zmodyfikowanego nanokoniugatu bimetalicznego *nanoRu/Ni* w niskotemperaturowej metanizacji tlenku i ditlenku węgla. Zastosowano również odmienny sposób dostarczania energii do złoża katalitycznego – ogrzewanie indukcyjne. Wykazano, że badany układ katalityczny *nanoRu/Ni* wykazuje aktywność w metanizacji tlenku węgla CO w niskich temperaturach, jednak dochodzi do szybkiej jego deaktywacji związanej z brakiem możliwości odprowadzania produktów reakcji z powierzchni katalizatora (woda). Katalizator może być ponownie zaktywowany przez podgrzanie do temperatury powyżej 100°C (usunięcie wody z powierzchni).

W pracy [H3] badano zmodyfikowane układy bimetaliczne w postaci nanocząstek metali aktywnych na nośniku w postaci nanodrutów niklowych (tzw. *nanowires*). Zaletą takiego układu jest rozwinięcie powierzchni, które odgrywa istotne znaczenie w katalizie heterogenicznej i stanowi nowy kierunek tworzenia tego typu układów bimetalicznych.

Rozwinięciem tej koncepcji jest stworzenie katalizatorów bimetalicznych w formie trwałych przestrzennych struktur koniugatów metalicznych. Badania w tym zakresie podjęto w pracy [H4]. Udało się otrzymać nanokoniugaty bimetaliczne o strukturach porowatych i wysokich aktywnościach.

Drugim istotnym kierunkiem moich badań jest selektywna katalityczna redukcja tlenków azotu (NO_x) powstających głównie w procesach spalania paliw kopalnych (energetyka i transport). Stosowane układy selektywnej redukcji katalitycznej (SCR) ulegają dezaktywacji według złożonych mechanizmów (zależnych od zanieczyszczeń obecnych w strumieniu spalin) i dodatkowo podczas eksploatacji dochodzi do uszkodzenia ich struktury powierzchniowej. W pracy [H5] skupiono się na analizie przyczyn dezaktywacji i ich wpływie na strukturę katalizatorów SCR. Udowodniliśmy przydatność termoporometrii (TPM) i programowanej temperaturowo desorpcji (TPD- NH_3) do oceny stanu katalizatorów przemysłowych i zaproponowaliśmy innowacyjne procedury regeneracyjne, które przywracają w pełni pierwotną aktywność katalizatorów przemysłowych. Metoda ta została opatentowana i wdrożona przemysłowo.

W pracy [H6] po raz pierwszy zbadano bibliotekę pianek ceramicznych jako potencjalnych nośników katalizatorów selektywnej katalitycznej redukcji NO_x . Tego typu materiały mogą stanowić interesujące nośniki, jednakże należy ich powierzchnię poddać funkcjonalizacji podnoszącej aktywność katalityczną. Polegała ona na wprowadzeniu na powierzchnię pianek ceramicznych SiC, Al_2O_3 i ZrO_2 nano-słupków ZnO i TiO_2 a następnie

wykorzystaniu takich struktur jako nośników dla tlenków wolframu W i wanadu V. Uzyskano w ten sposób po raz pierwszy bogatą bibliotekę katalizatorów SCR, która została scharakteryzowana w zakresie składu i struktury oraz uzyskiwanej aktywności katalitycznej. Z przeprowadzonych badań wynika, że dla próbek zawierających ZnO uzyskiwano wyższe konwersje w porównaniu z TiO₂. Katalizatory oparte na SiC były natomiast mniej aktywne niż katalizatory zawierające Al₂O₃ i ZrO₂.

Procesy zachodzące w fazie gazowej są skomplikowane i wymagają zastosowania złożonych metod kinetyki i termodynamiki. Pojawia się przy tym wiele problemów w obszarze ich kinetycznego opisu i modelowania. W pracach [H8-H11] badaniach zajmowałem się kinetyką reakcji zgazowania różnych materiałów węglowych przy wykorzystywaniu ditlenku węgla CO₂, zwaną reakcją Boudouarda-Bella [19]: $C + CO_2 \rightarrow 2CO$.

W trakcie prowadzonych badań i analiz [H8-H11] wykazano, że na kinetykę reakcji wpływ ma szereg czynników: warunki prowadzenia procesu, wielkość próbek, rodzaj aparatury badawczej. Wykazano dużą użyteczność historycznych metod laboratoryjnych (m.in. aparatura do mierzenia reaktywności metodą genewską), które w większym stopniu oddają realne warunki panujące w trakcie zgazowania CO₂ w porównaniu z najczęściej stosowanymi aktualnie metodami termogravimetrycznymi operującymi bardzo małymi próbkami. Złożoność tego typu procesów wskazuje na potrzebę studiów nad tym zagadnieniem i praktyczną użyteczność uzyskiwanych tą drogą danych kinetycznych.

4.3.2. Cel badań

Celem badań było projektowanie, synteza oraz badania nowych materiałów oraz nowych metod prowadzenia procesów wykorzystywanych w inżynierii środowiska i inżynierii energii. W szczególności zajmowałem się badaniami **katalizy:**

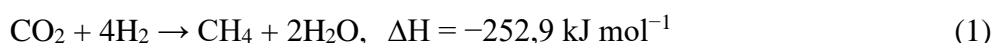
- **reakcji odazotowanie spalin po procesach energetycznych (proces deNO_x),**
- **reakcji metanowania (di)tlenku węgla oraz krakingu amoniaku, ważnych reakcjach tzw. gospodarki wodorowej,**

Istotnym przedmiotem opisanych badań było opracowanie wydajnych procesów niskotemperaturowych zarówno w aspekcie opracowania odpowiednich materiałów oraz metodyki prowadzenia w takim układach transportu ciepła i masy. W tym ostatnim kontekście celem moich badań było testowanie przydatności kontroli układu metodą ogrzewania indukcyjnego.

4.3.3. Omówienie wyników badań

4.3.3.1. Nanokatalityczne metanowanie

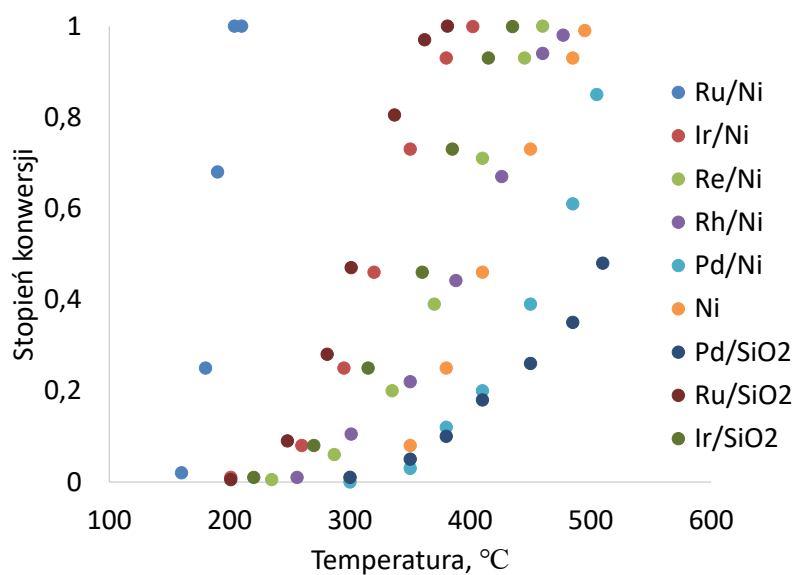
Reakcja metanizacji CO₂ jest rozważana jako jeden z elementów koncepcji zmniejszania uzależnienia od paliw kopalnych. Umożliwia kontrolowanie emisji ditlenku węgla do atmosfery i jednocześnie wytwarzanie wartościowego paliwa lub surowca chemicznego w postaci syntetycznego gazu ziemnego SNG [20,21]. Istnienie gotowej infrastruktury technicznej, tj. gazociągów, terminali gazu płynnego, a także szerokiej sieci dystrybucji znacząco ułatwiają jego wykorzystanie, a sam proces przyciąga coraz większą uwagę. Wytwarzanie SNG z ditlenku węgla opisuje reakcja:



Metanizacja ditlenku węgla jest złożonym, wieloetapowym procesem wymagającym zastosowania katalizatora w celu uzyskania akceptowalnych szybkości i selektywności [22,23]. W literaturze opisuje się szereg układów katalitycznych aktywnych w reakcji metanizacji CO₂. Zazwyczaj zawierają one w swej strukturze m.in. Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir oraz Pt i zwykle wykazują aktywność w temperaturach rzędu 300-400°C [24,25].

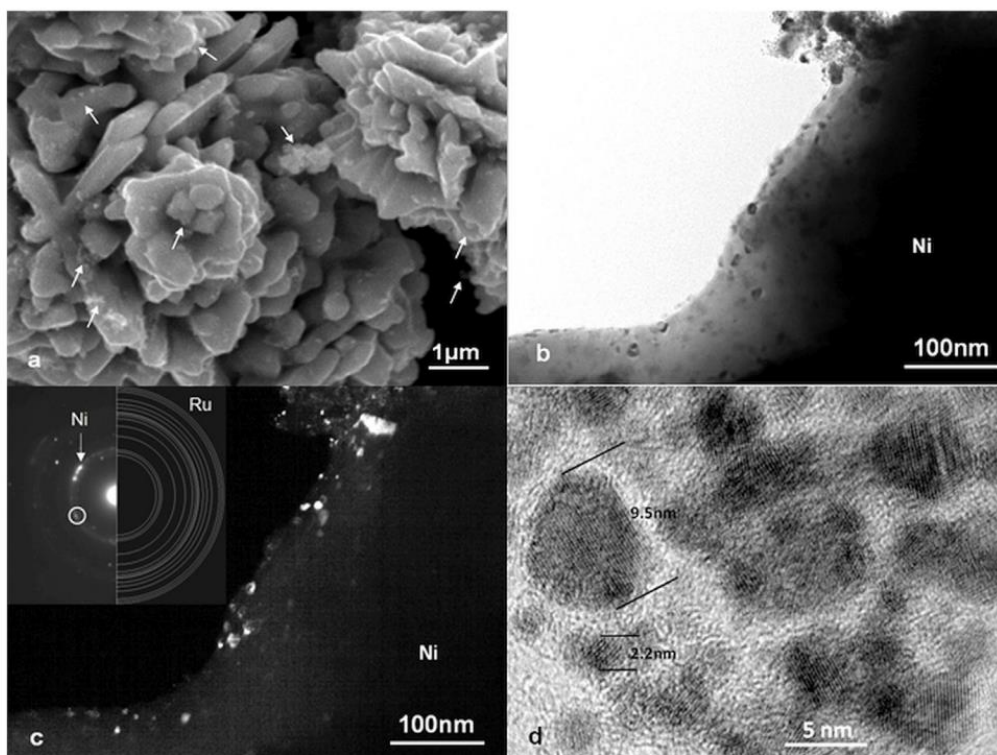
Jednym z najważniejszych wyzwań o obszarze efektywnej katalizy metanizacji CO₂ jest obniżanie temperatury reakcji, a więc poszukiwanie katalizatorów aktywnych w jak najniższych temperaturach. Wynika to z jednej strony z faktu, że metanizacja jest reakcją egzotermiczną, której termodynamicznie sprzyjać będzie obniżenie temperatury. Z drugiej strony, w niższej temperaturze mniejsze znaczenie mają procesy spiekania, które prowadzą do niszczenia struktur aktywnych i w konsekwencji do obniżenia aktywności katalizatora. W praktyce należy również brać pod uwagę przebieg reakcji ubocznych, jak np. reakcja RWGS (ang. *reversed water gas shift*), której wpływ jest widoczny w wyższych temperaturach (powyżej 320°C) [26]. Przy projektowaniu wysokoaktywnych heterogenicznych układów katalitycznych należy dodatkowo brać pod uwagę parametry charakteryzujące postać katalizatora: powierzchnię właściwą, porowatość, równomierność i dyspersję fazy aktywnej na powierzchni nośnika.

W pracy [H2] zajmowałem się badaniem aktywności nanokoniugatów bimetalicznych typu MeNPs/Ni (nanocząstki metali na nośniku niklowym) w reakcjach metanizacji ditlenku węgla CO₂. Nanokoniugaty otrzymywane były metodą transferu nanocząstek metali z nośnika pośredniego SiO₂, która umożliwia wytwarzanie tego typu struktur o zaplanowanym składzie i właściwościach. Porównano również ich aktywność z układami katalitycznymi w formie nanocząstek metali na krzemionce trzymywanej metodą Stöbera [27]. Wyniki wraz z danymi literaturowymi zestawiono na rys.3.



