

Załącznik 2.

Autoreferat

I. Imię i nazwisko

Wojciech Gac

II. Posiadane dyplomy i stopnie naukowe

Stopień doktora nauk chemicznych, rozprawa doktorska pt. „Badanie wpływu niejednorodności powierzchni na adsorpcję wielowarstwową i kondensację kapilarną w układach siatkowych metodą Monte Carlo”, Wydział Chemii Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, 1996 r.

III. Informacje o zatrudnieniu

Przebieg dotychczasowego zatrudnienia:

1996 - 1998	Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, Wydział Chemii, asystent
1998 - obecnie	Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, Wydział Chemii, adiunkt
2009 - 2012	Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, Kierownik projektu „Wzrost potencjału badawczo-rozwojowego Wydziałów Chemii i Biologii i Nauk o Ziemi UMCS w Lublinie” (1/2 etatu)

IV. Wykaz osiągnięć naukowych

IVA. Osiągnięciem naukowym rozumianym według art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.) do postępowania habilitacyjnego stanowi cykl 18 publikacji dotyczących tematu: **„Przemiany faz tlenkowych w układach katalitycznych”**.

IV.B. Spis monotematycznych publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe zgłoszone jako podstawa do przewodu habilitacyjnego

W nawiasach przedstawiono udział współautorów we wspólnych pracach. Kopie prac oraz oświadczenia współautorów zamieszczono w Załącznikach 7 i 8.

[A1] T. Borowiecki (40%), W. Gac (50%), A. Denis (10%), *Effects of small MoO₃ additions on the properties of nickel catalysts for steam reforming of hydrocarbons. III. Reduction of Ni-Mo/Al₂O₃ catalysts*, Appl. Catal. A: General, 270 (2004) 27-36.

- Brałem udział w przygotowaniu koncepcji pracy. Prowadziłem badania redukowalności katalizatorów. Uczestniczyłem w opracowaniu wniosków.
Liczba cytowań - 32, IF - 2,398.
- [A2] T. Borowiecki (30%), A. Denis (10%), W. Gac (30%), R. Dziembaj (10%), Z. Piwowarska (10%), M. Drozdek (10%), *Oxidation reduction of Ni/Al₂O₃ steam reforming catalysts promoted with Mo*, Appl. Catal. A: General, 274 (2004) 259-267.
Brałem udział w opracowaniu koncepcji badań, prowadziłem badania przemian fazowych i oddziaływań katalizatorów z parą wodną, uczestniczyłem w opracowaniu wyników badań i wniosków.
Liczba cytowań - 6, IF - 2,398.
- [A3] T. Borowiecki (20%), W. Gac (40%), W. Grzegorzczak (20%), A. Denis (20%), *The effect of the thermal treatment on NiO-MgO-Al₂O₃ systems*, Pol. J. Chem. Techn., 6 (2004) 4-8.
Brałem udział w opracowaniu koncepcji badań, prowadziłem badania przemian fazowych metodami temperaturowo-programowanymi, uczestniczyłem w opracowaniu wniosków.
Liczba cytowań - brak, IF - brak.
- [A4] W. Gac, *Acid-base properties of Ni-MgO-Al₂O₃ materials*, Appl. Surf. Sci, 257 (2011) 2875-2880.
Opracowałem koncepcję badań, prowadziłem badania katalizatorów, zredagowałem publikację.
Liczba cytowań - brak, IF - 1.793.
- [A5] W. Gac (55%), A. Denis (10%), T. Borowiecki (20%), L. Kepiński (15%), *Methane decomposition over Ni-MgO-Al₂O₃ catalysts*, Appl. Catal. A: General, 357 (2009) 236-243.
Brałem udział w opracowaniu koncepcji badań, prowadziłem badania właściwości powierzchniowych, przemian faz tlenkowych, zmian właściwości katalizatorów w warunkach reakcji, uczestniczyłem w dyskusji wyników, zredagowałem publikację.
Liczba cytowań - 10, IF - 3,564.
- [A6] A. Machocki (60%), A. Denis (10%), W. Grzegorzczak (10%), W. Gac (20%), *Nano- and micro-powder of zirconia and ceria-supported cobalt catalysts for the steam reforming of bio-ethanol*, Appl. Surf. Sci. 256 (2010) 5551-5558.
Uczestniczyłem w opracowaniu koncepcji badań, badaniach przemian utleniania i redukcji katalizatorów, dyskusji wyników i opracowaniu wniosków.
Liczba cytowań - 2, IF - 1.793.
- [A7] W. Gac, *The influence of water vapour on the redox properties of Co-CeO₂-ZrO₂ catalysts*, Cat. Today, 176 (2011) 131-133.
Opracowałem koncepcję pracy, prowadziłem badania eksperymentalne, zredagowałem publikację.
Liczba cytowań - 1, IF - 2,993.
- [A8] W. Gac (60%), W. Zawadzki (20%), B. Tomaszewska (20%), *Ethanol conversion in the presence of cobalt nanostructured oxides*, Cat. Today, 176 (2011) 97-102.
Opracowałem koncepcję pracy, brałem udział w badaniach nad syntezą, badaniach redukcji materiałów, dyskusji wyników i opracowaniu wniosków, zredagowałem publikację.
Liczba cytowań - brak, IF - 2,993.
- [A9] W. Gac, *FT-IR/PAS studies of the silver modified manganese oxides*, J Physique IV, 137 (2006) 283-286.
Opracowałem koncepcję badań, prowadziłem badania katalizatorów, zredagowałem publikację.

- Liczba cytowań - brak, IF - 0,315.
- [A10] W. Gac, *The influence of silver on the structural, redox and catalytic properties of the cryptomelane-type manganese oxides in the low-temperature CO oxidation reaction*, Appl. Catal. B: Environmental, 75 (2007) 107-117.
Opracowałem koncepcję badań, prowadziłem badania katalizatorów, zredagowałem publikację.
Liczba cytowań - 24, IF - 4,651.
- [A11] W. Gac, *Temperature programmed oxidation of methanol in the presence of nanostructured silver manganese catalysts*, Pol. J. Env. Stud. 15, 6A (2006) 41-45.
Opracowałem koncepcję badań, prowadziłem badania katalizatorów, zredagowałem publikację.
Liczba cytowań - brak, IF - 0.353.
- [A12] W. Gac (60%), G. Giecko (10%), S. Pasieczna-Patkowska (10%), T. Borowiecki (10%), L. Kępiński (10%), *The influence of silver on the properties of cryptomelane type manganese oxides in N₂O decomposition reaction*, Catal. Today, 137 (2008) 397-402.
Opracowałem koncepcję pracy, prowadziłem badania redukcji i rozkładu faz tlenkowych, brałem udział w dyskusji wyników i opracowaniu wniosków, zredagowałem publikację.
Liczba cytowań - 3, IF - 3,004.
- [A13] A. Machocki (50%), T. Ioannides (9%), B. Stasińska (10%), W. Gac (10%), G. Avgouropoulos (8%), D. Delimaris (8%), W. Grzegorzczak (3%), S. Pasieczna (2%), *Manganese-lanthanum oxides modified with silver for the catalytic combustion of methane*, J. Catal., 227 (2004) 282-296.
Brałem udział w opracowaniu koncepcji badań, prowadziłem badania redukowalności katalizatorów oraz mobilności tlenu, uczestniczyłem w opracowaniu wniosków.
Liczba cytowań - 36, IF - 4,063.
- [A14] A. Deryło-Marczewska (15%), W. Gac (50%), N. Popivnyak (15%), G. Żukociński (10%), S. Pasieczna (10%), *The influence of preparation method on the structure and redox properties of mesoporous Mn-MCM-41 materials*, Catal. Today, 114 (2006) 293-306.
Brałem udział w opracowaniu koncepcji badań, prowadziłem badania przemian faz tlenkowych i aktywności katalitycznej, zredagowałem publikację.
Liczba cytowań - 9, IF - 2,148.
- [A15] A. Deryło-Marczewska (30%), W. Gac (20%), N. Popivnyak (30%), G. Żukociński (10%), S. Pasieczna-Patkowska (10%), *Synthesis and characterization of bimetallic Ag-Mn-MCM-41 materials*, Pol. J. Chem., 82 (2008) 263 - 270.
Prowadziłem badania redukowalności materiałów, brałem udział w opracowaniu koncepcji badań, dyskusji i opracowaniu wniosków.
Liczba cytowań - brak, IF - 0,518.
- [A16] W. Gac (60%), J. Goworek (15%), G. Wójcik (10%), L. Kępiński (15%), *The properties of gold catalysts precursors adsorbed on the MCM-41 materials modified with Mn and Fe oxides*, Adsorption, 14 (2008) 247- 256.
Brałem udział w opracowaniu koncepcji badań, prowadziłem prace nad syntezą oraz badania redukowalności, brałem udział w dyskusji wyników i opracowaniu wniosków, zredagowałem publikację.
Liczba cytowań - 5, IF - 1,237.
- [A17] W. Gac (70%), S. Pasieczna-Patkowska (15%), L. Kępiński (15%), *The influence of gold on the properties of silica mesoporous materials*, Annales UMCS, Chemistry, 65 (2010) 100-120.

Opracowałem koncepcję pracy, prowadziłem badania przemian prekursorów, brałem udział w dyskusji wyników i opracowaniu wniosków, zredagowałem publikację.

Liczba cytowań - brak, IF – brak.

- [A18] W. Gac (50%), A. Derylo-Marczewska (15%), S. Pasieczna-Patkowska (10%), N. Popivnyak (15%), G. Żukociński (10%), *The influence of the preparation methods and pretreatment conditions on the properties of Ag-MCM-41 catalysts*, J. Mol. Catal. A: Chem., 268 (2007) 15-23.

Opracowałem koncepcję badań, brałem udział w realizacji badań przemian utleniania-redukcji, badaniach katalitycznych, dyskusji wyników i opracowaniu wniosków, zredagowałem publikację.

Liczba cytowań - 9, IF - 2,707.

IV. C. Omówienie celu naukowego i osiągniętych wyników prac

Tytuł cyklu publikacji będących podstawą do przewodu habilitacyjnego:

Przemiany faz tlenkowych w układach katalitycznych

1. Wprowadzenie

Katalizatory heterogeniczne tworzą zróżnicowaną grupę materiałów. Do najważniejszych czynników determinujących ich właściwości można zaliczyć oddziaływania typu metal-tlen [1,2]. Wpływają one zarówno na właściwości powierzchniowe materiałów, jak również na kształtowanie się ich struktury porowatej, stabilność termiczną, właściwości optyczne i elektryczne. Zagadnienia dotyczące oddziaływania metal-tlen odnoszą się nie tylko do katalizatorów tlenkowych, ale także katalizatorów metalicznych, jak również szerokiej grupy materiałów o różnym zastosowaniu, np. adsorbentów, materiałów o właściwościach magnetycznych, półprzewodników.

Aktywną formę większości katalizatorów metalicznych uzyskuje się po przekształceniu odpowiednich skupisk tlenków w postać metaliczną. Metale w warunkach reakcji biegnących z udziałem reagentów zawierających tlen, takich jak H₂O, CO₂, CO, NO_x, tlenowych związków organicznych, mogą ponownie ulegać przemianom do różnych form tlenkowych. Zjawiska te mogą przebiegać na powierzchni krystalitów lub obejmować całe cząstki. Są one szczególnie interesujące w przypadku katalizatorów bimetalicznych lub promotowanych, gdzie dodatek nawet bardzo małych ilości innych metali może w warunkach reakcji inicjować procesy segregacji i wydzielenia faz lub tworzenia złożonych struktur tlenkowych. Przebieg tych zjawisk często zależy od właściwości nośników. Bezpośrednim efektem tego typu przemian mogą być zmiany aktywności, selektywności, szybkości zawęglania lub spiekania katalizatorów.

Szczegółowa analiza zjawisk występujących podczas redukcji faz tlenkowych lub utleniania metali umożliwia uzyskanie pełniejszej informacji o strukturze i właściwościach

powierzchniowych katalizatorów. Badania przemian faz tlenkowych w katalizatorach po odpowiedniej obróbce termicznej, wygrzewaniu w modelowych warunkach reakcji katalitycznych lub bezpośrednio po reakcji katalitycznej mogą dostarczyć informacji o zmianach stanu katalizatorów w czasie reakcji, mechanizmie reakcji oraz o procesach dezaktywacji. Badania te mają ogromny walor poznawczy i aplikacyjny. Do najczęściej stosowanych metod badania przemian utleniania-redukcji w katalizatorach należą metody temperaturowo-programowane, takie jak metoda temperaturowo-programowanej redukcji (TPR), utleniania (TPO), desorpcji tlenu oraz innych molekuł testowych (TPD), reakcji powierzchniowej (TPSR) [3,4]. Zebrany materiał przedstawia różne aspekty oddziaływań metal-tlen i badań przemian faz tlenkowych.

2. Cel i zakres badań

Głównym obszarem prowadzonych przez mnie badań były przemiany redukcji i utleniania w katalizatorach wykorzystywanych do produkcji wodoru oraz w reakcjach utleniania tlenku węgla i metanu. Miały one na celu lepsze poznanie właściwości katalizatorów oraz zjawisk towarzyszących reakcjom katalitycznym. Umożliwiły określenie wpływu warunków syntezy, obróbki termicznej, składu chemicznego, obecności promotorów i modyfikatorów na właściwości fizykochemiczne, utleniająco-redukujące, zmiany aktywności, selektywności i odporności na różne procesy dezaktywacji katalizatorów, w tym ich zawęglanie oraz zmiany strukturalne. Badania prowadziłem głównie przy zastosowaniu metod temperaturowo-programowanych.

Omawiane zagadnienia zostały podzielone na dwie części. Celem badań opisanych w pierwszej części komentarza było określenie wpływu składu katalizatorów niklowych oraz kobaltowych, a także wpływu warunków obróbki termicznej i warunków przebiegu reakcji parowego reformingu metanu oraz reformingu etanolu na zmiany właściwości katalizatorów. Badania opisane w drugiej części poświęcone były przemianom faz tlenkowych w katalizatorach stosowanych w reakcjach utleniania. Przedmiotem analizy był wpływ metod syntezy katalizatorów manganowych, srebrnych i złotych na formowanie się ich struktury, zmiany właściwości utleniająco-redukujących i aktywności podczas obróbki termicznej oraz w warunkach reakcji utleniania tlenku węgla, metanolu i metanu, rozkładu N_2O .

Do najważniejszych celów szczegółowych należało:

- 1.1. Określenie wpływu promotora molibdenowego na zmiany stabilności faz tlenkowych i przebieg redukcji promotowanych katalizatorów niklowych.

- 1.2. Wyjaśnienie roli molibdenu w obniżeniu szybkości zawęglania katalizatorów niklowych.
- 1.3. Określenie wpływu pary wodnej na przemiany utleniania-redukcji katalizatorów niklowo-molibdenowych.
- 2.1. Określenie wpływu składu katalizatorów niklowo-glinowo-magnezowych otrzymywanych metodą osadzania oraz warunków obróbki termicznej na przebieg ich redukcji.
- 2.2. Określenie wpływu składu katalizatorów niklowo-glinowo-magnezowych o strukturze hydrotalkitowej na ich właściwości strukturalne i powierzchniowe oraz zmiany ich właściwości w warunkach reakcji rozkładu metanu.
- 3.1. Określenie wpływu składu i właściwości nośników cerowo-cyrkonowych na zmiany stabilności faz tlenkowych kobaltu.
- 3.2. Określenie wpływu pary wodnej na przemiany utleniania-redukcji katalizatorów kobaltowych.
- 3.3. Wyjaśnienie wpływu nośnika na właściwości katalizatorów kobaltowych w reakcji reformingu etanolu.
- 4.1. Wyjaśnienie wpływu składu katalizatorów manganowo-srebrowych o strukturze tunelowej oraz warunków obróbki termicznej na zmiany ich właściwości strukturalnych, powierzchniowych oraz utleniająco-redukujących.
- 4.2. Określenie wpływu sposobu wprowadzania modyfikatora srebrnego do katalizatorów manganowych o strukturze tunelowej oraz warunków obróbki termicznej na ich aktywność w reakcjach utleniania tlenku węgla i metanolu.
- 4.3. Wyjaśnienie przyczyn zmian aktywności modyfikowanych katalizatorów manganowych o strukturze tunelowej w wysokotemperaturowych procesach katalitycznych.
5. Określenie wpływu srebra na redukcję i mobilność tlenu w perowskitach lantanowo-manganowych w odniesieniu do reakcji utleniania metanu.
- 6.1. Wyjaśnienie wpływu sposobu preparatyki modyfikowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych oraz właściwości nośników na sposób formowania się faz tlenkowych manganu oraz ich redukowalność i właściwości katalityczne w reakcji utleniania CO.
- 6.2. Określenie wpływu srebra i złota na redukowalność modyfikowanych materiałów krzemionkowych typu Ag-Mn-MCM-41 oraz Au-Mn-MCM-41.

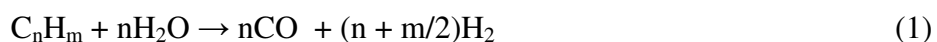
6.3. Poznanie sposobu formowania się fazy aktywnej w katalizatorach typu Au-MCM-41 oraz Ag-MCM-41.

3. Wpływ promotorów i modyfikatorów na właściwości katalizatorów parowego reformingu metanu i etanolu

W ostatnich latach nastąpił bardzo duży wzrost zainteresowania problematyką produkcji wodoru [5-8]. W wielu rozwijających się krajach można zaobserwować wzrost zużycia azotowych nawozów sztucznych. Produkcja amoniaku pochłania niemal połowę światowej ilości wytwarzanego wodoru. Można także zaobserwować wzrost zużycia wodoru w procesach przeróbki ropy naftowej do wysoko jakościowych paliw płynnych. Przewiduje się również wzrost udziału procesów wodorowych w przeróbce ciężkich produktów ropopochodnych. Dużego znaczenia nabierają procesy tzw. upłynniania węgla – przerobu węgla do paliw płynnych. Od kilkudziesięciu lat wiele uwagi poświęca się procesom uwodornienia tlenku węgla, a ostatnio także ditlenku węgla. Wzrost zapotrzebowania na wodór notuje się także w innych dziedzinach przemysłu. Przykładem są zmiany w procesie przetwarzania rud żelaza, polegające na stosowaniu gazu syntezowego (mieszaniny złożonej głównie z wodoru i tlenku węgla) zamiast węgla. Ograniczenia w dostępie do naturalnych surowców węglowodorowych oraz uwarunkowania ekologiczne spowodowały podjęcie szeregu działań na rzecz efektywnego wykorzystania surowców odnawialnych, w tym przetwarzania bio-alkoholi (metanolu, etanolu, gliceryny), utylizacji odpadów rolniczych i komunalnych, jako elementów systemu produkcji energii elektrycznej z wykorzystaniem ogniw paliwowych zasilanych wodorem.

3.1. Katalizatory Ni-Mo-Al₂O₃

Obecnie dominującą metodą produkcji wodoru jest reforming parowy gazu ziemnego [9]. Przebieg reakcji można opisać ogólnym równaniem:



Jednym z najważniejszych problemów związanych z produkcją wodoru w reakcji reformingu parowego gazu ziemnego jest zawęglanie katalizatorów. Przyjmuje się, że w pierwszym etapie reakcji następuje sorpcja cząsteczek węglowodorów na powierzchni krystalitów metalu, które następnie ulegają stopniowemu odwodornieniu do cząstek („species”) typu CH_x (x<4)



Cząstki węglowe mogą dyfundować po powierzchni lub przez krystalit metalu do powierzchni międzyfazowej metal-nośnik i w rezultacie unosić krystalit metalu na czole formującego się włókna węglowego lub tworzyć warstwę trwałego depozytu blokującego dostęp do centrów aktywnych.

Badania katalizatorów niklowych zarówno w reakcji reformingu parowego jak i suchego reformingu węglowodorów wykazały pozytywny wpływ promotora molibdenowego na ograniczenie szybkości zawęglania [10,11]. Stwierdzono ponadto, że znaczące ograniczenie szybkości zawęglania miało miejsce tylko w obecności czynników utleniających w środowisku reakcji – pary wodnej lub ditlenku węgla. Zjawisko to nie występowało w reakcjach hydrogenolizy i krakingu węglowodorów. W literaturze bardzo szeroko opisywano katalizatory niklowo-molibdenowe. Były to jednak układy stosowane w reakcji hydroodsiarczania węglowodorów o dużej zawartości molibdenu [12,13]. Praktycznie nie było informacji o wpływie małych ilości molibdenu, rzędu 0,1 – 0,5 % na właściwości katalizatorów niklowych.

