



UNIwersytet
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

STRESZCZENIE PRACY DOKTORSKIEJ

**AN INFLUENCE OF SPECIATION OF TRANSITION METAL
SPECIES INTRODUCED INTO ZEOLITES ON THEIR
CATALYTIC ACTIVITY IN THE PROCESSES OF
NITROGEN OXIDES CONVERSION**

PAWEŁ PRZEMYSŁAW BOROŃ

PROMOTORZY:

Dr hab. Lucjan Chmielarz, Prof. UJ

Prof. Stanisław Dźwigaj

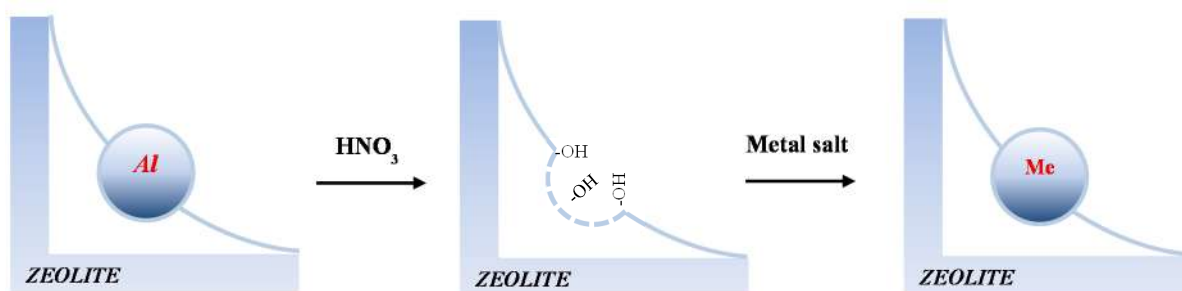
KRAKÓW 2015

STRESZCZENIE PRACY DOKTORSKIEJ

Głównym celem niniejszej rozprawy doktorskiej była ocena wpływu różnych form występowania wybranych metali w zeolitach na aktywność tego typu materiałów w reakcjach konwersji tlenków azotu.

W ramach pracy doktorskiej otrzymano aktywne i stabilne katalizatory na bazie układów zeolitowych, dedykowane do reakcji ważnych dla ochrony środowiska, rozkładu tlenku azotu (I) i selektywnej redukcji tlenku azotu (II) do azotu cząsteczkowego, w obecności amoniaku jako reduktora. Obie wymienione wyżej reakcje mają bardzo duże znaczenie w technologiach oczyszczania gazów spalinowych i poprocesowych. Podjęcie tej tematyki pracy wiąże się z jednej strony ze wzrastającym znaczeniem tego typu układów w katalizie heterogenicznej, z drugiej zaś z ciągłym poszukiwaniem nowoczesnych rozwiązań katalitycznych, skutecznych w unieszkodliwianiu groźnych dla atmosfery tlenków azotu.

W ramach realizacji pracy doktorskiej przygotowano kilka serii katalizatorów zeolitowych, do których zostały wprowadzone wybrane metale przejściowe (Fe, Co, Cu) w pozycje sieciowe zeolitu Beta. Do tego celu została zastosowana tzw. dwuetapowa metoda posyntezy („two-step postsynthesis method”) opracowana przez jednego z promotorów pracy doktorskiej, prof. Stanisława Dzwigaję. Wspomniana metoda polega na usunięciu w pierwszym etapie jonów Al^{3+} z sieci zeolitu, poprzez traktowanie wyjściowego zeolitu za pomocą stężonego kwasu HNO_3 , i następnie w drugim etapie, wbudowaniu w miejsce powstałych luk hydroksylowych wybranych metali przejściowych. Mechanizm tego procesu przedstawiono schematycznie na poniższym rysunku (**Rys.1**).



Rys. 1. Schemat wprowadzania jonów metali w pozycje sieciowe zeolitu.

Ponadto, zostały przeprowadzone kompleksowe badania uwzględniające efektywność tej metody dla zeolitów o różnych strukturach, różnych metali przejściowych oraz różnych ich zawartości. Ponadto, zastosowano alternatywne metody wprowadzenia wybranych metali

przejściowych za pomocą klasycznej metody impregnacji oraz wymiana jonowej, w celu przygotowania próbek referencyjnych.

