

HISTORIA TECHNOLOGII I KATALIZY NA UMCS

HISTORY OF TECHNOLOGY AND CATALYSIS AT MCSU

Tadeusz Borowiecki, Janusz Ryczkowski*

*Katedra Technologii Chemicznej, Instytut Nauk Chemicznych, Wydział Chemii,
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Pl. M. Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin
e-mail: janusz.ryczkowski@mail.umcs.pl

Abstract

Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń

- Powstanie Katedry Technologii Chemicznej
- Katedra Technologii Chemicznej po 1970 roku
 - Badania Zespołu Odsiarczania (1975-1991)
 - Badania Zespół Technologii Wody i Ścieków (1974-1984)
 - Zespół Katalizy i Katalizatorów
 - Aparatura badawcza
 - Współpraca w opracowywaniu technologii
- Badania katalizatorów różnych reakcji
 - Utlenianie amoniaku
 - Katalizatory z wysoką dyspersją fazy aktywnej
 - Metoda podwójnej impregnacji (DIM)
 - Dyspersja fazy aktywnej a aktywność katalizatorów
 - Dyspersja fazy aktywnej a zawęglanie katalizatorów
 - Katalizatory z dodatkiem promotorów
 - Miedź promotorem katalizatorów niklowych
 - Promotory katalizatorów reformingu parowego i reformingu z ditlenkiem węgla
 - Utleniająca dimeryzacja metanu
 - Bezpłomieniowe spalanie metanu i metoda SSITKA
 - Współpraca z Zakładem Chemii Teoretycznej
 - Centrum Nanomateriałów Funkcjonalnych
 - Reforming parowy alkoholi
 - Reforming etanolu
 - Reforming glicerolu
 - Spektroskopia IR i PAS
 - Preparatyka i charakterystyka katalizatorów

Podsumowanie

Prof. dr hab. Tadeusz Borowiecki received his PhD degree in chemistry in 1977. All his life, education, scientific degrees (habilitated Doctor of Science - 1987; Professor - 2002) and carrier were linked to the Maria Curie-Skłodowska University (MCSU). For twenty years he was Head of Department of Chemical Technology. His scientific interest in a broad sense is connected with chemical technology and catalysis, mainly: steam reforming of hydrocarbons, catalysts deactivation by the coking process. He was the supervisor of eight PhD theses. Two of his co-workers are full professors now.



<https://orcid.org/0000-0003-2676-1521>

Prof. dr hab. Janusz Ryczkowski was graduated from Nicholas Copernicus University in Toruń but all his scientific career (PhD – 1992, DSc – 2004, Professor – 2014) is related to the Maria Curie-Skłodowska University. He gained international experience in research laboratories in Hungary (Budapest) and France (Lille). His scientific interests are connected to the applications of infrared spectroscopy (including photoacoustic one) in the study of the surfaces of adsorbents and catalysts. As for today he was supervisor of four PhD theses.



<https://orcid.org/0000-0002-0510-6897>

ABSTRACT

The article presents the most important facts related to the history and scientific activities of the Department of Chemical Technology. The activity and development of the unit was and is closely related to the functioning of the Faculty of Chemistry at Maria Curie-Skłodowska University and cooperation with the economic environment and other research units. More than six decades of history are not only the scientific achievements of the team, but also the individual development of individual employees, as mentioned in the supplement to this text.

