

Sposób otrzymywania katalizatora zeolitowego zawierającego cząstki metalu, katalizator zeolitowy otrzymywany tym sposobem oraz zastosowanie ultradźwięków w wytwarzaniu katalizatorów zeolitowych i zastosowanie katalizatora w reakcji selektywnej katalitycznej redukcji SCR

Dziedzina techniki

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania katalizatora zeolitowego, zawierającego cząstki metalu, katalizator zeolitowy, zawierający cząstki metalu otrzymywany tym sposobem oraz zastosowanie ultradźwięków w wytwarzaniu katalizatorów zeolitowych, zawierających cząstki metali i zastosowanie katalizatora w reakcji selektywnej katalitycznej redukcji SCR.

Stan techniki

Usuwanie tlenków azotu z gazów odlotowych stanowi istotny problem środowiskowy. Nowe rozwiązania katalityczne są szczególnie poszukiwane i testowane. Obecnie do usuwania NO_x stosowana jest głównie metoda selektywnej katalitycznej redukcji SCR (ang. *Selective Catalytic Reduction*) oparta na katalizatorach zeolitowych. Wykorzystywana jest ona szczególnie w krajach wysoko uprzemysłowionych. W tym przypadku istotną rolę odgrywa przede wszystkim katalizator zeolitowy wymieniony jonami miedzi lub żelaza. Określenie istotnych funkcjonalności katalizatora, a mianowicie jego aktywności i selektywności, jest jedną z podstawowych operacji wykonywanych podczas projektowania i syntezy nowych katalizatorów. Tlenki azotu są generowane głównie w procesach spalania paliw w wysokiej temperaturze, przy wysokim stężeniu azotu cząsteczkowego, chociaż do istotnych ich źródeł można zaliczyć również technologie przemysłowe produkcji kwasu azotowego, jego pochodnych oraz nawozów sztucznych. Mechanizm powstawania tlenków azotu z gazów spalinowych opisany jest precyzyjnie w literaturze fachowej z zakresu technologii chemicznej. Jako mające największy wpływ na zanieczyszczenia pochodzenia antropogenicznego, źródła NO_x można podzielić na stacjonarne (elektrownie, biogazownie) i mobilne (samochody). Spośród tych, biogazownie wydają się być najlepszym miejscem implementacji katalizatorów do usuwania NO_x, ze względu na istotną zależność poziomu emisji od stosowanej biomasy (katalizator pracuje w warunkach zmieniającego się składu jakościowego i ilościowego gazów odlotowych). Sam proces syntezy katalizatorów do deNO_x może być zrealizowany poprzez zastosowanie szeregu metod – tutaj w szczególności należy wymienić: wymianę jonową materiału aktywnego w postaci jonów metali do struktury zeolitów. Jest to dobrze opisana metoda polegająca na wymianie termodynamicznie mniej uprzywilejowanego jonu kompensującego ujemny ładunek sieci na taki, który charakteryzuje większą stałą trwałości. Podkreślić także należy, że pomimo potencjalnych korzyści płynących z zastosowania ultradźwięków podczas wymiany jonowej poprzez zmianę

szczególnych parametrów syntezy, metoda ta nie jest powszechnie znana i stosowana. Próby jej zastosowania nie dotyczą samego materiału aktywnego, a jedynie zmiany właściwości zeolitów, takich jak: krystaliczność, porowatość czy wielkość powierzchni właściwej katalizatora.

5 Stan techniki w zakresie metod syntezy i zastosowania katalizatorów do usuwania tlenków azotu należy rozpatrzyć w aspekcie sposobu syntezy (reagenty, szczególne warunki preparatyki), a także aktywności i selektywności tak przygotowanych katalizatorów w omawianej reakcji.

Znany jest z publikacji pt.: „*Fast Ultrasound Assisted Synthesis of CuSAPO-34 for SCR Application*” (International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology, Vol. 5, Issue 4, pp. 5540 – 5550, April 2016, ISSN (Print) : 2347-6710) sposób 10 przygotowania katalizatora zeolitowego przy zastosowaniu fal ultradźwiękowych. W opisanej procedurze użyto ultradźwięków do syntezy zeolitu, w celu skrócenia czasu niezbędnego etapu syntezy, jakim jest autoklawowanie. Stosowano ultradźwięki o nieziennej częstotliwości 20 kHz w sposób ciągły, a moc wynosiła 300 W/cm².

