

UNIwersytet Jagielloński



Wydział Chemii

AUTOREFERAT ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgr Tomasz Wilkosz

**Rozkład tlenków azotu na katalizatorach tlenkowych
na monolitach metalicznych
ze stali austenitycznej 1H18N9T**

promotor:
prof. dr hab. Mieczysława Najbar

recenzenci:
prof. dr hab. Teresa Grzybek
prof. dr hab. Janusz Ryczkowski

Kraków 2017



**INNOWACYJNA
GOSPODARKA**
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI FUNDUSZ
ROZWOJU REGIONALNEGO



Praca doktorska wykonana w ramach projektu POIG.01.01.02-12-112/09

*„ Innowacyjny katalizator do bezpośredniego rozkładu NO
na bazie tlenkowych brązów”*

współfinansowanego przez Unię Europejską ze środków Europejskiego
Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego

Innowacyjna Gospodarka

Spis treści

1. Wprowadzenie	4
2. Cel i zakres pracy	5
3. Struktura rozprawy doktorskiej	6
4. Wyniki badań	8
5. Podsumowanie	14
Bibliografia	15
Dorobek naukowy.....	16

1. Wprowadzenie

Problematyka zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego jest tematem szeroko poruszonym zarówno w kręgach naukowych, politycznych, jak i społecznych. Rosnąca świadomość społeczeństwa, coraz bardziej restrykcyjne przepisy dotyczące dopuszczalnych poziomów emisji oraz coraz większa wiedza dotycząca wpływu różnych zanieczyszczeń na środowisko naturalne i zdrowie człowieka powodują, że koniecznym staje się opracowywanie nowych rozwiązań pozwalających na kontrolę ich emisji.

Jednym z istotnych zagadnień jest zanieczyszczanie atmosfery tlenkami azotu. W ostatnim czasie nastąpiła duża zmiana w normach emisji, głównie w branży energetycznej. Szereg zmian regulacji dotyczących zintegrowanej ochrony środowiska wprowadza Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2010/75/UE z dnia 24 listopada 2010 roku w sprawie emisji przemysłowych (Dyrektywa 2010/75/UE, tzw. „Dyrektywa IED”). Najistotniejsze z nich to przede wszystkim nowe, zaostrzone limity emisji dwutlenku siarki, tlenków azotu i pyłów z obiektów spalania energetycznego. Prawo to weszło w życie od 1 stycznia 2016 roku, choć ze względu na szczególne ulgi dla niektórych państw, polskie obiekty energetyczne mają jeszcze czas, na dostosowanie się do obecnie obowiązujących standardów. Zmiany nie są jednak ostateczne i już od 2019 roku zgodnie z dodatkowymi wymaganiami (BAT – best available technology) poziom dopuszczalnej emisji tlenków azotu zostanie jeszcze zredukowany.

W chwili obecnej na rynku funkcjonują handlowe katalizatory do usuwania NO_x . Technologia ta, zastosowana w Japonii blisko 45 lat temu, bazuje na redukcji amoniakiem. Przez lata była ona mocno udoskonalana, z tego powodu obecnie obniżenie poziomu emisji NO, dzięki jej zastosowaniu, jest wystarczające, by sprostać nowym wymogom. Niestety konieczność wprowadzania dodatkowego reduktora – NH_3 – skutkuje powstaniem szeregu niedogodności i negatywnych efektów – począwszy od ceny reaktora i jego eksploatacji, przez tworzenie się siarczanu amonu, aż do wprowadzania do atmosfery nowego zanieczyszczenia, jakim jest amoniak.

Taki stan rzeczy powoduje, że poszukiwanie nowych rozwiązań jest istotne z punktu widzenia nie tylko naukowego, ekonomicznego, ale także gospodarczego i społecznego. W ostatnich latach nowa technologia, bazująca na bezpośrednim rozkładzie NO do O_2 i N_2 została opracowana na Uniwersytecie Jagiellońskim. Katalizator tlenkowy, wytworzony bezpośrednio na monolicie z folii ze stali 1H18N9T, został przetestowany zarówno w warunkach laboratoryjnych, jak i w warunkach gazów odlotowych elektrowni węglowej.

2. Cel i zakres pracy

Celem prezentowanej pracy było opracowanie syntezy tlenkowego katalizatora, bezpośrednio na powierzchni kanalików monolitu z folii ze stali nierdzewnej 1H18N9T, eksponującego na powierzchni aktywną fazę spinelową oraz sprawdzenie działania tego katalizatora w warunkach gazów odlotowych elektrowni węglowej.

Opatentowany wcześniej katalizator proszkowy do bezpośredniego rozkładu NO [1], utworzony przez wielokrotne utlenianie rurek ze stali 1H18N9T, w zakresie temperatura 650-840°C, a następnie zdrapanie warstw tlenkowych, zawiera dwie fazy α -Fe₂O₃ i spinelową fazę NiFe₂O₄, w której niektóre kationy Ni²⁺ podstawione są jonami Mn²⁺, a niektóre kationy Fe³⁺, podstawione są jonami Cr³⁺. Zgodnie z danymi literaturowymi [2] faza α -Fe₂O₃ w procesie bezpośredniego rozkładu NO jest całkowicie nieaktywna. Zatem za stwierdzoną wysoką aktywność dwufazowego katalizatora proszkowego odpowiedzialna jest faza spinelowa.

Katalizatory proszkowe nie są jednak aktualnie stosowane w instalacjach przemysłowych do usuwania zanieczyszczeń gazowych.

Opracowanie syntezy katalizatora tlenkowego wytwarzanego bezpośrednio na monolicie z folii ze stali 1H18N9T daje możliwość zastosowania go do bezpośredniego rozkładu NO w gazach odlotowych palenisk paliw stałych, takich jak: elektrownie, elektrociepłownie, kotły węglowe małej i średniej mocy oraz pieco-kominki spalające drewno.