Keywords: chemical technology, catalysis, research methods

Słowa kluczowe: technologia chemiczna, kataliza, metody badawcze

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

ATR	- attenuated total reflection (osłabione całkowite odbicie)
BET	- powierzchnia właściwa ciał stałych wyznaczana za pomocą analizy izoterm BET (Brunauer-Emmett-Teller)
DIM	- double impregnation method (metoda podwójnej impregnacji)
DTA	- differentia thermal analysis (termiczna analiza różnicowa)
EDTA	- kwas etylenodiaminotetra octowy
EDX	- Energy dispersive X-ray spectroscopy (spektroskopia rentgenowska z dyspersją energetyczną)
FSC Lublin	- Fabryka Samochodów Ciężarowych w Lublinie
HPa	- hydroksypatyt
HRTEM	- high resolution transmission electron microscopy (transmisyjna mikroskopia elektronowa o wysokiej rozdzielczości)
INS	- Instytut Nowych Syntezy Chemicznych w Puławach (dawniej Instytut Nawozów Sztucznych)
IR	- infrared (podczerwień)
ITKA	- isotopic transient kinetic analysis (izotopowa analiza kinetycznych stanów przejściowych)
LNG	- liquified natural gas (upłynniony gaz ziemny)
Na ₂ H ₂ EDTA	- sól disodowa kwasu etylenodiaminotetra octowego
NMR	- nuclear magnetic resonance (magnetyczny rezonans jądrowy)
PAS	- photoacoustic spectroscopy (spektroskopia fotoakustyczna)
PKP	- Polskie Koleje Państwowe
RPBR	- rządowy program badawczo-rozwojowy
SR-TAD	- species resolved thermal alkali desorption (termiczna dekoracja metali alkalicznych ze specjacją strumieni)
SSITKA	- steady state isotopic transient kinetic analysis (analiza kinetyczna izotopowych zaburzeń w stanie stacjonarnym)
STEM-EDX	- scanning transmission electron microscopy – energy dispersive X-ray spectroscopy (skaningowa transmisyjna mikroskopia elektronowa - spektroskopia rentgenowska z dyspersją energetyczną)
TPD	- temperature programmed desorption (temperaturowo programowana desorpcja)
TPDesorpcja	- temperaturowo programowana desorpcja
TPIE	- temperature programmed isotopic exchange (temperaturowo programowana wymiana izotopowa)
TPR	- temperature programmed reduction (temperaturowo programowana redukcja)
TPReakcja	- temperaturowo programowana reakcja
TPRedukcja	- temperaturowo programowana redukcja
UMCS	- Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej
WSGR	- water gas shift reaction (konwersja tlenku węgla z parą wodną)
XRD	- X-ray diffraction (dyfrakcja rentgenowska)
ZK INS	- Zakład Katalizatorów Instytutu Nawozów Sztucznych

1. POWSTANIE KATEDRY TECHNOLOGII CHEMICZNEJ

Za nieformalny początek technologii chemicznej na UMCS trzeba uznać zatrudnienie od dnia 1.10.1959 r. prof. Karola Akermana na Wydziale Mat-Fiz-Chem UMCS jako profesora nadzwyczajnego w Katedrze Chemii Fizycznej, co było następstwem prowadzenia przez Niego od 1958 r. nauczania technologii chemicznej (wykład zlecony) na studiach chemicznych. 1.05.1961 r. w strukturze Katedry Chemii Fizycznej powstaje Zakład Technologii Chemicznej, a funkcję Kierownika obejmuje prof. K. Akerman (rysunek 1). Sytuacja taka (Zespołowa Katedra Chemii Fizycznej i Technologii Chemicznej) istnieje do 1962 r., kiedy to Zakład Technologii Chemicznej uzyskuje samodzielność, a od połowy 1963 r. jako Katedra Technologii Chemicznej wchodzi w skład Wydziału Matematyki, Fizyki i Chemii UMCS. Do 1964 r. część technologiczna Zespołowej Katedry zajmowała tylko jedną pracownię z bardzo prostym wyposażeniem, pozwalającym na wykonywanie prostych prac laboratoryjnych.



Rysunek 1. Profesor dr Karol Akerman (1913-1982).
Figure 1. Professor Karol Akerman (1913-1982).