Z kolei w publikacji pt.: „*Iron Loading Effects in Fe/SSZ-13 NH₃-SCR Catalysts: Nature of the Fe Ions and Structure-Function Relationships*” (ACS Catalysis 2016 6 (5), 2939-2954) ultradźwięki 15 zostały wykorzystane w syntezie funkcjonalizowanych żelazem zeolitów, przy czym zastosowanie to ograniczało się tylko do zwiększenia rozpuszczalności żelaza (w postaci proszkowej) w kwasie siarkowym(VI). W samym etapie immobilizacji jonów żelaza ultradźwięki nie były już używane.

W publikacji pt.: „*Effect of sonication process on natural zeolite at ferric chloride hexahydrate solution*” (Journal of Physics: Conf. Series 817 (2017) 012032) zostały zastosowane ultradźwięki 20 w procesie wymiany jonowej dla naturalnych zeolitów (nieoczyszczonych) podczas wymiany jonowej. Ultradźwięki dostarczane były w sposób ciągły bez chłodzenia, a uzyskany produkt był suszony z zastosowaniem fal mikrofalowych. Katalizatory otrzymane tą metodą nie były testowane w kierunku procesu SCR, ponadto zawierały jony żelaza, których prekursorem był 25 chlorek żelaza(III).

W amerykańskim opisie patentowym US 7585490 B2 pt.: „*Synthesis and use of nanocrystalline zeolites*” zeolit Y w mieszaninie z mocznikiem poddany był działaniu ultradźwięków przez 30 30 minut w temperaturze pokojowej. W wyniku takiego działania otrzymany hydrozol umieszczany był na wolframowych siatkach i poddawany analizie za pomocą spektroskopii w podczerwieni w reakcji SCR. Działanie pola ultradźwiękowego, w tym przypadku, wykorzystane było jedynie do mieszania reagentów (katalizatora i czynnika redukującego).

Z kolei w amerykańskim opisie patentowym US 7084087 B2 pt.: „*Zeolite composite, method for making and catalytic application thereof*” ultradźwięki były używane na etapie syntezy zeolitu do 35 homogenizacji zawiesiny. W tym przypadku ultradźwięki sprzyjały tworzeniu się żelu, z którego w dalszym etapie powstawał zeolit. W patencie nie opisano zastosowania ultradźwięków do modyfikacji materiału aktywnego.

Celem wynalazku jest zapewnienie nowego sposobu syntezy katalizatora zeolitowego zawierającego cząstki metalu, korzystnie tlenek miedzi i/lub nanocząstki tlenku miedzi, opartego na synergicznym połączeniu dwóch metod wykorzystywanych w syntezie katalizatorów, a mianowicie wymiany jonowej zeolitów w obecności pola ultradźwiękowego oraz ich immobilizacji na/w nośniku. Co więcej, połączenie metod syntezy zostało poszerzone o proces kalcynacji, który w przypadku zastosowanych metod nie wpływa negatywnie na właściwości katalityczne (aktywność i selektywność) przygotowanych materiałów. Wynalazek zapewnia nowy sposób umożliwiający otrzymywanie katalizatorów o lepszych właściwościach, dzięki zastosowaniu pulsacyjnego działania falami ultradźwiękowymi.

10 Przedmiotem wynalazku jest więc sposób otrzymywania katalizatora zeolitowego, zawierającego cząstki metalu, przy czym sposób obejmuje etapy:

a) syntezy zeolitu,

b) kontaktowania zeolitu ze źródłem cząstek metali,

c) prowadzenia wymiany jonowej zeolitów w obecności pola ultradźwiękowego,

15 d) suszenia katalizatora,

e) kalcynacji katalizatora,

przy czym w etapie c) do roztworu wprowadzany jest związek organiczny zdolny do tworzenia wolnych rodników, a sonikację prowadzi się w interwałach czasowych, gdzie działanie fal ultradźwiękowych na roztwór nie jest ciągłe, przy czym stosunek czasu oddziaływania fal ultradźwiękowych do czasu przestoju wynosi od 5:1 do 1:1 ([min]:[min]).