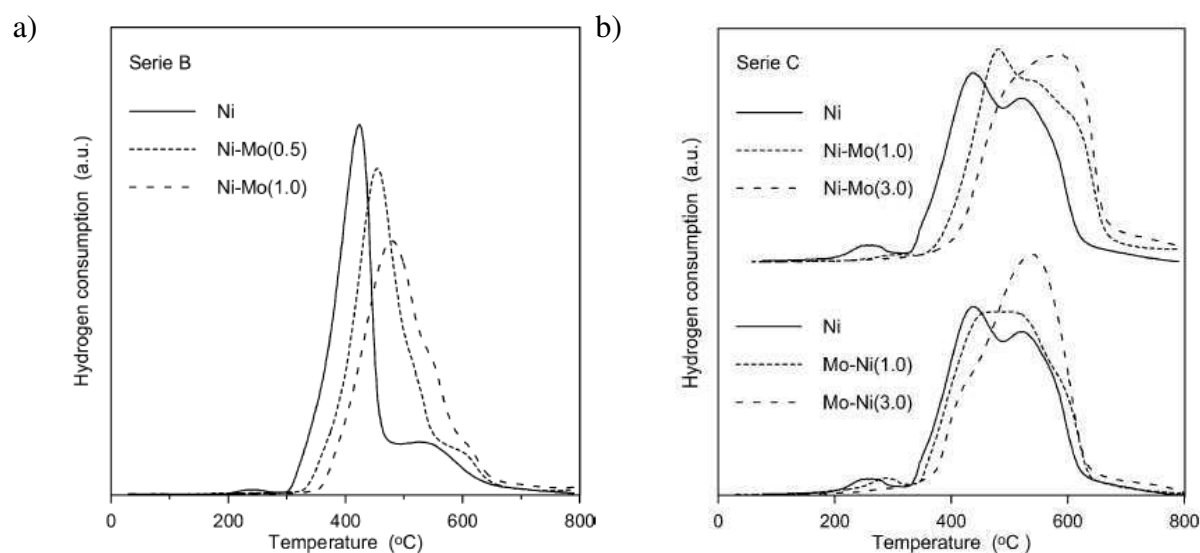
Celem podjętych badań była próba wyjaśnienia przyczyn zjawiska ograniczenia zawęglania przez niewielkie ilości molibdenu dodawane do katalizatorów niklowych. W pracach [A1,A2]¹ przedstawiono wyniki badań serii katalizatorów niklowych różniących się sposobem preparatyki, kolejnością wprowadzania promotorów, rodzajem nośnika.

Pierwszym etapem badań było określenie wpływu metod syntezy oraz obecności promotora molibdenowego na przebieg redukcji faz tlenkowych niklu w katalizatorach reformingu parowego gazu ziemnego. Katalizatory otrzymano przez impregnację nisko i wysokopowierzchniowego tlenku glinu. Do katalizatorów wprowadzono małe ilości molibdenu metodą impregnacyjną.

Badania katalizatorów niklowo-molibdenowych metodą temperaturowo-programowanej redukcji (TPR) wykazały, że obecność nawet bardzo małych ilości molibdenu powodowała zmiany redukowalności. Przebieg krzywych zależał także od rodzaju nośnika i kolejności impregnacji. Rys. 1 przedstawia przebieg krzywych TPR dla katalizatorów niklowych na nisko i wysokopowierzchniowym tlenku glinu [A1]. Przebieg redukcji tego typu układów nie był opisywany wcześniej w literaturze. Układy typu $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ należą do stosunkowo złożonych układów katalitycznych. Molibden może przyjmować różne stopnie utlenienia. W zależności od zawartości procentowej występuje w postaci izolowanych jonów, polimerycznych skupisk, warstw lub dużych krystalitów osadzonych na powierzchni nośnika

¹Symbolami od A1 do A18 oznaczono prace autora wchodzące w skład cyklu stanowiącego podstawę habilitacji.

[14,15]. Maksima na krzywych TPR katalizatorów Ni/Al₂O₃ przypisywane są redukcji faz NiO, które w różny sposób oddziałują z nośnikiem [16]. Obecność maksimów w obszarze niskich temperatur (200 – 300°C) wiąże się z przebiegiem redukcji dużych izolowanych skupisk NiO. Rozerwanie wiązań Ni-O w cząstkach silnie oddziałujących z nośnikiem ma miejsce w wysokich temperaturach [3,4]. Podczas impregnacji lub na etapie obróbki termicznej może zachodzić wbudowywanie się jonów Al³⁺ do sieci NiO lub wzajemna migracja jonów z utworzeniem powierzchniowych lub objętościowych spineli niklowo-glinowych [17]. Stwierdzono, że wprowadzanie promotora do katalizatorów Ni/γ-Al₂O₃ (seria Ni-Mo) powodowało znaczące przesunięcia maksimów redukcji w kierunku wyższych temperatur, podczas gdy dla katalizatorów impregnowanych w kolejności molibden → nikiel obserwowano jedynie zmiany udziału poszczególnych maksimów [A1].

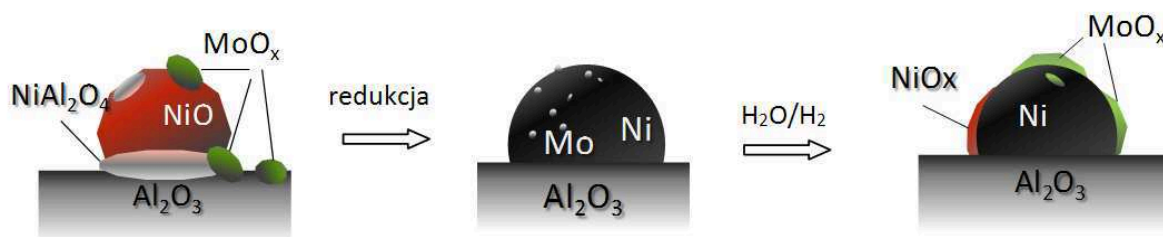


Rys. 1. Krzywe TPR katalizatorów: a) Ni-Mo/α-Al₂O₃, b) Ni-Mo/γ-Al₂O₃ różniących się kolejnością impregnacji [A1].

Analiza wyników badań proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) potwierdziła wpływ molibdenu na zmiany redukowalności tlenku niklu [A1]. Obecność molibdenu utrudniała uzyskanie fazy metalicznej niklu w czasie redukcji prowadzonej w temperaturze 500°C. Silna dyspersja faz tlenkowych molibdenu występowała w obu typach katalizatorów. Niewielkie przesunięcia refleksów wskazywały jednocześnie na możliwość tworzenia stopów lub związków międzymetalicznych Ni-Mo. Wyniki badań sugerowały, że impregnacja katalizatorów niklowych molibdenem sprzyjała lokowaniu się promotora na powierzchni tlenku niklu. Natomiast impregnacja w kolejności molibden – nikiel ułatwiała tworzenie złożonych trójskładnikowych faz NiO-MoO₃-Al₂O₃.

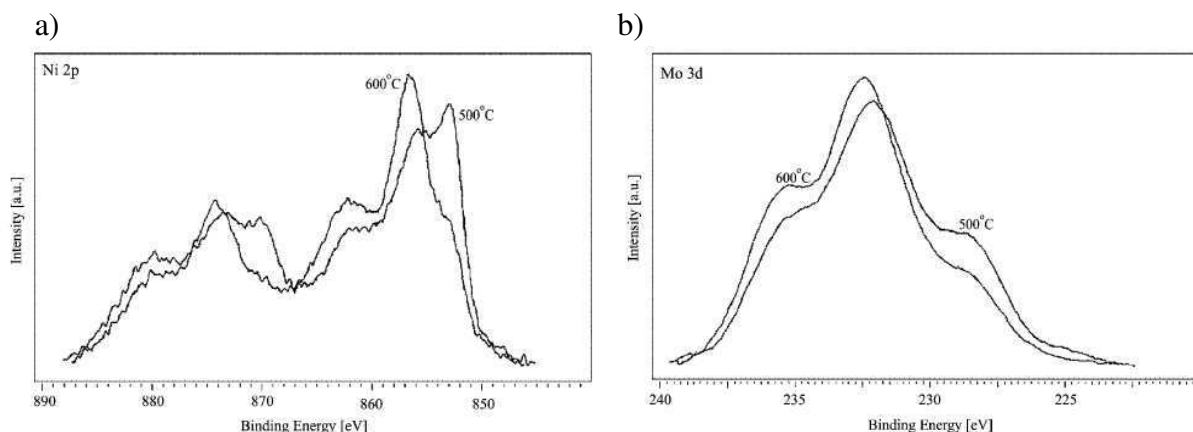
Celem kolejnej serii badań było wykazanie możliwości zmian stopnia utlenienia molibdenu w katalizatorach w warunkach reakcji pod wpływem pary wodnej. Wstępne wyniki badań katalizatorów niklowo-molibdenowych przy zastosowaniu metod termogravimetrycznych wykazały, że ilość sorbowanej pary na powierzchni katalizatorów wodnej zależała od zawartości molibdenu [18]. Zwiększona sorpcja pary wodnej, przy jednoczesnym braku znaczących zmian wielkości powierzchni całkowitej i kwasowości katalizatorów, które mogłyby prowadzić do zmian ilości centrów adsorpcyjnych na nośniku, wskazywała na możliwość reutlenia molibdenu.

Badania zmian składu powierzchni otrzymanych katalizatorów przy zastosowaniu techniki spektroskopii fotoelektronów (XPS) nie dały jednoznacznych wyników. W związku z tym opracowano katalizatory modelowe o większej zawartości Ni i podobnym stosunku Ni/Mo jak w prezentowanych wyżej układach. Katalizatory otrzymano metodą współstrącenia. Szczegółowy opis preparatyki katalizatorów oraz wyniki badań zamieszczono w pracy [A2]. Próbki katalizatorów poddano badaniom TPR i XPS po obróbce termicznej, która symulowała warunki reakcji reformingu parowego węglowodorów. Stwierdzono, że ogrzewanie katalizatorów Ni-Mo w strumieniu mieszaniny H_2O-H_2 w zakresie temperatur 500 – 600°C powodowało zmiany stanu utlenienia powierzchniowych atomów molibdenu i niklu. Schemat zmian zachodzących podczas redukcji i obróbki termicznej katalizatorów w mieszaninie H_2O-H_2 przedstawia rys. 2. W katalizatorach bez promotora nie obserwowano tworzenia powierzchniowych lub objętościowych form tlenków.



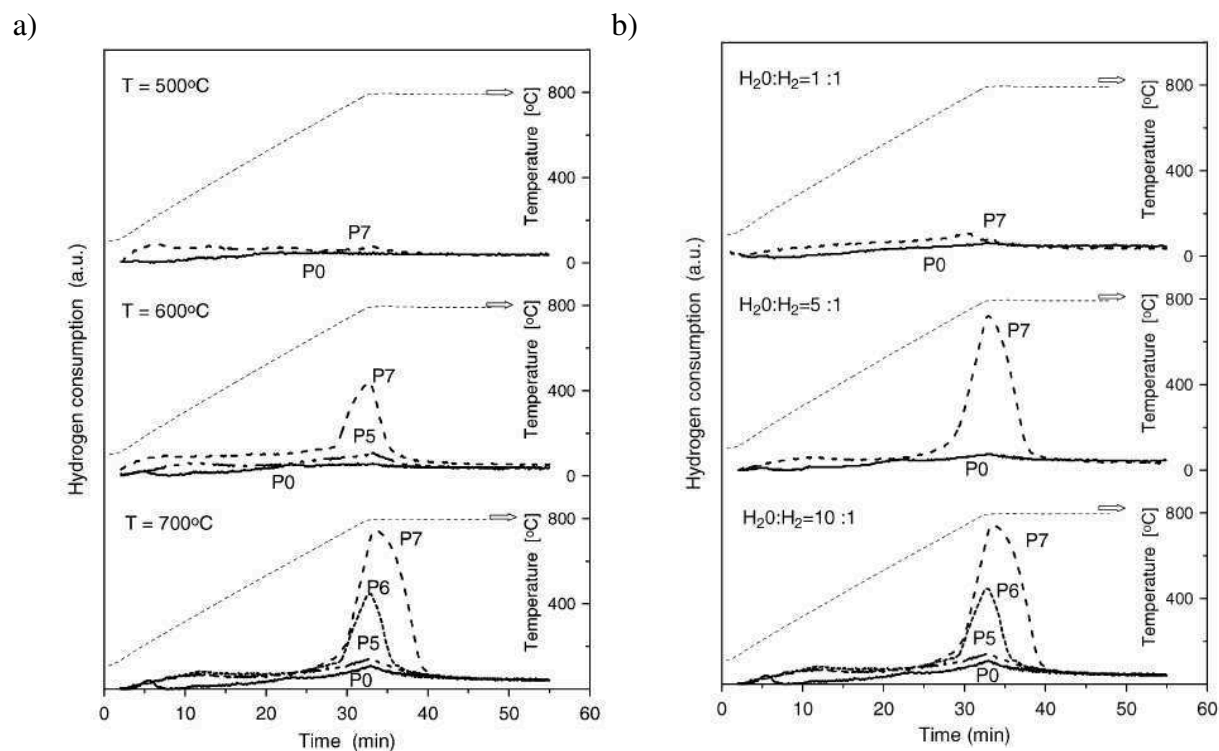
Rys. 2. Schematyczne przedstawienie zmian zachodzących podczas redukcji i obróbki termicznej katalizatorów w mieszaninie H_2O-H_2 .

Szczegółowa analiza danych XPS wykazała wzrost udziału Mo^{6+} w warstwie powierzchniowej wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania. Średni stopień utlenienia molibdenu wraść z 3,73 do 4,50. Wygrzewanie katalizatorów w temperaturze 800°C powodowało zmiany objętościowe, tworzenie MoO_2 . Rys. 3 przedstawia krzywe XPS dla katalizatorów niklowo-molibdenowych po wygrzewaniu w mieszaninie H_2O-H_2 w temperaturze 500 i 600°C.



Rys. 3. Krzywe XPS Ni 2p i Mo 3d dla modelowych katalizatorów niklowo-molibdenowych po wygrzewaniu w mieszaninie $H_2O:H_2 = 2:1$ w temperaturach 500 i 600°C [A2].

Badania TPR dla katalizatorów wygrzewanych w wysokich temperaturach w mieszaninach o różnym stosunku $H_2O:H_2$ uwiarydliły możliwość tworzenia powierzchniowych form tlenków o różnej energii wiązania metal-tlen.

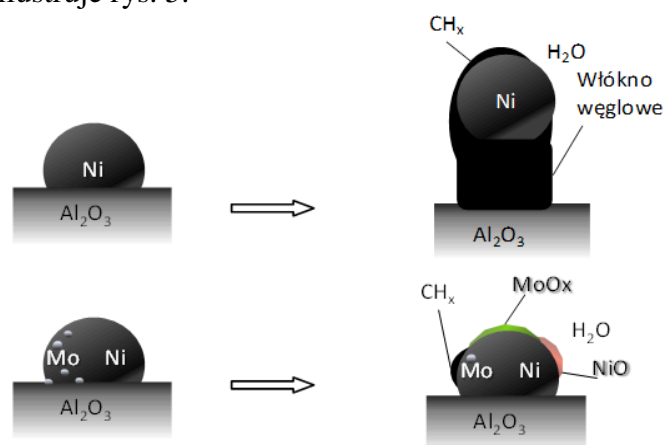


Rys. 4. Krzywe TPR katalizatorów o zmiennej zawartości Mo ogrzewanych wstępnie w różnych temperaturach w mieszaninie $H_2O:H_2 = 10 : 1$ (a) oraz wygrzewanych w temperaturze 700°C w mieszaninach o zmiennym składzie $H_2O:H_2$ (b) [A2].

Wzrost temperatury lub udziału pary wodnej w mieszaninie powodował wzrost ilości tworzących się faz tlenkowych. Udział trudno redukowalnych form systematycznie zwiększał

się wraz ze wzrostem zawartości molibdenu. Wyniki badań ilustruje rys. 4, na którym zamieszczono krzywe redukcji katalizatorów niklowych (P6) oraz niklowo-molibdenowych (P5-P7) o różnej zawartości molibdenu [A2].

Przeprowadzone badania wykazały na możliwość przebiegu złożonych procesów utleniania-redukcji niklu i molibdenu w katalizatorach w warunkach reakcji. Tego rodzaju informacje nie były wcześniej publikowane w literaturze. Stwierdzono, że koncentracja atomów tlenu na powierzchni katalizatorów Ni-Mo/Al₂O₃ była większa niż na powierzchni katalizatorów niklowych. Efekt ten ułatwiał zgazowanie powierzchniowych cząstek węglowodorów CH_x adsorbowanych na powierzchni katalizatorów Ni-Mo, zapobiegając przekształceniu się ich w trwały depozyt w warunkach reakcji reformingu parowego. Schemat przebiegu procesów ilustruje rys. 5.



Rys. 5. Schematyczne przedstawienie zmian stanu katalizatorów niklowych i niklowo-molibdenowych w warunkach reakcji reformingu parowego metanu.

Podobny mechanizm zmniejszenia szybkości zawęglania zaproponowany został dla katalizatorów niklowo-molibdenowych stosowanych w reakcji suchego reformingu węglowodorów [19]. Badania potwierdziły także wysoką skuteczność promotora potasowego. Efekt ten wiązany był z ograniczeniem głębokiego odwodornienia cząstek węglowodorowych oraz zwiększeniem powierzchniowej koncentracji ditlenku węgla. Wykazano również pozytywny wpływ dodatku promotorów wolframowego oraz cerowego. Efekt działania promotorów Mo, W i Ce zwiększał się przy wzroście zawartości CO₂. Badania TPR wykazały efekty zmiany oddziaływań Ni-O spowodowanych obecnością promotorów. Nie wpływały one jednak w zasadniczy sposób na szybkość zgazowania w tlenie utworzonych depozytów węglowych.

3.2. Katalizatory niklowo-magnezowo-glinowe

Wielkość krystalitów metali odgrywa często podstawową rolę w reakcjach katalitycznych, m.in. wpływa na aktywność i selektywność katalizatorów, decyduje o ich zawęglaniu [20]. Zmianie wielkości krystalitów metali towarzyszy zmiana ilości oraz rodzaju centrów aktywnych, co bezpośrednio rzutuje na energię wiązań oraz dyfuzję zaadsorbowanych reagentów. Wraz ze zmniejszeniem się wielkości krystalitów metali wzrasta wpływ nośnika, wzrasta tym samym wielkość obszaru międzyfazowego metal-nośnik oraz zwiększa się udział atomów powierzchniowych metalu leżących w bezpośrednim sąsiedztwie nośnika [21]. Czynniki te wpływają na przebieg reakcji katalitycznych, w których biorą udział zarówno molekuly adsorbowane na centrach aktywnych ułożonych na powierzchni krystalitów metali, jak również na powierzchni nośnika, np. w reakcji reformingu parowego węglowodorów lub alkoholi.

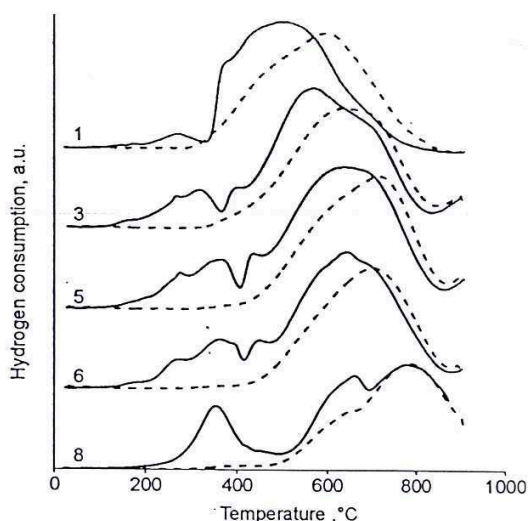
Małą wielkość krystalitów niklu można uzyskać poprzez spowolnienie etapów dyfuzji i aglomeracji prekursorów niklu na powierzchni nośnika w trakcie preparatyki katalizatorów. Wiążą się one bezpośrednio ze zmianą oddziaływań metal-tlen. Innym sposobem jest wprowadzanie ograniczeń przestrzennych spowalniających nukleację i aglomerację skupisk tlenków lub metali (np. przez zastosowanie nośników wysoko-powierzchniowych).

W literaturze wiele uwagi poświęcano katalizatorom niklowym, które zawierały tlenek magnezu. Pojawiło się szereg prac, w których wykazywano pozytywny wpływ tlenku magnezu na aktywność i wzrost odporności na zawęglanie katalizatorów niklowo-glinowych w reakcji reformingu parowego węglowodorów [22-24].

Opracowanie aktywnych i odpornych na zawęglanie katalizatorów niklowo-magnezowo-glinowych wymagało przeprowadzenia wstępnych badań katalizatorów, otrzymanych różnymi metodami, wyjaśnienie wpływu obróbki termicznej, określenie optymalnych warunków redukcji, określenie możliwości ich dezaktywacji na skutek zawęglania w modelowych warunkach reakcji biegnących z udziałem metanu.