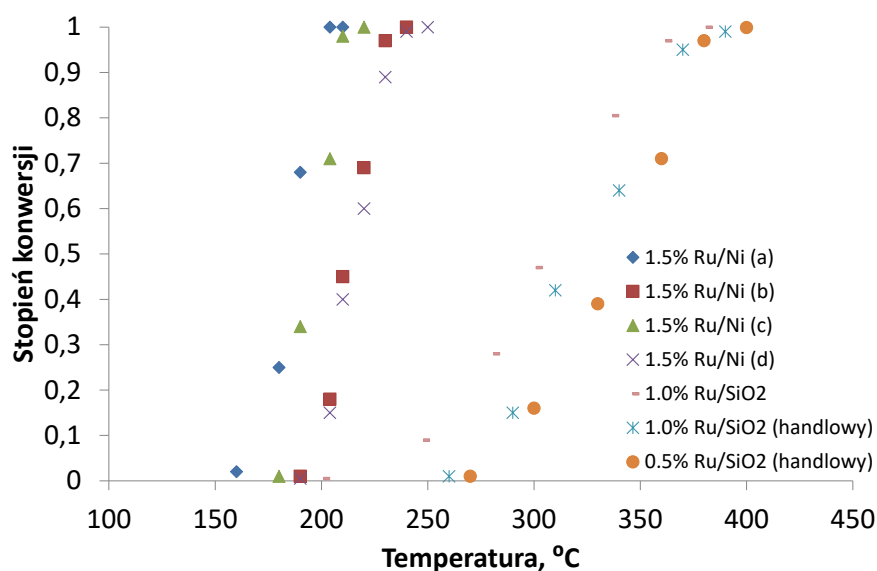
Rys.3. Zależność konwersji CO₂ od temperatury dla analizowanych katalizatorów [H₂]

Najwyższą aktywność w reakcji metanizacji CO₂ wykazywał nanokoniugat 1,5% *nano*Ru/Ni. Pozwalał on na uzyskanie pełnej konwersji CO₂ w temperaturze ok. 200°C. Jego struktura przedstawiona jest na obrazach SEM/TEM na rys.4.



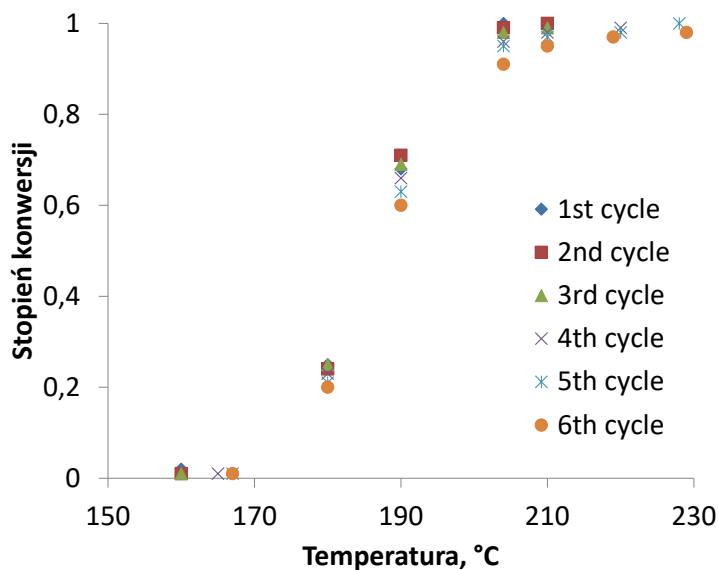
Rys.4. Struktura nanokoniugatu 1,5% *nano*Ru/Ni: a) obraz SEM; b-c) obrazy TEM w jasnym i ciemnym polu; d) obraz HRTEM nanocząstek Ru [H₂]

Podjąłem również badania nad wpływem rodzaju nośnika niklowego Ni na aktywność otrzymanych nanokoniugarów bimetalicznych *nanoRu/Ni*. Stwierdziłem, że najwyższą aktywność wykazują układy katalityczne wytworzone na nośniku niklowym o wielkości ziaren $50\mu\text{m}$. Niższą aktywność wykazywały nanokoniugaty *nanoRu/Ni* wytworzone na bazie Ni o uziarnieniu $5\mu\text{m}$ i $150\mu\text{m}$ (rys.5).



Rys.5. Aktywność katalizatorów *nanoRu/Ni* w zależności od rodzaju nośnika Ni (dodatkowo w porównaniu z układami katalitycznymi *nanoRu/SiO₂*): a) $50\mu\text{m}$ (Avantor S.A.); b) $5\mu\text{m}$ (B&K Bytom); c) $50\mu\text{m}$ (Sigma Aldrich); d) $150\mu\text{m}$ (Sigma Aldrich) [H₂]

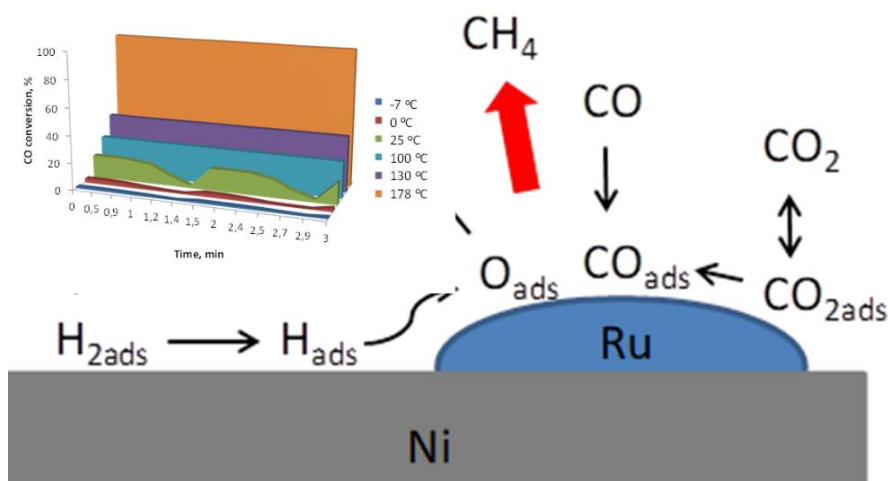
Powszechnie znanym problemem w realizacji reakcji metanizacji jest występowanie efektu deaktywacji katalizatora heterogenicznego w wyniku odkładania się na jego powierzchni depozytu węglowego blokującego centra aktywne katalizatora [28]. Z tego względu układ katalityczny *nanoRu/Ni* ($50\mu\text{m}$) poddałem badaniom długoterminowym, aby sprawdzić ich stabilność w czasie. Wykazałem zauważalny spadek aktywności po ok. 20h pracy katalizatora. Następnie katalizator poddałem procesowi regeneracji w atmosferze redukcyjnej (H₂) i ponownie reakcji metanizacji. Po wykonaniu 6 pełnych cykli pracy/regeneracji nie zauważyłem znaczących zmian w aktywności badanego katalizatora (rys.6).



Rys.6. Podatność katalizatora 1,5% *nanoRu/Ni* na regenerację w trakcie prowadzenia reakcji metanizacji CO₂ [H2].

W pracy [H1] podjąłem badania nad wykorzystaniem nanokoniugatów *nanoRu/Ni* w reakcjach niskotemperaturowej metanizacji tlenków węgla CO i CO₂. W reakcji metanizacji tlenku węgla CO badany układ katalityczny wykazywał niewielką aktywność katalityczną w niskich temperaturach (nawet poniżej 0°C) – osiągnięto konwersję 1,2%, jednak zanikała ona szybko, co tłumaczy się brakiem możliwości odprowadzenia jednego z produktów reakcji - wody z powierzchni katalizatora – rys.7. Po ogrzaniu katalizatora powyżej 100°C możliwe było przywrócenie jego aktywności. Pełna konwersja CO osiągnana była w temperaturze 178°C.

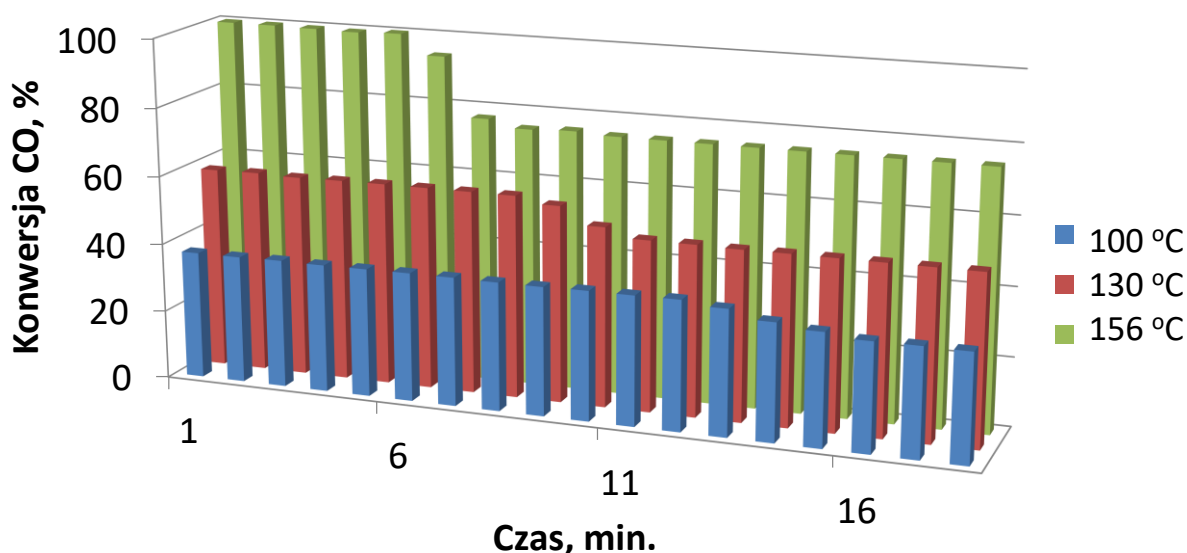
W badaniach na aktywnością układu katalitycznego *nanoRu/Ni* zastosowano również alternatywny sposób ogrzewania złoża katalitycznego – ogrzewanie indukcyjne. Pozwoliło to na obniżenie temperatury pełnej konwersji do ok. 152°C.



Rys.7. Przebieg katalitycznej reakcji metanizacji tlenku węgla na katalizatorze *nanoRu/Ni* [H1]

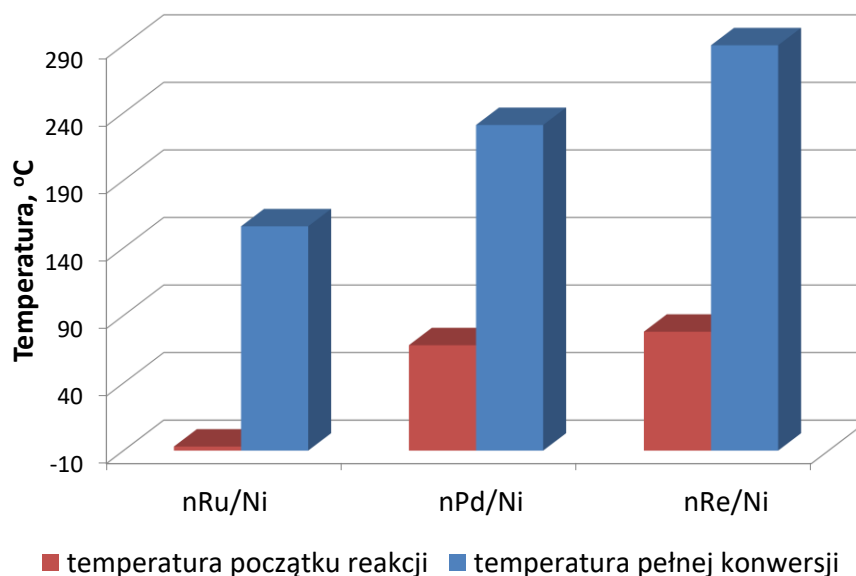
Materiały dwufunkcyjne – dual functional materials (DFM)

W ostatnich latach sporą uwagę skupia się na wykorzystywaniu materiałów charakteryzujących się rozszerzonym działaniem w porównaniu z klasycznymi rozwiązaniami, tzw. dual functional materials (DFM) [29,30]. W przypadku procesu metanizacji rozważa się materiały DFM, na których w pierwszym cyklu następuje adsorpcja CO₂ a w drugim następuje właściwa reakcja chemiczna [31]. W swojej pracy [H1] badaniom poddałem materiał wykazujący z jednej strony właściwości katalityczne w reakcji a z drugiej zdolność do adsorpcji wybranych reagentów (wody powstającej w reakcji) w celu intensyfikacji procesu w możliwie najniższych temperaturach (reakcja katalityczna wspomagana sorpcją). W serii eksperymentów wprowadzałem do katalizatora sita molekularne, aby wpływać na usuwanie wody ze strefy reakcji. Przykładowe wyniki pokazano na rys.8. Wykazano obniżenie temperatury reakcji metanizacji CO do 156°C (pełna konwersja).



Rys.8. Przebieg reakcji metanizacji CO na materiale dwufunkcyjnym DFM [H1]

Przeprowadzono również analogiczne badania nad zastosowaniem innych potencjalnie atrakcyjnych układów bimetalicznych: nRe/Ni i nPd/Ni. W tym przypadku jednak nie zaobserwowano występowania aktywności katalitycznej w niskich temperaturach – rys. 9.

