

Skład powierzchniowy katalizatorów kobaltowych do reformingu parowego etanolu

TURCZYNIAK SYLWIA

Streszczenie rozprawy doktorskiej

Wstęp

XXI wiek przyniósł wiele zmian, które dowiodły, że stabilność ekonomiczna świata jest jedynie pozorna. Eksperci ostrzegają przed nadchodzącym kryzysem energetycznym i sygnalizują, że to najwyższy czas, aby podjąć kroki w kierunku planowania nowych inwestycji, mających na celu zapewnienie bezpieczeństwa energetycznego. Obawy ekspertów nie są bezpodstawne. Dla przykładu, znaczące przerwy w dostawach energii eklektycznej, które w 2003 roku uderzyły Europę i Północną Amerykę, wskazały na potrzebę rozwoju bezpiecznego sektora energetycznego, co można osiągnąć zwiększając wydajność obecnie istniejących sieci, jak również i budowę nowych infrastruktur energetycznych [1, 2]. Kraje członkowskie Unii Europejskiej są „zachęcane” do korzystania z naturalnych źródeł energii, takich jak energia wody, wiatru czy słońca. Jednak ostatnio obserwowane zmiany klimatyczne mogą budzić słuszne obawy przed tego typu inwestycjami. Przykładem może być sytuacja jaka miała miejsce w Polsce, w sierpniu 2015 roku [3–6]. Fale upałów wykazały, że w Europie wciąż są kraje, które w pewnych sytuacjach, balansują na krawędzi ich możliwości energetycznych.

Ponadto, niektóre państwa takie jak Polska czy Francja są krajami wybitnie nizinnymi z niskim rocznym poziomem opadów deszczu, budowa nowych elektrowni wodnych w wielu przypadkach może być nieopłacalna. Według doniesień z 2015 roku [7–10], zainteresowanie sektorem energii słonecznej i wiatrowej cieszy się rosnącą popularnością na całym świecie, pomimo ograniczeń klimatycznych. Niestety, ostatnie doniesienia [11] wskazują, że z powodu jest ogólnego spadku cen energii opłacalność inwestycji związanych wykorzystaniem energii wiatru może ulec obniżeniu, stąd też np. rząd Danii zaniechał instalowania nowych turbin wiatrowych.

Innym, bardzo obiecującym źródłem energii, które może sprostać wymaganiom zrównoważonego źródła energii, jest biomasa. Fermentacja części roślin zawierających w składzie cukier i skrobię prowadzi do otrzymania bio-etanolu [12–15], który z kolei można zastosować jako czyste paliwo w silnikach spalinowych [16]. Jednak lepszą wydajność

energetyczną można uzyskać gdy bio-etanol zostanie przetworzony na wodór, w wyniku reakcji katalitycznego reformingu parowego (*ESR, ethanol steam reforming*) [17] ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{(g)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(g)} \rightarrow 6\text{H}_{2(g)} + 2\text{CO}_{2(g)}$). Uzyskany w ten sposób wodór można wykorzystać zarówno w stacjonarnych ogniwach paliwowych, jak i w rozwiązaniach transportowych [18–20]. Niewątpliwe zalety bio-etanolu i wodoru zostały wnikliwie przedstawione we wstępie niniejszej pracy doktorskiej.

Jak już wspomniano, reakcja reformingu parowego etanolu jest procesem katalitycznym, stąd też wymaga katalizatora. Spośród różnych układów katalitycznych, te z kobaltową fazą aktywną są uważane za jedne z najbardziej obiecujących [21–23], stąd wiele zespołów badawczych skupia się na ich badaniu i rozwoju tychże katalizatorów. W celu stabilizacji cząstek kobaltu i uniknięcia ich spiekania katalizatora, naukowcy zasugerowali osadzanie kobaltu na nośnikach tlenkowych [24–26], takich jak: tlenek glinu, tlenek ceru, tlenek cyrkonu, tlenek cynku, itp. Badania właściwości kobaltu, osadzonego na wymienionych nośnikach, doprowadziły do wniosku, że nośniki z właściwościami redox [25, 27, 28], dużą mobilnością tlenu i możliwością jego magazynowania [29] (np. tlenek ceru), są jednymi z najlepszych kandydatów. Z drugiej strony, dobra stabilność termiczna tlenku cyrkonu również czyni go potencjalnym kandydatem dla nośnikowych katalizatorów kobaltowych, pomimo iż tlenek ten wykazuje niską mobilność tlenu i jest praktycznie nieredukowalny.

Niestety, katalizatory kobaltowe, nawet te z nośnikami o właściwościach redox, okazały się podatne na zawęglanie [30, 31]. Zminimalizowanie ilości tworzącego się węgla, a tym samym wydłużenie czasu pracy katalizatora, można osiągnąć poprzez dodatek metali alkaicznych (np. Na czy K) [22, 32–35]. Promocja metalami alkaicznymi pozwoliła na znaczną poprawę aktywności, selektywności i odporności katalizatora na tworzenie się depozytu węglowego [32, 33, 36–38].

