

**AUTOREFERAT**

**Zastosowanie katalizatorów dwufunkcyjnych w procesach  
konwersji węglowodorów do gazu syntezowego**

Dr inż. Agata Łamacz

Katedra Inżynierii i Technologii Procesów Chemicznych

Wydział Chemiczny, Politechnika Wroclawska

**Wrocław, 2023**

## SPIS TREŚCI

I.	DANE OSOBOWE .....	3
II.	POSIADANE DYPLOMY I STOPNIE NAUKOWE.....	3
III.	INFORMACJA O DOTYCHCZASOWYM ZATRUDNIENIU W JEDNOSTKACH NAUKOWYCH.....	3
IV.	OMÓWIENIE OSIĄGNIĘĆ O KTÓRYCH MOWA W ART. 219 UST. 1 PKT. 2 USTAWY Z DNIA 20 LIPCA 2018 R. PRAWO O SZKOLNICTWIE WYŻSZYM I NAUCE .....	4
1.	TYTUŁ OSIĄGNIĘCIA NAUKOWEGO .....	4
2.	WYKAZ CYKLU PUBLIKACJI STANOWIĄCYCH OSIĄGNIĘCIE NAUKOWE .....	4
3.	WSTĘP DO TEMATYKI I MOTYWACJA DO PODJĘCIA BADAŃ .....	6
4.	OGÓLNE CELE PRAC STANOWIĄCYCH OSIĄGNIĘCIE NAUKOWE.....	9
5.	OMÓWIENIE OSIĄGNIĘCIA NAUKOWEGO.....	9
5.1	Katalizator dwufunkcyjny Ni/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> do otrzymywania gazu syntezowego w reakcjach konwersji metanu (H1-H4) .....	10
5.2	Katalizator dwufunkcyjny Ni/CeZrO <sub>2</sub> do otrzymywania gazu syntezowego w reakcji konwersji związków smołowych powstających w procesie zgazowania węgla (H6) .....	22
5.3	Katalizatory dwufunkcyjne osadzone na nośnikach węglowych do otrzymywania wodoru w reakcji WGS (H5) i gazu syntezowego w reakcji DRM (H7, H8) .....	29
6.	PODSUMOWANIE OSIĄGNIĘCIA NAUKOWEGO .....	40
V.	INFORMACJA O WYKAZYWANIU SIĘ ISTOTNĄ AKTYWNOŚCIĄ NAUKOWĄ REALIZOWANĄ W WIĘCEJ NIŻ JEDNEJ UCZELNI LUB INSTYTUCJI NAUKOWEJ.....	42
1.	AKTYWNOŚĆ NAUKOWA PRZED UZYSKANIEM STOPNIA DOKTORA .....	43
2.	AKTYWNOŚĆ NAUKOWA PO UZYSKANIU STOPNIA DOKTORA ZWIĄZANA Z OSIĄGNIĘCIEM NAUKOWYM ....	45
3.	INNA AKTYWNOŚĆ NAUKOWA PO UZYSKANIU STOPNIA DOKTORA.....	46
VI.	INFORMACJA O OSIĄGNIĘCIACH DYDAKTYCZNYCH, ORGANIZACYJNYCH ORAZ POPULARYZUJĄCYCH NAUKĘ.....	47
1.	DZIAŁALNOŚĆ DYDAKTYCZNA.....	47
2.	DZIAŁALNOŚĆ ORGANIZACYJNA.....	48
3.	DZIAŁALNOŚĆ POPULARYZUJĄCA NAUKĘ .....	49
VII.	INNE INFORMACJE DOTYCZĄCE KARIERY ZAWODOWEJ KANDYDATKI.....	50
1.	DZIAŁALNOŚĆ RECENZENCKA .....	50
2.	NAGRODY I WYRÓŻNIENIA .....	50
VIII.	LITERATURA .....	51

## I. DANE OSOBOWE

Imię i nazwisko: **Agata Łamacz**

## II. POSIADANE DYPLOMY I STOPNIE NAUKOWE

<b>27.09.2004</b>	<b>magister inżynier</b> <i>Politechnika Śląska w Gliwicach, Wydział Chemiczny</i> kierunek: Technologia chemiczna specjalność: Technologia polimerów i tworzyw sztucznych <b>tytuł pracy magisterskiej:</b> „ <i>Synteza, właściwości elektrochemiczne i spektroelektrochemiczne pochodnych poli- i oligotiofenów</i> ” <b>promotor:</b> dr hab. inż. Jerzy Żak
<b>17.07.2013</b>	<b>doktor nauk technicznych z zakresu technologii chemicznej</b> <i>Politechnika Śląska w Gliwicach, Wydział Chemiczny</i> <b>tytuł rozprawy doktorskiej:</b> „ <i>Study of catalytic removal of NOx from coal combustion flue gases and tar from coal gasification on CeZrO<sub>2</sub> supported metal catalysts</i> ” <b>promotorzy:</b> prof. Gerald Djéga-Mariadassou (Uniwersytet Piotra i Marii Curie w Paryżu) i dr inż. Andrzej Krztoń (Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN)

## III. INFORMACJA O DOTYCHCZASOWYM ZATRUDNIENIU W JEDNOSTKACH NAUKOWYCH

<b>01.01.2021 – obecnie</b>	<b>adiunkt badawczo-dydaktyczny</b> <i>Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny, Katedra Inżynierii i Technologii Procesów Chemicznych</i>
<b>01.10.2015 – 31.12.2021</b>	<b>adiunkt badawczo-dydaktyczny</b> <i>Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii i Technologii Paliw</i> <a href="#">Urlop macierzyński i rodzicielski: 11.04.2018 – 09.04.2019</a>
<b>01.05.2014 – 30.09.2015</b>	<b>adiunkt</b> <i>Polska Akademia Nauk, Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych</i>
<b>01.04.2005 – 30.04.2014</b>	<b>asystent</b> <i>Polska Akademia Nauk, Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych</i> <a href="#">Urlopy macierzyńskie: 12.12.2005 – 17.05.2006; 12.12.2008 – 04.05.2009</a>
<b>01.11.2004 – 31.03.2005</b>	<b>specjalista</b> <i>Polska Akademia Nauk, Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych</i>

## IV. OMÓWIENIE OSIĄGNIĘĆ O KTÓRYCH MOWA W ART. 219 UST. 1 PKT. 2 USTAWY Z DNIA 20 LIPCA 2018 r. PRAWO O SZKOLNICTWIE WYŻSZYM I NAUCE

### 1. Tytuł Osiągnięcia Naukowego

Podstawą ubiegania się o nadanie stopnia naukowego doktora habilitowanego jest moje Osiągnięcie Naukowe pod tytułem:

#### Zastosowanie katalizatorów dwufunkcyjnych w procesach konwersji węglowodorów do gazu syntezowego

Osiągnięcie Naukowe stanowi cykl 8 powiązanych tematycznie prac (H1-H8), które zestawiono w punkcie 2. Prace te są wynikiem badań prowadzonych podczas mojego zatrudnienia w Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN (H1-H3) oraz na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej (H4-H8).

### 2. Wykaz cyklu publikacji stanowiących Osiągnięcie Naukowe

Publikacje stanowiące Osiągnięcie Naukowe zostały opublikowane w czasopismach z listy **Journal Citation Report (JCR) przypisanych do dyscypliny Inżynieria Chemiczna**. We wszystkich publikacjach jestem autorem korespondencyjnym (✉). W poniższym zestawieniu podano wartości współczynnika oddziaływania czasopism (Impact Factor – IF) i punktację Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego (LM) z roku publikacji oraz liczbę cytowań (C) bez autocytowań. Dane bibliometryczne pochodzą z bazy Web of Science z dnia 28.03.2023. **Szczegółowy opis mojego udziału w powstaniu każdej z prac jest zamieszczony w Załączniku 4, w sekcji I.1.**

---

<b>H1</b>	T. H. Nguyen✉, <b>A. Łamacz</b> ✉, P. Beaunier, S. Czajkowska, M. Domański, A. Krztoń, T. V. Le, G. Djéga-Mariadassou „Partial oxidation of methane over bifunctional catalyst I. In situ formation of Ni <sup>0</sup> /La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> during temperature programmed POM reaction over LaNiO <sub>3</sub> perovskite” <i>Applied Catalysis B: Environmental</i> , 2014, 152-153, 360-369.	<b>IF = 7.435</b> LM = 45 C = 40
<b>H2</b>	T. H. Nguyen✉, <b>A. Łamacz</b> ✉, A. Krztoń, A. Ura, K. Chałupka, M. Nowosielska, J. Rynkowski, G. Djéga-Mariadassou „Partial oxidation of methane over Ni <sup>0</sup> /La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> bifunctional catalyst II. Global kinetics of methane total oxidation, dry reforming and partial oxidation” <i>Applied Catalysis B: Environmental</i> , 2015, 165, 389-398.	<b>IF = 8.328</b> LM = 45 C = 28

---

<b>H3</b>	T. H. Nguyen <sup>✉</sup> , <b>A. Łamacz<sup>✉</sup></b> , A. Krztoń, B. Liszka, G. Djéga-Mariadassou „Partial oxidation of methane over Ni <sup>0</sup> /La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> bifunctional catalyst III. Steady state activity of Methane total oxidation, Dry reforming, Steam reforming and Partial oxidation. Sequences of elementary steps” <i>Applied Catalysis B: Environmental</i> , 2016, 182, 385-391.	<b>IF = 9.446</b> LM = 45 C = 29
<b>H4</b>	T. H. Nguyen <sup>✉</sup> , <b>A. Łamacz<sup>✉</sup></b> , A. Krztoń, G. Djéga-Mariadassou „Partial oxidation of methane over Ni <sup>0</sup> /La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> bifunctional catalyst IV: Simulation of methane total oxidation, dry reforming and partial oxidation using the Quasi-Steady State Approximation” <i>Applied Catalysis B: Environmental</i> , 2016, 199, 424-432.	<b>IF = 9.446</b> LM = 45 C = 5
<b>H5</b>	<b>A. Łamacz<sup>✉</sup></b> , K. Matus, B. Liszka, J. Silvestre-Albero, M. Lafjah, T. Dintzer, I. Janowska „The impact of synthesis method of CNT supported CeZrO <sub>2</sub> and Ni-CeZrO <sub>2</sub> on catalytic activity in WGS reaction” <i>Catalysis Today</i> , 2018, 301, 172-182.	<b>IF = 4.888</b> LM = 40 C = 16
<b>H6</b>	<b>A. Łamacz<sup>✉</sup></b> , P. Babiński, G. Łabojko „The impact of components of synthesis gas from coal gasification on conversion of model tar compounds over Ni/CeZrO <sub>2</sub> catalyst” <i>Fuel</i> , 2019, 236, 984–992.	<b>IF = 5.578</b> LM = 140 C = 8
<b>H7</b>	<b>A. Łamacz<sup>✉</sup></b> , P. Jagódka, M. Stawowy, K. Matus „Dry Reforming of Methane over CNT-Supported CeZrO <sub>2</sub> , Ni and Ni-CeZrO <sub>2</sub> Catalysts” <i>Catalysts</i> , 2020, 10, 741.	<b>IF = 4.146</b> LM = 100 C = 5
<b>H8</b>	P. Jagódka, K. Matus, M. Sobota, <b>A. Łamacz<sup>✉</sup></b> „Dry Reforming of Methane over Carbon Fibre-Supported CeZrO <sub>2</sub> , Ni-CeZrO <sub>2</sub> , Pt-CeZrO <sub>2</sub> and Pt-Ni-CeZrO <sub>2</sub> Catalysts” <i>Catalysts</i> , 2021, 11, 565.	<b>IF = 4.501</b> LM = 100 C = 4
<b>Suma IF</b>		<b>53.768</b>
<b>Średni IF</b>		<b>6.721</b>
<b>Suma punktów LM</b> rok publikacji		<b>560</b>
<b>Suma punktów LM</b> 2021		<b>1280</b>
<b>Suma cytowań</b>		<b>135</b>
<b>Średnia liczba cytowań na publikację</b>		<b>16.9</b>

#### Wykaz stosowanych skrótów:

<b>CF</b>	Carbon Fibres – włókna węglowe
<b>CFF</b>	Functionalized Carbon Fibres – utlenione (sfunkcjonalizowane) włókna węglowe
<b>CNF</b>	Carbon Nanofibres – nanowłókna węglowe
<b>CNT</b>	Carbon Nanotubes – nanorurki węglowe

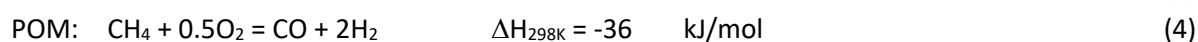
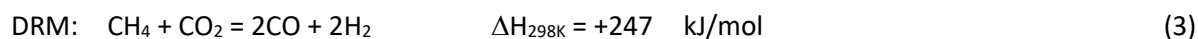
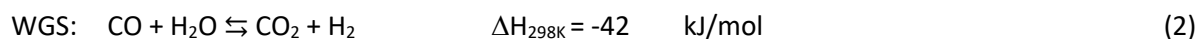
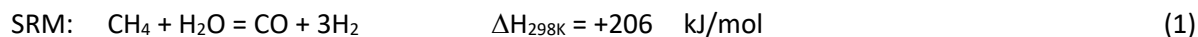
<b>CNT<sub>ox</sub></b>	Oxidised Carbon Nanotubes – utlenione (sfunkcjonalizowane) nanorurki węglowe
<b>DRM</b>	Dry Reforming of Methane – suchy reforming metanu
<b>EDS</b>	Energy Dispersive Spectroscopy – spektroskopia rentgenowska z dyspersją energii
<b>FFT</b>	Fast Fourier Transform – szybka transformata Fouriera
<b>HRTEM</b>	High Resolution Transmission Electron Microscopy – wysokorozdzielcza transmisyjna mikroskopia elektronowa
<b>OSC</b>	Oxygen Storage Capacity – zdolność magazynowania tlenu
<b>POM</b>	Partial Oxidation of Methane – reakcja półspalania metanu
<b>RFFT</b>	Reverse Fast Fourier Transform – odwrotna transformata Fouriera
<b>PRL</b>	Power Rate Law – wykładnicze równanie szybkości
<b>QSSA</b>	Quasi Steady State Approximation – przybliżenie stanu quasi-stacjonarnego
<b>RWGS</b>	Reverse Water Gas Shift – odwrotna reakcja gazu wodnego
<b>SEM</b>	Scanning Electron Microscopy – skaningowa mikroskopia elektronowa
<b>SMSI</b>	Strong Metal Support Interaction – silne oddziaływanie metal-nośnik
<b>SR</b>	Steam Reforming – reforming parowy (ogólnie węglowodorów)
<b>SRM</b>	Steam Reforming of Methane – reforming parowy metanu
<b>SRT</b>	Steam Reforming of Toluene – reforming parowy toluenu
<b>SR1MN</b>	Steam Reforming of 1-methylnaphthalene – reforming parowy 1-metylonaftalenu
<b>TEM</b>	Transmission Electron Microscopy – transmisyjna mikroskopia elektronowa
<b>TGA</b>	Thermogravimetric Analysis – analiza termogravimetryczna
<b>TPSR</b>	Temperature Programed Surface Reaction – temperaturowo programowana reakcja powierzchniowa
<b>TPT</b>	Temperature Programed Transformation – temperaturowo programowana transformacja
<b>WGS</b>	Water Gas Shift – reakcja gazu wodnego
<b>XPS</b>	X-ray photoelectron spectroscopy – rentgenowska spektroskopia fotoelektronów
<b>XRD</b>	X-ray diffraction – dyfrakcja rentgenowska

### 3. Wstęp do tematyki i motywacja do podjęcia badań

Problemy współczesnego świata, związane z narastającymi, negatywnymi skutkami globalnego ocieplenia, wyczerpywaniem się paliw kopalnych czy eskalacją konfliktów zbrojnych, wymuszają transformację energetyczną, w której jednym z głównych graczy jest wodór – czysty nośnik energii o dużej wartości opałowej. Wykorzystanie wodoru do produkcji energii elektrycznej w ogniwach paliwowych jest obecnie uważane za wydajne i przyjazne środowisku, a energetyka wodorowa jest jednym z filarów Europejskiego Zielonego Ładu. Badania związane z produkcją i wykorzystaniem wodoru mają zatem bardzo duże znaczenie zarówno w kontekście transformacji sektora energetycznego, jak i transportu, ale też postępu technologicznego, będącego nieodłącznym elementem rozwoju społeczeństwa.

Wodór jest wydzielany z gazu syntezowego uzyskiwanego głównie w procesach reformingu gazu ziemnego, węglowodorów, alkoholi i biomasy, przy czym najpopularniejszym surowcem jest ten pierwszy, a właściwie zawarty w nim metan. Reforming metanu prowadzi do gazu syntezowego ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) i najczęściej przeprowadzany jest na drodze konwersji z parą wodną (SRM) (1) czemu towarzyszy reakcja gazu wodnego (WGS) (2). W skali przemysłowej wydzielenie wodoru z gazu syntezowego jest prowadzone dwuetapowo – najpierw na drodze WGS, a następnie przy zastosowaniu adsorpcji zmiennociśnieniowej (PSA – Pressure Swing Adsorption), destylacji kriogenicznej lub technik membranowych. Gaz syntezowy jest również uzyskiwany w reakcji suchego

reformingu (DRM) (3) lub w reakcji półspalania (POM) (4). **Warto nadmienić, że wymienione reakcje, tj. SRM, DRM i POM, są prowadzone w obecności odpowiedniego katalizatora (najczęściej niklowego) i oprócz ważnego znaczenia dla przemysłu chemicznego, pozwalają na zredukowanie emisji metanu, który jest groźnym gazem cieplarnianym.**



Każdy z wyżej wymienionych procesów ma swoje wady i zalety. Proces **SRM** (1) jest najczęściej stosowanym, ponieważ prowadzi do gazu najbogatszego w wodór (stosunek  $\text{H}_2/\text{CO}$  w gazie produkcyjnym wynosi 3). Niestety wymaga zastosowania wysokich temperatur, co w połączeniu z parą wodną może powodować spiekanie się katalizatora i nieodwracalny spadek jego aktywności. Proces **DRM** (3) **pozwała na jednoczesną konwersję dwóch gazów cieplarnianych ( $\text{CH}_4$  i  $\text{CO}_2$ ), a skład otrzymanego gazu syntezowego jest odpowiedni dla produkcji ciekłych węglowodorów i eteru dimetylowego.** Głównym czynnikiem limitującym stosowanie DRM w skali przemysłowej, oprócz dużej konsumpcji energii, jest szybka dezaktywacja katalizatora w wyniku odkładania się depozytów węglowych. Z kolei **POM** (4) jest procesem łagodnie egzotermicznym, zatem wymaga najmniejszego nakładu energii. Wadą POM jest konieczność separacji tlenu z powietrza (co stanowi do 40% kosztów całego procesu) oraz duży gradient temperatury w reaktorze katalitycznym. **Biorąc pod uwagę względy technologiczne, ekonomiczne i ekologiczne, proces POM jest atrakcyjną metodą otrzymywania gazu syntezowego o składzie odpowiednim do przeprowadzenia syntezy metanolu czy syntezy Fischera-Tropscha.** POM stanowi bardzo ciekawą alternatywę dla powszechnie stosowanych metod otrzymywania gazu syntezowego, takich jak reforming parowy gazu ziemnego, reforming autotermiczny czy zgazowanie węgla, które wymagają dużych kosztów inwestycyjnych i emitują znaczne ilości ditlenku węgla (np. ilość  $\text{CO}_2$  wyprodukowanego w procesie SRM stanowi 3% globalnych emisji tego gazu<sup>1</sup>). Zaletą katalitycznego procesu półspalania metanu jest krótki czas kontakt – poniżej 0.04 s, czyli o około 3 rzędy mniej niż dla reformingu parowego. Zatem dla uzyskania takiej samej wielkości produkcji gazu syntezowego co w SRM, proces POM może być prowadzony w znacznie mniejszym reaktorze i bez konieczności doprowadzania dodatkowej energii.

Oprócz wymienionych wyżej reakcji SRM, DRM i POM, **innym procesem, w którym otrzymuje się gaz syntezowy jest zgazowanie węgla.** Technologia nadziemnego zgazowania węgla rozwija się dynamicznie od przeszło 20 lat, a na całym świecie pracuje już kilkaset reaktorów – głównie zlokalizowanych na terenie Chińskiej Republiki Ludowej. W procesie zgazowania, rozdrobniony węgiel o odpowiedniej wartości opałowej (>21 MJ/kg) jest w obecności tlenu i dodatku pary wodnej poddawany działaniu wysokich ciśnień oraz temperatur przekraczających 1000°C. Po oczyszczeniu z pyłów i siarki, uzyskany gaz palny może być wykorzystany w syntezach chemicznych (np. w syntezie metanolu, amoniaku czy syntetycznego gazu ziemnego) lub energetyce (w bloku gazowo-parowym ze zintegrowanym zgazowaniem paliwa – IGCC). Mając na uwadze malejące zasoby gazu ziemnego w Unii Europejskiej (przy rosnących, udokumentowanych zasobach poza UE) oraz niestabilność sektora energetycznego wywołaną czynnikami geopolitycznymi, uważa się, że zgazowanie węgla jest istotnym elementem strategii państwa Polskiego w zabezpieczeniu przemysłu chemicznego w surowce. Niestety, procesowi zagazowania węgla towarzyszy **tworzenie się smół**, co skutkuje zatykaniem przewodów instalacji, spadkiem wydajności procesu, wzrostem jego kosztów oraz poważnym

zanieczyszczeniem wody poprocesowej. Skład chemiczny smół zależy od użytego surowca, typu zgazowarki oraz parametrów samego procesu zgazowania. W badaniach nad zgazowaniem węgla prowadzonych w reaktorze fluidalnym przez Braga i in.<sup>2</sup> głównymi związkami smołowymi były: benzen, toluen, fenol i naftalen. Z kolei Wiatowski i in.<sup>3</sup> stwierdzili, że w skład smół z procesu podziemnego zgazowania węgla (UGC) wchodzi: naftalen, metylonaftaleny, antracen, fenantren, fluoren, piren i acenaftylen. Usuwanie smół z gazu procesowego jest konieczne zarówno dla zapewnienia ciągłości pracy zgazowarki, jak i dla uzyskania produktu o odpowiedniej czystości. Gaz do zastosowania w syntezach chemicznych musi być wolny od związków smołowych, natomiast o jego przydatności jako materiału opałowego decydują względy środowiskowe. **Usuwanie smół z gazu procesowego ze zgazowania węgla** może być prowadzone z wykorzystaniem metod fizycznych i chemicznych<sup>4</sup>, przy czym **najlepsze efekty zapewniają procesy katalityczne, takie jak reforming parowy i autotermiczny, gdyż wzbogacają gaz w CO i H<sub>2</sub>.**

**Procesy reformingu i półspalania węglowodorów** prowadzone są najczęściej w obecności katalizatorów niklowych, które są szczególnie atrakcyjne ze względu na wysoką aktywność i niski koszt, natomiast ich najpoważniejszą wadą jest podatność na dezaktywację w wyniku spiekania i odkładania się depozytów węglowych. Wobec tego **kluczowym elementem w projektowaniu katalizatora konwersji węglowodorów jest dobranie odpowiedniego nośnika**, który będzie stabilizował fazę niklową, zapobiegał jej aglomeracji podczas długotrwałej pracy w podwyższonej temperaturze oraz wspomagał utlenianie powierzchniowych form węgla powstałych w wyniku reakcji odwodornienia węglowodorów. Potwierdzono, że zastosowanie tlenków ceru (CeO<sub>2</sub>), cyrkonu (ZrO<sub>2</sub>) czy lantanu (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) jako nośników w katalizatorach reformingu skutecznie zapobiega aglomeracji fazy niklowej<sup>5,6</sup>, a to skutkuje zarówno wysokimi konwersjami metanu i wydajnościami H<sub>2</sub>, jak i ograniczoną depozycją takich form węgla, jak sadza, nanorurki węglowe (CNT) czy nanowłókna węglowe (CNF). Dobrym rozwiązaniem prowadzącym do równomiernej dyspersji Ni jest zastosowanie nośników węglowych, takich jak np. sfunkcjonalizowane CNT<sup>7,8</sup>. **Tworzenie się depozytów węglowych** na katalizatorach niklowych jest ściśle związane z morfologią cząstek Ni oraz ich rozproszeniem na nośniku katalitycznym<sup>9-11</sup>. Najbardziej odporne na tego typu dezaktywację są katalizatory, w których faza niklowa występuje w postaci dobrze zdyspergowanych nanocząstek<sup>12</sup>. Bardzo dobra dyspersja niklu może zostać osiągnięta na drodze tzw. krystalizacji w fazie stałej, podczas której nikiel jest „ekstrahowany” np. z perowskitów czy hydrotalcytów w warunkach redukujących<sup>13-17</sup>. Przykładowo, wysokotemperaturowa redukcja LaNiO<sub>3</sub> w obecności wodoru prowadzi do Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, który dzięki równomiernej dyspersji fazy niklowej wykazuje bardzo dobre właściwości katalityczne w reakcjach POM, SRM i DRM<sup>18</sup>. W katalizatorze tym, na zasadowym La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chętnie adsorbuje się CO<sub>2</sub>, tworząc La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, który bierze udział w reakcji zgazowania form węgla zaadsorbowanych na pobliskich centrach niklowych (La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + C = La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + CO)<sup>19</sup>. Wysoką odpornością na dezaktywację depozytami węglowymi wykazują katalizatory osadzone na tlenku ceru(IV) – czystym oraz domieszkowanym np. cyrkonem (CeZrO<sub>2</sub>). Dzięki łatwej i odwracalnej zmianie stopnia utlenienia (Ce<sup>4+</sup> ↔ Ce<sup>3+</sup>) tlenki ceru wykazują zdolność do magazynowania i uwalniania tlenu, przez co mogą spełniać funkcję katalityczną. Podczas reakcji SRM, DRM i POM, na zredukowanych centrach Ce<sup>3+</sup> mogą zachodzić reakcje adsorpcji i aktywacji odpowiednio H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> i O<sub>2</sub>. Ponadto tlenek ceru może wchodzić w silną interakcję z osadzonym na nim metalem (zjawisko SMSI – Strong Metal Support Interaction) przy czym oddziaływanie to może być związane z transportem ładunku między tlenkiem a metalem (np. z Pt, Pd czy Au do CeO<sub>2</sub><sup>20</sup>) lub enkapsulacją metalu w CeO<sub>2</sub><sup>21</sup>. Zjawisko SMSI jest cały czas badane, a jego charakter zależy m.in. od komponentów katalizatora oraz środowiska reakcji. Zarówno CeO<sub>2</sub>, jak i La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> są tzw. nośnikami tlenu (*oxygen carriers*). Aktywne formy tlenu mogą migrować



z powierzchni tych tlenków do powierzchniowych form węgla, utleniając je i ostatecznie ograniczając tworzenie się depozytu węglowego. Oba te tlenki posiadają właściwości katalityczne, a ich połączenie z fazą metaliczną prowadzi do uzyskania **układu dwufunkcyjnego, w którym tlenek katalizuje reakcje utlenienia, natomiast metal katalizuje reakcje reformingu.**

Badania, które przeprowadziłam w ramach prezentowanego Osiągnięcia Naukowego, dotyczą takich właśnie układów dwufunkcyjnych. **Katalizatory nikielowe osadzone na  $\text{La}_2\text{O}_3$  i  $\text{CeZrO}_2$  (również w kombinacji z nanorurkami węglowymi i włóknami węglowymi) były przeze mnie badane w reakcjach konwersji węglowodorów do gazu syntezowego na drodze reakcji reformingu parowego, suchego reformingu oraz półspalania.** Przeprowadzone przeze mnie badania pozwoliły na określenie aktywności tych katalizatorów oraz opracowanie kinetyki i mechanizmów reakcji konwersji węglowodorów. Ważnym aspektem zaprezentowanych prac było zbadanie zjawiska odkładania się depozytów węglowych na katalizatorach dwufunkcyjnych, potwierdzenie potencjału katalitycznego układów hybrydowych typu „katalizator dwufunkcyjny – depozyt węglowy” oraz określenie reaktywności depozytów węglowych z parą wodną.

Badania, których rezultaty omawiam w ramach niniejszego Osiągnięcia Naukowego wpisują się w aktualne trendy w katalizie heterogenicznej, gdyż dotyczą bardzo **aktualnej tematyki związanej z produkcją gazu syntezowego jako surowca dla energetyki i przemysłu chemicznego.** Poruszane przeze mnie zagadnienia są istotne również z punktu widzenia **rozwoju katalizatorów heterogenicznych dla ochrony środowiska.**

#### 4. Ogólne cele prac stanowiących Osiągnięcie Naukowe

Prace badawcze, które składają się na prezentowane Osiągnięcie Naukowe, miały na celu:

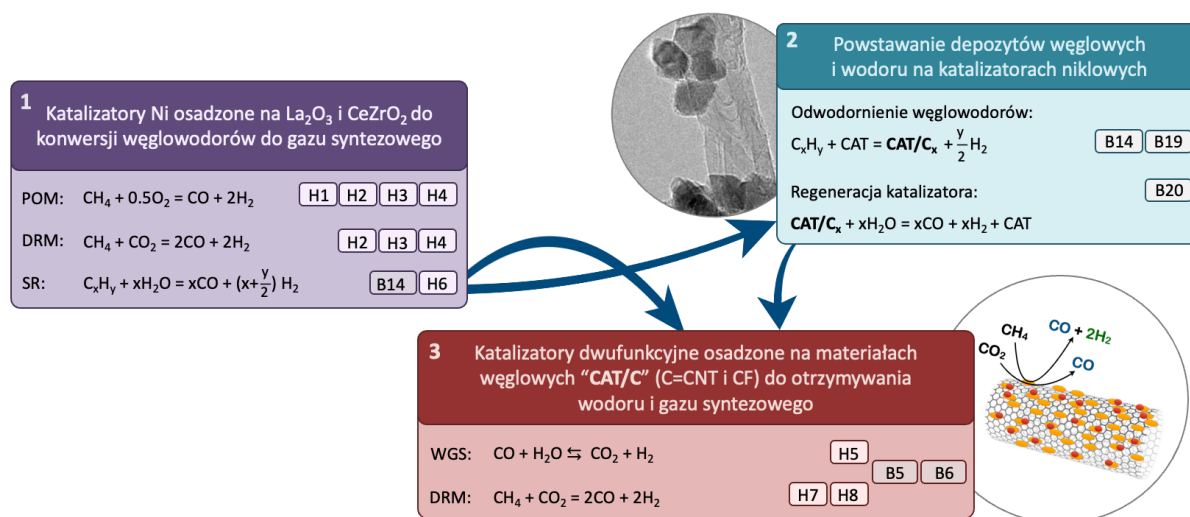
- (i) opracowanie składu **dwufunkcyjnych katalizatorów reakcji konwersji węglowodorów** do gazu syntezowego na drodze reformingu parowego, suchego reformingu oraz półspalania,
- (ii) **określenie aktywności** tych katalizatorów oraz **opracowanie mechanizmów i kinetyki reakcji** na nich zachodzących,
- (iii) zbadanie **depozytów węglowych**, które odłożyły się na katalizatorach dwufunkcyjnych podczas reakcji reformingu (suchego i parowego) węglowodorów,
- (iv) określenie właściwości katalitycznych **układów hybrydowych typu „katalizator dwufunkcyjny – depozyt węglowy”**, które wytworzyły się na katalizatorze nikielowym podczas reakcji reformingu parowego węglowodorów.