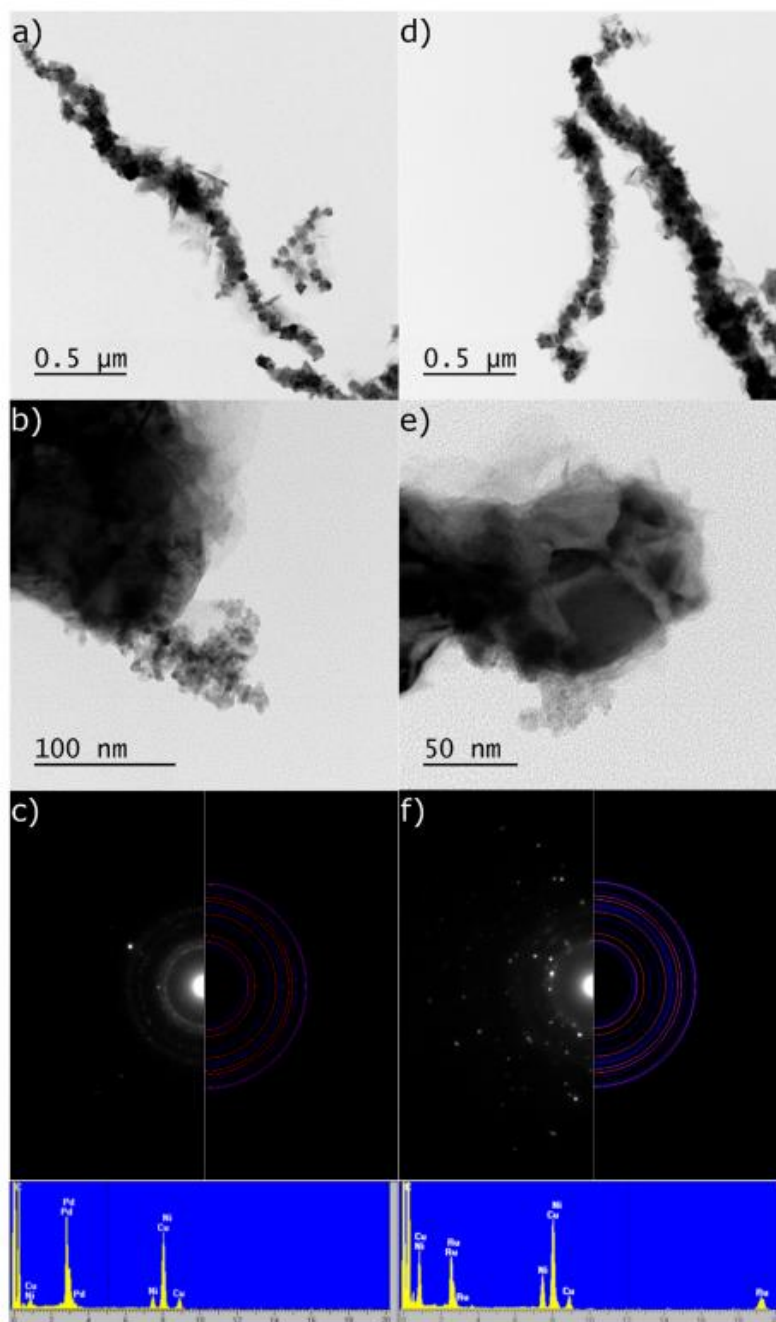


Rys.9. Porównanie aktywności materiałów dwufunkcyjnych DFM wytworzonych na bazie nanokoniugatów bimetalicznych *nanoRu/Ni*, *nanoPd/Ni* i *nanoRe/Ni* [H1]

W przypadku reakcji metanizacji CO₂ zastosowanie wspomaganej sorpcją reakcji katalityczne powoduje obniżenie temperatury reakcji o ok. 20°C: z ok. 200°C do ok. 180°C. Wyniki te są bardzo obiecujące i ze względu na łagodne warunki przebiegu stwarzają potencjalną możliwość szerszego zastosowania reakcji metanizacji jako sposobu na magazynowanie nadmiaru energii w formie atrakcyjnych i łatwych do zagospodarowania produktów rynkowych (metan).

W pracy [H3] podjęto badania nad zastosowaniem innego typu nanokoniugatów bimetalicznych w formie nanocząstek Ru i Pd na nośniku w formie nanodrutów Ni w reakcji metanizacji CO₂. Nośnik został zsyntezowany według metodyki opisanej w pracy [32]. Porównano również ich aktywność z układami katalitycznymi w formie proszków (badanych w pracy [H1]) i pianek metalicznych.

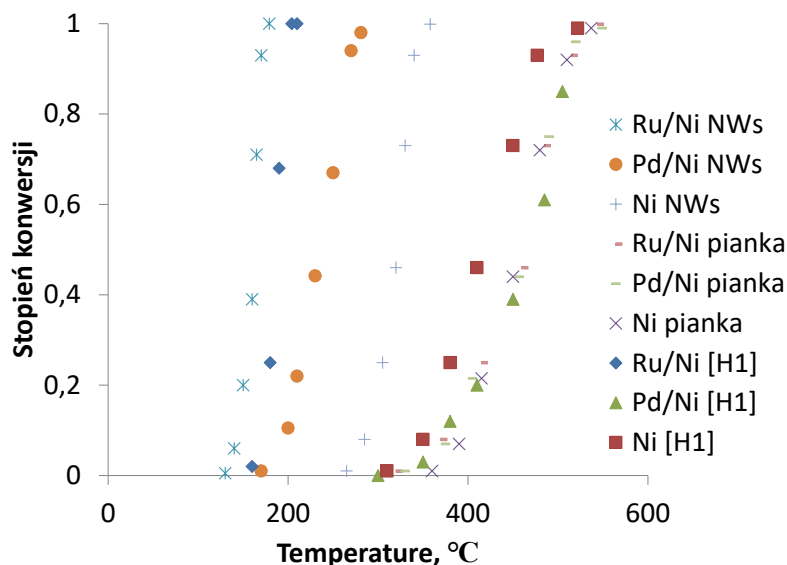
Badania próbek metodą XRD oraz transmisyjnej mikroskopii elektronowej TEM potwierdziły występowanie charakterystycznych dla nośnika wydłużonych struktur, zwanych nanodrutami oraz pokrycie powierzchni przez metale aktywne w formie izolowanych nanocząstek jak i ich aglomeratów – rys. 10.



Rys.10. Obrazy TEM nanokoniugatów: a-c) *nanoPd/Ni* NWs; d-f) *nanoRu/Ni* NWs; (a,b) i (d,e) obrazy w jasnym polu przy różnych powiększeniach; (c,f) elektronogramy zarejestrowane dla obszarów widocznych na obrazach (b,e) [H3]

Wyniki badań nad aktywnością analizowanych układów katalitycznych przedstawiono na rys.11 w postaci zależności stopnia konwersji ditlenku węgla CO_2 w funkcji temperatury oraz w tabeli 1. Wykazano, że najwyższą aktywność w reakcji metanizacji wykazuje katalizator w formie *nanoRu/Ni* NWs (nanowires). Pozwala on na osiągnięcie pełnej konwersji CO_2 w temperaturze 179°C przy obciążeniu $\text{TOF}=2479,2\text{h}^{-1}$. Wyraźnie niższą aktywność

wykazywały układy zawierające *nanoPd* (pełną konwersję osiągnęto w temperaturze 281°C) oraz wytworzone na bazie pianek niklowych jako nośnikach.



Rys.11. Zależność konwersji CO₂ od temperatury dla badanych próbek katalizatorów [H3]

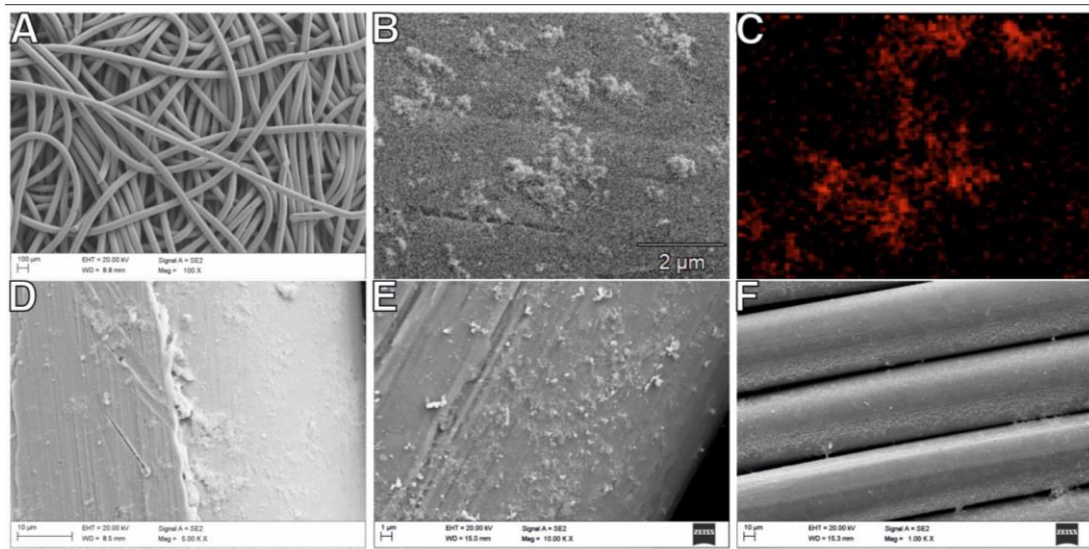
Tabela 1. Temperatura pełnej konwersji i obciążenie katalizatorów badanych w pracy [H3] i wybranych z pracy [H1]

Nr	Katalizator	T [°C]	TOF [h ⁻¹]	Ref.
1	1.0% Ru/Ni NWs	179	2479,2	[H3]
2	1.0% Pd/Ni NWs	281	2265,4	[H3]
3	1.0% Ru/Ni pianka	544	442,3	[H3]
4	1.0% Pd/Ni pianka	549	419,1	[H3]
5	Ni NWs	358	528,6	[H3]
6	Ni pianka	537	499,7	[H3]
7	Ni	522	514,0	[H1]
8	1.0% Ru/SiO ₂	381	1208,6	[H1]
9	1.5% Ru/Ni	204	940,0	[H1]
10	0.5% Pd/Ni	505	2423,0	[H1]

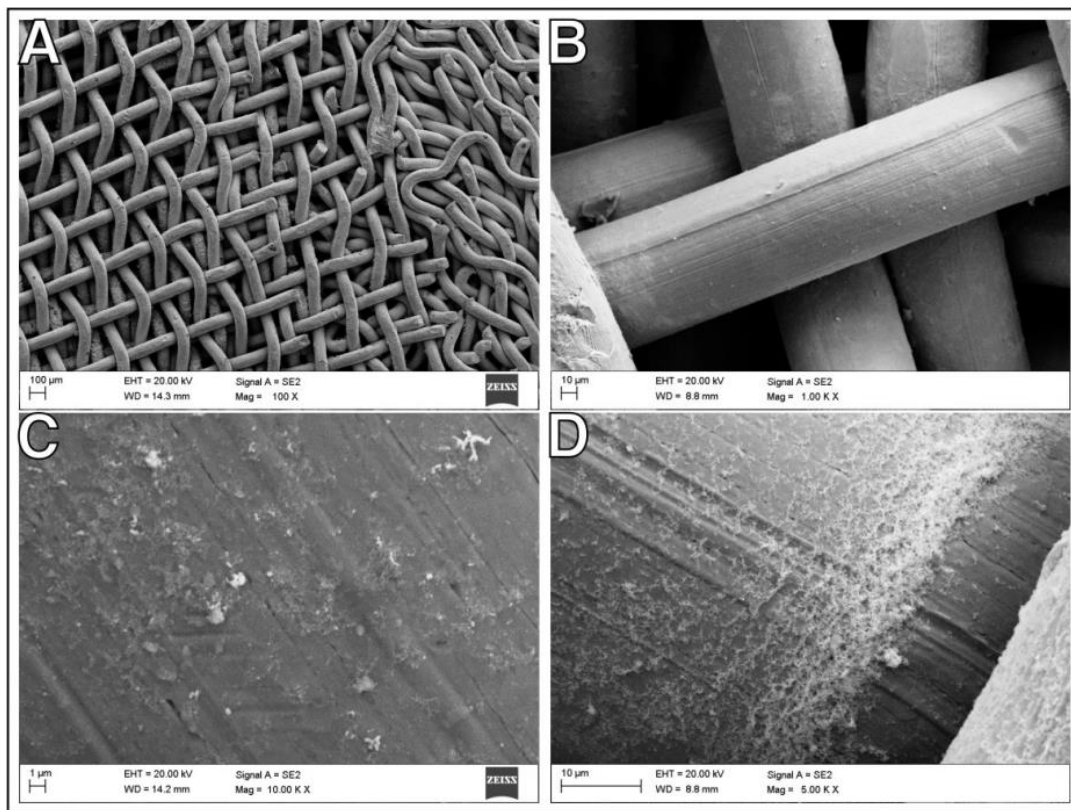
Zaobserwowano w trakcie badań, że powierzchnia wysokoaktywnego katalizatora *nanoRu/Ni NWs* w znacznym stopniu składała się z utlenionych form metali: Ni i Ru występowały głównie w postaci Ni(OH)₂ i RuO₂. Nawet do ok. 92% Ni występowało w postaci Ni²⁺, a zaledwie 4% w postaci Ni⁰. Istotne znaczenie ma tu jednak występowanie niestechiometrycznych tlenków RuO_x, ponieważ obecność tlenków metali w postaci związków niestechiometrycznych wiąże się z występowaniem defektów na powierzchni, co może w znacznym stopniu przyczynić się do zwiększenia aktywności katalitycznej [33]. Co interesujące, układ katalityczny *nanoRu/Ni NWs* różni się w tym względzie od *nanoPd/Ni NWs*, którego aktywność była wyraźnie niższa (179°C vs. 281°C przy porównywalnym

obciążeniu wyrażonym jako TOF) – Tabela 1. Zaobserwowaliśmy, że Pd był obecny głównie w postaci dobrze zdefiniowanych związków, tj. prawie 80% wszystkich atomów palladu występowało w stanie metalicznym, a ok. 20% Pd w postaci PdO. Wyjaśnić to może różnicę w reaktywności obu układów. Nasze badania pokazują zatem, jak ważne w katalizie heterogenicznej są defekty występujące na powierzchni katalizatora. Układ katalityczny *nanoRu/Ni* NWs okazał się być bardzo stabilny. Wysoka wydajność katalizatora utrzymywała się przez okres ok. 10h i była ponownie osiągnana po przeprowadzeniu regeneracji katalizatora. Jedną z przyczyn takiego stanu rzeczy jest niskotemperaturowa aktywność katalizatora, która powoduje, że łagodne warunki prowadzenia reakcji (niska temperatura) nie powodują degradacji aktywnych struktur występujących na powierzchni.