W celu poprawy własności układów katalitycznych niezwykle ważne jest poznanie i zrozumienie stanu chemicznego i jego zmian zachodzących na powierzchni katalizatora w trakcie reakcji (stopienia utlenienia składników katalizatora, stężenia różnych cząstek zaadsorbowanych na powierzchni), tym samym mogących wpływać na skuteczność (aktywność, selektywność) pracy katalizatora. Zrozumienie stanu chemicznego „pracującego” katalizatora i jego ewentualnych zmian pozwoli na zasugerowanie racjonalnych strategii poprawy katalizatora i rzuci też nowe światło na rozwój układów katalitycznych.

Obecny stan wiedzy, znaczące zagadnienia i osiągnięcia dotyczące reformingu parowego etanolu prowadzonego na katalizatorach kobaltowych, zostały wnikliwie

przedstawione i omówione w przeglądzie literaturowym rozprawy, zatytułowanym „Otrzymywanie wodoru na drodze katalitycznego reformingu etanolu”.

Główne cele pracy doktorskiej

Praca ukierunkowana jest na poznanie i zrozumienie wpływu stanu powierzchni na właściwości katalityczne niepromowanych i promowanych katalizatorów kobaltowych z tlenkowymi nośnikami cerowymi i cyrkonowymi, różniącymi się rozmiarem cząstek (nano – HS (wysoko-powierzchniowy) i mikro – LS (nisko-powierzchniowy)). Część eksperymentalna rozprawy składa się z pięciu rozdziałów. Pierwszy poświęcony jest badaniom prowadzonym w warunkach niskiego ciśnienia (0.2 (*in-situ*), 4, 10, and 20 mbar) w 420°C na wysoko-powierzchniowym katalizatorze Co/CeO₂. W kolejnych czterech rozdziałach zaprezentowano wyniki badań prowadzonych przy całkowitym ciśnieniu równym 1 atm. W dwóch z tych rozdziałów przedstawiono wpływ stosunku molowego H₂O/EtOH (3/1, 9/1, 12/1 mol/mol, 420°C) na stan powierzchni i właściwości katalityczne niepromowanych nisko- i wysoko-powierzchniowych katalizatorów Co/CeO₂ i Co/ZrO₂, jak również i promowanych potasem wysoko-powierzchniowych katalizatorów Co/CeO₂ i Co/ZrO₂. Pozostałe dwa rozdziały części eksperymentalnej poświęcone są badaniom reakcji reformingu parowego etanolu na niepromowanych i promowanych potasem katalizatorach z tlenkiem ceru i cyrkonu jako nośniki kobaltu, w reakcji ESR prowadzonej maksymalnie przez kilka godzin (H₂O/EtOH = 12/1 mol/mol, 420°C).

Główne cele pracy zostały przedstawione we wstępie do rozprawy i zawierają:

- (i) określenie stanu utlenienia składników katalizatora po jego kalcynacji, bezpośrednio po wstępnej redukcji wodorem i w trakcie reakcji ESR,
- (ii) porównanie wpływu dyspersji nośników, cerowego i cyrkonowego, na stan utlenienia kobaltu w warunkach ESR, oraz na selektywność procesu,
- (iii) zrozumienie wpływ warunków reakcji (ciśnienie, stosunek molowy H₂O/EtOH) na stan powierzchni, stopień przereagowania etanolu, selektywność oraz tworzenie się depozytu węglowego,
- (iv) określenie która z form kobaltu Co(0) czy Co(II) dominuje w warunkach reakcji ESR,
- (v) wyjaśnienie wpływu promotora potasowego na stan utlenienia fazy aktywnej i nośnika w warunkach ESR, stopień przereagowania etanolu, selektywność oraz tworzenie się depozytu węglowego,

- (vi) określenie cząstek i miejsc specyficznych znajdujących się na powierzchni katalizatora i mogących wpływać na przebieg procesu ESR.
- (vii) zrozumienie wpływu czasu reakcji ESR na stan powierzchni katalizatorów oraz ich właściwości katalityczne w reakcji ESR.
- (viii) uzyskanie nowych informacji, które mogą przyczynić się do wyjaśnienia mechanizmu reakcji ESR na katalizatorach kobaltowych z tlenkiem ceru i cyrkonu jako nośnikami kobaltu,
- (ix) rozwinięcie i uzupełnienie aktualnego stanu wiedzy.