3. Struktura rozprawy doktorskiej

Rozprawa doktorska „Rozkład tlenków azotu na katalizatorach tlenkowych na monolitach metalicznych ze stali austenitycznej 1H18N9T” została podzielona na trzy główne rozdziały, oznaczone cyframi rzymskimi: część literaturową, aparaturową i doświadczalną. Ponadto praca rozpoczyna się krótkim wprowadzeniem do tematu problematyki zanieczyszczenia powietrza tlenkami azotu oraz kończy podsumowaniem, bibliografią, spisami tabel i rysunków.

Część teoretyczna niniejszej rozprawy doktorskiej została podzielona na cztery główne rozdziały. Pierwsze trzy rozdziały części teoretycznej poświęcone są stali, która stanowi bazowy materiał w wytwarzaniu tlenkowego katalizatora: pierwszy rozdział stanowi krótki opis struktury stali austenitycznej, drugi rozdział zawiera opis wpływu dodatków stopowych na właściwości stali, zaś trzeci – poświęcony jest zjawisku korozji. W ostatnim rozdziale części teoretycznej szczegółowo omówiono zagadnienie bezpośredniego rozkładu tlenku azotu. Przegląd literaturowy dotyczący badań nad tym procesem obejmuje dotychczasowe doniesienia dotyczące bezpośredniego rozkładu NO na takich katalizatorach jak: zeolity CuY i CU-ZSM-5 promowane metalami ziem rzadkich, tlenki metali o słabym wiązaniu metal-tlen, tlenki Sr-Fe z wakancjami tlenowymi, perowskity, tlenki metali ziem rzadkich wraz z ich mieszaninami z tlenkami baru lub metalami ziem alkalicznych oraz spinel kobaltowy. Ponadto przybliżono wcześniejsze badania prowadzone w Zespole Katalizy Środowiskowej na Wydziale Chemii UJ, będące przedmiotem zgłoszenia patentowego [1], dotyczące tlenkowego katalizatora na bazie stali nierdzewnej, stanowiącego podstawę badań prowadzonych w ramach niniejszej pracy doktorskiej. Omówiono również proponowane w literaturze mechanizmy rozkładu tlenków azotu oraz wpływ obecności innych związków obecnych w gazach odlotowych (O_2 , CO_2 , CO , H_2O , SO_2) na bezpośredni rozkład NO. Opisano również rolę cząstek węglowych w rozkładzie NO.

Część aparaturowa rozprawy doktorskiej poświęcona została opiewi literaturowemu metod badawczych oraz przedstawieniu aparatury pomiarowej wykorzystanej podczas prac badawczych. Metody badawcze zostały podzielone na dwie grupy: dotyczące fizykochemicznej charakterystyki katalizatora (elektronowa mikroskopia skaningowa (SEM) z dyspersją energii promieniowania rentgenowskiego (SEM-EDX), spektroskopia ramanowska (RS), spektroskopia fotoelektronów wzbudzonych promieniowaniem X (XPS) i spektroskopia absorpcyjna UV-VIS) oraz dotyczące laboratoryjnych badań aktywności katalitycznej (chromatografia gazowa ze spektrometrem mas (GC-MS)).

Struktura części eksperymentalnej rozprawy doktorskiej została zaprojektowana tak, aby wyróżnić jej główne obszary tj. badania nad syntezą katalizatora i charakterystykę fizykochemiczną tlenkowego katalizatora wytworzonego bezpośrednio na folii ze stali austenitycznej 1H18N9T oraz testy aktywności katalitycznej, zarówno na boczniku gazów odlotowych elektrowni węglowej, jak i wykonane w laboratorium. W pierwszej części przedstawiono szczegółowo wyniki badań nad syntezą katalizatora dotyczące wpływu: i) składu stali nierdzewnej 1H18N9T w obrębie jej normy na morfologię, skład chemiczny i fazowy tworzących się warstw tlenkowych, ii) temperatury i czasu na tworzenie się warstw tlenkowych w czasie termoprogramowanego utleniania folii ze stali austenitycznej 1H18N9T, iii) modyfikacji chemicznej warstw tlenkowych, utworzonych poprzez termoprogramowane utlenianie w przepływie powietrza, za pomocą octanu niklu(II), iv) utleniania zmodyfikowanych chemicznie warstw tlenkowych i v) redukcji wtórnych warstw tlenkowych. Przedyskutowano wyniki otrzymane metodami SEM-EDX, XPS, RS i UV-VIS.

Część poświęcona aktywności katalitycznej rozpoczyna się od przedstawienia wyników otrzymanych w przepływie gazów rzeczywistych na boczniku w elektrowni EDF Kraków-Łęg. Wyniki te uzupełnione zostały przez badania laboratoryjne. Przedstawione badania pokazują możliwość praktycznego zastosowania katalizatora tlenkowego na monolitach z folii ze stali austenitycznej 1H18N9T.

4. Wyniki badań

Niniejsza praca stanowi kontynuację wcześniejszych badań przeprowadzonych w Zespole Katalizy Środowiskowej w ramach projektu POIG 01.01.02-12-112/09 nad składem chemicznym i fazowym proszkowego katalizatora tlenkowego do bezpośredniego rozkładu NO_x .

Katalizator proszkowy otrzymany był przez wielokrotne utlenianie rurek ze stali 1H18N9T i następne zdrapanie powstającej warstwy tlenkowej. W katalizatorze tym fazą aktywną jest spinel NiFe_2O_4 z jonami żelaza w niewielkim stopniu podstawionymi przez jony chromu i z jonami niklu w podobnym stopniu podstawionymi przez jony manganu. Fazę aktywną stanowi dolną część warstwy tlenkowej pozostająca w bezpośrednim kontakcie z powierzchnią metaliczną. Zdrapanie warstwy tlenkowej powoduje ekspozycję odklejonych powierzchni kryształitów tlenkowych, zawierających fazę aktywną [1].