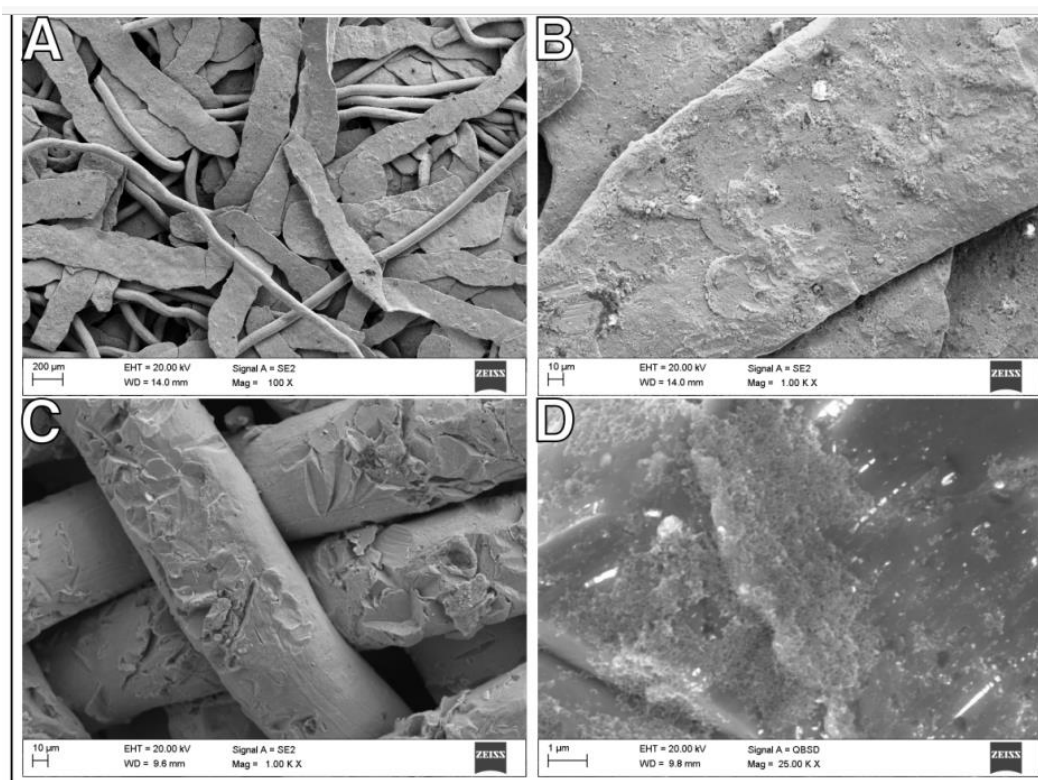
W pracy [H4] podjęto badania nad otrzymywaniem nanokoniugatów bimetalicznych o strukturach porowatych i wysokich aktywnościach. Ma to szczególne znaczenie, gdyż przy zwiększaniu skali procesu posługiwanie się katalizatorami w formie proszków nastrocza szeregu problemów (jednorodność, stabilność złoża, przepuszczalność dla reagentów). Zadanie okazało się bardzo wymagające, ponieważ wykorzystanie typowych metod spiekania proszków z reguły prowadziło do otrzymywania materiałów o zbyt dużym zagęszczeniu. Próby wytworzenia układów porowatych albo prowadziły do powstania struktury o porach zamkniętych albo otrzymywane materiały okazywały się bardzo nietrwałe mechanicznie. Aby otrzymać większą porowatość otwartą, a tym samym zmniejszyć opory przepływu, podjęto próby wytwarzania perforowanych spieków proszkowych o różnej wielkości mikrometrycznych kanałów, a także selektywne przetapianie laserowe SLM (ang. selective laser melting) oraz konwencjonalny druk 3D FDM (ang. fused deposition modeling). Jednak przełomowym pomysłem okazało się wytwarzanie nośników katalitycznych poprzez spiekanie impulsowe włókien niklowych w formie siatek oraz wełny. Takie materiały dostępne są handlowo, jednakże konieczny był dobór odpowiedniej metody oraz parametrów zagęszczania i spiekania impulsowego, tak aby uzyskać powtarzalną geometrię stabilnych struktur przestrzennych.



Rys.12. Obrazy SEM katalizatorów w formie nanokoniugatów bimetalicznych wytworzonych na bazie wełny Ni: (A) *nanoRu/Ni*; (B) nanocząstki Ru na powierzchni Ni; (C) nanocząstki Ru (kolor czerwony) techniką mapowania EDS; (D) nanocząstki Re na powierzchni *nanoRe/Ni*; (E) nanocząstki Pd na powierzchni *nanoPd/Ni*; (F) *nanoAu/Ni* [H4]



Rys.13. Obrazy SEM katalizatorów w formie nanokoniugatów bimetalicznych wytworzonych na bazie siatki Ni: (A) *nanoRu/Ni*; (B) *nanoRe/Ni*; (C) *nanoPd/Ni*; (D) *nanoAu* [H4]



Rys.14. Obrazy SEM katalizatorów w formie nanokoniugatów bimetalicznych wytworzonych na bazie modyfikowanej powierzchniowo wełny Ni: (A,B) *nanoRu* na wełnie Ni poddanej mieleniu przy różnych powiększeniach; (C,D) *nanoRu* na wełnie Ni poddanej wstępnemu piaskowaniu [H4]

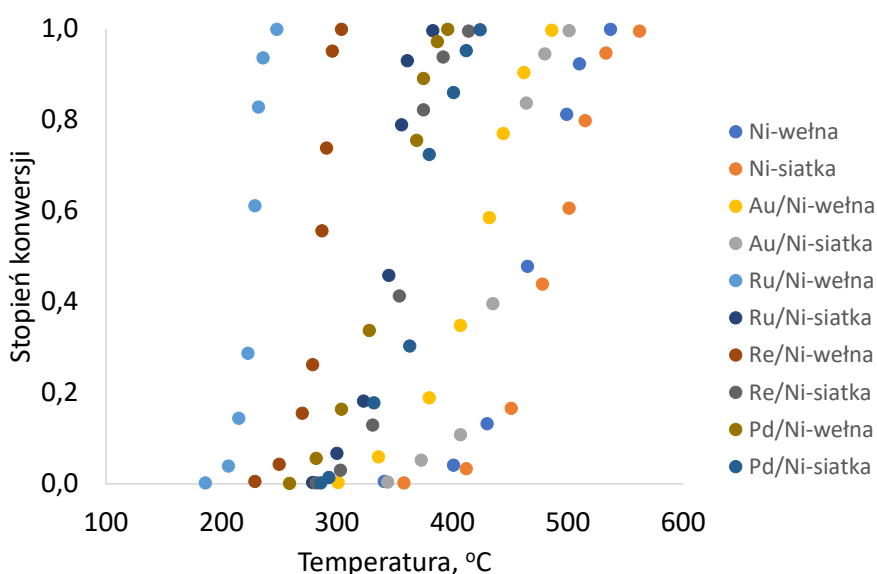
Na Rysunkach 12-14 przedstawiono obrazy ze skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) otrzymanych nanokoniugatów bimetalicznych: nanometal/Ni-wełna (Rys.12), nanometal/Ni-siatka (Rys.13) i *nanoRu*/Ni wełna modyfikowana powierzchniowo (Rys.14).

Po wstępnych badaniach zdecydowano o wykorzystaniu dwóch rodzajów materiałów niklowych. Pierwszy był wykonany z formowanej i spiekanej impulsowo siatki niklowej. Drugim materiałem była formowana i zagęszczana, a następnie spiekana impulsowo wełna niklowa. Wcześniejsze badania reakcji metanizacji CO_2 [H3] wskazywały na kluczowe znaczenie rozwinięcia powierzchni w katalizie heterogenicznej. Aby poprawić ten parametr zdecydowano o modyfikacji powierzchniowej materiałów bazowych: w przypadku wełny niklowej było to mielenie w młynku kulowym, a w przypadku siatki Ni piaskowanie. Pozwoliło to na ok. trzykrotne zwiększenie powierzchni właściwej (SSA) wełny niklowej, natomiast w przypadku siatki Ni nie osiągnięto oczekiwanego efektu, chociaż na obrazach SEM (rys. 14)

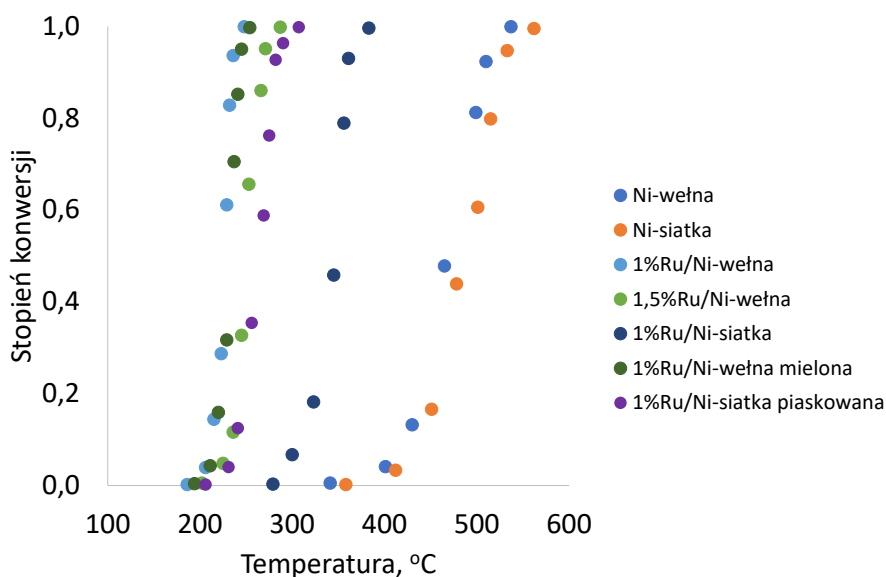
widać bruzdy, wgłębienia i chropowatość. Stąd też konkluzja o konieczności dalszych badań w tym zakresie.

W przygotowaniu heterogenicznego katalizatora wieloskładnikowego, w tym przypadku bimetalicznego, ważne jest również uzyskanie wąskiego rozkładu wielkości nanocząstek metalicznych oraz ich dużego rozproszenia na nośniku. Efekt ten uzyskano stosując wspomnianą wcześniej metodę syntezy i transferu nanocząstek metali z matrycy krzemionkowej. Uzyskano nanocząstki o średniej wielkości 4,1 nm dla Ru, 4,4 nm dla Pd, 5,1 nm dla Au i 1,8 nm dla Re. Obrazy transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM) nanocząstek potwierdzają, że katalizator tworzy konglomerat włókien Ni z nanocząstkami metali. Powłoka nanometaliczna na włóknach podłoża jest jednak rozmieszczona na całej powierzchni w sposób niejednorodny. Widoczna jest agregacja metalu na włóknach, w szczególności na skrzyżowaniu z drutami nośnymi. Koncentracja nanocząstek metalu widoczna jest szczególnie we wszelkich defektach powierzchni włókien niklowych. Badania mikroskopowe dowiodły także, że rozkład cząstek silnie zależy od chropowatości powierzchni niklowego nośnika.

Otrzymane materiały poddano testom aktywności katalitycznej w reakcji metanizacji CO_2 , a wybrane wyniki zestawiono na Rys.15 (nośniki niemodyfikowane) i Rys.16 (nośniki modyfikowane). Najkorzystniejsze wyniki uzyskano dla układu katalitycznego *nano*Ru/Ni wełna. Pozwala on na osiągnięcie niemal pełnej konwersji w temperaturze 248 °C, a początek aktywności widoczny jest w temperaturze 186 °C. Wyniki te zgodne są z własnymi wcześniejszymi badaniami [H1-H3] i potwierdza wysoka aktywność układów katalitycznych w postaci nanocząstek Ru na nośniku niklowym.



Rys.15. Stopień konwersji CO_2 w reakcji metanizacji na katalizatorach w formie nanocząstek metali Ru, Re, Pd i Au na nośnikach w postaci wełny i siatki Ni [H4]



Rys.16. Stopień konwersji CO₂ w reakcji metanizacji na katalizatorach w formie nanocząstek Ru na nośnikach w postaci modyfikowanej powierzchniowo wełny i siatki Ni [H4]

W badaniach układów katalitycznych wytworzonych na nośnikach modyfikowanych powierzchniowo nie zaobserwowano znaczącej poprawy aktywności katalitycznej dla nośnika w postaci wełny niklowej, jednak w przypadku siatki niklowej zaobserwowano wzrost aktywności.

W celach porównawczych dla układu katalitycznego o najwyższej aktywności (*nanoRu/Ni-wełna*) przeprowadzono badania reakcji metanizacji CO₂ w wariacie z bezpośrednim ogrzewaniem indukcyjnym złoża. Ogrzewanie indukowane eliminuje ograniczenia w przekazywaniu ciepła w złożu katalizatora i poprawia efektywność energetyczną, o czym pisaliśmy w [H1]. W takim układzie możliwe było obniżenie temperatury początkowej aktywności w reakcji do $T_i=172^{\circ}\text{C}$. Niemal pełna konwersja została zaś osiągnięta w temperaturze 194°C , w porównaniu z 248°C w przypadku konwencjonalnego ogrzewania oporowego. Dokładne wyjaśnienie przyczyny tego zjawiska wymaga jeszcze dalszych badań, ale oprócz efektu generowania ciepła bezpośrednio w złożu katalitycznym może dochodzić również do modyfikacji elektronowej atomów na powierzchni fazy stałej i w konsekwencji wzrostu aktywności w niższych temperaturach [34,35].