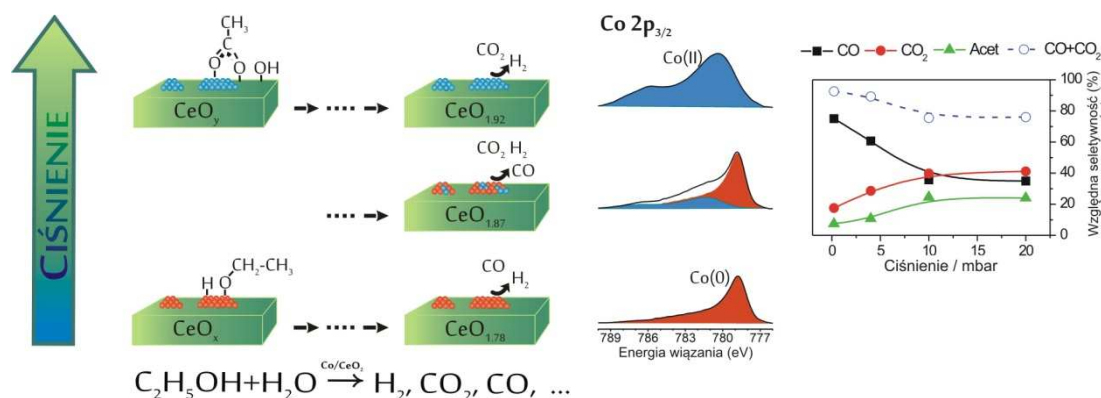
Rolą tego streszczenia jest krótkie podsumowanie najważniejszych wyników badań eksperymentalnych, w kolejności w jakiej zostały przedstawione w rozprawie.

Dyskusja wyników badań eksperymentalnych

Katalizator kobaltowy z wysoko-zdyspergowanym (HS, wysoko-powierzchniowym) nośnikiem cerowym otrzymano metodą impregnacyjną [27] i scharakteryzowano z wykorzystaniem technik XRF, XRD, nisko-temperaturowej adsorpcji azotu i chemisorpcji wodoru. Średni rozmiar krystalitów kobaltu dla tego katalizatora, określony metodą chemisorpcji wodoru, był bardzo mały (3.8 nm). Główną techniką, która została wykorzystana w celu charakterystyki zmian stanu jego powierzchni w warunkach ESR była rentgenowska spektroskopia fotoelektronów (XPS). Skład produktów gazowych, takich jak wodór i związki zawierające węgiel, analizowano w trakcie przebiegu reakcji przy użyciu spektrometru masowego, w celu znalezienia korelacji pomiędzy chemicznym stanem powierzchni a efektami ESR.

Stan powierzchni i właściwości katalityczne katalizatora HS-Co/CeO₂ (pre-redukowanego wodorem) w warunkach ESR (H₂O/EtOH = 3/1 mol/mol, 420°C) określono w zakresie ciśnień 0.2–20 mbar. Badania wykazały, że wzrost ciśnienia wpływa na stan utlenienia powierzchni katalizatora (Rys. 1), co w konsekwencji ma wpływ na dystrybucję produktów węglowych (Rys. 1). Pod ciśnieniem 0.2 mbar, kiedy powierzchnia katalizatora była silnie zredukowana, w składzie analizowanych produktów zawierających węgiel dominował tlenek węgla. Przewaga jonów Ce(III) była najprawdopodobniej związana z dużą ilością grup hydroksylowych zaadsorbowanych na powierzchni katalizatora, które w warunkach niskiego ciśnienia (0.2 mbar) raczej hamowały niż promowały przebieg reakcji ESR. Może to sugerować, że w warunkach niskociśnieniowych, chemisorpcja z fazy gazowej jest faworyzowana na silnych centrach chemisorpcyjnych, ograniczających mobilność

(dyfuzję) cząstek po powierzchni. Mniejsza mobilność grup hydroksylowych i innych zaadsorbowanych cząstek, ogranicza możliwość dalszych przemian i z powodu zajętych miejsc adsorpcyjnych hamuje adsorpcję reagentów.



Rys. 1 Wpływ ciśnienia (0.2–20 mbar) na stan powierzchni i dystrybucję produktów węglowych (HS-Co/CeO₂, H₂O/EtOH=3/1 mol/mol, 420°C).

Zwiększenie ciśnienia (4–20 mbar) spowodowało pojawienie się tlenkowej fazy kobaltowej – CoO_x (Rys. 1), wzrost ilości jonów Ce(IV) w strukturze powierzchni nośnika oraz zaadsorbowanych na powierzchni grup zawierających tlen. Zmiany te wpłynęły na wzrost udziału dwutlenku węgla w analizowanych produktach węglowych. Na tej podstawie stwierdzono, że większy udział dwutlenku węgla w produktach poreakcyjnych może być związany ze stanem utlenienia powierzchni; jednakże, może być również spowodowany dodatkowym zaangażowaniem słabych miejsc adsorpcyjnych w przemiany ESR.