Właściwości fizyko-chemiczne otrzymanych materiałów określono za pomocą takich technik jak: niskotemperaturowa sorpcja N_2 , dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego, spektroskopie IR-DRIFT oraz UV-vis-DR, spektroskopia fotoelektronów wzbudzonych rentgenowsko (XPS), spektroskopia Mössbauera, EXAFS, mikroskopia TEM oraz techniki temperaturowo-programowane (NH_3 -TPD i H_2 -TPR). Przeprowadzone badania pozwoliły na wyciągnięcie wniosku, iż istnieje graniczna zawartość metali wbudowanych w pozycje sieciowe zeolitów, a jej przekroczenie powoduje depozycję metalu w pozycjach pozasieciowych. Ponadto, struktura zeolitów nie ulegała destrukcji podczas procedury wprowadzania do niej metali przejściowych.

Kolejnym etapem były badania katalityczne uzyskanych próbek zeolitych w procesie rozkładu N_2O do azotu i tlenu oraz procesie selektywnej redukcji NO amoniakiem ($DeNO_x$). Testy katalityczne zostały przeprowadzone z użyciem układów mikro-reaktorowych wyposażonych w kwadropolowy spektrometr masowy lub chromatograf gazowy. Przeprowadzone badania doprowadziły do wniosku, że wprowadzone do zeolitów metale przejściowe spowodowały ich aktywację w obu badanych procesach środowiskowych. Jakkolwiek, efekt ten jest zależny zarówno od rodzaju, ilości i formy, w jakiej został wprowadzony metal. Ponadto, niezwykle istotna jest struktura zeolitu użytego, jako nośnik fazy aktywnej, a w szczególności jego własności kwasowe.

W przypadku serii katalizatorów modyfikowanych żelazem, dla próbek przygotowanych metodą dwuetapowej post-syntezy przy niskich zawartościach Fe (poniżej 3.0 % wag), metal ten wprowadzany jest bezpośrednio do struktury zeolitu Beta, jako kation w koordynacji pseudo-tetraedrycznej, co potwierdziły badania DR UV-vis, ^{57}Fe Mössbauer, XPS, XANES, EXAFS oraz TPR. Z kolei w przypadku próbek o wyższej zawartości żelaza (powyżej 3.0 % wag), stwierdzono iż oprócz form Fe(III) w koordynacji pseudo-tetraedrycznej, w strukturze tych materiałów obecne są również formy Fe(III) w koordynacji oktaedrycznej, oligomeryczne agregaty tlenku żelaza, a nawet krystalizaty tlenku żelaza. Warto zauważyć, iż metoda impregnacji pozwala na wprowadzenie żelaza do struktury zeolitu Beta tylko i wyłącznie w formie Fe(III) w koordynacji pseudo-tetraedrycznej. W materiałach otrzymanych metodą wymiany jonowej, żelazo obecne jest w formie Fe(III) zarówno w koordynacji pseudo-tetraedrycznej, jak i oktaedrycznej. Wyniki badań TPD- NH_3 pozwoliły na wyciągnięcie wniosku, iż seria katalizatorów otrzymanych metodami wymiany jonowej czy

impregnacji charakteryzuje się o wiele wyższą kwasowością niż próbki uzyskane dwuetapowa metoda posyntezyowa. Kwasowość otrzymanych katalizatorów jest ściśle związana z obecnością w ich strukturze ugrupowań $\equiv\text{Al(III)-O(H)-Si}\equiv$ oraz $\equiv\text{Fe(III)-O(H)-Si}\equiv$, co udowodniono przy użyciu metod FTIR z adsorpcją CO lub pirydyny (Py) oraz temperaturowo-programowanej desorpcji amoniaku. Analiza wyników badań katalitycznych dla serii próbek żelazowych prowadzi do wniosku, iż formy Fe(III) w koordynacji pseudo-tetraedrycznej, obecne we wszystkich spośród badanych materiałów wydają się być odpowiedzialne za wysoką aktywność katalityczną uzyskanych próbek w procesach DeN_2O oraz DeNO_x . Warto podkreślić bardzo ważną rolę dodatku miedzi w układach Fe-Cu w zeolicie Beta na strukturę uzyskanych materiałów i ich aktywność katalityczną. W tym przypadku zarówno formy Fe(III), jak i Cu(II) w koordynacji pseudo-tetraedrycznej wpływają na aktywność katalityczną badanych próbek. Jednoczesne występowanie miedzi i żelaza w otrzymanych próbkach obniża redukowalność wprowadzonych form żelaza i ma bardzo duży wpływ na nisko-temperaturową konwersję tlenku azotu.