Badaniom poddano katalizatory otrzymane m.in. metodą osadzania niklu na nośnikach o różnym stosunku tlenku glinu do tlenku magnezu. Bezpośrednim celem tych badań było określenie wpływu składu oraz warunków obróbki termicznej na przebieg redukcji katalizatorów. W czasie impregnacji nośników kwaśnym roztworem azotanu niklu, jony nośnika w wyniku rozpuszczania przechodziły do roztworu, jednocześnie ulegając wytrąceniu i osadzeniu na powierzchni nierozpuszczonych ziaren [A3]. Efekt ten miał stosunkowo niewielki udział w przypadku tlenku glinu (korund), natomiast silnie zaznaczał się w układach bogatych w MgO. Obserwowano występowanie złożonych oddziaływań pomiędzy niklem i

tlenem w dużych skupiskach NiO („free NiO”). Obecność tlenku glinu jak i tlenku magnezu wpływała na wzrost trwałości wiązań nikiel-tlen w małych skupiskach tlenku niklu lub złożonych układach wieloskładnikowych. Ze wzrostem udziału MgO następował wzrost oddziaływań Ni-O w obu typach skupisk. Na rys. 6 przedstawiono krzywe TPR katalizatorów, w których stosunek $MgO/(Al_2O_3 + MgO)$ zmieniał się w zakresie od 0,1 do 1 (katalizatory oznaczone symbolami odpowiednio od „1” do „8”).



Rys. 6. Krzywe TPR katalizatorów NiO-MgO- Al_2O_3 otrzymanych metodą osadzania. Krzywe ciągłe – katalizatory po kalcynacji ($350^\circ C$), krzywe przerywane – katalizatory po krótkotrwałym wygrzewaniu w Ar w temperaturze $700^\circ C$ [A3].

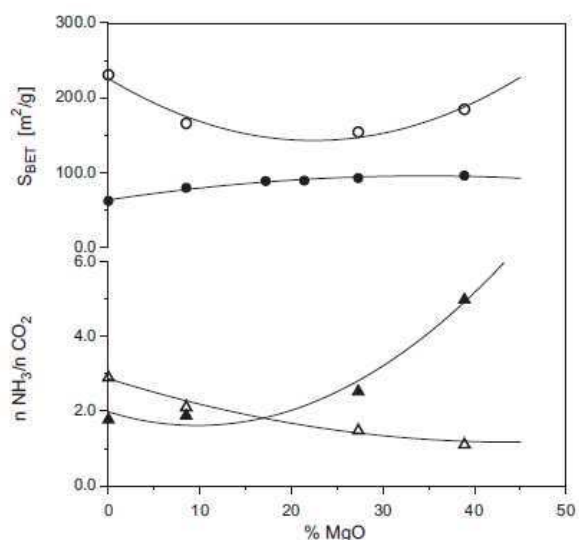
Krótkotrwałe wygrzewanie katalizatorów powodowało wzrost dyspersji niklu. Natomiast długotrwałe wygrzewanie w wysokich temperaturach sprzyjało tworzeniu trudno redukowalnych powierzchniowych i objętościowych spineli $NiAl_2O_4$, $MgAl_2O_4$, mieszanych kryształów $Mg_{0,4}Ni_{0,6}O$ oraz roztworów stałych $NiMgO_2$. Uzyskanie aktywnej postaci katalizatorów wymagało, zatem zastosowania wysokiej temperatury redukcji, co jednocześnie sprzyjało wtórnym procesom wzrostu wielkości krystalitów niklu.

Celem kolejnego cyklu badań było określenie wpływ składu chemicznego katalizatorów niklowo-magnezowo-glinowych o różnym stosunku NiO/MgO na ich właściwości fizykochemiczne oraz zmiany zachodzące podczas reakcji rozkładu metanu. Katalizatory otrzymano metodą współstrącania. Zawierały one stałą ilość Al_2O_3 (około 30%) oraz różną zawartość niklu i magnezu. Syntezę katalizatorów prowadzono w warunkach, które umożliwiały tworzenie faz hydrotalkitowych [25]. Materiały hydrotalkitowe zbudowane są z warstw oktaedrowych koordynacyjnych połączonych krawędziami, które zawierają jony metali dwuwartościowych oraz jony metali trójwartościowych. Obecność jonów

trójwartościowych generuje nadmiarowy ładunek dodatni kompensowany przez aniony lokujące się w przestrzeniach międzywarstwowych. Częściowe zastąpienie jonów Mg^{2+} przez jony Ni^{2+} , daje szansę stabilizacji jonów w obrębie warstw i uzyskanie małych krystalitów niklu po odpowiedniej obróbce termicznej.

Stwierdzono, że w trakcie ogrzewania materiałów, początkowo następowało usuwanie wody i produktów przemian anionów. W kolejnym etapie pod wpływem wysokiej temperatury następowały przemiany, które powodowały zaburzenie lub całkowite zniszczenie wyjściowej struktury hydrotalkitowej, w tym tworzenie mieszanych tlenków lub złożonych trójskładnikowych układów tlenkowych. „Uwięzienie” jonów niklu i glinu w obrębie warstw „magnezowych” lub tworzących się złożonych połączeń chemicznych zwiększało trwałość wiązań Ni-O, przyczyniając się do spowolnienia wzrostu krystalitów niklu w trakcie redukcji.

Badania aktywności i zawęglania katalizatorów w reakcji reformingu parowego węglowodorów wskazywały, że korzystne właściwości katalizatorów występowały przy kilkunastoprocentowej zawartości MgO [26,27]. W pracy [A4] wykazano, że wzrost zawartości magnezu powodował wzrost stabilności struktur hydrotalkitowych. Zamiana odpowiedniej części jonów Ni^{2+} przez Mg^{2+} prowadziła do spadku wielkości powierzchni ogólnej katalizatorów (w układach przed redukcją). Powodowała ona także spadek udziału silnych centrów kwasowych oraz tworzenie nowych centrów zasadowych (rys. 7).

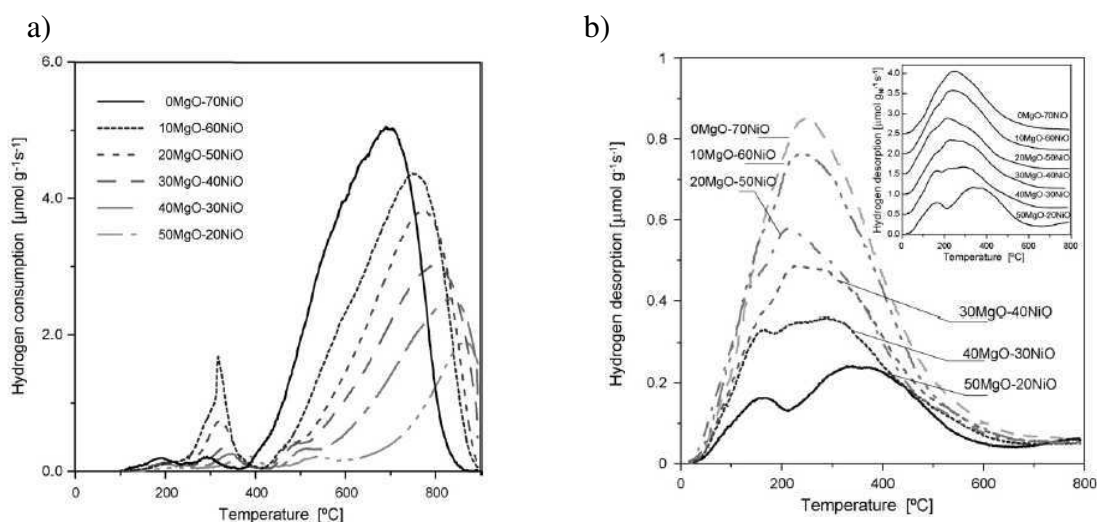


Rys. 7. Wpływ składu na wielkość powierzchni ogólnej oraz kwasowość katalizatorów: symbole otwarte – przed redukcją, symbole pełne – po redukcji [A4].

Niewielkie maksimum gęstości centrów kwasowych występowało przy zawartości MgO od 20 do 30 % wag. Obecność magnezu ograniczała spadek wielkości powierzchni ogólnej katalizatorów w czasie redukcji, przyczyniała się także do zmian udziału centrów

kwasowo-zasadowych. Występowanie silnie zdyspergowanego tlenku glinu przyczyniało się do wzrostu ilości słabych centrów kwasowych, nawet dla układów o dużej zawartości MgO. Należy podkreślić fakt, iż właściwości kwasowo-zasadowe katalizatorów w warunkach reakcji reformingu parowego mogą znacznie się różnić od właściwości katalizatorów poddanych badaniom tylko po etapie kalcynacji.

Redukcja katalizatorów w wodorze w temperaturze 800°C powodowała tworzenie krystalitów niklu, których wielkość oraz właściwości powierzchniowe zależały od składu nośnika. Praca [A5] prezentuje wyniki badań dotyczących aktywności katalizatorów niklowo-magnezowo-glinowych w testowej reakcji rozkładu metanu. Jedynym produktem gazowym tej reakcji jest wodór. Proces ten rozważa się czasami, jako interesujący sposób pozyskiwania czystego wodoru do zasilania, np. ogniw paliwowych. Wartościowymi produktami ubocznymi tej reakcji są nanomateriały węglowe o unikalnych właściwościach strukturalnych. Właściwości powierzchniowe oraz wielkość krystalitów niklu, a także naturę tworzących się depozytów badano przy zastosowaniu technik temperaturowo-programowanych oraz wysokorozdzielczej mikroskopii elektronowej. Katalizatory niklowo-glinowe zawierające nawet niewielkie ilości magnezu cechowały się większym udziałem trudniej redukowalnych faz NiO. Jednocześnie katalizatory te zawierały pewną ilość tlenku niklu, który stosunkowo łatwo ulegał redukcji. Ze wzrostem zawartości magnezu następowało zmniejszanie się udziału tego rodzaju faz oraz tworzenie trudno redukowalnych faz NiO-MgO (NiO-MgO-Al₂O₃). Krzywe TPR katalizatorów niklowo-magnezowo-glinowych omawianych w pracy [A5] przedstawia rys. 8.a.



Rys. 8. Krzywe TPR (a) oraz TPD H₂ (b) katalizatorów niklowo-magnezowo-glinowych [A5].

Badania temperaturowo-programowanej desorpcji wodoru (TPD) wykazały, że wzrost zawartości magnezu powodował zmiany właściwości powierzchniowych krystalitów niklu. Skład katalizatorów oraz temperatura prowadzenia reakcji rozkładu metanu wpływały na ilość tworzącego się wodoru, a także na szybkość wzrostu i strukturę włókien węglowych. Naturę pozyskiwanych nanomateriałów węglowych badano przy użyciu techniki temperaturowo-programowanego utleniania oraz mikroskopii elektronowej. Przy wprowadzeniu małych ilości magnezu pojawiała się niewielka ilość słabych centrów adsorpcyjnych na powierzchni niklu, jednocześnie wzrastał udział silniejszych centrów adsorpcyjnych. Duża początkowa aktywności katalizatorów w reakcji rozkładu metanu wynikała z obecności krystalitów niklu o małej wielkości oraz udziału silnych centrów adsorpcyjnych na ich powierzchni. Czynniki te powodowały jednocześnie zbyt duże nagromadzenie się depozytów blokujących powierzchnię katalizatorów, co w rezultacie prowadziło do spadku aktywności katalizatorów. Zjawiska te wpływały na strukturę powstających włókien węglowych. Przebieg reakcji w obecności katalizatorów zawierających duże ilości magnezu prowadził do tworzenia włókien z gęściej upakowanymi warstwami grafitowymi (wówczas gdy reakcja prowadzona była w niskich temperaturach) lub nanorurek o cienkich ścianach (w warunkach wysokich temperatur). Niedostatecznie szybkie usuwanie cząstek węglowych z powierzchni krystalitów stawało się przyczyną dezaktywacji katalizatorów.

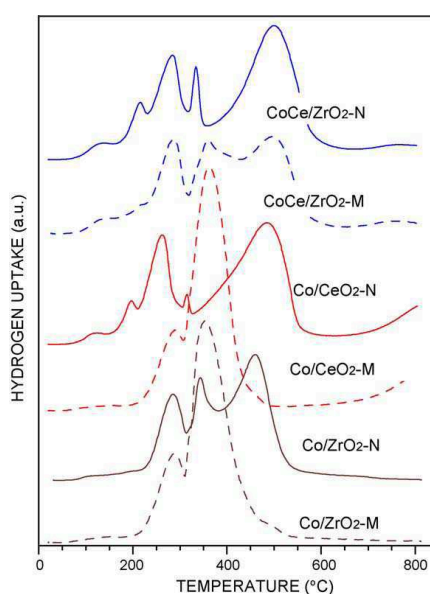
3.3. Katalizatory kobaltowe

Alkohole stanowią ważną grupę związków, które można pozyskiwać z surowców odnawialnych, a następnie przerabiać je do wodoru. Wodór może być otrzymywany z alkoholi na drodze ich odwodornienia, półspalania lub reformingu z parą wodną. Alkohole ze względu na stosunkowo łatwy transport i magazynowanie są atrakcyjnym medium surowcowym i energetycznym [28-30]. W ostatnich latach wiele uwagi poświęca się problematyce ogniw paliwowych. Rozważane są koncepcje pośredniego lub bezpośredniego zasilania ogniw paliwowych metanolem lub etanolem. Badania koncentrują się głównie na poszukiwaniu układów katalitycznych reformingu parowego metanolu i etanolu. Obecnie do najaktywniejszych katalizatorów reformingu metanolu należą katalizatory miedziowo-cynkowe oraz palladowo-cynkowe. W przypadku reformingu etanolu proponowane są układy katalityczne oparte na różnych nośnikach tlenkowych, często pełniących rolę tzw. „przenośników tlenu”, np. CeO_2 , La_2O_3 , ZrO_2 [31,32]. Jedną z aktualnych tendencji rozwoju tego obszaru jest poszukiwanie katalizatorów cechujących się dużą aktywnością i selektywnością w niskich temperaturach oraz odpornych na częste zmiany cykli pracy. W

przypadku katalizatorów reformingu etanolu, jednym z najważniejszych problemów, podobnie jak w katalizatorach reformingu gazu ziemnego, jest ich zawęglanie. Aktualnie katalizatory reformingu etanolu zwykle cechują się także niską selektywnością do H_2 i CO_2 .

Reforming parowy etanolu prowadzono w obecności różnych typów katalizatorów; zarówno opartych na metalach szlachetnych, takich jak rod, platyna, pallad, jak również niklowych i kobaltowych [33-35]. Stosowane były różne nośniki, np. Al_2O_3 , MgO , SiO_2 , CeO_2 , ZrO_2 , La_2O_3 , Y_2O_3 , CeO_2-ZrO_2 , $SrTiO_3$, $MgAl_2O_4$ [36-38]. Nośniki cerowo-cyrkonowe pełnią rolę tzw. magazynu tlenu w różnych procesach katalitycznych [39]. Można było sądzić, że duża mobilność tlenu w tych układach powinna utrudniać tworzenie trwałego depozytu węglowego i pozytywnie wpływać na zmiany selektywności reakcji reformingu parowego etanolu. Celem podjętych badań było określenie wpływu właściwości nośników cerowo-cyrkonowych oraz obecności pary wodnej na przemiany utleniająco-redukujące katalizatorów kobaltowych. Badania stanowiły wstępny etap opracowania nowych katalizatorów, wykazujących wysoką odporność na zawęglanie oraz cechujących się wysoką aktywnością i selektywnością do H_2 i CO_2 [40,41].

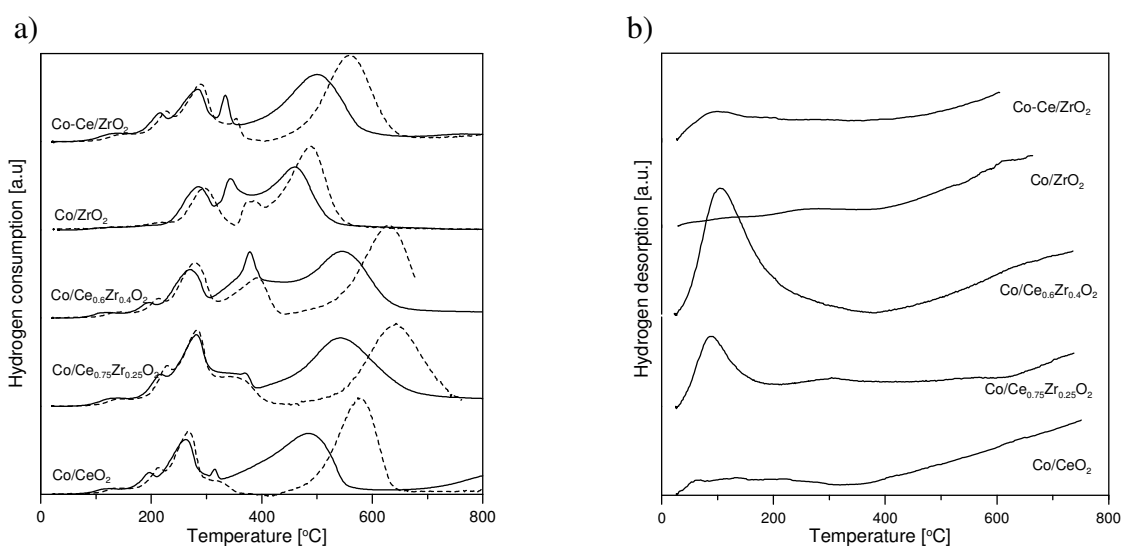
Badaniom poddano katalizatory kobaltowe osadzone na nośnikach zawierających tlenek ceru i/lub cyrkonu, które różniły się porowatością i wielkością powierzchni właściwej [A6]. Wykazano, że katalizatory oparte na nośnikach nisko-powierzchniowych zawierały duże skupiska tlenków kobaltu. Ich redukcja przebiegała w sposób dwuetapowy: (I) $Co_3O_4 \rightarrow CoO$ (I) oraz (II) $CoO \rightarrow Co^0$.



Rys. 9. Krzywe temperaturowo-programowanej redukcji katalizatorów [A6].

Katalizatory na nośnikach wysokopowierzchniowych trudniej ulegały redukcji oraz jej przebieg był bardziej złożony (rys. 9). Efekty te wynikały z obecności złożonych oddziaływań pomiędzy skupiskami tlenków kobaltu i tlenków ceru lub cyrkonu. Ułatwienie redukcji katalizatorów typu Co/CeO₂-N („nano-dispersed”) mogło wynikać z osłabienia oddziaływań kobalt-tlen w cząstkach tlenków leżących w bezpośrednim sąsiedztwie CeO₂. Natomiast utrudnienia redukcji mogły być skutkiem występowania silnych oddziaływań w układach wieloskładnikowych, np. roztworach stałych (Co,Ce,O). Podobne zmiany redukowalności faz tlenkowych kobaltu występowały w układach otrzymanych metodą współimpregnacji soli kobaltu i ceru na nisko-powierzchniowym nośniku ZrO₂. Właściwości nośnika ZrO₂ nie wpływały w istotny sposób na przebieg redukcji tlenków kobaltu.

Stwierdzono, że obecność pary wodnej w mieszaninie redukcyjnej prowadziła do utrudnienia redukcji [A7]. Efekt ten zależał od stężenia pary wodnej i rodzaju stosowanego nośnika. Obniżenie redukowalności szczególnie było widoczne w zakresie temperatur 350 – 600°C (rys. 10.a). Nawet niewielkie ilości pary wodnej obniżały redukowalność w tym zakresie temperatur. Jest to obszar, w którym katalizatory kobaltowo-cerowo-cyrkonowe wykazywały wysoką aktywność w reakcji reformingu parowego etanolu. Najmniejsze zmiany obserwowano dla katalizatorów Co/ZrO₂. Największe utrudnienia redukcji miały miejsce dla katalizatorów opartych na nośnikach mieszanych Ce_{1-x}Zr_xO₂.



Rys. 10. a) Krzywe TPR katalizatorów – krzywe ciągłe redukcja w mieszaninie H₂/Ar, krzywe przerywane – redukcja w mieszaninie nasycanej parą wodną, b) krzywe utleniania katalizatorów parą wodną [A7].

Para wodna w reakcji reformingu parowego etanolu, podobnie jak w reakcji reformingu parowego metanu, może wpływać na zmiany stopnia utlenienia metali w

katalizatorach. Badania utleniania katalizatorów kobaltowych parą wodną wykazały, że ulegają one utlenianiu z wydzieleniem wodoru w szerokim zakresie temperatur zgodnie z równaniem reakcji:



Wyniki badań utleniania katalizatorów kobaltowych parą wodną ilustruje rys. 10.b. Procesy tworzenia powierzchniowych tlenków oraz desorpcji wodoru w niskich temperaturach przebiegały z dużą intensywnością dla katalizatorów $\text{Co}/\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$. Intensywne wydzielanie wodoru w podwyższonych temperaturach (powyżej 350°C) występowało we wszystkich badanych układach. Efekt ten mógł wynikać z dalszego utleniania kobaltu oraz reutlenia nośnika.

Przeprowadzone badania wykazały, że w warunkach reakcji reformingu parowego etanolu może następować wzrost koncentracji tlenu na powierzchni krystalitów kobaltu osadzonych na nośnikach cerowo-cyrkonowych, tworzenie powierzchniowych lub nawet objętościowych faz tlenkowych. W rezultacie efekt ten może być odpowiedzialny za zmniejszanie szybkości zawęglania i korzystne zmiany selektywności. Z drugiej strony zbyt duże zmiany właściwości powierzchniowych mogą utrudniać aktywację etanolu na powierzchni krystalitów kobaltu i przyczyniać się do spadku aktywności oraz zmian selektywności.