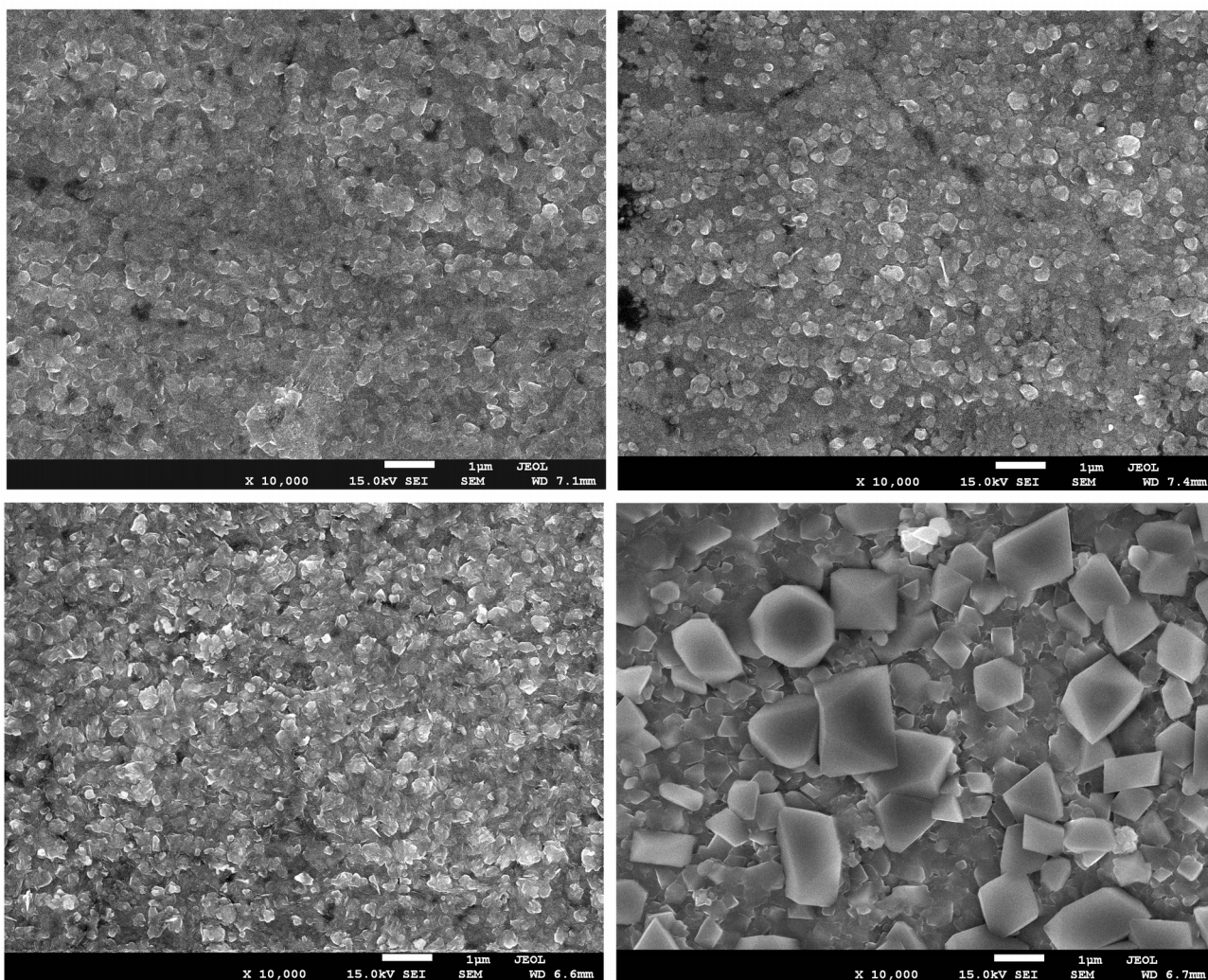
Ponieważ aktualnie w ochronie środowiska stosowane są katalizatory monolityczne, nie zaś żadnego typu katalizatory nasypowe, w prezentowanej pracy podjęto wysiłek wytworzenia katalizatora monolitycznego, eksponującego fazę spinelową - aktywną w bezpośrednim rozkładzie NO - na powierzchni kanalików monolitu ze stali 1H18N9T.

Rozprawa doktorska zawiera wyniki badań fizykochemicznych towarzyszących opracowaniu metody otrzymywania katalizatora tlenkowego bezpośrednio na ściankach monolitu ze stali 1H18N9T i wyniki testów aktywności tego katalizatora zarówno w warunkach gazów odlotowych elektrowni jak i w warunkach laboratoryjnych.

Jak już wspomniano, fazą o największej aktywności w bezpośrednim rozkładzie NO okazał się żelazian niklu, NiFe_2O_4 , o strukturze odwrotnego spinelu, w którym niektóre jony trójwartościowego żelaza podstawione były jonami Cr^{3+} , a niektóre jony dwuwartościowe podstawione były jonami Mn^{2+} . Dlatego praca nad syntezą katalizatora na monolicie ze stali 1H18N9T skierowana była na otrzymanie na ścianach kanalików stabilnej warstewki tlenkowej eksponującej na powierzchni spinelową fazę żelazianu niklu z pewną ilością Cr i Mn .

Pierwotne warstwy tlenkowe tworzono przez utlenianie monolitów z folii ze stali 1H18N9T (lub kawałków folii) w temperaturach 550°C – 840°C w przepływie powietrza. Badano ich morfologię, skład chemiczny, skład fazowy warstw analizowanych metodą spektroskopii Ramana i skład chemiczny powierzchniowych nanowarstw .