20

W korzystnym przykładzie wykonania sposobu według wynalazku, stosunek czasu oddziaływania fal ultradźwiękowych do czasu przestoju wynosi 3:1 ([min]:[min]).

W korzystnym przykładzie wykonania sposobu według wynalazku, związkiem organicznym zdolnym do tworzenia wolnych rodników jest 96% roztwór etanolu.

25 W korzystnym przykładzie wykonania sposobu według wynalazku, cząstkami metali są cząstki tlenku miedzi i/lub nanocząstki tlenku miedzi

W korzystnym przykładzie wykonania sposobu według wynalazku, zeolitem jest zeolit typu Y, zeolit typu USY lub zeolit typu ZSM5-15.

Korzystnie, zeolitem jest zeolit typu Y. Również korzystnie, zeolitem jest zeolit typu ZSM5-15.

30 W korzystnym przykładzie wykonania sposobu według wynalazku, sonikację prowadzi się przy $P_{\text{chwilowym}}$ w zakresie 40-70 W oraz częstotliwości 17-20 kHz, w temperaturze 10-60 °C.

Przedmiotem wynalazku jest również katalizator zeolitowy, zawierający cząstki metalu otrzymany sposobem według wynalazku.

Przedmiotem wynalazku jest także zastosowanie ultradźwięków w wytwarzaniu katalizatorów zeolitowych, zawierających cząstki metalu, przy czym na etapie działania ultradźwiękami do 5 roztworu wprowadzany jest związek organiczny zdolny do tworzenia wolnych rodników, a sonikację prowadzi się w interwałach czasowych, gdzie działanie fal ultradźwiękowych na roztwór nie jest ciągłe, przy czym stosunek czasu oddziaływania fal ultradźwiękowych do czasu przestoju wynosi od 5:1 do 1:1 ([min]:[min]), korzystnie 3:1 ([min]:[min]).

Przedmiotem wynalazku jest także zastosowanie katalizatora według wynalazku, w reakcji 10 selektywnej katalitycznej redukcji SCR.

Według wynalazku, w przykładzie wykonania, 1,5 g zeolitu zalewa się 0,3 – 0,8 M roztworem $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, korzystnie 0,5 M, na 10 – 30 min, korzystnie 20 min i przepłukuje gazem obojętnym przez 10 – 30 min, z przepływem 10 - 30 cm^3/min , korzystnie 20 cm^3/min , po czym 15 sonikuje (parametry sonikacji – $P_{\text{chwilowe}} = 40 - 70 \text{ W}$, $f = 17 - 20 \text{ kHz}$), przez 40 – 90 minut w temperaturze 10 – 60 °C. Do roztworów, w celu poprawienia możliwości tworzenia wolnych rodników (w tym przypadku organicznych), dodaje się związek organiczny, korzystnie 96% roztwór etanolu. Sonikację prowadzi się w interwałach czasowych, gdzie działanie fal ultradźwiękowych na roztwór nie jest ciągłe, przy czym czas oddziaływania fal do czasu przestoju wynosi od 5 do 1 (działanie [min]: przestój [min]), korzystnie 3 : 1.

20 W drugim etapie katalizator suszy się w temperaturze 40 – 100 °C przez 10 – 15 h, a następnie kalcynuje w temperaturze 400 – 550 °C przez 12 – 24 h (stosując przyrost temperatury 2 – 10 °C·min⁻¹).

Katalizatory otrzymane sposobem według wynalazku charakteryzują się zmniejszoną zawartością materiału aktywnego w odniesieniu do całkowitej masy nośnika, przy uzyskaniu 25 lepszych właściwości katalitycznych, w szczególności lepszą selektywnością do pożądanego produktu reakcji. Wyjątek stanowi zeolit typu ZSM-5 o module krzemowym równym 37, gdzie zaobserwowano większą zawartość materiału aktywnego. Nieoczekiwanie okazało się, że katalizator przygotowany sposobem według wynalazku wykazuje selektywność za każdym razem powyżej 95% (w niektórych temperaturach prawie 100%) do N_2 w reakcji selektywnej redukcji 30 katalitycznej tlenków azotu amoniakiem w szerokim oknie temperaturowym 150 – 500 °C. Dla porównania dla katalizatorów referencyjnych selektywność ta była znacząco niższa i wynosiła odpowiednio 94% dla zeolitu typu USY, 96% dla zeolitu typu Y, 95% dla zeolitu typu ZSM5 o module 37 i 86% dla zeolitu typu ZSM-5 o module 15. Nieoczekiwanie okazało się również, że katalizatory otrzymane sposobem według wynalazku charakteryzują się inną powierzchnią 35 właściwą (S_{BET}) oraz powierzchnią zewnętrzną, niż katalizatory referencyjne. Zaskakująco zmiany parametrów sorpcyjnych nie wykazują jednoznacznego trendu, w niektórych przypadkach