Opisane w literaturze badania katalizatorów reformingu parowego etanolu w większości dotyczyły układów nośnikowych. Brakowało natomiast informacji na temat przebiegu reakcji w układach bez nośnika. Celem podjętych badań było określenie wpływu wysokopowierzchniowego nośnika na redukowalność faz tlenkowych kobaltu oraz ich aktywność. Wysoko powierzchniowe tlenki otrzymano metodą usuwania „twardych templatów” [A8]. Badaniom poddano katalizatory otrzymane po wprowadzeniu kobaltu do mezoporowatego nośnika krzemionkowego typu MCM-48 oraz po usunięciu krzemionki. Katalizatory nośnikowe zawierały silnie zdyspergowane cząstki tlenków. Materiał krzemionkowy zawierał układ jednorodnych wzajemnie przecinających się kanałów o średnicy 2,5 nm. Wielkość skupisk tlenków kobaltu nie ulegała znaczącym zmianom po usunięciu krzemionki. Redukcja tlenków rozpoczynała się w nieco niższych temperaturach niż w układach nośnikowych, natomiast zasadnicze maksima redukcji występowały w wyższych temperaturach. Badania aktywności katalizatorów wykazały, że reakcja reformingu parowego etanolu mogła przebiegać z wysoką selektywnością do H_2 i CO_2 bez obecności nośnika, proces ten wymagał wysokich temperatur ($> 500^\circ\text{C}$). Aktywacja pary wodnej oraz etanolu w tych układach zachodziła na powierzchni krystalitów kobaltu. Ze względu na niskie

stężenie grup hydroksylowych lub powierzchniowego tlenu, w niższych temperaturach dominowała reakcja odwodornienia z wydzieleniem aldehydu octowego. Zaproponowano mechanizm, według którego para wodna utleniała powierzchniowe atomy kobaltu, następnie zaadsorbowane cząstki etanolu lub produkty ich przemian uczestniczyły w reakcji z powierzchniowym tlenem uwalniając miejsca aktywne, zdolne do adsorpcji nowych cząsteczek pary wodnej lub etanolu. Efekty te zależały od oddziaływań kobalt-tlen. Jednocześnie wykazano, że katalizatory nośnikowe („Co-Si”) cechowały się wyższą aktywnością i większą selektywnością do CO₂ w niskich temperaturach. Uzyskane wyniki sugerowały, że w typowych nośnikowych układach katalitycznych zarówno aktywacja pary wodnej, jak również aktywacja etanolu oraz reakcje powierzchniowe z ich udziałem mogą przebiegać bezpośrednio na krystalitach kobaltu. Wiele prac wskazywało wcześniej, że reakcje katalityczne mogą w rzeczywistości przebiegać na obrzeżach krystalitów stykających się z nośnikiem, gdzie zapewniona jest wysoka koncentracja powierzchniowego tlenu pochodzącego z grup hydroksylowych. Badania potwierdziły, że nośnik pełni aktywną rolę w reakcji reformingu etanolu, m.in. jako czynnik ułatwiający aktywację i dyfuzję grup hydroksylowych do miejsc aktywnych na powierzchni krystalitów kobaltu. Podkreślono, że wysoka selektywność i aktywność katalizatorów może być osiągnięta poprzez zwiększenie mobilności powierzchniowego tlenu, np. poprzez zastosowanie odpowiednich metod syntezy lub wprowadzanie promotorów.

4. Wpływ składu oraz warunków syntezy na właściwości katalizatorów utleniania

Katalityczne utlenianie związków organicznych i tlenku węgla jest jednym z najbardziej efektywnych sposobów usuwania zanieczyszczeń gazowych. Mimo intensywnych badań prowadzonych od wielu lat, nadal poszukuje się aktywnych, ale jednocześnie stosunkowo tanich katalizatorów. Zaletą katalizatorów zawierających metale szlachetne, na przykład platynę lub pallad, jest ich wysoka aktywność. Katalizatory te w warunkach reakcji mogą jednak ulegać dezaktywacji, głównie na skutek spadku wielkości powierzchni aktywnej. Wadą ich jest również wysoki koszt. Katalizatory tlenkowe są z reguły znacznie tańsze, lecz zazwyczaj wykazują nieco gorszą aktywność. Tlenki metali w warunkach reakcji mogą ulegać także niekorzystnym zmianom strukturalnym, które prowadzą m.in. do zmniejszenia wielkości powierzchni lub zmian udziału centrów aktywnych.

Podobnie jak w przypadku omawianych wyżej katalizatorów otrzymywania wodoru, stabilizację małych skupisk metali lub tlenków metali w katalizatorach utleniania można uzyskiwać poprzez zastosowanie odpowiednich nośników. Dobór właściwego nośnika

stanowi często jeden z najistotniejszych problemów. Nośniki zapewniają nie tylko utrzymanie wysokiej dyspersji cząstek fazy aktywnej katalizatora, ale także wpływają na naturę centrów aktywnych, właściwości utleniająco-redukujące, w wielu przypadkach biorą bezpośredni udział w reakcjach utleniania, zapewniają odpowiednie warunki dyfuzji reagentów i transportu ciepła.

Przebieg reakcji utleniania wielu związków chemicznych zazwyczaj tłumaczy się za pomocą dwuetapowego mechanizmu Marsa-Van Krevelena [42]. Zakłada on utlenianie zaadsorbowanych molekuł przy udziale tlenu sieciowego katalizatora, desorpcję nowo powstałych związków, a następnie „reutlenianie” katalizatora przez tlen z fazy gazowej. Zgodnie z powyższym mechanizmem, wzrost aktywności katalizatorów można uzyskać m.in. przez zwiększenie ilości centrów aktywnych oraz wzrost mobilności tlenu. Pierwszy z tych efektów osiągany jest często poprzez zmniejszenie rozmiaru cząstek tlenków lub metali [43-45]. Wzrost mobilności tlenu oraz zdolności do przemian utleniająco-redukujących katalizatorów uzyskuje się przez modyfikację składu chemicznego lub struktury materiałów.

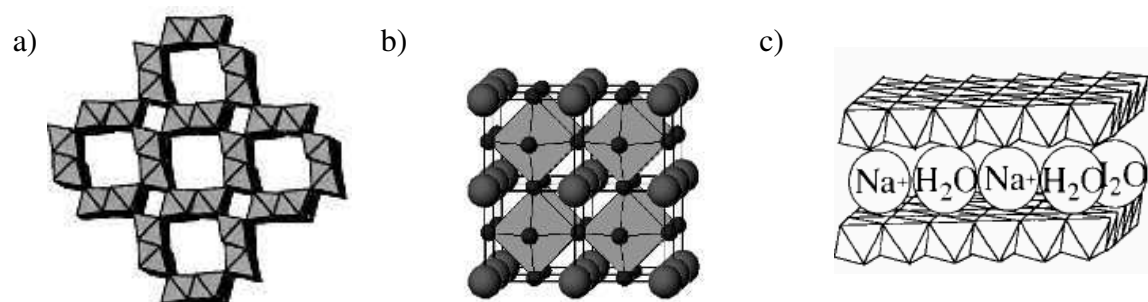
4.1. Katalizatory manganowe o strukturze tunelowej

Tlenki manganu od wielu lat cieszą się dużym zainteresowaniem jako katalizatory, elementy ogniw, sorbenty, materiały magnetyczne. Są materiałami stosunkowo tanimi. W przyrodzie występuje wiele minerałów manganu o różnej budowie i właściwościach fizykochemicznych [46-47]. Dane literaturowe wskazywały, że wysoką aktywność tlenków manganu w reakcjach utleniania można uzyskać poprzez dobór odpowiednich warunków syntezy lub wprowadzanie modyfikatorów, np. miedzi, srebra, ceru [48-54].

Zasadniczym celem prowadzonych badań było opracowanie aktywnych manganowych katalizatorów utleniania oraz określenie wpływu warunków syntezy, obecności srebra lub złota na ich strukturę, właściwości powierzchniowe oraz utleniająco-redukujące.

Podstawowym elementem strukturalnym wielu układów tlenkowych manganu jest ośmiościan MnO_6 . Poszczególne wielościany mogą łączyć się ze sobą za pośrednictwem krawędzi, naroży lub za pośrednictwem i krawędzi i naroży (rys. 11). W pierwszym przypadku mogą one tworzyć struktury warstwowe. Układ jednostek połączonych narożami występuje w wielu układach, np. w perowskitach. Do interesujących materiałów należą te, w których łańcuchy zbudowane z jednostek połączonych krawędziami łączą się pomiędzy sobą za pomocą naroży, formując wąskie regularne kanały. Przestrzenie pomiędzy jednostkami

strukturalnymi manganu mogą być wypełnione innymi jonami, prostymi molekułami, np. wodą, ditlenkiem węgla, amoniakiem lub złożonymi związkami organicznymi.



Rys. 11. Schematyczne przedstawienie struktur układów tlenkowych manganu: a) struktura tunelowa kryptomelanu, b) struktura perowskitu, c) struktura warstwowa birnezytu.

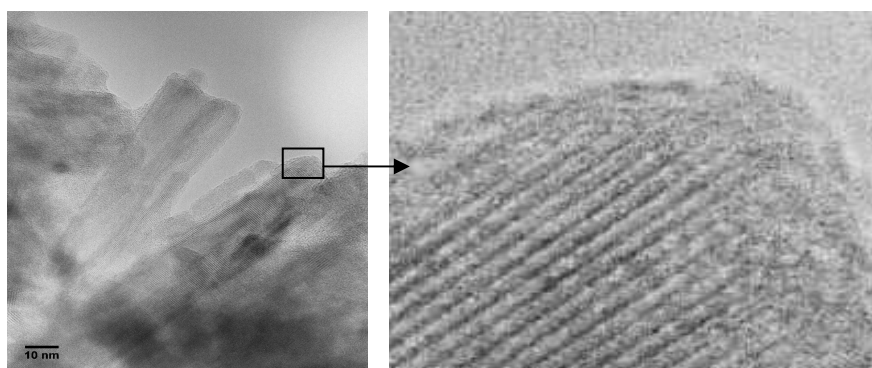
Materiały warstwowe oraz materiały zawierające jednowymiarowe kanały mają potencjalne zastosowanie jako sorbenty jonów w układach oczyszczania wody, zagęszczania (transformacji) pierwiastków promieniotwórczych, sorbenty gazów, a także jako materiały do budowy ogniw elektrochemicznych, elektrod w ogniwach paliwowych oraz jako katalizatory w reakcjach pełnego i selektywnego utleniania. Perowskity wykorzystywane są często jako katalizatory w reakcjach utleniania prowadzonych w wysokich temperaturach. Wykazują one także interesujące właściwości magnetyczne i optoelektryczne. Różnorodność materiałów tlenkowych manganu wynika ponadto z dużej łatwości zmiany stopnia utlenienia manganu. Materiały te mogą również zawierać jony różnych metali, które wpływają na stabilność określonych struktur, wielkość porów, siłę wiązania Mn-O oraz właściwości katalityczne.

Cykl prac [A9-A12] prezentuje wyniki badań, których celem było określenie wpływu sposobu modyfikacji oraz warunków obróbki termicznej katalizatorów manganowych o strukturze tunelowej na ich właściwości fizykochemiczne i katalityczne.

Materiały tlenkowe o takiej strukturze można uzyskać w reakcjach wytrącania poprzez zmianę pH środowiska reakcji lub inicjowanie procesów utleniania-redukcji związków, zawierających mangan na różnych stopniach utlenienia [55]. Przebieg reakcji przebiegającej w środowisku słabo kwaśnym przedstawia równanie:



Wyniki przeprowadzonych badań potwierdziły formowanie się nanocząstek słupkowych [A9-A12]. Na obrzeżach ziaren o szerokości od 2 do 20 nm i długości w zakresie 20-500 nm występowały obszary o nieregularnym uporządkowaniu. Rys. 12 przedstawia obrazy mikroskopowe tych materiałów.

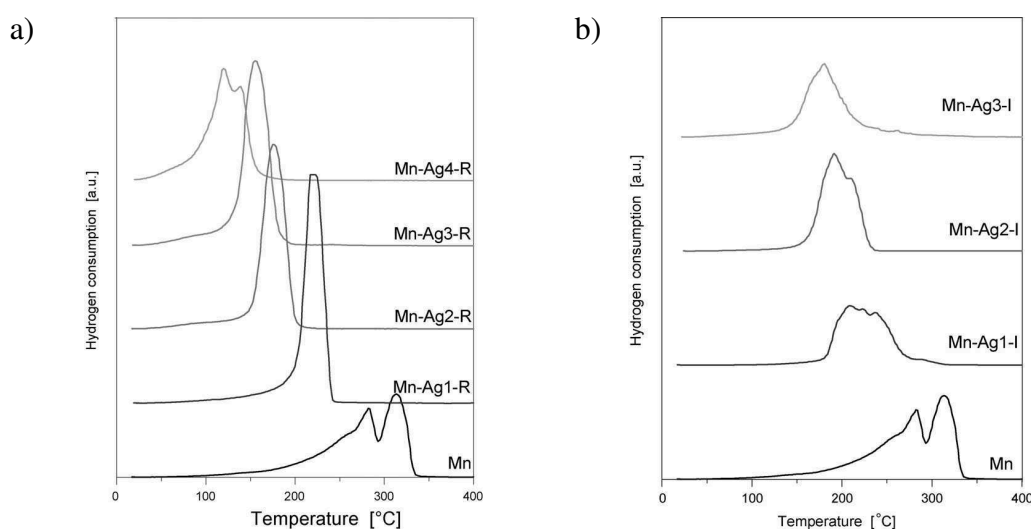


Rys. 12. Obrazy mikroskopowe tlenków manganu o strukturze tunelowej [A12].

Powierzchnia właściwa uzyskanych materiałów mieściła się w zakresie 200 – 300 m²/g. Badania proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej oraz badania spektroskopowe wykazały tworzenie się faz kryptomelanu K_{2-x}Mn₈O₁₆ o strukturze przedstawionej schematycznie na rys. 11.a. Katalizatory wykazywały wysoką aktywność w reakcji utleniania tlenku węgla. Stosunkowo wysoką konwersję CO w obecności tych katalizatorów obserwowano już w temperaturze pokojowej [A10]. Ich aktywność była zbliżona do aktywności szeroko stosowanych katalizatorów manganowo-miedziowych typu hopkalitu [48].

Otrzymano dwie serie katalizatorów manganowych o strukturze tunelowej modyfikowanych srebrem. W pierwszej serii sól srebra wprowadzono w początkowym etapie syntezy. Formowanie struktury tunelowej zachodziło w obecności jonów srebra. Drugą serię otrzymano przez impregnację uzyskanego nośnika manganowego (kryptomelanu). W obrębie pierwszej serii materiałów obserwowano stopniowe zastępowanie potasu w kanałach przez jony srebra. Prowadziło to do zmian strukturalnych, wzrostu reaktywności powierzchniowych atomów tlenu, silnego wzrostu aktywności. W drugiej serii efekt wzrostu aktywności był słabszy, nie stwierdzano tak znaczących zmian struktury tunelowej, natomiast występowały zmiany właściwości powierzchniowych. W pracy [A9] przedstawiono wyniki badań materiałów przy zastosowaniu różnych technik spektroskopii w podczerwieni. Potwierdzeniem lokowania się srebra na powierzchni nośnika manganowego w metodzie impregnacyjnej było m.in. zmniejszenie intensywności drgań izolowanych grup hydroksylowych. W próbkach, które otrzymane zostały przez wprowadzanie srebra w pierwszym etapie syntezy, obserwowany był stopniowy wzrost intensywności drgań grup hydroksylowych, wynikający ze zmian strukturalnych. Różnice pomiędzy wynikami uzyskanymi w badaniach przy zastosowaniu „klasycznej” transmisyjnej spektroskopii w

podczerwieni oraz metody FT-IR/PAS wskazywały na odmienny charakter oddziaływań Mn-O w warstwie powierzchniowej i w objętości materiału tlenkowego. Wyniki te zbieżne były z badaniami mikroskopowymi, które ujawniały m.in. nieregularne uporządkowanie obrzeży ziaren [A12]. Badania TPR potwierdziły wzrost redukowalności obu serii po wprowadzeniu srebra [A10]. Jednak większy efekt obserwowano w przypadku pierwszej serii katalizatorów. Wzrost aktywności wynikał z osłabienia siły wiązań Mn-O po wprowadzeniu modyfikatora oraz formowania się nowych centrów aktywnych. Na rys. 13 przedstawiono krzywe TPR uzyskanych katalizatorów.

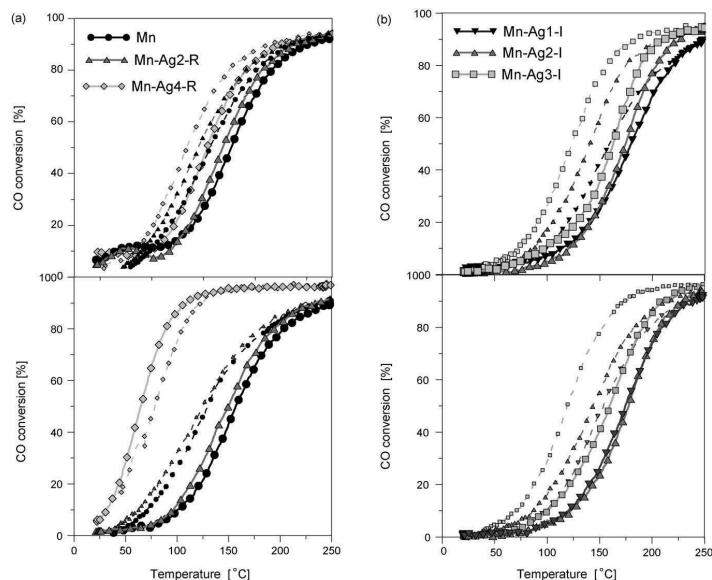


Rys. 13. Krzywe TPR katalizatorów manganowych-srebrowych o strukturze tunelowej [A10].

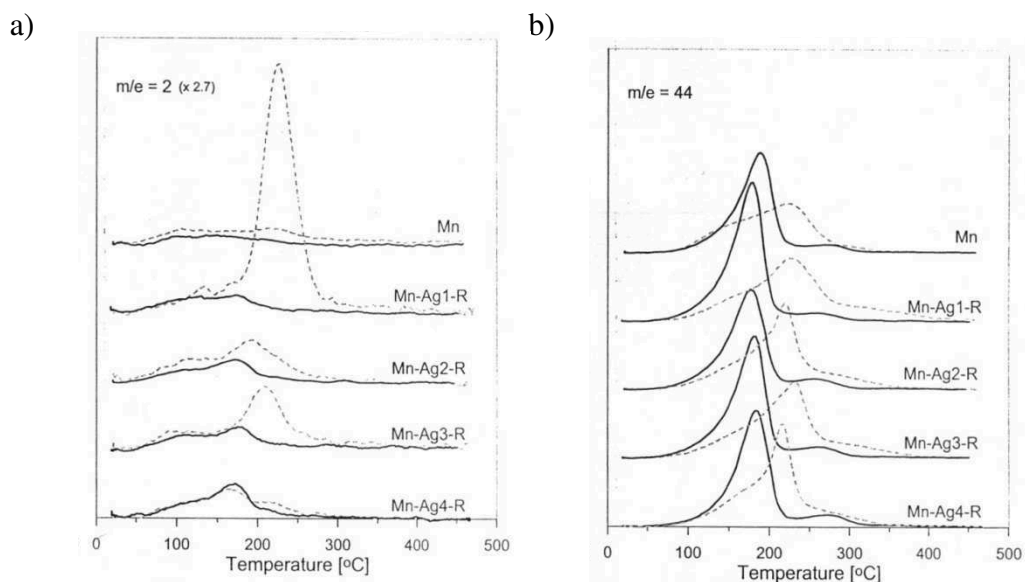
Znaczący wzrost aktywności uzyskano po wygrzewaniu próbek w strumieniu gazu redukującego w temperaturze 80°C. Obróbka ta powodowała pogłębienie zmian spowodowanych obecnością srebra, tj. dalsze naruszenie regularnego uporządkowania, tworzenie nowych centrów aktywnych oraz uformowanie krystalitów srebra. Zależności te ilustruje rys. 14, na którym zestawiono krzywe utleniania tlenku węgla dla wybranych katalizatorów po obróbce utleniającej i redukującej.

Katalizatory manganowo-srebrowe o strukturze tunelowej wykazywały także wysoką aktywność w reakcji utleniania metanolu [A11]. Reakcja utleniania zaadsorbowanych cząstek przy udziale powierzchniowych atomów tlenu do CO₂ i H₂O przebiegała w stosunkowo niskich temperaturach, poniżej 200°C. Największą aktywnością charakteryzowały się próbki o największej zawartości srebra (oznaczone na rys. 15 symbolem Mn-Ag4-R). Badania wskazywały także na możliwość konwersji metanolu do CO₂ i H₂. Największą intensywność wydzielania wodoru w reakcji odwodornienia obserwowano dla próbki modyfikowanej

niewielką ilością srebra. Utlenianie zaadsorbowanych cząstek przy udziale tlenu w fazie gazowej zachodziło w niższych temperaturach. Co ciekawe, najniższą temperaturą wydzielania CO₂ charakteryzowała się próbka o największej powierzchni ogólnej, zawierająca niewielką ilość srebra.