Rezultaty badań fizykochemicznych (SEM/EDX, RS i XPS) pozwoliły ustalić, że warstwy tlenkowe składają się z mikrokrystalitów zawierających hematyt, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, i fazy spinelowe. Przy czym stwierdzono, że stosunek zawartości faz spinelowych do zawartości hematytu w powierzchniowych częściach warstwy tlenkowej – analizowanych przez RS – jak też i zawartość kationów metali takich jak Ti, Cr i Mn rośnie z temperaturą i czasem utleniania. Na rys. 1. przedstawiono obrazy SEM w elektronach wtórnych warstw tlenkowych utworzonych w czasie termoprogramowanego grzania do temperatury 600°C i wygrzewania w tej temperaturze przez 4 h lub 48 h oraz obrazy w elektronach wtórnych warstw tlenkowych utworzonych w czasie termoprogramowanego grzania do temperatury 750°C i wygrzewania w tej temperaturze przez 4 h lub 48 h. Wzrost rozmiarów ziaren tlenkowych z wydłużeniem czasu wygrzewania i ze wzrostem temperatury końcowego wygrzewania jest widoczny na rysunku 1.



Rys. 1. Obrazy SE warstw tlenkowych powstających na folii ze stali 1H18N9T/1.4541/AISI 321: ogrzewanej do 600°C i wygrzewana przez 4 h w powietrzu (a), ogrzewanej do 600°C i wygrzewana przez 48 h w powietrzu (b), ogrzewanej do 750°C i wygrzewana przez 4 h w powietrzu (c) oraz ogrzewanej do 750°C i wygrzewanej przez 48 h w powietrzu (d).

Stwierdzono ponadto, że drobne różnice w zawartości Ti i Si w stalach 1H18N9T pochodzących z różnych wytopów powodują znaczące różnice w składzie powierzchniowej części pierwotnej warstwy tlenkowej. Różnice te przypisano grafityzacji węgla w stali, spowodowanej przez obecność Si, oraz ułatwionemu przez grafityzację tworzeniu się węglików tytanu na powierzchni ziaren stali.

Do opracowania syntezy tlenkowego katalizatora do rozkładu NO, ze stali 1H18N9T z dwóch różnych wytopów, wybrano stal o niższej zawartości Si i wyższej zawartości Ti, zapewniającą niższe stężenie chromu w powierzchniowej części tworzonych warstw tlenkowych.

Badania składu chemicznego powierzchniowych nanowarstw tlenkowych wskazywały na silną segregację pierwiastków w obrębie warstwy tlenkowej. Ti, Cr i Mn preferencyjnie grupowały się w pobliżu jej powierzchni podczas gdy Ni, Si w najbliższym sąsiedztwie powierzchni stali. Natomiast stężenie żelaza w warstwie tlenkowej malało w kierunku od powierzchni stali do zewnętrznej powierzchni warstwy tlenkowej.

Obserwowany rozkład kationów metali, w obrębie warstwy tlenkowej, przypisano różnicom w powinowactwach do tlenu i w temperaturach Tammanna poszczególnych składników stali.

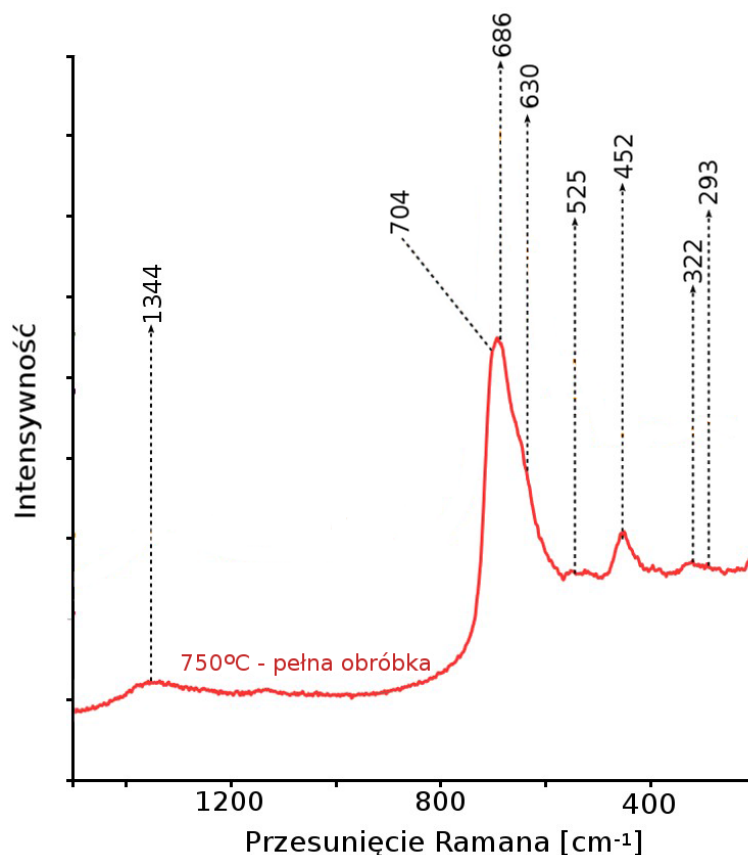
Powinowactwo do tlenu określa szybkość dyfuzji kationów w kierunku do obszaru o wyższej aktywności tlenu. Natomiast Temperatura Tammanna określa szybkość dopływu atomów poszczególnych składników stali do jej powierzchni, na której zachodzi utlenianie.

Porównanie wartości powinowactwa do tlenu dla poszczególnych składników stali, zdefiniowanych przez wartości entalpii tworzenia tritlenków, lub przez wartości elektroujemności wg skali Allena, pozwoliły zrozumieć rozkład faz w obrębie warstw tlenkowych i wybrać taką temperaturę utleniania, która zapewnia maksymalny udział faz spinelowych w warstwie tlenkowej oraz zaplanować dalsze kroki syntezy monolitycznego katalizatora.

Dominacja Cr w powierzchniowej części pierwotnej warstwy tlenkowej wymagała przynajmniej częściowego jego usunięcia, a brak Ni wskazywał na konieczność wprowadzenia go do niej.