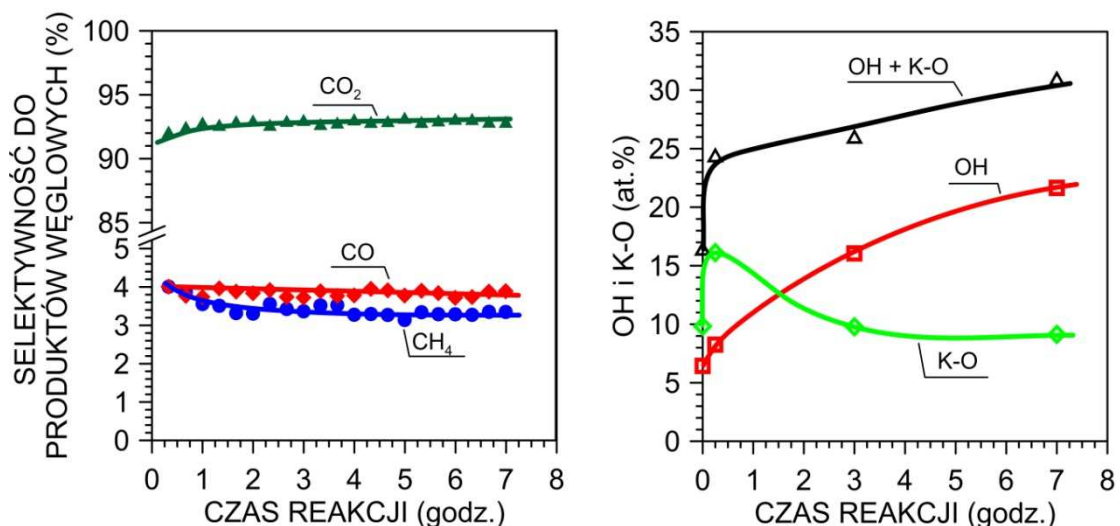
Dalsze badania katalizatora HS-Co/CeO₂ były prowadzone przy większym ciśnieniu cząstkowym par i dla różnych stężeń reagentów (H₂O/EtOH = 3/1, 9/1, 12/1 mol/mol, p_{cząstkowe} = 57 mbar, p_{całkowite} = 1 atm, 420°C). Wykazano, że stan utlenienia kobaltu w katalizatorach z tlenkiem ceru nie jest głównym czynnikiem wpływającym na selektywność katalizatora, podczas gdy obecność powierzchniowo-zaadsorbowanych grup hydroksylowych odgrywa bardzo istotną rolę. Nie jest to zaskakujące, ponieważ można oczekiwać, że w zależności od warunków reakcji, zaadsorbowane grupy zawierające w swoim składzie tlen, mogą hamować lub ułatwiać niektóre ścieżki reakcji, jak również mogą nie mieć na nie wpływu.

Podobne badania prowadzone na katalizatorze z nisko-zdyspergowanym nośnikiem cerowym (średni rozmiar krystalitów kobaltu 39.3 nm) doprowadziły do innego znaczącego wniosku. Oprócz ilości zaadsorbowanych grup zawierających tlen, duże znaczenie mogą mieć również inne czynniki, takie jak morfologia katalizatora czy miejsca, gdzie grupy tlenowe są zaadsorbowane.

Badania wykazały, że promotor potasowy wprowadza nowy typ selektywnych miejsc, $K^{\delta+}-O_{surf}^{\delta-}$ (dalej oznaczonych w formie skróconej: K–O), których ilość rośnie wraz ze wzrostem nadmiaru wody w mieszaninie reakcyjnej. Miejsca te promują reakcję reformingu etanolu, stanowiąc źródło dodatkowego tlenu. Wyraźny wpływ powierzchniowego stężenia grup OH i miejsc $K^{\delta+}-O_{surf}^{\delta-}$ na selektywność ESR do produktów gazowych, na promowanych i nie promowanych katalizatorach możliwy jest aż do uzyskania maksymalnych wydajności wodoru i dwutlenku węgla, wynikających z danych termodynamicznych.