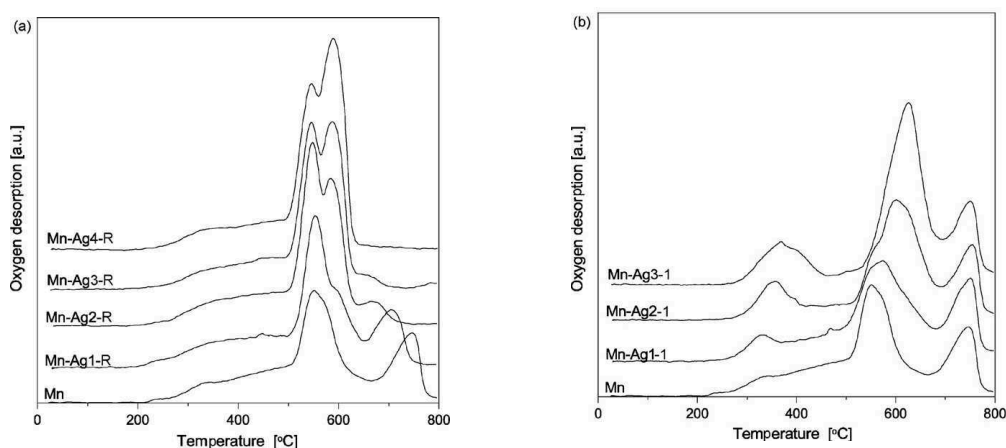
Rys. 14. Krzywe temperaturowo-programowanego utleniania CO w obecności modyfikowanych katalizatorów manganowo-srebrowych po kalcynacji - wykresy na górze oraz po redukcji – wykresy na dole [A10].



Rys. 15. Krzywe temperaturowo-programowanej reakcji powierzchniowej rozkładu (krzywe ciągłe) i utleniania metanolu (krzywe przerywane) w obecności katalizatorów manganowo-srebrowych o strukturze tunelowej [A11].

Ułatwienie utleniania zaadsorbowanych cząstek do CO₂ wynikało z dużej mobilności tlenu. Osłabienie wiązań metal-tlen, m.in. spowodowane zamianą jonów potasu na jony srebra wewnątrz kanałów powodowało jednocześnie zmniejszenie stabilności termicznej materiałów i ograniczało możliwości zastosowania tego typu katalizatorów w procesach wysokotemperaturowych.

Celem kolejnego etapu badań było określenie wpływu srebra na stabilność termiczną materiałów, zmiany mobilności tlenu i aktywność w reakcji rozkładu N₂O [A12]. Wykazano, że całkowita konwersja N₂O do N₂ i O₂ zachodziła w zakresie temperatur 650 – 700°C. Obecność srebra nieznacznie zwiększała aktywność katalizatorów manganowych w obszarze niskich temperatur 350 – 450°C. Jednak w wyższych temperaturach wykazywały one gorsze właściwości katalityczne. Efekt ten przypisywany był zmianom strukturalnym. Zmiany stabilności termicznej związane z różnym sposobem i ilością wprowadzanego srebra ilustrują krzywe temperaturowo-programowanej desorpcji tlenu przedstawione na rys. 16.



Rys. 16. Krzywe temperaturowo-programowanej desorpcji tlenu z powierzchni katalizatorów manganowo-srebrowych o strukturze tunelowej [A12].

Usunięcie jonów potasu z kanałów i częściowe zastąpienie ich jonami srebrowymi zwiększało mobilność tlenu sieciowego, a przez to zmniejszało stabilność termiczną materiałów. Wprowadzenie srebra metodą impregnacyjną zwiększało mobilność tlenu powierzchniowego i jednocześnie utrudniało usunięcie tlenu sieciowego w zakresie wysokich temperatur oraz zniszczenie wyjściowej struktury materiałów.

Katalizatory manganowe i manganowo-srebrowe o strukturze warstwowej otrzymywane przy zastosowaniu surfaktantów cechowały się gorszą redukowalnością oraz niższą aktywnością w reakcjach utleniania tlenku węgla i metanolu niż omawiane wyżej katalizatory o strukturze tunelowej [52]. Uzyskane materiały wymagały wygrzewania w

wysokich temperaturach, ze względu konieczność usunięcia organicznych „templatów”. Powodowało to zmiany strukturalne, prowadzące do spadku wielkości powierzchni właściwej, zmian porowatości oraz obniżenia stopnia utlenienia manganu.

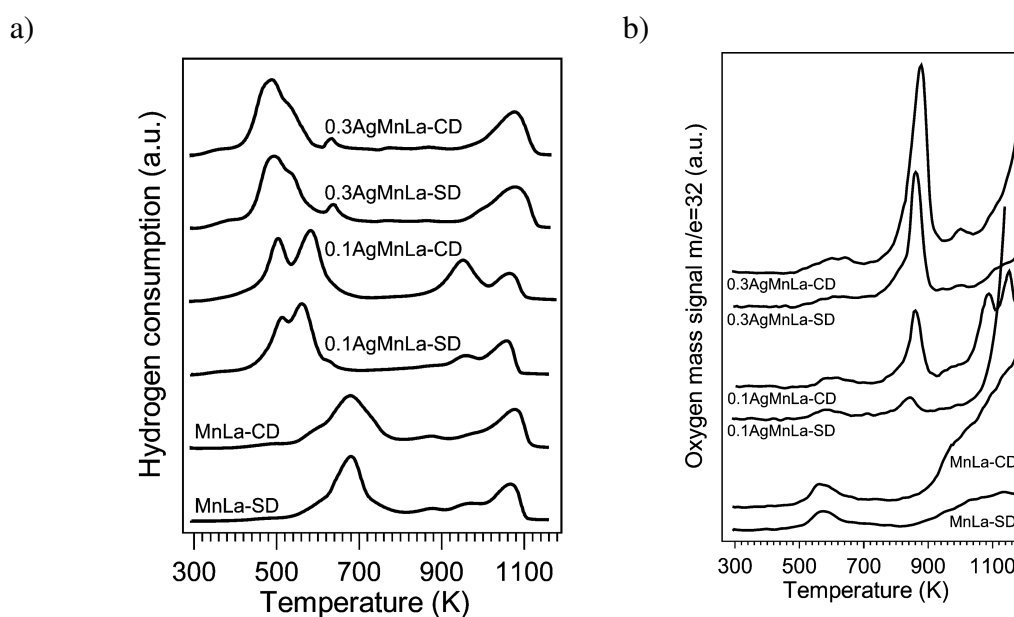
4.2. Perowskity lantanowo-manganowe modyfikowane srebrem

Katalityczne utlenianie metanu jest jednym ze sposobów zmniejszenia emisji tlenków azotu, które mogą powstawać w trakcie wysokotemperaturowych procesów spalania. Do najbardziej aktywnych katalizatorów utleniania metanu należą katalizatory palladowe. Obok nich w literaturze proponowano szereg różnych materiałów tlenkowych. Jednym z problemów było opracowanie układów cechujących się wysoką aktywnością w niskiej temperaturze, wykazujących jednocześnie dużą stabilność termiczną. Pojawiło się wiele doniesień na temat możliwości zwiększenia aktywności katalitycznej perowskitów o ogólnym wzorze ABO_3 przez częściowe zastąpienie kationów sieci (A), np. La przez kationy o niewiele różniących się rozmiarach (np. Ag, Sr, Ca, Ce) [53-54,56-58]. Układ jednostek strukturalnych perowskitów manganowych schematycznie prezentuje rys. 11.b.

Jednym z ważnych obszarów podjętych badań było określenie wpływu warunków syntezy oraz obecności srebra na przemiany utleniająco-redukujące perowskitów lantanowo-manganowych przy zastosowaniu technik temperaturowo-programowanych. Wyniki badań ilustruje praca [A13].

Badaniom poddano cztery grupy perowskitów $LaMnO_3$ modyfikowanych srebrem. Pierwszą z nich uzyskano prowadząc strącanie w obecności wodorotlenku tetraetyloamoniowego, drugą przy użyciu mocznika. Katalizatory suszono w sposób klasyczny lub w przepływie CO_2 w warunkach nadkrytycznych. Ze względu na zbliżony promień jonowy La^{3+} i Ag^+ (odpowiednio $r_{La^{3+}} = 1,22 \text{ \AA}$, $r_{Ag^+} = 1,40 \text{ \AA}$, [53]) modyfikacja perowskitów typu $LaMnO_3$ prowadziła do częściowej zamiany kationów lantanu przez kationy srebra (promienie jonowe manganu wynoszą odpowiednio $Mn^{3+} 0,66 \text{ \AA}$, $Mn^{4+} 0,56 \text{ \AA}$). Powodowało to utworzenie defektów strukturalnych, wymuszonych między innymi kompensacją ładunku oraz naruszenie lokalnej symetrii oktaedrów MnO_6 . Obecność tych efektów jak również samego srebra wpływało jednocześnie na zwiększenie redukowalności tlenków i mobilność tlenu. Badania prowadzone przez współautorów pracy wskazywały na możliwość kompensacji ładunku poprzez wzrost udziału manganu na wyższych stopniach utlenienia (Mn^{4+}) z jednoczesnym utworzeniem wakancji tlenowych. Badania XPS ujawniły wzrost wartości stosunku Mn^{4+}/Mn^{3+} ze wzrostem zawartości srebra w warstwie powierzchniowej. Obserwowane było także wzbogacanie powierzchni tlenków w mangan.

Podczas wysokotemperaturowej kalcynacji następowało częściowe wydzielanie metalicznego srebra. Suszenie w warunkach nadkrytycznych CO₂ dawało materiał bardziej jednorodny. Podobnie jak w przypadku modyfikowanych tlenków manganu o strukturze tunelowej, obecność srebra zwiększała redukowalność materiałów tlenkowych. Niskotemperaturowe maksima redukcji (związane głównie z procesem redukcji Mn⁴⁺ → Mn³⁺) przesunęły się w stronę niższych temperatur nawet o 200°C (rys. 17.a).



Rys. 17. Krzywe TPR i TPD tlenu z perowskitów typu La_{1-x}Ag_xMnO₃ [A13].

Oslabienie oddziaływań Mn-O w obecności jonów srebra wykazały także badania temperaturowo-programowanej desorpcji tlenu (Rys. 17.b). Modyfikacja katalizatorów lantanowo-manganowych srebrem powodowała wzrost szybkości reakcji spalania metanu. Wzrost aktywności katalizatorów uwidaczniał się w wysokich temperaturach. Efekt ten wiązany był z osłabieniem sił wiązań metal-tlen w tych warunkach reakcji, a także wzrostem udziału wakancji i zwiększeniem mobilności tlenu. Uzyskane wyniki sugerowały, że miejsca aktywne mogły być położone w bezpośrednim sąsiedztwie jonów srebra, pozostała część struktury katalizatora, w której tlen związany był z jonami manganu mogła służyć jako rezerwuuar tlenu.

4.3. Katalizatory oparte na mezoporowatych nośnikach krzemionkowych

Od momentu opracowania na początku lat 90-tych ubiegłego wieku, mezoporowate materiały krzemionkowe cieszą się olbrzymim zainteresowaniem [59-61]. Ich właściwości można w łatwy sposób kontrolować poprzez dobór odpowiednich warunków syntezy.

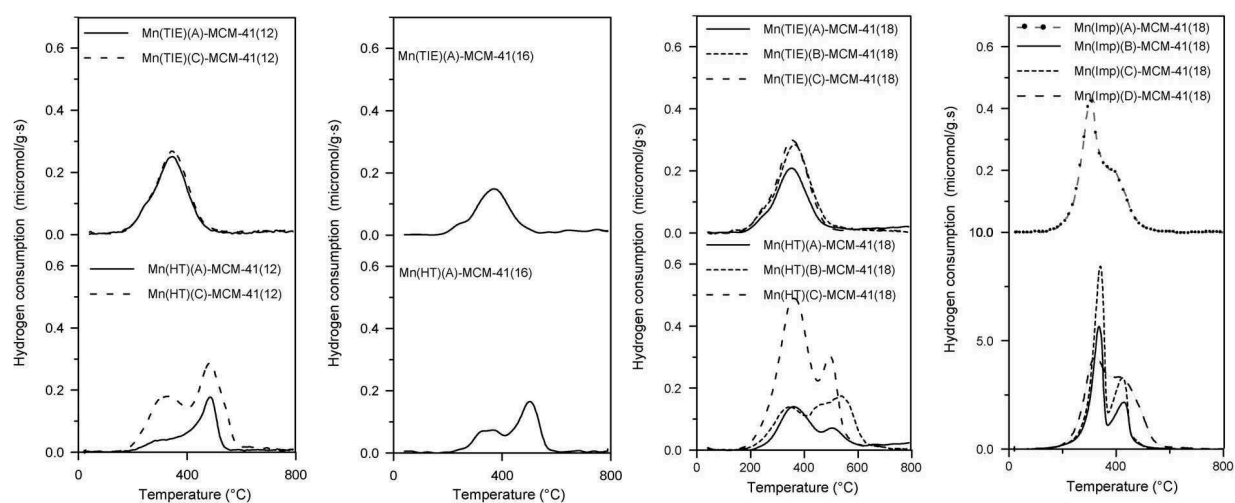
Formowanie szkieletu krzemionkowego następuje w wyniku kondensacji prekursorów krzemionki wokół samoporzadkujących się układów surfaktantów. Wielkość porów materiałów krzemionkowych można kontrolować poprzez dobór surfaktantów, głównie przez zmianę długości łańcucha węglowodorowego surfaktantów jonowych, wielkości cząsteczek i udziału części hydrofilowych w stosunku do hydrofobowych w surfaktantach niejonowych lub wprowadzanie substancji pomocniczych (tzw. rozszerzaczy, np. 1,3,5-trimetylobenzenu). Udział poszczególnych reagentów, odpowiednie środowisko reakcji, dodatek substancji pomocniczych, takich jak np. alkohol etylowy wpływają na kształt i wzajemne ułożenie porów. Surfaktanty pełniące rolę organicznych templatów usuwane są zazwyczaj przez wypalenie lub ekstrakcję. Materiały te wzbudziły ogromne zainteresowanie, jako adsorbenty, nowe nanostrukturalne materiały, jak również katalizatory. Ich właściwości można modyfikować przez wprowadzanie niewielkich skupisk metali, cząstek tlenków lub złożonych związków organicznych. Wykazano, że wprowadzanie manganu, żelaza lub kobaltu prowadziło do uzyskania katalizatorów aktywnych między innymi w reakcjach selektywnego i pełnego utleniania związków organicznych. Mangan wprowadzany był do tego typu nośników tzw. metodą hydrotermalną („*direct hydrothermal method*” HT) – przez bezpośrednie wprowadzenie soli manganu do mieszaniny reakcyjnej przed uformowaniem się szkieletu krzemionkowego, metodą wymiany jonowej („*template ion exchange*” - TIE) przez wymianę surfaktantów lub metodami impregnacyjnymi. Mimo pojawiania się publikacji dotyczących mezoporowatych materiałów krzemionkowych modyfikowanych manganem, zjawiska towarzyszące formowaniu się fazy aktywnej tego typu katalizatorów oraz związane z przemianami utleniania-redukcji nie były w pełni wyjaśnione.

Celem podjętych badań było określenie wpływu metod syntezy oraz obecności modyfikatorów na właściwości utleniająco-redukujące i katalityczne układów typu Mn/MCM-41. Wyniki badań zaprezentowano w cyklu prac [A14-A16].

Praca [A14] ilustruje wpływ sposobu otrzymywania mezoporowatych materiałów krzemionkowych o różnej zawartości manganu na ich właściwości strukturalne, przemiany faz tlenkowych oraz aktywność katalityczną w reakcji utleniania CO. Dzięki zastosowaniu surfaktantów o różnych długościach łańcucha węglowodorowego zawierających od 12 do 18 atomów węgla, możliwe było otrzymanie materiałów typu Mn-MCM-41 różniących się wielkością porów.

Badania wykazały współistnienie różnych form tlenków manganu na nośnikach krzemionkowych. Materiały otrzymane metodami TIE i HT charakteryzowały się dużą dyspersją faz tlenkowych, będących poza limitem detekcji metody XRD. Wykazano, że

nośnik, podobnie jak opisywano wyżej dla katalizatorów metalicznych, w katalizatorach opartych na MCM-41 pełnił złożoną funkcję. Forma skupisk tlenków, ich wielkość, redukowalność, aktywność katalityczna zależała m.in. od sposobu preparatyki, warunków obróbki termicznej, składu ilościowego. W przypadku materiałów otrzymywanych metodą HT obecność jonów metali mogła wpływać na właściwości układów micelarnych. W trakcie procesu formowania się struktury porowatej materiału krzemionkowego jony manganu mogły być wbudowywane w sieć krzemianów tworząc połączenia typu Si-O-Mn, osadzone na powierzchni nośnika w postaci izolowanych lub dużych skupisk tlenków, jak również wytrącać się bezpośrednio w środowisku reakcji w obecności surfaktantów, tworząc nanometryczne skupiska tlenków. Wzrost wielkości skupisk prekursorów na etapie syntezy w środowisku wodnym lub w trakcie obróbki termicznej – suszeniu i kalcynacji, ograniczany był przez obecność surfaktantów oraz przestrzeń porów nośnika. Materiały krzemionkowo-manganowe otrzymane metodą TIE cechowały się słabszym uporządkowaniem. Struktura materiałów hybrydowych organiczno-nieorganicznych uzyskanych po kondensacji krzemionki wokół surfaktantów była stosunkowo mało stabilna i mogła ulegać przekształceniom przy wymianie surfaktantów na jony metali. Zmiany uporządkowania mogły również wynikać z procesów towarzyszących powstawaniu powierzchniowych lub objętościowych form tlenków manganu. Stwierdzono, że dla materiałów otrzymanych metodą TIE energia wiązań Mn-O praktycznie nie zależała od wielkości porów i zawartości Mn w badanym zakresie zawartości Mn od około 2 do 4 % wag. Brak zmian przebiegu krzywych TPR ze zmianą zawartości Mn wskazywał na tworzenie powierzchniowych form tlenków, w których jony Mn^{2+} stabilizowane były w obrębie sieci krystalicznej krzemionki.



Rys. 18. Krzywe TPR katalizatorów Mn/MCM-41 o różnej wielkości porów i zawartości Mn [A14].

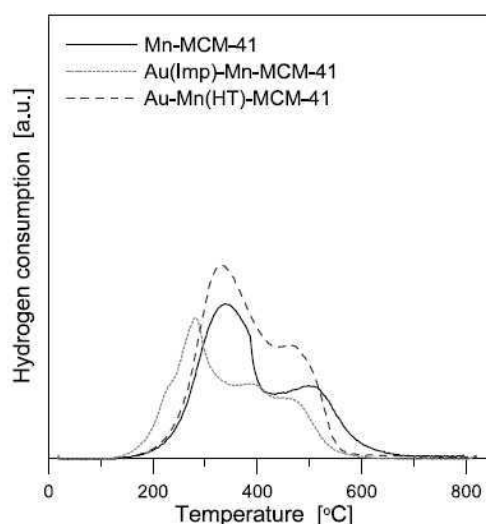
Aktywność tej grupy katalizatorów w reakcji utleniania CO była stosunkowo niska, nie zmieniała się znacząco wraz ze wzrostem wielkości porów i zawartości manganu. Znacznie większe zmiany przebiegu redukcji i aktywności w reakcji utleniania tlenku węgla obserwowano dla katalizatorów otrzymywanych metodą HT. Udział trudno-redukowalnych form tlenków manganu zmniejszał się wraz ze wzrostem zawartości manganu oraz wielkością porów. Zmiany te wpływały na aktywność katalityczną w reakcji utleniania CO.

W oparciu o przeprowadzone badania stwierdzono, że w przypadku katalizatorów zawierających małe ilości manganu, obecność surfaktantów utrudniała aglomerację cząstek tlenków manganu oraz w początkowych etapach syntezy sprzyjała włączaniu jonów manganu do matrycy krzemionkowej. Wąskie pory materiału krzemionkowego sprzyjały formowaniu się małych skupisk tlenków silnie oddziałujących z powierzchnią nośnika lub wbudowywanych do jego struktury krystalicznej. Większa zawartość manganu, jak również szersze pory w nośniku sprzyjały tworzeniu się dużych skupisk, cechujących się słabszymi oddziaływaniami z nośnikiem, wykazujących jednocześnie większą mobilność tlenu i aktywność katalityczną w reakcji utleniania tlenku węgla [A14]. Katalizatory otrzymane metodą impregnacyjną charakteryzowały się wyższą redukowalnością i aktywnością katalityczną w reakcji utleniania tlenku węgla niż odpowiadające im katalizatory otrzymane metodą HT. Grupa tych katalizatorów wykazywała wysoką stabilność termiczną.

