

Wojciech Kaspera

Kompozytowy katalizator dopalania sadzy oparty na promowanych alkaliami tlenkach metali przejściowych

Streszczenie pracy

Głównym celem pracy doktorskiej było opracowanie kompozytowego katalizatora dopalania sadzy wykazującego efektywność porównywalną do układów stosowanych komercyjnie w silnikach diesla przy zastosowaniu znacznie tańszych oraz nieszkodliwych dla środowiska materiałów. Hipoteza badawcza pracy opierała się na możliwości opracowania serii faz aktywnych w procesach:

I - tworzenia aktywnych form tlenowych na powierzchni katalizatora w oparciu o mechanizm transferu elektronu oraz ich dyfuzji po powierzchni do miejsca styku katalizator-sadza,

II - aktywacji sadzy na drodze transferu promotorów alkalicznych z faz aktywnych na powierzchnię cząstki sadzy,

III - utleniania tlenku azotu(II) do bardziej aktywnego w dopalaniu sadzy tlenku azotu(IV),

a następnie ich integracji w katalizator kompozytowy w taki sposób, aby synergiczne działanie poszczególnych składników skutkowało wysoką aktywnością katalityczną układu w dopalaniu sadzy. W pracy skoncentrowano się na dotowanych alkaliami tlenkach metali przejściowych (Mn, Fe, Co, W), a do ich charakterystyki wykorzystano szeroki wachlarz metod eksperymentalnych do określenia: składu pierwiastkowego (XRF, XPS), fazowego (XRD, RS, IR), morfologii (SEM, TEM), oraz aktywności katalitycznej i stabilności termicznej w różnych warunkach (TPO, TG/DTA). Kluczowym elementem pracy były badania właściwości elektrodonorowych powierzchni (pomiar pracy wyjścia metodą Kelvina) oraz termicznej desorpcji potasu (SR-TAD).

W pracy skupiono się na zbadaniu efektywności katalizatorów tlenkowych w poszczególnych procesach I-III, oraz jednoczesnym wykorzystaniu tych procesów w katalizatorze kompozytowym. Wykazano, że tworzenie aktywnych form tlenowych na powierzchni (proces I), a w konsekwencji aktywność katalityczna w dopalaniu sadzy, koreluje z pracą wyjścia dotowanych alkaliami tlenków metali przejściowych, przy czym najaktywniejsze układy charakteryzowały się najniższą pracą wyjścia. Zależność tę wykazano zarówno dla dotacji powierzchniowej na przykładzie spinelu żelazowego (**Publikacja I**), jak i dotacji strukturalnej na przykładzie brązu wolframowego (**Publikacja II**). W **Publikacji III** przedstawiono

mobilność potasu (dyfuzja, segregacja, desorpcja) na przykładzie brązu wolframowego oraz wykazano, że termiczna desorpcja potasu z jego ziaren nie skutkuje niszczeniem jego struktury, nawet przy długotrwałym wygrzewaniu w wysokiej temperaturze. Jak wykazano w **Publikacji IV**, mobilność potasu ma kluczowe znaczenie w dopalaniu sadzy w warunkach luźnego kontaktu sadza-katalizator – dla serii tlenków dotowanych powierzchniowo i strukturalnie potasem stwierdzono korelację mobilności promotora alkalicznego z aktywnością katalityczną. **Publikacja V** poświęcona była roli NO w dopalaniu sadzy na dotowanym wanadem kryptomelanie. Stwierdzono liniową zależność aktywności katalitycznej w dopalaniu sadzy z ilością produkowanego w trakcie reakcji NO<sub>2</sub>. Na przykładzie dotowanych powierzchniowo i strukturalnie potasem spineli żelaza, manganu, oraz kobaltu, wykazano możliwość niezależnego wykorzystania efektu promocji potasem oraz utleniania NO do NO<sub>2</sub> (**Publikacja VI**). Na podstawie zdobytej wiedzy wyselekcjonowano dwie fazy wykazujące odpowiednio najwyższą mobilność potasu (a zarazem niską pracę wyjścia), oraz najwyższą efektywność w utlenianiu NO do NO<sub>2</sub>. Oba składniki następnie zintegrowano w kompozyt i zoptymalizowano jego skład (**Publikacja VII**), otrzymując bardzo aktywny i stabilny katalizator dopalania sadzy efektywnie działający niezależnie od jakości kontaktu sadza-katalizator i obecności NO w atmosferze spalania. Stanowi to potwierdzenie słuszności zaproponowanej strategii w projektowaniu efektywnego katalizatora dopalania sadzy.

Publikacje wchodzące w skład niniejszej pracy:

- I) P. Legutko, W. Kaspera, P. Stelmachowski, Z. Sojka, A. Kotarba, *Boosting the catalytic activity of magnetite in soot oxidation by surface alkali promotion*, Catalysis Communications 56 (2014) 139-142
- II) W. Kaspera, S. Zieliński, A. Kotarba, *Alkali tungsten bronzes as soot oxidation catalysts: The key role of electrodonor properties of catalytic surface*, Catalysis Communications 98 (2017) 76-80
- III) W. Kaspera, J. Wojas, M. Molenda, A. Kotarba, *Parallel migration of potassium and oxygen ions in hexagonal tungsten bronze – Bulk diffusion, surface segregation and desorption*, Solid State Ionics 297 (2016) 1-6
- IV) W. Kaspera, P. Legutko, T. Jakubek, P. Stelmachowski, A. Kotarba, *Itinerant alkali promoter - a new concept for overcoming the challenge of loose contact in soot combustion over transition metal oxide catalysts*, gotowy manuskrypt (2018)
- V) W. Kaspera, P. Indyka, Z. Sojka, A. Kotarba, *Bridging the gap between the tight and loose contact for soot oxidation by vanadium doping of cryptomelane nanorods catalyst using NO<sub>2</sub> as an oxygen carrier*, Catalysis Science & Technology 12 (2018) 3183-3192
- VI) P. Legutko, T. Jakubek, W. Kaspera, P. Stelmachowski, Z. Sojka, A. Kotarba, *Strong enhancement of deSoot activity of transition metal oxides by alkali doping: additive effects of potassium and nitric oxide*, Topics in Catalysis 60 (2017) 162–170
- VII) W. Kaspera, P. Legutko, S. Zieliński, A. Kotarba, *Composite Co-MnO<sub>2</sub> / glass catalyst for soot oxidation. The synergy between the potassium promotion and NO oxidation*, gotowy manuskrypt (2018)