#### 5. Omówienie Osiągnięcia Naukowego

Rezultaty prac składających się na prezentowane Osiągnięcie Naukowe opublikowałam w formie **8** artykułów w czasopismach uwzględnionych w wykazie JCR. **Prace te skupiają się na aktywności katalizatorów dwufunkcyjnych w reakcjach konwersji węglowodorów do gazu syntezowego** (POM – prace **H1-H4**, DRM – prace **H2-H4**, **H7** i **H8**, SR – praca **H6**) **oraz konwersji CO z parą wodną** (WGS – praca **H5**), **jak również obejmują badania kinetyki i mechanizmów tych reakcji.**

Pierwszy etap moich badań dotyczył katalizatorów dwufunkcyjnych, w których nośnikami dla fazy nikielowej były tlenki  $\text{La}_2\text{O}_3$  i  $\text{CeZrO}_2$ . Uzyskane wyniki zostały opublikowane w pracach **H1-H4** i **H6**. Ważnym zjawiskiem towarzyszącym reakcjom konwersji węglowodorów do gazu syntezowego jest

tworzenie się depozytów węglowych oraz możliwość ich usuwania np. z parą wodną, co opisałam w publikacjach **B14**<sup>22</sup>, **B19**<sup>23</sup> i **B20**<sup>24</sup>, niewchodzących w skład Osiągnięcia Naukowego. Prace te są jednak związane z cyklem habilitacyjnym, gdyż dowodzą, że depozyty węglowe (C<sub>x</sub>) wytworzone na katalizatorze Ni/CeZrO<sub>2</sub> w formie nanorurek czy nanowłókien węglowych, częściowo występują w bliskim kontakcie z nanocząstkami tegoż katalizatora (CAT), dając **katalizator hybrydowy (CAT/C)**, którego obecność może pozytywnie wpływać na tworzenie się CO i H<sub>2</sub> w procesie SR. Dlatego też w kolejnych pracach badawczych skoncentrowałam się na katalizatorach dwufunkcyjnych osadzonych na nanorurkach węglowych (CNT) i włóknach węglowych (CF) oraz ich właściwościach katalitycznych w reakcjach WGS i DRM. Wyniki przeprowadzonych badań opublikowałam w pracach **H5**, **H7** i **H8**, dla których uzupełnieniem są niewchodzące w skład Osiągnięcia Naukowego publikacje **B5**<sup>25</sup> i **B6**<sup>26</sup> dotyczące badań morfologii oraz składu jakościowego i ilościowego wybranych katalizatorów hybrydowych. Na Rys. 1 przedstawiłam schemat wskazujący wzajemne powiązanie między pracami **H1-H8** wraz z publikacjami powiązаныmi tematycznie, lecz nieuwzględnionymi w cyklu habilitacyjnym.



Rys. 1. Schemat przedstawiający powiązanie między pracami stanowiącymi Osiągnięcie Naukowe.

## 5.1 Katalizator dwufunkcyjny Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> do otrzymywania gazu syntezowego w reakcjach konwersji metanu (H1-H4)

### Wkład w rozwój dyscypliny Inżynieria Chemiczna

- Wykazanie, że w warunkach procesu POM perowskit LaNiO<sub>3</sub> ulega transformacji do aktywnej katalitycznie formy Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. W związku z tym proces aktywacji może być prowadzony *in situ*, a to pozwala na zmniejszenie liczby operacji jednostkowych podczas preparatyki katalizatora.
- Udowodnienie, że transformacja LaNiO<sub>3</sub> do Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w warunkach reakcji POM jest trójstopniowa (LaNiO<sub>3</sub> → La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> → Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Praca **H1** jest pierwszą publikacją opisującą tę transformację w warunkach *in situ*.
- Potwierdzenie, że Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> jest katalizatorem dwufunkcyjnym: faza Ni katalizuje reakcje konwersji CH<sub>4</sub> do CO i H<sub>2</sub> (w reakcjach DRM i SRM), natomiast faza La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizuje reakcję całkowitego utleniania metanu (TOM). Publikacja **H3** jest pierwszą pracą, w której

dowodzono, że reakcja POM nie zachodzi na  $\text{LaNiO}_3$ , lecz na  $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$  otrzymanym w wyniku wydzielenia się fazy niklowej z perowskitu w warunkach niedoboru tlenu.

- Zaproponowanie i potwierdzenie modelu reakcji POM, w którym na katalizatorze dwufunkcyjnym jednocześnie zachodzą 3 reakcje: TOM, DRM i SRM.
- Opracowanie ogólnej kinetyki reakcji POM na  $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$ , co po raz pierwszy zaprezentowano w pracy **H2**.
- Wykazanie, że etapem determinującym szybkość reakcji POM jest reakcja TOM, a zatem optymalizacja składu katalizatora dwufunkcyjnego powinna być ukierunkowana na poprawienie jego właściwości utleniających.

Po uzyskaniu stopnia doktora rozpoczęłam współpracę z prof. Geraldem Djéga-Mariadassou, dr inż. Andrzejem Krztoniem oraz dr Tri Huu Nguyen, z którymi badałam kinetykę reakcji półspalania metanu (POM) na katalizatorze dwufunkcyjnym  $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$ . Efektem tych badań są cztery prace opublikowane w czasopiśmie **Applied Catalysis B: Environmental (H1-H4)**. Opracowany przeze mnie ogólny model kinetyczny procesu POM obejmuje trzy zachodzące równocześnie reakcje:

- reakcję całkowitego utleniania metanu  
**TOM** – *Total Oxidation of Methane*  $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$   $\Delta H_{298\text{K}} = -890 \text{ kJ/mol}$  (5)
- reakcję suchego reformingu metanu  
**DRM** – *Dry Reforming of Methane*  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$   $\Delta H_{298\text{K}} = +247 \text{ kJ/mol}$  (3)
- reakcję reformingu parowego metanu  
**SRM** – *Steam Reforming of Methane*  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$   $\Delta H_{298\text{K}} = +206 \text{ kJ/mol}$  (1)

Wobec tego POM zachodzi poprzez egzotermiczną reakcję spalania (5), sprzężoną z endotermicznymi reakcjami reformingu (1) i (3). **Reakcje te zachodzą jednocześnie w tym samym złożu katalizatora, dlatego niezbędne było opracowanie strategii badawczej obejmującej:**

- odpowiedni dobór katalizatora (**H1**),
- określenie mechanizmów reakcji zachodzących na tym katalizatorze (**H3**),
- zbadanie kinetyki reakcji, przy czym szybkości reakcji zostały obliczone, bazując na danych eksperymentalnych (PRL – *Power Rate Law*<sup>27</sup>) (**H2**) i na klasycznych kinetycznych równaniach szybkości opracowanych w oparciu o teorię przybliżenia stanu quasi-stacjonarnego (QSSA – *Quasi Steady State Approximation*) (**H4**),

**oraz umożliwiającą kontrolowanie parametrów procesu POM (temperatury i czasu kontaktu) w celu uzyskania gazu syntezowego o odpowiednim składzie.**

#### Cel badań zaprezentowanych w pracach H1-H4:

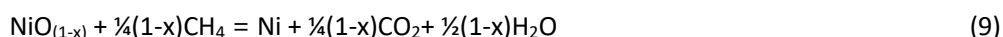
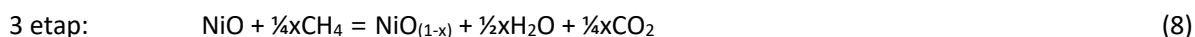
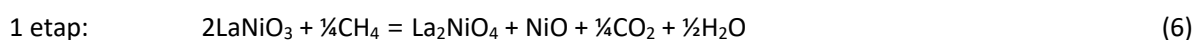
- Uzyskanie aktywnego katalizatora reakcji POM w wyniku transformacji perowskitu  $\text{LaNiO}_3$  do  $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$  w warunkach reakcji POM ( $\text{CH}_4:\text{O}_2=2:1$ ).
- Określenie mechanizmu reakcji POM na katalizatorze dwufunkcyjnym  $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$ .

- Opracowanie kinetyki reakcji zachodzących podczas procesu POM na katalizatorze dwufunkcyjnym Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### Hipotezy badawcze:

- Reakcja POM nie zachodzi na perowskicie LaNiO<sub>3</sub>, lecz na Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- Transformacja LaNiO<sub>3</sub> w warunkach *in situ*, czyli w warunkach reakcji POM (CH<sub>4</sub>:O<sub>2</sub> = 2:1) prowadzi do destrukcji perowskitu i wydzielenia się z niego dobrze zdyspergowanej fazy niklowej, co skutkuje wysoką aktywnością katalizatora w procesie POM oraz minimalizuje ryzyko odkładania się depozytów węglowych.
- Mechanizm reakcji POM na katalizatorze dwufunkcyjnym Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> opiera się na trzech reakcjach: TOM, DRM i SRM, które zachodzą jednocześnie na różnych centrach aktywnych tegoż katalizatora.
- La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizuje tylko reakcję TOM, podczas gdy faza Ni<sup>0</sup> jest odpowiedzialna za konwersję CH<sub>4</sub> do gazu syntezowego na drodze sprzężonych ze sobą reakcji DRM i SRM.
- Zestawienie równania wykładnicze szybkości reakcji oraz stałych szybkości reakcji TOM i DRM pozwoli na ustalenie, który z cykli katalitycznych determinuje szybkość reakcji POM.

**W pracy H1, jako pierwsi dowiedliśmy, że transformacja perowskitu LaNiO<sub>3</sub> do Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> *in situ*, tj. w mieszaninie reakcyjnej POM, jest trójstopniowa i prowadzi do bardzo dobrego rozproszenia fazy niklowej, co jest istotne dla aktywności i stabilności katalizatora.** Wcześniejsze badania nad przemianą LaNiO<sub>3</sub> do Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>28,29</sup> były prowadzone w atmosferze H<sub>2</sub> i wykazały, że proces ten jest dwuetapowy. Na podstawie opracowanej przeze mnie metodyki, która łączyła eksperymenty w warunkach temperaturowo programowanych (TPT, TPSR i TGA)<sup>a</sup>, dyfrakcję promieniowania rentgenowskiego (XRD) oraz wysokorozdzielczą transmisyjną mikroskopię elektronową (HRTEM) (Rys. 2) dowiedliśmy, że **w obecności metanu, LaNiO<sub>3</sub> ulega transformacji opisanym równaniami (6)-(9).** Podczas tej przemiany CH<sub>4</sub> jest utleniany w reakcji TOM do CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O konsumując tlen z sieci krystalicznej LaNiO<sub>3</sub> oraz NiO. Natomiast po wydzieleniu się zredukowanej fazy Ni, metan jest konwertowany do CO i H<sub>2</sub> w reakcjach SRM (1) i DRM (3), w których konsumowane są produkty reakcji TOM.



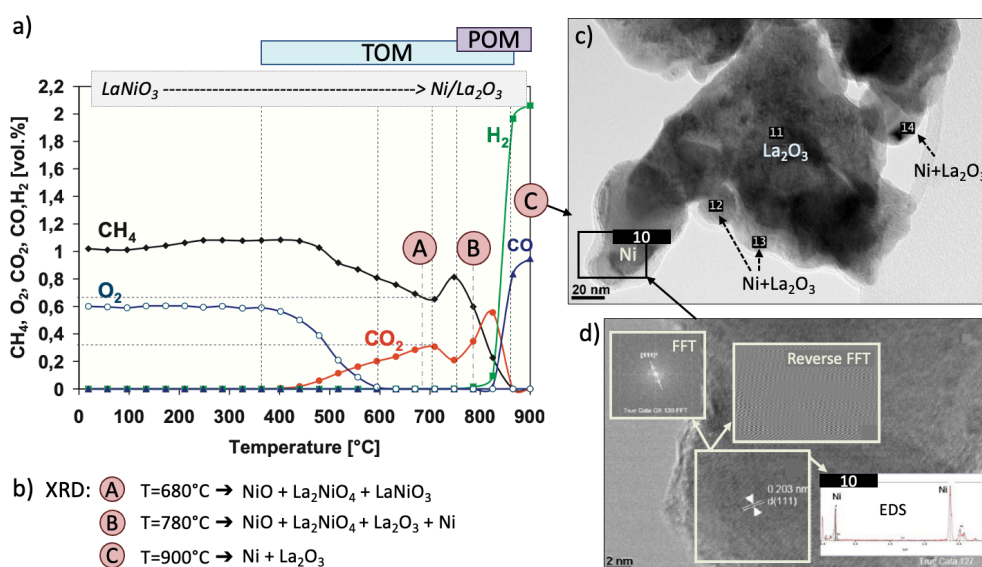
Za pomocą testów TPSR prowadzonych w mieszaninie TOM potwierdziłam, że zarówno LaNiO<sub>3</sub>, jak i La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizują reakcję całkowitego utleniania metanu. Zaobserwowałam również, że w obecności nadmiaru tlenu (CH<sub>4</sub>:O<sub>2</sub>=1:2) perowskit LaNiO<sub>3</sub> nie ulega transformacji do Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – zatem wydzielenie się z niego fazy niklowej możliwe jest tylko w warunkach niedoboru O<sub>2</sub>. Z kolei

---

<sup>a</sup> TPT – temperaturowo programowana transformacja w przepływie CH<sub>4</sub>/Ar, TPSR – temperaturowo programowana reakcja powierzchniowa w mieszaninie reakcyjnej TOM i POM, oraz TGA – analiza termogravimetryczna.

tworzenie się  $H_2$  i  $CO$  na  $La_2O_3$  przypisałam obecności wakancji tlenowych, na których adsorbują, a następnie dysocjują produkty reakcji TOM, tj.  $CO_2$  oraz  $H_2O$ . Obserwacja ta była bardzo istotna dla późniejszego określenia mechanizmu reakcji POM na katalizatorze  $Ni/La_2O_3$  (H3).

Na podstawie wyników testu TPSR oraz analiz XRD (Rys. 2a i b) określiłam zakresy temperaturowe dla poszczególnych etapów transformacji  $LaNiO_3$  do  $Ni/La_2O_3$  w mieszaninie reakcyjnej POM. Stwierdziłam, że od temperatury 350 do 780°C metan ulega reakcji TOM (w niższych temperaturach na  $LaNiO_3$ , natomiast w 680°C głównie na  $NiO$  i  $La_2NiO_4$ ). Brak  $CO$  i  $H_2$  w tej temperaturze (Rys. 2a) dowodzi, że katalizator nie posiada zredukowanych centrów aktywnych zdolnych do przeprowadzenia reakcji POM. Dopiero podniesienie temperatury powyżej 780°C prowadzi do wydzielania się fazy  $Ni$ , czemu towarzyszy tworzenie się  $CO$  i  $H_2$ .



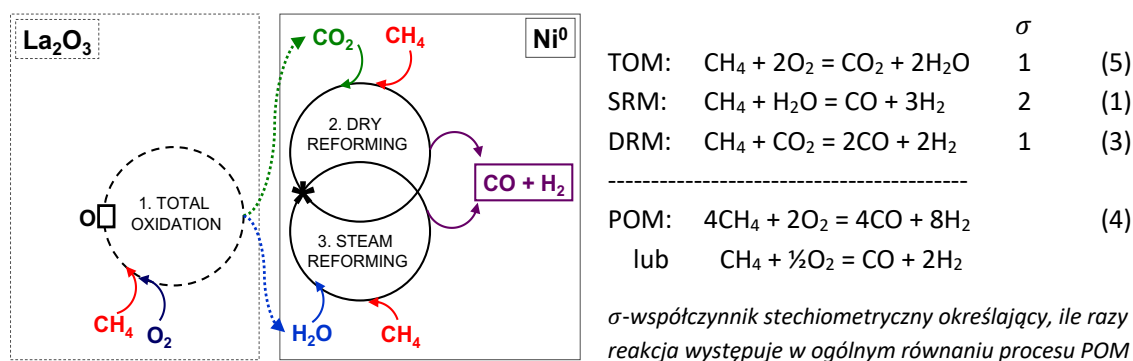
Rys. 2. Badanie transformacji  $LaNiO_3$  do  $Ni/La_2O_3$  podczas reakcji półspalania metanu: (a) POM-TPSR, (b) skład katalizatora w  $T=680, 780$  i  $900^\circ C$  wyznaczony na podstawie analiz XRD, (c) obraz HRTEM katalizatora po teście POM w  $T=900^\circ C$  potwierdzający obecność faz  $Ni$  i  $La_2O_3$ , (d) badanie HRTEM obszaru 10 wraz z szybką transformacją Fouriera (FFT), odwrotną szybką transformacją Fouriera (Reverse FFT) i spektroskopią rentgenowską z dyspersją energii (EDS) zaznaczonego obszaru (zaadaptowane z pracy H1).

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdziłam, że transformacja  $LaNiO_3$  do  $Ni/La_2O_3$  w mieszaninie POM zachodzi poprzez wydzielenie  $NiO$  najpierw z  $LaNiO_3$  (6), a następnie z  $La_2NiO_4$  (7). W kolejnym etapie  $NiO$  ulega redukcji do  $Ni$  (8),(9). Charakterystyka katalizatora po reakcji POM w temperaturze 900°C wykazała, że transformacja  $LaNiO_3$  do  $Ni/La_2O_3$  dokonana się w całości, gdyż na uzyskanych dyfraktogramach nie zaobserwowałam ani refleksów pochodzących od perowskitu, ani od faz przejściowych, tj.  $La_2NiO_4$  czy  $NiO$ . Wyniki wysokorozdzielczej transmisyjnej mikroskopii elektronowej (HRTEM) potwierdziły natomiast występowanie nanokrystalitów  $Ni$  o rozmiarze nieprzekraczającym 20-40 nm (Rys. 2c i d), co jest bardzo ważne z punktu widzenia aktywności  $Ni/La_2O_3$  w reakcji POM. W odróżnieniu od Vella i in.<sup>30</sup> nie stwierdziłam obecności w katalizatorze faz nieaktywnych (np.  $La(OH)_3$ ,  $La_2NiO_4$  czy  $La_2O_2CO_3$ ) ani odkładania się na nim depozytów węglowych.

**Przeprowadzone badania potwierdziły, że** reakcja całkowitego utleniania metanu (TOM), która towarzyszy reakcji POM w zakresie wysokich temperatur, zachodzi tylko na  $La_2O_3$ , ponieważ nie obserwuje się utlenienia  $Ni$  do  $NiO$  lub  $La_2NiO_4$ , co miałyby miejsce, gdyby reakcja ta zachodziła również na zredukowanych centrach niklowych  $Ni$ . Z kolei centra  $Ni$  katalizują reakcje konwersji  $CH_4$

do CO i H<sub>2</sub>. Zatem Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, który jest efektem transformacji perowskitu, jest katalizatorem dwufunkcyjnym.

Opierając się na koncepcji klasycznej kinetyki („jedna reakcja katalityczna zachodzi w jednym cyklu katalitycznym”) oraz pracy Nishimoto i in.<sup>31</sup> zaproponowałam ogólny model reakcji POM (H1, H3) (Rys. 3). Zgodnie z tym mechanizmem, podczas reakcji POM na katalizatorze dwufunkcyjnym zachodzą jednocześnie trzy reakcje: TOM, DRM i SRM. Model zakłada całkowitą konsumpcję CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O, które zostały wyprodukowane podczas etapu TOM (5), co zapewnia 100% selektywności do gazu syntezowego będącego ostatecznym produktem reakcji POM (3). Zgodnie z zaprezentowanym modelem, reakcja TOM zachodzi na centrach tlenkowych na powierzchni La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (O□), podczas gdy reakcje DRM i SRM zachodzą na metalicznych centrach niklowych (\*). Testy katalityczne wykazały, że w temperaturze 800°C Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> jest aktywny w reakcjach DRM, SRM i POM. Szczegółowe mechanizmy reakcji elementarnych wchodzących w skład ogólnego mechanizmu reakcji POM opisałam w pracy H3, w której udowodniłam, że Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> jest katalizatorem dwufunkcyjnym, gdyż faza La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizuje wyłącznie reakcję TOM (pierwsza funkcja), podczas gdy faza niklowa (Ni<sup>0</sup>) katalizuje reakcje DRM i SRM (druga funkcja).



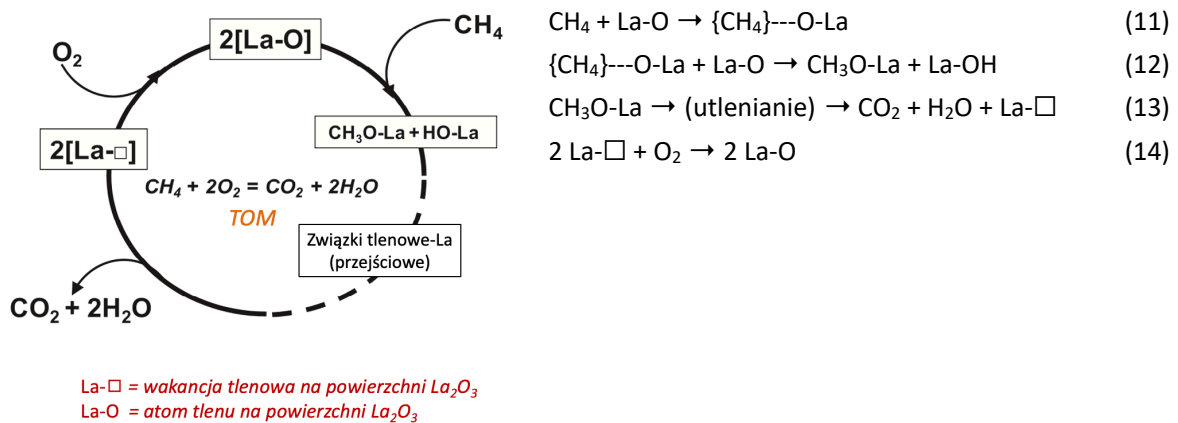
Rys. 3. Model reakcji POM (4) na katalizatorze Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> przedstawiający sprzężone ze sobą cykle katalityczne reakcji TOM (5), która zachodzi na tlenowych centrach aktywnych O□ obecnych na La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, oraz reakcji DRM (3) i SRM (1), zachodzących na zredukowanych centrach metalicznych (\* = Ni<sup>0</sup>) (zaadaptowane z pracy H1).

**Mechanizm reakcji TOM.** Na podstawie wyników testów katalitycznych przeprowadzonych na La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w mieszaninie reakcyjnej POM (CH<sub>4</sub>:O<sub>2</sub>=2:1) w temperaturze 800°C stwierdziłam, że tlen jest konsumowany tylko w reakcji całkowitego utleniania metanu do CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O. Natomiast niewielka ilość H<sub>2</sub> w gazie wylotowym z reaktora jest dowodem dysocjacji części H<sub>2</sub>O na wakancjach tlenowych na powierzchni La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10), podobnie jak ma to miejsce w przypadku CeO<sub>2</sub><sup>32</sup> czy CeZrO<sub>2</sub>, co badałam w pracy A8<sup>33</sup>.



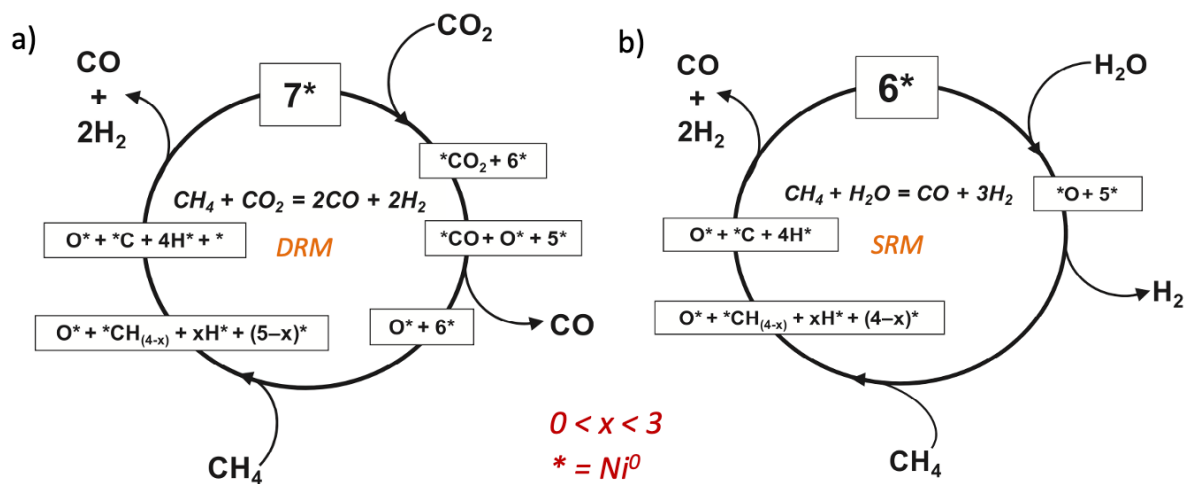
Bazując na mechanizmach reakcji utleniania węglowodorów na katalizatorach tlenkowych badanych przez Habera i współpracowników<sup>34, 35</sup> oraz w pracy H2, opracowałam sekwencję reakcji elementarnych zachodzących w cyklu katalitycznym reakcji TOM, zgodnie z którą cząsteczka metanu jest aktywowana z wykorzystaniem tlenu powierzchniowego na tlenku lantanu „La-O” (11), a następnie ulega dysocjacji z wytworzeniem „CH<sub>3</sub>O-La” i „La-OH” (11). Utlenianie reaktywnej grupy metoksylovej prowadzi do desorpcji CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O (13), a powstałe wakancje tlenowe „La-□”

są w kolejnym etapie uzupełniane w wyniku dysocjatywnej adsorpcji O<sub>2</sub> z fazy gazowej (14) zgodnie z mechanizmem Mars'a i Van Krevelen'a<sup>36</sup>.



Rys. 4. Cykl katalityczny reakcji TOM na La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wraz z reakcjami elementarnymi (11)-(14) (zaadaptowany z H3).

**Mechanizmy reakcji DRM i SRM** są do siebie bardzo podobne<sup>38,37</sup> (Rys. 5 i Tab. 1). Podczas obu reakcji pierwszym etapem jest odwodornienie CH<sub>4</sub>, które zachodzi na metalicznych centrach katalizatora (\*) (15)-(19), natomiast powstały aktywny depozyt węglowy (\*C) jest utleniany do CO (23) za pomocą tlenu powierzchniowego (\*O) pochodzącego z CO<sub>2</sub> (20),(21) lub H<sub>2</sub>O (22). W wyniku desorpcji CO (24) oraz utworzenia cząsteczki H<sub>2</sub> (25), centra aktywne \* zostają zregenerowane zgodnie z podstawową zasadą katalizy.



Rys. 5. Cykle katalityczne reakcji (a) DRM i (b) SRM (zaadaptowane z pracy H3).

Tab. 1. Reakcje elementarne zachodzące na niklowych centrach aktywnych \* podczas reakcji DRM i SRM.

Aktywacja CH <sub>4</sub> w DRM i SRM		Aktywacja CO <sub>2</sub> w DRM		Reakcje powierzchniowe w DRM i SRM	
CH <sub>4</sub> + * = *CH <sub>4</sub>	(15)	CO <sub>2</sub> + * = *CO <sub>2</sub>	(20)	*C + *O = *CO + *	(23)
*CH <sub>4</sub> + * = *CH <sub>3</sub> + *H	(16)	*CO <sub>2</sub> + * = *CO + *O	(21)	*CO = CO + *	(24)
*CH <sub>3</sub> + * = *CH <sub>2</sub> + *H	(17)	Aktywacja H <sub>2</sub> O w SRM		*H + *H = H <sub>2</sub> + 2*	(25)
*CH <sub>2</sub> + * = *CH + *H	(18)	H <sub>2</sub> O + * ⇌ H <sub>2</sub> + *O	(22)		
*CH + * = *C + *H	(19)				

Reakcja POM musi być prowadzona przy stosunku  $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 2:1$ . Jeśli stosunek ten będzie większy, na metalicznych centrach aktywnych katalizatora \* będą się odkładały depozyty węglowe, ponieważ szybkość etapu odwodornienia  $\text{CH}_4$  do \*C i  $\text{H}_2$  będzie większa niż szybkość etapu utleniania \*C za pomocą powierzchniowych form tlenu \*O. Z kolei przy zastosowaniu nadmiaru tlenu, reakcja POM może zostać zdominowana przez reakcję TOM. Może również dojść do częściowego utlenienia Ni do NiO.

**Ogólna kinetyka reakcji POM na dwufunkcyjnym katalizatorze Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> została po raz pierwszy zaprezentowana w pracy H2.** Biorąc pod uwagę założenia modelu reakcji POM (Rys. 3), zaproponowałam, aby kinetyka reakcji TOM została zbadana na katalizatorze La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a kinetyki reakcji DRM i POM – na katalizatorze Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Kinetyka reakcji SRM nie była badana, ponieważ zgodnie z pracami Wei i Iglesias<sup>38,39</sup> jest taka sama jak kinetyka reakcji DRM. Wraz z dr Tri Huu Nguyen wyznaczyłam równania szybkości reakcji TOM i DRM i **określiłam, który z cykli katalitycznych determinuje szybkość reakcji POM** (czyli jest tzw. rdc – *rate determining cycle*). W celu zbadania kinetyki reakcji TOM, DRM i POM wykonaliśmy serię testów katalitycznych w mikroreaktorze różniczkowym w warunkach niskich konwersji metanu (ok. 5-6%), poprzez zastosowanie niskich temperatur i krótkich czasów kontaktu ( $t_c$ ) (Tab. 2). Dzięki temu mogliśmy przyjąć, że stężenia reagentów (tj.  $\text{CH}_4$ ,  $\text{O}_2$  lub  $\text{CO}_2$ ) w równaniach kinetycznych są stałe. Przy wyższych konwersjach metanu dane eksperymentalne mogą znacznie odbiegać od symulowanych ze względu na zmieniające się stężenie reagentów. Do wyznaczania wartości szybkości początkowych reakcji ( $r^0$ ), stałych szybkości reakcji, cząstkowych rzędów reakcji względem reagentów oraz energii aktywacji reakcji zastosowaliśmy połączenie metody izolacyjnej, oraz metody szybkości początkowych. Pomiaru szybkości reakcji dokonywaliśmy dla różnych stężeń początkowych reagentów w krótkim czasie od momentu rozpoczęcia reakcji.

Tab. 2. Warunki testów reakcji TOM, DRM i POM przeprowadzonych dla wyznaczenia równań kinetycznych.

Reakcja	T (°C)	$t_c$ (s)	$[\text{CH}_4]/[\text{O}_2]$	$[\text{CH}_4]/[\text{CO}_2]$
TOM	500, 550, 600	0.06, 0.012, 0.24	0.25, 0.33, 0.5, 1.0, 1.5	-
DRM	375, 400, 425, 450	0.1, 0.2, 0.4	-	0.33, 0.5, 1, 2, 3
POM	720, 740, 760, 780	0.0075, 0.01, 0.015	2	-

Z kolei w pracy H4 uzupełniliśmy powyższe badania. Bazując na klasycznym równaniu kinetycznym oraz teorii przybliżenia stanu quasi-stacjonarnego (QSSA – *Quasi Steady State Approximation*) **dokonałiśmy symulacji reakcji TOM i DRM na katalizatorze Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w warunkach konwersji metanu <6%. Uzyskane równania wykorzystaliśmy do symulacji reakcji TOM i DRM w warunkach wyższych konwersji metanu (tj. przy wyższych wartościach  $t_c$ ) niż w pracy H2.** Przybliżenie stanu quasi-stacjonarnego traktuje reakcję katalityczną jako zamknięty cykl katalityczny (również w odniesieniu do etapów elementarnych tej reakcji prowadzących do różnych produktów przejściowych). Teoria QSSA została szczegółowo opisana przez Djéga-Mariadassou i Boudart<sup>40</sup>, a jej główne założenia są następujące: (i) stężenia związków przejściowych są bardzo niskie, (ii) zmiana stężenia związków przejściowych [Int.] jest stała, tj. nie zależy od czasu ( $d[\text{Int.}]/dt=0$ ), i (iii) szybkości wszystkich reakcji elementarnych są jednakowe (gdy są podzielone przez „ $\sigma$ ”, czyli liczbę określającą, ile razy dana reakcja elementarna musi zajść, aby uzyskać ogólne równanie reakcji głównej). Dla każdej z reakcji zastosowaliśmy tzw. dwuetapowy mechanizm katalityczny opracowany przez Boudart<sup>41</sup> i Temkin<sup>42</sup> i określiliśmy, który z etapów determinuje szybkość danej reakcji (czyli tzw. rds – *rate determining step*). Określiliśmy jakie związki przejściowe są obecne na powierzchni katalizatorów La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



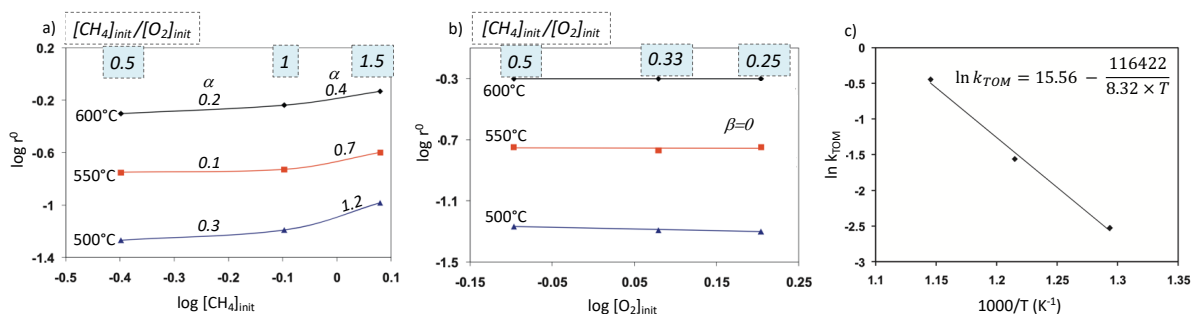
podczas reakcji TOM i DRM, a następnie opracowaliśmy ogólne równania szybkości reakcji, co pozwoliło na dokonanie odpowiednich symulacji.