powierzchnia ulega zwiększeniu, w innych zmniejsza się. Z przeprowadzonych badań wynika również, że zastosowanie ultradźwięków w sposobie według wynalazku nie wpływa negatywnie na średnicę porów, a w przypadku zeolitu typu Y nawet ją zwiększa o ok. 8% (w porównaniu do materiału referencyjnego). Katalizatory przygotowane sposobem wg wynalazku charakteryzuje również większa liczba centrów aktywnych. W większości przypadków sonikacja w sposobie według wynalazku powoduje zwiększenie liczby obydwu rodzajów centrów aktywnych (typu Brønsteda i Lewisa).

Połączenie wszystkich powyższych właściwości, powoduje polepszenie parametrów katalitycznych w zakresie selektywności. Nieoczekiwanie okazało się, że zastosowanie ultradźwięków w sposobie według wynalazku wspomaga proces syntezy aktywnych katalizatorów, co jest nowością w stosunku do obowiązującej praktyki.

Tych nieoczekiwanych właściwości otrzymanych katalizatorów należy, bez wiązania się teorią, upatrywać w zastosowaniu ultradźwięków w syntezie katalizatora. Ultradźwięki rozchodzące się w cieczach wywołują w nich proces kawitacji. Kawitacja, związana jest z rozchodzącymi się zaburzeniami ciśnienia. W tym szczególnym przypadku, gdy jest ona wynikiem działania ultradźwięków na zawieszinę, w układzie pojawiają się i zapadają pęcherzyki kawitacyjne z częstotliwością propagacji fali zmian ciśnienia w układzie. Podczas zapadania się pęcherzyka (w jego końcowej fazie) w układzie panują drastyczne warunki temperatury i ciśnienia. Ich wartości mogą dochodzić do skrajnych wartości (tysiące kelwinów i tysiące barów). W tych warunkach dodane na etapie preparatyki związki organiczne (np. EtOH) ulegają sonolizie (rozpad na rodniki pod wpływem ultradźwięków) i reagują ze składnikami roztworu tj. jonami metalicznymi i niemetalicznymi, a także zawieszonymi krystalitami zeolitów (a dokładnie atomami bądź ugrupowaniami atomów je budującymi). Rodniki mogą również dyfundować ze strefy kontaktu do wnętrza cieczy i tam rekombinować same ze sobą lub uczestniczyć w reakcjach wymagających dłuższego czasu życia rodników. Ponadto zastosowanie przerw w oddziaływaniu fal ultradźwiękowych na roztwór zaburza równowagę w układzie, co powoduje lokalne zmiany strukturalne zeolitów (np. zwiększa się powierzchnia właściwa) oraz zmianę stopnia utlenienia prekursora materiału aktywnego w inkorporowanym materiale aktywnym. Przerwy w oddziaływaniu ultradźwiękowe wpływa bowiem korzystnie na stabilność długotrwałych rodników (o długim czasie życia, np. powstałych w wyniku dodania EtOH), a także na ich oddziaływanie z jonami materiału aktywnego oraz matrycą zeolitu. W próbkach referencyjnych, w których stosowano zbyt długie czasy sonikacji, a także w tych w których nie stosowano trybu pulsacyjnego, próbki były pozbawione zbyt dużej ilości materiału aktywnego w postaci jonów/nanocząstek metali. Nieoczekiwanie okazało się że pulsacyjny program stosowania fal ultradźwiękowych wpływa korzystnie zarówno na ilość materiału w katalizatorze a także na aktywność tychże. To w połączeniu ze zmienionymi parametrami sieciowymi wpłynęło pozytywnie na parametry katalityczne. Spośród wszystkich testowanych katalizatorów te zsyntezowane sposobem

obejmującym wykorzystanie programu pulsacyjnego polegającego na zmiennym okresowym działaniu pola ultradźwiękowego wykazywały największą selektywność.