W pierwszych latach istnienia Katedry (Zakładu) tematyka badawcza skupiła się wokół odzysku metali rzadkich i rozproszonych z odpadów przemysłu hutniczego, otrzymywania metali i związków chemicznych stanowiących materiały specjalne dla nowej techniki oraz utylizacji odpadów przemysłowych. Podjęcie tej tematyki wynikało z zainteresowań prof. Akermana jak też ówczesnych (aktualnych) potrzeb przemysłu. Katedra współpracowała z Hutą Miedzi w Legnicy, cementowniami w Chełmie i Rejowcu, Kopalnią i Zakładami Prze-

twórstwa Siarki w Tarnobrzegu, Zakładami Chemicznymi w Wizowie i Polskimi Odczynnikami w Gliwicach.

Od początku roku akademickiego 1964/65 rozpoczyna się nowy okres funkcjonowania Katedry Technologii Chemicznej, po przeniesieniu do ośmiu pokoi w budynku przy ulicy Głowackiego 2. W pokojach tych zorganizowano typowe laboratoria chemiczne, pozwalające na prowadzenie badań naukowych oraz zajęć dydaktycznych związanych z realizacją prac magisterskich.

W połowie lat sześćdziesiątych poszerzono tematykę badawczą Katedry o badania z zakresu katalizy. Tematykę katalityczną rozpoczęły badania katalizatorów wanadowych reakcji utleniania SO_2 do SO_3 . Następnymi podjętymi tematami były:

- poszukiwania nośników zapobiegających dopalaniu bezwodnika maleinowego w reakcji utleniania benzenu,
- badania mechanizmu reakcji utleniania NH_3 metodą DTA,
- badania krakingu kumenu,
- dezaktywacja katalizatorów niklowych związkami siarki.

Powstała Pracownia Badań Tekstury Katalizatorów wyposażona w aparaturę pomiarów adsorpcji/desorpcji gazów BET i porometr firmy Carlo Erba.

Zgodnie z decyzją profesora Karola Akermana od samego początku wykonywania prac magisterskich w Katedrze (Zakładzie) Technologii Chemicznej studenci uczestniczyli w realizacji prac badawczych jednostki. Niezależnie od tego kto kierował Katedrą zasada ta pozostała niezmienną.

W opisanych powyżej warunkach lokalowych nie było możliwości zorganizowania laboratorium do ćwiczeń z technologii chemicznej. Dlatego zajęcia z tego przedmiotu odbywały się w lubelskich zakładach przemysłowych (m.in. cukrownia, gazownia).

Koniec lat sześćdziesiątych XX wieku przyniósł wiele zmian w polskich placówkach naukowych, w tym także na UMCS. Prof. Karol Akerman w 1969 r. wyjechał na kilkumiesięczny staż naukowy Francuskiej Komisji Energetyki Jądrowej do Centrum Badań Jądrowych w Grenoble, w trakcie którego złożył rezygnację z pracy w UMCS.

2. KATEDRA TECHNOLOGII CHEMICZNEJ PO 1970 ROKU

Od 1.09.1970 r. kierownikiem Katedry Technologii Chemicznej został (wówczas) doc. dr hab. Janusz Barcicki (rysunek 2).



Rysunek 2. Doc. dr hab. Janusz Barcicki i współpracownicy (mgr Danuta Kozak, mgr Andrzej Wojnowski) w Katedrze Technologii Chemicznej przy ulicy Głowackiego.

Figure 2. Doc. Ph.D. Janusz Barcicki and co-workers (M.Sc. Danuta Kozak, M.Sc. Andrzej Wojnowski) at the Department of Chemical Technology at Głowackiego Street.

Po zmianach strukturalnych w na polskich uczelniach w roku 1970 utworzono na Wydziale Mat-Fiz-Chem UMCS Instytut Chemii a Katedrę przekształcono w Zakład Technologii Chemicznej.