**Badania kinetyki reakcji TOM** zaprezentowane w pracy **H2** zostały przeprowadzone dla konwersji metanu nieprzekraczających 10%<sup>43</sup>, co przy zastosowaniu krótkich czasów kontaktu pozwoliło uniknąć problemów związanych z transportem masy i ciepła. Zakres temperatur, w jakich badałam kinetykę reakcji TOM, został wyznaczony na podstawie wyników testów katalitycznych prowadzonych w warunkach programowanej temperatury (TPSR) przedstawionych w pracy **H1**. Początkowa szybkość reakcji TOM została obliczona ze wzoru (26)(Tab. 3), natomiast rzędowość reakcji TOM względem CH<sub>4</sub> i O<sub>2</sub> wyznaczyłam z nachylenia krzywych przedstawionych na Rys. 6a i b. **Stwierdziłam, że r<sub>TOM</sub><sup>0</sup> rośnie ze wzrostem temperatury, oraz że wzrost ten nie jest proporcjonalny do wzrostu stężenia metanu w mieszaninie reakcyjnej ([CH<sub>4</sub>]<sub>init</sub>) przy stałym stężeniu tlenu ([O<sub>2</sub>]<sub>init</sub>), zatem rząd reakcji TOM względem metanu (α) nie jest stały. Z kolei rząd reakcji względem tlenu (β) wynosi zero, ponieważ wartość r<sub>TOM</sub><sup>0</sup> nie zależy od [O<sub>2</sub>]<sub>init</sub>. Częściowe rzędy reakcji TOM względem CH<sub>4</sub> i O<sub>2</sub> były już wcześniej opisywane w literaturze. Stojanovic i in.<sup>44</sup> obliczyli, że na katalizatorze LaCr<sub>1-x</sub>NiO<sub>3</sub>, w temperaturach od 300 do 500°C rząd reakcji TOM w stosunku do metanu wynosi od 0.5 do 1. Natomiast Toops i in.<sup>45</sup> obliczyli, że na La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> rząd ten wynosi 0.69 i 0.75 odpowiednio w temperaturze 575 i 675°C. Nasze badania wykazały, że w przedziale temperatur od 500-600°C, rząd reakcji TOM na katalizatorze Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> rośnie ze wzrostem [CH<sub>4</sub>]<sub>init</sub> w mieszaninie reakcyjnej (Rys. 6a), a wpływ [CH<sub>4</sub>]<sub>init</sub> na wartość α jest większy w niższych temperaturach. Natomiast zgodnie z danymi literaturowymi, rzędowość reakcji TOM względem tlenu na katalizatorach LaCr<sub>1-x</sub>NiO<sub>3</sub><sup>44</sup> i La<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>45</sup> wynosi 0, podobnie jak obliczyliśmy w pracy **H2**.**

Wyznaczyłam stałe szybkości reakcji TOM (k<sub>TOM</sub>) w temperaturach 500, 550 i 600°C (27) i za pomocą równania Arrheniusa obliczyłam, że energia aktywacji reakcji TOM (E<sub>aTOM</sub>) na katalizatorze La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wynosi 116.4 kJ/mol (Tab. 3, Rys. 6c). Podobne wyniki uzyskano w pracach<sup>44</sup> i<sup>45</sup>, gdzie E<sub>aTOM</sub> na La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wynosi odpowiednio 139 i 104.5 kJ/mol. Dla porównania, E<sub>aTOM</sub> na katalizatorach palladowych i platynowych osadzonych na Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lub SiO<sub>2</sub> wynosi około 86-92 kJ/mol<sup>46-49</sup>.

Tab. 3. Podstawowe wzory wykorzystane do obliczenia szybkości początkowych reakcji TOM, DRM i POM, stałe szybkości reakcji (k) w T=800°C oraz energie aktywacji (E<sub>a</sub>) wyznaczone metodą regresji liniowej (**H2**).

Reakcja	Szybkość początkowa reakcji	Staća szybkości reakcji w T=800°C	E <sub>a</sub> (kJ/mol)	
TOM	$r_{TOM}^0 = \frac{d[CO_2]}{dt}$ (26)	$r_{TOM}^0 = k_{TOM}[CH_4]_{init}^\alpha [O_2]_{init}^\beta$ (27)	k <sub>TOM</sub> = 12.39 ((mol/m <sup>3</sup> ) <sup>1-α</sup> /s)	116.4
DRM	$r_{DRM}^0 = \frac{1}{2} \frac{d[CO]}{dt}$ (28)	$r_{DRM}^0 = k_{DRM}[CH_4]_{init}^\gamma [CO_2]_{init}^\delta$ (29)	k <sub>DRM</sub> = 69.30 ((mol/m <sup>3</sup> ) <sup>1-(γ+δ)</sup> /s)	87.8
POM	$r_{POM}^0 = \frac{d[CO]}{dt}$ (30)		k <sub>POM</sub> = 29.47 ((mol/m <sup>3</sup> ) <sup>1-α</sup> /s)	112.8



Rys. 6. Zależność początkowej szybkości reakcji TOM od stężenia (a) CH<sub>4</sub> i (b) O<sub>2</sub> (wraz z rzędami reakcji względem CH<sub>4</sub> (α) i O<sub>2</sub> (β)) oraz (c) wykres zależności Arrheniusa na katalizatorze La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w T=500, 550 i 600°C (z pracy **H2**).

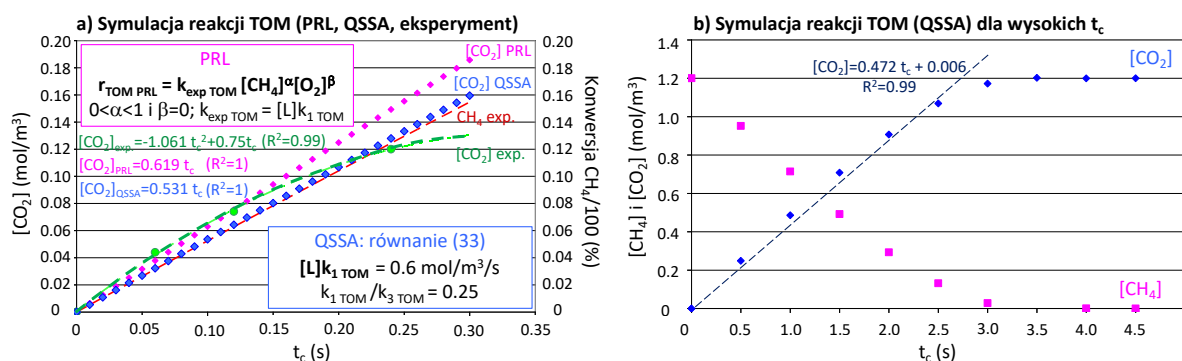
Jednak jak zauważył Giezen i in.<sup>49</sup>, obecność H<sub>2</sub>O w mieszaninie reakcyjnej ma inhibitujący wpływ na szybkość reakcji TOM na katalizatorze PdO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i powoduje wzrost E<sub>aTOM</sub> do 151 kJ/mol.

Wykorzystując dane z pracy H2, wraz z dr Tri Huu Nguyen, dr inż. Andrzejem Krztoniem i prof. Geraldem Djéga-Mariadassou **opracowaliśmy klasyczne równanie szybkości reakcji TOM na poziomie cząsteczkowym, co pozwoliło na symulację tej reakcji do dłuższych czasów kontaktu (i tym samym wyższych konwersji metanu)** – jak zaprezentowano w pracy H4. Mechanizm reakcji TOM (Rys. 4) potraktowaliśmy jako dwuetapowy, gdzie pierwszym etapem jest chemisorpcja CH<sub>4</sub> na La-O (11) i a drugim – utlenianie CH<sub>3</sub>O-La do CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O (13). Ze względu na to, że rządowość reakcji TOM względem tlenu wynosi 0 (H2), najbardziej licznym związkiem pośrednim na powierzchni katalizatora (*mari – most abundant reaction intermediate*) jest La-O. Oznacza to, że wakancje tlenowe La-□ utworzone w wyniku reakcji TOM są natychmiast uzupełniane tlenem z fazy gazowej (14). Jednocześnie konsumpcja *mari* (13) jest etapem limitującym szybkość reakcji TOM (tzw. rds). Równanie szybkości reakcji TOM ( $r_{TOM\ QSSA}$ ) ma postać (31):

$$r_{TOM} = r_1 = [L]k_3\frac{k_1\text{[CH}_4\text{]}}{k_3 + k_1\text{[CH}_4\text{]}} = [L]k_1\frac{\text{[CH}_4\text{]}}{1 + \frac{k_1\text{[CH}_4\text{]}}{k_3}} \quad (31)$$

gdzie: [L] – ilość centrów aktywnych (La-O i CH<sub>3</sub>O-La) na jednostce powierzchni katalizatora; k<sub>1TOM</sub> i k<sub>3TOM</sub> – stałe szybkości odpowiednio reakcji (11) i (13); [CH<sub>4</sub>] = [CH<sub>4</sub>]<sub>init</sub>.

Porównaliśmy równania szybkości reakcji TOM: wykładnicze (PRL) oraz wyznaczone za pomocą przybliżenia stanu quasi-stacjonarnego (QSSA) i dokonaliśmy symulacji wykresów za pomocą odpowiednich danych doświadczalnych z pracy H2. Dla wyliczenia  $r_{TOM\ PRL}^0$  i  $r_{TOM\ QSSA}^0$  przyjęliśmy, że: pozorna stała szybkości  $k_{exp\ TOM} = [L]k_1\text{[CH}_4\text{]} = 0.6\ \text{mol/m}^3/\text{s}$ ,  $\alpha=0.35$ ,  $\beta=0$ ,  $k_1\text{[CH}_4\text{]}/k_3 = 1/4$ . Na Rys. 7 przedstawiono wykresy zmiany stężenia CO<sub>2</sub> w funkcji t<sub>c</sub>. Wykresy te uzyskaliśmy z danych eksperymentalnych (exp) oraz równań szybkości reakcji PRL i QSSA. Widać, że otrzymane linie mają bardzo podobny przebieg w zakresie niskich wartości t<sub>c</sub>, tj. poniżej 0.12 s. Natomiast dla t<sub>c</sub>>0.24 s obserwuje się niewielką rozbieżność między danymi eksperymentalnymi i symulowanymi, co może być wynikiem wzrostu konwersji metanu do wartości powyżej 10% lub zmiany rządowości reakcji TOM względem CH<sub>4</sub>.

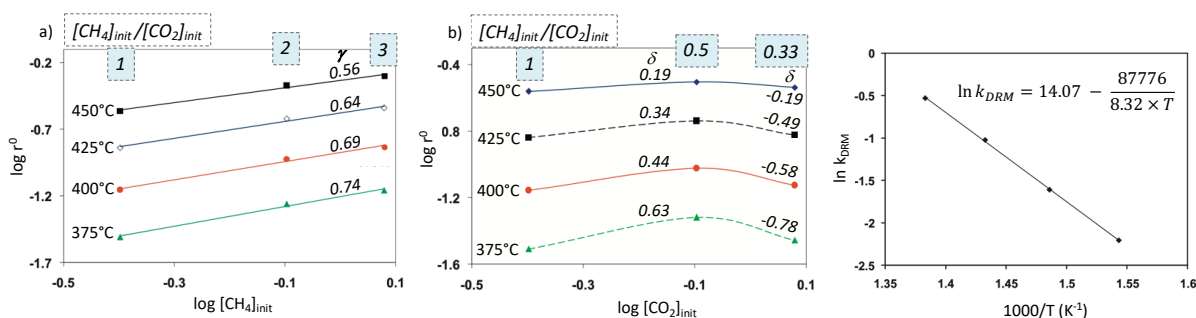


Rys. 7. Symulacje reakcji TOM na La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w zakresie (a) krótkich t<sub>c</sub> i niskich konwersji CH<sub>4</sub>, oraz (b) długich t<sub>c</sub> i wysokich konwersji CH<sub>4</sub>. Warunki testów: T = 600°C; [CH<sub>4</sub>]<sub>init</sub>=1.2 mol/m<sup>3</sup>; [O<sub>2</sub>]<sub>init</sub>=0.8 mol/m<sup>3</sup> (z pracy H4).

Szybkości początkowe reakcji TOM obliczone dla krótkich t<sub>c</sub> i niskich konwersji CH<sub>4</sub> (Rys. 7a) są następujące:  $r_{TOM\ PRL}^0 = 0.62\ \text{mol/m}^3/\text{s}$ ,  $r_{TOM\ QSSA}^0 = 0.53\ \text{mol/m}^3/\text{s}$ . Dla wysokich konwersji metanu

(Rys. 7b),  $r_{\text{TOM QSSA}}^0 = 0.47 \text{ mol/m}^3/\text{s}$ , zatem nie różni się znacząco od wartości obliczonej dla krótkich czasów kontaktu. Warto zauważyć, że przy  $t_c > 3 \text{ s}$  konwersje metanu na  $\text{La}_2\text{O}_3$  w temperaturze  $600^\circ\text{C}$  wynoszą 100%.

**Badania kinetyki reakcji DRM na katalizatorze  $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$**  zostały przeprowadzone w obszarach parametrów, dla których konwersja metanu wynosiła około 5%, (Tab. 2). Wraz z dr Nguyen obliczyliśmy początkowe szybkości reakcji DRM ( $r_{\text{DRM}}^0$ ) (31)(Tab. 3) dla różnych wartości stosunku  $[\text{CH}_4]_{\text{init}}/[\text{CO}_2]_{\text{init}}$  i stwierdziliśmy, że **zmiana stężenia  $\text{CH}_4$  w mieszaninie reakcyjnej ma większy wpływ na szybkość reakcji DRM niż zmiana stężenia ditlenku węgla**. Zaobserwowaliśmy, że  $r_{\text{DRM}}^0$  rośnie ze wzrostem temperatury oraz  $[\text{CH}_4]_{\text{init}}$ , a rząd reakcji względem  $\text{CH}_4$  ( $\gamma$ ) nie zmienia się wraz z  $[\text{CH}_4]_{\text{init}}$  i maleje od wartości 0.74 do 0.56 wraz ze wzrostem temperatury od  $375$  do  $450^\circ\text{C}$  (Rys. 8a). Dwukrotne zwiększenie  $[\text{CO}_2]_{\text{init}}$  w stosunku do  $[\text{CH}_4]_{\text{init}}$  w mieszaninie reakcyjnej DRM (tj.  $[\text{CH}_4]_{\text{init}}/[\text{CO}_2]_{\text{init}} = 0.5$ ) skutkuje wzrostem  $r_{\text{DRM}}^0$ , natomiast przy większym nadmiarze  $\text{CO}_2$  (tj. dla  $[\text{CH}_4]_{\text{init}}/[\text{CO}_2]_{\text{init}} = 0.33$ )  $r_{\text{DRM}}^0$  maleje. Zatem rząd reakcji DRM względem  $\text{CO}_2$  ( $\delta$ ) zależy od  $[\text{CO}_2]_{\text{init}}$  i dla  $[\text{CH}_4]_{\text{init}}/[\text{CO}_2]_{\text{init}}$  wynoszącego 1 i 0.5 jest dodatni natomiast dla  $[\text{CH}_4]_{\text{init}}/[\text{CO}_2]_{\text{init}} = 0.33$  jest ujemny. Wobec tego zaobserwowana **zmiana rzędowości reakcji DRM jest związana z konkurencyjną adsorpcją  $\text{CO}_2$  i  $\text{CH}_4$** . W warunkach procesu POM, który zgodnie z zaproponowanym przeze mnie modelem stanowią sprzężone ze sobą cykle DRM i SRM, konkurencyjna adsorpcja na centrach Ni dotyczy nie tylko  $\text{CH}_4$  i  $\text{CO}_2$ , ale też  $\text{H}_2\text{O}$ . Jak przedstawiono na Rys. 8b, w wyższej temperaturze ( $450^\circ\text{C}$ ) chemisorpcja reagentów na Ni maleje, zatem konkurencja reagentów do centrów aktywnych nie jest tak duża, jak w niższych temperaturach.



Rys. 8. Zależność początkowej szybkości reakcji DRM od stężenia (a)  $\text{CH}_4$  i (b)  $\text{CO}_2$  (wraz z rzędami reakcji względem  $\text{CH}_4$  ( $\gamma$ ) i  $\text{CO}_2$  ( $\delta$ )) oraz (c) wykres zależności Arrheniusa na katalizatorze  $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$  w  $T=375, 400, 425$  i  $450^\circ\text{C}$  (z pracy H2).

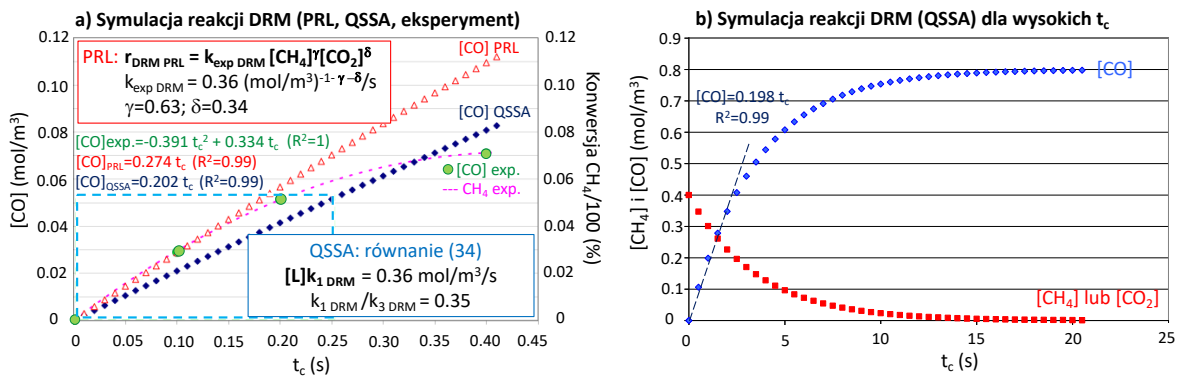
Nasze obserwacje są zbieżne z wynikami przedstawionymi przez Bradford i Vannice<sup>43</sup>, zgodnie z którymi rzędowość reakcji DRM względem  $\text{CH}_4$  i  $\text{CO}_2$  zmienia się wraz z temperaturą oraz naturą tlenku (np.  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ) będącego nośnikiem dla fazy Ni. Na podstawie uzyskanych danych obliczyłam, że energia aktywacji reakcji DRM ( $E_{\text{aDRM}}$ ) na katalizatorze  $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$  wynosi  $87.8 \text{ kJ/mol}$  (Tab. 3, Rys. 8c), co jest bliskie wartościom podanym przez Zhang i in.<sup>50</sup> Inne prace podają, że  $E_{\text{aDRM}}$  na katalizatorach  $\text{Ni/MgO}$ ,  $\text{Ni/SiO}_2$  i  $\text{Ni/TiO}_2$  wynosi odpowiednio 92, 96 i  $109 \text{ kJ/mol}$ <sup>43</sup>, a na zmodyfikowanym  $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$  –  $90$ <sup>51</sup> i  $107 \text{ kJ/mol}$ <sup>52</sup>.

Korzystając z pełnej sekwencji etapów elementarnych opisujących cykl katalityczny reakcji DRM na  $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$  (H3) wybraliśmy dwa etapy: aktywację  $\text{CH}_4$  (18) i aktywację  $\text{CO}_2$  (23), które w pracy H4 posłużyły do opracowania klasycznego równania szybkości reakcji DRM na poziomie molekularnym (32). Zgodnie z założeniami teorii QSSA szybkości obu etapów są takie same i oba etapy są daleko od stanu równowagi.

$$r_{DRM} = [L]k_3 DRM [CO_2] \frac{k_1 DRM [CH_4]}{1 + \frac{k_1 DRM [CH_4]}{k_3 DRM [CO_2]}} = [L]k_1 DRM \frac{[CH_4]}{1 + \frac{k_1 DRM [CH_4]}{k_3 DRM [CO_2]}} \quad (32)$$

gdzie:  $[L]$  – stężenie centrów aktywnych (\*, \*CH<sub>4</sub> i \*CO<sub>2</sub>) na powierzchni katalizatora;  $k_1 DRM$  i  $k_3 DRM$  – stałe szybkości odpowiednio reakcji (18) i (23);  $[CH_4] = [CH_4]_{init}$ ,  $[CO_2] = [CO_2]_{init}$ .

Dokonałiśmy porównania szybkości reakcji DRM obliczonych za pomocą równania wykładniczego (PRL) i klasycznego (QSSA). Obliczenia  $r_{DRM PRL}^0$  i  $r_{DRM QSSA}^0$  zostały przeprowadzone dla:  $k_{exp DRM} = [L]k_1 DRM = 0.36 \text{ mol/m}^3/\text{s}$ ,  $\gamma=0.64$ ,  $\delta=0.34$ ,  $k_1 DRM/k_3 DRM = 0.35$ . Na Rys. 9a przedstawiono wykresy stężenia CO w funkcji  $t_c$ , które uzyskaliśmy z danych eksperymentalnych prezentowanych w pracy **H2**, oraz z równań (29) i (32). W obszarze oznaczonym niebieską linią przerywaną konwersja metanu była mniejsza niż 6%, wobec tego obszar ten jest odpowiedni do przeprowadzenia obliczeń. Zaobserwowaliśmy, że dla  $t_c < 0.2$  stężenia CO uzyskane eksperymentalnie oraz obliczone za pomocą równania wykładniczego (PRL) są niemal identyczne. Szybkości reakcji DRM dla niskich wartości  $t_c$  (Rys. 9a) są zbliżone:  $r_{DRM PRL}^0 = 0.27 \text{ mol/m}^3/\text{s}$ , a  $r_{DRM QSSA}^0 = 0.20 \text{ mol/m}^3/\text{s}$ . Jak widać na Rys. 9b, całkowita konwersja metanu podczas reakcji DRM w temperaturze 425°C na katalizatorze Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> może zostać osiągnięta, gdy proces będzie prowadzony przy  $t_c > 15 \text{ s}$ .



Rys. 9. Symulacje reakcji DRM na Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a) w zakresie krótkich  $t_c$  i niskich konwersji CH<sub>4</sub>, oraz (b) długich  $t_c$  i wysokich konwersji CH<sub>4</sub>. Warunki testów:  $T = 425^\circ\text{C}$ ;  $[CH_4]_{init} = [CO_2]_{init} = 0.4 \text{ mol/m}^3$  (z pracy **H4**).

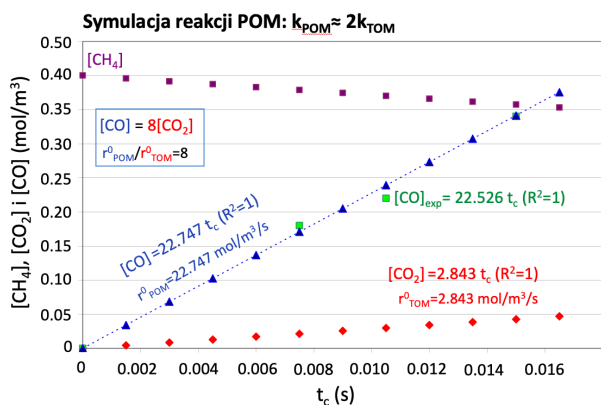
**W przypadku złożonego mechanizmu reakcji katalitycznej (jak w przypadku POM) ważne jest określenie, który z jej etapów jest najwolniejszy i determinuje szybkość tej reakcji.** Korzystając z wykresów zależności Arrheniusa (**H2**), obliczyliśmy, że szybkości początkowe dla reakcji TOM i DRM w temperaturze 800°C dla  $[CH_4]_{init} = 0.4 \text{ mol/m}^3$  są następujące:  $r_{TOM}^0 = 10.3 \text{ (mol/m}^3/\text{s)}$  i  $r_{DRM}^0 (= r_{SRM}^0) = 27.7 \text{ (mol/m}^3/\text{s)}$ . Wynika z tego, że reakcje DRM i SRM zachodzą znacznie szybciej niż reakcja TOM. Należy jednak pamiętać, że szybkość reakcji DRM i SRM jest determinowana przez szybkość dostarczania do układu CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O, a te są produktami reakcji TOM. Nasze badania wykazały, że reakcja TOM – jako najwolniejsza, limituje szybkość reakcji POM. **Zatem zwiększenie szybkości reakcji POM na katalizatorze dwufunkcyjnym może zostać osiągnięte poprzez poprawę jego właściwości utleniających, co spowoduje zwiększenie szybkości reakcji TOM (na tlenkowej części katalizatora).**

Podczas prowadzenia badań nad mechanizmem i kinetyką procesu POM (**H2**) zwróciłam uwagę na kwestię stopnia utlenienia fazy aktywnej podczas reakcji POM, a zatem **określenie, czy faza ta pozostaje zredukowana (Ni<sup>0</sup>) czy może raczej ulegać utlenieniu do NiO?** Ze względu na to, iż reakcje DRM i SRM, które wchodzą w skład mechanizmu reakcji POM, są katalizowane przez zredukowane

centra aktywne Ni<sup>0</sup>, obecność fazy NiO nie jest pożądana. Przeprowadziliśmy więc testy reakcji POM na katalizatorze Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i na podstawie składu gazu wylotowego z reaktora stwierdziliśmy, że w zakresie od 700 do 900°C tlen jest całkowicie konsumowany w reakcji TOM. Ta z kolei dostarcza regentów do przeprowadzenia równolegle zachodzących reakcji DRM i SRM. W związku z tym tlen nie może być zużywany w reakcji utleniania Ni do NiO. W trakcie całego eksperymentu stosunek H<sub>2</sub>/CO był zbliżony do 2, co jest zgodne ze stechiometrią równania POM (4). Innym dowodem potwierdzającym obecność zredukowanych centrów aktywnych Ni<sup>0</sup> jest liniowy przebieg wykresu zależności Arrheniusa dla reakcji POM. Zgodnie z równaniem:  $k_{\text{exp POM}} = k_{\text{exp rds}} \times [L]$ , stała szybkości reakcji POM ( $k_{\text{exp POM}}$ ) jest iloczynem stałej szybkości etapu limitującego szybkość reakcji POM ( $k_{\text{exp rds}}$ ) i stężenia centrów Ni uczestniczących w reakcji ( $[L]$ ). Dopóki nie zachodzi spiekanie się katalizatora, wartość  $[L]$  nie zmienia się z temperaturą. Gdyby podczas reakcji POM zachodziło utlenianie Ni do NiO, wraz ze zmianą temperatury zmieniłoby się stężenie centrów niklowych na powierzchni katalizatora  $[L]$ , a wykres zależności Arrheniusa miałby przebieg nieliniowy.

Kinetyka reakcji POM na katalizatorze Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> była badana w warunkach niskiej konwersji CH<sub>4</sub> i O<sub>2</sub> do gazu syntezowego, gdy stężenie wyprodukowanego CO było znacznie mniejsze od 0.04 mol/m<sup>3</sup>. Na podstawie uzyskanych danych eksperymentalnych, wraz z dr Nguyen wyznaczyliśmy początkowe szybkości reakcji POM ( $r_{\text{POM}}^0$ ) w czterech temperaturach i dla trzech wartości  $t_c$  (Tab. 2) i **po raz pierwszy obliczyliśmy energię aktywacji reakcji POM na katalizatorze Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** ( $E_{\text{aPOM}} = 112.8$  kJ/mol, Tab. 3). Opublikowane w kolejnych latach prace dotyczące reakcji POM wskazują, że wartości  $E_{\text{aPOM}}$  na katalizatorach niklowych osadzonych na innych nośnikach, np. CeO<sub>2</sub><sup>11</sup>, kompozycie CeZrO<sub>2</sub> z ZSM-5<sup>53</sup> lub tworzących kompozyty z hydroksyapatytem<sup>54</sup> są dużo mniejsze niż na Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**H2**) i wynoszą odpowiednio 72.7, 64.0, i 71.3 kJ/mol.

Korzystając z równań Arrheniusa i znanych energii aktywacji dla reakcji TOM i POM (**H2**) obliczyliśmy, że stałe szybkości  $k_{\text{TOM}}$  i  $k_{\text{POM}}$  w temperaturze 780°C wynoszą odpowiednio 9.68 i 23.18 (mol/m<sup>3</sup>)<sup>1- $\alpha$</sup> /s (**H4**). Zatem  $k_{\text{POM}} \approx 2k_{\text{TOM}}$  (podobnie jak stwierdzono w pracy **H2**) co wynika z faktu, że jednej cząsteczce CO<sub>2</sub> wyprodukowanej w cyklu katalitycznym TOM odpowiadają 4 cząsteczki CO wyprodukowane w cyklach katalitycznych DRM i SRM (Rys. 3). Stechiometrycznie:  $r_{\text{POM}} = d[\text{CO}]/dt = d[4[\text{CO}_2]]/dt$ . Ze względu na sprzężenie kinetyczne reakcji DRM i SRM, ogólny współczynnik reakcji POM jest mnożony razy  $\approx 2$ . Podstawowe równanie na szybkość reakcji POM przyjmuje wówczas postać:  $r_{\text{POM}} = d[\text{CO}]/dt = 2 d[4[\text{CO}_2]]/dt = 8 d[\text{CO}_2]/dt$ , co oznacza, że  $r_{\text{POM}}^0 = 8r_{\text{TOM}}^0$ . Korzystając z równania (31), dokonaliśmy symulacji QSSA dla reakcji TOM (Rys. 10).



Rys. 10. Porównanie  $[\text{CO}]_{\text{exp}}$  uzyskanego podczas reakcji POM na katalizatorze Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w  $T=780^\circ\text{C}$  w zakresie bardzo krótkich  $t_c$  z symulowanym przebiegiem  $[\text{CO}]$  w funkcji  $t_c$ , uzyskany na podstawie  $[\text{CO}_2]$  obliczonego za pomocą równania  $r_{\text{TOM QSSA}}$  (31) (z pracy **H4**).