W przypadku serii katalizatorów modyfikowanych kobaltem, dwuetapowa metoda posyntezyowa pozwala na kontrolowane wprowadzanie tego metalu do struktury zeolitu Beta. Na podstawie analizy fizykochemicznej (DR UV-Vis, XPS) stwierdzono, iż dla niskich zawartości Co (poniżej 3.0 % wag), metal ten z powodzeniem wprowadzany jest do zeolitu i jest obecny w strukturze katalizatora jako Co(II) w koordynacji pseudo-tetraedrycznej. Dla wyższych zawartości kobaltu (powyżej 3.0 % wag), w uzyskanych materiałach zidentyfikowano obecność zarówno sieciowego Co(II) w koordynacji pseudo-tetraedrycznej, jak i Co(II) w koordynacji oktaedrycznej. Metody impregnacji, jak również wymiany jonowej, pozwalają na wprowadzenie kobaltu do zeolitu Beta w obu wymienionych powyżej formach (Co(II) w koordynacji pseudo-tetraedrycznej i oktaedrycznej). Aktywność katalityczna serii katalizatorów kobaltowych zależy przede wszystkim od ilości i specjacji form kobaltu wprowadzanych do zeolitu Beta. Wysoka aktywność katalityczna tej serii materiałów wydaje się być generowana poprzez jony Co(II) zarówno w koordynacji pseudo-tetraedrycznej jak i oktaedrycznej. Wysoka kwasowość próbek uzyskanych metodami impregnacji i wymiany jonowej ma również wpływ na aktywność tych materiałów w procesie selektywnej redukcji katalitycznej tlenku azotu amoniakiem. Warto zauważyć, iż współwystępowanie miedzi i kobaltu w układach Co-Cu w zeolicie Beta nie wpływa znacząco na aktywność otrzymanych materiałów w procesie rozkładu tlenku azotu (I), natomiast układy te wykazują znaczną aktywność w procesie DeNO_x . Wprowadzenie 1.0 %

STRESZCZENIE PRACY DOKTORSKIEJ

wag Cu do zeolitu Beta, jako Cu(II) w koordynacji pseudo-tetraedrycznej, jest ilością optymalną do uzyskania katalizatora cechującego się bardzo wysoką kwasowością, co z kolei przekłada się na znaczną aktywność katalityczną w procesie selektywnej redukcji tlenu azotu.

Tabela 1. Zestawienie najważniejszych właściwości fizykochemicznych oraz aktywności katalitycznej dla serii katalizatorów modyfikowanych żelazem i miedzią.

Typ zeolitu	Metoda wprowadzania metalu do zeolitu	Metal przejściowy; zawartość (%)	S_{BET} (m^2/g)	Stężenie centrów kwasowych ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)	Specjacja metalu w zeolicie	Temperatura 50% konwersji NO (K)	Temperatura 90% konwersji NO (K)	Przedział temperaturowy o konwersji NO > 90% (K)	Selektywność do N_2 (%)	Temperatura 50% konwersji N_2O (K)	Temperatura 90% konwersji N_2O (K)
<i>SiBEA</i>	-	-	789.7	0.099	-	-	-	-	-	-	-
<i>Fe_{1,0}SiBEA</i>	2-etapowa postsynteza	Fe ; 1.0	714.2	0.681	Fe(III) pseudo-Td	504	577	577 - 773	92 - 95	730	781
<i>Fe_{4,0}SiBEA</i>	2-etapowa postsynteza	Fe ; 4.0	630.7	1.075	Fe(III) pseudo-Td Fe(III) Od	540	614	614 - 693	91 - 93	746	798
<i>AlSiBEA</i>	-	-	753.8	0.259	-	-	-	-	-	-	-
<i>Fe_{1,0}AlSiBEA</i>	2-etapowa postsynteza	Fe ; 1.0	707.5	1.724	Fe(III) pseudo-Td	509	585	585 - 773	90 - 94	706	763
<i>Fe_{4,0}AlSiBEA</i>	2-etapowa postsynteza	Fe ; 4.0	658.7	2.141	Fe(III) pseudo-Td Fe(III) Od	474	568	568 - 730	91 - 94	701	754
<i>HAlBEA</i>	-	-	727.8	1.882	-	-	-	-	-	-	-
<i>Fe_{1,0}HBEA</i>	impregnacja	Fe ; 1.0	647.1	2.766	Fe(III) pseudo-Td	513	573	573 - 773	90 - 93	835	-
<i>Fe_{4,0}HBEA</i>	impregnacja	Fe ; 4.0	589.9	3.229	Fe(III) pseudo-Td	475	560	560 - 773	92 - 94	755	810
<i>Fe(IE)BEA</i>	wymiana jonowa	Fe ; 3.0	697.8	3.418	Fe(III) pseudo-Td Fe(III) Od	422	495	495 - 677	92 - 95	688	743
<i>Cu_{1,0}SiBEA</i>	2-etapowa postsynteza	Cu ; 1.0	764.0	0.931	Cu(II) pseudo-Td	462	516	516 - 632	92 - 95	820	867
<i>Fe_{1,0}Cu_{1,0}SiBEA</i>	2-etapowa postsynteza	Fe ; 1.0 Cu ; 1.0	660.6	1.163	Fe(III) pseudo-Td Cu(II) pseudo-Td	447	490	490 - 660	92 - 95	782	845
<i>Cu_{1,0}HBEA</i>	impregnacja	Cu ; 1.0	634.9	3.453	Cu(II) pseudo-Td	457	524	524 - 740	92 - 95	798	867
<i>Fe_{1,0}Cu_{1,0}HBEA</i>	impregnacja	Fe ; 1.0 Cu ; 1.0	616.9	3.203	Fe(III) pseudo-Td Cu(II) pseudo-Td	405	461	461 - 722	93 - 95	785	861