Osiągnięto to przez płukanie pierwotnej warstwy tlenkowej w zakwaszonym roztworze octanu niklu(II). Wprowadzenie jonów niklu, osadzonych na powierzchni krystalitów tlenkowych, do ich wnętrza, osiągnięto przez wygrzewanie monolitu w powietrzu. W efekcie, w powierzchniowych częściach warstw tlenkowych wytworzony został spinel, NiFe_2O_4 , (z podstawionymi jonami Cr i Mn).

Celem zwiększenia stężenia Ni na powierzchni warstw tlenkowych prowadzono redukcję wodorem, której towarzyszyła dyfuzja jonów o największym powinowactwie do tlenu do wnętrza krystalitów.

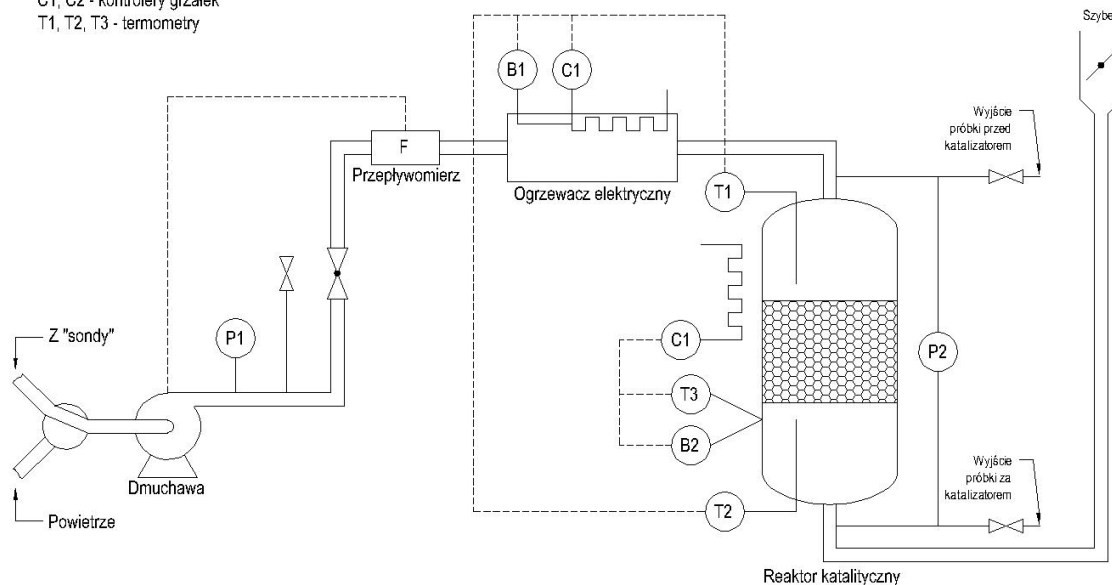


Rys. 2. Widma Ramana warstw tlenkowych po termoprogramowanej redukcji w przepływie wodoru w 500°C przez 1 h.

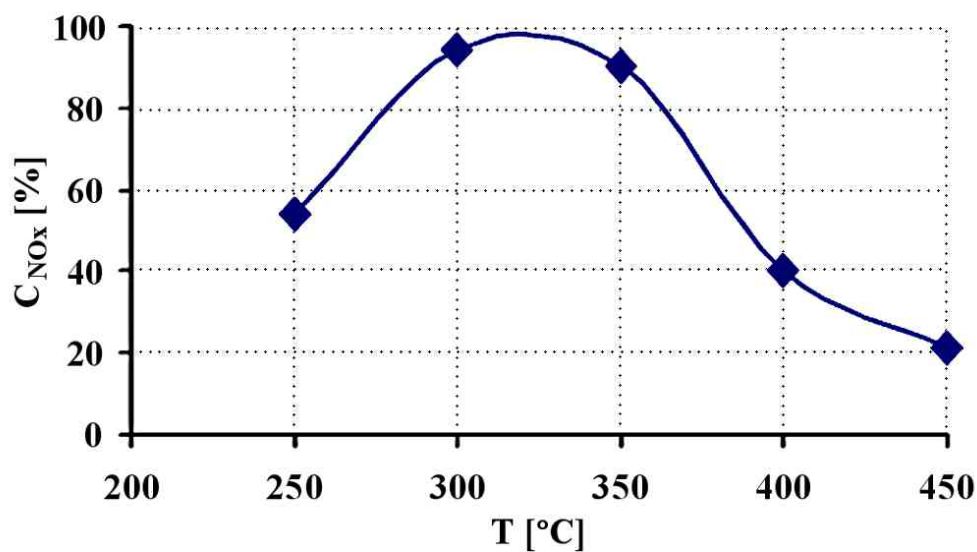
Rysunek 2 prezentuje widmo Ramana warstwy tlenkowej stanowiącej ostateczną formę katalizatora tlenkowego na folii ze stali 1H18N9T. Pik przy 686 cm^{-1} najwyraźniej stanowi złożenie piku od magnetytu (676 cm^{-1} [3, 4]) i piku od żelazianu nikiel (704 cm^{-1} [5]). Najwyraźniej pasma obu faz spinelowych są o podobnej intensywności, co wskazuje ich podobne zawartości w warstwie tlenkowej analizowanej metodą RS. Otrzymane wyniki metodą RS wskazują na powierzchniową segregację Ni spowodowaną dyfuzją pierwiastków o wysokim powinowactwie do tlenu do wnętrza krystalitów tlenkowych.

Badanie aktywności katalizatora otrzymanego zgodnie z opisaną syntezą, w równoczesnym rozkładzie NO i utlenianiu cząstek węglowych w atmosferze gazów spalinowych, przeprowadzono na boczniku w elektrowni węglowej EDF Kraków-Łęg. Gazy spalinowe zostały wyprowadzone z kanałów spalin i kierowane były za pomocą wentylatora do cylindrycznego reaktora zawierającego 12 cylindrycznych kostek katalizatora monolitycznego (Rys. 3.).