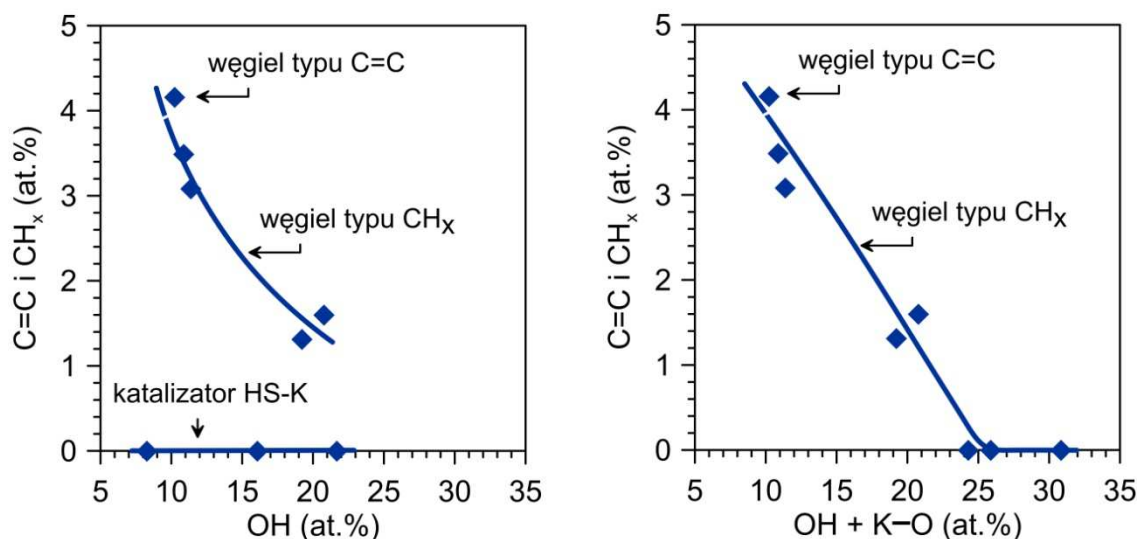
Podatność katalizatorów na zawęglanie, była szczególnie wyraźna dla reakcji prowadzonej przy stechiometrycznym stosunku reagentów (3/1 mol/mol). Wyniki badań dowiodły, że rodzaj tworzącego się depozytu węglowego zależy zarówno od morfologii nośnika jak i wielkości cząstek kobaltu. Na katalizatorze z większymi cząstkami kobaltu faworyzowany jest wzrost włókien (wiskerów, *ang. whiskers*) węglowych, podczas gdy na powierzchni katalizatora nano-zdyspergowanego węgiel osadzany jest stopniowo na najbardziej zewnętrznych warstwach katalizatora. Ilość osadzonego węgla została zdecydowanie zmniejszona w wyniku promocji katalizatora z nośnikiem nano-cerowym potasem.

Znaczenie grup hydroksylowych i miejsc K–O potwierdziły badania stabilności właściwości katalizatorów w trakcie ESR, prowadzone przy stosunku molowym $H_2O/EtOH = 12/1$. Rys. 2 pokazuje, że w trakcie reakcji ESR ilość grup OH i K–O ulega zmianie, nieznacznie poprawiając w ten sposób selektywność reakcji ESR.



Rys. 2 Wpływ czasu reakcji ESR na selektywność do produktów węglowych oraz zmiany procentowej ilości grup OH i miejsc K-O na promowanym potasem katalizatorze z nośnikiem cerowym ($H_2O/EtOH = 12/1$ mol/mol, $420^\circ C$, $p_{częściowe} = 57$ mbar, $p_{całkowite} = 1$ atm).

Wyniki badań doprowadziły do wniosku, że zarówno grupy OH jak i miejsca K-O są odpowiedzialne za zmniejszenie ilości tworzącego się depozytu węglowego i zahamowanie powstawania odwodornionych form węgla. Wniosek ten oparto o fakt, że przy uwzględnieniu zmian na powierzchni wszystkich katalizatorów z nośnikami cerowymi, brak jednoznacznej korelacji pomiędzy ilością grup OH a zmniejszeniem ilości powstającego depozytu węglowego (Rys. 3, lewy rysunek).



Rys. 3 Korelacja procentowego stężenia (w procentach atomowych) węgla typu C=C oraz CH_x ze stężeniem grup hydroksylowych (lewy wykres) i sumą grup OH + K-O (prawy wykres) na powierzchni katalizatorów z nośnikiem cerowym.

Jeśli poza grupami hydroksylowymi, rozważy się również wpływ miejsc K–O można znaleźć liniową zależność (Rys. 3, prawy rysunek) pomiędzy ilością grup zawierających tlen, a ilością i rodzajem powstającego depozytu węglowego.

W oparciu o uzyskane wyniki zasugerowano, że jeśli powierzchnia katalizatora będzie pokryta łatwo dostępnymi (niezbyt silnie związanymi) grupami zawierającymi tlen, jak np. grupy hydroksylowe i K–O, można ograniczyć lub całkowicie wyeliminować proces zawęglania.

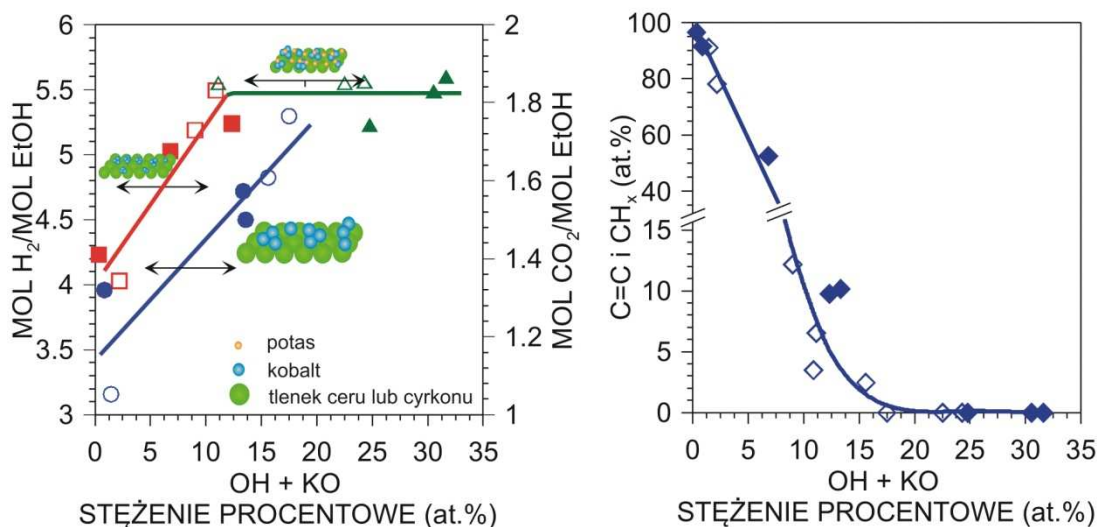
Badania podobne do wyżej przedstawionych, zostały przeprowadzone dla katalizatorów z nośnikami nano- (HS) i mikro-cyrkonowymi (LS). Dwa katalizatory, różniące się dyspersją kobaltu (22.5 and 42.3 nm, odpowiednio) otrzymano metodą impregnacyjną [3]. Część katalizatora HS-Co/ZrO₂ promowano potasem (2 wt.%).

