

Zakład Chemii Środowiska

Panel *Chemia Środowiska*

Pracownia Specjalizacyjna

Ćwiczenie 6

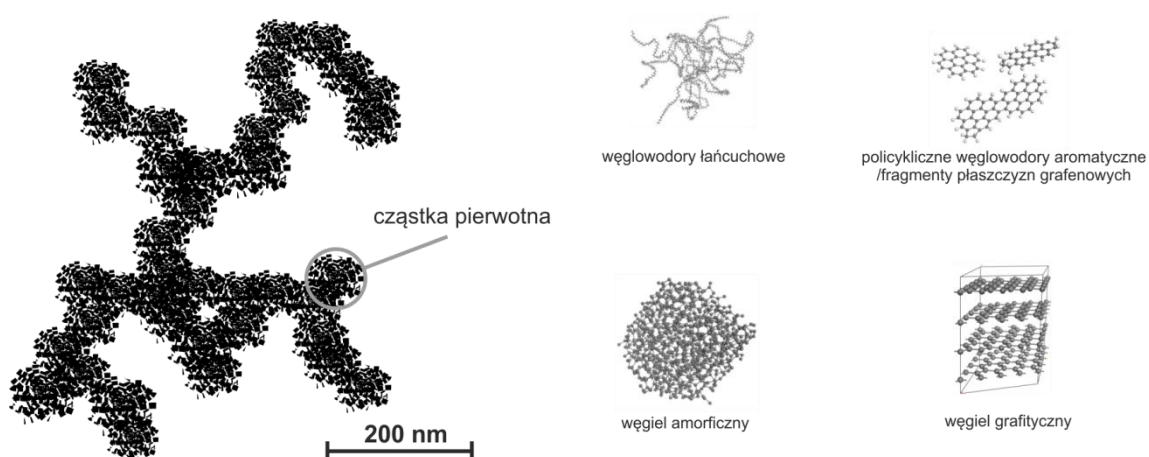
Data 7.04.2017

***Katalityczne usuwanie cząstek sadzy z powietrza  
jako prośrodowiskowy przyczynek  
do naturalnego obiegu węgla***

*dr Piotr Legutko (piotr.legutko@uj.edu.pl)*

## 1. Wprowadzenie

Sadza, czyli zaglomerowane cząstki węgla powstające w wyniku pirolizy i niecałkowitego spalania paliw takich jak drewno, węgiel kamienny i brunatny, czy frakcje ropy naftowej, towarzyszy człowiekowi od najdawniejszych czasów. Pojawiła się w jego życiu, gdy ten nauczył się panować na ogniem, zaczęła być produkowana w dużych ilościach jako produkt uboczny spalania w silniku parowym i do dziś jest emitowana z rozmaitych źródeł mobilnych i stacjonarnych.



Rys. 1. Schematyczny rysunek aglomeratu sadzy z zaznaczeniem cząstki pierwotnej oraz główne frakcje wchodzące w skład sadzy.

Paliwa węglowe w wysokiej temperaturze i beztlenowej atmosferze ulegają rozpadowi na rozmaite aktywne cząstki i cząsteczki, które następnie zaczynają ze sobą rekombinować tworząc nowe struktury. Możliwych jest wiele ścieżek przebiegu takich reakcji lecz większość z nich prowadzi do powstania policyklicznych struktur, które są blokami tworzącymi w kolejnych krokach sadze. Jedną z głównych ścieżek zakłada, że produktami rozpadu są małe nienasycone węglowodory, jak na przykład etyn. Cząsteczki te polimeryzując tworzą rozmaite łańcuchowe i pierścieniowe struktury. Te ostatnie często tworzą policykliczne cząsteczki, które można traktować jako fragmenty płaszczyzn grafenowych. Takie płaszczyzny tworzą centra nukleacji przede wszystkim poprzez przypadkowe orientowane się względem siebie (tworząc węgiel turbostratyczny) lub poprzez uporządkowane ułożenie się płaszczyzn (tworząc węgiel grafityczny). W wyniku procesów koagulacji i powierzchniowego wzrostu średnica tworzących się cząstek rośnie. Powierzchniowy wzrost polega na wypełnianiu przestrzeni między skoagulowanymi cząstkami przez mniejsze cząstki, dzięki czemu skoagulowane cząstki

pozostają sferyczne. Tak powstałe cząstki pierwotne agregują w łańcuchowe struktury, które tworzą sadzę. Schematyczny rysunek sadzy wraz z głównymi frakcjami ją tworzącymi został przedstawiony na Rys. 1.