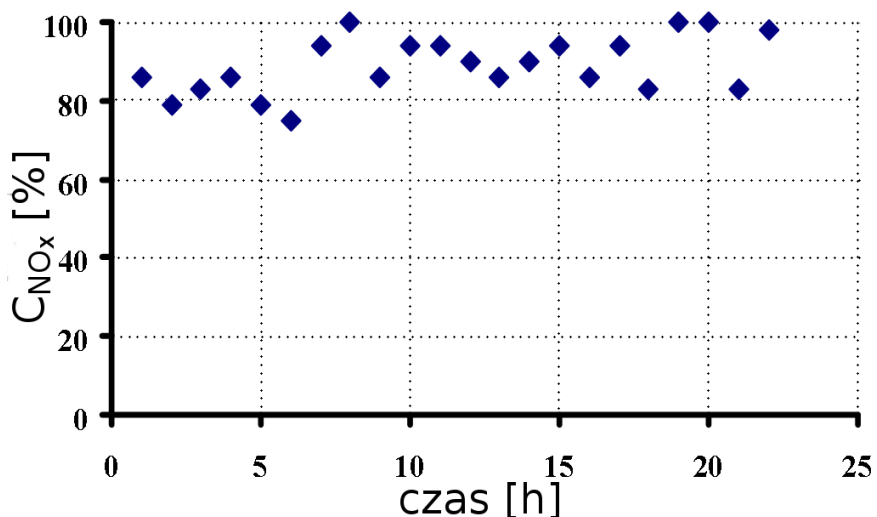
Legenda:
 P1 - miernik ciśnienia z wyświetlaczem
 P2 - różnicowy miernik ciśnienia z wyświetlaczem
 B1, B2 - bezpieczniki termiczne
 C1, C2 - kontrolery grzałek
 T1, T2, T3 - termometry



Rys. 3. Schemat bocznika zastosowanego do badania aktywności katalitycznej tlenkowego katalizatora monolitycznego na folii se stali 1H18N9T w środowisku gazów odlotowych elektrowni węglowej.



Rys. 4. Konwersja NO_x w gazach odlotowych elektrowni węglowej na katalizatorze monolitycznym; GHSV = 7000h⁻¹.



Rys. 5. Wahania konwersji NO w czasie w temperaturze 350°C.

Pomiary prowadzono w zakresie 250°C – 450°C dla stężeń NO, które w przeciągu 24 godzin pomiarów, w każdej z temperatur (250°C, 300°C, 350°C, 400°C i 450°C), zmieniały się w granicach 200 ppm – 400 ppm. W tym czasie stężenia SO₂ wahały się w granicach 160 ppm – 250 ppm. Do pomiaru stężeń NO_x, SO₂, O₂ i CO₂ stosowano przenośny analizator gazów HORIBA PG-250. Pomiary prowadzono dla zakresu 6400 h⁻¹ – 24000 h⁻¹ przepływów objętościowych gazów spalinowych. Przepływy te, poza najniższym, były od ok. 2 do ok. 4 razy większe niż typowe przepływy w kanałach gazów spalinowych elektrowni węglowych. Otrzymane rezultaty (przeliczone dla szybkości 5000 h⁻¹) pozwoliły stwierdzić optymalną aktywność katalizatora w równoczesnym usuwaniu NO_x i cząstek węglowych w temperaturze 300°C (Rys. 4). Jak łatwo zauważyć konwersja NO_x zachodzi z największą szybkością w pobliżu temperatur 300 i 350°C. Jej wahania w czasie w temperaturze 350°C przedstawia rysunek 5.

Do badań laboratoryjnych wykorzystano kostkę monolitycznego katalizatora o wymiarach: r=50 mm, h=30 mm (V=236 cm³) użytą uprzednio w teście katalitycznym na boczniku w elektrociepłowni EDF Kraków-Lęg w temperaturze 250°C.

Na katalizatorze został przeprowadzony test aktywności w rozkładzie NO w warunkach laboratoryjnych, w mieszaninie gazów zawierającej 15% CO₂, 5% O₂ i 1700 ppm NO, przy przepływie GHSV=90 h⁻¹. Wyrażna konwersja NO na katalizatorze, który początkowo zawierał jeszcze nieco pyłu osadzonego na nim w czasie testu prowadzonego w elektrowni, widoczna była od temperatury 250°C. Osiągnęła ona maksymalną wartość (około 45%) w temperaturze 500°C. Selektywność do N₂ była w tym czasie bliska 100%.

5. Podsumowanie

Całościowa metoda otrzymywania tlenowego katalizatora na monolicie ze stali austenitycznej 1H18N9T składa się z czterech etapów:

- a. Utleniania monolitu ze stali 1H18N9T, prowadzącego do powstania pierwotnej warstwy tlenkowej na ściankach jego kanalików.
- b. Naniesienia jonów niklu na powierzchnie mikrokrystalitów tworzących warstwę tlenkową, przez płukanie zakwaszonym wodnym roztworem octanu niklu,
- c. Wbudowania jonów niklu w strukturę mikrokrystalitów tlenkowych, przez powtórne wygrzewanie monolitu w przepływie powietrza ,
- d. Podwyższenia powierzchniowej koncentracji jonów niklu, przez redukcję warstwy tlenkowej, indukującą dyfuzję jonów metali o największym powinowactwie do tlenu do wnętrza krystalitów.

Stwierdzona wysoka aktywność tego katalizatora zarówno w reakcji bezpośredniego rozkładu NO, jak i w reakcji dopalania cząstek węglowych, stwarza nadzieje na możliwość jego zastosowania do oczyszczania gazów odlotowych w instalacjach spalających paliwa stałe. Testy przeprowadzone w firmach produkujących węglowe i drzewne ogrzewacze pomieszczeń wskazują dodatkowo na aktywność tego katalizatora w utlenianiu CO.

