



UNIwersytet Jagielloński
w Krakowie

STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Sylwia Gudyka

*Opracowanie strukturalnego katalizatora
do rozkładu N_2O na podstawie funkcjonalnej korelacji:
skład – morfologia – działanie*

Praca doktorska wykonana pod opieką
Profesora Andrzeja Kotarby oraz dr Gabrieli Grzybek

Kraków 2020

W związku z dynamicznie rosnącą emisją naturalnych gazów cieplarnianych do atmosfery, skutkującą drastycznymi zmianami w środowisku naturalnym, poszukuje się nowych rozwiązań sprzyjających ograniczeniu uwalniania niepożądanych substancji ze źródeł antropogenicznych.

Motywację realizowanych badań stanowiła konieczność ograniczenia emisji do atmosfery jednego z najgroźniejszych gazów cieplarnianych – tlenku azotu(I) (z uwagi na długi czas życia w atmosferze, wynoszący ponad 120 lat). W projekcie doktorskim skoncentrowano się na takich źródłach emisji N₂O, jak: instalacje produkcyjne kwasu azotowego, gdzie N₂O powstaje jako produkt uboczny reakcji utleniania amoniaku oraz wentylacyjne instalacje szpitali, w których tlenek ten stosowany jest w roli anestetyka i środka przeciwbólowego.

Głównym celem projektu doktorskiego było opracowanie strukturalnych katalizatorów do rozkładu N₂O, wykazujących wysoką aktywność i stabilność w rzeczywistych warunkach pracy wyżej wymienionych instalacji. W pracy sprawdzono hipotezę badawczą, która zakłada optymalizację poszczególnych składników (nanokrystaliczna faza aktywna Co₃O₄, promotory fazy aktywnej, mikrometryczna faza pośrednia, makroskopowa matryca strukturalna) oraz zrozumienie ich funkcji i wzajemnych powiązań, prowadzących do opracowania innowacyjnych katalizatorów strukturalnych. Zgodnie z przyjętą strategią, w pierwszej kolejności dokonano jakościowej i ilościowej selekcji materiałów poszczególnych komponentów katalizatorów, a następnie dopasowano ich morfologię i strukturę poprzez dobór metody i warunków preparatyki. Badania realizowano w następujących etapach:

- Optymalizacja promocji spinelowej fazy aktywnej (selekcja promotorów spośród K, Ni, Zn, Ce, Pb, Bi i ich stężenia) oraz dobór fazy pośredniej (spośród γ - i α -Al₂O₃, TiO₂, ZnO, ZrO₂, SnO₂, CeO₂) i strukturalnego nośnika (monolit kordierytowy).
- Opracowanie metod preparatyki w zakresie depozycji mikrometrycznej warstwy fazy pośredniej na nośniku (kontrolowane powlekanie zanurzeniowe) oraz dyspersji nanokrystalicznej fazy spinelowej na powierzchni fazy pośredniej osadzonej na nośniku strukturalnym (impregnacja z dodatkiem gliceryny).
- Integracja komponentów, zoptymalizowanych w poprzednich etapach, w docelowe układy katalityczne i walidacja ich parametrów użytkowych.

W projekcie zastosowano szeroki wachlarz metod eksperymentalnych, niezbędnych do analizy składu pierwiastkowego (XRF) i fazowego (XRD, μ RS), charakterystyki powierzchni, m.in. w zakresie składu (XPS) oraz powierzchni właściwej (N₂-BET), właściwości elektronowych (WF), czy reaktywności (N₂O-TPSR, H₂-TPR) katalizatorów. Otrzymane układy analizowano także pod kątem morfologii nanoziaren fazy aktywnej (TEM) i mikrostruktury fazy pośredniej i nośnika (SEM, μ -TOMO). Istotne dla zbadania lokalnych efektów promocyjnych spinelu na drodze domieszkania ołowiem i bizmutem były metody spektroskopowe sprzężone z wysokorozdzielczą skaningową mikroskopią elektronową (STEM/EDX/EELS).

