



UNIwersytet Jagielloński w Krakowie

AUTOREFERAT

Catalytic decomposition of N_2O using
a new generation of functionalized microporous
and mesoporous inorganic materials

MAŁGORZATA RUTKOWSKA

Promotor: dr hab. Lucjan Chmielarz, prof. UJ

Kraków 2014

Celem niniejszej rozprawy doktorskiej było otrzymanie aktywnych i stabilnych katalizatorów dedykowanych do procesu rozkładu tlenku azotu(I), emitowanego z fabryk produkujących kwas azotowy(V). Podjęty temat badawczy wynika z niezwykle szkodliwego wpływu N_2O na środowisko, oraz wzrastającej emisji tego gazu do atmosfery.

Podtlenek azotu jest jednym z gazów cieplarnianych o wysokim współczynniku GWP (z ang. Global Warming Potential). Potencjał tworzenia efektu cieplarnianego przez ten gaz jest ok. 310 i 21 razy większy niż GWP odpowiednio dla dwutlenku węgla i metanu. Całkowity wkład N_2O w globalne ocieplenie szacowany jest na ok. 6 %. Podtlenek azotu jest również jednym z gazów niszczących warstwę ozonową. Tlenki azotu powstające w wyniku przemian jakim ulega N_2O w atmosferze (głównie NO) reagują z ozonem zmniejszając jego ochronną warstwę. Należy również nadmienić iż średni „czas życia” tlenku azotu(I) w atmosferze jest bardzo długi i wynosi około 150 lat.

Podtlenek azotu emitowany jest zarówno ze źródeł naturalnych, jak i antropogenicznych. W sposób naturalny powstaje głównie w wyniku przemian związków azotu (procesy nityfikacji i denityfikacji) zachodzących na lądach i w oceanach. Emisja wynikająca z działalności człowieka stanowi ok. 40% całkowitej emisji tego gazu do atmosfery i jej poziom z roku na rok niepokojąco rośnie. Źródła antropologiczne można podzielić na trzy główne sektory: (i) rolnictwo, (ii) transport i (iii) przemysł chemiczny. Największy wkład w emisję N_2O spośród wymienionych sektorów ma rolnictwo (roczna emisja ok. 1000-22000 kt). Ze względu na duże rozproszenie redukcja emisji z tego źródła nie jest łatwa. Znacznie łatwiej kontrolować emisję ze źródeł przemysłowych, co jest realizowane głównie poprzez stosowanie metod katalitycznej konwersji N_2O . Do emisji podtlenku azotu do atmosfery ze źródeł przemysłowych przyczyniają się głównie fabryki produkujące kwas azotowy(V), kwas adypinowy, kaprolaktam i akrylonitryl. Największa emisja z wymienionych zakładów przypisywana jest fabrykom produkującym kwas azotowy(V) (130 kt N_2O /rok, co stanowi ok. 1% wkładu w efekt cieplarniany). Powyższe względy oraz brak dostępnej komercyjnie technologii redukcji emisji podtlenku azotu z fabryk produkujących HNO_3 , wpłynęły na wybór tego właśnie źródła emisji w podjętej tematyce badawczej.

W ramach niniejszej rozprawy doktorskiej wykonano syntezę i modyfikację nowoczesnych, funkcjonalizowanych mikro- i mezoporowatych materiałów nieorganicznych.