Skład sadzy silnie zależy od warunków, w jakich jest tworzona. Na jej powierzchni mogą adsorbować się na przykład węglowodory czy kwas siarkowy. Procesy te warunkuje temperatura i stężenie adsorbentu. Rozcieńczenie, a co z tym idzie ilość zderzeń pomiędzy cząstkami, warunkuje rozmiary cząstek sadzy limitując szybkość takich procesów jak nukleacja czy agregacja. Cząstki wyemitowane do atmosfery nadal zmieniają swój skład pod wpływem innych zanieczyszczeń oraz światła słonecznego.

Sadze jako odczynniki komercyjne są używane w różnych typach materiałów w celu polepszenia ich właściwości. Niewielkie rozmiary cząsteczek i, co za tym idzie, większa powierzchnia właściwa powodują zwiększenia czerni, właściwości wytrzymałościowych, absorpcji promieniowania UV, przewodności elektrycznej i lepkości, a zmniejszenie zdolności do dyspersji. Szerokość rozkładu wielkości cząstek wpływa na właściwości reologiczne oraz plastyczność. Aktywność i czystość powierzchni wpływa na właściwości wypełniające i wzmacniające, a także na kompatybilność i reaktywność z innymi substancjami. Agregacja oraz strukturyzacja, czyli sposób w jaki cząstki sadzy łączą się ze sobą w struktury lub łańcuchy wpływają na właściwości reologiczne i optyczne.

Sadza ma jednak też drugie oblicze. Długotrwała ekspozycja na pył zawieszony (cząstki stałe, PM, Particulate Matter), którego jednym z głównych składników jest sadza, może prowadzić do powstania lub pogłębienia chorób układu krążenia, płuc (80% wszystkich chorób tego typu spowodowana jest obecnością cząstek stałych w powietrzu), ataków serca oraz jego arytmii. Nanometryczne rozmiary niektórych frakcji PM powodują, że może one modyfikować kod DNA, prowadząc do różnego rodzaju mutacji, które prowadzą do zmian rakowych. Akumulacja PM może wywoływać miażdżycę, zwiększać niebezpieczeństwo powikłań ciąży oraz chorób układu oddechowego, zwłaszcza u dzieci. Wymienione choroby cywilizacyjne prowadzą do przedwczesnych zgonów. Europejska Agencja Środowiska (EEA, European Environmental Agency) szacuje, że w 2012 roku doszło do 3,7 mln takich śmierci z powodu zanieczyszczenia środowiska. W Europie liczba tak wywołanych zgonów wyniosła ponad 458 000, z czego w Polsce ponad 42 000. Polska należy do czołówki europejskich krajów pod względem zgonów spowodowanych zanieczyszczeniem powietrza pyłami, ustępując jedynie Niemcom i Włochom, jednak populacja tych krajów jest znacznie większa. Emisja cząstek

stałych wpływa także na otaczające nas środowisko. Dla zwierząt jest tak samo niebezpieczna, jak dla ludzi. Opóźnia wzrost roślin i zaburza równowagę ekosystemów. Zmniejsza przejrzystość powietrza i przyspiesza niszczenie zabytków. Depozycja pyłu, a szczególnie wchodzącej w jego skład sadzy, na śniegu i lodzie zmniejsza ich zdolność do odbijania światła słonecznego, co ma wpływ na ocieplanie się klimatu. Podobny skutek ma wpływ pyłu na zmiany ścieżek opadów atmosferycznych.