Dalsze badania w tym zakresie obejmować będą stosowanie ogrzewania indukcyjnego w reakcji metanizacji CO₂, poszukiwanie nowych aktywnych układów katalitycznych oraz badania nad powiększaniem skali procesu.

4.3.3.2. Selektywna Katalityczna Redukcja tlenków azotu SCR

Wraz z rozwojem cywilizacyjnym obserwuje się nieustanny wzrost zapotrzebowania na energię. Jednak jej wytwarzanie wiąże się z występowaniem szeregu zagrożeń dla środowiska obejmujących m.in. emisję zanieczyszczeń do atmosfery, w tym tlenków azotu NO_x. Aktualnie najpowszechniej stosowaną metodą ich redukcji jest selektywna katalityczna redukcja SCR. Stąd też jednym z ważniejszych kierunków badawczych w obszarze katalizy środowiskowej jest projektowanie i rozwój nowych układów katalitycznych aktywnych w jak najniższych temperaturach. Jest to istotna cecha, ponieważ pozwala na instalowanie katalizatorów SCR za węzłem odpylania spalin, w tzw. wariacie *tail-end*. Dzięki temu znacząco poprawia się warunki pracy katalizatora, co wpływa istotnie na jego trwałość i efektywność procesu usuwania NO_x.

W trakcie spalania paliw kopalnych (a jest to aktualnie główne źródło emisji NO_x do atmosfery) generowane są przede wszystkim dwa związki chemiczne należące do grupy NO_x: NO i NO₂, przy czym NO/NO_x wynosi od 0,90 do 0,95 [36]. Jednak w atmosferze dominuje NO₂ powstający w wyniku utleniania NO. SCR polega na reakcji pomiędzy NO_x w gazach spalinowych a czynnikiem redukującym (najczęściej NH₃ w postaci gazowej lub wodny roztwór mocznika) w temperaturze poniżej 400°C i wytworzeniu produktów obojętnych środowiskowo: azotu N₂ i pary wodnej. Przebieg reakcji dla NO i NO₂ przedstawiono poniżej [36,37]:

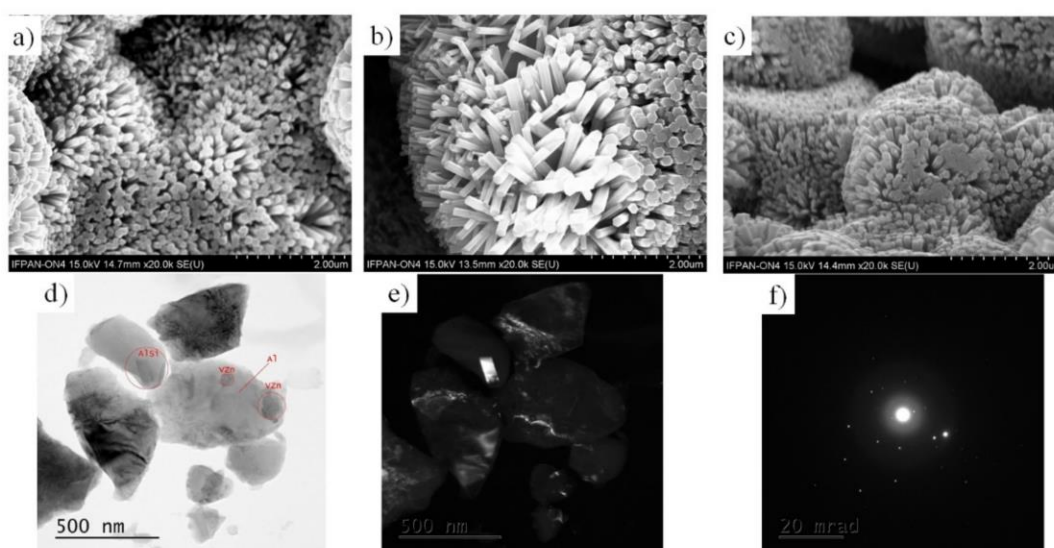


Budowa nośnika katalizatorów SCR oraz metoda syntezy/nanoszenia fazy aktywnej wpływają na ostateczną strukturę katalizatora nie tylko w zakresie, np. wielkości powierzchni i struktury porów, ale także decydują o właściwościach centrów aktywnych [37]. Najczęściej w aplikacjach przemysłowych wykorzystuje się układy katalityczne na bazie TiO₂ jako nośniku. Regeneracja takich zdezaktywowanych katalizatorów jest istotnym problemem środowiskowym i stanowi on również przedmiot moich zainteresowań badawczych [H6,38].

Dotychczasowe doświadczenia wskazują, że w obszarze SCR obiecujące mogą być układy katalityczne tworzone na bazie nośników w postaci porowatych struktur ceramicznych typu pianek [39], stąd też w pracy [H5] podjąłem badania nad zaprojektowaniem, wytworzeniem i zbadaniem aktywności tego typu układów. Pianki ceramiczne są

monolitycznymi trójwymiarowymi strukturami o porowatości nawet do 80-90%. Jednakże ze względu na niską powierzchnię właściwą często konieczna jest modyfikacja ich powierzchni [40]. Pomimo potencjalnych zalet w literaturze rzadko opisuje zastosowanie pianek ceramicznych jako katalizatorów SCR [41-43]. Jedną z przyczyn może być powszechna dostępność komercyjnych katalizatorów SCR o strukturze plastra miodu (ang. *honeycomb*) lub płytowych. Jednak rosnące wymagania w zakresie redukcji emisji zanieczyszczeń oraz korzyści płynące ze stosowania niskotemperaturowych katalizatorów SCR z pewnością będą motywować do intensywnych badań w tym obszarze.

Zaprojektowaliśmy szeroką bibliotekę badanych układów katalitycznych poprzez pokrycie pianek SiC, Al₂O₃ i ZrO₂ powłokami z ZnO, CeO₂, MgO i SiO₂ i TiO₂ oraz modyfikując ich powierzchnię tlenkami W i V. Przykładowe struktury przedstawiono w postaci obrazów SEM i TEM przedstawiono na Rys.17.



Rys.17. Obrazy SEM ZnO w postaci nanosłupków naniesionych na: a) SiC; b) ZrO₂; c) Al₂O₃; d-e) obrazy TEM w jasnym i ciemnym polu nanokoniugatu 1% W,V/ZnO/Al₂O₃; elektronogram zarejestrowany dla obszaru widocznego na obrazie (d) [H5]

We wstępnych badaniach zdecydowaliśmy się na zastosowanie stosunku molowego W do V 1:1 ze względu na opisany synergiczny efekt tlenków W i V w katalizie SCR [44]. Biblioteka wytworzonych układów katalitycznych została następnie poddana badaniom aktywności w temperaturach do 400°C. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że najwyższe aktywności uzyskiwano na piankach ceramicznych Al₂O₃ i ZrO₂, zwłaszcza z powłoką w postaci nanosłupków ZnO i TiO₂. Podjęto również badania nad modyfikacją stosunku molowego W do V w zakresie 1:0; 7:3; 1:1; 3:7 i 0:1. W przypadku układów opartych

na TiO_2 o większej zawartości VO_x vs WO_3 (odpowiednio 1:0 i 7:3) konwersja NO_x jest nieco wyższa o 1,8-2,4% niż w przypadku analogicznych układów opartych na ZnO . Odwrotną tendencją widoczną jest dla układów o stosunkach VO_x do WO_3 wynoszących 1:1, 3:7 oraz 0:1.

W pracy [H6] podjęto badania nad przyczynami dezaktywacji katalizatorów SCR i ich wpływie na strukturę oraz skład powierzchni dla przemysłowych katalizatorów SCR. Wykazano, że wykorzystanie termoporometrii (TPM) i programowanej temperaturowo desorpcji (TPD- NH_3) gazu wraz z oznaczeniem zawartości zanieczyszczeń (EDXRF) pozwalają na ocenę zużycia katalizatorów przemysłowych oraz skuteczności ich regeneracji. W badaniach wykorzystano płytowy katalizator przemysłowy firmy IBIDEN Ceram Company. Na ten podstawie zaproponowaliśmy innowacyjne procedury regeneracyjne, które przywracają w pełni pierwotną aktywność katalizatorów przemysłowych.

Jako najkorzystniejszą zaproponowano trzystopniową regenerację obejmującą:

- czyszczenie w mieszaninie kwasów CH_3COOH , H_2SO_4 , H_3PO_4 i $(\text{COOH})_2$ (etap 1);
- obróbkę wspomagającą w alkalicznym roztworze NaOH , H_2O_2 (etap 2);
- usunięcie pozostałości zasady przez kąpiel w roztworze CH_3COOH (etap 3).

Metoda ta okazała się skuteczna w skali laboratoryjnej i dla większej partii katalizatora stosowanego w elektrowni. Pozwala ona w łagodnych warunkach przywrócić pierwotną aktywność katalizatora oraz zapewnia skuteczną aktywację warstwy powierzchniowej. Obserwacje te potwierdzano każdorazowo testami aktywności w skali laboratoryjnej. W tym celu skonstruowałem unikalną aparaturę badawczą pozwalającą na pomiary aktywności przemysłowych katalizatorów płytowych. Do pomiarów przygotowywano próbkę laboratoryjną w postaci 5 płyt katalizatora o wymiarach 3x12cm, które umieszczano w reaktorze specjalnie zaprojektowanym i wykonanym na potrzeby niniejszego eksperymentu (zmodyfikowana instalacja na rys.2).

W reaktorze tym badano aktywność w zakresie temperatur 300-450°C. Dla potrzeb badań do strumienia gazów zawierających 0,2% NO_2 wprowadzano do 5% pary wodnej, a jako czynnik redukujący stosowano NH_3 (w postaci mieszaniny 0,2% NH_3 w He).

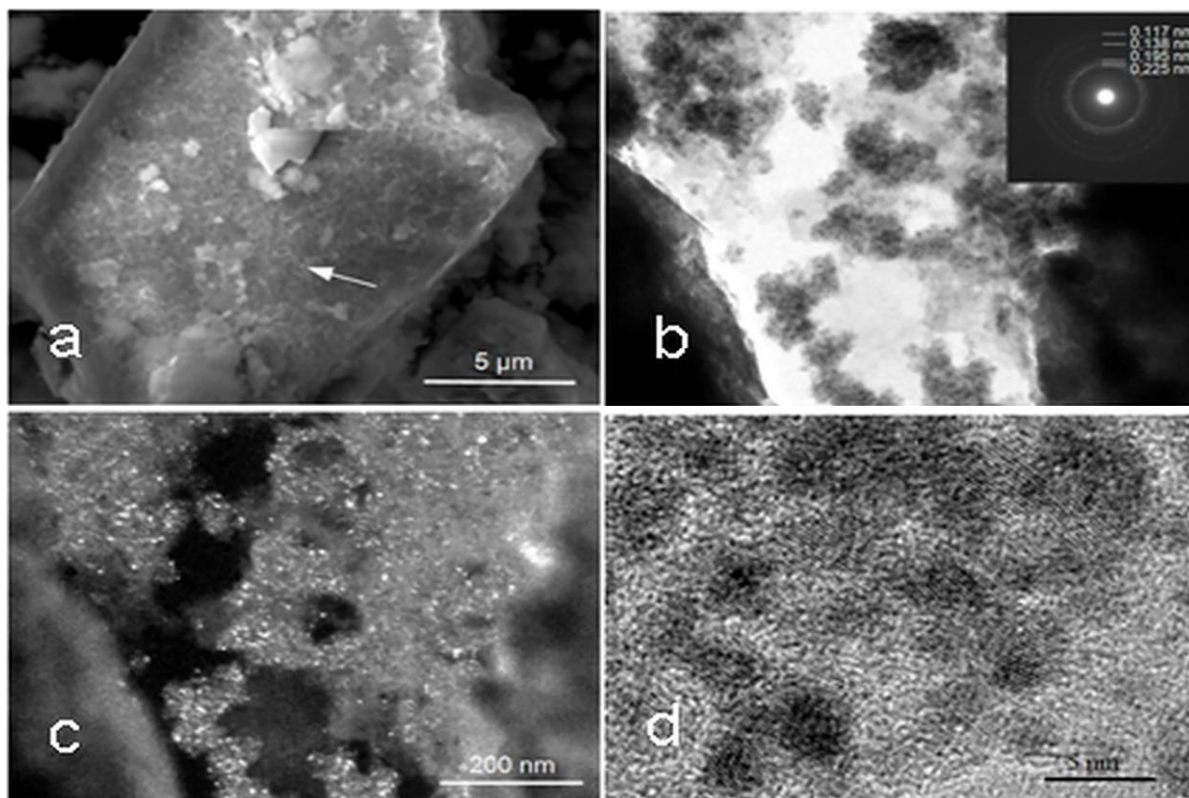
Metoda ta została opatentowana i wdrożona przemysłowo (M.Kapkowski, T.Siudyga, J.Polański, A.Niemczyk-Wojdyła, *Sposób regeneracji katalizatorów SCR w pełni lub w części zdeaktywowanych oraz sposób utylizacji zużytych w trakcie regeneracji roztworów oczyszczających*, Zgłoszenie patentowe P.428501 z dnia 2019-01-07; M.Kapkowski, J.Polański, T.Siudyga, A.Niemczyk-Wojdyła, *Spôsob regeneracie úplne alebo čiastočne*

deaktivovaných katalyzátorov SCR a spôsob využitia čistiacich roztokov použitých pri regenerácii, Zgłoszenie patentowe PP 50041-2019 z dnia 09.08.2019; M.Kapkowski, J.Polański, T.Siudyga, A.Niemczyk-Wojdyła, *Způsob regenerace zcela nebo částečně deaktivovaných katalyzátorů SCR*, Zgłoszenie patentowe PV 2019-523 z dnia 09.08.2019).