Wysoka temperatura reakcji utleniania CO inicjowała szereg procesów aktywacji i dezaktywacji katalizatorów, szczególnie widocznych w układach zawierających niewielkie ilości manganu. Wynikały one ze zmian stopnia utleniania manganu, tworzenia objętościowych i powierzchniowych form tlenków wykazujących zróżnicowane oddziaływanie z nośnikiem. Efekty spadku aktywności były słabsze w katalizatorach zawierających duże ilości manganu. Mimo dużej powierzchni właściwej nośnika aktywność badanych modyfikowanych katalizatorów typu Mn-MCM-41 w reakcji utleniania CO była niższa niż omawianych wyżej katalizatorów o strukturze tunelowej.

W literaturze brakowało pełnej informacji na temat właściwości katalizatorów manganowych modyfikowanych srebrem lub złotem na krzemionkowych nośnikach mezoporowatych typu MCM-41. Informacje o właściwościach układów monometalicznych typu Ag/MCM-41 i Au/MCM-41 także były stosunkowo skąpe. Celem podjętych działań było wypełnienie tej luki. W szczególności prace były skierowane na poznanie wpływu srebra oraz złota na właściwości fizykochemiczne i katalityczne materiałów krzemionkowych modyfikowanych manganem oraz poznanie sposobu formowania fazy aktywnej w układach typu Au/MCM-41 oraz Ag/MCM-41. Wykazano, że obecność srebra w katalizatorach typu

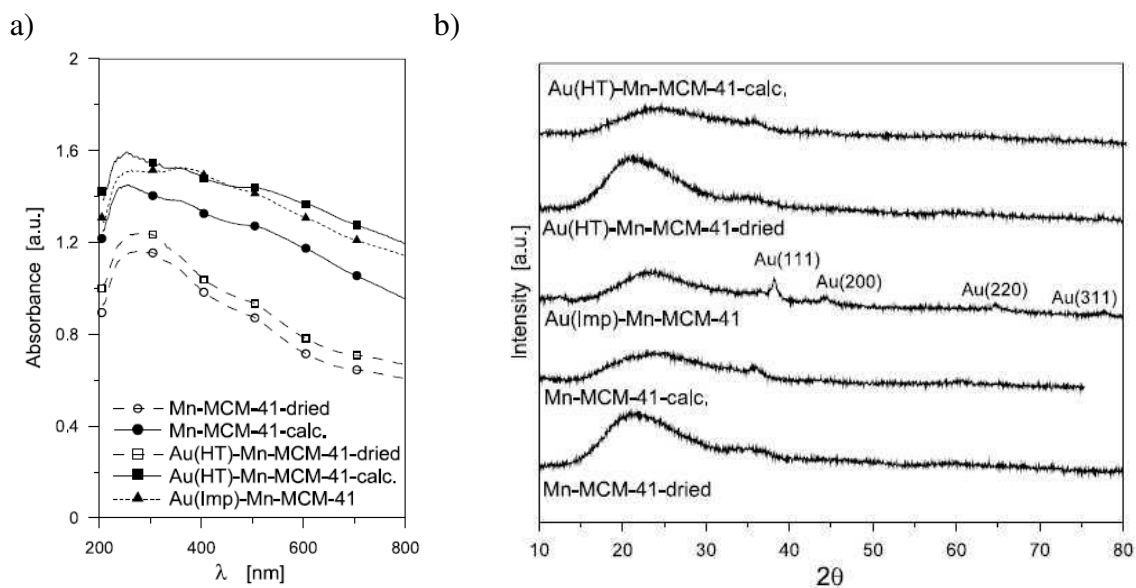
Ag-Mn-MCM-41, podobnie jak we wcześniej omawianych typach katalizatorów manganowych, przyczyniała się do wzrostu redukowalności faz tlenkowych manganu [A15]. Modyfikacja składu nie pociągała za sobą tak znaczących zmian aktywności w reakcji utleniania tlenku węgla jak w katalizatorach o strukturze tunelowej. Efekt ten wiązany był z obecnością wysoko powierzchniowego nośnika oraz oddziaływań z silnie zdyspergowanymi fazami tlenkowymi manganu i srebra. Badania katalizatorów typu Au-Mn-MCM-41 prezentowane w pracy [A16] wykazały stosunkowo niewielki wpływ złota na przebieg redukcji faz tlenkowych manganu w katalizatorach otrzymanych metodą HT, gdzie prekursorzy manganu i złota były jednocześnie wprowadzone do roztworu przed uformowaniem się szkieletu krzemionkowego (rys. 19). Bardziej widoczne zmiany redukcji występowały w katalizatorach Mn/MCM-41 impregnowanych złotem.



Rys. 19. Krzywe TPR katalizatorów typu Au-Mn/MCM-41 [A16].

Wyniki badań spektroskopowych UV-VIS oraz XRD prezentowane w pracy [A16] wskazywały na duże rozproszenie i częściowe wbudowywanie się jonów manganu w sieć nośnika podczas suszenia (rys. 20). Po obróbce termicznej i usunięciu templatów stwierdzano współistnienie silnie zdyspergowanych na powierzchni nośnika jonów Mn^{2+} oraz cząstek tlenków zawierających mangan na różnych stopniach utlenienia. W przypadku katalizatorów manganowych modyfikowanych złotem, przed kalcynacją stwierdzano obecność kationów Au^+ , małych skupisk $(Au)_n^{\delta+}$ oraz nanocząstek. Kalcynacja materiałów typu Au-Mn/MCM-41 otrzymanych metodą HT powodowała przemianę jonowych form złota w większe skupiska

oraz metaliczne nanocząstki. Jednakże rozmiar ich nadal pozostawał poza limitem detekcji metody XRD. Podobne zmiany występowały w materiałach typu Au/MCM-41 [A16,A17].



Rys. 20. Krzywe UV-VIS (a) oraz XRD katalizatorów Mn-MCM-41 oraz Au-Mn-MCM-41 po suszeniu i kalcynacji (b) [A16].

W pracy [A17] przedstawiono wyniki badań dotyczące przekształcenia się prekursorów złota w układach typu Au-MCM-41 o różnej porowatości. Obrazy mikroskopowe zamieszczone zarówno w pracy [A16], jak również [A17] uwiarydliły, że cząstki złota zajmowały stosunkowo małą przestrzeń na nośniku. Niewielki wpływ złota na przebieg redukcji faz tlenkowych manganu w katalizatorach typu Au-Mn-MCM-41, mógł wynikać z braku wzajemnego kontaktu faz.

Właściwości katalityczne układów typu Ag-MCM-41 nie były szeroko badane. Katalizatory srebrne wykorzystywane były w wielu obszarach katalizy, takich jak selektywne utlenianie etylenu do tlenku etylenu, utlenianie metanolu do formaldehydu, redukcja NO do N₂, katalityczne spalanie. Ich wysoką aktywność w wielu reakcjach przypisywano obecności zróżnicowanych oddziaływań Ag-O [62-64]. Przyjmuje się, że tlen związany fizycznie lub zaadsorbowany chemicznie na powierzchni srebra ułatwia przebieg reakcji pełnego utleniania. Natomiast tlen podpowierzchniowy sprzyja reakcjom selektywnego utleniania. Badania prowadzone w warunkach wysokiej próżni ujawniały wysoką aktywność katalizatorów srebrnych w reakcji utleniania CO w niskich temperaturach [65]. Zmiany aktywności katalizatorów srebrnych związane były ze zmianami dyspersji krystalitów, ich morfologii oraz siły wiązania metal-tlen, nie były w pełni poznane.

Celem podjętych badań było określenie wpływu metody preparatyki oraz warunków obróbki wstępnej na właściwości strukturalne, powierzchniowe, utleniająco-redukujące i aktywność katalizatorów typu Ag-MCM-41 w reakcji utleniania tlenku węgla. Wyniki badań prezentuje praca [A18]. Katalizatory otrzymano metodą hydrotermalną (HT) i wymiany jonowej (TIE). Wykazano wysoką aktywność katalizatorów. Zwrócono jednocześnie uwagę na bardzo duży wpływ warunków obróbki wstępnej i warunków prowadzenia reakcji na aktywność katalityczną. W pierwszej serii badań, testy aktywności poprzedzone były wygrzewaniem materiałów w temperaturze 500°C w atmosferze utleniającej. Testy te wykazały bardzo niską aktywność katalizatorów. W drugim etapie badań, katalizatory wstępnie zredukowano. Utlenianie tlenku węgla można było wówczas obserwować już w temperaturze pokojowej. Zmiany stopnia konwersji miały złożony przebieg. Początkowo wraz ze zwiększaniem się temperatury reakcji, konwersja tlenku węgla rosła stopniowo do wysokich wartości. Po przekroczeniu temperatury około 300°C, konwersja malała, a następnie ponownie rosła w wysokich temperaturach. Badania temperaturowo-programowanej redukcji po uprzednim wygrzewaniu materiałów w atmosferze utleniającej w 500°C wykazały obecność faz tlenkowych srebra. Ujawniły one wpływ nośnika na zmiany mobilności tlenu, które bezpośrednio wpływały na przebieg reakcji utleniania. Najbardziej stabilne formy tlenków tworzyły się w próbkach otrzymanych metodą HT. Obecność kilku maksimów świadczyła o złożonych oddziaływaniach tlenków z nośnikiem krzemionkowym. Niewielkie ilości faz tlenkowych w materiałach otrzymanych metodą TIE ulegały redukcji w zakresie temperatur 300 – 600°C.

5. Podsumowanie i wnioski

Omawiane badania obejmowały katalizatory stosowane w różnych reakcjach katalitycznych, w tym katalizatory reformingu parowego metanu i etanolu do produkcji wodoru, katalizatory utleniania tlenku węgla i metanu. Tak szerokie ujęcie materiału pozwoliło na znalezienie pewnych wspólnych elementów charakterystycznych dla tego typu katalizatorów. Wykazano, że do najważniejszych czynników determinujących ich właściwości należały oddziaływania metal-tlen oraz przemiany faz tlenkowych, przebiegające zarówno na etapie przygotowania katalizatorów, jak również w warunkach reakcji katalitycznych. Prowadzone przez mnie badania w dużej mierze koncentrowały się na poznaniu przyczyn lub wyjaśnieniu mechanizmu określonych zjawisk, takich jak sposób formowania się fazy aktywnej w katalizatorach metalicznych i tlenkowych, zmiany odporności katalizatorów na zawęglanie, zmiany aktywności katalizatorów w reakcjach

pełnego utleniania. W dużej mierze są to zjawiska, które mają miejsce także w innych reakcjach katalitycznych. Stąd uzyskane wyniki badań mogą odnosić się do szerszej grupy układów katalitycznych, a także materiałów o różnych cechach funkcjonalnych.

W badaniach wykorzystywane były przez mnie metody temperaturowo-programowane, w tym temperaturowo-programowana redukcja i utlenianie. Dawały one możliwość badania przemian zachodzących w katalizatorach w warunkach zbliżonych do tych, jakie panują w rzeczywistych procesach katalitycznych. Pozwalały także na uzyskanie często bardzo szczegółowych informacji na temat struktury materiałów, wzajemnego rozmieszczenia poszczególnych faz w katalizatorach oraz czynników wpływających na dyfuzję reagentów.

Na podstawie przeprowadzonych badań wyprowadzono szereg szczegółowych wniosków dotyczących poszczególnych zagadnień, ważnych zarówno z poznawczego, jak i aplikacyjnego punktu widzenia. Wykazano, że skład chemiczny, sposób modyfikacji oraz warunki obróbki termicznej wpływają na właściwości utleniająco-redukujące oraz zmiany odporności na zawęglanie katalizatorów w reakcji reformingu parowego metanu oraz etanolu. Wykazano, że wprowadzenie promotorów lub zmiana składu nośnika można prowadzić do wzrostu stężenia tlenu w warstwach powierzchniowych, a tym samym może powodować wzrost odporności na zawęglanie oraz zmiany selektywności reakcji. Badania przemian faz tlenkowych w układach pełnego utleniania związków chemicznych pozwoliły na wyjaśnienie przyczyn zmian aktywności oraz wskazały nowe kierunki modyfikacji katalizatorów manganowych i srebrnych.

Do najważniejszych należą następujące spostrzeżenia:

1. Niewielkie ilości molibdenu powodują obniżenie redukowalności katalizatorów niklowych, efekt ten zależy od rodzaju nośnika, zawartości procentowej metali, warunków preparatyki i obróbki termicznej.
2. Obecność promotora molibdenowego ułatwia tworzenie powierzchniowych form tlenkowych w katalizatorach niklowych w warunkach reakcji reformingu parowego węglowodorów, które wpływają na ograniczenie szybkości zawęglania.
3. Krótkotrwałe wygrzewanie katalizatorów niklowo-magnezowo-glinowych otrzymanych metodą osadzania powoduje wzrost dyspersji niklu. Natomiast długotrwałe wygrzewanie w wysokich temperaturach sprzyja tworzeniu trudno redukowalnych tlenków niklu. Uzyskanie aktywnej postaci katalizatorów wymaga zastosowania wysokiej temperatury redukcji, co jednocześnie może inicjować wtórne procesy aglomeracji krystalitów niklu.

4. Wzrost zawartości magnezu w katalizatorach niklowo-magnezowo-glinowych, otrzymanych metodą współstrącania, zwiększa stabilność struktur hydrotalkitowych, prowadzi jednocześnie do zmian wielkości powierzchni ogólnej oraz zmian kwasowości. Obecność tlenku magnezu ogranicza spadek wielkości powierzchni ogólnej katalizatorów w czasie redukcji oraz wpływała na zmianę udziału centrów kwasowo-zasadowych.
5. Szybkość tworzenia oraz rodzaj depozytów węglowych w katalizatorach niklowo-magnezowo-glinowych otrzymanych metodą współstrącania zależy od temperatury reakcji oraz składu katalizatorów. Wprowadzenie magnezu sprzyja formowaniu się małych krystalitów niklu, cechujących się dużym udziałem silnych centrów adsorpcyjnych. Czynniki te wpływają na zwiększenie początkowej aktywności katalizatorów w reakcji rozkładu metanu, mogą powodować jednocześnie zbyt duże nagromadzenie się depozytów blokujących powierzchnię katalizatorów, co w rezultacie prowadzi do spadku aktywności katalizatorów i zmiany struktury włókien węglowych.
6. Wzrost wielkości powierzchni ogólnej nośników cerowych, cyrkonowych lub nośników mieszanych, jak również obecność pary wodnej wpływa na obniżenie redukowalności katalizatorów kobaltowych.
7. W katalizatorach kobaltowych opartych na nośnikach cerowo-cyrkonowych w warunkach reakcji reformingu parowego etanolu może następować tworzenie powierzchniowych lub objętościowych faz tlenkowych, co w rezultacie prowadzi do zmniejszania szybkości zawęglania i korzystnych zmian selektywności reakcji. Efekt ten wzrasta wraz ze wzrostem wielkości powierzchni nośników oraz pogłębia się w obecności układów opartych na mieszanych tlenkach $Ce_xZr_{1-x}O_2$.
8. Aktywacja cząsteczek wody oraz etanolu może zachodzić bezpośrednio na powierzchni krystalitów kobaltu. Nośnik ułatwia aktywację i dyfuzję grup hydroksylowych do miejsc na powierzchni krystalitów kobaltu.
9. Katalizatory manganowe wykazują wysoką aktywność w reakcjach utleniania tlenku węgla, metanolu i metanu. Ich właściwości utleniająco-redukujące oraz katalityczne można kontrolować poprzez dobór warunków syntezy, zastosowanie nośników o odpowiedniej wielkości porów, sposób i ilość wprowadzanych modyfikatorów - srebra lub złota.
10. Dodatek srebra do katalizatorów manganowych o strukturze tunelowej wpływa na zwiększenie ich redukowalności i aktywności w reakcjach utleniania tlenku węgla i

metanolu. Metoda wprowadzania srebra determinuje właściwości katalizatorów. Wprowadzenie srebra na etapie formowania się struktury tunelowej wpływa na zmianę właściwości strukturalnych materiałów manganowych – wzrost zawartości srebra powoduje zmiany wielkości powierzchni właściwej, zwiększenie mobilności tlenu oraz zmniejszenie stabilności termicznej, co ogranicza możliwości stosowania tego typu katalizatorów w wysokotemperaturowych procesach katalitycznych, np. w reakcji rozkładu N_2O . Wprowadzenie srebra metodą impregnacyjną w mniejszym stopniu wpływa na obniżenie stabilności termicznej materiałów.

11. Wzrost aktywności katalizatorów manganowo-srebrowych o strukturze tunelowej w reakcji utleniania CO można osiągnąć przez zastosowanie niskotemperaturowej redukcji.
12. Dodatek srebra powoduje zwiększenie mobilności tlenu i redukowalności perowskitów lantanowo-manganowych. Czynniki te wpływają na wzrost aktywności katalizatorów w reakcji utleniania metanu.
13. Mezoporowaty nośnik krzemionkowy typu MCM-41 ułatwia uzyskanie wysokiej dyspersji tlenków manganu, wpływa na zwiększenie ich stabilności termicznej, powoduje jednocześnie zmniejszenie ich redukowalności i ograniczenie możliwości uzyskania wysokiej aktywności w reakcji utleniania CO.
14. Natura tworzących się faz tlenkowych manganu podczas syntezy układów typu Mn-MCM-41 zależy od sposobu wprowadzania prekursorów manganu oraz wielkości porów nośnika. Wprowadzenie prekursorów metodą TIE sprzyja tworzeniu silnie zdyspergowanych tlenków, zawierających mangan na niższych stopniach utlenienia. W katalizatorach otrzymanych metodą hydrotermalną udział trudno-redukowalnych form tlenków manganu zmniejsza się wraz ze wzrostem zawartości Mn oraz wzrostem wielkości porów. Cząsteczki surfaktantów w początkowych etapach syntezy utrudniają aglomerację cząstek tlenków manganu. Wąskie pory materiału krzemionkowego utrudniają wzrost ich wielkości na etapie kalcynacji oraz podczas reakcji katalitycznych.
15. Obecność srebra lub złota wpływa na wzrost redukowalności tlenków manganu w katalizatorach opartych na mezoporowatych nośnikach krzemionkowych. Aktywną postać katalizatorów srebrowych typu Ag-MCM-41 w reakcji utleniania CO uzyskuje się po przeprowadzeniu redukcji.

6. Spis literatury

- [1] G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley 2008.
- [2] A. Bielański, J. Haber, *Oxygen in catalysis*, Marcel Dekker, Inc. 1991.
- [3] N.W. Hurst, S.J. Gentry, A. Jones, B.D. McNicol, *Catal. Rev. –Sci. Eng.* 24 (1982) 233.
- [4] A. Jones, B.D. McNicol, *Temperature-Programmed Reduction for Solid Materials Characterization*, Marcel Dekker Inc, 1986.
- [5] T. Borowiecki, *Przem. Chem.* 84 (2005) 503.
- [6] A. Midilli, M. Ay, I. Dincer, M. A. Rosen, *Renew. Sust. Energy Rev.* 9 (2005) 255.
- [7] M. Ball, M. Wietschel, *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 615.
- [8] P. Ferreira-Aparicio, M. J. Benito, J. L. Sanz, *Catal. Rev.* 47 (2005) 491.
- [9] R. Rostrup-Nielsen, *Steam reforming of hydrocarbons*, Teknisk Forlag, Copenhagen 1975.
- [10] T. Borowiecki, A. Gołębiowski, B. Stasińska, *Appl. Catal. A: Gen.* 153 (1997) 141.
- [11] T. Borowiecki, A. Gołębiowski, J. Ryzkowski, B. Stasińska, w: *Natural Gas Conversion V*, V.A. Parmaliana, D. Sanfilippo, F. Frustieri, A. Vacari and F. Arena eds., *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 119, Elsevier Science B.V. 1998, s. 711.
- [12] G.J. Siri, G.S. Marchetti, A.A. Ferretti, M.N.G. Gonzalez, in: *Catalyst Deactivation 1991*, C.H. Bartholomev, B.B. Butt eds., Elsevier, Amsterdam 1991, s. 531.
- [13] I. Chen, F.L. Chen, w: *Catalyst Deactivation 1991*, C.H. Bartholomev, B.B. Butt eds., Elsevier, Amsterdam 1991, s. 253.
- [14] J. Brito, J. Laine, *J. Catal.* 139 (1993) 540.
- [15] M. Yamada, J. Yasumaru, M. Houalla, D.M. Hercules, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 7037.
- [16] J. Zieliński, *J. Catal.* 76 (1982) 157.
- [17] J.T. Richardson, M. Lei, B. Turk, K. Foster, M.V. Twigg, *Appl. Catal. A: Gen.* 110 (1994) 217.
- [18] T. Borowiecki, A. Denis, W. Gac, J. Gryglicki, B. Stasińska, *Zeszyty Naukowe Politechniki Łódzkiej, Chemia*, 47 (1999) 41.
- [19] B. Stasińska, W. Gac, G. Giecko, M. Pańczyk, S. Pasieczna, T. Borowiecki, *Pol. J. Env. Stud.*, 9 (2000) 61.
- [20] T. Borowiecki, *Appl. Catal.* 131 (1987) 207.
- [21] T. Borowiecki, *Appl. Catal.* 4 (1982) 223.
- [22] T. Borowiecki, *Appl. Catal.* 10 (1984) 273.
- [23] Y.H. Hu, E. Ruckenstein, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 44 (2002) 423.
- [24] T. Borowiecki, W. Grzegorzczak, A. Gołębiowski, *Przem. Chem.* 75 (1996) 252.
- [25] A. de Roy, C. Forano and J.P. Besse, *Layered Double Hydroxides: Synthesis and Post-Synthesis Modification*, w: *Layered Double Hydroxides: Present and Future*, V. Rives ed., Nova Science Publishers, Inc., New York 2001, s. 1-37.
- [26] M. Pańczyk, W. Gac, A. Denis, C. Sikorska, M. Czubryt-Idzik, A. Gołębiowski, K. Stołecki, T. Borowiecki, *Przem. Chem.* 82 (2003) 748.
- [27] T. Borowiecki, A. Denis, W. Gac, J. Ryzkowski, *The influence of composition on the properties of NiO-MgO-Al₂O₃ catalysts*, Calorimetry and Thermal Effects in Catalysis, Villeurbanne, Lyon, Francja, 6-9 czerwca, Book of Abstracts, P25, 2004.
- [28] P.R. Piscina, N. Homs, *Ethanol reforming to hydrogen*, w: *Alcoholic Fuels*, S. Minter ed., Taylor & Francis, Boca Raton, 2006, p. 233.
- [29] P.R. Piscina, N. Homs, *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008) 2459.
- [30] T. Kim, *Int. J. Hydrogen Ener.* 34 (2009) 6790.
- [31] D.R. Palo, R.A. Dagle, J.D. Holladay, *Chem. Rev.* 107 (2007) 3992.
- [32] S. Sá, H. Silva, L. Brandão, J.M. Sousa, A. Mendes, *Appl. Catal. B: Env.* 99 (2010) 43.