Problem nadmiernej emisji cząstek stałych do atmosfery jest ważny dla Polski, a szczególnie jej południowych obszarów, na przykład okolic Krakowa. W tym rejonie według danych z 2012 zarówno stężenie pyłu o średnicy do 10  $\mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{10}$ ), jak i do 2,5  $\mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{2.5}$ ) należało do najwyższych w Europie i przekraczało odpowiednio 75 i 30  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Alarmujące dane dotyczą całego kraju, gdyż Polska jako jeden z trzech krajów Unii Europejskiej przekroczyła dopuszczalne normy stężenia pyłów  $\text{PM}_{10}$ , ustępując jedynie Bułgarii, a wyprzedzając Słowację. Polska jest też jedynym krajem, który przekroczył normy stężenia  $\text{PM}_{2.5}$ . Biorąc pod uwagę dłuższy przedział czasu (2010-12) oraz zawężając obszar do aglomeracji miejskich Polska ustępuje jedynie Bułgarii.

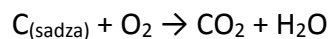
Źródła pyłu zawieszonego można podzielić na naturalne i antropogeniczne. Naturalne obejmują sól morską, kurz, pyłki, czy pył wulkaniczny. Do najważniejszych źródeł antropogenicznych należy spalanie węgla w elektrowniach, spalanie odpadów, ogrzewanie domów piecami węglowymi oraz emisję samochodową – sadza ze spalania oraz pyły ze ścierania hamulców i opon. Jak można zauważyć, największą część cząstek stałych pochodzącą ze źródeł antropogenicznych, czyli tych, na które mamy wpływ, stanowi sadza. W przypadku dużych stacjonarnych źródeł emisji (zakładów, jak elektrownie czy spalarnie) dość łatwo można kontrolować emisję np. poprzez układ filtrów. Problem emisji przez gospodarstwa domowe jest rozwiązywany poprzez wymianę instalacji grzewczych na gazowe lub elektryczne, a także poprzez przyłączenie do sieci miejskiej z elektrociepłowni. Problemem wciąż nierozwiązanym jest emisja ze źródeł mobilnych: samochodów, statków i samolotów napędzanych silnikami diesla.

Od lat osiemdziesiątych XX w. do początku XXI wieku modyfikacje silnika były jedynymi metodami redukcji emisji sadzy. Celem ich było poprawianie parametrów spalania, poprzez zastosowanie systemów takich jak *common rail*, czy elektronicznie kontrolowanego turbowtrysku. Wprowadzanie przez kolejne państwa coraz bardziej rygorystycznych regulacji

prawnych spowodowało konieczność wprowadzenia i rozwijania nowych technologii usuwania cząstek stałych z gazów odlotowych.

Obecnie najbardziej rozpowszechnione jest stosowanie filtrów cząstek stałych (DPF, *Diesel Particulate Filter*), których wysoka efektywność (nawet powyżej 99%) pozwala na znaczącą redukcję emisji dieslowskiej sadzy. Podstawowym problemem z jakim muszą borykać się użytkownicy samochodów wyposażonych w taki system oczyszczania spalin jest akumulacja sadzy wewnątrz filtra, co powoduje znaczny wzrost oporów przepływu spalin, a w konsekwencji spadek mocy silnika, a nawet zatrzymanie pracy. Istnieje kilka sposobów regeneracji filtrów, które przede wszystkim opierają się na wypalaniu sadzy, m.in. zewnętrzne ogrzewanie oporowe filtra, czy dodatek paliwa do spalin, które powoduje wydzielenie znacznych ilości energii podczas spalania na katalizatorze utleniającym. Jednak najbardziej obiecujące wydaje się zastosowanie katalizatora, który jest w stanie przesunąć okno temperaturowe procesu spalania sadzy do temperatur, jakie panują w gazach odlotowych silnika diesla (300-400°C).