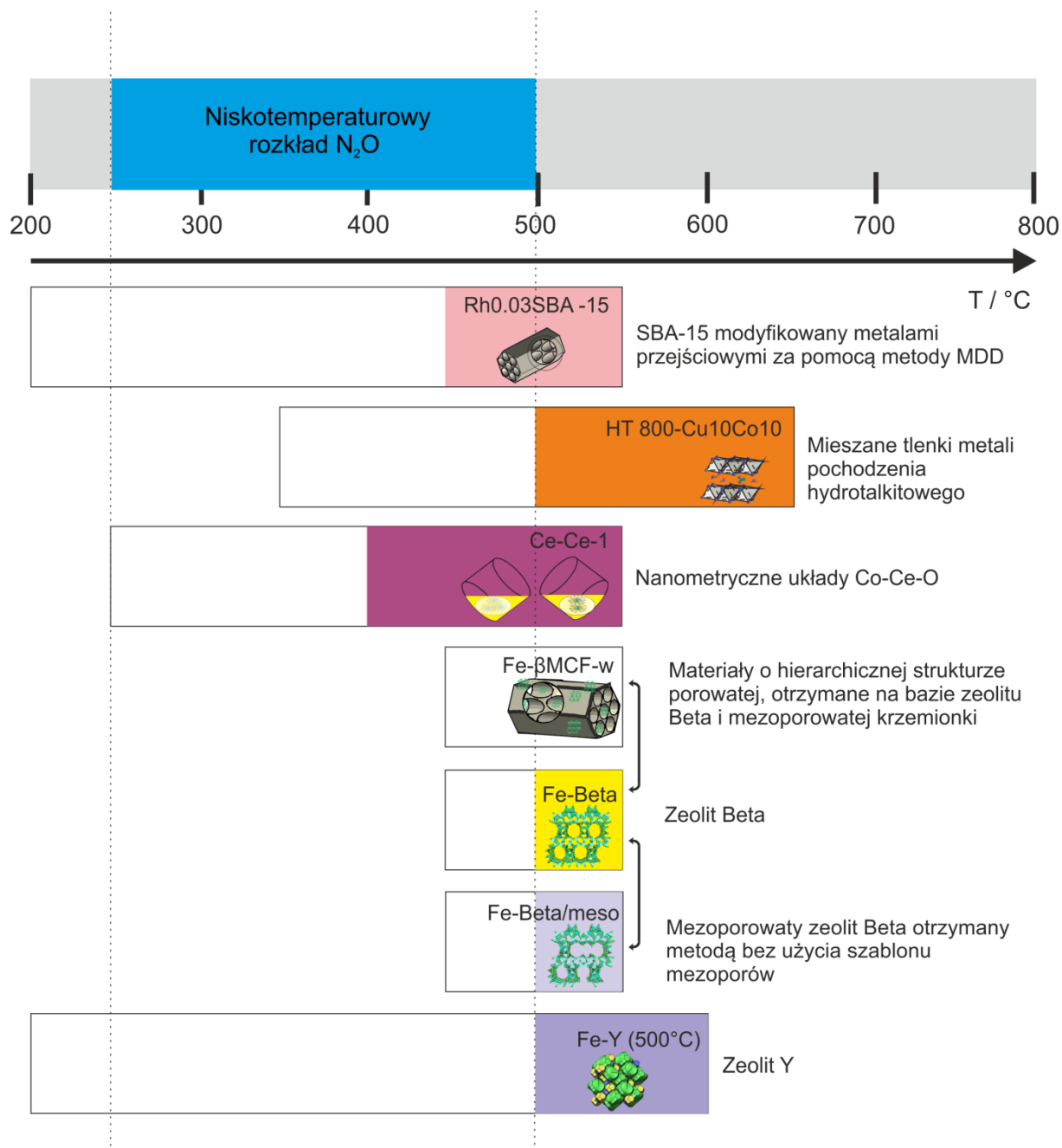
Badaniami objęto takie materiały jak: mezoporowata krzemionka (SBA-15) modyfikowana metalami przy użyciu metody MDD, materiały tlenkowe uzyskane na bazie hydrotakitu, nanometryczne układy tlenkowe Co-Ce-O, materiały o hierarchicznej strukturze porowatej otrzymane w wyniku impregnacji mezoporowatych krzemionek (typu SBA-15 i MCF) nanoziarnami zeolitu Beta, mezoporowaty zeolit Beta otrzymany metodą bez użycia szablonu mezoporów oraz zeolity ZSM-5 i Y kalcynowane w różnych temperaturach.

Właściwości fizyko-chemiczne otrzymanych materiałów określono za pomocą takich technik jak: niskotemperaturowa sorpcja N_2 , dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego, analizy TG i ICP, spektroskopie EPR, IR-DRIFT i UV-vis-DR, mikroskopia SEM i TEM, spektroskopia fotoelektronów wzbudzonych rentgenowsko (XPS) oraz techniki temperaturowo-programowane (NH_3 -TPD i H_2 TPR).