- [33] V. Subramani, C. Song, *Catalysis* 20 (2007) 65.
- [34] F. Frusteri, S. Freni, *J. Power Sources* 173 (2007) 200.
- [35] P.K. Cheekatamarla, C.M. Finnerty, *J. Power Sources* 160 (2006) 490.
- [36] P.D. Vaidya, A.E. Rodrigues, *Chem. Eng. J.* 117 (2006) 39.
- [37] M. Ni, D.Y.C. Leung, M.K.H. Leung, *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 3238.
- [38] A. Denis, W. Grzegorzczak, W. Gac, A. Machocki, *Catal. Today* 137 (2008) 453.
- [39] T. Masui, T. Ozaki, K. Machida, G. Adachi, *J. Alloy Com.* 303-304 (2000) 49.
- [40] Projekt badawczy: ERA-NET Acenet No. ACE.07.009, *Wodór z bio-alkoholi: efektywna droga produkcji wodoru na nowych katalizatorach reforming (Hydrogen from bio-alcohols: An efficient route for hydrogen production via novel reforming catalysts NUCAT4HYDROGEN)*.
- [41] Projekt badawczy: Collaborative Project Seventh Framework Programme, *Opracowanie baterii wysokotemperaturowych ogniw paliwowych PEM z wewnętrznym reformingiem alkoholi (IRAFC - Development of an Internal Reforming Alcohol High Temperature PEM Fuel Cell Stack)*.
- [42] P. Mars, D.W. van Krevelen, *Spec. Suppl. to Chem. Eng. Sci.* 3 (1954) 41.
- [43] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, *Chem. Lett.* 2 (1987) 405.
- [44] C. Bond, C. Louis, D.T. Thompson, *Catalysis by gold*, Imperial College Press 2006.
- [45] R. W. Kelsall, W. Hamley, M. Geoghegan, *Nanotechnology*, PWN Warszawa 2008.
- [46] Q. Feng, H. Kanoh, K. Ooi, *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 319.
- [47] J.E. Post, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 96 (1999) 3447.
- [48] G.J. Hutchings, A.A. Mirzaei, R.W. Joyner, M.R.H. Siddiqui, S.H. Taylor, *Appl. Catal. A: Gen.* 166 (1998) 143.
- [49] K.M. Parida, A.K. Sahoo, N.N. Das, *J. Colloid Interface Sci.* 200 (1998) 249.
- [50] R. Xu, X. Wang, D. Wang, K. Zhou, Y. Li, *J. Catal.* 237 (2006) 426.
- [51] G.G. Xia, Y.G. Yin, W.S. Willis, J.Y. Wang, S.L. Suib, *J. Catal.* 185 (1999) 91.
- [52] W. Gac, W. Zawadzki, *Surfactant templated silver-manganese catalysts*, 9th Intern. Symp. on Catalysis, Štrbské Pleso, Słowacja, 8 – 12 września 2008, s. 144-149.
- [53] L.G. Tejuca, J.L.G. Fierro (eds.), *Properties and Applications of Perovskite-Type Oxides*, Dekker, New York, 1993.
- [54] V.R. Choudhary, B.S. Uphade, S.G. Pataskar, G.A. Thite, *Chem. Commun.* (1996) 1021.
- [55] T. D. Xiao, P. R. Stutt, M. Benassia, H. Chen, B.H. Kear, *Nanostruct. Mater.* 10 (1998) 1051.
- [56] K.S. Song, H.X. Cui, S.D. Kim, S.K. Kang, *Catal. Today* 47 (1999) 155.
- [57] M.F.M. Zwinkels, S.G. Jaras, P.G. Menon, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 35 (1993) 319.
- [58] P. Ciambelli, S. Cimino, S. De Rossi, M. Faticanti, L. Lisi, G. Minelli, I. Pettiti, P. Porta, G. Russo, M. Turco, *Appl. Catal. B: Env.* 24 (2000) 243.
- [59] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.-W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834.
- [60] T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 63 (1990) 988.
- [61] A. Taguchi, F. Schüth, *Micropor. Mesopor. Mater.* 77 (2005) 1.
- [62] A. Nagy, G. Mestl, T. Rühle, G. Weinberg, R. Schlögl, *J. Catal.* 179 (1998) 548.
- [63] G.J. Millar, M.L. Nelson, P.J.R. Uwins, *J. Catal.* 169 (1997) 143.
- [64] C.F. Mao, M.A. Vannice, *J. Catal.* 154 (1995) 230.
- [65] J.V. Barth, T. Zambelli, *Surf. Sci.* 513 (2002) 359.

V. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

W 1987 roku ukończyłem Technikum Chemiczne w Lublinie. W tym samym roku rozpocząłem studia wyższe na Wydziale Chemii UMCS w Lublinie. Pracę magisterską pt. „Synteza i badanie właściwości nienasyconych żywic poliestrowych niepodtrzymujących palenia” wykonywałem pod kierunkiem dr hab. Tadeusza Matyni, prof. UMCS w Zakładzie Chemii Polimerów.

W latach 1992 – 1996 byłem słuchaczem studiów doktoranckich na Wydziale Chemii UMCS. Promotorem pracy doktorskiej pt. „Badanie wpływu niejednorodności powierzchni na adsorpcję wielowarstwową i kondensację kapilarną w układach siatkowych metodą Monte Carlo” był prof. dr hab. Andrzej Patrykiewicz. Badania prowadziłem przy wykorzystaniu metod symulacji komputerowych. Analizowałem wpływ określonych typów zaburzeń energetycznych lub strukturalnych powierzchni na przemiany w warstwach adsorpcyjnych, zmiany zwilżalności powierzchni, przebieg kondensacji kapilarnej w układach porowatych.

Po rozpoczęciu pracy w Zakładzie Technologii Chemicznej na Wydziale Chemii UMCS w 1996 roku moje zainteresowania naukowe początkowo koncentrowały się wokół zagadnień związanych niejednorodnością energetyczną powierzchni katalizatorów niklowych stosowanych w reakcji reformingu parowego gazu ziemnego do produkcji gazu syntezowego. W następnych latach zajmowałem się głównie problematyką przemian faz tlenkowych w różnych typach katalizatorów. Badania te dotyczyły szeregu aspektów związanych z formowaniem się fazy aktywnej układów katalitycznych oraz ich dezaktywacją. Podstawowymi narzędziami badawczymi były metody temperaturowo-programowane.

Przez wiele lat uczestniczyłem w pracach nad modyfikacją katalizatorów reformingu parowego węglowodorów w zespole kierowanym przez prof. dr hab. Tadeusza Borowieckiego. Badania katalizatorów niklo-molibdenowych o różnej zawartości niklu i molibdenu, różniących się sposobem preparatyki, prowadzono m.in. we współpracy z Instytutem Nawozów Sztucznych w Puławach oraz Wydziałem Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie. Wybrane wyniki badań dotyczące wpływu promotora molibdenowego zostały omówione w komentarzu do cyklu prac w rozdziale 3.1. Równoległe prowadzono badania wpływu innych promotorów na właściwości katalizatorów. Początkowo dotyczyły one wolframu, następnie ceru, baru, cyny, renu, a w ostatnich latach także metali szlachetnych. Badania realizowane były częściowo w ramach projektów badawczych i zamawianych MNiSW (wykaz projektów omówiono poniżej). Stwierdzono, iż obecność promotorów powodowała zmiany oddziaływań metal-tlen, inicjowała zmiany dyspersji krystalitów oraz zmiany ich właściwości katalitycznych i odporności na zawęglanie, zarówno

w reakcji parowego, jak również suchego reformingu węglowodorów. Przedmiotem prowadzonych przez mnie badań był także wpływ składu, metod otrzymywania i obróbki termicznej na właściwości katalizatorów niklowo-magnezowo-glinowych. Wyniki omówiono w komentarzu do cyklu prac w rozdziale 3.2. Analiza zjawisk związanych z zawęglaniem katalizatorów, niekorzystnych w z punktu widzenia reakcji reformingu parowego, umożliwiła lepsze poznanie sposobu formowania się i właściwości włókien węglowych. Wyniki prezentowano na krajowych i międzynarodowych konferencjach naukowych oraz opublikowano w takich czasopismach jak Pol. J. Env. Stud., 9, (2000) 61, Ads. Sci. Techn., 19 (2001) 455, Appl. Catal. A: General, 224 (2002) 299, Appl. Catal. A: General, 274 (2004) 259, Przem. Chem., 8-9 (2003) 671, Przem. Chem., 8-9 (2003) 748, Pol. J. Chem., 82 (2008) 1733, Przem. Chem., 90 (2011) 1898. Badania powierzchniowych właściwości katalizatorów niklowych prowadziłem przy zastosowaniu metody temperaturowo-programowanej desorpcji (TPD) różnych molekuł testowych, w tym TPD wodoru i amoniaku. Współpraca z zespołem zajmującym się teoretycznym opisem zjawisk zachodzących podczas desorpcji umożliwiła lepszą charakterystykę katalizatorów niklowo-molibdenowych i niklowo-magnezowo-glinowych. Wyniki prac opublikowano w Appl. Catal. A: General, 224 (2002) 299, Langmuir, 21 (2005) 7311.

Moje zainteresowania naukowe obejmowały również zagadnienia związane z przemianami faz tlenkowych w innych grupach katalizatorów. We współpracy z dr hab. Andrzejem Machockim, prof. UMCS początkowo prowadziłem badania mające na celu wyjaśnienie wpływu składu oraz warunków redukcji na właściwości katalizatorów żelazowo-miedziowych uwodornienia tlenku węgla. Prace wykazały, że para wodna utrudniała przebieg redukcji tlenków żelaza i miedzi. Efekt ten wpływał w znacznie większym stopniu na redukcję faz tlenkowych w wysokich temperaturach (Zeszyty Naukowe Politechniki Łódzkiej, Chemia, 47 (1999) 119). Z czasem swoją uwagę skierowałem na katalizatory wykorzystywane w ochronie środowiska, głównie katalizatory utleniania tlenku węgla i metanu. Badania dotyczące wpływu srebra oraz warunków syntezy perowskitów lantanowo-manganowych na ich właściwości utleniająco-redukujące oraz aktywność w reakcji utleniania metanu prowadziłem m.in. w ramach współpracy naukowej z Foundation for Research and Technology – Hellas Institute of Chemical Engineering and High Temperature Chemical Processes (FORTH) w Patras (Grecja) w ramach projektu „Katalizatory piankowe dla wysokotemperaturowych procesów przemysłowych i energetycznych”. Najważniejsze wyniki badań omówiono w rozdziale 4.2.

Katalizatory palladowe należą na najaktywniejszych układów katalitycznych utleniania metanu. Przedmiotem prowadzonych przeze mnie badań był wpływ składu nośników oraz warunków ich syntezy na przebieg redukcji faz tlenkowych w katalizatorach. Stanowiły one uzupełnienie badań właściwości i aktywności katalizatorów prowadzonych w Zakładzie Technologii Chemicznej. Wykazałem, że wprowadzenie do nośnika glinowego otrzymanego metodą zol-żel, wapnia, ceru lub lantanu nie powodowało znaczącego obniżenia redukowalności. Nieznaczne zwiększenie redukowalności obserwowano w przypadku modyfikacji tlenku glinu tlenkiem niklu. Modyfikacja komercyjnego tlenku glinu chromem, kobaltem, żelazem, manganem, miedzią utrudniała przebieg redukcji. Modyfikatory te wpływały na zmniejszenie wielkości krystalitów. Stabilność termiczna faz tlenkowych palladu zależała od składu fazy gazowej. W wysokich temperaturach mogły one ulegać rozkładowi do metalicznego palladu, nawet w obecności tlenu. Rozkład termiczny oraz reutlenianie zależały od właściwości i składu nośnika. Dzięki tym badaniom można było lepiej poznać naturę oddziaływań pallad-tlen oraz ich wpływ na aktywność katalizatorów w reakcji utleniania metanu. Wyniki badań prezentują artykuły zamieszczone m.in. w *Top. Catal.* 52 (2009) 1085, *J. Natural Gas Chem.*, 16 (2007) 342, *Przem. Chem.*, 8-9 (2006) 758. Uzyskane wyniki mają szanse znaleźć także praktyczne zastosowanie. Obecnie uczestniczę w badaniach nad katalizatorami palladowymi w ramach projektu „Proekologiczna technologia utylizacji metanu z kopalń”, który jest finansowanego przez Europejski Funduszu Rozwoju Regionalnego Program Operacyjny Innowacyjna Gospodarka. Celem tego projektu jest przygotowanie katalizatora oraz opracowanie pilotażowej instalacji umożliwiającej utlenienie metanu z powietrza wentylacyjnego kopalń.

Katalizatory palladowe na węglu aktywnym wykorzystywane są w wielu procesach katalitycznych, m.in. redukcji związków organicznych, dehalogenacji, utleniania alkoholi, elektroredukcji, a także jako elektrody w ogniwach paliwowych. Sposób przygotowania katalizatorów ma duże znaczenie praktyczne. Celem badań prowadzonych we współpracy Wojskową Akademią Techniczną w Warszawie było poznanie wpływu sposobu aktywacji katalizatorów na ich właściwości fizykochemiczne oraz elektrokatalityczne. Mój udział w pracach dotyczył badania właściwości redox oraz właściwości powierzchniowych katalizatorów palladowych na węglu aktywnym przy zastosowaniu metod TPR i TPD. Wykazałem, że sposób obróbki utleniającej (utlenianie elektrochemiczne, chemiczne utlenienia za pomocą H_2O_2) miał stosunkowo niewielki wpływ na rodzaj i wielkość tworzących się skupisk PdO. Stwierdzono, że regeneracja tego typu katalizatorów może

odbywać się zarówno w sposób elektrochemiczny jak i chemiczny bez zasadniczych zmian ich właściwości (React. Kinet. Mech. Catal. 101 (2010) 331).

Obecnie przedmiotem realizowanych przez mnie badań są katalizatory palladowo-cynkowe na nośnikach tlenkowych i węglowych. Prowadzone są one w ramach międzynarodowego projektu IRAFC, opisanego w dalszej części autoreferatu.

W latach 2005-2008 kierowałem projektem badawczym MNiSW pn. „Nanostrukturalne katalizatory utleniania CO i związków organicznych”. Celem projektu było opracowanie oraz zbadanie właściwości katalizatorów utleniania CO i związków organicznych. Uzyskano katalizatory manganowe o strukturze tunelowej oraz katalizatory nośnikowe oparte na mezoporowatych materiałach krzemionkowych typu MCM-41 (*Mobil Composition of Matter No. 41*) i MCF (*mesocellular foams*). Katalizatory cechowały się uporządkowaną strukturą porowatą, zawierały ponadto silnie zdyspergowane metale - srebro lub złoto. Najważniejsze wyniki badań omówiono w komentarzu do cyklu prac w rozdziale 4.3. Wyniki badań opublikowano w takich czasopismach jak Appl. Catal. B: Environmental, 75 (2007) 107, J. Mol. Catal. A: Chem., 268 (2007) 15, Catal. Today, 137 (2008) 397, Adsorption, 14 (2008) 247, J Physique IV, 137 (2006) 283.

Katalizatory utleniania tlenku węgla były przedmiotem moich badań prowadzonych w ramach projektu zamawianego PBZ-KBN-11/TO/09/2004/1C. Wykazałem, że katalizatory srebrowe na nośniku glinowym otrzymane metodą DIM charakteryzowały się wysoką aktywnością. Rosła ona wraz ze wzrostem zawartości srebra oraz była porównywalna z aktywnością katalizatorów złotych i palladowych. Dezaktywacja katalizatorów miała miejsce w wysokich temperaturach. Efekt ten szczególnie był widoczny w przypadku katalizatorów z małą zawartością srebra oraz w obecności pary wodnej. Efekty te wiązano z wpływem nośnika na oddziaływanie metal-tlen.

Jednym z kluczowych etapów syntezy mezoporowatych materiałów krzemionkowych typu MCM-41 jest proces usuwania surfaktantów po uformowaniu się struktury porowatej. Badania prezentowane w J. Therm. Anal. Calorim., 96 (2009) 375, podkreślają złożony charakter procesów usuwania templatów. Wykazano, że sposób degradacji bromku heksadecylotrimetyloamoniowego – typowego i popularnego surfaktanta stosowanego do syntezy materiałów typu MCM-41, zależał od składu materiału krzemionkowego i warunków usuwania. Trimetyloamina tworzyła się w niskich temperaturach, heksadeken oraz N,N-dimetyloheksadecyloamina pojawiała się w podwyższonych temperaturach - około 150°C. Reakcje izomeryzacji węglowodorów znacznie łatwiej zachodziły na powierzchni materiałów krzemionkowych modyfikowanych glinem. Aminy oraz ich pochodne były trudniej usuwalne

z wnętrza porów ze względu na obecność centrów Lewisa. W obecności tlenu związki te ulegały utlenieniu do tlenków węgla lub tlenków azotu. Wykazano, że metale przejściowe, takie jak mangan, żelazo lub kobalt, jak również metale szlachetne, w tym złoto, ułatwiały utlenianie i usuwanie produktów przemian templatów. Stwierdzono, że silne efekty egzotermiczne reakcji utleniania mogły ułatwiać aglomerację skupisk cząstek tlenków lub metali.

Badania właściwości skupisk tlenków metali przejściowych formujących się w przestrzeni ograniczonej przez pory nośnika były kontynuowane w ramach kierowanego przeze mnie projektu pn. „Synteza i badania właściwości fizykochemicznych, katalitycznych i magnetycznych wysoko powierzchniowych materiałów tlenkowych” (Grant Zespołowy Prorektora d/s Nauki UMCS) w 2009 roku. Projekt realizowano we współpracy z Zakładem Metod Jądrowych Instytutu Fizyki UMCS. Sole żelaza i kobaltu wprowadzono do dwóch typów nośników - do szerokoporowatej krzemionki oraz nośnika krzemionkowego typu MCM-48, zawierającego wzajemnie przecinające się kanały o średnicy 2,5 nm. Badaniom poddano materiały po kalcynacji oraz po rozpuszczeniu nośników. Właściwości tlenków kobaltu analizowano pod kątem ich właściwości katalitycznych w reakcji reformingu parowego etanolu. Stanowiły one uzupełnienie tematyki poruszanej w ramach równolegle realizowanych projektów związanych z reformingiem parowym alkoholi. Omówienie wyników badań właściwości katalizatorów kobaltowych zamieszczono w komentarzu do cyklu publikacji w rozdziale 3.3. Materiały tlenkowe uzyskane przy zastosowaniu nośnika typu MCM-48 zawierały mniejsze cząstki niż oparte na nośniku szerokoporowatym. Redukcja tlenków żelaza na obu typach nośników przebiegała w podobny sposób jak we wcześniej badanych przez mnie katalizatorach żelazowo-miedziowych. Po usunięciu krzemionki stwierdzono zmniejszenie udziału żelaza na wyższym stopniu utlenienia. W przypadku materiałów Fe/SiO₂ udział fazy superparamagnetycznej wynosił 15 % (pozostałą część stanowiła faza ferromagnetyczna), a po wyizolowaniu z nośnika zmniejszył się do 8%. W materiałach typu Fe/MCM-48 ze względu na duży udział atomów powierzchniowych udział fazy superparamagnetycznej wynosił 80% i nie uległ zmianie po usunięciu matrycy krzemionkowej (Acta Physica Polonica A, 119 (2011) 18).