W wyniku przeprowadzonych badań dokonano klasyfikacji domieszek spinelu kobaltowego pod względem ich preferowanej lokalizacji: potas, ołów i bizmut zakwalifikowano do grupy promotorów powierzchniowych, cynk i nikiel jako promotory strukturalne, natomiast cer, w postaci CeO₂, jako domieszkę działającą na granicy faz CeO₂ | Co₃O₄. Zaproponowaną klasyfikację szczegółowo opisano w Publikacji I. Ponadto, w dalszych badaniach pracy, poświęconych dwóm nowym promotorom - Pb i Bi - wyróżniono dodatkową klasę domieszek spinelu, charakteryzującą się dyspersją powierzchniową na poziomie atomowym. Zbadane efekty promocyjne, niezależnie od klasy

domieszek, związane są ze znaczącą zmianą morfologii krystalitów Co_3O_4 oraz modyfikacją właściwości elektronowych powierzchni katalizatora (Publikacja II). Dla docelowych układów katalitycznych wybrano dwa zestawy promotorów spinelu kobaltowego: potas i cynk, jako domieszki spinelu dla katalizatora dedykowanego instalacji produkcyjnej HNO_3 oraz ołów jako pojedynczy promotor Co_3O_4 w katalizatorze przeznaczonym do wentylacji szpitalnej.

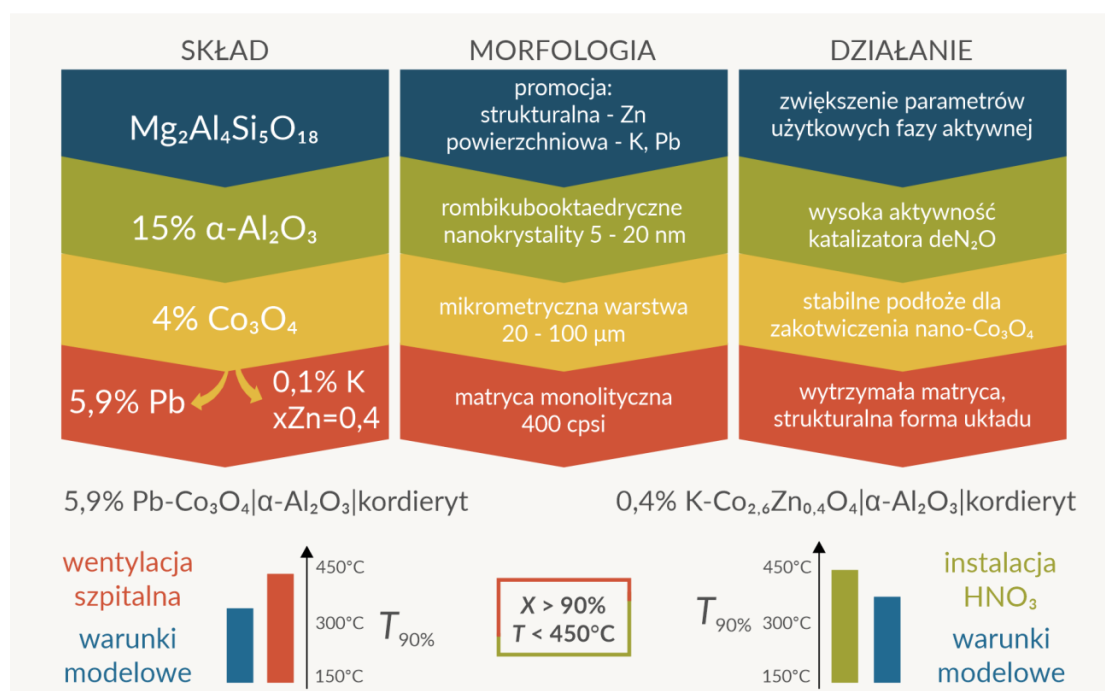
Spośród przebadanych tlenków na materiał fazy pośredniej wybrano $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, który jest inertny względem spinelu i łatwy w formowaniu. Jako stabilną mechanicznie i termicznie matrycę katalizatora wybrano kordierytowy monolit o strukturze plastra miodu, który składa się z systemu prostopadłościennych kanałów o podstawie kwadratu i szerokości 1 mm. Warstwę fazy pośredniej na strukturalny nośnik nanoszono metodą kontrolowanego powlekania zanurzeniowego. Dla uzyskania równomiernej i stabilnej warstwy (20 - 100 μm) kluczowe było zoptymalizowanie parametrów wyjściowej zawiesiny cząstek tlenku $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ oraz obróbki termicznej powleczanego nośnika (obrotowe suszenie, kalcynacja z wolnym narostem i spadkiem temperatury $2^\circ\text{C}/\text{min}$). Nanokrystaliczną fazę aktywną rozproszone na powierzchni układu faza pośrednia | nośnik ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ | kordieryt) metodą impregnacyjną z dodatkiem gliceryny (30% obj.), gdyż spośród przebadanych metod (klasyczna impregnacja z roztworu wodnego, impregnacja z dodatkiem gliceryny, synteza spalieniowa, nanoszenie z zawiesiny cząstek), ta okazała się najbardziej efektywna. Jak opisano w Publikacji III, taka procedura pozwala bowiem na otrzymanie nanokrystalitów fazy spinelowej o morfologii korzystnej z punktu widzenia reakcji katalitycznej – ziaren Co_3O_4 eksponujących w wysokim stopniu płaszczyznę (100) i równomiernie zdyspergowanych na podłożu. Wówczas zawartość fazy aktywnej na poziomie 4% wag. jest wystarczająca, aby uzyskać poziom aktywności odpowiadający litemu katalizatorowi Co_3O_4 (Publikacja IV).