Wiedząc, że  $k_{\text{exp TOM}} = [L]k_{1 \text{ TOM}} = 9.68 \text{ mol/l}^{-\alpha}/\text{s}$ ;  $[L]k_{3 \text{ TOM}} = 12 \text{ mol/m}^{1-\alpha}/\text{s}$ ;  $k_{1 \text{ TOM}}/k_{3 \text{ TOM}} = 0.8$ , obliczyliśmy  $r_{\text{TOM QSSA}}$ , co pozwoliło na obliczenie stężenia  $\text{CO}_2$  w zakresie bardzo krótkich czasów kontaktu ( $t_c < 0.018 \text{ s}$ ). Dokonaliśmy symulacji stężenia  $\text{CO}$  wyprodukowanego w reakcji POM (wspomaganej przez TOM) przy założeniu, że  $[\text{CO}] = 8[\text{CO}_2]$ . Jak widać na Rys. 10, stężenia  $\text{CO}$  uzyskane podczas dwóch eksperymentów reakcji POM przy  $t_c = 0.0075$  i  $0.0105 \text{ s}$  są bardzo zbliżone do danych symulowanych.

## 5.2 Katalizator dwufunkcyjny Ni/CeZrO<sub>2</sub> do otrzymywania gazu syntezowego w reakcji konwersji związków smołowych powstających w procesie zgazowania węgla (H6)

### Wkład w rozwój dyscypliny Inżynieria Chemiczna

- Opracowanie wytycznych dla wytwarzania formowanego katalizatora Ni/CeZrO<sub>2</sub> i określenie jego właściwości katalitycznych w procesie usuwania aerozoli smołowych ze strumienia gazu surowego ze zgazowania węgla. Ustalenie optymalnych parametrów tego procesu.
- Wykazanie, że ze względu na redukcyjno-utleniający charakter CeZrO<sub>2</sub>, osadzony na nim katalizator niklowy jest dużo bardziej aktywny w reakcji reformingu parowego modelowych składników smołowych (toluenu i 1-metylnaftalenu) od komercyjnego katalizatora Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- Określenie wpływu składników gazu surowego ze zgazowania węgla (H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) na (i) konwersję modelowych składników smołowych (toluenu i 1-metylnaftalenu) w reakcji reformingu parowego oraz (ii) odkładanie się depozytów węglowych na Ni/CeZrO<sub>2</sub>.
- Potwierdzenie, że podczas procesu reformingu parowego prowadzonego na Ni/CeZrO<sub>2</sub> w obecności CO<sub>2</sub>, węglowodory ulegają również reakcji suchego reformingu. Udowodnienie, że udział reakcji DR w całkowitej konwersji węglowodorów zależy od parametrów procesu reformingu parowego.
- Wykazanie możliwości zastosowania formowanego Ni/CeZrO<sub>2</sub> w procesie oczyszczania gazu surowego ze zgazowania węgla w skali przemysłowej.

Badania katalitycznego rozkładu modelowych związków smołowych zawartych w gazach odlotowych ze spalania i zgazowania węgla i biomasy rozpoczęłam **w trakcie realizacji doktoratu**, w ramach projektu (i) PBZ-MEiN-2/2/2006 „Chemia perspektywicznych procesów i produktów konwersji węgla” oraz (ii) programu Międzynarodowej Grupy Badawczej (GDRI). Skupiłam się wówczas na opracowaniu aktywnego katalizatora reakcji reformingu parowego dwóch modelowych składników smół – toluenu oraz 1-metylnaftalenu (1-MN). Badania przeprowadzone przeze mnie w mikroreaktorze wykazały, że spośród badanych katalizatorów mono- i bimetalicznych osadzonych na CeZrO<sub>2</sub> najbardziej aktywnym był Ni/CeZrO<sub>2</sub> zawierający 10% wag. niklu. W kwietniu 2012 roku rozpoczęłam badania nad mechanizmem reakcji reformingu parowego metanu (SRM) i toluenu (SRT) na tych katalizatorach w ramach projektu IUVENTUS PLUS 2011 (0308/IP2/2011/71). W pracy doktorskiej, którą złożyłam w marcu 2013 r., umieściłam część z wyników badań nad mechanizmem reakcji SRT, oraz towarzyszącej jej reakcji WGS.

Po uzyskaniu stopnia doktora kontynuowałam prace badawcze dotyczące oczyszczania gazu surowego ze zgazowania węgla przy użyciu wyselekcjonowanego wcześniej katalizatora, skupiając uwagę na następujących aspektach:

- możliwości zastosowania katalizatora Ni/CeZrO<sub>2</sub> w skali przemysłowej (praca H6),
- badaniu procesu tworzenia się depozytów węglowych na katalizatorze Ni/CeZrO<sub>2</sub> podczas reformingu parowego węglowodorów (prace H6 i B14<sup>22</sup>) oraz w wyniku dekompozycji metanu (praca B19<sup>23</sup>),
- reaktywności depozytów węglowych z parą wodną, co prowadzi do jednoczesnej regeneracji katalizatora i produkcji wodoru (praca B20<sup>24</sup>),
- potencjału katalitycznego materiałów hybrydowych (CAT/C), które powstają podczas procesu reformingu parowego na Ni/CeZrO<sub>2</sub> i składają się z cząstek tego katalizatora przytwierdzonych do ścian strukturalnych depozytów węglowych (prace H5, H7 i H8).

Ze względu na wysoką aktywność potwierdzoną badaniami w skali laboratoryjnej, katalizator Ni/CeZrO<sub>2</sub> został uformowany i poddany testom reakcji reformingu parowego (SR) toluenu oraz 1-metylnaftalenu w obecności składników gazu surowego ze zgazowania węgla, tj. CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> i CH<sub>4</sub>. Badania były prowadzone w ramach Strategicznego Programu Badawczego pt. „Zaawansowane technologie pozyskiwania energii”, a uzyskane wyniki zostały opublikowane w pracy H6.

#### Cel badań zaprezentowanych w pracy H6:

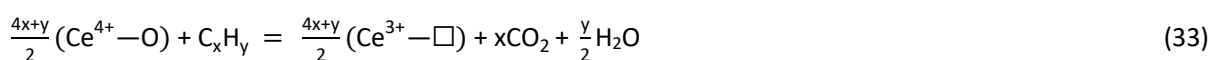
- Porównanie formowanego katalizatora Ni/CeZrO<sub>2</sub> z komercyjnym katalizatorem Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promowanym potasem w zakresie konwersji związków smołowych oraz wydajności H<sub>2</sub> podczas reakcji SR.
- Wyznaczenie temperatury konwersji modelowych związków smołowych (toluenu i 1-MN) do gazu syntezowego na formowanym katalizatorze Ni/CeZrO<sub>2</sub>.
- Określenie wpływu poszczególnych składników gazu rzeczywistego z procesu zgazowania węgla (CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) na aktywność sformowanego katalizatora Ni/CeZrO<sub>2</sub> w reakcji SR oraz tworzenie się depozytów węglowych.
- Określenie wpływu czasu kontaktu na konwersję związków smołowych oraz udział reakcji suchego reformingu (DR) podczas reakcji SR w obecności mieszaniny CO+CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub> na katalizatorze Ni/CeZrO<sub>2</sub>.

#### Hipotezy badawcze:

- Ze względu na właściwości redukcyjno-utleniające nośnika, katalizator Ni/CeZrO<sub>2</sub> wykazuje większą aktywność w reakcji reformingu parowego toluenu i 1-MN niż handlowy Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- Katalizator Ni/CeZrO<sub>2</sub> jest dwufunkcyjny: faza Ni katalizuje reakcje reformingu węglowodorów (SR i DR), natomiast faza CeZrO<sub>2</sub> katalizuje reakcje utlenienia węglowodorów (do CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O lub CO i H<sub>2</sub> - w zależności od temperatury i ilości aktywnego tlenu w CeZrO<sub>2</sub>). Wakancje tlenowe, które tworzą się na powierzchni CeZrO<sub>2</sub>, są odpowiedzialne za redukcję H<sub>2</sub>O i CO<sub>2</sub>.
- Obecność H<sub>2</sub>, CO i CH<sub>4</sub> w gazie surowym ze zgazowania węgla powoduje szybszą dezaktywację katalizatora Ni/CeZrO<sub>2</sub> w wyniku odkładania się depozytów węglowych.

Badania zaprezentowane w pracy H6 przeprowadziłam na **uformowanym katalizatorze Ni/CeZrO<sub>2</sub>**. Materiał ten został przygotowany w **Zakładzie Katalizatorów Instytutu Nawozów Sztucznych w Puławach<sup>b</sup> na podstawie opracowanych przeze mnie wytycznych**. Nanoszenie fazy niklowej prowadzono na drodze suchej impregnacji nośnika CeZrO<sub>2</sub> („Actalys 921”, producent: Rhodia Electronics), który wcześniej uformowano w pastylki o średnicy 5 mm i wysokości 4 mm. Zawartość niklu w uzyskanym katalizatorze wynosiła 9.1% wag. i była jednorodna w całej objętości pastylek. W celu przeprowadzenia testów w reaktorze o średnicy ok. 1.8 cm katalizator został zmielony do frakcji o uziarnieniu 0.1-0.125 mm. Testy katalityczne reakcji reformingu parowego toluenu (SRT) i 1-MN (SR1MN) oraz mieszaniny tych węglowodorów (SRHC), które prowadziłam w temperaturze 800°C przez 80 h wykazały, że **Ni/CeZrO<sub>2</sub> jest dużo bardziej aktywny niż komercyjny Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** (zawartość niklu w obu materiałach była zbliżona) (Tab. 4). Dla obu katalizatorów, podczas pierwszych 10 h testów, obserwowałam znaczny spadek konwersji 1-MN oraz wydajności H<sub>2</sub> co przypisałam tworzeniu się depozytów węglowych w wyniku reakcji odwodornienia mało reaktywnego 1-metylonaftalenu. Stwierdziłam również, że w wyniku procesu formowania, powierzchnia właściwa katalizatora Ni/CeZrO<sub>2</sub> nieznacznie zmalała w porównaniu do katalizatora proszkowego (A8<sup>33</sup>), tj. ze 105 do 98 m<sup>2</sup>/g, co nie miało wpływu na konwersję toluenu podczas reakcji SRT, natomiast mogło wpłynąć na obniżenie się konwersji mniej reaktywnego 1-MN w reakcji SR1MN (Tab. 4). Ze względu na budowę cząsteczki 1-MN i wynikającą z niej małą reaktywność, adsorpcja tego węglowodoru na powierzchni katalizatora stosunkowo szybko prowadzi do powstania depozytów węglowych, a więc blokowania centrów aktywnych. Zatem nawet niewielka zmiana parametrów teksturalnych katalizatora może skutkować znacznym pogorszeniem się jego właściwości katalitycznych, szczególnie podczas długotrwałej ekspozycji na działanie mieszaniny reakcyjnej zawierającej 1-MN.

**Wyniki przeprowadzonych przeze mnie badań potwierdziły hipotezę, że zastosowanie nośnika katalitycznego o właściwościach redukcyjno-utleniających, jakie ma CeZrO<sub>2</sub>, pozwala na uzyskanie większych konwersji węglowodorów oraz wyższych wydajności wodoru w porównaniu do tych zaobserwowanych na komercyjnym katalizatorze Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.** Jest to związane z obecnością aktywnego tlenu na powierzchni CeZrO<sub>2</sub> (Ce<sup>4+</sup>—O), który podczas reakcji reformingu parowego uczestniczy w utlenianiu obecnych w środowisku reakcji węglowodorów (33), H<sub>2</sub> (34) oraz CO (35). Powstałe wakancje tlenowe (Ce<sup>3+</sup>—□) są z kolei miejscami aktywnymi dysocjacji H<sub>2</sub>O (34) oraz CO<sub>2</sub> (35). Dzięki temu, do katalizatora dostarczany jest tlen wykorzystywany dalej w reakcji utleniania węglowodorów (33) oraz w reakcjach utleniania powierzchniowych form węgla (\*C), które są produktami reakcji odwodornienia węglowodorów na pobliskich centrach metalicznych (\*) (36)-(38).



---

<sup>b</sup> Obecnie Instytut Nowych Syntezy Chemicznych.



Tab. 4. Konwersje węglowodorów i wydajności H<sub>2</sub> po 80 h testów stabilności na katalizatorach Ni/CeZrO<sub>2</sub> i Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. W nawiasie podano konwersję 1-MN uzyskaną po 120 h testów na proszkowym Ni/CeZrO<sub>2</sub>.

Katalizator	SR toluenu		SR 1-MN	
	Konwersja (%)	Wydajność H <sub>2</sub> (%)	Konwersja (%)	Wydajność H <sub>2</sub> (%)
Ni/CeZrO <sub>2</sub>	80	64	30 (54) <sup>55</sup>	21
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33	12	6	10

W celu określenia zdolności katalizatora Ni/CeZrO<sub>2</sub> do usuwania związków smołowych w gazie surowym ze zgazowania węgla przeprowadziłam testy katalityczne reakcji reformingu parowego toluenu, 1-MN i mieszanki tych węglowodorów w obecności składników wzorcowej mieszaniny gazu surowego ze zgazowania węgla. Ze względu na małą reaktywność 1-MN badania te zostały przeprowadzone w temperaturze 800°C. W Tab. 5 przedstawiono skład mieszanin reakcyjnych zastosowanych w poszczególnych testach katalitycznych oraz uzyskane konwersje węglowodorów i wydajności wodoru. W swoich badaniach nad mechanizmami reakcji SR na katalizatorach osadzonych na CeZrO<sub>2</sub> wykorzystałam m.in. stosunek H<sub>2</sub> do tlenków węgla w mieszaninie gazowej na wylocie z reaktora. Zgodnie ze stechiometrią reakcji SR jedynymi produktami są H<sub>2</sub> i CO, dlatego też określiłam wartości H<sub>2</sub>/CO dla każdego składu węglowodorów w mieszaninie reakcyjnej (Tab. 5). Ze względu na to, iż eksperymenty prowadziłam w nadmiarze pary wodnej w stosunku do modelowych składników smoły, część z CO wyprodukowanego w reakcji SR mogła być konwertowana do CO<sub>2</sub> w reakcji następczej dla SR, czyli WGS (2), co uwzględniłam podczas obliczania rzeczywistego stosunku H<sub>2</sub> do tlenków węgla (tj. H<sub>2</sub>/(CO+CO<sub>2</sub>)). Reakcja WGS jest termodynamicznie uprzywilejowana w niższych temperaturach (w zależności od katalizatora – do ok. 550°C), wobec tego jej uczestnictwo w reakcji SR w tak wysokiej temperaturze jak 800°C jest raczej niewielkie. W sytuacji, gdy reakcji SR towarzyszy reakcja WGS (2), lub gdy na centrach aktywnych katalizatora zachodzi reakcja dysocjacji H<sub>2</sub>O (22),(34) (poza cyklami katalitycznymi reakcji SR i WGS), wówczas produkcja H<sub>2</sub> jest większa, niż wynika to ze stechiometrii reakcji SR, co objawia się następującą zależnością: H<sub>2</sub>/(CO+CO<sub>2</sub>) > H<sub>2</sub>/CO. Należy jednak mieć na uwadze fakt, że zwiększona produkcja H<sub>2</sub> w stosunku do sumy CO i CO<sub>2</sub> może być też wynikiem szybkiego odwodornienia węglowodoru (36) i tworzenia się depozytów węglowych. Jednak w takiej sytuacji obserwuje się również niskie konwersje węglowodorów, co potwierdza dezaktywację katalizatora. Przeprowadzone przeze mnie badania wykazały, że konwersja mieszaniny toluenu i 1-MN w reakcji SRHC jest wysoka i wynosi 89%, a na katalizatorze tworzy się więcej wodoru, niż wynika to ze stechiometrii reakcji SR, ponieważ H<sub>2</sub>/(CO+CO<sub>2</sub>) > H<sub>2</sub>/CO (Tab. 5). Z kolei podczas reakcji **SRHC w obecności H<sub>2</sub> i CO** (czyli czynników o właściwościach redukujących), **konwersja węglowodorów ulega drastycznemu obniżeniu** odpowiednio do 14 i 5%, a wydajności wodoru spadają do zaledwie 5 i 2%. Wprowadzenie do mieszaniny reakcyjnej H<sub>2</sub> i CO skutkuje również następującą zależnością: H<sub>2</sub>/(CO+CO<sub>2</sub>) < H<sub>2</sub>/CO. Stwierdziłam zatem, że oba składniki gazu surowego ze zgazowania węgla konsumują tlen obecny na powierzchni katalizatora, przez co hamują reakcję powierzchniową (23), która podczas procesu SR zachodzi między formami węgla \*C powstałymi w reakcji odwodornienia węglowodorów (36) i tlenem pochodzącym z dysocjacji H<sub>2</sub>O (22),(34). Co więcej, CO może ulegać reakcji dysproporcjonowania na niklowych centrach aktywnych z wytworzeniem CO<sub>2</sub> oraz depozytów węglowych (39). Z kolei konwersja węglowodorów podczas reakcji **SRHC w obecności mieszaniny H<sub>2</sub>+CO+CO<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub>** wynosi 81%, czyli **jest bardzo wysoka, biorąc pod uwagę opisany wyżej negatywny wpływ H<sub>2</sub> i CO**. Stwierdziłam, że w obecności CO<sub>2</sub> w mieszaninie reakcyjnej na katalizatorze zachodzi również reakcja suchego reformingu węglowodorów – CO<sub>2</sub> dostarcza do katalizatora tlen (20),(21),(35), który jest konsumowany w reakcji utleniania \*C (23),(24),(37), dzięki czemu całkowita

konwersja węglowodorów jest wysoka nawet w obecności związków o charakterze redukcyjnym (tj. H<sub>2</sub> i CO). Stwierdziłam również, że względu na obecność CH<sub>4</sub> w mieszaninie reakcyjnej, część pary wodnej oraz CO<sub>2</sub> jest konsumowana w reakcjach SRM i DRM, prawdopodobnie kosztem uczestnictwa tych związków w reakcjach konwersji mało reaktywnego 1-MN. Zaobserwowałam, że po usunięciu CH<sub>4</sub> z mieszaniny reakcyjnej konwersja modelowych związków smołowych rośnie z 81 do 91%, co potwierdza hipotezę, że reakcje reformingu 1-MN i metanu zachodzą konkurencyjnie.

Tab. 5. Wpływ modelowych składników gazu surowego ze zgazowania węgla (H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> i CH<sub>4</sub>) na konwersję węglowodorów (HC), wydajność H<sub>2</sub> oraz stosunek H<sub>2</sub>/(CO+CO<sub>2</sub>) podczas reakcji SR modelowych składników smołowych (z pracy H6).

SKŁAD MIESZANINY REAKCYJNEJ		Konwersja HC (%)	Wydajność H <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> /(CO+CO <sub>2</sub> ) <sup>#</sup>	H <sub>2</sub> /CO <sup>§</sup>	Stężenia składników w mieszaninie
Składnik smołowy	Składniki gazu surowego					
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	—	97	63	1.92	1.57	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> = 0.25 vol.%
C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	—	41	35	1.90	1.45	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> = 0.05 vol.%
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	H <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>	93	64	1.91	1.78	
C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	H <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>	40	17	1.28	2.00	H <sub>2</sub> = 1.5 vol.%
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> + C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	—	89	52	1.71	1.54	CO = 2.1 vol.%
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> + C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	H <sub>2</sub>	14	5	1.04	1.54	CO <sub>2</sub> = 1.5 vol.%
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> + C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	CO	5	2	1.20	1.54	CH <sub>4</sub> = 0.3 vol.%
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> + C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	CO <sub>2</sub>	94	42	1.32	1.54	
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> + C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	H <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub>	91	55	1.76	1.54	S/C* = 2.4
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> + C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	H <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>	81	58	1.82	1.71	Gaz nośny: Ar

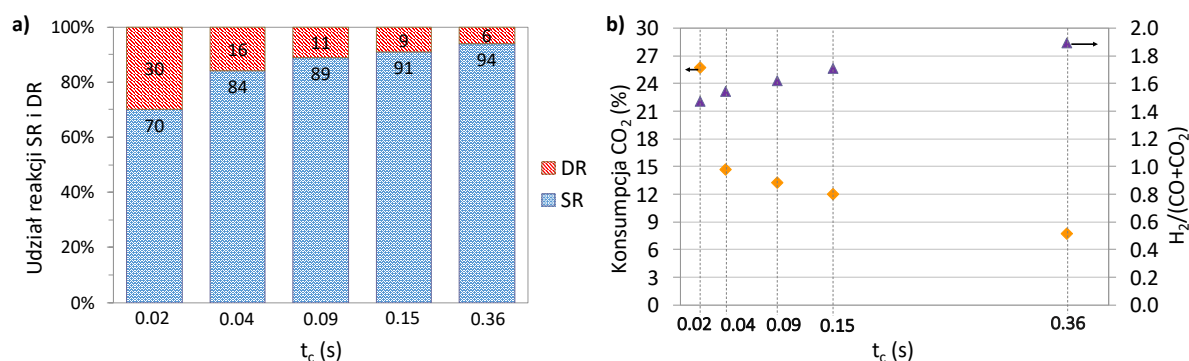
<sup>#</sup> obliczony z wyników eksperymentalnych (CO<sub>2</sub> świadczy o zachodzeniu reakcji WGS)

<sup>§</sup> obliczony ze stechiometrii reakcji SR dla danego składu mieszaniny; dla mieszanin z CH<sub>4</sub> uwzględniono reakcję SRM

\*suma C z C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> i C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>

Za pomocą testów reakcji SRHC w obecności mieszaniny H<sub>2</sub>+CO+CO<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub> w warunkach zmiennych czasów kontaktu dowiedziałam, że formowany Ni/CeZrO<sub>2</sub> wykazuje stabilne właściwości katalityczne dla t<sub>c</sub> w zakresie od 0.15 do 0.36 s. Natomiast wraz ze skracaniem t<sub>c</sub> z 0.15 do 0.02 s, konwersja węglowodorów i wydajność wodoru maleją. Określiłam też, jaki jest udział reakcji suchego reformingu w całkowitej konwersji modelowych składników smoły ze zgazowania węgla. Jak już wspomniano, reakcja DR zachodzi dzięki obecności CO<sub>2</sub> w mieszaninie reakcyjnej. Za pomocą testów katalitycznych SRHC przeprowadzonych z użyciem mieszaniny CO+CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub> udowodniłam, że na katalizatorze Ni/CeZrO<sub>2</sub> węglowodory mogą być konwertowane do gazu syntezowego zarówno w reakcji reformingu parowego, jak i suchego już od temperatury powyżej 550°C, przy czym SR jest reakcją główną ze względu na przeważające, tj. 3.7 x większe stężenie H<sub>2</sub>O w stosunku do CO<sub>2</sub>. Udział reakcji DR jest większy przy zastosowaniu krótkich czasów kontaktu (Rys. 11a). Wraz z wydłużaniem t<sub>c</sub> konsumpcja CO<sub>2</sub> maleje (Rys. 11b), podczas gdy produkcja H<sub>2</sub> rośnie, co objawia się rosnącym stosunkiem H<sub>2</sub>/(CO+CO<sub>2</sub>) i jest związane z rosnącą szybkością reakcji dysocjacji H<sub>2</sub>O na centrach Ni<sup>0</sup> i wakancjach tlenowych nośnika CeZrO<sub>2</sub> (Ce<sup>3+</sup>—□). Pozytywny wpływ t<sub>c</sub> na wzrost produkcji H<sub>2</sub> stwierdziłam również w pracy B20<sup>24</sup>, w której badałam m.in. wpływ czasu kontaktu na produkcję H<sub>2</sub> podczas regeneracji formowanego katalizatora Ni/CeZrO<sub>2</sub> parą wodną. Zaobserwowałam wówczas, że nawet po całkowitym utlenieniu amorficznych depozytów węglowych (w T=550°C) na centrach aktywnych katalizatora dwufunkcyjnego Ni/CeZrO<sub>2</sub>, tj. Ni<sup>0</sup> i wakancjach tlenowych nośnika (Ce<sup>3+</sup>—□), nadal zachodziła reakcja dysocjacji H<sub>2</sub>O. Obliczyłam, że podczas regeneracji katalizatora parą wodną przy t<sub>c</sub>=1.8 s, około 19% uzyskanego H<sub>2</sub> pochodziło właśnie

z reakcji dysocjacji  $H_2O$ . Natomiast przy niższych wartościach  $t_c$ , wynoszących 0.9 i 0.45 s, udział  $H_2$  wyprodukowanego w tej reakcji malał odpowiednio do 16 i 11%.

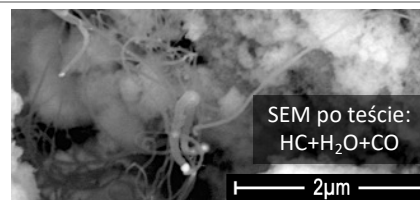


Rys. 11. Wpływ  $t_c$  na (a) udział reakcji DR i SR w całkowitej konwersji węglowodorów ( $C_7H_8+C_{11}H_{10}+CH_4$ ) oraz (b) konsumpcję  $CO_2$  i stosunek  $H_2/(CO+CO_2)$  podczas reformingu parowego modelowych związków smołowych w obecności składników gazu surowego ze zgazowania węgla ( $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  i  $CH_4$ ) na katalizatorze  $Ni/CeZrO_2$  w  $T=800^\circ C$  (z pracy H6).

Za pomocą analiz termogravimetrycznych, wraz z dr inż. Grzegorzem Łabojko i dr inż. Piotrem Babińskim z Instytutu Technologii Paliw i Energii (ITPE)<sup>c</sup> określiliśmy ilość i charakter depozytów węglowych wytworzonych na katalizatorze  $Ni/CeZrO_2$  podczas reformingu parowego mieszaniny toluenu i 1-MN (Tab. 6).

Tab. 6. Wyniki TGA katalizatora  $Ni/CeZrO_2$  po testach SRHC: całkowity ubytek masy, ilość wytworzonych depozytów o charakterze amorficznym ( $C_a$ ) i strukturalnym ( $C_s$ ) na jednostkę masy katalizatora oraz stosunek procentowy obu typów depozytów. Po prawej stronie zdjęcie SEM katalizatora po testach prowadzonych w obecności  $CO$  (z pracy H6).

Mieszanina reakcyjna	Całkowity ubytek masy (%)	$C_a$ (mg/g <sub>cat</sub> )	$C_s$ (mg/g <sub>cat</sub> )	$C_a/C_s$ (%/%)
HC+ $H_2O$	8.4	37	25	60/40
HC+ $H_2O+H_2$	10.1	33	48	41/59
<b>HC+<math>H_2O+CO</math></b>	<b>14.2</b>	<b>58</b>	<b>64</b>	<b>48/52</b>
HC+ $H_2O+mix$	8.3	24	36	40/60



mix – mieszanina składników gazu surowego ze zgazowania węgla ( $H_2 + CO + CO_2 + CH_4$ )

Stwierdziliśmy, że po testach SRHC prowadzonych tylko w obecności pary wodnej (HC+ $H_2O$ ) i z dodatkiem wszystkich modelowych składników gazu surowego ze zgazowania węgla (HC+mix), na katalizatorze dwufunkcyjnym odkładają się podobne ilości depozytów, jednak w pierwszym przypadku dominują depozyty o charakterze amorficznym ( $C_a$ ) a w tym drugim – depozyty strukturalne ( $C_s$ ), którymi mogą być nanorurki węglowe (CNT) oraz nanowłókna węglowe (CNF). Nieco więcej depozytów tworzy się podczas reakcji SRHC w obecności  $H_2$ , a najwięcej – w towarzystwie  $CO$ , gdyż jak wspomniałam wyżej, zarówno  $H_2$ , jak i  $CO$  konsumują tlen z powierzchni katalizatora, przez co dochodzi do kumulacji produktów reakcji odwodornienia węglowodorów (36). Ponadto  $CO$  ulega reakcji dysproporcjonowania (39). Analizując stosunek  $C_a/C_s$  stwierdziliśmy, że w obecności  $H_2$  na powierzchni katalizatora tworzy się więcej depozytów o charakterze strukturalnym<sup>56</sup>, co może być

<sup>c</sup> Do czerwca 2022 nosił nazwę Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla (ICHPW).

wynikiem uwodornienia prekursorów sadzy<sup>57</sup>. Rezultaty badań nad zjawiskiem tworzenia się depozytów węglowych na katalizatorze Ni/CeZrO<sub>2</sub> opisałam również w pracach **B14**<sup>22</sup> i **B19**<sup>23</sup>. W pracy **B14**<sup>22</sup> zaproponowałam mechanizm powstawania strukturalnych depozytów węglowych podczas reakcji reformingu parowego toluenu, uwzględniając toluen, metan oraz CO jako źródła węgla. Natomiast w pracy **B19**<sup>23</sup> opisałam proces odkładania się depozytów węglowych na uformowanym katalizatorze Ni/CeZrO<sub>2</sub> wykorzystując metan jako czynnik nawęglający. W obu pracach, dzięki analizom SEM i TEM zaobserwowałam, że **do ścian wytworzonych depozytów strukturalnych, tj. CNT i CNF, przyczepiały się nanocząstki katalizatora, tworząc układ hybrydowy (Ni/CeZrO<sub>2</sub>)/C**. Obecność depozytów węglowych zazwyczaj negatywnie wpływa na aktywność katalizatora. Jednak podczas wielokrotnie przeprowadzanych przeze mnie testów katalitycznych reformingu parowego toluenu (zwłaszcza tych długotrwałych, trwających od 80 do 120 h), obserwowałam stałą konwersję węglowodoru przy zwiększającej się wydajności wodoru. **Postawiłam wówczas hipotezę, że depozyty węglowe tworzące się na katalizatorze Ni/CeZrO<sub>2</sub> podczas procesu reformingu parowego toluenu mogą pełnić funkcje katalityczne**. Dlatego też w marcu 2013 r., po złożeniu pracy doktorskiej, rozpoczęłam prace badawcze mające na celu określenie morfologii tych depozytów w zależności od zastosowanego czynnika nawęglającego (CO, CH<sub>4</sub> i C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>) i temperatury, oraz ich reaktywności z parą wodną. Badania prowadziłam najpierw ramach projektu PRELUDIUM2(UMO-2011/03/N/ST5/04658)<sup>d</sup>, a następnie w ramach projektu IUVENTUS PLUS 2014 (0262/IP2/2015/73)<sup>e</sup>. **Uzyskane wyniki pomogły w wyjaśnieniu wysokiej aktywności katalizatora Ni/CeZrO<sub>2</sub> w reakcji SR pomimo odkładania się na nim depozytów węglowych, jak również zostały wykorzystane do opracowania parametrów regeneracji tego katalizatora po procesie rozkładu smół ze zgazowania węgla**. Przeprowadzone przeze mnie badania wykazały, że w wyniku naprzemiennie prowadzonych na katalizatorze Ni/CeZrO<sub>2</sub> reakcji (i) odwodornienia CH<sub>4</sub> i (ii) dysocjacji H<sub>2</sub>O (co jest etapem regeneracji katalizatora), uzyskuje się H<sub>2</sub> oraz CNT. Wprawdzie wydajność CNT na katalizatorze Ni/CeZrO<sub>2</sub> nie jest tak duża, jak na Ni-MgO, ale po odseparowaniu CNT, częściowo nawęglony katalizator Ni/CeZrO<sub>2</sub> może być zregenerowany w obecności H<sub>2</sub>O z wytworzeniem H<sub>2</sub> i ponownie wykorzystany w procesie odwodornienia CH<sub>4</sub>. Ponadto w procesie uzyskuje się układ hybrydowy (Ni/CeZrO<sub>2</sub>)/CNT, który jak wykazały badania opisane w pracach **H5** i **H7**, może być wykorzystany jako katalizator reakcji WGS i DRM. Zatem **wytworzenie katalizatora (Ni/CeZrO<sub>2</sub>)/CNT jako produktu ubocznego podczas procesu odwodornienia CH<sub>4</sub> może być rozpatrywane jako alternatywna, bardziej przyjazna środowisku metoda otrzymywania katalizatora hybrydowego osadzonego na CNT**, ponieważ nie wymaga stosowania prekursorów metali i rozpuszczalników.