Przed przystąpieniem do omówienia uzyskanych wyników warto nadmienić, że tlenek cyrkonu, w przeciwieństwie do tlenku ceru, jest bardzo słabo redukowalny, wykazuje bardzo niską mobilność tlenu i większą kwasowość powierzchni, toteż można było oczekiwać różnic pomiędzy tymi dwoma grupami katalizatorów.

Cząstki kobaltu osadzone na nośnikach cyrkonowych wykazują podobne zachowanie było obserwowana w katalizatorach z nośnikiem cerowym, tzn. że udział procentowy utlenionej formy kobaltu rośnie wraz ze wzrostem nadmiaru wody w mieszaninie reakcyjnej. Podobnie jak w przypadku katalizatorów z tlenkiem ceru jako nośnikiem, stwierdzono, że procentowy udział utlenionej formy kobaltu na powierzchni katalizatora nie jest najważniejszym czynnikiem wpływającym na selektywność katalizatora. Ponadto wykazano, że procentowy udział atomowy grup hydroksylowych i miejsc K–O na powierzchni ma wpływ na wydajność wodoru i dwutlenku węgla. Rys. 4 przedstawia zależność wydajności tworzenia wodoru i dwutlenku węgla od stężenia grup hydroksylowych i miejsc K–O na powierzchni obu grup katalizatorów, z nośnikiem cerowym i cyrkonowym. Stężenie grup hydroksylowych rośnie wraz ze wzrostem nadmiaru wody w mieszaninie reakcyjnej w stopniu zależnym od dyspersji katalizatora. W przypadku katalizatora promowanego potasem, rosnąca ilość grup hydroksylowych jest dodatkowo uzupełniona o wzrost ilości grup K–O.

Biorąc pod uwagę zarówno wpływ grup OH jak i K–O, uzyskane wydajności tworzenia wodoru i dwutlenku węgla tworzą zależność, której wartości graniczne wydajności stanowią wyniki uzyskane na katalizatorach promowanych potasem. Limity te są zgodne z limitami termodynamicznymi dla wydajności do wodoru i dwutlenku węgla w reformingu parowym etanolu. Ze stechiometrii reakcji ESR wynika, że z jednego mola etanolu można

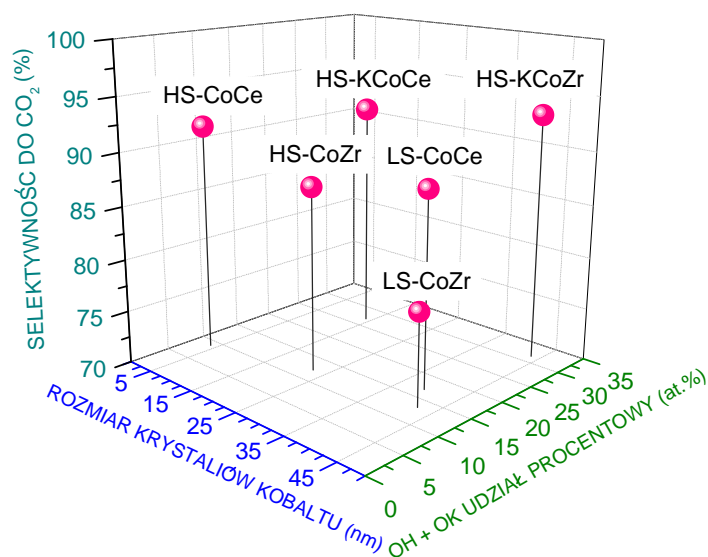
uzyskać (przy braku reakcji ubocznych) 6 moli wodoru i 2 mole dwutlenku węgla [39]. Na badanych katalizatorach wydajność tworzenia wodoru wyniosła $5.55 \text{ mol/mol}_{\text{EtOH}}$, zaś dwutlenku węgla $1.85 \text{ mol/mol}_{\text{EtOH}}$.