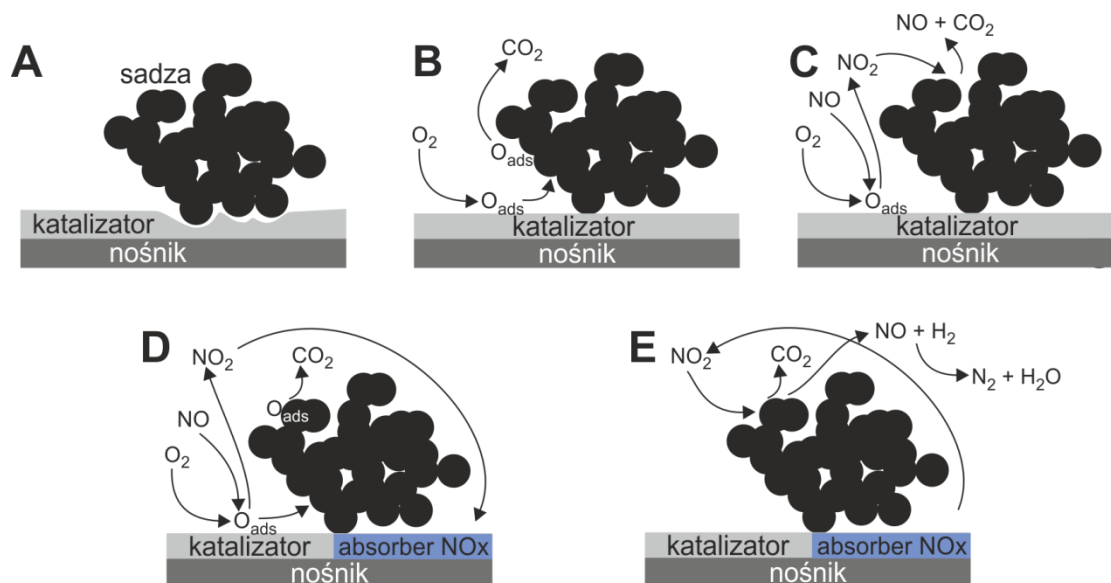
Reakcja katalitycznego utleniania sadzy sama w sobie wydaje się być prostą reakcją, którą można zapisać ogólnym równaniem stechiometrycznym:



Niemniej jednak, problem stanowi fakt, że zarówno katalizator, jak i sadza są w fazie stałej, zatem kontakt między nimi jest utrudniony (zarówno bezpośredni, jak i pośredni). Istnieje kilka typów klasyfikowania katalizatorów, jednak szczególną uwagę należy zwrócić na ten oparty na sposobie kontaktu pomiędzy powierzchniami katalizatora oraz sadzy, wprowadzający cztery typy katalizatorów: mobilny, aktywujący tlen, używający NO<sub>2</sub> oraz wykorzystujący materiał absorbujący NO<sub>x</sub> (Rys. 2). W większości przypadków katalizator jest naniesiony bezpośrednio na DPF.

Katalizatory mobilne (Rys. 2A) charakteryzują się niską temperaturą topnienia lub wysoką prężnością par, co pozwala na utworzenie w wielu miejscach kontaktów pomiędzy katalizatorem a sadzą. Katalizatory aktywujące tlen (Rys. 2B) to zwykle tlenki metali, które mają powierzchniowe centra tlenowe. Na centrach aktywnych może zajść dysocjacja tlenu, a następnie dyfuzja po powierzchni do miejsc styku katalizator-sadza (spillover). Katalizatory te mogą też, dzięki możliwości zmiany stopnia utlenienia kationów metali przejściowych, aktywować cząsteczki tlenu z powietrza, które następnie atakują powierzchnię sadzy. Katalizatory wykorzystujące NO<sub>2</sub> (Rys. 2C) utleniają obecny w spalinach NO do NO<sub>2</sub>, który jest

lepszym utleniaczem niż tlen, dzięki czemu może utlenić sadze w niższej temperaturze. Katalizatory wykorzystujące materiał absorbujący  $\text{NO}_x$  (np.  $\text{BaO}$ ,  $\text{KOH}$ ) są zwykle stosowane w reakcji jednoczesnego usuwania sadzy i  $\text{NO}_x$ . Zgromadzony przez nie  $\text{NO}_2$  może być wykorzystany do utleniania cząstek sadzy (Rys. 2D-E). Sprawą oczywistą jest, że przedstawione modele obrazują układ wyidealizowany, a dany katalizator może utleniać sadze z wykorzystaniem różnych mechanizmów w zależności od warunków prowadzenia reakcji.