Dzięki badaniom, których wyniki zaprezentowałam w pracy **H6**, **dowiodłam, że formowany Ni/CeZrO<sub>2</sub> jest aktywnym katalizatorem rozkładu modelowych związków smołowych nawet w obecności wzorcowej mieszaniny gazu surowego ze zgazowania węgla**. Określiłam również **parametry dla przeprowadzenia testów katalitycznych w skali ćwierć technicznej**. Badania te zostały wykonane przez dr. inż. Babińskiego i dr. inż. Łabojko w ITPE w ramach Strategicznego Programu Badawczego pt. „Zaawansowane technologie pozyskiwania energii” (SP/E/3/77008/10; Temat Badawczy nr 2 pt. „Opracowanie technologii zgazowania węgla dla wysokoefektywnej produkcji paliw i energii elektrycznej”, Zadanie 2.3.6 „Badanie procesu katalitycznej konwersji związków smołowych

<sup>d</sup> Termin realizacji: 27.08.2012 – 26.08.2014.

<sup>e</sup> Termin realizacji: 26.03.2015 – 25.03.2017.

ze strumienia gazu surowego ze zgazowania węgla<sup>f</sup>). Katalizator Ni/CeZrO<sub>2</sub> w formie pastylek został poddany działaniu gazu rzeczywistego ze zgazowania węgla<sup>g</sup> w obecności 100 g/m<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O i ok. 16 g/m<sup>3</sup> mieszaniny toluenu i 1-MN. Potwierdzono, że **formowany Ni/CeZrO<sub>2</sub> jest bardzo aktywny w procesie usuwania związków smołowych z gazu surowego ze zgazowania węgla**, gdyż pozwala na 96% konwersję związków aromatycznych przy jednoczesnym zwiększeniu zawartości CO i H<sub>2</sub> w gazie. Dla porównania konwersja związków smołowych w procesie termicznym prowadzonym w temperaturze 900°C wynosi 44%. We współpracy z dr inż. Babińskim i dr inż. Łabojko określiłam również właściwości katalityczne komercyjnego Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oraz formowanego Ni/CeZrO<sub>2</sub> po 180-godzinnym kondycjonowaniu **w strumieniu gazu surowego na boczniku ciągu technologicznego instalacji do zgazowania węgla z cyrkulującym złożem fluidalnym<sup>g</sup>** w obecności H<sub>2</sub>O oraz modelowych związków smołowych. Stwierdziłam, że aktywność kondycjonowanego katalizatora Ni/CeZrO<sub>2</sub> nie odbiega od aktywności katalizatora świeżego i znacznie przewyższa aktywność katalizatora komercyjnego. Część z wyników eksperymentów prowadzonych w skali ćwierć technicznej została opublikowana w pracy **B17<sup>58</sup>**, natomiast szczegółowe wyniki tych badań, świadczące o potencjale wdrożeniowym technologii oczyszczania gazu surowego ze zgazowania węgla z użyciem opracowanego przeze mnie katalizatora Ni/CeZrO<sub>2</sub> zostały przedstawione w raporcie z realizacji projektu, którego jestem współautorem<sup>h</sup>.

### 5.3 Katalizatory dwufunkcyjne osadzone na nośnikach węglowych do otrzymywania wodoru w reakcji WGS (H5) i gazu syntezowego w reakcji DRM (H7, H8)

#### Wkład w rozwój dyscypliny Inżynieria Chemiczna

- Zainicjowanie badań nad materiałami hybrydowymi składającymi się z katalitycznie aktywnych faz Ni i CeZrO<sub>2</sub> osadzonych na CNT i CF. Prace **H5**, **H7** i **H8** są pierwszymi publikacjami, w których zaprezentowano katalizatory hybrydowe zawierające mieszany tlenek ceru i cyrkonu.
- Wykazanie, że katalizator hybrydowy (Ni/CeZrO<sub>2</sub>)/CNT uzyskany poprzez naniesienie proszkowego katalizatora Ni/CeZrO<sub>2</sub> na CNT, jest aktywny w reakcji WGS, i że jego tworzenie się na Ni/CeZrO<sub>2</sub> podczas procesu SR (co obserwowano w pracach **H6** i **B14<sup>22</sup>**) może przyczyniać się do wzrostu produkcji H<sub>2</sub>. Publikacja **H5** jest pierwszą pracą, w której zaprezentowano układy hybrydowe otrzymane poprzez nanoszenie na CNT katalizatorów proszkowych CeZrO<sub>2</sub> i Ni/CeZrO<sub>2</sub>.
- Określenie, w jaki sposób metoda nanoszenia faz aktywnych Ni i CeZrO<sub>2</sub> na CNT wpływa na aktywność układów hybrydowych w reakcji WGS oraz na reaktywność nośnika CNT z parą wodną.
- Określenie aktywności katalizatorów dwufunkcyjnych osadzonych na CNT i CF w reakcji DRM.

<sup>f</sup> Załącznik 4, sekcja II.9.

<sup>g</sup> Skład gazu: 50% obj. CO, 25% obj. H<sub>2</sub>, 20% obj. CO<sub>2</sub>, 5% obj. CH<sub>4</sub>.

<sup>h</sup> Załącznik 4, sekcja III.2.

- Określenie udziału reakcji RWGS i dysocjacji CO<sub>2</sub> w procesie DRM na katalizatorach osadzonych na CNT i CF.

Motywacją do badań, których wyniki przedstawiłam w pracach **H5**, **H7** i **H8** była **hipoteza, że podczas reformingu węglowodorów (parowego lub suchego) na katalizatorze Ni/CeZrO<sub>2</sub> odkładają się depozyty węglowe, które nie powodują dezaktywacji katalizatora, zatem mogą być uznane za katalizator wytworzony „in situ”**. Hipotezę tą sformułowałam na podstawie wyników badań reakcji reformingu parowego toluenu na proszkowym katalizatorze Ni/CeZrO<sub>2</sub> (**B14**<sup>22</sup>). Poczynione wówczas obserwacje mikroskopowe SEM i TEM dowiodły, że na katalizatorze Ni/CeZrO<sub>2</sub> lokalnie wytworzyły się strukturalne depozyty węglowe (C) w formie CNT lub CNF, a do ich ścian były przytwierdzone nanocząstki dwufunkcyjnego katalizatora Ni/CeZrO<sub>2</sub>, tworząc układ hybrydowy (Ni/CeZrO<sub>2</sub>)/C. Dzięki dyspersji faz aktywnych Ni i CeZrO<sub>2</sub> na strukturalnym depozycie węglowym kluczowe dla reakcji katalitycznej SR etapy adsorpcji reagentów na tych fazach oraz reakcje powierzchniowe nie zostały zakłócone.

#### Cel badań zaprezentowanych w pracach **H5**, **H7** i **H8**:

- Potwierdzenie, że depozyty węglowe wytworzone na katalizatorze Ni/CeZrO<sub>2</sub> podczas reformingu parowego toluenu wykazują właściwości katalityczne w reakcjach WGS i SR (**H5**).
- Określenie wpływu metody nanoszenia faz aktywnych Ni i CeZrO<sub>2</sub> na CNT na właściwości fizykochemiczne i katalityczne otrzymanych materiałów hybrydowych (**H5**).
- Określenie stabilności termicznej CNT w katalizatorach hybrydowych w środowisku gazu obojętnego i pary wodnej (**H5**).
- Określenie aktywności katalizatorów dwufunkcyjnych osadzonych na CNT i CF w reakcji DRM i zaproponowanie mechanizmu reakcji (**H7**, **H8**).
- Zbadanie wpływu dodatku platyny do układów Ni-CeZrO<sub>2</sub>/CNT i Ni-CeZrO<sub>2</sub>/CF na ich właściwości katalityczne w reakcji DRM.

#### Hipotezy badawcze:

- Strukturalne depozyty węglowe wytworzone na Ni/CeZrO<sub>2</sub> w wyniku reakcji SR są w bliskim kontakcie z nanocząstkami tego katalizatora, tworząc układ hybrydowy (Ni/CeZrO<sub>2</sub>)/CNT, który jest aktywny w reakcjach produkcji H<sub>2</sub> (WGS i dysocjacji H<sub>2</sub>O).
- CNT będące w bliskim kontakcie z CeZrO<sub>2</sub> są podatne na utlenienie tlenem desorbującym z sieci krystalicznej tlenku. Z powodu dużej zdolności CeZrO<sub>2</sub> do gromadzenia tlenu i jego łatwej desorpcji już od temperatury ok. 300°C, nośnik CNT jest podatny na utlenienie nawet w przepływie gazu obojętnego.
- W podwyższonych temperaturach nośnik CNT jest niestabilny w mieszaninie reakcyjnej WGS zawieranej nadmiar pary wodnej (CO:H<sub>2</sub>O = 1:2), ponieważ łatwe tworzenie się wakancji tlenowych w sieci krystalicznej CeZrO<sub>2</sub> (wspomagane obecnością fazy Ni) umożliwia dysocjację H<sub>2</sub>O (również poza cyklem katalitycznym reakcji WGS) oraz dysocjację CO<sub>2</sub>. Reakcje te dostarczają tlenu zużywanego w reakcji utleniania CNT.

- Szybkość konwersji  $\text{CH}_4$  na katalizatorach hybrydowych  $\text{Ni-CeZrO}_2/\text{C}$  jest większa niż na proszkowym katalizatorze  $\text{Ni/CeZrO}_2$  ze względu na bardzo dobrą dyspersję faz aktywnych  $\text{Ni}$  i  $\text{CeZrO}_2$  osadzonych na  $\text{CNT}$  i  $\text{CF}$ .
- Dwufunkcyjne katalizatory hybrydowe uzyskane na drodze współstrącania faz aktywnych  $\text{Ni}$  i  $\text{CeZrO}_2$  na  $\text{CNT}$  są bardziej stabilne termicznie w mieszaninie reakcyjnej zawierającej  $\text{CO}_2$  (reakcja DRM) i  $\text{H}_2\text{O}$  (reakcje WGS i SR) niż te otrzymane przez nanoszenie proszkowego  $\text{Ni/CeZrO}_2$ .
- Podczas reakcji DRM, na wakancjach tlenowych  $\text{CeZrO}_2$ ,  $\text{CO}_2$  może dysocjować poza cyklami katalitycznymi DRM i RWGS, zwiększając całkowitą wydajność  $\text{CO}$ .
- Wprowadzenie platyny do układu  $\text{Ni-CeZrO}_2/\text{C}$  pozytywnie wpływa na konwersję  $\text{CH}_4$  w reakcji DRM i redukuje udział reakcji RWGS.

Dla potwierdzenia powyższych hipotez badawczych spreparowałam serię katalizatorów typu **CAT/C**, gdzie **CAT** jest fazą katalitycznie aktywną ( $\text{CAT} = \text{Ni}$ ,  $\text{CeZrO}_2$ ,  $\text{Ni/CeZrO}_2^i$ ,  $\text{Ni-CeZrO}_2^j$ ,  $\text{Pt-CeZrO}_2^j$  i  $\text{Pt-Ni-CeZrO}_2^j$ ) a **C** jest nośnikiem węglowym ( $\text{C} = \text{CNT}$  lub  $\text{CF}$ ). Uzyskane materiały scharakteryzowałam oraz określiłam ich właściwości w reakcjach WGS (2) (**H5**) i DRM (3) (**H7** i **H8**).

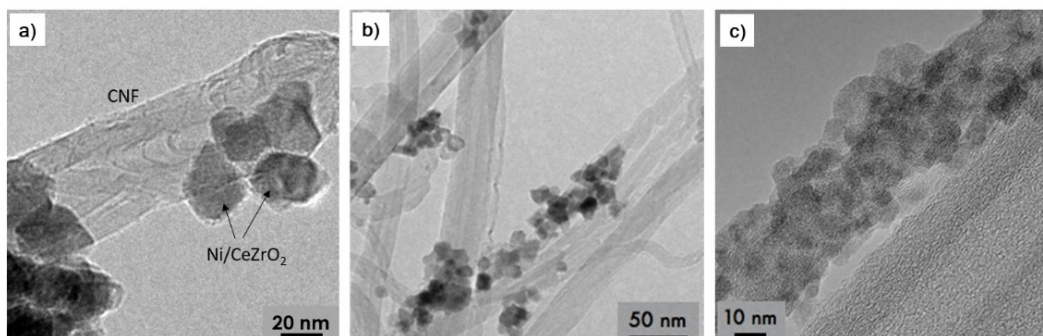
**Zaletą katalizatorów osadzonych na nośnikach węglowych o rozwiniętej powierzchni jest dobra dyspersja nanocząstek fazy aktywnej oraz ograniczenie ich dezaktywacji w wyniku tworzenia się depozytów węglowych.** Liczne badania wykazały, że tworzenie się depozytów węglowych na osadzonych katalizatorach metalicznych jest zależne od rozmiaru cząstek fazy metalicznej<sup>59</sup>. Uważa się, że dobrze zdyspergowane nanocząstki  $\text{Ni}$  o rozmiarze mniejszym niż 8 nm są bardzo odporne na odkładanie się depozytów węglowych, jednak łatwo ulegają aglomeracji w temperaturach powyżej  $700^\circ\text{C}$ <sup>7</sup>. Istotnie jest zatem zastosowanie odpowiedniego nośnika, który zapewni termodynamiczną stabilność naniesionej fazy metalicznej. Dlatego też w badaniach zaprezentowanych w **pracach H5, H7 i H8 dążyłam do uzyskania silnego kontaktu między fazami  $\text{Ni}$  i  $\text{CeZrO}_2$  oraz ich dobrej dyspersji na nośnikach  $\text{CNT}$  i  $\text{CF}$ .** W pracy **H5 po raz pierwszy zaprezentowałam katalizatory  $\text{CAT}/\text{C}$  zawierające w swoim składzie mieszany tlenek ceru i cyrkonu ( $\text{CeZrO}_2$ ).** Wcześniejsze prace naukowe o podobnej tematyce dotyczyły materiałów hybrydowych zawierających niedomieszkowany tlenek ceru ( $\text{CeO}_2$ )<sup>60</sup>. Ponadto **po raz pierwszy zaprezentowałam możliwość naniesienia na utlenione  $\text{CNT}$  nanocząstek katalizatorów proszkowych  $\text{CeZrO}_2$  i  $\text{Ni/CeZrO}_2$  – tych samych, które wcześniej badałam w reakcji reformingu parowego toluenu (**A1**<sup>61</sup>, **A3**<sup>55</sup>, **A4**<sup>62</sup>, **B14**<sup>22</sup>) czy w reakcjach odwodornienia węglowodorów i dysocjacji  $\text{H}_2\text{O}$  praca (**A8**<sup>33</sup>).** Na Rys. 12 przedstawiono zdjęcia TEM katalizatorów dwufunkcyjnych naniesionych na  $\text{CNT}$  różnymi metodami, tj. poprzez **osadzenie proszkowego  $\text{Ni/CeZrO}_2$**  (katalizator oznaczony jako  $\text{NiCZ}/\text{CNT}(\text{D})$ ; Rys. 12b) i przez **współstrącanie faz aktywnych** wychodząc z soli niklu, ceru i cyrkonu (katalizator oznaczony jako  $\text{NiCZ}/\text{CNT}(\text{C})$ ; Rys. 12c)<sup>k</sup>. Widać znaczną różnicę w morfologii obu materiałów. Katalizator  $\text{NiCZ}/\text{CNT}(\text{D})$  składa się nanocząstek  $\text{Ni/CeZrO}_2$  przytwierdzonych w nieuporządkowany sposób do zewnętrznych ścian  $\text{CNT}$  – podobnie jak w przypadku zaobserwowanych w pracy **B14**<sup>22</sup>, strukturalnych depozytów węglowych wytworzonych

<sup>i</sup> Katalizator proszkowy – faza  $\text{Ni}$  została osadzona na handlowym nośniku  $\text{CeZrO}_2$  na drodze impregnacji.

<sup>j</sup> Fazy  $\text{Ni}$ ,  $\text{Pt}$  i  $\text{CeZrO}_2$  zostały osadzone na  $\text{CNT}$  w procesie współstrącania.

<sup>k</sup> Dla katalizatora proszkowego  $\text{Ni/CeZrO}_2$  nominalna zawartość  $\text{Ni}$  – 10% wag. Dla katalizatorów hybrydowych nominalna zawartość  $\text{Ni}$  – 2% wag., a  $\text{CeZrO}_2$  – 20% wag. Stosunek atomowy  $\text{Ce:Zr}=68:32$ .

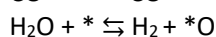
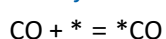
na Ni/CeZrO<sub>2</sub> podczas reformingu parowego toluenu (Rys. 12a). W próbce NiCZ/CNT(D) obecne są również większe cząstki katalizatora Ni/CeZrO<sub>2</sub>, niezwiązane fizycznie z powierzchnią CNT (nie pokazano). Natomiast morfologia próbki NiCZ/CNT(C) otrzymanej w wyniku współstrącania faz aktywnych jest bardziej jednorodna – nośnik węglowy jest równomiernie pokryty nanocząstkami Ni i CeZrO<sub>2</sub>.



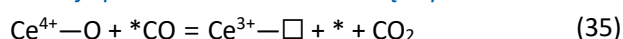
Rys. 12. Zdjęcia TEM katalizatorów hybrydowych uzyskanych różnymi drogami: (a) depozyt węglowy powstały w reakcji SR toluenu z przytwierdzonymi nanocząstkami katalizatora Ni/CeZrO<sub>2</sub> (z pracy **B14**), (b) NiCZ/CNT(D), tj. katalizator hybrydowy (Ni/CeZrO<sub>2</sub>)/CNT uzyskany przez osadzenie proszkowego Ni/CeZrO<sub>2</sub> na utlenionych nanorurkach węglowych (z pracy **H5**), (c) NiCZ/CNT(C), tj. katalizator Ni-CeZrO<sub>2</sub>/CNT otrzymany na drodze współstrącania faz aktywnych (z pracy **H5**).

**Z punktu widzenia aktywności katalitycznej korzystne jest, aby fazy Ni i CeZrO<sub>2</sub> osadzone na CNT pozostawały w bliskim kontakcie. Dzięki temu katalizator będzie efektywnie spełniał swoje dwie funkcje w reakcji WGS:** adsorpcję oraz aktywację CO (40) i H<sub>2</sub>O (22) na centrach Ni, oraz dysocjację H<sub>2</sub>O na wakacjach tlenowych CeZrO<sub>2</sub> (34). Możliwe reakcje powierzchniowe prowadzące do desorpcji CO<sub>2</sub> i regeneracji centrów aktywnych są opisane równaniami (35) i (41). Natomiast reakcje, w wyniku których CNT mogą ulegać utlenieniu w miejscach bliskiego kontaktu z cząstkami katalizatora, opisują równania (42) i (43).

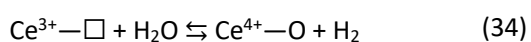
*Reakcje zachodzące podczas WGS na Ni<sup>0</sup>(\*):*



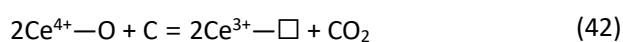
*Reakcje powierzchniowe zachodzące podczas WGS:*



*Reakcje zachodzące podczas WGS na CeZrO<sub>2</sub>:*



*Utlenianie materiału węglowego C (CNT, CNF, C<sub>n</sub>)*



Na podstawie wyników analiz XRD, H<sub>2</sub>-TPR i XPS (**H5**) stwierdziłam, że dystrybucja faz Ni i CeZrO<sub>2</sub> w próbce NiCZ/CNT(C) jest niejednorodna. Miejscowa aglomeracja fazy Ni na CNT została również potwierdzona analizami EDS. Natomiast bardziej szczegółowe analizy mikroskopowe katalizatora CZ/CNT(C), które wykonano z użyciem trybu STEM-HAADF (**B5<sup>25</sup>**), potwierdziły, że w wyniku współstrącania tlenków ceru i cyrkonu, na powierzchni CNT osiadają przede wszystkim pożądane nanokrystaliny CeZrO<sub>2</sub> o rozmiarze ok. 4-5 nm, ale obecne są również dwukrotnie większe nanokrystaliny CeO<sub>2</sub>. Zatem wytworzenie układu, w którym faza Ni występuje w silnym kontakcie z fazą CeZrO<sub>2</sub>, zostało częściowo zaburzone, a to z kolei wpłynęło na opisane niżej właściwości katalityczne materiału NiCZ/CNT(C).

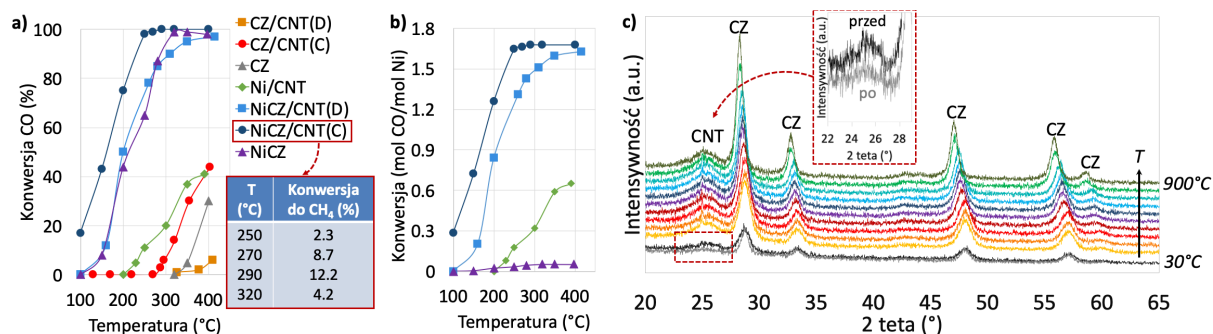


Na Rys. 13a przedstawiono wyniki testów reakcji WGS, które przeprowadziłam dla katalizatorów proszkowych  $\text{CeZrO}_2$  (CZ) i  $\text{Ni/CeZrO}_2$  (NiCZ) oraz katalizatorów osadzonych na CNT na drodze depozycji (D) i współstrącania (C). Najwyższe konwersje CO wykazuje katalizator NiCZ/CNT(C), co niewątpliwie jest wynikiem lepszej dyspersji faz aktywnych Ni i  $\text{CeZrO}_2$  na CNT niż w przypadku NiCZ/CNT(D). Jednak obecność aglomeratów Ni, dodatkowo będących w słabym kontakcie z  $\text{CeZrO}_2$ , sprzyja reakcji uwodornienia CO do metanu (Tabela na Rys. 13a). Natomiast w katalizatorach NiCZ i NiCZ/CNT(D) faza niklowa jest silnie związana z  $\text{CeZrO}_2$  (nie występuje osobno), dlatego też podczas reakcji WGS na tych materiałach nie obserwuje się tworzenia  $\text{CH}_4$ . Zbliżone konwersje CO na katalizatorach NiCZ i NiCZ/CNT(D) (Rys. 13a) **potwierdzają hipotezę, że strukturalne depozyty węglowe wytworzone na Ni/CeZrO<sub>2</sub> w wyniku reakcji reformingu parowego węglowodorów<sup>1</sup> i pozostające w kontakcie z cząstkami katalizatora (Rys. 12a), mogą katalizować reakcję WGS, zatem nie będą powodować dezaktywacji Ni/CeZrO<sub>2</sub>**. Należy jednak pamiętać o tym, że reakcja WGS jest egzotermiczna i podczas reformingu parowego węglowodorów z większą szybkością zachodzi w zakresie niższych temperatur. Badania, których wyniki zaprezentowałam w pracy B14<sup>22</sup> dowiodły, że na katalizatorze proszkowym Ni/CeZrO<sub>2</sub> reakcja WGS towarzyszy reakcji reformingu parowego toluenu w całym badanym zakresie temperaturowym (tj. od 420 do 800°C) a jej udział maleje wraz ze wzrostem temperatury oraz malejącym nadmiarem pary wodnej (S/C) w mieszaninie reakcyjnej. Porównując próbki NiCZ, NiCZ/CNT(D) i NiCZ/CNT(C) ze względu na liczbę moli przekonwertowanego CO na 1 mol Ni (Rys. 13b) stwierdziłam, że **katalizatory osadzone na CNT są dużo bardziej aktywne w reakcji WGS niż katalizator proszkowy, ponieważ charakteryzują się większym stężeniem dostępnych dla reagentów miejsc aktywnych**. W tym kontekście zastosowanie CNT jako nośnika dla faz aktywnych jest uzasadnione. Jednakże CNT posiadają ograniczoną stabilność termiczną w atmosferze utleniającej, zatem **konieczne było zweryfikowanie, czy dany katalizator hybrydowy może zostać wykorzystany w konkretnej reakcji bez ryzyka destrukcji nośnika węglowego**.

Dwufunkcyjne katalizatory hybrydowe opisane w pracy H5 zawierają w swoim składzie  $\text{CeZrO}_2$ , który jest rezerwuarem tlenu i ma zdolność jego uwalniania już od temperatury ok. 300°C. Postawiłam więc **hipotezę, że w środowisku gazu obojętnego, nośnik CNT w katalizatorach hybrydowych może zostać częściowo utleniony tlenem desorbującym z fazy  $\text{CeZrO}_2$** . Biorąc pod uwagę (i) niejednorodną morfologię katalizatorów hybrydowych ( $\text{Ni/CeZrO}_2$ )/CNT uzyskanych na drodze depozycji proszków (tj. obecność dużych cząstek  $\text{CeZrO}_2$  i  $\text{Ni/CeZrO}_2$  oraz znaczne odślonięcie powierzchni zdefektowanych CNT), (ii) duże rozwinięcie powierzchni handlowego  $\text{CeZrO}_2$  i (iii) zdolność  $\text{CeZrO}_2$  do magazynowania tlenu (OSC), **założyłam, że w katalizatorach tych ubytek fazy CNT będzie większy niż w katalizatorach Ni-CeZrO<sub>2</sub>/CNT otrzymanych poprzez współstrącanie**. Wyniki analiz TGA przeprowadzonych w przepływie  $\text{N}_2$  potwierdziły tę hipotezę – większy ubytek masy zaobserwowałam dla próbek (D) niż dla próbek (C). Porównując dyfraktogramy proszkowe katalizatora CZ/CNT(D) (Rys. 13c) wykonane w temperaturze 30°C przed i po jego ogrzewaniu do 900°C w przepływie Ar, odnotowałam spadek intensywności refleksu pochodzącego od fazy CNT, co potwierdza częściowe utlenienie nośnika węglowego. Natomiast na dyfraktogramach zarejestrowanych podczas wzrostu temperatury do 900°C zaobserwowałam przesunięcie maksimum refleksów pochodzących od fazy  $\text{CeZrO}_2$  w kierunku niższych kątów 2 teta. Przesunięcie to może wynikać ze zmiany parametrów sieci krystalicznej  $\text{CeZrO}_2$  spowodowanej desorpcją tlenu.

---

<sup>1</sup> Np. związków smołowych, co było badane w pracy H6 oraz podczas testów w skali ćwierć technicznej w ITPE.



Rys. 13. (a) Konwersja CO w funkcji temperatury podczas reakcji WGS na katalizatorach proszkowych i hybrydowych uzyskanych różnymi metodami. (b) Porównanie właściwości katalitycznych materiałów zawierających nikiel. (c) Dyfraktogramy dla katalizatora CZ/CNT(D) otrzymane w przepływie Ar przy wzroście temperatury od 30 do 900°C (z pracy H5).

Jak wykazałam w pracach A8<sup>33</sup> i B14<sup>22</sup>, dysocjacja pary wodnej na centrach niklowych (22) i wakancjach tlenowych na powierzchni CeZrO<sub>2</sub> (34) pozytywnie wpływa na produkcję wodoru w reakcjach SR i WGS oraz pozwala usuwać depozyty węglowe (głównie te amorficzne) powstałe w trakcie procesu SR. W przypadku katalizatorów osadzonych na CNT para wodna może również utleniać nośnik węglowy – szczególnie w miejscach, w których występują defekty płaszczyzny grafenowej i w miejscach bliskiego kontaktu CNT z nanocząstkami faz aktywnych (zwłaszcza takich, które mają właściwości redukcyjno-utleniające, jak CeO<sub>2</sub> czy CeZrO<sub>2</sub>). Na podstawie wyników testów H<sub>2</sub>O-TPSR (H5) stwierdziłam, że utlenianie nośnika CNT parą wodną w katalizatorach CZ/CNT(D) i NiCZ/CNT(D) jest możliwe od temperatury odpowiednio ok. 650 i 500°C. Obserwacje te są zbieżne z wynikami analiz TGA prowadzonych w obecności pary wodnej dla nawęglonego katalizatora formowanego Ni/CeZrO<sub>2</sub>, (B20<sup>24</sup>), dzięki którym udowodniłam, że w obecności H<sub>2</sub>O utlenianie strukturalnych depozytów węglowych będących w kontakcie z nanocząstkami Ni/CeZrO<sub>2</sub> zachodzi od temperatury ok. 520°C. Z kolei w przypadku katalizatorów otrzymanych na drodze współstrącania faz aktywnych (CZ/CNT(C) i NiCZ/CNT(C)) (H5), nanocząstki CeO<sub>2</sub>, CeZrO<sub>2</sub> oraz Ni są lepiej zdyspergowane na powierzchni CNT, co ułatwia transport tlenu do zdeformowanych miejsc w płaszczyźnie grafenowej nośnika węglowego (faza ZrO<sub>2</sub> nie bierze udziału w tych reakcjach). Stąd, utlenianie CNT parą wodną w tych katalizatorach obserwuje się już od temperatury 350 i 250°C. **Poczynione przeze mnie obserwacje są ważne z punktu widzenia projektowania katalizatorów osadzonych na CNT, gdyż dowodzą, że w przypadku nanoszenia faz aktywnych charakteryzujących się dobrymi właściwościami redukująco-utleniającymi i zdolnością magazynowania i uwalniania tlenu, należy wziąć pod uwagę ryzyko destrukcji termicznej nośnika CNT i wynikającą z tego aglomerację fazy aktywnej.**

W kolejnym etapie badań podjęłam próby określenia aktywności materiałów hybrydowych CZ/CNT, Ni/CNT i NiCZ/CNT w reakcjach SRM i SRT. Stwierdziłam, że **katalizatory te nie mogą być wykorzystane w reakcjach reformingu parowego węglowodorów**, ponieważ w temperaturach powyżej 600°C i w obecności nadmiarowych ilości H<sub>2</sub>O (tj. dla S/C wynoszącego od 1.7 do 2.4) nośnik węglowy ulega degradacji.

Postanowiłam zatem zbadać materiały opisane w pracy H5 w reakcji DRM. **Założyłam, że ze względu na większą stabilność termodynamiczną cząsteczki CO<sub>2</sub> w porównaniu do H<sub>2</sub>O, nośniki węglowe w katalizatorach hybrydowych będą bardziej stabilne termicznie w obecności CO<sub>2</sub> (tj. w reakcji DRM) niż w towarzystwie H<sub>2</sub>O (czyli podczas reakcji SR i WGS).** Należy jednak pamiętać, że reakcji DRM często towarzyszy reakcja RWGS (2), zatem katalizator może być poddany pewnemu działaniu pary wodnej, która jest jednym z produktów tej reakcji. **Założyłam również, że dobrze**

rozproszona faza Ni będzie stabilizowana przez fazę CeZrO<sub>2</sub>, z którą będzie w silnej interakcji. Dzięki temu hybrydowe katalizatory dwufunkcyjne będą aktywne w reakcji DRM i nie będą ulegały dezaktywacji depozytami węglowymi. Te z kolei, o ile będą się tworzyły, będą zlokalizowane nie na centrach metalicznych Ni, a na końcach CNT, jak to zaobserwowali Donphai i in.<sup>63</sup>

W pracy H7 porównałam katalizatory Ni/CNT, CeZrO<sub>2</sub>/CNT i Ni-CeZrO<sub>2</sub>/CNT<sup>m</sup> (oznaczone kolejno Ni/CNT, CZ/CNT i NiCZ/CNT) w kontekście ich aktywności w reakcji DRM. Zaproponowałam również mechanizmy reakcji DRM dla każdego z katalizatorów, uwzględniając towarzyszenie reakcji RWGS oraz dysocjacji CO<sub>2</sub>. Katalizatory zostały przygotowane na drodze strącania i współstrącania. W celu zwiększenia koncentracji połączeń Ni-CeZrO<sub>2</sub> na CNT zwiększyłam zawartość fazy niklowej z 2% wag. (H5) do 10% wag. (H7). Stosunek atomowy Ce:Zr we wszystkich katalizatorach wynosił 68:32 i był taki sam jak w handlowym CeZrO<sub>2</sub>, który był wykorzystywany w pracach H5, H6 i B14<sup>22</sup>. Katalizator Ni/CNT był już badany w reakcji DRM np. przez Ma i in.<sup>8</sup> Natomiast **właściwości katalityczne układów typu CeZrO<sub>2</sub>/CNT i Ni-CeZrO<sub>2</sub>/CNT zostały po raz pierwszy zaprezentowane w pracy H7**. Uzyskane przeze mnie hybrydowe katalizatory dwufunkcyjne zostały też wykorzystane do opracowania szybkiej metody oznaczania metali w materiałach opartych na CNT (B6<sup>26</sup>).