Nowy rozdział funkcjonowania rozpoczął się w roku 1972 po przeniesieniu Zakładu do nowych pomieszczeń na IV piętrze w budynku tzw. Dużej Chemii (obecnie *Collegium Chemicum*) na placu Marii Curie-Skłodowskiej 3. Odpowiednie warunki lokalowe pozwoliły na rozwinięcie zarówno działalności badawczej jak też działalności dydaktycznej. W odpowiednio wyposażonych laboratoriach i dzięki dużemu zaangażowaniu wszystkich pracowników w krótkim czasie uruchomiono kilkanaście zestawów aparaturowych umożliwiających prowadzenie ćwiczeń laboratoryjnych z technologii chemicznej w zakresie: analizy technicznej, procesów i operacji jednostkowych oraz modelowania procesów przemysłowych.

W latach siedemdziesiątych XX w Zakładzie nastąpił wzrost zatrudnienia, co pozwoliło na ukształtowanie się trzech zespołów naukowych: katalizy i katalizatorów, odsiarczania gazów i utylizacji siarki elementarnej oraz technologii wody i ścieków odpowiednio pod kierunkiem (wówczas) doc. dr hab. Janusza Barcickiego, dr Zdzisława Kozaka i dr Lucjana Pawłowskiego.

2.1. BADANIA ZESPOŁU ODSIARCZANIA (1975-1991)

W Zespole Odsiarczania we współpracy z Instytutem Naftowym w Krakowie i Krośnie podjęto badania nad neutralizacją gazów poregeneracyjnych na katalizatorach wanadowych, które doprowadziły do zbudowania instalacji półtechnicznej w Kopalni gazu Ziemnego w Lubaczowie i opracowania założeń do zaprojektowania instalacji technicznej (rysunek 3).



Rysunek 3. Prof. dr hab. Janusz Barcicki (2 od lewej), dr Danuta Kozak (3 od lewej) i mgr inż. Marian Bąk (1 od prawej) na spotkaniu z pracownikami Instytutu Naftowego z Krosna.
Figure 3. Prof. Dr Janusz Barcicki (2nd from the left), Dr Danuta Kozak (3rd from the left) and M.Sc. Eng. Marian Bąk (1st from the right) at a meeting with employees of the Petroleum Institute from Krosno.

W latach 1975-85 Zespół Odsiarczania zajmował się odsiarczaniem paliw gazowych z wykorzystaniem reakcji Wackenroedera (*utlenianie siarkowodoru za pomocą SO₂ w fazie ciekłej*), otrzymywaniem siarki nierozpuszczalnej w CS₂ [1] i jej uzdatnianiem dla potrzeb przemysłu gumowego. Prace te prowadzone wspólnie z Instytutem Górnictwa Naftowego i Gazownictwa w Krakowie, Instytutem Chemii Organicznej w Warszawie oraz Instytutem Przemysłu Gumowego w Piastowie wykorzystano do budowy instalacji utylizacji siarkowodoru z gazów ziemnych w kopalni Borzęcin.

W roku 1985 Zespół Odsiarczania rozszerzył swoją tematykę badawczą i jako Zespół Ochrony Środowiska pod kierunkiem doc. dr hab. Zdzisława Kozaka wspólnie z Politechniką Lubelską prowadził badania nad przemieszczaniem się wybranych zanieczyszczeń przemysłowych w rejonie Pojezie-

rza Łęczyńsko-Włodawskiego. W 1991 r. decyzją Senatu UMCS Zespół Ochrony Środowiska przekształcono w niezależną jednostkę Wydziału Chemii – Pracownię Chemii Środowiskowej, którą kierował dr hab. Dobiesław Nazimek.