STRESZCZENIE PRACY DOKTORSKIEJ

Dla celów porównania najważniejszych parametrów fizykochemicznych badanych próbek, jak również ich aktywności katalitycznej w procesach DeNO_x i DeN₂O, każdą serię materiałów otrzymanych przez modyfikację zeolitu Beta, zaprezentowano w tabelach 1 i 2.

Tabela 2. Zestawienie najważniejszych właściwości fizykochemicznych oraz aktywności katalitycznej dla serii katalizatorów modyfikowanych kobaltem i miedzią.

Typ zeolitu	Metoda wprowadzania metalu do zeolitu	Metal przejściowy; zawartość (%)	S _{BET} (m ² /g)	Stężenie centrów kwasowych (μmol/m ²)	Specjacja metalu w zeolicie	Temperatura 50% konwersji NO (K)	Temperatura 90% konwersji NO (K)	Przedział temperaturowy o konwersji NO > 90% (K)	Selektywność do N ₂ (%)	Temperatura 50% konwersji N ₂ O (K)	Temperatura 90% konwersji N ₂ O (K)
<i>SiBEA</i>	-	-	789.7	0.099	-	-	-	-	-	-	-
<i>Co_{1.0}SiBEA</i>	2-etapowa postsynteza	Co ; 1.0	645.2	0.135	Co(II) pseudo-Td	615	693	693 - 723	92 - 94	770	850
<i>Co_{4.0}SiBEA</i>	2-etapowa postsynteza	Co ; 4.0	580.5	0.357	Co(II) pseudo-Td Co(II) Od	539	618	618 - 678	93 - 95	711	775
<i>AlSiBEA</i>	-	-	753.8	0.259	-	-	-	-	-	-	-
<i>Co_{1.0}AlSiBEA</i>	2-etapowa postsynteza	Co ; 1.0	645.6	0.363	Co(II) pseudo-Td	509	710	710 - 723	90 - 91	720	792
<i>Co_{4.0}AlSiBEA</i>	2-etapowa postsynteza	Co ; 4.0	590.3	0.484	Co(II) pseudo-Td Co(II) Od	538	-	-	91 - 93	696	790
<i>HAiBEA</i>	-	-	727.8	1.882	-	-	-	-	-	-	-
<i>Co_{1.0}HBEA</i>	impregnacja	Co ; 1.0	641.9	0.834	Co(II) pseudo-Td Co(II) Od	566	618	618 - 723	94 - 96	594	662
<i>Co_{4.0}HBEA</i>	impregnacja	Co ; 4.0	604.6	1.121	Co(II) pseudo-Td Co(II) Od	498	597	597 - 698	93 - 95	683	733
<i>Co(IE)BEA</i>	wymiana jonowa	Co ; 3.4	649.3	1.519	Co(II) pseudo-Td Co(II) Od	533	620	620 - 723	90 - 94	667	733
<i>Cu_{1.0}SiBEA</i>	2-etapowa postsynteza	Cu ; 1.0	764.0	0.931	Cu(II) pseudo-Td	462	516	516 - 632	92 - 95	820	867
<i>Co_{1.0}Cu_{1.0}SiBEA</i>	2-etapowa postsynteza	Co ; 1.0 Cu ; 1.0	630.3	0.769	Co(II) pseudo-Td Cu(II) pseudo-Td	435	500	500 - 632	91 - 95	788	855
<i>Cu_{1.0}HBEA</i>	impregnacja	Cu ; 1.0	634.9	3.453	Cu(II) pseudo-Td	457	524	524 - 740	92 - 95	798	867
<i>Co_{1.0}Cu_{1.0}HBEA</i>	impregnacja	Co ; 1.0 Cu ; 1.0	601.4	2.071	Co(II) pseudo-Td Co(II) Od Cu(II) pseudo-Td	470	541	541 - 698	92 - 94	692	774