Otrzymane materiały zostały przebadane w roli katalizatorów niskotemperaturowego rozkładu N_2O , i wszystkie przebadane materiały wykazywały aktywność w tym procesie. Temperatura pracy katalizatora do niskotemperaturowego rozkładu N_2O w fabrykach kwasu azotowego(V) mieści się w granicach 250-500°C. Dla celów porównania aktywności wszystkich przebadanych grup materiałów z każdej z nich wybrano najaktywniejszą próbkę (testy przeprowadzone w obecności tlenu, najsilniejszego inhibitora reakcji) i zestawiono w postaci rysunku 1. Obszar temperaturowy, w którym próbka wykazywała aktywność oznaczony został pustym prostokątem, natomiast obszar 100% konwersji N_2O został wypełniony kolorem.

Największą aktywnością odznaczały się dwie grupy materiałów: nanometryczne układy Co-Ce-X otrzymane metodą odwróconej mikroemulsji oraz SBA-15 modyfikowany Rh i Cu, Fe, Ti albo Al metodą MDD. 100% konwersji N_2O w obecności katalizatora Co-Ce-X osiągnięto w temperaturze ok. 400°C, a przy użyciu mezoporowatej krzemionki modyfikowanej Rh w temperaturze ok. 450 °C.

Stwierdzono, że za wysoką aktywność próbek z serii Co-Ce-X odpowiedzialny jest spinel Co_3O_4 (centrum redox). Aczkolwiek jego aktywność została wzmocniona obecnością ceru zwiększającego mobilność tlenu na powierzchni katalizatora.



Rysunek 1. Porównanie aktywności różnych grup materiałów w procesie niskotemperaturowego rozkładu N_2O

Wyniki badań realizowanych w ramach niniejszej pracy doktorskiej zostały opublikowane w postaci 6 manuskryptów w międzynarodowych czasopismach:

1. L. Chmielarz, P. Kuśtrowski, M. Drozdek, **M. Rutkowska**, R. Dziembaj, M. Michalik, P. Cool, E. F. Vansant, *SBA-15 mesoporous silica modified with*

- rhodium by MDD method and its catalytic role for N₂O decomposition reaction*, Journal of Porous Materials 18 (2011) 483-491
2. L. Chmielarz, **M. Rutkowska**, P. Kuśtrowski, M. Drozdek, Z. Piwowska, B. Dudek, R. Dziembaj, M. Michalik, *An influence of thermal treatment conditions of hydrotalcite-like materials on their catalytic activity in the process of N₂O decomposition*, Journal of Thermal Analysis Calorimetry 105 (2011) 161-170 –
 3. R. Dziembaj, M.M. Zaitz, **M. Rutkowska**, M. Molenda, L. Chmielarz, *Nanostructured Co–Ce–O systems for catalytic decomposition of N₂O*, Catalysis Today 191 (2012) 121-124
 4. **M. Rutkowska**, L. Chmielarz, D. Macina, B. Dudek, C. J. Van Oers, P. Cool, *Hierarchical materials originated from mesoporous MCF material and Beta zeolite nanoparticles – synthesis and catalytic activity in N₂O decomposition*, Journal of the Chinese Advanced Materials Society 1 (2013) 48-55
 5. **M. Rutkowska**, L. Chmielarz, D. Macina, Z. Piwowska, B. Dudek, A. Adamski, S. Witkowski, Z. Sojka, L. Obalová, C. Van Oers, P. Cool, *Catalytic decomposition and reduction of N₂O over micro-mesoporous materials containing Beta zeolite nanoparticles*, Applied Catalysis B: Environmental 146 (2014) 112-122
 6. **M. Rutkowska**, L. Chmielarz, M. Jabłońska, C.J. Van Oers, P. Cool, *Iron exchanged ZSM-5 and Y zeolites calcined at different temperatures – activity in N₂O decomposition*, Journal of Porous Materials 21 (2014) 91-98

Badania zrealizowane zostały na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego

w ramach programu MPD