2.2. BADANIA ZESPÓŁ TECHNOLOGII WODY I ŚCIEKÓW (1974-1984)

W latach 1974-1984 Zespół Technologii Wody i Ścieków prowadził m. in. badania nad:

- metodą odzysku wody i związków chromu ze ścieków galwanizerskich (wdrożenia w Hucie Stalowa Wola i w firmie "Elektromontaż" Lublin),
- sposobem oczyszczania wody chłodniczej z układu lokomotyw (wdrożenie w PKP Lublin),
- metodą oczyszczania ścieków przemysłu azotowego metodą jonowymienną z jednoczesnym odzyskiem związków azotu,
- rozkładem mocznika metodą enzymatyczną,
- sposobem mocowania dysz filtracyjnych w płytach drenażowych (wdrożenie w zakładzie Wodociąg Północny).

W roku 1984 praktycznie cały Zespół Technologii Wody i Ścieków opuścił Zakład Technologii Chemicznej i przeniósł się na Wydział Inżynierii Środowiska Politechniki Lubelskiej.

2.3. ZESPÓŁ KATALIZY I KATALIZATORÓW

Największą i funkcjonującą przez cały czas istnienia Zakładu (Katedry) Technologii Chemicznej grupą badawczą był Zespół Katalizy i Katalizatorów, prowadzony przez kolejnych Kierowników jednostki (zdjęcia z okresu kierowania jednostką, rysunek 4).

Pod kierunkiem prof. Barcickiego w Zakładzie podjęto tematykę dotyczącą katalizy heterogenicznej i technologii chemicznej przemysłu azotowego, co miało związek z powstaniem Zakładów Azotowych w Puławach i rozpoczęciem wieloletniej współpracy z przeniesionym do Puław Instytutem Nawozów Sztucznych (INS), największym w kraju producentem katalizatorów. Współpraca ta trwa do chwili obecnej i wywarła duży wpływ na problematykę badawczą Zakładu (Katedry). Wymienieni powyżej trzej Kierownicy Zakładu (Katedry) przez wiele lat byli członkami Rady Naukowej INS (Instytut Nowych Syntez Chemicznych, wcześniej Instytut Nawozów Sztucznych) Puławy.

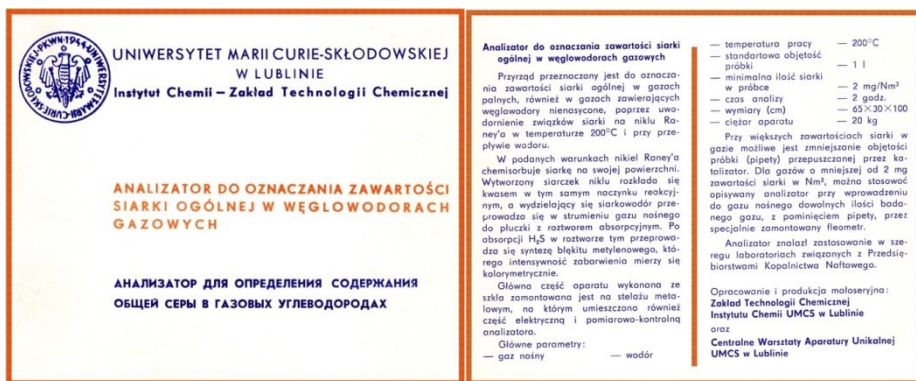


Rysunek 4. Kierownicy Zakładu/Katedry Technologii Chemicznej: a) Prof. dr hab. Janusz Barcicki (1970-1991), b) Prof. dr hab. Tadeusz Borowiecki (1991-2011), c) Prof. dr hab. Janusz Ryczkowski (od 2011).

Figure 4. Department of Chemical Technology Heads: a) Prof. dr Janusz Barcicki (1970-1991), b) Prof. dr Tadeusz Borowiecki (1991-2011), c) Prof. dr Janusz Ryczkowski (since 2011).

2.4. APARATURA BADAWCZA

W latach 1968-72 opracowano metodę i skonstruowano aparat do oznaczania śladowych ilości siarki w gazach palnych (rysunek 5) [2,3]. Metodę jak też wytwarzany aparat zastosowano w kilkunastu instytutach badawczych i zakładach przemysłowych związanych z wydobyciem i wykorzystaniem gazu ziemnego (m.in. Zjednoczenie Kopalnictwa Gazu Ziemnego w Sanoku, Instytut Naftowy w Krośnie, kopalnie gazu ziemnego w Jaśle, Sanoku i Mielcu, Zakłady Azotowe we Włocławku).