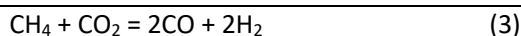
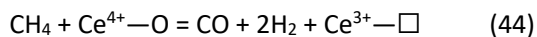
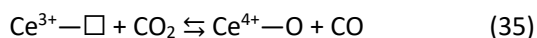
Testy aktywności katalizatorów Ni/CNT, CZ/CNT i NiCZ/CNT w reakcji DRM były prowadzone w nadmiarze CO<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub>=2.5) w warunkach programowanej temperatury (DRM-TPSR) i w warunkach izotermicznych. Zaobserwowałam znacznie niższe konwersje CH<sub>4</sub> na katalizatorze NiCZ/CNT w porównaniu do Ni/CNT (Rys. 14a), zwłaszcza w niskich temperaturach (do 600°C). Negatywny wpływ obecności CeZrO<sub>2</sub> na konwersję metanu przypisałam (i) możliwej adsorpcji CO<sub>2</sub> na zasadowych centrach Ce<sup>3+</sup> i tworzeniu się stabilnych termicznie węglanów powierzchniowych, które blokują centra aktywne katalizatora, (ii) ponad dwukrotnie mniejszej powierzchni właściwej NiCZ/CNT w porównaniu do Ni/CNT oraz (iii) mniejszej ekspozycji metalicznych centrów aktywnych Ni<sup>0</sup> ze względu na ich prawdopodobne, częściowe zakrycie fazą CeZrO<sub>2</sub>. Oprócz tego, zastosowanie ponad dwukrotnego nadmiaru CO<sub>2</sub> w stosunku do CH<sub>4</sub> podczas DRM (jak miało to miejsce w pracach H7 i H8) prowadzi do konkurencyjnej adsorpcji CO<sub>2</sub> i CH<sub>4</sub>, zatem może negatywnie wpływać na konwersję CH<sub>4</sub> (co stwierdzono podczas opracowywania kinetyki reakcji DRM na Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w pracy H2).

W pracy H7 porównałam aktywność katalizatorów hybrydowych Ni/CNT i NiCZ/CNT z katalizatorem proszkowym Ni/CeZrO<sub>2</sub><sup>n</sup> w reakcji DRM w temperaturze 800°C. **Wykonane przeze mnie obliczenia wykazały, że szybkość konwersji metanu (wyrażona w mol<sub>CH4</sub>/mol<sub>Ni</sub>/s) na katalizatorach Ni/CNT i NiCZ/CNT jest odpowiednio 38 i 21 razy wyższa niż na Ni/CeZrO<sub>2</sub>, co jest związane z większym stężeniem wyeksponowanych centrów aktywnych w katalizatorach osadzonych na CNT** (podobnie jak wykazałam w pracy H5). Analiza stosunku H<sub>2</sub>/CO na wylocie z reaktora podczas testów DRM w warunkach izotermicznych pozwoliła na określenie, czy reakcji tej towarzyszy reakcja RWGS (2) (wówczas H<sub>2</sub>/CO<1) czy może na katalizatorze zachodzi niepożądany proces tworzenia się depozytów węglowych (wtedy H<sub>2</sub>/CO>1). Stwierdziłam, że w temperaturach powyżej 600°C stosunek H<sub>2</sub>/CO dla wszystkich katalizatorów był niemal stały i wynosił ok. 0.96 na CZ/CNT, 0.83 na NiCZ/CNT i 0.87 na Ni/CNT. Zwiększona produkcja CO w stosunku do H<sub>2</sub> w przypadku katalizatora CZ/CNT wynika prawdopodobnie z tego, że szybkość dysocjacji CO<sub>2</sub> na centrach Ce<sup>3+</sup> (35) jest większa niż aktywacja i utlenianie CH<sub>4</sub>. Ze względu na brak metalicznych centrów adsorpcji i aktywacji CH<sub>4</sub>, na katalizatorze tym reakcja DRM (3) zachodzi poprzez reakcję półspalania (POM) (44)

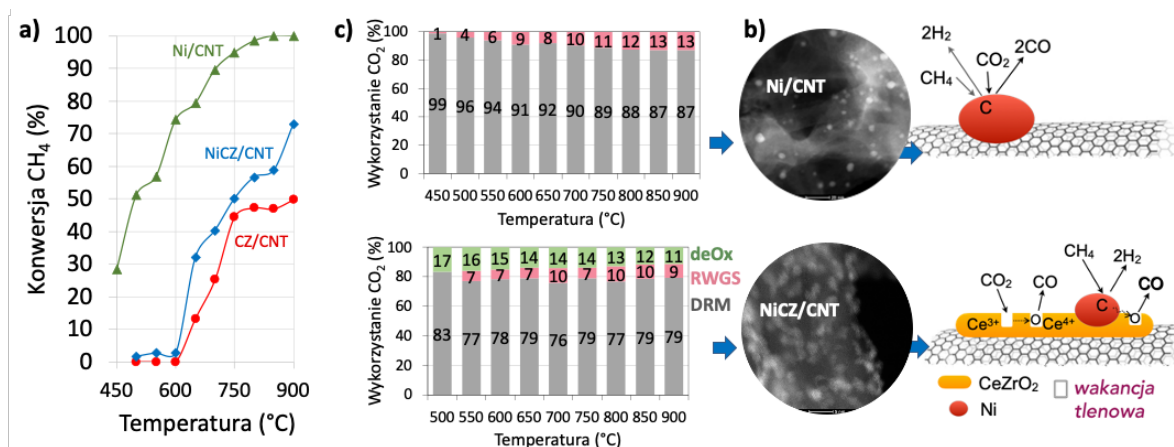
<sup>m</sup> Nominalna zawartość Ni – ok. 10% wag., CeZrO<sub>2</sub> – ok. 25% wag. Stosunek atomowy Ce:Zr =68:32.

<sup>n</sup> Wyniki testów DRM na proszkowym Ni/CeZrO<sub>2</sub> nie zostały jeszcze opublikowane.

z wykorzystaniem tlenu z dysocjacji CO<sub>2</sub> (35). Ponadto stwierdziłam, że w trakcie reakcji DRM na CZ/CNT, od ok. 7 do 14% skonsumowanego CO<sub>2</sub> nie zostało wykorzystane do utlenienia CH<sub>4</sub>, lecz zostało zredukowane do CO (deOx) (35). Nie stwierdziłam, aby na CZ/CNT zachodziła reakcja RWGS.



Z kolei analizy składu mieszaniny reakcyjnej na wylocie z reaktora potwierdziły, że reakcja RWGS zachodzi na katalizatorach Ni/CNT i NiCZ/CNT. Procentowy udział CO<sub>2</sub> skonsumowanego w reakcji RWGS na tych katalizatorach rośnie wraz z temperaturą, osiągając odpowiednio wartości 13 i 9% (Rys. 14b). Co więcej, w przypadku katalizatora NiCZ/CNT, część skonsumowanego CO<sub>2</sub> uległa reakcji redukcji na centrach Ce<sup>3+</sup> – podobnie jak w przypadku CZ/CNT. Zaobserwowałam, że udział CO<sub>2</sub> w reakcji deOx jest większy na NiCZ/CNT niż na CZ/CNT, co świadczy o silnym oddziaływaniu Ni-CeZrO<sub>2</sub> w tym pierwszym. Silne oddziaływanie między fazami usprawnia transfer tlenu oraz powoduje zwiększoną mobilność wakancji tlenowych w sieci krystalicznej CeZrO<sub>2</sub>. To z kolei generuje więcej miejsc aktywnych dla dysocjacji CO<sub>2</sub>. Potwierdziłam, że wraz ze wzrostem temperatury rośnie szybkość aktywacji i utleniania CH<sub>4</sub>, a zatem rośnie konsumpcja tlenu z powierzchni CeZrO<sub>2</sub> i tym samym, maleje udział reakcji dysocjacji CO<sub>2</sub> poza cyklem katalitycznym DRM.

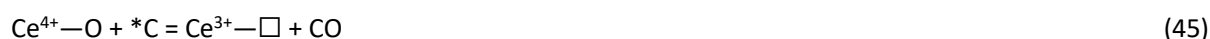


Rys. 14. (a) Konwersja CH<sub>4</sub> w funkcji temperatury podczas DRM na katalizatorach osadzonych na CNT. (b) Procentowa konsumpcja CO<sub>2</sub> w reakcjach DRM, RWGS i dysocjacji CO<sub>2</sub> (deOx), zachodzących podczas DRM na Ni/CNT i NiCZ/CNT. (c) Mechanizmy reakcji DRM na Ni/CNT i NiCZ/CNT (z pracy H7).

Obserwacje mikroskopowe katalizatorów osadzonych na CNT po testach DRM ujawniły, że podczas reakcji doszło do pewnej aglomeracji faz Ni i CeZrO<sub>2</sub>, jednak przy zachowaniu rozmiaru typowego dla nanocząstek. Analiza XRD katalizatora NiCZ/CNT po testach DRM wykazała również częściowe utlenienie Ni do NiO, co **potwierdza hipotezę, że podczas reakcji DRM, nadmiarowy CO<sub>2</sub> dysocjuje na zredukowanych centrach Ce<sup>3+</sup> (35), a dostarczony do sieci krystalicznej tlen, dzięki zjawisku migracji (tzw. reverse oxygen spillover), może utlenić Ni do NiO (46) w miejscach silnego kontaktu między fazami Ni i CeZrO<sub>2</sub>.**

Bazując na danych eksperymentalnych przedstawionych w pracy H7, doniesieniach literaturowych<sup>39,43</sup> i wynikach moich wcześniejszych badań nad katalizatorami dwufunkcyjnymi

(prace **H2** i **H3**) zaproponowałam mechanizm reakcji DRM na hybrydowym katalizatorze Ni-CeZrO<sub>2</sub>/CNT (Rys. 14c). Mechanizm ten jest zgodny z modelem Langmuira – Hinshelwooda i zakłada, że cząsteczka CH<sub>4</sub> jest aktywowana na centrach Ni<sup>0</sup> (15)-(19), a cząsteczka CO<sub>2</sub> – zarówno na centrach Ni<sup>0</sup> (20)(21), jak i Ce<sup>3+</sup> (35). Szybkość reakcji DRM limitują etapy odwodornienia CH<sub>4</sub> (konkretnie pierwszy etap (16)<sup>38, 64</sup>) oraz reakcja między powierzchniowymi formami węgla \*C a aktywowaną cząsteczką \*CO<sub>2</sub> (39). Dysocjatywna adsorpcja CO<sub>2</sub> na centrach Ce<sup>3+</sup> objawia się desorpcją CO i reoksydacją CeZrO<sub>2</sub>. Natomiast w sytuacji, gdy fazy Ni i CeZrO<sub>2</sub> pozostają w silnym kontakcie, tlen z powierzchni CeZrO<sub>2</sub> może utlenić \*C obecny na centrach Ni (45), jak również, może utlenić Ni do NiO (46), na którym następnie może zachodzić reakcja TOM (47), jak stwierdzono w pracach **H1** i **H3**.



W pracy **H8** przedstawiłam wyniki badań katalizatorów dwufunkcyjnych osadzonych na sfunkcjonalizowanych włóknach węglowych (CF)<sup>o</sup>, wytworzonych z PAN. Fazami aktywnymi były następujące układy: Ni+CeZrO<sub>2</sub> (Ni-CZ), Pt+CeZrO<sub>2</sub> (Pt-CZ) i Pt+Ni+CeZrO<sub>2</sub> (Pt-Ni-CZ)<sup>p</sup>. Dodatek platyny do wcześniej badanych układów Ni-CeZrO<sub>2</sub> miał poprawić ich właściwości katalityczne. **H8 to pierwsza opublikowana praca dotycząca katalizatorów zawierających CeZrO<sub>2</sub> oraz Pt-Ni-CeZrO<sub>2</sub> osadzonych na włóknach węglowych.** Badania nad zastosowaniem włókien węglowych jako nośników katalizatorów są prowadzone od lat 60. ubiegłego wieku. Materiałem wyjściowym do produkcji CF są najczęściej włókna poliakrylonitrylowe (PAN), rafinowany pak mezofazowy oraz włókna celulozowe. Z kolei wykorzystanie do produkcji CF włókien bawełnianych jest ciekawą alternatywą dla zagospodarowania zużytych ubrań oraz odpadów z przemysłu tekstylnego (materiałów i nici).

Pierwsze syntezy katalizatorów osadzonych na CF zostały przeprowadzone pod moim kierunkiem jeszcze w trakcie prowadzenia badań opisanych w publikacji **H5**, przed rozpoczęciem prac opisanych w pracy **H7**, dlatego też ilości faz aktywnych naniesione na CF są zbliżone do tych, jakie zastosowałam w katalizatorach osadzonych na CNT zaprezentowanych z pracy **H5**. Oprócz zmiany nośnika węglowego (z CNT na CF), postanowiłam też zmodyfikować skład jakościowy katalizatora przez dodanie do niego platyny, która stabilizuje cząstki Ni, zapobiega ich aglomeracji i zwiększa reaktywność powierzchniowych form tlenu, co ułatwia usuwanie powierzchniowych form węgla i zmniejsza odkładanie się depozytów węglowych<sup>65</sup>. Zgodnie z Niu i in.<sup>66</sup>, zastosowanie układu bimetalicznego Pt-Ni osadzonego na hydrotalcycie prowadzi do modyfikacji struktury elektronowej miejsc aktywnych i obniża energię aktywacji dysocjacji CH<sub>4</sub> i energię aktywacji CO<sub>2</sub>. Ponadto hamuje dysocjację H<sub>2</sub> i zmniejsza udział reakcji RWGS podczas DRM. W ostatnim czasie pojawiło się kilka nowych publikacji dotyczących katalizatorów Pt-Ni/CeO<sub>2</sub>. W 2021 r. Chen i in.<sup>67</sup> oraz Araiza i in.<sup>68</sup> opublikowali prace, w których dowiedli, że katalizator ten jest bardziej aktywny w reakcji DRM niż Ni/CeO<sub>2</sub>, co wynika m.in. z 40-krotnie większej dyspersji fazy metalicznej<sup>68</sup>. W obu pracach zawartość faz Pt i Ni była taka sama lub zbliżona (sumarycznie nie przekraczała 2% wag.). Z kolei układ Pt-Ni na

<sup>o</sup> Stosowane w pracy H8 oznaczenie utlenionych włókien węglowych (CFF) zostało tutaj zastąpione skrótem CF tak, aby korespondowało z oznaczeniem stosowanym dla utlenionych nanorurek węglowych w materiałach hybrydowych, tj. CNT.

<sup>p</sup> Nominalna zawartość Pt – 0.16% wag., Ni – 1.6% wag., CeZrO<sub>2</sub> – 20% wag. Stosunek atomowy Ce:Zr =68:32.

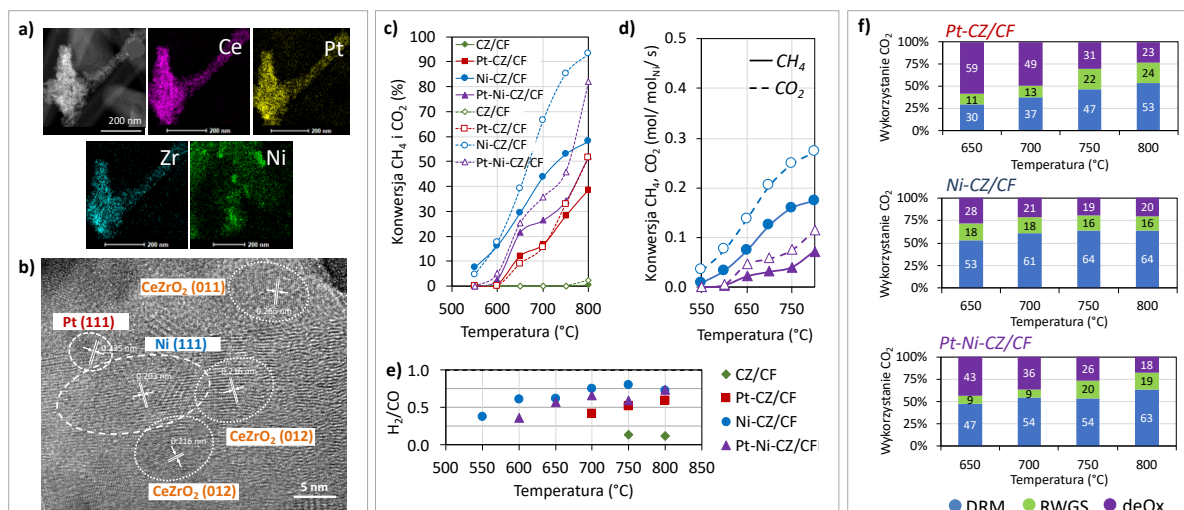
CeZrO<sub>2</sub> był wcześniej badany tylko w reakcjach reformingu autotermicznego metanu i POM przez Dantas i in.<sup>69</sup>, oraz w reakcji DRM przez Mahoney i in.<sup>70</sup> W tych pracach zawartości faz Pt i Ni wynosiły odpowiednio 0.1-0.2 i 10-15% wag. Nie stwierdzono zwiększonej aktywności katalizatora Pt-Ni/CeZrO<sub>2</sub> w porównaniu do Ni/CeZrO<sub>2</sub>. Natomiast zaobserwowano zwiększoną redukcjonalność fazy Ni, co powoduje, że katalizator bimetaliczny jest bardziej stabilny w reakcji DRM, a udział reakcji RWGS jest mniejszy. Bazując na doniesieniach literaturowych, **postawiłam hipotezę, że dodanie Pt do Ni-CeZrO<sub>2</sub> na nośniku węglowym zwiększy konwersję CH<sub>4</sub> w reakcji DRM.**

Zaprezentowane w pracy **H8** katalizatory osadzone na CF charakteryzują się znacznie mniejszymi powierzchniami  $S_{\text{BET}}$  (44-69 m<sup>2</sup>/g) niż materiały osadzone na CNT omówione w pracach **H5** (131-159 m<sup>2</sup>/g) i **H7** (235-255 m<sup>2</sup>/g), ale są bardziej stabilne termicznie zarówno w atmosferze tlenu z powietrza, jak i tlenu desorbującego z CeZrO<sub>2</sub>, co potwierdziłam za pomocą analiz TGA. Wyniki obserwacji mikroskopowych TEM wykazały, że krystality CeZrO<sub>2</sub> w katalizatorze CZ/CF tworzą skupiska o średnicy ok. 300 nm (**H8**), zatem są znacznie gorzej zdyspergowane niż na nośniku CNT (**H7**). Z kolei w katalizatorach Ni-CZ/CF, Pt-CZ/CF i Pt-Ni-CZ/CF rozmiary skupisk krystalitów CeZrO<sub>2</sub> wynoszą ok. 50-100 nm. W zależności od składu jakościowego katalizatora wzajemna dystrybucja faz aktywnych jest różna. I tak, w katalizatorze Ni-CZ/CF nanocząstki Ni o średnicy ok. 2-4 nm są częściowo zlokalizowane na CF jako osobna faza (sytuacja niepożądana), jak i w miejscach, gdzie obecne są cząstki CeZrO<sub>2</sub>. Zatem tylko część fazy Ni w Ni-CZ/CNT występuje w bliskim kontakcie z fazą CZ. Z kolei platyna ma tendencję do osadzania się na CF w miejscach krystalizacji CeZrO<sub>2</sub>. Na a przedstawiono wyniki mapowania pierwiastkowego wykonanego dla próbki Pt-Ni-CZ/CF, wskazującego na separację faz aktywnych na dwa dominujące układy: Pt razem z CeZrO<sub>2</sub> oraz Ni – osobno. Analiza HRTEM dla tego katalizatora (Rys. 15b) wykazała jednak obecność obszarów, w których wszystkie fazy aktywne znajdują się w bliskim sąsiedztwie, tworząc pożądaną układ Pt+Ni+CeZrO<sub>2</sub>.

Wyniki testów katalitycznych DRM prowadzonych w warunkach ustalonych w temperaturach od 550 do 800°C (Rys. 15c) wykazały, że konwersje CH<sub>4</sub> i CO<sub>2</sub> na katalizatorach osadzonych na CF maleją w następującym porządku: Ni-CZ/CF > Pt-Ni-CZ/CF > Pt-CZ/CF >> CZ/CF. Jak przedstawiono na Rys. 15d, szybkości konwersji reagentów w przeliczeniu na mol Ni w katalizatorze maleją po wprowadzeniu platyny do układu Ni-CeZrO<sub>2</sub>. **Zatem postawiona przeze mnie hipoteza, że dodatek Pt do układu Ni-CeZrO<sub>2</sub>/CF korzystnie wpłynie na przebieg reakcji DRM, nie została potwierdzona.** Na podstawie wyników testów reakcji DRM oraz obserwacji mikroskopowych wykazałam, że gorsza aktywność w DRM katalizatora Pt-Ni-CZ/CF wynika z ograniczonego kontaktu między fazami Ni i CeZrO<sub>2</sub>, co jest spowodowane obecnością platyny. Potwierdziłam też, że silne połączenie Pt-CeZrO<sub>2</sub>, jakie wytworzyło się w katalizatorach Pt-CZ/CF i Pt-Ni-CZ/CF promuje reakcje tworzenia się CO, tj. RWGS i dysocjacji CO<sub>2</sub> (deOx), co objawia się mniejszymi wartościami stosunku H<sub>2</sub>/CO niż w przypadku katalizatora Ni-CZ/CF (Rys. 15e).

W przypadku katalizatora CZ/CF reakcja DRM zachodzi w niewielkim stopniu dopiero od temperatury 750 i 800°C (Rys. 15c), natomiast bardzo mała wartość H<sub>2</sub>/CO (<0.2) świadczy o dominującej produkcji CO, co jest w dużej mierze wynikiem dysocjacji CO<sub>2</sub> na centrach Ce<sup>3+</sup>. Z kolei na katalizatorach Ni-CZ, Pt-CZ i Pt-Ni-CZ osadzonych na CF, w tworzeniu się CO, oprócz reakcji DRM, kontrybuują również reakcje RWGS i deOx. Na podstawie analizy składu gazu na wylocie z reaktora określiłam źródła CO podczas reakcji DRM na tych katalizatorach. Udział reakcji DRM, RWGS i dysocjacji CO<sub>2</sub> (deOx), wyrażony jako % CO<sub>2</sub> skonsumowanego w danej reakcji, został przedstawiony na Rys. 15f. Jak wynika z obliczeń, reakcja RWGS zachodzi na wszystkich katalizatorach dwufunkcyjnych, a jej udział rośnie wraz z temperaturą (oprócz katalizatora Ni-CZ/CF, który wykazuje stabilność od temperatury 700°C). Na katalizatorach Pt-CZ/CF i Pt-Ni-CZ/CF udział reakcji dysocjacji CO<sub>2</sub> jest większy niż na Ni-CZ/CF.

Przypisałam to wyżej wspomnianej bardzo dobrej dystrybucji Pt na CeZrO<sub>2</sub> i silnemu kontaktowi między obiema fazami, co ułatwia migrację tlenu z sieci krystalicznej CeZrO<sub>2</sub> na powierzchnię tlenku, a następnie z Ce<sup>4+</sup> do Pt<sup>0</sup> (zjawisko „reverse oxygen spillover”). Za pomocą analizy XRD próbki Pt-CZ/CF po testach katalitycznych **dowiodłam, że w trakcie DRM zachodzi przytoczona migracja tlenu, co skutkuje utlenieniem części Pt do PtO. Jednocześnie rośnie stężenie jonów Ce<sup>3+</sup> na powierzchni katalizatora, a te są miejscami aktywnymi reakcji dysocjacji CO<sub>2</sub>, która dostarcza aktywnych form tlenu do katalizatora i tym samym zapobiega odkładaniu się depozytów węglowych.**



Rys. 15. Obserwacje mikroskopowe katalizatora Pt-Ni-CZ/CF: (a) mapowanie pierwiastkowe, oraz (b) obraz HRTEM. Wyniki testów DRM na katalizatorach osadzonych na CF: (c) konwersje CH<sub>4</sub> (—) i CO<sub>2</sub> (---), (d) szybkości konwersji CH<sub>4</sub> i CO<sub>2</sub>, (e) stosunek H<sub>2</sub>/CO i (f) procentowa konsumpcja CO<sub>2</sub> w reakcjach DRM, RWGS i dysocjacji CO<sub>2</sub> (deOx) w funkcji temperatury (z pracy H8).

Obserwacje mikroskopowe TEM i analizy TGA nie potwierdziły obecności strukturalnych form węgla (np. CNT czy CNF) w próbkach katalizatorów po testach DRM. Jednak bilans węgla podczas testów DRM wykazał, że na katalizatorach wytworzyły się niewielkie ilości depozytów węglowych – prawdopodobnie sadzy. Odkładanie się depozytów węglowych podczas DRM jest zazwyczaj efektem reakcji odwodornienia CH<sub>4</sub> na niskoenergetycznej płaszczyźnie Ni(111)<sup>71</sup> oraz rozrywania wiązań C-O w cząsteczce CO<sub>2</sub>, co zachodzi głównie na Ni(100)<sup>72</sup>. **Stwierdziłam, że za wysoką odporność badanych katalizatorów na dezaktywację depozytami węglowymi odpowiedzialnych jest kilka czynników: (i) wspomniana wcześniej obecność centrów dysocjacji CO<sub>2</sub>, co dostarcza do katalizatora aktywny tlen, (ii) rozmiar nanocząstek niklu, który nawet po testach DRM nie przekracza 10 nm, oraz (iii) potwierdzona obserwacjami HRTEM obecność płaszczyzn Ni(111), na których CO<sub>2</sub> chemisorbuje się z wytworzeniem węglanów<sup>72</sup>.** Bilans węgla wykazał, że mniejsza ilość depozytów odłożyła się na katalizatorze Pt-Ni-CZ/CF. W porównaniu do katalizatora niklowego, na katalizatorze Pt-Ni bariera energetyczna dysocjacji wiązania C-H (\*CH = \*C + \*H) jest większa, zatem tworzenie się depozytu węglowego jest trudniejsze. Natomiast bariera energetyczna utlenienia \*CH (\*CH + \*O = \*CHO + \*) jest mniejsza, co sprawia, że powierzchniowe formy węgla łatwiej ulegają usunięciu<sup>66</sup>. Obserwacje mikroskopowe TEM próbki Pt-Ni-CZ/CF po testach DRM **potwierdziły migrację nanokrystalitów Ni do obszarów występowania faz Pt+CeZrO<sub>2</sub>, zatem w warunkach prowadzenia reakcji DRM doszło do poprawienia kontaktu Pt-Ni i w efekcie – ograniczenia tworzenia się depozytów węglowych<sup>65,73</sup>.** Wytworzenie się stopu Pt-Ni ogranicza dysocjację H<sub>2</sub>, co zmniejsza udział reakcji RWGS podczas DRM<sup>66</sup>.

W opisywanych badaniach (H8) udział reakcji RWGS na katalizatorze Pt-Ni-CZ/CF był znaczny. Nie zaobserwowałam też tworzenia się stopu Pt-Ni w tym katalizatorze, jednak może to być wynikiem naniesienia zbyt małej ilości platyny. **Obecnie pod moim kierunkiem prowadzone są prace nad uzyskaniem stopu Pt-Ni na tlenkach komercyjnych CeZrO<sub>2</sub> i CeZrLaO<sub>2</sub> oraz na układach hybrydowych CeZrO<sub>2</sub>/CNT i CeZrLaO<sub>2</sub>/CNT. Dotychczas uzyskane wyniki pokazują, że zwiększenie ilości Pt poprawia właściwości katalityczne tych materiałów w reakcji DRM i zmniejsza udział reakcji RWGS.**

Porównując właściwości katalityczne materiałów opisanych w pracach H7 i H8 stwierdziłam, że dyspersja faz aktywnych na CF nie jest tak dobra, jak na utlenionych CNT, co może wynikać z różnicy w morfologii obu nośników (średnice zewnętrzne pojedynczych CNT są ponad 20 razy mniejsze od średnic CF) i około trzykrotnie większej powierzchni właściwej utlenionych CNT w porównaniu do CF. Gorsza dyspersja faz aktywnych na CF może być również wynikiem mniejszej ilości tlenowych grup funkcyjnych w tym materiale, jednak w toku prowadzonych badań nie udało się tego potwierdzić. W badaniach prezentowanych w pracach H7 i H8 udowodniłam, że katalizatory dwufunkcyjne Ni-CeZrO<sub>2</sub> osadzone na nanorurkach węglowych i włóknach węglowych są aktywne w reakcji DRM i nie ulegają dezaktywacji depozytami węglowymi. Potwierdziłam również, że **najważniejszymi czynnikami wpływającymi na właściwości katalityczne materiałów hybrydowych osadzonych na CNT i CF są: dystrybucja faz aktywnych, kontakt między tymi fazami oraz rozwinięcie powierzchni aktywnej katalitycznie.**

## 6. Podsumowanie Osiągnięcia Naukowego

Badania, które przeprowadziłam w ramach zaprezentowanego Osiągnięcia Naukowego (H1-H8), doprowadziły do opracowania katalizatorów dwufunkcyjnych reakcji konwersji węglowodorów do gazu syntezowego. Prace badawcze pozwoliły na **określenie aktywności katalizatorów Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/CeZrO<sub>2</sub> oraz Ni-CeZrO<sub>2</sub>/C (gdzie C=CNT i CF, uprzednio utlenione) w reakcjach reformingu (parowego i suchego) oraz półspalania, jak również opracowanie mechanizmów tych reakcji.**

W pracach H1-H4 wykazano, że reakcja POM zachodzi poprzez egzotermiczną reakcję spalania (TOM) na La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sprzężoną z endotermicznymi reakcjami reformingu suchego (DRM) i parowego (SRM), które zachodzą na centrach Ni<sup>0</sup>. Reakcje te zachodzą jednocześnie w tym samym złożu katalizatora. **Praca H1 jest pierwszym artykułem, w którym dowiedziono, że w odpowiednich warunkach temperaturowych, w mieszaninie reakcyjnej POM możliwa jest transformacja nieaktywnego perowskitu LaNiO<sub>3</sub> do aktywnego katalizatora Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A zatem aktywacja katalizatora może być prowadzona w warunkach *in situ*, z pominięciem etapu redukcji w strumieniu wodoru, co pozwala na zmniejszenie liczby operacji jednostkowych.** Dzięki serii testów katalitycznych TOM, DRM i POM prowadzonych w warunkach niskich temperatur i krótkich czasów kontaktu (czyli w zakresie niskich konwersji CH<sub>4</sub>) możliwe było opracowanie kinetyki tych reakcji oraz wskazanie, który z cykli katalitycznych wchodzących w skład ogólnego mechanizmu reakcji POM jest cyklem determinującym jej szybkość. Istotnym wnioskiem płynącym z przeprowadzonych badań było stwierdzenie, że najwolniejszym etapem reakcji POM jest reakcja całkowitego utleniania metanu zachodząca na tlenkowej części katalizatora. Zatem **zwiększenie szybkości reakcji POM na katalizatorze dwufunkcyjnym może zostać osiągnięte poprzez poprawę jego właściwości utleniających.** Warto nadmienić, iż **publikacja H2 jest pierwszą pracą, w której zaprezentowano ogólną kinetykę reakcji POM na katalizatorze Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**



Badania nad katalizatorem Ni/CeZrO<sub>2</sub> do usuwania związków smołowych ze strumienia gazu surowego ze zgazowania węgla (H6) pozwoliły na ustalenie optymalnych parametrów tego procesu. Wykazano, że **katalizator nikielowy osadzony na mieszanym tlenku ceru i cyrkonu jest dużo bardziej aktywny w reakcji reformingu parowego modelowych składników smołowych od komercyjnego katalizatora Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**, co wynika z redukcjno-utleniającego charakteru CeZrO<sub>2</sub>. Potwierdzono, że katalizator Ni/CeZrO<sub>2</sub> jest dwufunkcyjny: faza Ni katalizuje reakcje reformingu węglowodorów (SR i DR), natomiast faza CeZrO<sub>2</sub> katalizuje reakcje utlenienia węglowodorów (w zależności od temperatury i ilości aktywnego tlenu w CeZrO<sub>2</sub> produktami utleniania są CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O lub CO i H<sub>2</sub>). Zastosowanie CeZrO<sub>2</sub> w roli nośnika katalizatora reformingu parowego pozwala również na uzyskanie wyższych wydajności wodoru, ponieważ nadmiarowa para wodna ulega dysocjacji na wakancjach tlenowych. Dzięki serii testów katalitycznych przeprowadzonych w skali laboratoryjnej, **po raz pierwszy określono wpływ poszczególnych składników gazu surowego ze zgazowania węgla (H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) na konwersję modelowych składników smołowych w reakcji SR**. Potwierdzono również, że podczas procesu SR prowadzonego w obecności CO<sub>2</sub>, węglowodory ulegają również reakcji suchego reformingu, a udział tej reakcji w całkowitej konwersji węglowodorów zależy od parametrów procesu SR. **Za pomocą testów przeprowadzonych w skali ćwierć technicznej oraz na boczniku ciągu technologicznego instalacji do zgazowania węgla z cyrkulującym złożem fluidalnym potwierdzono, że formowany Ni/CeZrO<sub>2</sub> może być wykorzystany w procesie oczyszczania strumienia surowego gazu syntezowego ze związków smołowych.**

Badania nad depozytami węglowymi, które osadziły się na katalizatorze Ni/CeZrO<sub>2</sub> podczas procesu reformingu parowego modelowych związków smołowych w istotnym stopniu przyczyniły się do wyjaśnienia jego wysokiej aktywności. Stwierdzono bowiem, że do zewnętrznych ścian strukturalnych depozytów węglowych przytwierdzają się nanocząstki Ni/CeZrO<sub>2</sub>, a tak wytworzony układ hybrydowy wykazuje właściwości katalityczne w reakcji WGS (H5) zachodzącej równoległe do SR, a zatem nie prowadzi do dezaktywacji katalizatora. Z kolei badania nad produkcją wodoru w reakcji odwodornienia metanu na Ni/CeZrO<sub>2</sub> (B19) wykazały, że wytworzenie się układu (Ni/CeZrO<sub>2</sub>)/CNT jako produktu ubocznego tegoż procesu może być rozpatrywane jako alternatywna, bardziej przyjazna środowisku metoda otrzymywania katalizatora hybrydowego osadzonego na CNT, gdyż nie wymaga stosowania prekursorów metali i rozpuszczalników.