W tym obszarze planuję dalsze badania nad modyfikacją powierzchni katalizatorów przemysłowych w celu zwiększenia ich aktywności oraz obniżenia temperatury pracy, tak aby docelowo mogły one pracować w wariacie tail-end, czyli za węzłem odpylania spalin. Takie rozwiązanie daje szereg korzyści, m.in. łagodniejsze warunki pracy katalizatora i brak zanieczyszczeń pyłowych działających niszcząco na powierzchnię katalizatora. Planuję również badania nad możliwością stosowania ogrzewania indukcyjnego do dostarczania energii do złoża katalizatorów SCR.

4.3.3.3. Nanokatalityczny kraking amoniaku

W pracy [H7] podjąłem badania nad wykorzystaniem wybranych nanokatalizatorów w reakcji katalitycznego rozkładu amoniaku. Reakcja ta wykorzystywana może być nie tylko jako sposób na ograniczanie emisji NH_3 w gazach przemysłowych, ale również przyszłościowo jako element systemu magazynowania wodoru. Powszechnie znane i aktualnie wciąż nie rozwiązane są problemy z efektywnym magazynowaniem i transportem wodoru. Są one jednym z czynników limitujących rozwój gospodarki wodorowej. Jedną z rozważanych koncepcji jest magazynowanie wodoru w postaci produktów chemicznych, a do najbardziej obiecujących należą przede wszystkim metan, metanol i amoniak. Ten ostatni, pomimo niedogodności (wysoka toksyczność), wydaje się szczególnie atrakcyjny, ze względu na wysoką zawartość wodoru w cząsteczce i atrakcyjny skład produktów po ponownym rozkładzie (H_2 i N_2). O ile technologia syntezy amoniaku w skali przemysłowej jest bardzo dobrze znana, to w przypadku procesu odzyskiwania wodoru wciąż poszukuje się nowych, aktywnych w jak najniższych temperaturach układów katalitycznych. W pracy [H7] przebadalem aktywność wybranych układów katalitycznych bazujących na nanocząstkach Pd i Ru osadzonych na wybranych nośnikach: Ni, SiO_2 i Al_2O_3 . Na podstawie badań stwierdzono, że najbardziej aktywnym układem katalitycznych okazał się układ katalityczny w postaci nanokoniugatu bimetalicznego *nanoPd/Ni*. Obrazy SEM i TEM przedstawiono na rys. 18.



Rys.18. Obrazy SEM i TEM nanokoniugatu bimetalicznego *nanoPd/Ni*: a) obraz SEM; b) obraz TEM w jasnym polu; c) obraz TEM w ciemnym polu; d) obraz HRTEM [H7]

Badania laboratoryjne wykazały, że możliwe jest osiągnięcie niemal całkowitej konwersji NH_3 w temperaturze ok. 500°C przy wysokim obciążeniu katalizatora $437,9 \text{ mmol H}_2 \text{ g}_{\text{met}}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

W trakcie badań EDXRF i XPS zaobserwowano występowanie ok. 3% Ca na powierzchni nośnika i ten dodatkowy składnik wydaje się być interesującym źródłem synergii w systemach katalitycznych [45]. W związku z tym, aby jednoznacznie udowodnić rolę Ca, przygotowaliśmy również katalizator w formie *nanoPd* na nośniku niklowym Ni pozbawionym zanieczyszczeń Ca. Przeprowadzone badania wykazały, że najwyższą aktywność w najniższych temperaturach zaobserwowano dla katalizatora, który został przygotowany na Ni ze śladami Ca na powierzchni. W przypadku katalizatora opartego na nośniku Ni o wysokiej czystości, pozbawionym Ca, obserwowano nieco niższą aktywność.

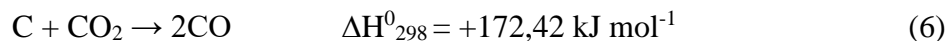
Wytypowany układ katalityczny w postaci nanokoniugatu *nanoPd/Ni* wydaje się być bardzo atrakcyjną alternatywą dla stosowanych dotychczas katalizatorów rozkładu amoniaku, np. dla katalizatora Ni stosowanego w instalacjach KRAiC do rozkładu NH_3 w gazie koksowniczym. Wymagane są jednak dalsze badania, analogiczne do prowadzonych w przypadku reakcji

metanizacji, nad nowymi formami nanokatalizatorów, które umożliwią łatwiejsze zwiększanie skali procesu. Stanowić to będzie przedmiot moich dalszych badań.

4.3.3.4. Badania reaktywności w układach gazowych

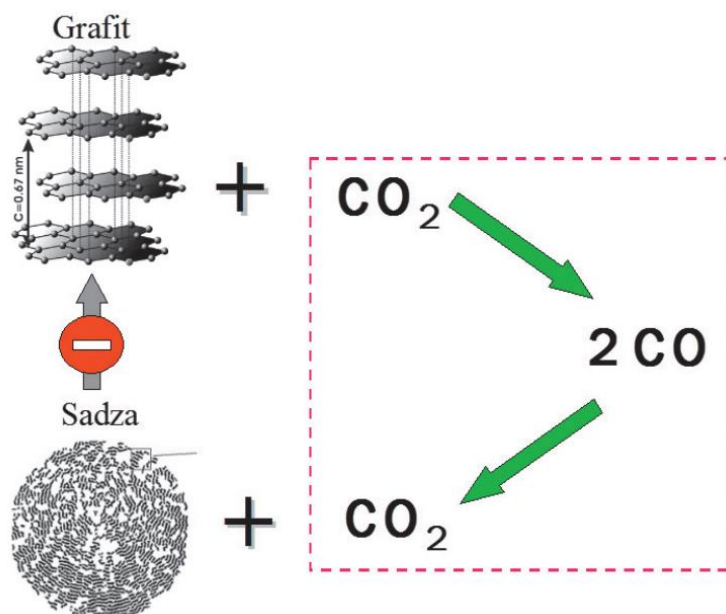
Równowagowa reakcja redukcji CO₂ do tlenku węgla CO w obecności węgla, zwana reakcją Boudouarda-Bella (w skrócie B-B), była kiedyś kojarzona niemal wyłącznie z jej kluczową rolą w przemyśle stalowym [19]. Z czasem wraz z rozwojem koncepcji Czystych Technologii Węglowych CTW zaczęła mieć również duże znaczenie w analizie złożonych procesów zgazowania materiałów węglowych i biomasy. Aktualnie rozważa się ją również jako element złożonych systemów magazynowania energii, jako źródła tlenku węgla – niezbędnego komponentu gazu syntezowego (wykorzystując np. „zielony wodór”), który następnie wykorzystywany może być w syntezie użytecznych rynkowo produktów chemicznych, m.in. metanu, metanolu, eteru dimetylowego itp. Pozwala to więc na zagospodarowywanie emitowanego do środowiska CO₂ i jednocześnie magazynowanie energii z OZE poprzez wykorzystywanie „zielonego wodoru”.

Heterogeniczna, endotermiczna reakcja chemiczna Boudouarda-Bella jest zwykle zapisana w ogólnej postaci:



W pracach [H10,H11] dowiedziono, że analiza kinetyki reakcji/procesu zgazowania jest bardziej złożona w przypadku analizy składu fazy gazowej niż w odniesieniu do fazy stałej. Endotermiczna reakcja (1) jest reakcją odwracalną, jednak kierunek odwrotny (z prawej do lewej) jest reakcją dysproporcjonowania, w wyniku której z tlenku węgla powstaje ditlenek węgla oraz węgiel pierwiastkowy w formie amorficznej (sadzy) bez względu na formę pierwotną pierwiastka C (rys.19) – mamy więc specyficzną odwracalność reakcji:

faza stała (nośnik pierwiastka C) => faza gazowa => faza stała (sadza)



Rys.19. Odwracalność reakcji Boudouarda-Bella dla heksagonalnego grafitu [H11]

Reakcję B-B można analizować biorąc pod uwagę różne aspekty. W swoich badaniach [H8-H11] szczególnie skupiłem się na:

1. przebiegu reakcji obejmującym jej mechanizm,
2. kinetyce eksperymentalnej reakcji oraz
3. sposobie realizacji reakcji/procesu.

Jak wykazaliśmy w pracach [H8-H11] zazwyczaj reakcję B-B (1) dobrze opisuje mechanizm zaproponowany przez Erguna [46]:

- odwracalna reakcja chemiczna



- proces desorpcji



gdzie: f – faza stała; k_1 , k_{-1} ; k_3 – stałe kinetyczne reakcji.

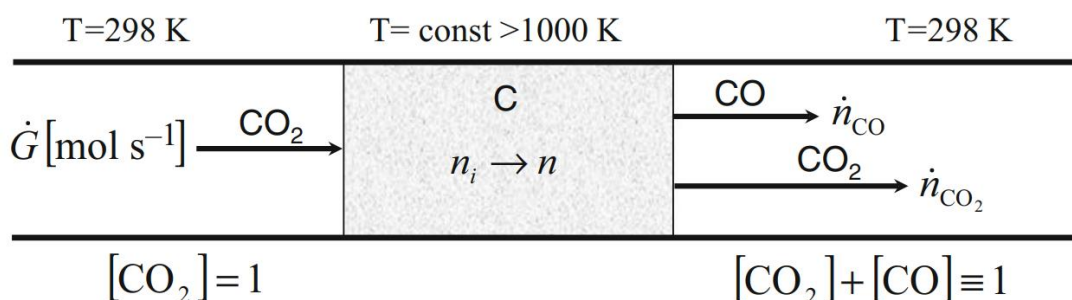
Dla potrzeb analizy eksperymentalnych danych laboratoryjnych zaproponowano i potwierdzono użyteczność równania kinetycznego opisującego powstawanie CO:

$$[CO] = \frac{k_1}{k_1 + k_{-1} - k_3} [\exp(-k_3\tau) - \exp(-(k_1 + k_{-1})\tau)] \quad (9)$$

gdzie: τ – czas.

W pracach [H8,H9] wykazaliśmy dużą użyteczność metod laboratoryjnych (m.in. aparatura do mierzenia reaktywności metodą genewską), które w większym stopniu oddają realne warunki panujące w trakcie zgazowania CO_2 w porównaniu z najczęściej stosowanymi

aktualnie metodami termogravimetrycznymi operującymi bardzo małymi próbkami. Pozwala to na wprowadzenie do rozważań kinetycznych bilansu masowego – rys.20.



Rys.20. Bilans masowy reaktora zgazowania CO₂ [H8].

Dla celów rozważań założono, że reaktor przedstawiony na rys.20 jest reaktorem przepływowym, ponieważ jednym z substratów jest CO₂. Jednak ze względu na drugi substrat, tj. nośnika węgla, reaktor należy traktować jako okresowy. Wprowadzenie do równania kinetycznego bilansu masowego pozwala na wyprowadzenie równania kinetycznego, które łączy w sobie pomiary po stronie fazy gazowej oraz fazy stałej i może być bardzo użyteczne przy projektowaniu procesu zgazowania w większej skali:

$$\frac{dx}{d\tau} = C \cdot \alpha, \quad \text{gdzie stała procesowa } C = \frac{\dot{G}}{n_i} = \frac{12 \cdot \dot{V} \cdot \rho}{44 \cdot m_i} \quad (10)$$

gdzie: x – stopień przemiany fazy stałej, $0 \leq x \leq 1$; α – stopień przemiany CO₂, $0 \leq \alpha \leq 1$;

\dot{G} – molowa szybkość przepływu CO₂, mol s⁻¹; n_i – początkowa ilość moli;

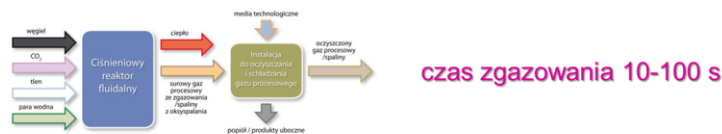
\dot{V} – objętościowa szybkość przepływu CO₂, cm³s⁻¹; m – masa początkowa fazy stałej.

Przeprowadzone rozważania kinetyczne umożliwiają opracowanie wytycznych dla realizacji testów procesowych zgazowania węgla w warunkach rzeczywistych i stanowiły istotny wkład w projektowanie eksperymentów wielkoskalowych zgazowania realizowanych w ramach projektu Program Strategiczny PBS-6/RIE6/2010 *Zaawansowane technologie pozyskiwania energii ZADANIE NR 3 –Opracowanie technologii zgazowania węgla dla wysokoefektywnej produkcji paliw i energii elektrycznej* realizowanego w latach 2010-2015. Już badania w skali laboratoryjnej wykazały skalę trudności związaną z analizą kinetyki reakcji Boudouarda-Bella. Nie mówimy oczywiście o przypadku badania procesu zgazowania czystej formy pierwiastka C równie czystym CO₂. Jednak w momencie przejścia na warunki rzeczywiste tj. badania szerokiego spektrum surowców pojawiają się nieoczekiwane problemy. Dla rzeczywistych próbek węgla i karbonizatów, a także biomasy równolegle do zgazowania

obserwuje się przebieg pirolizy. Odrębny problem stanowi sposób realizacji procesu zgazowania. Warunki złoża stacjonarnego z przepływającą fazą gazową z jakimi mamy do czynienia w przypadku badań mikroskalowych nie mogą być wprost porównywane parametrami panującymi w zaplanowanych docelowo reaktorach fluidalnych ze złożem bąbelkowym czy też cyrkulującym. Rozbieżność tych warunków dobrze ilustruje rys.21.