Na podstawie funkcjonalnej korelacji: skład – morfologia – działanie, opracowano dwa układy katalityczne (Rysunek 1):

- 0,4% $\text{K-Co}_{2,6}\text{Zn}_{0,4}\text{O}_4$ | $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ | kordieryt jako układ do instalacji produkcyjnej kwasu azotowego;
- 5,9% $\text{Pb-Co}_3\text{O}_4$ | $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ | kordieryt jako układ dedykowany instalacji wentylacyjnej szpitali.

Na podstawie ewaluacji układów stwierdzono, że katalizatory te są aktywne w warunkach procesowych, stabilne termicznie i mechanicznie (Publikacja IV, V), a współczynnik ich wykorzystania sięga 100% (Publikacja VI). Stwierdzono, że opracowane układy katalityczne mają wysoki potencjał aplikacyjny i są konkurencyjne względem istniejących już rozwiązań w katalitycznym, niskotemperaturowym rozkładzie N_2O .

Niniejsza praca doktorska, została zrealizowana w Grupie Chemii Powierzchni i Materiałów na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego. Badania w zakresie zaawansowanych metod mikroskopowych i spektroskopowych autorka zrealizowała w Department of Materials and Environmental Chemistry, Stockholm University w Szwecji. Przeprowadzone przez autorkę badania zostały w znacznej części sfinansowane przez Narodowe Centrum Nauki w ramach projektu *Preludium 12* i stypendium *Etiuda 7* oraz przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach *Programu Badań Stosowanych*.



Rysunek 1. Schemat opracowania układów strukturalnych do rozkładu N_2O emitowanego z wentylacji szpitalnych oraz instalacji HNO_3 na podstawie funkcjonalnej korelacji: skład – morfologia – działanie.

Rozprawę doktorską stanowi cykl 6 Publikacji naukowych, uszeregowanych w logiczny ciąg zrealizowanych badań, które doprowadziły do opracowania strukturalnych układów katalitycznych do rozkładu tlenku azotu(I):

- S. Wójcik**, G. Grzybek, P. Stelmachowski, Z. Sojka, A. Kotarba
 - *Bulk, Surface and Interface Promotion of Co_3O_4 for the Low-Temperature N_2O Decomposition Catalysis*, Catalysts 10(1) (2020) 41.
- S. Wójcik**, T. Thersleff, K. Gębska, G. Grzybek, A. Kotarba
 - *Atomic-level dispersion of bismuth over Co_3O_4 nanocrystals – outstanding promotional effect in catalytic deN_2O* , Catalysts 10(3) (2020) 351.
- S. Gudyka**, G. Grzybek, J. Gryboś, P. Indyka, B. Leszczyński, A. Kotarba, Z. Sojka
 - *Enhancing the deN_2O activity of the supported $Co_3O_4|\alpha-Al_2O_3$ catalyst by glycerol-assisted shape engineering of the active phase at the nanoscale*, Applied. Catalysis. B: Environmental 201 (2017) 339-347.
- S. Wójcik**, G. Grzybek, J. Gryboś, A. Kotarba, Z. Sojka
 - *Designing, optimization and performance evaluation of the $K-Zn_{0,4}Co_{2,6}O_4|\alpha-Al_2O_3|cordierite$ catalyst for low-temperature N_2O decomposition*, Catalysis Comm. 110 (2018) 64-67.
- S. Wójcik**, P. Indyka, Z. Sojka, A. Kotarba
 - *Development of structured Co_3O_4 -based catalyst for N_2O removal from hospital ventilation systems*, Catalysis Today 348 (2020) 111-117.
- S. Wójcik**, G. Ercolino, M. Gajewska, C. W. Moncada-Quintero, S. Specchia, A. Kotarba

- *Robust $\text{Co}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ /cordierite structured catalyst for N_2O abatement – Validation of the SCS method for active phase synthesis and deposition, Chemical Engineering Journal 377 (2019) 120088.*