Rys. 4 Zależność wydajności reakcji ESR (420°C) w kierunku tworzenia H_2 i CO_2 , oraz ilości węgla typu $\text{C}=\text{C}$ oraz CH_x na całej powierzchni katalizatorów, od stężenia $\text{OH} + \text{K}-\text{O}$. Każdy punkt odnosi się do innego stosunku molowego $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$. Symbole: \circ , \square , \triangle odnoszą się do katalizatorów z tlenkiem ceru LS-, HS- i HS-K, podczas gdy symbole wypełnione \bullet , \blacksquare , \blacktriangle do katalizatorów z nośnikiem cyrkonowym LS-, HS- i HS-K. Na prawym rysunku symbole \diamond odpowiadają danym uzyskanym dla katalizatorów z tlenkiem ceru, zaś symbole wypełnione \blacklozenge odnoszą się do katalizatorów z tlenkiem cyrkonu.

Poza ilością cząstek $\text{OH} + \text{K}-\text{O}$, na reakcję ESR również wpływa rozmiar krystalitów kobaltu. Rys. 5 pokazuje, że dodatek promotora potasowego umożliwia selektywny przebieg reakcji ESR, nawet w przypadku katalizatora o bardzo dużych krystalitach kobaltu.

Inną cechą, która odróżnia katalizatory z nośnikiem cyrkonowym od tych z nośnikiem cerowym, jest ich podatność na zawęglanie. Katalizatory z nośnikiem cyrkonowym okazały się bardziej podatne na zawęglanie, co w literaturze przypisywane jest słabej mobilności tlenu, niewielkich zdolności tego nośnika do magazynowania tlenu, jak również kwasowej naturze powierzchni tlenku cyrkonu [29]. Korelacja atomowego procentowego udziału węgla z ilością grup zawierających tlen (Rys. 3, prawy rysunek) wykazały, że niewielka ilość grup OH i miejsc $\text{K}-\text{O}$ na powierzchni katalizatora skutkuje tworzeniem się znaczących ilości depozytu węglowego, występującego w formie całkowite (lub prawie całkowite) odwodornionej $\text{C}=\text{C}$, głównie w postaci włókien węglowych i warstw węgla, co stwierdzono w oparciu o badania mikroskopowe.



Rys. 5 Wpływ rozmiaru krystalitów kobaltu i ilości grup zawierających atomy tlenu (wyrażony w procentach atomowych) na selektywność ESR w kierunku tworzenia dwutlenku węgla na katalizatorach z nośnikami cerowymi i cyrkonowymi ($H_2O/EtOH = 12/1$ mol/mol, $420^\circ C$, $t = 1$ godz.).

Wnioski

Badania wykazały, że stan utlenienia kobaltu i ceru zależy od warunków reakcji (ciśnienie, stosunek molowy reagentów). Dodatkowo, stan utlenienia kobaltu zależy od rodzaju nośnika. W pracy wykazano, że sugerowana w literaturze szczególna rola właściwości utleniająco-redukujących głównych składników katalizatora w warunkach reakcji nie ma bezpośredniego wpływu na selektywność ESR. Największe znaczenie, przypisano ilości zaadsorbowanych na powierzchni cząstek zawierających tlen (OH i O), co jest ogólną cechą wszystkich katalizatorów, niezależnie od rodzaju i dyspersji nośnika. Oprócz ilości cząstek zawierających w swoim składzie tlen, kolejnym istotnym czynnikiem jest dyspersja kobaltowej fazy aktywnej. Stwierdzono, że w celu uzyskania dobrej selektywności i wydajności do wodoru i dwutlenku węgla, w przypadku katalizatorów z małymi cząstkami kobaltu wymagana jest mniejsza ilość zaadsorbowanych grup tlenowych, niż ma to miejsce w przypadku katalizatorów o dużych krystalitach kobaltu. Promowanie katalizatorów potasem znacząco zwiększa procentowy udział grup OH i miejsc K–O na powierzchni katalizatora (przy tym także i selektywność reakcji ESR), niezależnie od wielkości krystalitów kobaltu. Z tego powodu promotor potasowy poprawia własności katalityczne układów z tlenkiem cyrkonu (z dużymi krystalitami kobaltu) w znacznie większym stopniu, niż ma to miejsce w przypadku katalizatorów z tlenkiem ceru (z małymi krystalitami kobaltu). Ilość grup zawierających tlen wpływa na intensywność procesu tworzenia się depozytu węglowego, zaś w przypadku katalizatorów z nośnikiem cerowym wzrost procentowego udziału

zaadsorbowanych na powierzchni cząstek zawierających tlen silnie wpływa również na rodzaj powstającego depozytu, zmieniając jego formę z całkowicie odwodornionej C=C na CH_x.