Krótki opis figur

Fig. 1. przedstawia dyfraktogramy próbek zsyntezowanych sposobem obejmującym wykorzystanie programu pulsacyjnego polegającego na zmiennym okresowym działaniu pola ultradźwiękowego i próbek referencyjnych A) zeolity ZSM-5 o różnych modułach krzemowych B) zeolity typu Y i USY.

Fig. 2. przedstawia zależność konwersji oraz selektywności katalizatora (do produktu N_2) od temperatury dla katalizatorów zsyntezowanych sposobem obejmującym wykorzystanie programu pulsacyjnego polegającego na zmiennym okresowym działaniu pola ultradźwiękowego (/s), w porównaniu z katalizatorami referencyjnymi.

Przykładowe zsyntezowane i scharakteryzowane katalizatory sposobem wg wynalazku przedstawiono za pomocą poniższych przykładów wykonania.

Przykłady wykonania

15 Przykład 1. Synteza

Zeolity ZSM-5 oraz Y (ultrastabilizowana forma) zsyntezowano i scharakteryzowano zgodnie z metodologią znaną z literatury (zob. np. [1]-[7]), i ta część syntezy, jako taka nie jest objęta niniejszym zgłoszeniem. Zsyntezowane zeolity zostały poddane wymianie jonowej (20 min, temperatura pokojowa) z wodnego roztworu prekursora materiału aktywnego: $0,5 \text{ M Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (CAS 10031-43-3), przy czym połowa materiału była wymieniana w warunkach działania pola ultradźwiękowego po ówczesnym odgazowaniu (odtlenieniu) za pomocą argonu – przepływ gazu 15 min przed rozpoczęciem sonikacji, $20 \text{ cm}^3/\text{min}$. Po tym czasie roztwory poddano procesowi sonikacji przez kolejną godzinę, stosując generator ultradźwięków QSonica S-4000 z głowicą sonikującą o średnicy $\frac{1}{2}$ " (parametry sonikacji – $P_{\text{chwilowe}} = 59 \text{ W}$, $f = 20 \text{ 000 Hz}$). Do roztworów, w celu poprawienia możliwości tworzenia wolnych rodników (w tym przypadku organicznych), dodawano po 3 cm^3 96% roztworu etanolu. W celu uzyskania stabilnej temperatury za każdym razem zlewki umieszczono w łaźni wypełnionej lodem (temperatura poniżej $60 \text{ }^\circ\text{C}$). Dodatkowo w procesie sonikacji zastosowano program pulsacyjny polegający na zmiennym okresowym działaniu pola ultradźwiękowego (sonikacja/czas przestoju – 3:1).

30 W drugim etapie katalizator suszono się w temperaturze $80 \text{ }^\circ\text{C}$ przez 15 h, a następnie kalcynowano w temperaturze $500 \text{ }^\circ\text{C}$ przez 12 h (stosując przyrost temperatury $2 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

Charakterystyka składu i morfologii

Przykład 2. Analiza zawartości miedzi za pomocą atomowej spektrometrii absorpcyjnej