Opracowana metoda wytwarzania monolitycznego katalizatora do usuwania NO wydaje się najprostszą z dotąd opisanych.

Wyniki badań fizykochemicznych i testów katalitycznej aktywności w równoczesnym usuwaniu NO i cząstek węglowych z gazów odlotowych elektrowni węglowych były podstawą zgłoszenia patentowego [6].

Równoczesny rozkład NO i utlenianie cząstek węglowych tłumaczono za: Kyotani i Tomitą [7], Reichertem ze współpracownikami [2], a także Shanguanem ze współpracownikami [8 i 9], rozkładem NO na węglu aktywowanym przez tlen atomowy, pochodzący z dysocjacji tlenu cząsteczkowego na powierzchni tlenkowej fazy aktywnej. Powstający przy tym tlenek węgla redukuje powierzchnię spinelu, prowadząc do tworzenia nowych centrów aktywnych dla dysocjacji zarówno tlenu jak i NO.

Bibliografia

- [1] M. Najbar, J. Dutkiewicz, A. Wesełucha-Birczyńska, J. Camra, S. Janiga, I. Nazarczuk, M. Kozicki, P. Kornelak, W. Łasocha, patent PL 224172 B1 (2016), US 9162216 B2 (2015), CN 103140275 B (2015), JP,6043792,B (2016)
- [2] D. Reichert, H. Bockhorn, S. Kureti, *Applied Catalysis B: Environmental* 80 (2008) 248–259
- [3] Shebanova, O. N.; Lazor, P. *Journal of Solid State Chemistry*. 2003, 174, 424-430
- [4] D. Faria, S.Silva, M.de Oliveira: *J. Ram.Spec.*,Vol 28,(1997),p. 873
- [5] A. Ahlawat, V.G. Sathe, *J. Raman Spectrosc.* (2010) (wileyonlinelibrary.com, DOI 10.1002/jrs.1791)
- [6] M. Najbar, J. Dutkiewicz, T. Wilkosz, E. Bielańska, A. Wesełucha-Birczyńska, J. Camra, J. Dańko, J. Bartyzel, *Polskie Zgłoszenie Patentowe* No P. 404146 (2013), *EP Application* No 147245.2 (2014), *USPT Application Serial No.* 14436059 (2015), *Korea P. Application No.* 10-2015-7024395 (2015), *JP Application No.* F 51745 A1 (2015), *CN Application No.* CN 201480015379 (2015)
- [7] T. Kyotani, A. Tomita, *J. Phys. Chem. B* 103, (1999), 3434-3441
- [8] W.F. Shangguan, Y. Teraoka, S. Kagawa, *Appl. Catal. B* 8 (1996) 217-227
- [9] W.F. Shangguan, Y. Teraoka, S. Kagawa, *Appl. Catal. B* 16 (1998) 149.

Dorobek naukowy

Publikacje w czasopismach naukowych:

Oxidation of acid-proof steel foil as a method of deposition of phases active in nitrogen oxides decomposition on metallic monolith walls. E. Bielańska, J. Camra, J. Dutkiewicz, P. Kornelak, M. Najbar, A. Weselucha-Birczyńska, T. Wilkosz, Adv. Mater. Res. 651 (2013) 317

Abstrakty w materiałach konferencji międzynarodowych:

Oxidation of Acid-proof Steel Foil as a Method of Deposition of Phases Active in Nitrogen Oxides Decomposition on Metallic Monolith Walls. E. Bielańska, J. Camra, J. Dutkiewicz, P. Kornelak, M. Najbar, A. Weselucha-Birczyńska, T. Wilkosz, 2012 International Conference on Engineering Materials, Singapore, Singapore (30-31.12.2012)

Oxide layers formed during oxidation of acid proof steel foil. E. Bielańska, J. Camra, J. Dutkiewicz, P. Kornelak, M. Najbar, I. Nazarczuk, A. Weselucha-Birczyńska, T. Wilkosz, 5th International Conference on Shaping of Advanced Ceramics, Mons, Belgium (29-31.01.2013)

Double oxidation of austenitic stainless steel foil as a method of the formation of monolithic catalyst for NO, N₂O and carbon particle emission abatement. M. Najbar, T. Wilkosz, J. Dutkiewicz, E. Bielańska, A. Weselucha-Birczyńska, L. Lityńska-Dobrzyńska, 8th International Conference on Environmental Catalysis, Asheville, USA (24-27.08.2014)

Abstrakty w materiałach konferencji krajowych:

Tworzenie katalitycznie aktywnych warstw tlenkowych przez utlenianie folii ze stali kwasoodpornej. J. Dutkiewicz, E. Bielańska, J. Camra, I. Dukła, P. Kornelak, M. Najbar, A. Weselucha-Birczyńska, T. Wilkosz, XLV Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, Kraków (13-15.03.2013)

Wpływ powinowactw do tlenu i temperatur parowania metali wchodzących w skład folii ze stali kwasoodpornej na fizykochemiczne własności tworzących się na niej warstw tlenkowych. T. Wilkosz, E. Bielańska, J. Camra, I. Dukła, J. Dutkiewicz, P. Kornelak, M. Kozicki, M. Najbar, A. Weselucha-Birczyńska, XLV Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, Kraków (13-15.03.2013)

Rola powinowactwa do tlenu i temperatur Tammanna metali w projektowaniu monolitycznych katalizatorów środowiskowych na folii ze stali kwasoodpornej, do redukcji tlenków azotu. T. Wilkosz, A. Weselucha-Birczyńska, J. Dutkiewicz, E. Bielańska, J. Camra, L. Lityńska-Dobrzyńska, P. Kornelak, M. Najbar, XLVI Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, Kraków (19-21.03.2014)