Rys. 2. Schemat działania katalizatorów wykorzystujących różne mechanizmy utleniania sadzy: katalizator mobilny (A), aktywujący tlen (B), wykorzystujący  $\text{NO}_2$  (C) oraz wykorzystujący materiał absorbujący  $\text{NO}_x$  w warunkach utleniających (D) oraz redukujących (E).

Nie tylko różnego rodzaju katalizatory, ale i sam proces utleniania sadzy jest przedmiotem szerokiego zainteresowania zarówno środowiska naukowego, jak i ośrodków badawczych koncernów samochodowych. Dogłębne zrozumienie mechanizmu katalitycznego utleniania sadzy pozwoliłoby na zaprojektowanie optymalnej fazy aktywnej. Wykorzystanie spektroskopii pomiaru promieniowania rozproszonego (DR, *diffuse reflectance*) w zakresie podczerwieni (DRIFT) oraz nadfioletu i światła widzialnego (UV/Vis-DR) pozwala na obserwację obecnych się na powierzchni form czy ugrupowań warunkujących aktywność w reakcji katalitycznej, np. grup hydroksylowych, połączeń azotu z tlenem (tworzenie  $\text{NO}_2$ ), domen powierzchniowych.

Wśród wielu badanych układów katalitycznych niewątpliwie najczęściej badanym jest ten oparty o tlenek ceru(IV). Najlepsze rezultaty są osiągnięte dla CeO<sub>2</sub> modyfikowanego innymi kationami, wśród których najczęściej występuje cyrkon.

## 2. Literatura

- K. Małek, L.M. Proniewicz (red.), *Zastosowanie metod spektroskopii i spektrometrii molekularnej w analizie strukturalnej*, Wydawnictwo UJ, Kraków, 2005
- Daniel Duprez, Fabrizio Cavani (ed.), *Handbook of Advanced Methods and Processes in Oxidation Catalysis. From Laboratory to Industry*, Imperial College Press 2014
- B. A. A. L. van Setten, M. Makkee, Jacob A. Moulijn, *Science And Technology Of Catalytic Diesel Particulate Filters*, Catal. Rev. 43 (2001) 489–564
- EEA, 2014. Air quality in Europe — 2014 report. Europejska Agencja Środowiska, Kopenhaga
- Ana M. Hernández-Giménez, Leandro P. dos Santos Xavier, Agustín Bueno-López, *Improving ceria-zirconia soot combustion catalysts by neodymium doping*, Applied Catalysis A: General 462–463 (2013) 100–106

## 3. Aparatura i stosowane odczynniki

- spektrometr do zakresu podczerwieni *Tensor27* wraz z przystawką umożliwiającą prowadzenie pomiarów promieniowania rozproszonego (DRIFT) oraz komorą reakcyjną
- spektrometr do zakresu nadfioletu i światła widzialnego *Lambda650* wraz z przystawką *Praying Mantis* umożliwiającą pomiary w trybie *diffuse reflectance*
- reaktor mikrofalowy *Magnum II* wraz z wkładem teflonowym
- bromek potasu
- siarczan(VI) baru
- Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O
- ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O
- NaOH
- NH<sub>3</sub> (25% roztwór wodny)
- drobny sprzęt laboratoryjny

#### 4. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest sprawdzenie jak skład i metoda preparatyki katalizatorów z serii CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> wpływa na wybrane właściwości powierzchniowe.

#### 5. Wykonanie ćwiczenia

##### CZĘŚĆ I

Pierwsza część ćwiczenia polega na syntezie wybranego układu z serii CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> dwiema metodami – poprzez strącanie prekursora nasyconym roztworem amoniaku oraz metodą hydrotermalną wspomaganą mikrofalami.

