

Streszczenie

Przedmiotem badań realizowanych w ramach niniejszej pracy doktorskiej jest katalizator strukturalny do selektywnej katalitycznej redukcji tlenków azotu za pomocą amoniaku (NH_3 -SCR).

Opracowany katalizator strukturalny stanowi alternatywę dla obecnie stosowanych monolitów ceramicznych. Pomimo niewątpliwych zalet monolitów, występujące w nich długie kanały powodują względnie mało intensywny (w porównaniu ze strukturami proponowanymi w tej pracy) transport masy i ciepła. Katalizator naniesiony na taki monolit jest w pełni wykorzystywany jedynie w początkowej, krótkiej części monolitu, gdzie różnica stężeń reagentów jest największa.

Jako nośnik katalizatora zaproponowane zostały piany metalowe (wykonane ze stopu FeCrAl, kanthal) o otwartych porach. Piany ze względu na swoją geometrię i wysoką porowatość (85-90%) posiadają niezwykle wysokie parametry transportu ciepła i masy przy jednocześnie niewielkich oporach przepływu. Z tego powodu są one coraz częściej badane i stosowane, jako alternatywa monolitów ceramicznych. Do tej pory piany metalowe z powodzeniem zostały zastosowane w reakcjach utleniania alkoholi, węglowodorów, amoniaku, metanu oraz w reformingu CO_2 . Głównymi parametrami odpowiadającymi za ich znakomitą wydajność są: struktura morfologiczna oraz geometria powierzchni. Parametry te mogą być zoptymalizowane dzięki szeroko rozwijającym technologiom produkcji pian metalowych. Jednak aby precyzyjnie dobrać pianę metalową do danego procesu niezbędne są również informacje dotyczące transportu masy, ciepła i pędu. W literaturze brakuje ujednoliconego opisu właściwości transportowych pian, nie ma także zgody, co do zasadniczego mechanizmu przepływu płynów przez piany stałe.

W pracy doktorskiej jednym z zadań było doświadczalne wyznaczenie współczynników wnikania ciepła i masy oraz oporów przepływu fazy gazowej przez piany kanthalowe i aluminiowe o różnej gęstości porów. Zastosowane w pracy piany scharakteryzowano pod względem morfologii przy zastosowaniu piknometrii helowej i mikroskopii optycznej. Na podstawie zebranych danych opracowane zostały korelacje matematyczne opisujące właściwości transportowe pian metalowych, które następnie posłużyły do wykonania modelu reaktora.

Do zaprojektowania katalizatora strukturalnego o intensywnych parametrach transportowych niezbędny jest materiał o bardzo wysokiej aktywności w reakcji NH_3 -SCR, który nie ograniczałby całkowitej szybkości procesu. Spośród zsyntezowanych

i przebadanych zeolitów typu MFI, FAU i CHA największą aktywność, selektywność i wytrzymałość na zawilgocenie gazów wykazał katalizator CHA (SSZ-13) podstawiony jonami miedzi.

Część badań koncentrowała się na opracowaniu i zoptymalizowaniu metod preparatyki katalizatorów strukturalnych opartych na zeolitach. W tym celu porównano dwie metody nanoszenia zeolitu na nośnik: metodę z zawiesiny oraz bezpośrednią syntezę na powierzchni nośników metalowych nazywaną syntezą *in situ*. Osiągnięciem pracy jest opracowanie metody syntezy *in situ* materiałów zeolitowych (ZSM-5, SSZ-13) wprost na podłożach metalowych. Umożliwiło to otrzymanie trwalszych i grubszych warstw materiału aktywnego w porównaniu z metodą nanoszenia zeolitu z zawiesiny.

Badane katalizatory (CuY, CuUSY, CuZSM-5 oraz CuSSZ-13) zostały scharakteryzowane przy zastosowaniu komplementarnych metod analitycznych: spektroskopowych, mikroskopowych i dyfrakcyjnych (spektroskopia *in situ* FTIR z wykorzystaniem cząsteczek-sond, XRF, XRD oraz mikroskopia SEM). Wykorzystanie wspomnianych metod pozwoliło na przedstawienie podstawowych korelacji pomiędzy strukturą i aktywnością katalizatora. Wysoka aktywność katalizatorów CuUSY i CuY w niskich temperaturach została przypisana kationom Cu^+ , które mają zdolność do słabego wiązania cząsteczki NO (także CO). W przypadku katalizatora CuSSZ-13 dowiedziono, że amoniak łączy się bardzo mocno z centrami Brønsteda natomiast słabiej z centrami Lewisa. Powyżej 400 °C amoniak nie łączy się już z centrami Lewisa, które wówczas pozostają wolne dla sorpcji CO, a także dla NO podczas reakcji SCR.

W celu określenia parametrów kinetycznych badanych zeolitów przeprowadzono szereg testów katalitycznych w reakcji NH_3 -SCR. Testy kinetyczne dla katalizatorów zeolitowych (CuY, CuUSY, CuZSM-5) przeprowadzono w reaktorze rurowym. Katalizator strukturalny (CuSSZ-13 zsyntezowany na pianie kanthalowej), dla którego opracowano pełne równanie kinetyczne, był badany w zbiornikowym reaktorze przepływowym (z ang. *continuous stirred tank reaktor*, CSTR). Wyznaczone pozorne energie aktywacji E_a mieszczą się w przedziale wartości prezentowanych w literaturze dla katalizatorów zeolitowych podstawionych kationami miedzi (29-129 kJ/mol). Dla katalizatora CuSSZ-13 naniesionego na pianę kanthalową rząd reakcji NH_3 -SCR w stosunku do NO wyniósł 0,9, a do NH_3 1,0.

Wyznaczone parametry kinetyczne wraz z modelem reaktora strukturalnego złożonego z pian metalowych posłużyły do przeprowadzenia symulacji reakcji NH_3 -SCR. Dla założonej konwersji i szybkości przepływu porównano parametry pracy reaktora zawierającego różne wypełnienia - pianę metalową, złożę ziaren usypanych i monolit ceramiczny. Wyniki

przeprowadzonych testów wskazują na dobre parametry pracy katalizatorów strukturalnych złożonych z pian metalowych. Z jednej strony oferują one relatywnie niskie opory przepływu (porównywalne do monolitów ceramicznych i znacznie niższe niż złożę ziaren usypanych), z drugiej intensywny transport masy znacznie wyższy niż monolity ceramiczne.

Prezentowany w pracy badawczej katalizator strukturalny złożony z piany kanthalowej wraz z naniesionym na drodze bezpośredniej syntezy *in situ* zeolitem CuSSZ-13 może stanowić bardzo interesujące rozwiązanie pod kątem praktycznego zastosowania w katalizie heterogenicznej do redukcji NO pochodzących ze spalania biogazu.