Literatura

1. International Energy Agency, *Learning from the blackouts. Transmission System Security in Competitive Electricity Markets* 2005: Paryż.
2. Siemens, *Answers for energy. Global Blackouts – Lessons Learned*. 2005: Milan.
3. W. Jakobik w *Ekonomia, Energetyka, Polska Polish blackout threat highlights network issues. Commentary for Interfax* 25 Sierpień 2005, Pozyskane z: <https://wjakobik.com/2015/08/25/polish-blackout-threat-highlights-network-issues-commentary-for-interfax/>.
4. Agnieszka Barteczko i Wojciech Zurawski; Ed. David Holmes *'Polish power generators call for urgent steps to avoid blackouts'* 8 Wrzesień 2015; Pozyskane z: <http://www.reuters.com/article/poland-electricity-idUSL5N11E38U20150908>.
5. S. Udubasceanu *'Heatwave pushes Poland a 'whisker away from blackout'* 10 Sierpień 2015; Pozyskane z: <http://www.icis.com/resources/news/2015/08/10/9912442/updated-heatwave-pushes-poland-a-whisker-away-from-blackout/>.
6. M. Olszewski *'The Polish Energy Drought'* 28 Wrzesień 2015; Pozyskane z <http://energytransition.de/2015/09/the-polish-energy-drought/>.
7. *Energetyka wiatrowa w Polsce (Wind energy in Poland)* 2015/2016, Pozyskane z www.paiz.gov.pl/files/?id_plik=23801
8. Polskie Stowarzyszenie Energetyki Wiatrowej *Stan energetyki wiatrowej w Polsce w 2015 roku*, 2015, Pozyskane z http://pliki.psew.pl/Marcin/Stan_energetyki_wiatrowej_w_Polsce_PL.pdf
9. The European Wind Energy Association *Wind in power 2015 European statistics*. 2016. <http://www.ewea.org/fileadmin/files/library/publications/statistics/EWEA-Annual-Statistics-2015.pdf>
10. REN21 2015. *Renewables 2015 Global Status Report* (Paris: REN21 Secretariat), Pozyskane z http://www.ren21.net/wp-content/uploads/2015/07/REN12-GSR2015_Onlinebook_low1.pdf
11. Biznes Alert *'Dania rezygnuje z pięciu elektrowni wiatrowych ze względu na wysokie koszty'* 18 Maj 2016, Pozyskane z: <http://biznesalert.pl/dania-rezygnuje-z-pieciu-wiatrakow-ze-wzgledu-na-wysokie-koszty/>

12. H. Idriss *Platinum Metals Rev.* **48** (2004) 105–115.
13. P.R. de la Piscina, N. Homs *Chem. Soc. Rev.* **37** (2008) 2459–2467.
14. L.V. Mattos, G. Jackobs, H.D. Burtron, F.B. Noronha *Chem. Rev.* **112** (2012) 4094–4123.
15. M. Ni, D.Y.C. Leung, M.K.H. Leung *Int. J. Hydrogen Energy* **32** (2007) 3238–3247.
16. F. Auprêtre, C. Descorme, D. Duprez *Top Catal.* **30|31** (2004) 487–491.
17. E.Y. García, M.A. Laborde *Int. J. Hydrogen Energy* **16** (1991) 307–312.
18. P.K. Cheekatamarla, C.M. Finnerty *J. Power Sources* **160** (2006) 490–499.
19. S. Turczyniak, Y.T. Law, A. Machocki, S. Zafeiratos, ed. *Spektroskopia fotoelektronów badaniach katalizatorów reformingu parowego etanolu* in *Nauka i przemysł - metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości*, ed. Z. Hubicki. 2013: Lublin, 617–624.
20. A. Machocki *Przem. Chem.* **86** (2006) 1045–1048.
21. E. Martono, J. M. Vohs *J. Catal.* **291** (2012) 79–86.
22. S. Ogo, T. Shimizu, Y. Nakazawa, K. Mukawa, D. Mukai, Y. Sekine *Appl. Catal., A* **495** (2015) 30–38.
23. J.A. Torres, J. Lorca, A. Casanovas, M. Domínguez, J. Salvadó, D. Montané *J. Power Sources* **169** (2007) 158–166.
24. S.S.-Y. Lin, D.H. Kim, M.H. Engelhard, S.Y. Ha *J. Catal.* **273** (2010) 229–235.
25. Zs. Ferencz, A. Erdöhelyi, K. Baan, A. Oszkó, L. Óvári, Z. Kónya, C. Papp, H.-P. Steinrück, J. Kiss *ACS Catal.* **4** (2014) 1205–1218.
26. J.C. Vargas, S. Libs, A.C. Roger, A. Kiennemann *Chem. Eng. Trans.* **4** (2004) 247–252.
27. A. Machocki, A. Denis, W. Grzegorzczak, W. Gac, *Appl. Surf. Sci.* **256** (2010) 5551–5558.
28. E. Martono, J.M. Vohs *ACS Catal.* **1** (2011) 1414–1420.
29. H. Song, U.S. Ozkan *J. Catal.* **261** (2009) 66–74.