W ostatnim etapie pracy podjęto próbę wyjaśnienia mechanizmu reakcji SCR NO z amoniakiem w obecności modyfikowanych metalami przejściowymi zeolitów. Badania te

zostały wykonane z zastosowaniem metod temperaturowo-programowanych i spektroskopowych dla próbek pre-adsorbowanych substratami procesu DeNO_x. Przeprowadzone badania doprowadziły do wniosku, że dominująca ścieżka reakcyjna przebiega poprzez chemisorpcję i aktywację powierzchniową amoniaku, który ulega reakcji z NO z fazy gazowej lub w formie fizysorbowanej na powierzchni. Oczywiście efektywność tego procesu i jego szczegółowy mechanizm zależy od własności katalizatorów zeolitowych (typ matrycy zeolitowej; rodzaj, forma i ilość wprowadzonego metalu, powierzchniowa kwasowość katalizatorów). Na podstawie tych badań został przygotowany manuskrypt publikacji.

Wyniki badań realizowanych w ramach niniejszej pracy doktorskiej zostały opublikowane w postaci 5 manuskryptów w międzynarodowych czasopismach:

1. **P. Boroń**, L. Chmielarz, J. Gurgul, K. Łątka, T. Shishido, J-M. Krafft, S. Dzwigaj, *BEA zeolite modified with iron as effective catalyst for N₂O decomposition and selective reduction of NO with ammonia*, Applied Catalysis B: Environmental 138-139 (2013) 434-445.
IF: 7.490
2. **P. Boroń**, L. Chmielarz, J. Gurgul, K. Łątka, B. Gil, J-M. Krafft, S. Dzwigaj, *The influence of the preparation procedures on the catalytic activity of Fe-BEA zeolites in SCR of NO with ammonia and N₂O decomposition*, Catalysis Today 235 (2014) 210-225.
IF: 4.030
3. **P. Boroń**, L. Chmielarz, J. Gurgul, K. Łątka, B. Gil, B. Marszałek, S. Dzwigaj, *Influence of iron state and acidity of zeolites on the catalytic activity of FeHBEA, FeHZSM-5 and FeHMOR in SCR of NO with NH₃ and N₂O decomposition*, Microporous and Mesoporous Materials 203 (2015) 73-85.
IF: 3.552
4. **P. Boroń**, L. Chmielarz, S. Dzwigaj, *Influence of Cu on the catalytic activity of FeBEA zeolites in SCR of NO with NH₃*, Applied Catalysis B: Environmental 168 (2015) 377-384.
IF: 7.490

5. **P. Boroń**, L. Chmielarz, S. Casale, C. Calers, J-M. Krafft, S. Dzwigaj, *Effect of Co content on the catalytic activity of CoSiBEA zeolites in N₂O decomposition and SCR of NO with ammonia*, Catalysis Today (2014).

IF: 4.030

Ponadto, doktorant jest współautorem następujących publikacji nie związanych bezpośrednio z realizowaną pracą doktorską:

1. L. Chmielarz, M. Wojciechowska, M. Rutkowska, A. Adamski, A. Węgrzyn, A. Kowalczyk, B. Dudek, **P. Boroń**, M. Michalik, A. Matusiewicz, *Acid-activated vermiculites as catalysts of the DeNO_x process*, Catalysis Today 191 (2012) 25-31.

IF: 4.030

2. L. Chmielarz, A. Kowalczyk, M. Wojciechowska, **P. Boroń**, B. Dudek, M. Michalik, *Montmorillonite intercalated with SiO₂, SiO₂-Al₂O₃ or SiO₂-TiO₂ pillars by surfactant-directed method as catalytic supports for DeNO_x process*, Chemical Papers 68 (9) 1219-1227 (2014).

IF: 1.468

3. L. Chmielarz, M. Rutkowska, M. Jabłońska, A. Węgrzyn, A. Kowalczyk, **P. Boroń**, Z. Piwowarska, A. Matusiewicz, *Acid-treated vermiculites as effective catalysts of high-temperature N₂O decomposition*, Applied Clay Science 101 (2014) 237-245.

IF: 3.246