Otrzymane w Przykładzie 1. katalizatory w postaci proszków po procesie kalcynacji i ochłodzeniu w warunkach bezwodnych do temperatury otoczenia odważono po 0,05 g z dokładnością do 0,1 mg. Każdy katalizator umieszczono w zlewce o pojemności 100 cm³ i zadano 5 cm³ stężonego kwasu azotowego(V). Tak powstałą zawiesinę podgrzano do temperatury jej wrzenia i utrzymywano w tej temperaturze przez 60 minut. Zawiesinę następnie ochłodzono do temperatury pokojowej, przeniesiono do próbki polipropylenowej i odwirowano (4000 obr./min, 5 min). Po odwirowaniu roztwór zdekantowano, przenosząc supernatant ilościowo do kolby miarowej o pojemności 25 cm³. Osad pozostały w gilzie zadano ok. 4 - 5 cm³ wody dejonizowanej, poddano wytrząsaniu (1 min), po czym ponownie odwirowano (parametry wirowania, jak uprzednio). Roztwór z nad osadu przeniesiono ilościowo do tej samej kolby miarowej, co poprzednio. Procedurę tę powtórzono łącznie 5-krotnie. Po ostatniej dawce roztworu całość dopełniono za pomocą wody dejonizowanej do kreski. Tak przygotowane roztwory poddano analizie ilościowej, celem określenia stężenia miedzi zawartej w próbce. Analizy wykonano za pomocą spektrometru AAS Thermo Scientific ICE3000. Pomiaru ilościowego dokonano w odniesieniu do krzywej kalibracyjnej wyznaczonej na podstawie roztworów wzorcowych. W celu określenia skuteczności separacji metalu od nośnika za pomocą przedstawionej procedury (sprawdzenie czy zeolit ulega całkowitemu rozтворzeniu w kwasie azotowym(V)), osady pozostałe na dnie gilzy zbadano za pomocą spektroskopii XRF. W osadach nie stwierdzono istotnych ilości metalu (w próbkach wartość metalu nie przekraczała 0,1%).

W tabeli 1. przedstawiono wyniki zawartości miedzi w badanych próbkach zsyntezowanych sposobem wg wynalazku oraz próbek referencyjnych wraz z opisem.

Tabela 1. Oznaczenie próbek wraz z wyznaczonymi stężeniami fazy aktywnej. Próbki oznaczone jako „/s” to próbki przygotowane sposobem obejmującym wykorzystanie programu pulsacyjnego polegającego na zmiennym okresowym działaniu pola ultradźwiękowego

Lp.	Oznaczenie próbki	Opis próbki	Stężenie materiału aktywnego [g/100g nośnika]
1	Cu/USY	Zeolit typu USY wymieniony jonami miedzi	4,91
2	Cu/USY/s	Zeolit typu USY wymieniony jonami miedzi przy udziale pola	3,72

		ultradźwiękowego z programem pulsacyjnym	
3	Cu/Y	Zeolit typu Y wymieniony jonami miedzi	6,50
4	Cu/Y/s	Zeolit typu Y wymieniony jonami miedzi przy udziale pola ultradźwiękowego z programem pulsacyjnym	3,82
5	Cu/ZSM5-15	Zeolit typu ZSM-5 (moduł 15) wymieniony jonami miedzi	0,62
6	Cu/ZSM5-15/s	Zeolit typu ZSM-5 (moduł 15) wymieniony jonami miedzi przy udziale pola ultradźwiękowego z programem pulsacyjnym	0,10
7	Cu/ZSM5-37	Zeolit typu ZSM-5 (moduł 37) wymieniony jonami miedzi	2,97
8	Cu/ZSM5-37/s	Zeolit typu ZSM-5 (moduł 37) wymieniony jonami miedzi przy udziale pola ultradźwiękowego z programem pulsacyjnym	3,53

Przykład 3. Analiza struktury katalizatorów za pomocą dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD)

- 5 Analizę XRD dla katalizatorów otrzymanych w Przykładzie 1. przeprowadzono za pomocą dyfraktometru X'Pert Pro MPD firmy PANalytical. Wyniki przedstawiono na Fig. 1.

Analizy XRD ujawniły, że podczas sonikacji nie zmienia się układ krystalograficzny zeolitów, a co za tym idzie ich struktura nie ulega zniszczeniu.

Przykład 4. Badania powierzchni właściwej

- 10 Dla katalizatorów otrzymanych w Przykładzie 1., badania teksturalne przeprowadzono w temperaturze ciekłego azotu (-196 °C), w automatycznym aparacie Quantachrome Nova 2000. Przed pomiarami próbki odgazowywano w temperaturze 300 °C, pod próżnią przez 20 godzin.

Analizę wyników wykonano w programie AUTOSORB-1, stosując obliczenia BJH oraz metodę krzywej „t-plot”.