Porównanie warunków procesowych

Ciśnieniowy reaktor zgazowania z cyrkulującym złożem PCFB – skala pilotowa



Badania w skali laboratoryjnej – aparatura do oznaczeń reakcyjności wobec CO₂ metodą genewską – złożo stałe, masa próbki ok. 10 g

karbonizaty	czas zgazowania 3 godz.
koksy	czas zgazowania 5 godz.

Badania w skali laboratoryjnej – termogravimetryczna analiza zgazowania wobec CO₂ – złożo stałe, masa próbki 100-200 mg

karbonizaty, koksy	czas zgazowania do 5 godz.
--------------------	----------------------------

Rys.21. Porównanie warunków procesowych w różnych warunkach eksperymentalnych

Jednak nasze badania wykazały, że historyczne już metody doświadczalne, jak np. metoda genewska badania reaktywności, w której operuje się próbkami do 10g, znacznie lepiej odwzorowują warunki wielkoskalowe i ich użyteczność w badaniach kinetycznych zgazowania nadal jest wysoka.

4.4. Podsumowanie

Moje badania opisane w niniejszym opracowaniu odnosiły się do wykorzystania koniugatów metalicznych w inżynierii energii i środowiska związanej z procesami biegnącymi z udziałem fazy gazowej. Szczególną uwagę skupiłem na reakcjach metanizacji CO₂, selektywnej katalitycznej redukcji tlenków azotu oraz katalitycznego rozkładu amoniaku. Zajmowałem się również analizą reakcji zgazowania CO₂. Do najważniejszych osiągnięć zaliczyć mogę:

- opracowanie wysokoaktywnych układów katalitycznych dla reakcji metanizacji CO₂ w formie nanokoniugatu bimetalicznego *nanoRu/Ni*. W reakcji metanizacji pozwalał on na osiągnięcie pełnej konwersji CO₂ w temperaturze ok. 200°C. W reakcji metanizacji CO wykazywał on aktywność w niskich temperaturach, jednak jego aktywność szybko zanikała

z powodu braku możliwości odprowadzania z powierzchni katalizatora wody powstającej w reakcji,

- w badaniach nad rozwinięciem powierzchni katalizatora heterogenicznego opracowanie innowacyjnego układu katalitycznego w formie nanocząstek Ru na nośniku w formie nanodrutów niklowych. Pozwalał on na osiągnięcie pełnej konwersji CO₂ w temperaturze 178°C,

- wytworzenie aktywnych nanokoniugatów bimetalicznych w formie kształtek przestrzennych na bazie nośników niklowych w postaci wełny i siatek. Pozwoli to na łatwiejsze powiększanie wielkości złoża katalitycznego i skali procesu w porównaniu z katalizatorami w postaci proszków,

- zastosowanie ogrzewania indukcyjnego pozwoliło na obniżenie temperatury przebiegu reakcji, co dodatkowo wpływa na trwałość aktywnych struktur na powierzchni katalizatora,

- opracowanie innowacyjnej metody regeneracji katalizatorów selektywnej katalitycznej redukcji NO_x, która pozwala na przywrócenie ich pierwotnej aktywności i znaczące wydłużenie czasu użytkowania. Przekłada się to na znaczne oszczędności po stronie użytkowników tych katalizatorów i przynosi wymierne korzyści środowiskowe ze względu na ograniczenie konieczności utylizacji zużytych katalizatorów SCR,

- badania nad reakcją Boudouarda-Bella zgazowania CO₂ pozwoliły na opracowanie wytycznych procesowych dla projektowania instalacji i realizacji procesu zgazowania CO₂ w większych skalach w ramach projektu Program Strategiczny PBS-6/RIE6/2010 *Zaawansowane technologie pozyskiwania energii ZADANIE NR 3 –Opracowanie technologii zgazowania węgla dla wysokoefektywnej produkcji paliw i energii elektrycznej* realizowanego w latach 2010-2015.

4.5. Plany naukowo-badawcze

Dalsze badania we wszystkich omawianych kierunkach obejmować będą aplikacje ogrzewania indukcyjnego. Kierunek ten wydaje się być bardzo obiecujący zarówno ze względu na łagodniejsze warunki przebiegu reakcji (co ma niebagatelny wpływ na trwałość układu katalitycznego), jak i na większą ekonomikę procesu (efektywniejsze dostarczanie ciepła wymaga mniejszych mocy do ogrzewania złoża). Chcę również podjąć pogłębione badania nad innymi efektami, które towarzyszą procesowi indukcyjnego przekazywania energii i ich potencjalnym wpływie na aktywność katalityczną.

Bardzo dużą rolę w moich przyszłych badaniach odgrywać będzie zagadnienie wytwarzania przestrzennych struktur dla wytwarzania nanokoniugatów metalicznych, które to

badania rozpocząłem w pracy [H4]. Badania te są niezwykle istotne dla możliwości stosowania tych układów katalitycznych w większych skalach.

W obszarze poszukiwania nowych, aktywnych układów katalitycznych zamierzam skoncentrować się szczególnie na analizie efektów synergii wpływających na aktywność badanych przeze mnie nanokoniugatów bi- i trimetalicznych oraz modyfikacji ich powierzchni dla poprawy aktywności i stabilności.

Planuję również rozwijanie badań nad magazynowaniem energii termicznej w produktach chemicznych. Spośród różnych typów układów wykorzystywanych do magazynowania energii termicznej (ang. thermal energy storage TES), amoniakaty mają przewagę w zakresie wymiany ciepła i masy nad hydratami ze względu na możliwość stosowania ich w znacznie szerszym zakresie temperatur, co pozwala dostosować układ magazynujący do konkretnych parametrów strumienia energii oraz dużą trwałość i stabilność magazynowanej energii. Planuję rozwijać badania nad zastosowaniem koniugatów metali złożonych ze związków żelaza (zarówno w postaci metalicznego Fe jak i odpadowej mieszaniny z produkcji aluminium, nazywanej red mud i zawierającej nawet do 50% tlenków żelaza) oraz chlorku wapnia (koniugat $\text{Fe} \times \text{Ca}$) do konstrukcji innowacyjnego układu magazynowania energii kontrolowanego ogrzewaniem indukcyjnym. Będzie to przedmiotem przygotowywanego w najbliższej przyszłości wniosku o dofinansowanie badań z funduszy wspólnotowych.

Literatura uzupełniająca

1. J.Polanski, D.Lach, M.Kapkowski, P.Bartczak, T.Siudyga, A.Smolinski, *Ru and Ni—Privileged Metal Combination for Environmental Nanocatalysis*, *Catalysts*, 2020, 10, 992.
2. Sinfelt, J.H. *Bimetallic Catalysts: Discoveries, Concepts, and Applications*; Wiley: New York, NY, USA, 1983; ISBN 978-0-471-88321-0.
3. Alshammari, A.; Kalevaru, V.; Martin, A. *Bimetallic catalysts containing gold and palladium for environmentally important reactions*. *Catalysts*, 2016, 6, 97.
4. Calzada Hernandez, A.R.; Gibran González Castañeda, D.; Sánchez Enriquez, A.; de Lasa, H.; Serrano Rosales, B. *Ru-Promoted Ni/ γ -Al₂O₃ fluidized catalyst for biomass gasification*. *Catalysts* 2020, 10, 316.
5. Italiano, C.; Bizkarra, K.; Barrio, V.L.; Cambra, J.F.; Pino, L.; Vita, A. *Renewable hydrogen production via steam reforming of simulated bio-oil over Ni-based catalysts*. *Int. J. Hydrogen Energy* 2019, 44, 14671–14682

6. Zhu, C.; Cao, J.-P.; Zhao, X.-Y.; Xie, T.; Zhao, M.; Wei, X.-Y. *Bimetallic effects in the catalytic hydrogenolysis of lignin and its model compounds on Nickel-Ruthenium catalysts*. *Fuel Process. Technol.* 2019, 194, 106126.
7. Salaev, M.A.; Kulchakovskaya, E.V.; Liotta, L.F.; Vodyankina, O.V. *Bimetallic Ag-based catalysts for low-temperature SCR: Quo vadis?*, *Applied Catalysis A: General*, 644, 2022, 118815, <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2022.118815>.
8. Gholami, M.; Verougstraete, B.; Vanoudenhoven, R.; Gino V. Baron, G.; Van Assche, T.; Denayer, J.F.M. *Induction heating as an alternative electrified heating method for carbon capture process*. *Chemical Engineering Journal*. 2022, 431, 133380.
9. Wang, W.; Tuci, G.; Duong-Viet, C.; Liu, Y.; Rossin, A.; Luconi, L.; Nhut, J.-M.; Nguyen-Dinh, L.; Pham-Huu, C.; Giambastiani, G. *Induction Heating: An Enabling Technology for the Heat Management in Catalytic Processes*. *ACS Catal.* 2019, 9, 7921–7935.
10. Alminda, M.R.; Vendelbo, S.B.; Hansen, M.F.; Vinum, M.G.; Frandsen, C.; Mortensen, P.M.; Engbæk, J.S. *Improving performance of induction-heated steam methane reforming*, *Catalysis Today*, 2020, 342, 13-20.
11. Khan, Z. *Trimetallic nanoparticles: Synthesis, characterization and catalytic degradation of formic acid for hydrogen generation*. *Int. J. Hydrogen Energy* 2019, 44, 11503–11513
12. Polshettiwar, V.; Asefa, T. (Eds.) *Nanocatalysis: Synthesis and Applications*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2013; ISBN 978-1-118-14886-0
13. Musiol, R.; Mrozek-Wilczkiewicz, A.; Polanski, J. *Synergy against fungal pathogens: Working together is better than working alone*. *Curr. Med. Chem.* 2014, 21, 870–893.
14. Lee, J.H.; Cho, J.; Jeon, M.; Ridwan, M.; Park, H.S.; Choi, S.H.; Nam, S.W.; Han, J.; Lim, T.-H.; Ham, H.C.; Yoon, C.W. *Experimental and computational studies of formic acid dehydrogenation over PdAu: influence of ensemble and ligand effects on catalysis* *J. Mater. Chem. A*, 2016,4, 14141-14147.
15. Gao, F.; Goodman, D.W. *Pd–Au bimetallic catalysts: Understanding alloy effects from planar models and (supported) nanoparticles*. *Chem. Soc. Rev.* 2012, 41, 8009.
16. Spivey, J.J.; Agarwal, S.K. (Eds.) *Catalysis*; Royal Society of Chemistry: Cambridge, UK, 2007; Volume 11, ISBN 978-0-85186-654-3
17. Shi, J. *On the synergetic catalytic effect in heterogeneous nanocomposite catalysts*. *Chem. Rev.* 2013, 113, 2139–2181.

18. Korzec, M.; Bartczak, P.; Niemczyk, A.; Szade, J.; Kapkowski, M.; Zenderowska, P.; Balin, K.; Lelątko, J.; Polanski, J. *Bimetallic nano-Pd/PdO/Cu system as a highly effective catalyst for the Sonogashira reaction*. *J. Catal.* 2014, 313, 1–8.
19. Mianowski, A.; Robak, Z.; Tomaszewicz, M.; Stelmach S. *The Boudouard-Bell reaction analysis under high pressure conditions*. *J Therm Anal Calorim.* 2012, 110, 93–102.
20. Kondratenko, E.V.; Mul, G.; Baltrusaitis, J.; Larrazábal, G.O.; Pérez-Ramírez, J. *Status and perspectives of CO₂ conversion into fuels and chemicals by catalytic, photocatalytic and electrocatalytic processes*. *Energ. Environ. Sci.* 2013, 6, 3112–3135.
21. Müller, K.; Städter, M.; Rachow, F.; Hoffmannbeck, D.; Schmeißer, D. *Sabatier- based CO₂-Methanation by catalytic conversion*. *Environ. Earth Sci.* 2013, 70, 3771–3778.
22. Park, J.N.; McFarland, E.W. *A highly dispersed Pd-Mg/SiO₂ catalyst active for methanation of CO₂*. *J. Catal.* 2009, 266, 92–97.
23. Choe, S.J.; Kang, H.J.; Kim, S.J.; Park, S.B.; Park, D.H.; Huh, D.S. *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.
24. Wang, W.; Wang, S.; Ma, S.; Gong, *Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide*. *J. Chem. Soc. Rev.*, 2011, 40, 3703–3727
25. Wang, W.; Gong, J. *Methanation of carbon dioxide: an overview*. *Front. Chem. Sci. Eng.* 2011, 5(1): 2–10 DOI 10.1007/s11705-010-0528-3
26. Xu, X.; Moulijn, J. *Mitigation of CO₂ by chemical conversion: Plausible chemical reactions and promising products*. *Energy Fuels* 1996, 10, 305–325.
27. 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.
28. Bartholomew, C.H., *Mechanisms of catalyst deactivation*. *Applied Catalysis A: General*, 2001, 212(1–2), 17-60.
29. Melo, P.; Debecker, D.P. *Combining CO₂ capture and catalytic conversion to methane*. *Waste disposal and sustainable energy*, 2019, 1, 53–65.
30. Duyar, M.S.; Wang, S.; Arellano-Treviño, M.A.; Farrauto, R.J. *CO₂ utilization with a novel dual function material (DFM) for capture and catalytic conversion to synthetic natural gas: An update*. *Journal of CO₂ Utilization*, 2016, 15, 65-71, <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2016.05.003>.
31. Duyar, M.S.; Arellano-Treviño, M.A.; Farrauto, R.J. *Dual function materials for CO₂ capture and conversion using renewable H₂*. *Appl. Catal., B*, 2015, 168–169, 370–376.