Badanie aktywności monolitycznych katalizatorów na stali kwasoodpornej z tlenkowymi fazami aktywnymi, w rozkładzie NO, w warunkach gazów odlotowych elektrowni węglowej. T. Wilkosz, A. Weselucha-Birczyńska, J. Dutkiewicz, E. Bielańska, M. Najbar, XLVI Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, Kraków (19-21.03.2014)

Badanie składu powierzchniowych nanowarstw katalizatorów tlenkowych do redukcji NO, powstałych na skutek utleniania folii ze stali Cr-Ni-Mn. T. Wilkosz, J. Camra, J. Dutkiewicz, M. Najbar, XLVI

Abstrakty w materiałach konferencji krajowych (cd):

Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, Kraków (19-21.03.2014)

Monolityczny katalizator tlenkowy na folii ze stali nierdzewnej Cr-Ni do usuwania NO_x z gazów odlotowych elektrowni węglowych. E. Bielańska, J. Camra, J. Dutkiewicz, M. Najbar, A. Weselucha-Birczyńska, T. Wilkosz, 8. Kongres Technologii Chemicznej, Rzeszów (29.08-4.09.2015)

Wpływ temperatury na skład fazowy warstwy tlenkowej powstającej na stali nierdzewnej AISI 321 w pierwszym etapie syntezy katalizatora do bezpośredniego rozkładu NO. L. Lityńska-Dobrzyńska, M. Najbar, E. Pałkowska, A. Weselucha-Birczyńska, T. Wilkosz, 8. Kongres Technologii Chemicznej, Rzeszów (29.08-4.09.2015)

Kształtowanie się powierzchni warstwy tlenkowej powstającej na stali nierdzewnej AISI 321 w pierwszym etapie syntezy monolitycznego katalizatora tlenkowego do bezpośredniego rozkładu NO. E. Bielańska, J. Camra, J. Dutkiewicz, P. Kornelak, M. Najbar, T. Wilkosz, 8. Kongres Technologii Chemicznej, Rzeszów (29.08-4.09.2015)

Ewolucja katalitycznych warstw tlenkowych aktywnych w bezpośrednim rozkładzie NO na stali austenitycznej AISI 321 pod wpływem czynników zewnętrznych. E. Bielańska, J. Camra, M. Najbar, A. Weselucha-Birczyńska, T. Wilkosz, XLVIII Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, Kraków (16-18.03.2016)

Wpływ składu chemicznego austenitycznej stali Cr-Ni AISI 321 na morfologię oraz skład chemiczny i fazowy powierzchniowych części katalitycznych warstw tlenkowych. E. Bielańska, J. Camra, M. Najbar, A. Weselucha-Birczyńska, T. Wilkosz, XLVIII Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, Kraków (16-18.03.2016)

Wpływ redukcji wodorem na skład chemiczny i fazowy katalitycznych warstw tlenkowych na folii ze stali austenitycznej Cr-Ni AISI 321. E. Bielańska, J. Camra, M. Najbar, A. Weselucha-Birczyńska, T. Wilkosz, XLVIII Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, Kraków (16-18.03.2016)

Wpływ temperatury wstępnego utleniania folii ze stali AISI 321 na etap chemicznej modyfikacji powstałej warstwy tlenkowej w syntezie katalizatorów do bezpośredniego rozkładu NO i do utleniania CO. E. Bielańska, J. Camra, M. Najbar, A. Weselucha-Birczyńska, T. Wilkosz, Ł. Witek, XLIX Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, Kraków (15-17.03.2017)

Tlenkowe katalizatory na folii ze stali AISI 321 do bezpośredniego rozkładu CO₂. J. Dutkiewicz, M. Najbar, T. Wilkosz, XLIX Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, Kraków (15-17.03.2017)

Porównanie morfologii, składu chemicznego i składu fazowego tlenkowych katalizatorów do bezpośredniego rozkładu NO i do utleniania CO wytworzonych na folii ze stali AISI 321. E. Bielańska, J. Camra, M. Najbar, A. Weselucha-Birczyńska, T. Wilkosz, XLIX Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, Kraków (15-17.03.2017)

Udział w organizacji konferencji:

International Symposium on Nitrogen Oxides Emission Abatement NOEA 2011, Zakopane (4-7.09.2011)

XXIV Ogólnopolska Konferencja Metodyczna „Ochrona Środowiska na Studiach Przyrodniczych”, Kraków (6-8.09.2016)

Udział w konferencjach:

International Symposium on Nitrogen Oxides Emission Abatement NOEA 2011, Zakopane, uczestnictwo (4-7.09.2011)

XLV Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, Kraków, poster (13-15.03.2013)

XLVI Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, Kraków, komunikat i dwa postery (19-21.03.2014)

8th International Conference on Environmental Catalysis, Asheville, USA, poster (24-27.08.2014)

8. Kongres Technologii Chemicznej, Rzeszów, komunikat i dwa postery (29.08-4.09.2015)

XLVIII Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, Kraków, komunikat i dwa postery (16-18.03.2016)

XLIX Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, Kraków, trzy postery (15-17.03.2017)

Patenty:

Monolityczny katalizator do równoczesnego usuwania NO_x i cząstek węglowych w szczególności z gazów odlotowych elektrowni węglowych oraz sposób wytwarzania monolitycznego katalizatora do równoczesnego usuwania NO_x i cząstek węglowych w szczególności z gazów odlotowych elektrowni węglowych, M. Najbar, J. Dutkiewicz, T. Wilkosz, E. Bielańska, A. Wesełucha-Birczyńska, J. Camra, J. Dańko, J. Bartyzel, Polskie Zgłoszenie Patentowe N° 404146 (2013), zgłoszenie w międzynarodowym urzędzie patentowym PCT/PL 2014/050035 29.05.2014; EP No. 147245.2, 15.04.2015; USP Serial No. 14436059, 15.04.2015; ROK No. 10-2015-7024395 14.09.2015; J No. F51745A1 14.09.2015; RC No. CPPLL151415