Analiza przemian faz tlenkowych w katalizatorach żelazowych prowadzona była przez mnie również w ramach badań nad katalizatorami rozkładu podtlenku azotu we współpracy z INS w Puławach. Przebieg redukcji zależał od zawartości żelaza i warunków obróbki termicznej. Wysoka temperatura kalcynacji powodowała powstawanie glinianów żelaza o wyższej temperaturze redukcji. Wykazano, że dominującym czynnikiem warunkującym

wysoką aktywność katalizatorów była wysoka powierzchnia katalizatorów. Zwrócono uwagę na konieczność doboru właściwych warunków preparatyki katalizatorów, które powinny zapewniać uzyskanie materiałów o wysokiej stabilności termicznej oraz odporności na działanie pary wodnej i tlenku azotu (Catal. Today, 137 (2008) 403).

Ciekawym etapem w mojej pracy naukowej był udział w badaniach właściwości próbek gruntu z powierzchni Księżyca realizowanych przez szeroki zespół badawczy Wydziału Chemii UMCS. W literaturze rozważano możliwość pozyskiwania tlenu na Księżycu z wody powstającej podczas redukcji minerałów żelaza lub tytanu. Badania prowadziłem przy zastosowaniu technik temperaturowo-programowanych. Wykazałem wpływ składu chemicznego próbek oraz obróbki termicznej na przebieg procesów redukcji i utleniania żelaza w minerałach pochodzących z różnych obszarów powierzchni Księżyca. W próbce pochodzącej z misji Apollo 11 dominowały minerały bogate w żelazo, m.in. ilmenit (FeTiO_3), oliviny ($(\text{Fe,Mg})\text{SiO}_4$), pirokseny $(\text{Ca,Fe,Mg})_2\text{Si}_2\text{O}_6$, próbka Apollo 12 zawierała większe ilości olivinu, natomiast w próbce Apollo 16 dominowały plagiokliazy. Konsumpcja wodoru podczas redukcji faz tlenkowych w zakresie do 900°C była największa w próbce pochodzącej z misji Apollo 11, najmniejsza w próbce pochodzącej z misji Apollo 16, proporcjonalnie do zawartości żelaza i rodzaju minerałów w próbkach. Największą redukowalność wykazywała próbka z misji Apollo 11. Badania wykazały wzrost redukowalności minerałów po następujących po sobie cyklach redukcji-utleniania.

W latach 2007 – 2008 brałem udział w realizacji polsko-greckiego projektu „Wieloskładnikowe nanomateriały katalityczne dla wytwarzania czystej energii”. Badania dotyczyły katalizatorów reformingu alkoholi do wodoru, który mógłby być wykorzystywany do zasilania ogniw paliwowych do wytwarzania energii elektrycznej. Badania katalizatorów produkcji wodoru z bioetanolu kontynuowałem w latach 2008 – 2011 w ramach projektu badawczego MNiSW „Wysoko-selektywny katalizator konwersji etanolu do wodoru”. Równolegle uczestniczyłem także w realizacji międzynarodowego projektu badawczego Europejskiej Przestrzeni Badawczej (European Research Area) Generalnego Sekretariatu Badań Naukowych Komisji Europejskiej, ACENET ERA-NET (Applied Catalysis European NETwork) No. ACE.07.009, „Wodór z bio-alkoholi: efektywna droga produkcji wodoru na nowych katalizatorach reformingu (Hydrogen from bio-alcohols: An efficient route for hydrogen production via novel reforming catalysts NUCAT4HYDROGEN)”. Prowadzone przez mnie badania dotyczyły procesów utleniania i redukcji katalizatorów, mechanizmu formowania się fazy aktywnej przy zastosowaniu metod TPR/TPO oraz spektroskopii w podczerwieni (DRIFT), a także zmian właściwości powierzchniowych przy zastosowaniu

technik temperaturowo-programowanej desorpcji molekuł testowych. Łącznie badania objęły szeroką grupę katalizatorów niklowych i kobaltowych na różnych nośnikach, w tym Al_2O_3 , ZnO , TiO_2 , MnO_x , CeO_2 , ZrO_2 , CeZrO_x oraz z dodatkiem promotorów Na, K. Część wyników dotyczących przemian faz tlenkowych w katalizatorach kobaltowych reformingu parowego etanolu opisano w komentarzu do cyklu prac w rozdziale 3.3. Stwierdzono, że przebieg redukcji katalizatorów niklowych i kobaltowych uzależniony był od składu, właściwości powierzchniowych i utleniająco-redukujących nośników. Prowadzone badania umożliwiły wskazanie optymalnych warunków aktywacji katalizatorów, wyjaśnienie zmian ich właściwości katalitycznych oraz określenie kierunków modyfikacji katalizatorów. Wyniki badań prezentują artykuły zamieszczone w *Catal. Lett.*, 128 (2009) 443, *Appl. Surf. Sci.*, 25 (2010) 5551, *Cat. Today* 176 (2011) 131, *Cat. Today* 176 (2011) 97, *Cat. Today*, 176 (2011) 28

Od 2009 roku biorę udział w realizacji międzynarodowego projektu „Development of an Internal Reforming Alcohol High Temperature PEM Fuel Cell Stack”, realizowanego w ramach konkursu FCH-JU-2008-1 Fuel Cell and Hydrogen Joint Undertaking, Programme of the European Community. Celem projektu jest opracowanie baterii wysokotemperaturowych ogniw paliwowych PEM z wewnętrznym reformingiem alkoholi. Projekt jest realizowany przez międzynarodowe konsorcjum: Wydział Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, NedStack Fuel Cell Technology BV z Holandii, Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS, Strasbourg) z Francji, Foundation for Research & Technology-Hellas, Institute of Chemical Engineering & High Temperature Chemical Processes (FORTH/ICE-HT) z Grecji, Institut für Mikrotechnik Mainz GmbH z Niemiec. Mój udział w projekcie dotyczy głównie współpracy w zakresie opracowania oraz badania właściwości utleniająco-redukujących katalizatorów palladowo-cynkowych oraz ich właściwości powierzchniowych przy zastosowaniu metod temperaturowo-programowanych i spektroskopii w podczerwieni (DRIFT).

Obecnie prace nad nowymi wysoko powierzchniowymi nośnikami glinowo-cynkowymi, wykraczające poza ramy wyżej wymienionego projektu, realizuję w ramach międzynarodowego projektu badawczego PIRSES-GA-2008-230790 pt. „Hybrid nanocomposites and their applications (Compositum)”. Otrzymano nośniki tlenku cynku o różnych właściwościach strukturalnych i powierzchniowych. Wykazano, że prowadzenie syntezy w obecności odpowiednio wysokiego stężenia surfaktantów prowadzi do uzyskania mezoporowatych nośników cynkowych o powierzchni właściwej przekraczającej $300 \text{ m}^2/\text{g}$.

Badania nad katalizatorami reformingu parowego etanolu będą kontynuowane przez mnie w ramach projektu Program Działań Zintegrowanych POLONIUM, pt. „Poznanie mechanizmu reformingu etanolu na modelowych katalizatorach Co i Ni z nośnikiem ZnO” w latach 2012-2013. Zaplanowano preparatykę modeli katalizatorów kobaltowych metodą fizycznego osadzania par na powierzchni monokryształów tlenku cynku o różnej powierzchniowej terminacji oraz badanie otrzymanych układów katalitycznych w warunkach wysokiej próżni przy zastosowaniu zaawansowanych technik badawczych.

Wyniki realizowanych przez mnie badań zostały opublikowane w 43 artykułach w czasopismach znajdujących się w bazie Journal Citation Reports (JCR), a także w 17 artykułach w innych czasopismach i materiałach konferencyjnych. Krótkie 1-2 stronicowe abstrakty zamieszczane były także w pozostałych materiałach konferencyjnych. Wykaz artykułów przedstawiłem w Załączniku 4. Wyniki badań prezentowano łącznie na 124 krajowych i międzynarodowych konferencjach naukowych. Pełny wykaz konferencji zamieściłem w Załączniku 6.

- **Sumaryczny *impact factor* publikacji naukowych według listy Journal of Citation Reports (JCR) zgodnie z rokiem opublikowania – 75,493**
- **Liczba cytowań publikacji według bazy Web of Science (WoS)**
 - z autocytoowaniami - 319
 - bez autocytoowań – 267
- **Indeks Hirscha opublikowanych publikacji według bazy WoS – 11**

Udział w międzynarodowych i krajowych projektach badawczych

Projekty międzynarodowe

- 2003 Projekt badawczy KBN 022/2001-2002 (3397/R00/R02), *Katalizatory piankowe dla wysokotemperaturowych procesów przemysłowych i energetycznych*, Współpraca naukowa z Foundation for Research and Technology – Hellas Institute of Chemical Engineering and High Temperature Chemical Processes w Patras, Grecja, wykonawca.
- 2006 - 2007 Projekt badawczy w ramach Protocol of the Third Polish-Greek Joint Commission Meeting (Working Programme for the years 2006-2007) Nr 11/2006, *Wieloskładnikowe nanomateriały katalityczne dla wytwarzania czystej energii - Multicomponent catalytic nanomaterials for clean energy*

production, współpraca z Foundation for Research & Technology-Hellas, Institute of Chemical Engineering and High Temperature Chemical Processes (FORTH/ICE-HT) w Patras, wykonawca.

- 2008 - 2011 Projekt badawczy Europejskiej Przestrzeni Badawczej (European Research Area) Generalnego Sekretariatu Badań Naukowych Komisji Europejskiej, ACENET ERA-NET (Applied Catalysis European NETwork) No. ACE.07.009, *Hydrogen from bio-alcohols: An efficient route for hydrogen production via novel reforming catalysts NUCAT4HYDROGEN (Wodór z bio-alkoholi: efektywna droga produkcji wodoru na nowych katalizatorach reformingu)*, w ramach konkursu *Innovative, sustainable catalytic processes with improved energy and carbon efficiency (Innowacyjne, zrównoważone procesy katalityczne z udoskonaloną efektywnością energetyczną i węglową)*, Foundation for Research & Technology-Hellas, Institute of Chemical Engineering & High Temperature Chemical Processes (FORTH/ICE-HT) z Grecji, University of Barcelona z Hiszpanii, Advent Technologies S.A. z Grecji, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, wykonawca.
- 2009 - 2012 Projekt badawczy PIRSES-GA-2008-230790, *Hybrid nanocomposites and their applications (Compositum)*, w ramach SEVENTH FRAMEWORK PROGRAMME Marie Curie Actions, People, International Research Staff Exchange Scheme, z udziałem National Academy of Sciences of Ukraine, Budapest University of Technology and Economics, National Technical University of Athens, University of Brighton, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, wykonawca.
- 2009 - 2012 Projekt badawczy (collaborative project) No 245202, *Development of an Internal Reforming Alcohol High Temperature PEM Fuel Cell Stack*, w ramach konkursu FCH-JU-2008-1 Fuel Cell and Hydrogen Joint Undertaking, Programme of the European Community, międzynarodowe konsorcjum: Wydział Chemii Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, NedStack Fuel Cell Technology BV z Holandii, Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS, Strasbourg) z Francji, Foundation for Research & Technology-Hellas, Institute of Chemical Engineering & High Temperature Chemical Processes (FORTH/ICE-HT) z Grecji, Institut für Mikrotechnik Mainz GmbH z Niemiec, wykonawca.

2012 - 2013 Program Działań Zintegrowanych POLONIUM, *Poznanie mechanizmu reformingu etanolu na modelowych katalizatorach Co i Ni z nośnikiem ZnO* wykonawca.

Projekty krajowe

1998 - 2001 Projekt badawczy Nr 3T09B00715, *Wpływ stanu powierzchni katalizatorów Ni-Mo/Al₂O₃ na kinetykę i selektywność procesu reformingu parowego węglowodorów*, wykonawca.

2000 - 2003 Projekt badawczy Nr PBZ/KBN/018/T09/99/5b, *Chemia C1 – procesy przemian chemicznych metanu (gazu ziemnego)*, zadanie badawcze: *Nowe procesy otrzymywania gazów syntezowych do produkcji amoniaku i metanolu i katalizatory dla tych procesów*, wykonawca.

2000 - 2003 Projekt badawczy Nr PBZ/KBN/018/T09/99/5a, *Chemia C1 – procesy przemian chemicznych metanu (gazu ziemnego)*, zadanie badawcze: *Układy NiO-MgO-Al₂O₃ jako aktywne i odporne na dezaktywację katalizatory konwersji metanu z parą wodną i dwutlenkiem węgla*, wykonawca.

2000 - 2003 Projekt badawczy Nr PBZ/KBN/018/T09/99/2c, *Chemia C1 – procesy przemian chemicznych metanu (gazu ziemnego)*, zadanie badawcze: *Utleniające sprzężanie metanu do etylenu*, wykonawca.

2005 - 2008 Projekt badawczy KBN 3T09B11429, *Nanostrukturalne katalizatory utleniania CO i związków organicznych*, **kierownik projektu**.

2005 - 2008 Projekt badawczy Nr 3T09B12429 – *Badania nad nowym procesem otrzymywania gazów syntezowych*, wykonawca.

2005 - 2008 Projekt badawczy zamawiany PBZ-KBN-11/TO/09/2004/1C, *Nowe materiały katalityczne jako podstawa procesów chemicznych przyjaznych dla środowiska – Zastosowanie techniki DIM do otrzymywania zdyspergowanych katalizatorów metalicznych i stopowych o kontrolowanych właściwościach fizykochemicznych i katalitycznych dla kluczowych procesów przemysłowych i ochrony środowiska*, wykonawca.

2007 - 2010 Projekt badawczy zamawiany Nr PBZ-MEiN-2/2/2006, *Chemia perspektywicznych procesów produkcji i konwersji węgla. Zadanie II. 3. Katalizatory reformingu gazu wieloskładnikowego w reaktorach ogrzewanych gazem procesowym (GHR)*, wykonawca.

- 2008 - 2011 Projekt badawczy MNiSW N N204 228534, *Wysoko-selektywny katalizator konwersji etanolu do wodoru*, wykonawca.
- 2009 - 2012 Projekt badawczy, UDA-POIG.01.03.01-00-072/08-00, *Proekologiczna technologia utylizacji metanu z kopalń*, finansowany przez Europejski Funduszu Rozwoju Regionalnego Program Operacyjny Innowacyjna Gospodarka, 2007 – 2013, Działanie 1.3 Poddziałanie 1.3.1, realizowany w ramach "Konsorcjum Utylizacji Metanu z Pokładów Węgla Podziemnych Kopalń" utworzone przez AGH Kraków, Politechnikę Wrocławską i Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, wykonawca.

Projekty UMCS

- 2005 Grant interdyscyplinarny zespołowy Prorektora UMCS d/s Nauki i Badań *Badania właściwości układów Pd/tlenek metalu stosowanych w katalitycznej reakcji całkowitego utleniania metanu*, wykonawca.
- 2007 Grant Zespołowy Prorektora d/s Nauki UMCS, *Analiza kinetyczna zaburzeń izotopowo znaczonego metanu ($^{12}\text{CH}_4/^{13}\text{CH}_4$) w reakcji jego utleniania na katalizatorach Pd/Al₂O₃ i Pt/Al₂O₃*, wykonawca.
- 2009 Grant Zespołowy Prorektora d/s Nauki UMCS, *Synteza i badania właściwości fizykochemicznych, katalitycznych i magnetycznych wysoko-powierzchniowych materiałów tlenkowych*, **kierownik projektu**.

Pobyty za granicą, staże naukowe

- Foundation for Research and Technology – Hellas, Institute of Chemical Engineering and High Temperature Chemical Processes, Patras, Grecja
 - 2001 r. - 1/2 miesiąca,
 - 2003 r. - 1/2 miesiąca,
 - 2007 r. - 1/4 miesiąca,
 - 2008 r. - 1/4 miesiąca.

W związku z realizacją międzynarodowych projektów badawczych NUCAT4HYDROGEN oraz IRAFC uczestniczyłem w cyklicznych krótkich spotkaniach roboczych w zagranicznych ośrodkach naukowo-badawczych poszczególnych udziałowców projektów.

Najważniejsze nagrody i wyróżnienia wynikające z prowadzenia badań naukowych lub prac rozwojowych

- Nagroda Dziekana Wydziału Chemii UMCS – wyróżnienie pracy magisterskiej w roku akademickim 1991/1992.
- Nagroda Indywidualna JM Rektora UMCS II^o – stopnia za szczególnie ważne i twórcze osiągnięcia w roku akademickim 2004/2005.

Wyniki prowadzonych przez mnie badań prezentowałem w formie komunikatów na krajowych i międzynarodowych konferencjach naukowych

1. A. Machocki, W. Gac, J. Gryglicki, M. Czubryt-Idzik, Termoprogramowana redukcja katalizatorów FeCu/SiO₂, *Zastosowanie technik temperaturowo-programowanych w charakteryzacji i badaniach katalizatorów i reakcji katalitycznych*, Zastosowanie technik temperaturowo-programowanych w charakteryzacji i badaniach katalizatorów i reakcji katalitycznych, Konopnica, 24-25 września 1998.
2. B. Stasińska, W. Gac, G. Giecko, M. Pańczyk, S. Pasieczna, T. Borowiecki, *Study of promoted nickel catalysts in reforming of n-butane with CO₂*, 5th International Seminar on Catalytic DENOX, Lublin - Kazimierz Dolny, 8-10 października 1999.
3. W. Gac, M. Czubryt-Idzik, J. Sikorska, B. Wal, M. Pielach, T. Borowiecki, *Studies of Promoted Nickel Catalysts for Steam Reforming of Hydrocarbons*, VI Ukrainian - Polish Symposium on Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and Their Technological Applications, Odessa, Ukraina, 9-13 września 2001.
4. W. Gac, T. Borowiecki, W. Makowski, R. Dziembaj, *Wysokotemperaturowe wygrzewanie katalizatorów modelowych Ni i Ni-Mo w mieszaninach z parą wodną*, XXXIII Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, Kraków, 21-23 marca 2001.
5. T. Borowiecki, A. Denis, W. Gac, I. Lesisz-Piekucińska, *Rozkład metanu na katalizatorach NiO-MgO-Al₂O₃ - metoda otrzymywania wodoru*, XLVI Zjazd PTChem i SITPCh, Lublin, 15-18 września 2003.
6. W. Gac, *FT-IR/PAS studies of silver modified manganese catalysts*, 35 Winter School on Wave and Quantum Acoustics, Ustroń, 1-2 marca 2006.
7. W. Gac, *Oxidation of carbon monoxide and methanol in the presence of nanostructured silver manganese catalysts*, 1st International Seminar on Application of Catalysis in Environmental Protection (11th International Seminar on Catalytic DENOX) Lublin, 31 sierpień – 2 wrzesień 2006.

8. W. Gac, J. Ryzkowski, S. Pasieczna, *Badania rozkładu prekursorów katalizatorów złotych i srebrnych*, V Kongres Technologii Chemicznej, Poznań, 11-15 września 2006.
9. W. Gac, G. Giecko, S. Pasieczna-Patkowska, J. Ryzkowski, A. Deryło-Marczewska, G. Żukociński, *Synthesis and physicochemical properties of noble metals and transition metal oxides confined in the silica mesoporous materials MCM-41*, The 4th International Workshop on Functional and Nanostructured Materials FNMA'07, Gdańsk, 1-6 września 2007.
10. W. Gac, G. Giecko, T. Borowiecki, *An application of the cryptomelane type silver manganese oxides in the abatement of air pollutions*, AWPA 2007, International Symposium on Air and Water pollution Abatement, Zakopane, 21-23 czerwca 2007.
11. W. Gac, A. Dębczak, W. Zawadzki, A. Deryło-Marczewska, G. Żukociński, *Studies of silica mesoporous materials modified with manganese and noble metals*, 37 Winter School on Wave and Quantum Acoustics, Wisła, 27 – 29 lutego 2008.
12. W. Gac, S. Pasieczna-Patkowska, G. Giecko, A. Machocki, J. Ryzkowski, T. Borowiecki, A. Deryło-Marczewska, G. Żukociński, *The influence of transition metal oxides and gold on the properties of silica mesoporous materials*, Catalysis for Society, XL Annual Polish Conference on Catalysis, Kraków, 11 – 15 maja 2008.
13. T. Borowiecki, A. Denis, W. Gac, W. Zawadzki, *Rozkład metanu na katalizatorach Ni-Cu/SiO₂*, 54 Zjazd PTChem i SITPChem, Lublin, 18-22 września 2011.
14. W. Gac, A. Denis, A. Machocki, T. Ioannides, *Thermal decomposition of cobalt and manganese fumarates and gluconates*, ICVMTT33 and 3rd COMPOSITUM, Zamość, 26 -30 czerwca 2011.

Recenzowanie publikacji

Recenzowałem prace do takich czasopism, jak: Applied Catalysis B, Applied Surface Science, Catalysis Letters, Catalysis Today, Chemical Engineering Journal, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Microporous & Mesoporous Materials.