**Metoda strąceniowa.** Pracę należy zacząć od przygotowania odpowiednich obliczeń – jakie powinny być naważki prekursora ceru oraz ewentualnie cyrkonu (np. dla stosunku molowego Ce/Zr = 7/3 oraz dla czystego CeO<sub>2</sub>), aby uzyskać finalnie ok. 1 g preparatu. **Tą część należy wykonać przed zajęciami.** Następnie należy odważyć uprzednio obliczone ilości prekursorów, przenieść do zlewki i rozpuścić w wodzie destylowanej (minimalna ilość). Zlewkę umieścić na mieszadle, a w zlewce mieszadło. Zmontować zestaw z rozdzielaczem, w rozdzielaczu umieścić roztwór amoniaku. Dodawać roztwór amoniaku kroplami, aż do osiągnięcia pH równego ok. 9. Osad przesączyć na lejku Buchnera, wysuszyć w 110°C przez noc, a następnie wykalcynować w powietrzu w 800°C przez 90 min.

**Metoda hydrotermalna.** Pracę należy zacząć od przygotowania odpowiednich obliczeń – jakie powinny być naważki dla mieszanego katalizatora (np. dla stosunku molowego Ce/Zr = 7/3). Synteza ma być analogiczna, jak dla przykładu poniżej. **Tą część należy wykonać przed zajęciami.** Odważkę 1,764 g sześciowodnego azotanu(V) cer(III) należy rozpuścić w 5 ml wody destylowanej, a 0,48 g NaOH w 35 ml wody destylowanej. Następnie należy przelewać porcjami roztwór zasady do drugiego roztworu, mieszając na mieszadle magnetycznym przez 30 min. Zawiesinę należy przenieść do teflonowego pojemnika i umieścić w autoklawie na 30 min w 200°C. Roztwór z nad osadu należy zlać, osad przemyć wodą destylowaną i odwirować. Umieścić w suszarce na 12 h w 60°C.

##### CZĘŚĆ II

Druga część ćwiczenia polega na zmierzeniu widm DRIFT oraz UV/Vis-DR wybranego katalizatora z serii CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>.



**DRFIT.** Pracę należy zacząć od uruchomienia spektrometru. W tym celu należy uruchomić komputer sterujący i program OPUS (hasło: OPUS), włączyć płaszcz wodny, kontroler temperatury (ustawić na 150°C) oraz pompy próżniowe. Na holderku w komorze reakcyjnej należy umieścić uprzednio utarty KBr (pomiar tła). Komorę należy zamknąć (dokręcić śrubki), detektor zalać ciekłym azotem, ustawić maksymalną amplitudę i zmierzyć widmo tła (512 skanów) oraz kontrolnie widmo KBr (32 skany).

Po zmierzeniu widma tła należy otworzyć komorę, opróżnić holderek, przetrzeć go, a następnie umieścić w nim katalizator z serii CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>. Zamknąć komorę i ustawić temperaturę na 300°C, chwilę odczekać na ustabilizowanie się temperatury, dolać ciekłego azotu do detektora i zmierzyć widmo (512 skanów). Powtórzyć pomiary dla kolejnych preparatów.

**UV/Vis-DR.** Pracę należy zacząć od uruchomienia spektrometru. W tym celu należy uruchomić aparat komputer sterujący i program sterujący (login i hasło: administrator). Na holderku w komorze reakcyjnej należy umieścić uprzednio utarty BaSO<sub>4</sub> (pomiar tła) i wykonać pomiar. Po zmierzeniu widma tła należy opróżnić holderek, przetrzeć go, a następnie umieścić w nim katalizator z serii CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> i zmierzyć jego widmo. Powtórzyć pomiary dla kolejnych preparatów. Korzystając z oprogramowania należy odjąć widmo tła i przeliczyć je na jednostki Kubelka-Munka.

## **6. Opracowanie wyników**

W oparciu o dane literaturowe należy dokonać przypisania pasm (ugrupowania dla podczerwieni, przejścia dla UV/Vis) oraz policzyć energię przejścia z krawędzi pasma (dla UV/Vis). Uzyskane wyniki należy przedyskutować pod kątem uzyskanych różnic.

## **7. Dodatkowe uwagi**

Przed zajęciami proszę zapoznać się z podstawami spektroskopii w podczerwieni oraz w zakresie nadfioletu i światła widzialnego.