5 Tabela 2. Właściwości sorpcyjne zeolitów zsyntezowanych sposobem obejmującym wykorzystanie programu pulsacyjnego polegającego na zmiennym okresowym działaniu pola ultradźwiękowego i próbek referencyjnych

Próbka	Si/Al	S _{BET} [m ² /g]	S ext. [m ² /g]	d _{av} [Å]	V _{p total} [cm ³ /g]	V _{p micro} [cm ³ /g]
Cu/Y	4,52	281	140	30,2	0,212	0,076
Cu/Y/s	4,52	137	91	35,1	0,121	0,026
Cu/USY	4,52	440	98	30,4	0,335	0,184
Cu/USY/s	4,52	451	107	30,5	0,344	0,186
Cu/ZSM5-15	15	283	75	37,0	0,262	0,112
Cu/ZSM5-15/s	15	317	111	37,1	0,278	0,110
Cu/ZSM5-37	37	369	177	40,2	0,371	0,103
Cu/ZSM5-37/s	37	359	167	38,6	0,346	0,104

Przykład 5. Ilościowe wyznaczenie centrów aktywnych

10 Korzystając ze wzoru Lamberta-Beera (1) wyznaczono stężenia centrów kwasowych typu Brønsteda:

$$c_B = \frac{A_{1450} \cdot S}{\varepsilon \cdot m} \quad (1)$$

gdzie: c – stężenie centrów aktywnych [μmol/cm²], A – absorbancja, ε – wsp. ekstynkcji NH₄⁺ [0,12 cm²/μmol], m – masa pastylki [mg], S – powierzchnia pastylki [3,14 cm²].

15 Korzystając ze wzoru Lamberta-Beera (2) wyznaczono stężenia centrów kwasowych typu Lewisa:

$$c_L = \frac{A_{1620} \cdot S}{\varepsilon \cdot m} \quad (2)$$

gdzie: c – stężenie centrów aktywnych [μmol/cm²], A – absorbancja, ε – wsp. ekstynkcji NH₃-L [0,026 cm²/μmol], m – masa pastylki [mg], S – powierzchnia pastylki [3,14 cm²].

Tabela 3. Obliczenia ilościowe stężeń centrów kwasowych typu Brønsteda i Lewisa za pomocą sorpcji NH₃

Próbka	Stężenie centrów kwasowych [μmol/g]	
	Brønsted	Lewis
Cu/Y	49	2116
Cu/Y/s	70	2153
Cu/USY	21	1452
Cu/USY/s	63	1518
Cu/ZSM5-15	229	355
Cu/ZSM5-15/s	272	365
Cu/ZSM5-37	173	225
Cu/ZSM5-37/s	220	148

5 Przykład 6. Aktywność katalityczna i selektywność otrzymanego katalizatora

Analizę aktywności katalitycznej katalizatorów otrzymanych w Przykładzie 1. wykonano za pomocą układu reaktora ze złożem stałym sprzężonego z kwadropolowym spektrometrem masowym (RGA 200, Prevac). Pomiarom katalitycznym w reakcji redukcji NO_x poddano 100 mg (±0,1 mg) otrzymanego katalizatora. Średnica ziaren zawierała się w przedziale 160 – 315 μm (katalizatory poddane frakcjonowaniu). Przed każdym pomiarem katalitycznym katalizatory kalcynowano w temperaturze 550 °C w przepływie helu przez 1 godzinę. Aktywność katalityczną poszczególnych katalizatorów badano w zakresie temperatur 100 – 500 °C w całkowitym przepływie gazów, który wynosił 40 cm³/min. Stężenie substratów i produktów reakcji zostało wyznaczone poprzez zarejestrowanie stosunku masy atomowej do ładunku (m/z) dla następujących związków chemicznych: NH₃, NO₂, NO, O₂. Mieszanina reakcyjna zawierała 2500 ppm NO_x, 2500 ppm NH₃, i 25000 O₂ w helu. Mieszanina reakcyjna była podawana na reaktor w taki sposób by całkowity przepływ molowy NO wyniósł 373 g · h · mol⁻¹.

Stopień konwersji NO_x (X) wyznaczono na podstawie zależności (3):

$$X = \frac{S_0 - S_t}{S_0} \quad (3)$$

gdzie: S_0 – początkowy sygnał analityczny uzyskiwany w trakcie pomiarów katalitycznych (stężenie maksymalne), S_i – sygnał analityczny w danej temperaturze uzyskiwany w trakcie pomiarów katalitycznych.