W toku prowadzonych prac badawczych **dowodzono, że hybrydowe katalizatory dwufunkcyjne typu (Ni/CeZrO<sub>2</sub>)/CNT i Ni-CeZrO<sub>2</sub>/C (gdzie C=CNT i CF) wykazują większą aktywność w reakcjach WGS i DRM niż proszkowy Ni/CeZrO<sub>2</sub>**, ponieważ charakteryzują się większym stężeniem wyeksponowanych miejsc aktywnych. Właściwości fizykochemiczne i katalityczne wymienionych układów hybrydowych, jak również mechanizmy reakcji na nich zachodzących **zostały po raz pierwszy zaprezentowane w pracach H5, H7 i H8**. Wyniki przeprowadzonych badań są użyteczne z punktu widzenia **projektowania składu katalizatorów osadzonych na nośnikach węglowych do zastosowania w procesach wysokotemperaturowej konwersji węglowodorów do gazu syntezowego**. Stwierdzono bowiem, że w układach zawierających CeZrO<sub>2</sub> (który charakteryzuje się bardzo dobrymi właściwościami redukująco-utleniającymi) nośnik CNT ulega degradacji termicznej w obecności pary wodnej, co wyklucza możliwość zastosowania tego typu katalizatorów w procesach reformingu parowego węglowodorów (H5). Z kolei dodatek niewielkich ilości Pt do katalizatorów Ni-CeZrO<sub>2</sub>/CNT i Ni-CeZrO<sub>2</sub>/CF niekorzystnie wpływa na ich aktywność w reakcji DRM i gdyż promuje tworzenie się silnego połączenia Pt-CeZrO<sub>2</sub> (co ułatwia zachodzenie reakcji RWGS) kosztem kontaktu między fazami Ni i CeZrO<sub>2</sub> (czyli układu aktywnego w DRM) (H7, H8).

Wyniki badań stanowiących Osiągnięcie Naukowe przyczyniają się do rozwoju tematyki związanej z produkcją gazu syntezowego jako surowca dla energetyki i przemysłu chemicznego oraz rozwoju katalizatorów heterogenicznych dla ochrony środowiska.

### Kontynuacja badań zaprezentowanych w Osiągnięciu Naukowym

Kontynuuję badania nad katalizatorami dwufunkcyjnymi do konwersji  $\text{CH}_4$  i  $\text{CO}_2$  do gazu syntezowego. Potwierdziłam, że katalizator  $\text{Ni/CeZrO}_2$  (zaprezentowany w pracy **H6**) wykazuje dużą aktywność w reakcji DRM, zwłaszcza w temperaturach powyżej  $700^\circ\text{C}$ , dlatego obecnie prowadzę badania mające na celu określenie jego stabilności oraz aktywności w obecności niewielkich stężeń etanu, propanu oraz CO. W celu ograniczenia zjawiska odkładania się depozytów węglowych dokonałam modyfikacji składu katalizatora poprzez (i) zwiększenie jego zasadowości (tj. nanoszenie na  $\text{CeZrO}_2$  niewielkich ilości  $\text{La}_2\text{O}_3$  oraz zastosowanie handlowego  $\text{CeZrLaO}_2$  (Rhodia)) oraz (ii) wprowadzenie platyny. Prace badawcze są w toku.

Prowadzę również badania mające na celu poprawienie kontaktu Pt-Ni w hybrydowych katalizatorach dwufunkcyjnych przedstawionych w pracy **H7**. Realizowane obecnie prace badawcze skupiają się na zastosowaniu kompleksów organicznych Pt i Ni oraz zwiększeniu ilości samej platyny. Ponadto do badanych układów dodaję lantan, co ma zapobiegać odkładaniu się depozytów węglowych na katalizatorze. Dotychczas uzyskane wyniki wskazują jednak, że wprowadzenie La do układów hybrydowych skutkuje znacznym obniżeniem konwersji  $\text{CH}_4$  oraz promuje reakcję RWGS. Wyniki badań wstępnych zostały opisane w pracy dyplomowej mgr inż. Mahimy Kamra, której byłam opiekunem w roku akademickim 2021/2022.

## V. INFORMACJA O WYKAZYWANIU SIĘ ISTOTNĄ AKTYWNOŚCIĄ NAUKOWĄ REALIZOWANĄ W WIĘCEJ NIŻ JEDNEJ UCZELNI LUB INSTYTUCJI NAUKOWEJ

**Komentarz:** oznaczenia publikacji naukowych niewchodzących w skład Osiągnięcia Naukowego, wystąpień ustnych oraz posterów zaprezentowanych na konferencjach naukowych odpowiadają oznaczeniom zastosowanym w Załączniku 4 – Wykaz osiągnięć.

- A** - publikacje, które ukazały się **przed** uzyskaniem stopnia doktora
- B** - publikacje, które ukazały się **po** uzyskaniu stopnia doktora
- H** - prace wchodzące w skład Osiągnięcia Naukowego
- M** - rozdziały opublikowane w monografiach naukowych
- O** - wystąpienia ustne na konferencjach naukowych
- P** - postery zaprezentowane na konferencjach naukowych

Przedstawione w niniejszym Autoreferacie **Osiągnięcie Naukowe jest wynikiem badań prowadzonych w Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN w Zabrze (CMPW PAN), gdzie byłam zatrudniona od 01.11.2004 do 30.09.2015 r., oraz w Katedrze Inżynierii i Technologii Procesów Chemicznych<sup>9</sup> Politechniki Wrocławskiej, w której jestem zatrudniona od 01.10.2015 r.**

<sup>9</sup> Do 31.01.2021 w Katedrze Chemii i Technologii Paliw.

Prace badawcze były realizowane we współpracy z krajowymi i zagranicznymi jednostkami naukowymi, w ramach działalności statutowej tychże jednostek, jak również projektów badawczych oraz staży naukowych.

Niżej przedstawiłam opis mojej aktywności naukowej z podziałem na okresy przed i po uzyskaniu stopnia doktora, z wyszczególnieniem jednostek naukowych, z którymi współpracowałam oraz projektów badawczych, w ramach których realizowałam poszczególne badania.

## 1. Aktywność naukowa przed uzyskaniem stopnia doktora

W pierwszych latach pracy w CMPW PAN prowadziłam prace badawcze nad usuwaniem tlenków azotu z gazów odlotowych ze spalania węgla. Badania te były realizowane w ramach projektu **EUREKA E! 23230 STATIONOCAT pt. „Abatement of N<sub>2</sub>O and NO<sub>x</sub> from Industry Plants and Fossil Fuel Combustion Devices over Novel Catalysts” (158/E-338/SPB/EUREKA/T-09/DWM127.2004-20, finansowany przez KBN)<sup>f</sup>** w konsorcjum z partnerami krajowymi (Politechniką Wrocławską, Uniwersytetem Jagiellońskim, Instytutem Nawozów Sztucznych w Puławach i Instytutem Chemicznej Przeróbki Węgla w Zabrze) oraz zagranicznymi (m.in. Uniwersytetem Piotra i Marii Curie w Paryżu, Uniwersytetem w Lille, Uniwersytetem Paula Verlaine’a w Metz oraz Gaz de France). Swoją uwagę skupiłam na katalizatorach miedziowych i kobaltowych (w układzie mono- i bimetalicznym) osadzonych na mieszanym tlenku ceru i cyrkonu (CeZrO<sub>2</sub>). Katalizatory te badałam w reakcji selektywnej katalitycznej redukcji przy użyciu węglowodoru (HC-SCR – *hydrocarbon selective catalytic reduction*), a konkretnie toluenu, który jest obecny w gazach odlotowych ze spalania węgla, zatem może być stosowany jako tzw. reduktor wewnętrzny bez potrzeby wprowadzania do układu popularnie stosowanego amoniaku. Ważnym aspektem prowadzonych przeze mnie prac było zbadanie mechanizmów reakcji zachodzących na powierzchni katalizatorów. Na podstawie wyników (i) charakterystyki fizyko-chemicznej katalizatorów, (ii) eksperymentów prowadzonych warunkach programowanej temperatury, a także (iii) badań ewolucji grup funkcyjnych na powierzchni katalizatorów w kontrolowanej atmosferze przy użyciu komory temperaturowej DRIFTS (*Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy*) potwierdziłam tzw. *model trójfunkcyjny reakcji deNO<sub>x</sub>*.<sup>74</sup> Część prac badawczych przeprowadziłam podczas dwóch trzytygodniowych pobytów w **Laboratorium Reaktywności Powierzchni**<sup>r</sup> (*Laboratoire de réactivité de surface - LRS*) na Uniwersytecie Piotra i Marii Curie w Paryżu w 2007 r., będąc wówczas pod opieką prof. Géralda Djéga-Mariadassou, który był promotorem mojej rozprawy doktorskiej. Efektem tych badań były dwie prace (A2<sup>75</sup> i A7<sup>76</sup>) opublikowane w renomowanych czasopismach z listy JCR oraz cztery wystąpienia ustne (O3, O8, O15, O19) i dwa postery (P2, P5) zaprezentowane na międzynarodowych konferencjach naukowych. Zagadnienie adsorpcji tlenku azotu(II) na katalizatorze Cu/CeZrO<sub>2</sub> badałam również we współpracy z zespołem prof. dr. hab. inż. Wincentego Turka z Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej w Gliwicach, co zaowocowało jedną publikacją (A6<sup>77</sup>) i czterema prezentacjami konferencyjnymi (O2, O12, P3 i P4).

W 2007 r., w ramach **Projektu Badawczego Zamawianego „Chemia perspektywicznych procesów i produktów konwersji węgla” (PBZ-MEiN-2/2/2006)**<sup>f</sup>, rozpoczęłam badania mające na celu **opracowanie aktywnego katalizatora rozkładu smół tworzących się podczas procesu zgazowania węgla**. Swoją uwagę skupiłam na katalizatorach niklowych oraz kobaltowych, których

<sup>r</sup> Załącznik 4, sekcja II.11.

aktywność badałam w reakcji reformingu parowego modelowych węglowodorów aromatycznych obecnych w smołach, tj. bardzo reaktywnego toluenu i mało reaktywnego 1-metylnaftalenu (1-MN). Cześć prac badawczych wykonałam pod opieką prof. Géralda Djéga-Mariadassou oraz prof. Patricka da Costa **podczas dwóch pobytów (trwających łącznie 3 tygodnie) w Laboratorium Reaktywności Powierzchni na Uniwersytecie Piotra i Marii Curie w Paryżu w latach 2007-2008<sup>f</sup>**. Uzyskane rezultaty przedstawiłam w formie trzech publikacji (**A1<sup>61</sup>**, **A3<sup>55</sup>** i **A9<sup>78</sup>**), jednego rozdziału w monografii (**M1<sup>79</sup>**) oraz sześciu prezentacji ustnych (**O1**, **O4-O7**, **O9**, **O10**) i dwóch posterów (**P1**, **P6**, **P7**) zaprezentowanych na konferencjach naukowych. Natomiast w wyniku współpracy z dr hab. inż. Mirosławą Pawlytą z Wydziału Mechanicznego Technologicznego Politechniki Śląskiej w Gliwicach powstała publikacja **A4<sup>62</sup>** na temat wpływu procesu reformingu parowego toluenu na morfologię katalizatora. Uczestniczyłam również w badaniach nad reformingiem parowym 1-metylnaftalenu na katalizatorze niklowym osadzonym na oliwinie. Prace badawcze prowadzone we współpracy z naukowcami z instytucji francuskich (Uniwersytetu Paula Verlaine'a w Metz, Uniwersytetu w Strasburgu i Uniwersytetu Piotra i Marii Curie w Paryżu) zaowocowały publikacją **A5<sup>80</sup>**.

Wyniki badań nad katalityczną redukcją tlenków azotu oraz rozkładem związków smołowych zaprezentowałam w **rozprawie doktorskiej pt. „Study of catalytic removal of NOx from coal combustion flue gases and tar from coal gasification on CeZrO<sub>2</sub> supported metal catalysts”**, której promotorem był prof. Gérald Djéga-Mariadassou z Uniwersytetu Piotra i Marii Curie a opiekunem dr inż. Andrzej Krztoń z Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN. Pracę obroniłam z wyróżnieniem na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach w lipcu 2013 roku, uzyskując stopień doktora nauk technicznych.

Rezultaty prowadzonych przeze mnie prac badawczych w obszarze katalitycznego reformingu parowego węglowodorów, a w szczególności tworzenie się nadmiarowych ilości wodoru, zainspirowały mnie do głębszego zbadania zjawisk zachodzących na katalizatorach metalicznych osadzonych na CeZrO<sub>2</sub>. W związku z tym, w 2012 roku, w ramach dwóch projektów<sup>f</sup>, w których pełniłam funkcję kierownika, rozpocząłam badania nad:

- mechanizmami reakcji reformingu i półspalania węglowodorów (metanu i toluenu) oraz konwersji CO z parą wodną (WGS) na katalizatorze niklowym osadzonym na CeZrO<sub>2</sub> (**projekt IUVENTUS PLUS 2011**, 0308/IP2/2011/71, finansowany przez MNiSW)<sup>5</sup>,
- procesem tworzenia się depozytów węglowych oraz otrzymywania wodoru na katalizatorze Ni/CeZrO<sub>2</sub> (**projekt PRELUDIUM 2**, UMO-2011/03/N/ST5/04658, finansowany przez NCN).<sup>†</sup>

Realizacja powyższych grantów zbiegła się z okresem pisania mojej rozprawy doktorskiej<sup>u</sup>, w której umieściłam część wyników uzyskanych w projekcie IUVENTUS PLUS 2011, a konkretnie te dotyczące mechanizmów reakcji reformingu parowego toluenu oraz konwersji CO z parą wodną na katalizatorach Ni/CeZrO<sub>2</sub>. Pozostałe badania realizowane w ramach wyżej wymienionych projektów były prowadzone po złożeniu pracy doktorskiej.

---

<sup>5</sup> Termin realizacji: 01.04.2012 – 28.02.2014.

<sup>†</sup> Termin realizacji: 27.08.2012 – 26.08.2014.

<sup>u</sup> Termin zakończenia pisania manuskryptu: grudzień 2012 r., data złożenia pracy doktorskiej: 15.03.2013.

## 2. Aktywność naukowa po uzyskaniu stopnia doktora związana z Osiągnięciem Naukowym

Po uzyskaniu stopnia doktora kontynuowałam prace badawcze nad procesami katalitycznymi umożliwiającymi konwersję węglowodorów (w tym metanu i modelowych związków smołowych) do gazu syntezowego na drodze reakcji reformingu i półspalania. **Skupiłam swoją uwagę na katalizatorach niklowych osadzonych na  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeZrO}_2$  i nośnikach węglowych** (nanorurkach i włóknach węglowych).

Badania nad **reakcją półspalania metanu na katalizatorze dwufunkcyjnym  $\text{Ni}^0/\text{La}_2\text{O}_3$**  były prowadzone w CMPW PAN we współpracy z dr inż. Andrzejem Krztoniem (**H1-H4**), prof. Géraldem Djéga-Mariadassou z Uniwersytetu Piotra i Marii Curie w Paryżu (**H1-H4**), dr Tri Huu Nguyen z Uniwersytetu w Sajgonie (**H1-H4**) oraz zespołem prof. dr. hab. inż. Jacka Rynkowskiego z Politechniki Łódzkiej (**H2**). Badania były prowadzone w ramach doktoratu pana Nguyen, nad którym sprawowałam nieformalną opiekę (promotorami byli prof. Djéga-Mariadassou oraz dr inż. Krztoń).

Prace badawcze dotyczące **aktywności i stabilności katalizatora  $\text{Ni}/\text{CeZrO}_2$  w reakcji reformingu parowego modelowych składników smół z procesu zgazowania węgla w obecności składników gazu surowego** (**H6**) były realizowane we współpracy z dr inż. Grzegorzem Łabojko oraz dr inż. Piotrem Babińskim z Instytutu Technologii Paliw i Energii w Zabrze w ramach **Strategicznego Programu Badawczego pt. „Zaawansowane technologie pozyskiwania energii” (SP/E/3/77008/10, finansowany przez NCBR)<sup>f</sup>**, w którym pełniłam funkcję wykonawcy. Możliwość zastosowania formowanego katalizatora  $\text{Ni}/\text{CeZrO}_2$  w procesie oczyszczania gazu surowego ze zgazowania węgla została potwierdzona testami w skali ćwierć technicznej oraz na boczniku ciągu technologicznego instalacji do zgazowania węgla z cyrkulującym złożem fluidalnym, co opisano w pracy **B17<sup>58</sup>** oraz w raporcie z realizacji projektu. Partia formowanego katalizatora  $\text{Ni}/\text{CeZrO}_2$  została uzyskana na podstawie opracowanych przeze mnie wytycznych w Zakładzie Katalizatorów Instytutu Nawozów Sztucznych<sup>b</sup> w Puławach w ramach mojej współpracy z dr hab. inż. Pawłem Kowalikiem. Ponadto dr inż. Łabojko był zaangażowany w badania nad **reaktywnością depozytów węglowych na katalizatorach niklowych**, które to prowadziłam w ramach projektu pt. **„Otrzymywanie nanorurek węglowych i wodoru w reaktorze ze złożem fluidalnym na katalizatorach niklowych” (IUVENTUS PLUS 2014; 0262/IP2/2015/73, finansowany przez MNiSW)<sup>f</sup>**. W projekcie tym pełniłam funkcję kierownika. Wyniki tej współpracy zostały opublikowane w pracy **B20<sup>24</sup>**.

Badania nad **otrzymywaniem i aktywnością nanokatalizatorów osadzonych na nośnikach węglowych** były prowadzone we współpracy z mgr inż. Krzysztofem Matusem z Politechniki Śląskiej w Gliwicach (**H5, H7, H8, B5<sup>25</sup>**), prof. Joaquinem Silvestre-Albero z Uniwersytetu w Alicante<sup>r</sup> (praca **H5**), zespołem dr hab. Izabeli Janowskiej z Uniwersytetu w Strasburgu (**H5**), dr Michałem Sobotą z Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN w Zabrze (**H8**) i zespołem dr hab. inż. Agaty Jakóbiak-Kolon z Politechniki Śląskiej w Gliwicach (**B6<sup>26</sup>**). Należy nadmienić, iż część wyników badań zaprezentowanych w pracy **H5** została uzyskana podczas mojego **miesięcznego stażu na Uniwersytecie w Strasburgu, który odbyłam w 2014 r. w ramach stypendium rządu francuskiego (BGF SSHN)<sup>f</sup>**. W pracy **H5** wykorzystałam również wyniki badań przeprowadzonych w trakcie realizacji projektów<sup>f</sup> PRELUDIUM 2 (UMO-2011/03/N/ST5/04658) i IUVENTUS PLUS (0308/IP2/2011/71), w których pełniłam funkcję kierownika.

### 3. Inna aktywność naukowa po uzyskaniu stopnia doktora

W 2016 r. rozpoczęłam badania nad otrzymywaniem multifunkcyjnych szkieletów metaloorganicznych (MOF). Swoją uwagę skierowałam najpierw na struktury UiO-66, MOF-808 oraz HKUST-1, które modyfikowałam poprzez wprowadzanie do nich kationów ceru lub miedzi, celem zwiększenia ich zdolności sorpcyjnych względem CO<sub>2</sub> oraz poprawy aktywności katalitycznej w reakcjach utleniania CO i uwodornienia CO<sub>2</sub> do metanolu. Prace badawcze były prowadzone w latach 2016-w ramach pracy doktorskiej dr inż. Michaliny Stawowy-Kuc, w której pełniłam funkcję promotora pomocniczego i do tej pory zaowocowały trzema publikacjami (B9<sup>81</sup>, B10<sup>82</sup> i B11<sup>83</sup>), pięcioma wystąpieniami ustnymi (O25, O27 - O29) oraz dwunastoma posterami (P14, P15, P17, P20, P21, P23-P30). Badania były realizowane we współpracy z mgr inż. Krzysztofem Matussem z Politechniki Śląskiej w Gliwicach (B9<sup>81</sup>, B10<sup>82</sup>, B11<sup>83</sup>), dr inż. Martą Musioł z Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN w Zabrze (B9<sup>81</sup>), zespołem dr. hab. inż. Tomasza Manieckiego z Politechniki Łódzkiej (B10<sup>82</sup>), dr inż. Bogdanem Samojedem z Akademii Górniczo Hutniczej w Krakowie (B11<sup>83</sup>) oraz prof. Joaquinem Silvestre-Albero (B9<sup>81</sup>, B10<sup>82</sup>, B11<sup>83</sup>) z Uniwersytetu w Alicante, gdzie w latach 2016-2021 odbyłam cztery kilkudniowe wizyty m.in. w celu dyskusji wyników badań dotyczących MOF<sup>f</sup>.

Od czerwca 2020 r., w ramach projektu pt. „Szkielety metaloorganiczne do katalitycznej konwersji CO<sub>2</sub>” (NCN-SONATA 15, UMO-2019/35/D/ST5/03440)<sup>f</sup> kieruję badaniami nad szkieletami metaloorganicznymi m.in. z rodzin MIL, PCN, UiO i ZIF, które są poddawane szeregowi modyfikacji w celu zwiększenia ich aktywności w reakcjach konwersji CO<sub>2</sub> do (i) metanolu, (ii) cyklicznych węglanów czy (iii) węglanu dimetylu. Syntezy MOF oraz ich kompozytów z nanocząstkami metali i nanomateriałami węglowymi są realizowane na drodze metod solwotermalnych, oraz w nadkrytycznym CO<sub>2</sub>. Badania prowadzę we współpracy z naukowcami z Politechniki Śląskiej w Gliwicach (mgr inż. Krzysztofem Matussem i dr hab. inż. Agatą Jakóbk-Kolon) oraz z Politechniki Łódzkiej (dr inż. Radosławem Ciesielskim). Ponadto współpracuję z prof. Silvestre-Albero z Uniwersytetu w Alicante. Dzięki tej współpracy, w 2021 r., podczas tygodniowego pobytu badawczego w Laboratorium Materiałów Zaawansowanych<sup>f</sup> (*Laboratorio de Materiales Avanzados* – LMA) miałam możliwość wykonania analiz sorpcji CO<sub>2</sub> oraz badań XPS dla części z uzyskanych w projekcie materiałów. Natomiast badania powierzchni i właściwości kwasowo-zasadowych materiałów są prowadzone we współpracy z dr Olivią Salome Soares z Uniwersytetu w Porto (*Laboratorio de Ingeniería de Separación y Reacción y Laboratorio de Catálisis y Materiales* – LSRE-LCM). W ramach projektu realizowane są obecnie dwie prace doktorskie – mgr inż. Pauliny Jagódki oraz mgr inż. Macieja Róźewicza, w których pełnię funkcję promotora pomocniczego. Efektem badań jest jedna publikacja (B15), 13 wystąpień ustnych (O30-P37, O39, O41-O44) i 15 posterów (P30-P33, P35-P37, P39-P43, P45-P47) zaprezentowanych na krajowych i zagranicznych konferencjach naukowych.

Prowadzę również badania nad kompozytami wybranych MOF z nanomateriałami węglowymi (konkretnie z tlenkiem grafenu oraz nanorurkami węglowymi) oraz ich karbonizatami celem zastosowania tychże materiałów w procesach usuwania zanieczyszczeń organicznych ze ścieków wodnych. W ostatnim czasie skierowałam swoją uwagę ku możliwości wykorzystania kompozytów typu MOF/materiały grafenowe w superkondensatorach oraz procesach elektrokatalitycznych, takich jak reakcja redukcji tlenu (oxygen reduction reaction – ORR), reakcja redukcji CO<sub>2</sub>, reakcja wydzielania wodoru (hydrogen evolution reaction – HER), reakcja wydzielania tlenu (oxygen evolution reaction

– OER). W tym obszarze współpracuję z dr hab. Izabelą Janowską z Uniwersytetu w Strasburgu oraz dr hab. Pawłem Stelmachowskim z Uniwersytetu Jagiellońskiego (P48).

## VI. INFORMACJA O OSIĄGNIĘCIACH DYDAKTYCZNYCH, ORGANIZACYJNYCH ORAZ POPULARYZUJĄCYCH NAUKĘ

### 1. Działalność dydaktyczna

**Podczas mojego zatrudnienia w Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN** (do 30.09.2015) nie miałam możliwości prowadzenia zajęć dydaktycznych ze studentami, ponieważ sam Instytut nie prowadzi tego typu działalności. Jednakże w tym okresie aktywnie uczestniczyłam w pracach badawczych, które w całości lub częściowo były realizowane przez doktorantów z Polski i z zagranicy:

1. W latach 2008-2009 współpracowałam przebywającym na stażu doktorantem z Uniwersytetu Paula Verlaine'a w Metz, panem Rudy Michel, który w ramach swojego doktoratu zajmował się badaniem reakcji reformingu parowego 1-metylonaftalenu, jako modelowego składnika smół ze zgazowania biomasy. Badania były prowadzone dla katalizatora niklowego naniesionego na oliwin. Efektem tej współpracy jest publikacja **A5**<sup>80</sup> oraz wystąpienie **O7** zaprezentowane w 2009 roku na corocznej konferencji GDRI „Catalysis for Environment: Depollution, Renewable Energy and Clean Fuels” w Zakopanem.
2. W latach 2009-2013 opiekowałam się doktorantką Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej w Gliwicach, panią Moniką Radlik, która wykonała w CMPW PAN część swojej pracy doktorskiej dotyczącej selektywnej katalitycznej redukcji tlenków azotu przy użyciu amoniaku (NH<sub>3</sub>-SCR), czego efektem jest publikacja **A6**<sup>77</sup> oraz prezentacja ustna **O12**, oraz dwa postery (**P3** i **P4**) zaprezentowane na konferencjach.
3. Sprawowałam również opiekę nad stypendystą rządu wietnamskiego, który w CMPW PAN realizował swoją pracę doktorską pt. „New Model of Partial Oxidation of Methane to Syngas over Ni<sup>0</sup>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Bifunctional Catalyst. Global and Classical Kinetics”. **Rezultatem naszej współpracy są cztery publikacje (H1-H4)** oraz wystąpienia konferencyjne **O16** i **O18**.

Ponadto, w latach 2007-2015 sprawowałam opiekę nad pięcioma pracami magisterskimi realizowanymi we współpracy z dr inż. Andrzejem Krztoniem (CMPW PAN), prof. dr hab. inż. Wincentym Turkiem (Politechnika Śląska w Gliwicach) oraz prof. dr hab. inż. Ewą Schab Balcerzak (Uniwersytet Śląski w Katowicach). Latem 2014 roku nadzorowałam trzech studentów z Wydziału Mechanicznego Technologicznego Politechniki Śląskiej w Gliwicach, którzy odbywali w CMPW PAN swoje staże inżynierskie.

**Od października 2015 r. prowadzę działalność dydaktyczną wynikającą ze stosunku pracy na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej.** Działalność ta obejmuje prowadzenie zajęć w formie ćwiczeń laboratoryjnych i wykładów oraz opiekę nad projektami inżynierskimi i pracami magisterskimi.

Do chwili obecnej **prowadziłam ćwiczenia laboratoryjne** w ramach następujących kursów realizowanych na kierunku Technologia chemiczna na studiach I i II stopnia (zarówno w trybie

stacjonarnym, jak i niestacjonarnym): **(i) Technologia chemiczna, (ii) Technologia chemiczna – surowce i procesy przemysłu organicznego, (iii) Przemysłowe laboratorium technologii ropy naftowej II, (iv) Zjawiska powierzchniowe i kataliza stosowana, (v) Procesy chemiczne, (vi) Produkty chemiczne, (vi) Laboratorium technologiczne.** Ponadto od marca 2016 r. prowadzę **ćwiczenia laboratoryjne oraz wykłady** w ramach autorskiego kursu *Surface phenomena and applied catalysis*, który jest prowadzony na anglojęzycznej specjalności *Technology of Fine Chemicals*.