32. Zhang, J.; Xiang, W.; Liu, Y.; Hu, M.; Zhao, K. *Synthesis of high-aspect-ratio nickel nanowires by dropping method*. *Nanoscale Res. Lett.* 2016, 11, 118–122.
33. Jia, J.; Qian, C.; Dong, Y.; Li, Y.F.; Wang, H.; Ghossoub, M.; Butler, K.T.; Walsh, A.; Ozin, G.A. *Heterogeneous catalytic hydrogenation of CO₂ by metal oxides: Defect engineering—Perfecting imperfection*. *Chem. Soc. Rev.* 2017, 46, 4631–4644.
34. Zheng, Y.; Wang, Y.; Yuan, Y.; Huang, H. *Metal-based Heterogeneous Electrocatalysts for Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Methane: Progress and Challenges*. *ChemNanoMat* 2021, 7, 502–514
35. 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, e202201724.
36. Seo, H.J.; Jeong, R.H.; Boo, J.-H.; Song, J.; Boo, J.-H. *Study on Chemical Removal of Nitric Oxide (NO) as a Main Cause of Fine Dust (Air Pollution) and Acid Rain*. *Appl. Sci. Converg. Technol.* 2017, 26, 218–222.
37. Lai, J.K.; Wachs, I.E. *A Perspective on the Selective Catalytic Reduction (SCR) of NO with NH₃ by Supported V₂O₅–WO₃/TiO₂ Catalysts*. *ACS Catal.* 2018, 8, 6537–6551.
38. Zhang, Q.; Wu, Y.; Yuan, H. *Recycling strategies of spent V₂O₅ -WO₃/TiO₂ catalyst: A review*. *Resour. Conserv. Recycl.* 2020, 161, 104983.
39. Van Noyen, J.; Mullens, S.; Snijkers, F.; Luyten, J. *Catalyst design with porous functional structures*. *Sustain. Chem. WIT Trans. Ecol. Environ.* 2011, 154, 93–102.
40. Twigg, M.V.; Richardson, J.T. *Theory and Applications of Ceramic Foam Catalysts*. *Chem. Eng. Res. Des.* 2002, 90, 183–189.
41. Zuercher, S.; Pabst, K.; Schaub, G. *Ceramic foams as structured catalyst inserts in gas-particle filters for gas reactions—Effect of backmixing*. *Appl. Catal. A Gen.* 2009, 357, 85–92.
42. Huangfu, L.; Abubakar, A.; Li, C.; Li, Y.; Wang, C.; Gao, S.; Liu, Z.; Yu, J. *Development of Red Mud Coated Catalytic Filter for NO_x Removal in the High Temperature Range of 300–450 °C*. *Catal. Lett.* 2020, 150, 702–712.
43. Seijger, G.B.F.; Oudshoorn, O.L.; Boekhorst, A.; van Bekkum, H.; van den Bleek, C.M.; Calis, H.P.A. *Selective catalytic reduction of NO over zeolite-coated structured catalyst packings*. *Chem. Eng. Sci.* 2001, 56, 849–857.
44. Burdeinaya, T.N.; Matyshak, V.A.; Tret'yakov, V.F.; Glebov, L.S.; Zakirova, A.G.; Garcia, M.C.; Villanueva, M.A. *Design of catalysts for deNO_x process using synergistic phenomenon*. *Appl. Catal. B Environ.* 2007, 70, 128–137.

45. Edwards, J.K.; Pritchard, J.; Lu, L.; Piccinini, M.; Shaw, G.; Carley, A.F. *The Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide Using Platinum-Promoted Gold-Palladium Catalysts*. *Angewandte Chemie-International Edition*. 2014, 53(9), 2381–2384.
 46. Ergun, S. *Kinetics of the reaction of carbon dioxide with carbon*. *J Phys Chem*. 1956, 60, 480–485.
- 5. Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową albo artystyczną realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej lub instytucji kultury, w szczególności zagranicznej.**

W trakcie swojej działalności naukowej podjąłem współpracę z szeregiem jednostek naukowych w kraju i za granicą:

- a/ w zakresie regeneracji i badania katalizatorów selektywnej katalitycznej redukcji SCR podjąłem współpracę z Wydziałem Chemii Uniwersytetu w Ostrawie. Podjęte badania pozwoliły na opracowanie innowacyjnej metody regeneracji przemysłowych katalizatorów SCR, która opisana została w pracy [H6], a opracowana technologia została wdrożona przemysłowo i podlega ochronie w zgłoszeniach patentowych (P.428501 z dnia 2019-01-07; PP 50041-2019 z dnia 09.08.2019; PV 2019-523 z dnia 09.08.2019). W ramach przeprowadzonych badań wykazano przydatność badań laboratoryjnych w ocenie stanu zużycia katalizatorów SCR, w tym fluorescencji rentgenowskiej XRF i termoporometrii TPM.
- b/ obszarze badania nowych metod magazynowania energii (TES) podjąłem współpracę z zespołem prof. Youlong Dinga z University of Birmingham w Wielkiej Brytanii. Współpraca zapoczątkowana została w ramach projektu Uniwersytetu Śląskiego pn. *Inicjatywa Doskonałości Badawczej*. Podjęliśmy badania nad zastosowanie koniugatów metali złożonych ze związków żelaza (zarówno w postaci metalicznego Fe jak i odpadowej mieszaniny zawierającej tlenki żelaza) oraz chlorku wapnia (koniugat Fe x Ca) do konstrukcji innowacyjnego układu magazynowania energii kontrolowanego ogrzewaniem indukcyjnym.
- c/ w obszarze badań materiałów TES podjąłem współpracę z prof. Pawłem Mierczyńskim z Wydziału Chemicznego Politechniki Łódzkiej. Podjęta współpraca umożliwiła bardziej kompleksowe opisanie właściwości badanych materiałów, w tym również ich odporności na procesy starzenia i degradacji.
- d/ współpraca z Głównym Instytutem Górnictwa w Katowicach w obszarze magazynowania energii, zagospodarowania ditlenku węgla [1,H3] oraz reakcji SCR [H6]. Współpraca jest bardzo wartościowa ze względu na duże doświadczenia zespołu prof. Adama Smolińskiego

w zakresie efektywności energetycznej i emisji zanieczyszczeń w procesach wytwarzania energii.

e/ współpraca z badaczami z Instytutu Technologii Paliw i Energii w Zabrzu w obszarze analizy procesu zgazowania CO₂. Doświadczenia zespołu prof. Andrzeja Mianowskiego pozwoliły na stworzenie kompleksowego opisu reakcji Boudouarda-Bella, która stanowi jeden z kluczowych elementów rozważanych obecnie nowych kierunków wykorzystywania biomasy i węgla kopalnych w ramach koncepcji Czystych Technologii Węglowych.

f/ współpraca z Wydziałem Mechaniczno-Technologicznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach wiąże się z badaniami nad tworzeniem nowych typów nośników metalicznych dla wytwarzania nanokoniugatów metalicznych jako nanokatalizatorów heterogenicznych. Współpraca pozwoliła na wytworzenie nośników dla nanokoniugatów bimetalicznych w formie kształtek przestrzennych na bazie nośników niklowych w postaci wełny i siatek. Pozwoli to na łatwiejsze powiększanie wielkości złoża katalitycznego i skali procesu w porównaniu z katalizatorami w postaci proszków.

6. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę lub sztukę.

Osiągnięcia dydaktyczne

W latach 2017-2023 moja aktywność dydaktyczna skupiała się głównie w obszarze chemii organicznej (Chemia organiczna i Poszerzona chemia organiczna), chemii analitycznej oraz w zakresie projektowania i syntezy nowych materiałów (Projektowanie leków i materiałów - wykład i warsztat). W latach wcześniejszych prowadziłem zajęcia dydaktyczne ze studentami w języku polskim i angielskim m.in. z obszaru ochrony i zarządzania środowiskiem (Enviromental protection; Minimalizacja odpadów w procesach przemysłowych; Metody recyklingu; Procesy jednostkowe w technologii paliw i ochronie środowiska; Utylizacja odpadów) a także technologii chemicznej i inżynierii (Fundamentals of Electrical Engineering; Technologia chemiczna; Analiza przemysłowa; Surowce energetyczne; Paliwa stałe; Czyste technologie węglowe).

Zajęcia dydaktyczne prowadzone w latach 2014-2023:

Rok akademicki		
2014/15	2015/16	2016/17
Prowadzone zajęcia dydaktyczne		
<p>Wykłady:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Environmental protection – wykład w języku angielskim, - Fundamentals of Electrical Engeenering - wykład w języku angielskim, - Metody recyklingu, - Analiza przemysłowa, - Minimalizacja odpadów w procesach przemysłowych, <p>Laboratoria:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Chemia analityczna, - Technologia chemiczna surowce, - Technologia chemiczna procesy - Paliwa stałe, - Utylizacja odpadów, - Procesy jednostkowe w technologii paliw i ochronie środowiska, - Projekt inżynierski, - Terminologia angielska - ćwiczenia 	<p>Wykłady:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Environmental protection – wykład w języku angielskim, - Fundamentals of Electrical Engeenering - wykład w języku angielskim, - Surowce energetyczne, - Czyste technologie węglowe, - Minimalizacja odpadów w procesach przemysłowych, <p>Laboratoria:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Chemia analityczna, - Technologia chemiczna surowce, - Technologia chemiczna procesy - Paliwa stałe, - Minimalizacja odpadów w procesach przemysłowych, - Procesy jednostkowe w technologii paliw i ochronie środowiska, - Laboratorium prac przejściowych, <p>Zajęcia projektowe:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Projekt inżynierski, - Pracownia magisterska, <p>Ćwiczenia</p> <ul style="list-style-type: none"> - Terminologia angielska. 	<p>Wykłady:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Environmental protection – wykład w języku angielskim, - Fundamentals of Electrical Engeenering - wykład w języku angielskim, - Surowce energetyczne, - Czyste technologie węglowe, - Minimalizacja odpadów w procesach przemysłowych, <p>Laboratoria:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Chemia analityczna, - Technologia chemiczna surowce, - Technologia chemiczna procesy - Paliwa stałe, - Minimalizacja odpadów w procesach przemysłowych, - Procesy jednostkowe w technologii paliw i ochronie środowiska, - Laboratorium prac przejściowych, <p>Zajęcia projektowe:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Projekt inżynierski, - Pracownia magisterska, <p>Ćwiczenia</p> <ul style="list-style-type: none"> - Terminologia angielska.

Rok akademicki					
2017/18	2018/19	2019/20	2020/21	2021/22	2022/23
Prowadzone zajęcia dydaktyczne					
Chemia organiczna – laboratorium; Poszerzona chemia organiczna – laboratorium	Chemia organiczna – laboratorium; Współczesna synteza organiczna i nieorganiczna – laboratorium	Chemia organiczna – laboratorium; Informacja naukowa – konwersatorium	Chemia organiczna – laboratorium; Poszerzona chemia organiczna – laboratorium; Tutoring ekspercki	Projektowanie leków i materiałów wykład i warsztat; Chemia organiczna – laboratorium; Poszerzona chemia organiczna – laboratorium; Tutoring ekspercki	Projektowanie leków i materiałów wykład i warsztat; Chemia analityczna – laboratorium; Chemia organiczna – laboratorium

Aktywność organizacyjna:

1. W latach 2012-2016 byłem członkiem Uczelnianej Komisji Wyborczej na Politechnice Śląskiej w Gliwicach
2. W latach 2012-2017 byłem pełnomocnikiem Kierownika Katedry Chemii Nieorganicznej i Elektrochemii ds. BHP

Działania popularyzujące naukę:

1. Udział w organizowaniu Konkursu Chemicznego dla uczniów szkół średnich w latach 2022-2023.
2. Udział w organizacji Święta Liczby Pi w roku 2019 poprzez opracowanie i przedstawienie wykładu pt. *Nanotechnologia w chemii i technologii chemicznej*
3. Zajęcia dla uczniów Śląskich Technicznych Zakładów Naukowych w Katowicach o tematyce: „Wykorzystywanie nowoczesnych metod analizy chromatograficznej w wybranych zagadnieniach analityki z zakresu ochrony środowiska oraz produktów żywnościowych” z egzaminem wewnętrznym.

7. Oprócz kwestii wymienionych w pkt. 1-6, wnioskodawca może podać inne informacje, ważne z jego punktu widzenia, dotyczące jego kariery zawodowej.

Kierownik przemysłowego laboratorium badawczego w firmie Porto Palo Sp. z o.o. w latach 2019-2021. W laboratorium wykonuje się badania właściwości paliw stałych w zakresie:

- analiza techniczna (zawartość popiołu, części lotnych oraz wilgoci),
 - analiza elementarna CHNS,
 - ciepło spalania i wartość opałowa,
 - analiza składu ziarnowego,
 - analiza składu techniką spektrometrii fluorescencji rentgenowskiej (EDXRF),
- oraz badania właściwości paliw ciekłych w zakresie:

- składu frakcyjnego,
- lepkości dynamicznej i kinematycznej,
- gęstości,
- temperatury zapłonu w tyglu otwartym i zamkniętym,
- temperatura płynięcia.

Do obowiązków Kierownika laboratorium należy:

- nadzór nad pracą laboratorium i zatrudnionymi pracownikami w zakresie utrzymania jakości oraz przyjętych procedur i standardów pracy,
- opracowywanie i zatwierdzanie wyników badań, sporządzanie raportów z badań,
- kontakty z kontrahentami zlecającymi badania w laboratorium,
- wspieranie merytoryczne pracowników laboratorium w zakresie wykonywanych oznaczeń.

.....
(podpis wnioskodawcy)