Średnie przebiegi temperaturowe przedstawiono na Fig. 2.

- 5 Wyniki przedstawione na Fig. 2. pokazują, że katalizatory wytworzone sposobem wg wynalazku wykazują lepsze właściwości katalityczne, w szczególności selektywność do pożądanego produktu jakim jest azot. Wyraźną różnicę zaobserwowano dla zeolitu typu ZSM5-15, w przypadku którego selektywność próbki zsyntezowanej sposobem wg wynalazku w stosunku do próbki odniesienia dla temperatury 500 °C jest aż o 13% wyższa, co jest bardzo korzystne z
10 punktu widzenia możliwości wykorzystania tego katalizatora.

Konwersja NO_x dla przebadanych próbek jest większa (za wyjątkiem próbki Cu-ZSM5-37, gdzie nie stwierdzono statystycznie istotnych różnic) dla wyższych temperatur, katalizator jest bardziej stabilny w wyższych temperaturach.

15 **Przykład 7. (Porównawczy) Aktywność katalityczna i selektywność katalizatorów otrzymywanych sposobem wykorzystującym ciągle działanie falami ultradźwiękowymi**

Przygotowano katalizatory referencyjne w sposób podobny jak opisano w Przykładzie 1., z tą różnicą, że zsyntezowane próbki referencyjne po odgazowaniu zostały poddane wymianie jonowej w warunkach ciągłego działania pola ultradźwiękowego. Roztwory poddano procesowi sonikacji ciągłej przez kolejną godzinę, stosując generator ultradźwięków QSonica S-4000 z
20 głowicą sonikującą o średnicy 1/2" (parametry sonikacji – $P_{\text{chwilowe}} = 59 \text{ W}$, $f = 20 \text{ 000 Hz}$).

Dla tak otrzymanych katalizatorów referencyjnych sprawdzano ich aktywność katalityczną (% konwersji NO) i selektywność, w sposób taki jak opisano w Przykładzie 6. Wyniki przedstawiono w Tabeli 4. poniżej.

25 Tabela 4. Właściwości katalityczne katalizatorów referencyjnych, otrzymanych sposobem wykorzystującym ciągle działanie fal ultradźwiękowych

Próbka Sonikacja ciągła	Właściwości katalityczne (380 °C)	
	Aktywność [%]	Selektywność [%]
Cu/Y/sc	13	8
Cu/USY/sc	15	9
Cu/ZSM5- 15/sc	7	12
Cu/ZSM5- 37/sc	16	7

W porównaniu z przedstawionymi na Fig. 2. wynikami aktywności katalitycznej i selektywności otrzymanymi dla katalizatorów przygotowanych sposobem obejmującym wykorzystanie programu pulsacyjnego, wyraźnie widoczne są gorsze właściwości próbek referencyjnych.

Literatura:

- 5 [1] Ł. Kuterasiński, Natura protonowych centrów kwasowych w zeolitach typu MFI izomorficznie podstawionych borem, Rozprawa doktorska, Kraków 2015.
- [2] E.I. Basaldella, A. Kikot, C.E. Quincoces, M.G. Gonzalez, *Materials Letters* 51 (2001) 289–294.
- [3] J. Ochonska-Kryca, M. Iwaniszyn, M. Piatek, P. J. Jodłowski, J. Thomasa, A. Kołodziej, J. Łojewska, *Catalysis Today* 216 (2013) 135-141.
- 10 [4] J. Ochonska, A. Rogulska, P. J. Jodłowski, M. Iwaniszyn, M. Michalik, W. Łasocha, A. Kołodziej, J. Łojewska, *Top Catal.* 56 (2013) 56–61.
- [5] D. Karami, S. Rohani, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 4837–4843.
- [6] S. Sang, Z. Liu, P. Tian, Z. Liu, L. Qu, Y. Zhang, *Materials Letters* 60 (2006) 1131–1133.
- 15 [7] K. Okumura, T. Tomiyama, S. Okuda, H. Yoshida, M. Niwa, *Journal of Catalysis* 273 (2010) 156–166.