Od roku akademickiego 2019/2020 **prowadzę też wykłady** w ramach kursu *Zjawiska powierzchniowe i kataliza stosowana*, a od roku akademickiego 2020/2021 współprowadzę wykłady w ramach kursu *Nowe technologie i układy katalityczne*. Oba kursy są dedykowane dla studentów studiów II stopnia na kierunku Technologia chemiczna (w trybie stacjonarnym i niestacjonarnym). Od roku akademickiego 2020/2021 współprowadzę również wykłady w ramach wybieralnego kursu *Materiały katalityczne i adsorpcyjne*, zaadresowane do studentów I stopnia. Jestem również autorem jednego wykładu w ramach anglojęzycznego kursu *The latest research in Chemical Engineering* dla uczestników Szkoły Doktorskiej Politechniki Wrocławskiej.

Od października 2015 r. sprawuję **nadzór nad realizacją prac dyplomowych**. Do lutego 2023 r. byłem opiekunem **10 prac inżynierskich i 35 prac magisterskich**, z czego jedna była realizowana w ramach European Master Program „*Chemical NanoEngineering (CNE)*” (Erasmus Mundus). Obecnie jestem opiekunem 7 prac magisterskich.

W latach 2016-2022 byłem **opiekunem pomocniczym pracy doktorskiej** dr inż. Michaliny Stawowy-Kuc pt. „*Synteza, charakterystyka oraz właściwości katalityczne szkieletów metaloorganicznych zawierających kationy ceru*” (promotorem był prof. dr hab. inż. Janusz Trawczyński). Obecnie pełnię funkcję **promotora pomocniczego dwóch prac doktorskich**, których tematyka jest ściśle związana z moimi zainteresowaniami w obszarze funkcjonalnych szkieletów metaloorganicznych do procesów adsorpcyjnych i katalitycznych. Pod moją opieką prace badawcze realizują mgr inż. Paulina Jagódka (promotor: dr hab. Ewelina Ksepko) i mgr inż. Maciej Rózewicz, (promotor: prof. dr hab. inż. Janusz Trawczyński). Prace te są realizowane w ramach projektu **NCN SONATA 15 (UMO-2019/35/D/ST5/03440)**, którego jestem kierownikiem.

Z chęcią umożliwiam studentom I i II stopnia zdobywanie doświadczenia w laboratorium i angażuję ich w swoje badania. W semestrze zimowym 2019/2020 sprawowałam opiekę nad studentką z Turcji, która podczas swojego kilkumiesięcznego pobytu na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej w ramach programu Erasmus wykonywała badania do pracy magisterskiej. Latem 2020 r. opiekowałam się dwoma studentkami z kierunku *Inżynieria Chemiczna* odbywającymi w Katedrze Chemii i Technologii Paliw praktyki studenckiej. Natomiast rok później przyjąłem na dwumiesięczny staż studentkę z Indii, która realizowała studia w ramach European Master Program „*Chemical NanoEngineering (CNE)*” (Erasmus Mundus). Ponadto od listopada 2021 do września 2022 r. sprawowałam nieformalną pieczę nad dwoma studentkami VI semestru na kierunku *Inżynieria Chemiczna*, które pod moim nadzorem wykonywały prace laboratoryjne związane z syntezą i modyfikacją MOF.

## 2. Działalność organizacyjna

W latach 2006-2012 pomagałam polskiemu koordynatorowi współpracy polsko-francuskiej, panu dr. inż. Andrzejowi Krztoniowi w **organizacji corocznych spotkań Międzynarodowej Grupy**



**Badawczej** GDRI „Catalysis for Environment: Depollution, Renewable Energy and Clean Fuels” (do roku 2010) i „Catalysis for polluting emissions aftertreatment and production of renewable energies” (do roku 2012). Pomagałam również przy **organizacji konferencji** *International Symposium on Air Pollution Abatement Catalysis (APAC 2010)*, która odbywała się w dniach 8-11.09.2010 w Krakowie<sup>v</sup>.

W latach 2014-2022 pełniłam funkcję **przewodniczącej sesji podczas czterech renomowanych konferencji naukowych**. W **2014 r.**, na międzynarodowej konferencji *The World Conference on Carbon*, która odbywała się na wyspie Jeju w Korei Południowej, współprzewodniczyłam sesji naukowej dotyczącej zastosowania materiałów węglowych w ochronie zdrowia i środowiska („*Porous Carbons, Carbons for Health and Environmental Protection*”). Natomiast w **2016 r.**, na konferencji *International Conference on Environmental Catalysis (ICEC-9)* zorganizowanej w Newcastle w Australii byłam przewodniczącą sesji dotyczącej zrównoważonej i czystej produkcji energii („*Sustainable and clean energy production*”). W czerwcu **2021 r.**, podczas *63. Zjazdu Naukowego Polskiego Towarzystwa Chemicznego*, który był realizowany w większości w trybie zdalnym, przewodniczyłam sesji naukowej pt. „*Projekty Opus i Sonata*”. Natomiast we wrześniu **2022 r.**, podczas konferencji *International Conference Energy Fuels Environment (EFE2022)* w Krakowie pełniłam funkcję współprzewodniczącej sesji dotyczącej procesów katalitycznych dla ochrony środowiska („*Enivonment*”)<sup>v</sup>.

W latach 2019-2020 byłam **edytorem numeru specjalnego** pt. „Hybrid Metal/Metal Oxide-Carbon Nanomaterials Catalysts” w czasopiśmie *Catalysts*, w którym jestem również członkiem tematycznego panelu doradczego (Topical Advisory Panel Member)<sup>w</sup>.

### 3. Działalność popularyzująca naukę

Z chęcią angażuję się w działania mające na celu uprzystępnianie nauki. Jestem autorem **artykułu popularnonaukowego** pt. „Czysta energia”, który w 2014 r. przygotowałam na zaproszenie kwartalnika *Academia*<sup>84</sup>. Artykuł dotyczący prowadzonych przeze mnie badań został opublikowany w dwóch wersjach językowych – polskiej i angielskiej w dziale „Sukces”. W listopadzie 2016 r., wraz z prof. Geraldem Djéga-Mariadassou przygotowałam i przeprowadziłam dwudniowe **szkolenie z katalizy heterogenicznej** dla inżynierów pracujących na linii katalizatorów samochodowych w BASF w Środzie Śląskiej. Natomiast w listopadzie 2017 r., na zaproszenie koła naukowego ChemiTech wygłosiłam **wykład** pt. „Szkielety metaloorganiczne, czyli kalejdoskop możliwości”, skierowany do studentów Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej. W ramach pierwszej edycji **LabDay** na Politechnice Wrocławskiej (24.03.2018), przygotowałam scenariusz oraz materiały do pokazu dotyczącego szkieletów metaloorganicznych. Ze względu na urlop macierzyński nie mogłam poprowadzić pokazu osobiście.

---

<sup>v</sup> Załącznik 4, sekcja II.8.

<sup>w</sup> Załącznik 4, sekcja II.12.

## VII. INNE INFORMACJE DOTYCZĄCE KARIERY ZAWODOWEJ KANDYDATKI

### 1. Działalność recenzencka

Od 2010 r. jestem aktywnym **recenzentem prac naukowych**<sup>x</sup>, w większości nadsyłanych do renomowanych czasopism naukowych z listy JCR, takich jak ACS Sustainable Chemistry & Engineering, Adsorption Science and Technology, AIChE Journal, Applied Catalysis B, Catalysis Today, Catalysts, ChemCatChem, Chemical Engineering & Technology, Chemical Engineering Science, ChemSusChem, Comptes Rendus Chimie, Energies, Energy Conversion & Management, Environmental Chemistry Letters, Environmental Science and Technology, Fuel, Fuel Processing Technology, Journal of Electroanalytical Chemistry, Journal of Nanostructure in Chemistry, Journal of the Brazilian Chemical Society, Materials, Membranes, Molecular Catalysis, Molecules, Nanomaterials, SYNLETT. Jestem autorem w sumie **101 recenzji artykułów**, z czego 97 przypada na okres po uzyskaniu stopnia doktora.

Moja działalność recenzencka obejmuje również **opiniowanie wniosków o finansowanie badań naukowych**<sup>y</sup>, zarówno o charakterze podstawowym, jak i aplikacyjnym. W latach 2017 i 2022, dla *Narodowego Centrum Nauki i Technologii Republiki Kazachstanu* (National Center of Science and Technology Evaluation) przygotowałam w sumie **13 recenzji wniosków grantowych**. W listopadzie 2022 r. jako ekspert Komisji Europejskiej brałam udział w **ewaluacji 6 wniosków projektowych** złożonych do programu *Horyzont Europa* w ramach *Akcji Marii Skłodowskiej-Curie* (MSCA Postdoctoral Fellowships). Natomiast w grudniu 2022 r. byłam recenzentem **1 wniosku** zgłoszonego do konkursu Perty Nauki (Ministerstwo Edukacji i Nauki).

### 2. Nagrody i wyróżnienia

#### Przed doktoratem:

**08.03.2010** Nagroda Przewodniczącego Wydziału III Nauk Matematycznych, Fizycznych i Chemicznych PAN, prof. dr hab. Janusza Jurczaka za najlepsze prace przedstawione na sesji sprawozdawczej w formie posterów z informacją o pracach badawczych prowadzonych w Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN w 2009 r.

#### Po doktoracie:

**14.05.2014** Nagroda „Marii Skłodowskiej-Curie” za najlepszą pracę doktorską w dziedzinie energetyki (przyznana przez Ambasadora Francji, Gaz de France i Air-France).

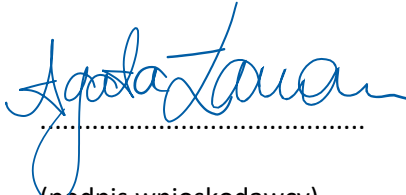
**10.2017** Nagroda Rektora Politechniki Wrocławskiej za wyróżniający wkład w działalność Uczelni.

---

<sup>x</sup> Załącznik 4, sekcja II.13.

<sup>y</sup> Załącznik 4, sekcja II.16.

**11.2020** Nagroda w politechnicznym konkursie Secundus, dedykowanym badaczom poniżej 40. roku życia z najlepszym dorobkiem publikacyjnym.



(podpis wnioskodawcy)

## VIII. LITERATURA

- <sup>1</sup> S.T. Wismann, J.S. Engbæk, S.B. Vendelbo, F.B. Bendixen, W.L. Eriksen, K. Aasberg-Petersen, C. Frandsen, I. Chorkendorff, P.M. Mortensen. *Electrified methane reforming: A compact approach to greener industrial hydrogen production*. *Science* 364 (2019) 756-759.
- <sup>2</sup> C. Brage, Q. Yu, G. Chen, K. Sjostrom. *Tar evolution profiles obtained from gasification of biomass and coal*. *Biomass Bioenerg.* 18 (2000) 87-91.
- <sup>3</sup> M. Wiatowski, R. Muzyka, K. Kapusta, M. Chrubasik. *Changes in properties of tar obtained during underground coal gasification process*. *Int. J. Coal Sci. Technol.* 8 (2021) 1054-1066.
- <sup>4</sup> S. Anis, Z.A. Zainal. *Tar reduction in biomass producer gas via mechanical, catalytic and thermal methods: a review*. *Renew. Sust. Energy. Rev.* 15 (2011) 2355-77.
- <sup>5</sup> X. Gao, W. Lin, Z. Ge, H. Ge, S. Kawi. *Modification Strategies of Ni-Based Catalysts with Metal Oxides for Dry Reforming of Methane*. *Methane* 1 (2022) 139-157.
- <sup>6</sup> Z. Xiao, C. Wu, L. Wang, J. Xu, Q. Zheng, L. Pan, J. Zou, X. Zhang, G. Li. *Boosting hydrogen production from steam reforming of ethanol on nickel by lanthanum doped ceria*. *Appl. Catal. B Environ.* 286 (2021) 119884.
- <sup>7</sup> H.O. Seo. *Recent Scientific Progress on Developing Supported Ni Catalysts for Dry (CO<sub>2</sub>) Reforming of Methane*. *Catalysts* 8 (2018) 110.
- <sup>8</sup> Q. Ma, D. Wang, M. Wu, T. Zhao, Y. Yoneyama, N. Tsubaki. *Effect of catalytic site position: Nickel nanocatalyst selectively loaded inside or outside carbon nanotubes for methane dry reforming*. *Fuel* 108 (2013) 430-438.
- <sup>9</sup> Y. Matsumura, T. Nakamori. *Steam reforming of methane over nickel catalysts at low reaction temperature*. *Appl. Catal. A. Gen.* 258 (2004) 107-114.
- <sup>10</sup> M.A. Goula, A.A. Lemonidou, A.M. Efstathiou. *Characterization of Carbonaceous Species Formed during Reforming of CH<sub>4</sub> with CO<sub>2</sub> over Ni/CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts Studied by Various Transient Techniques*. *J. Catal.* 161 (1996) 626-640.
- <sup>11</sup> R.K. Singha, A. Shukla, A. Yadav, L.N. Sivakumar Konathala, R. Bal. *Effect of metal-support interaction on activity and stability of Ni-CeO<sub>2</sub> catalyst for partial oxidation of methane*. *Appl. Catal. B Environ.* 202 (2017) 473-488.
- <sup>12</sup> J.W. Han, J.S.Park, M.S. Choi, H. Lee. *Uncoupling the size and support effects of Ni catalysts for dry reforming of methane*. *Appl. Catal. B Environ.* 203 (2017) 625-632.
- <sup>13</sup> C. Batiot-Dupeyrat, G. Valderrama, A. Meneses, F. Martinez, J. Barrault, J.M. Tatibouet. *Pulse study of CO<sub>2</sub> reforming of methane over LaNiO<sub>3</sub>*. *Appl. Catal. A Gen.* 248 (2003) 143-151.
- <sup>14</sup> M.R. Goldwasser, M.E. Rivas, E. Pietri, M.J. Perez-Zurita, M.L. Cubeiro, L. Gingembre, L. Leclercq, G. Leclercq. *Perovskites as catalysts precursors: CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> on Ln<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>Ru<sub>0.8</sub>Ni<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> (Ln = La, Sm, Nd)*. *Appl. Catal. A Gen.* 255 (2003) 45-57.
- <sup>15</sup> K. Takehira, T. Shishido, M. Kondo. *Partial Oxidation of CH<sub>4</sub> over Ni/SrTiO<sub>3</sub> Catalysts Prepared by a Solid-Phase Crystallization Method*. *J. Catal.* 207 (2002) 307-316.

- <sup>16</sup> K. Takehira, T. Shishido, P. Wang, T. Kosaka, K. Takaki. *Autothermal reforming of CH<sub>4</sub> over supported Ni catalysts prepared from Mg–Al hydrotalcite-like anionic clay*. J. Catal. 221 (2004) 43-54.
- <sup>17</sup> G.C. Araujo, S.M. Lima, J.M. Assaf, M.A. Pena, J.L.G. Fierro, M.C. Rangel. *Catalytic evaluation of perovskite-type oxide LaNi<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>O<sub>3</sub> in methane dry reforming*. Catal. Today 133 (2008) 129-135.
- <sup>18</sup> R. Pereniguez, V.M. Gonzalez-DelaCruz, J.P. Holgado, A. Caballero. *Synthesis and characterization of a LaNiO<sub>3</sub> perovskite as precursor for methane reforming reactions catalysts*. Appl. Catal. B Environ. 93 (2010) 346-353.
- <sup>19</sup> A.N. Shirsat, M. Ali, K.N.G. Kaimal, S.R. Bharadwaj, D. Das. *Thermochemistry of La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> decomposition*. Thermochim. Acta. 399 (2003) 167-170.
- <sup>20</sup> A.S. Thill, A.S. Kilian, F. Bernardi. *Key Role Played by Metallic Nanoparticles on the Ceria Reduction*. J. Phys. Chem. C 121 (2017) 25323-25332.
- <sup>21</sup> W.T. Figueiredo, G.B. Della Mea, M. Segala, D.L. Baptista, C. Escudero, V. Pérez-Dieste, F. Bernardi. *Understanding the Strong Metal–Support Interaction (SMSI) Effect in Cu<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>/CeO<sub>2</sub> (0 < x < 1) Nanoparticles for Enhanced Catalysis*. ACS Appl. Nano Mater. 2 (2019) 2559-2573.
- <sup>22</sup> A. Łamacz. *Toluene Steam Reforming over Ni/CeZrO<sub>2</sub>—The Influence of Steam to Carbon Ratio and Contact Time on the Catalyst Performance and Carbon Deposition*. Catalysts 12 (2022) 219.
- <sup>23</sup> A. Łamacz. *CNT and H<sub>2</sub> production during CH<sub>4</sub> decomposition over Ni/CeZrO<sub>2</sub>. 1. A mechanistic study*. ChemEngineering 3 (2019) 26.
- <sup>24</sup> A. Łamacz, G. Łabojko. *CNT and H<sub>2</sub> Production during CH<sub>4</sub> Decomposition over Ni/CeZrO<sub>2</sub>. 2. Catalyst performance and its regeneration in a fluidized bed*. ChemEngineering 3 (2019) 25.
- <sup>25</sup> K. Matus, A. Łamacz, B. Liszka. *Characterization of CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, and CeZrO<sub>2</sub> Crystals on CNT*. Acta Phys. Pol. A 130 (2016) 966-968.
- <sup>26</sup> J. Bok-Badura, A. Jakóbk-Kolon, A. Łamacz, K. Karoń. *A method for determination of metals in hybrid metal oxide/metal - carbon nanotubes catalysts*. J. Chem. (2017) Article ID 4954080.
- <sup>27</sup> T. Kwan. *Power Rate Law in Heterogeneous Catalysis*. J. Phys. Chem. 60 (1956) 1033-1037.
- <sup>28</sup> M. Stojanovic, R.G. Haverkamp, C.A. Mims, H. Moudallal, J. Jacobson. *Synthesis and Characterization of LaCr<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>3</sub> Perovskite Oxide Catalysts*. J. Catal. 165 (1997) 315-323.
- <sup>29</sup> R.M. Garcia de la Cruz, H. Falcon, M.A. Pena, J.L.G. Fierro. *Role of bulk and surface structures of La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>NiO<sub>3</sub> perovskite-type oxides in methane combustion*. Appl. Catal. B Environ. 33 (2001) 45-55.
- <sup>30</sup> L.D. Vella, J.A. Villoria, S. Specchia, N. Mota, J.L.G. Fierro, V. Specchia. *Catalytic partial oxidation of CH<sub>4</sub> with nickel-lanthanum-based catalysts*. Catal. Today 171 (2011) 84-96.
- <sup>31</sup> H. Nishimoto, K. Nakagawa, N. Ikenaga, T. Suzuki. *Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas Over Ru-Loaded Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst*. Catal. Lett. 82 (2002) 161-167.
- <sup>32</sup> N. Laosiripojana, S. Assabumrungrat. *Catalytic dry reforming of methane over high surface area ceria*. Appl. Catal. B Environ. 60 (2005) 107-116.
- <sup>33</sup> A. Łamacz, A. Krztoń. *Hydrogen production by catalytic decomposition of selected hydrocarbons and H<sub>2</sub>O dissociation over CeZrO<sub>2</sub> and Ni/CeZrO<sub>2</sub>*. Int. J. Hydrog. Energy 38 (2013) 8772-8782.
- <sup>34</sup> J. Haber, W. Turek. *Kinetic Studies as a Method to Differentiate between Oxygen Species Involved in the Oxidation of Propene*. J. Catal. 190 (2000) 320-326.
- <sup>35</sup> J. Haber, M. Witko. *Oxidation catalysis—electronic theory revisited*. J. Catal. 216 (2003) 416-424.
- <sup>36</sup> P. Mars, D.W. Van Krevelen. *Oxidations Carried out by the Means of Vanadium Oxide Catalysts*. Chem. Eng. Sci. 3 (1954) 41-59.
- <sup>37</sup> J.R. Rostrup-Nielsen, J.H.B. Hansen. *CO<sub>2</sub>-Reforming of Methane over Transition Metals*. J. Catal. 144 (1993) 38-49.
- <sup>38</sup> J. Wei, E. Iglesia. *Isotopic and kinetic assessment of the mechanism of reactions of CH<sub>4</sub> with CO<sub>2</sub> or H<sub>2</sub>O to form synthesis gas and carbon on nickel catalysts*. J. Catal. 224 (2004) 370-383.
- <sup>39</sup> J. Wei, E. Iglesia. *Structural requirements and reaction pathways in methane activation and chemical conversion catalyzed by rhodium*. J. Catal. 225 (2004) 116-127.
- <sup>40</sup> G. Djéga-Mariadassou, M. Boudart. *Classical kinetics of catalytic reactions*. J. Catal. 216 (2003) 89-97.
- <sup>41</sup> M. Boudart. *Two-step catalytic reactions*. AIChE J. 18 (1972) 465-478.
- <sup>42</sup> M.I. Temkin. *The Kinetics of Some Industrial Heterogeneous Catalytic Reactions*. Adv. Catal. 28 (1979) 173-291.

- <sup>43</sup> M.C.J. Bradford, M.A. Vannice. *Catalytic reforming of methane with carbon dioxide over nickel catalysts II. Reaction kinetics*. Appl. Catal. A Gen. 142 (1996) 73-122.
- <sup>44</sup> M. Stojanovic, C.A. Mims, H. Moudallal, Y.L. Yang, A.J. Jacobson. *Reaction Kinetics of Methane Oxidation over LaCr<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>3</sub> Perovskite Catalysts*. J. Catal. 166 (1997) 324-332.
- <sup>45</sup> T.J. Toops, A.B. Walters, M.A. Vannice. *Methane combustion over La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based catalysts and γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Appl. Catal. A Gen. 233 (2002) 125-140.
- <sup>46</sup> L. Ma, D.L. Trimm, C. Jiang. *The design and testing of an autothermal reactor for the conversion of light hydrocarbons to hydrogen I. The kinetics of the catalytic oxidation of light hydrocarbons*. Appl. Catal. A Gen. 138 (1996) 275-283.
- <sup>47</sup> K. Muto, N. Katada, M. Niwa. *Complete oxidation of methane on supported palladium catalyst: Support effect*. Appl. Catal. A Gen. 134 (1996) 203-215.
- <sup>48</sup> A.F.A. Silversand, C.U.I. Odenbrand. *Combustion of methane over a Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub> catalyst, catalyst activity and stability*. Appl. Catal. A Gen. 153 (1997) 157-175.
- <sup>49</sup> J.C.V. Giezen, V.D. Bergg, J.L. Kleinen, A.J.V. Dillen, J.W. Geus. *The effect of water on the activity of supported palladium catalysts in the catalytic combustion of methane*. Catal. Today 47 (1999) 287-293.
- <sup>50</sup> Z. Zhang, X.E. Verykios. *Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts*. Appl. Catal. A Gen. 138 (1996) 109-133.
- <sup>51</sup> U. Olsbye, T. Wurzel, L. Mleczko. *Kinetic and Reaction Engineering Studies of Dry Reforming of Methane over a Ni/La/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst*. Ind. Eng. Chem. Res. 36 (1997) 5180-5188.
- <sup>52</sup> A.A. Lemonidou, L.A. Vasalos. *Carbon Dioxide Reforming of Methane over 5 wt.% Ni/CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst*. Appl. Catal. A Gen. 228 (2002) 227-235.
- <sup>53</sup> A.I. Osman, J. Meudal, F. Laffir, J. Thompson, D. Rooney. *Enhanced catalytic activity of Ni on η-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZSM-5 on addition of ceria zirconia for the partial oxidation of methane*. Appl. Catal. B Environ. 212 (2017) 68-79.
- <sup>54</sup> T. Nakazato, T. Kai. *Reaction analysis and global kinetics of partial oxidation of methane using Ni-hydroxyapatite composite catalysts*. Chem. Eng. J. Adv. 9 (2022) 100210.
- <sup>55</sup> A. Łamacz, A. Krztoń, G. Djéga-Mariadassou. *Steam reforming of model gasification tars compounds on nickel based ceria-zirconia catalysts*. Catal. Today 176 (2011) 347-351.
- <sup>56</sup> U.C. Chung. *Effect of H<sub>2</sub> on formation behavior of carbon nanotubes*. Bull. Korean Chem. Soc. 25 (2004) 1521-1524.
- <sup>57</sup> W.C. Chueh, S.M. Haile. *Ceria as a thermochemical reaction medium for selectively generating syngas or methane from H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub>*. ChemSusChem 2 (2009) 735-739.
- <sup>58</sup> G. Łabojko, P. Babiński, A. Krztoń, A. Łamacz. *Thermocatalytic conversion of tar compounds in process gas from coal gasification*. Karbo 59 (4) (2014) 228-236.
- <sup>59</sup> I. Luisetto, S. Tuti, C. Battocchio, S. Lo Mastro, A. Sodo. *Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for the dry reforming of methane: The effect of CeAlO<sub>3</sub> content and nickel crystallite size on catalytic activity and coke resistance*. Appl. Catal. A Gen. 500 (2015) 12-22.
- <sup>60</sup> A. Beltram, M. Melchionna, T. Montini, L. Nasi, R.J. Gorte, M. Prato, P. Fornasiero. *Improved activity and stability of Pd@CeO<sub>2</sub> core-shell catalysts hybridized with multi-walled carbon nanotubes in the water gas shift reaction*. Catal. Today 253 (2015) 142-148.
- <sup>61</sup> A. Łamacz, A. Krztoń, A. Musi, P. Da Costa. *Reforming of model gasification tar compounds*. Catal. Letters 128 (2009) 40-48.
- <sup>62</sup> A. Łamacz, M. Pawlyta, L. A. Dobrzański, A. Krztoń. *Characterization of the structure features of CeZrO<sub>2</sub> and Ni/CeZrO<sub>2</sub> catalysts for tar gasification with steam*. Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering (JAMME), 48 (2011) 89-96.
- <sup>63</sup> W. Donphai, K. Faungnawakij, M. Chareonpanich, J. Limtrakul. *Effect of Ni-CNTs/mesocellular silica composite catalysts on carbon dioxide reforming of methane*. Appl. Catal. A Gen. 475 (2014) 16-26.
- <sup>64</sup> H. Burghgraef, A. Jansen, R. Van Santen. *Methane activation and dehydrogenation on nickel and cobalt: a computational study*. Surf Sci 324 (1995) 345-356.
- <sup>65</sup> M. García-Diéguez, I.S. Pieta, M.C. Herrera, M.A. Larrubia, L.J. Alemany. *Nanostructured Pt- and Ni-based catalysts for CO<sub>2</sub>-reforming of methane*. J. Catal. 270 (2010) 136-145.

- <sup>66</sup> J. Niu, Y. Wang, S.E. Liland, S.K. Regli, J. Yang, K.R. Rout, J. Luo, M. Rønning, J. Ran, D. Chen. *Unraveling Enhanced Activity, Selectivity, and Coke Resistance of Pt–Ni Bimetallic Clusters in Dry Reforming*. ACS Catal. 11 (2021) 2398-2411.
- <sup>67</sup> H. Chen, S. Chansai, S. Xu, S. Xu, Y. Mu, C. Hardacre, X. Fan. *Dry reforming of methane on bimetallic Pt–Ni@CeO<sub>2</sub> catalyst: a in situ DRIFTS-MS mechanistic study*. Catal. Sci. Technol. 11 (2021) 5260-5272.
- <sup>68</sup> D.G. Araiza, D.G. Arcos, A. Gómez-Cortés, G. Díaz. *Dry reforming of methane over Pt–Ni/CeO<sub>2</sub> catalysts: Effect of the metal composition on the stability*. Catal. Today 360 (2021) 46-54.
- <sup>69</sup> S.C. Dantas, J.C. Escribano, R.R. Soares, C.E. Hori. *Effect of different promoters on Ni/CeZrO<sub>2</sub> catalyst for autothermal reforming and partial oxidation of methane*. Chem. Eng. J. 156 (2010) 380-387.
- <sup>70</sup> E.G Mahoney, J.M. Pusey, S.M. Stagg-Williams, S. Faraji. *The effects of Pt addition to supported Ni catalysts on dry (CO<sub>2</sub>) reforming of methane to syngas*. J. CO<sub>2</sub> Util. 6 (2014) 40-44.
- <sup>71</sup> J. Li, E. Croiset, L. Ricardez-Sandoval. *Methane dissociation on Ni (100), Ni (111), and Ni (553): A comparative density functional theory study*. J. Mol. Catal. A Chem. 365 (2012) 103-114.
- <sup>72</sup> J. Cai, Y. Han, S. Chen, E.J. Crumlin, B. Yang, Y. Li, Z. Liu. *CO<sub>2</sub> Activation on Ni(111) and Ni(100) Surfaces in the Presence of H<sub>2</sub>O: An Ambient-Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy Study*. J. Phys. Chem. C 123 (2019) 12176-12182.
- <sup>73</sup> C. Fan, Y.A. Zhu, Y. Xu, Y. Zhou, X.G. Zhou, D. Chen. *Origin of synergistic effect over Ni-based bimetallic surfaces: A density functional theory study*. J. Chem. Phys. 137 (2012) 014703.
- <sup>74</sup> G. Djéga-Mariadassou. *From three-way to deNO<sub>x</sub> catalysis: A general model*. Catal. Today 90 (2004) 27-34.
- <sup>75</sup> A. Łamacz, A. Krztoń, G. Djéga-Mariadassou. *Catalytic decomposition of nitrogen oxides from coal combustion flue gases on CeZrO<sub>2</sub> supported Cu catalysts*. Catal. Today 176 (2011) 126-130.
- <sup>76</sup> A. Łamacz, A. Krztoń, G. Djéga-Mariadassou. *Study on the selective catalytic reduction of NO with toluene over CuO/CeZrO<sub>2</sub>. A confirmation for the three-function model of HC-SCR using the temperature programmed methods and in situ DRIFTS*. Appl. Catal. B Environ. 142-143 (2013) 267-277.
- <sup>77</sup> M. Radlik, M. Adamowska, A. Łamacz, A. Krztoń, P. Da Costa, W. Turek. *Study of the surface evolution of nitrogen species on CuO/CeZrO<sub>2</sub> catalysts*. React. Kinet. Mech. Catal. 109 (2013) 43-56.
- <sup>78</sup> A. Łamacz, A. Krztoń. *Steam reforming of toluene on Ni/CeZrO<sub>2</sub> catalyst*. Karbo 1 (2009) 15-20.
- <sup>79</sup> A. Łamacz, A. Krztoń, G. Djéga-Mariadassou „Przygotowanie surowego gazu ze zgazowania węgla do syntezy chemicznej” w *Studium koncepcyjne wybranych technologii, perspektywicznych procesów i produktów konwersji węgla – osiągnięcia i kierunki badawczo- rozwojowe. Tom 1. Zgazowanie węgla* (Red. M. Ściążko, J.Kijeński), Wydawnictwo IChPW, Zabrze (2010) 155-181 (ISBN 978-83-930194-0-3, 978-83-930194-4-1).
- <sup>80</sup> R. Michel, A. Łamacz, A. Krztoń, G. Djéga-Mariadassou, P. Burg, C. Courson, R. Gruber. *Steam reforming of α-methylnaphthalene as a model tar compound over olivine and olivine supported nickel*. Fuel 109 (2013) 653-660.
- <sup>81</sup> M. Stawowy, M. Róziewicz, E. Szczepańska, J. Silvestre-Albero, M. Zawadzki, M. Musioł, R. Łużny, J. Kaczmarczyk, J. Trawczyński, A. Łamacz. *The Impact of Synthesis Method on the Properties and CO<sub>2</sub> Sorption Capacity of UiO-66(Ce)*. Catalysts 9 (2019) 309.
- <sup>82</sup> M. Stawowy, R. Ciesielski, T. Maniecki, K. Matus, R. Łużny, J. Trawczyński, J. Silvestre-Albero, A. Łamacz. *CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol over Ce and Zr containing UiO-66 and Cu/UiO-66*. Catalysts 10 (2020) 39.
- <sup>83</sup> M. Stawowy, P. Jagódka, K. Matus, B. Samojeden, J. Silvestre-Albero, J. Trawczyński, A. Łamacz. *HKUST-1-supported cerium catalysts for CO oxidation*. Catalysts 10 (2020) 108.
- <sup>84</sup> A. Łamacz. *Czysta energia*. Academia 4 (2014) 38-39.