Rysunek 5. Prospekt analizatora do oznaczania zawartości siarki w węglowodorach gazowych [3].

Figure 5. Folders of the analyser for determining the sulphur content in gaseous hydrocarbons [3].

Dla własnych potrzeb badawczych pod kierunkiem mgr (dr) Dobiesława Nazimka opracowano i zbudowano reaktor bezgradientowy do badania kinetyki

reakcji katalitycznych w wysokich temperaturach [4-8]. Reaktor wzbudził zainteresowanie wielu krajowych instytucji naukowo-badawczych i na ich zamówienie zbudowano ok. 10 egzemplarzy. Różne wersje reaktora bezgradientowego (również w wersji ciśnieniowej) wielokrotnie były wystawiane na wystawach w kraju i zagranicą (rysunek 6).



Rys. 6. Prospekt reaktora bezgradientowego i jego prezentacja na targach w Dusseldorfie (Niemcy) [8].
Figure 6. Gradientless reactor folder and its presentation at the fair in Dusseldorf (Germany) [8].

2.5. WSPÓŁPRACA W OPRACOWYWANIU TECHNOLOGII

W latach 70-tych XX w. opracowano i opatentowano technologię wytwarzania katalizatora do otrzymywania atmosfer ochronnych. Katalizator zastosowano w FSC Lublin, a następnie w kilku innych zakładach związanych z przemysłem motoryzacyjnym i maszynowym.

W drugiej połowie lat siedemdziesiątych wspólnie z INS podjęto badania nad technologią wytwarzania i właściwościami aktywnego tlenku cynku jako sorbenta związków siarki. Technologię tę, chronioną kilkoma patentami wdrożono w Wytwórni Katalizatorów Instytutu Nawozów Sztucznych w Puławach w 1983 roku [9-11]. Współautorami technologii byli dr Jerzy Niecko i prof. dr hab. J. Barcicki (rysunek 7).



Rysunek 7. Przed budynkiem Instytutu Chemii UMCS od lewej: Dr Jerzy Niecko, Prof. dr hab. Janusz Barcicki, Mgr Andrzej Machocki, Dr Lucjan Pawłowski.

Figure 7. In front of the building of the MCSU Institute of Chemistry from the left: Dr Jerzy Niecko, Prof. Dr Janusz Barcicki, M.Sc. Andrzej Machocki, Dr Lucjan Pawłowski.

W programie rządowym PR-1 „Zgazowanie węgla” od 1976 r., we współpracy z Instytutem Górnictwa Naftowego i Gazownictwa w Warszawie, realizowano badania nad otrzymywaniem katalizatora metanizacji do procesu otrzymywania tzw. zastępczego gazu ziemnego (SNG) w gazach pochodzących ze zgazowania węgla, zawierającego związki siarki będące truciznami katalizatorów metalicznych (niklowych). Wynikiem prac było opracowanie technologii otrzy-

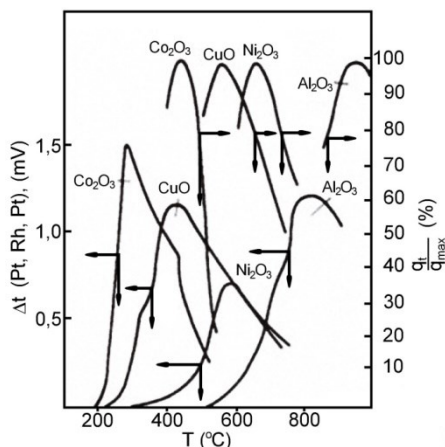
wania katalizatora dla takiego procesu o podwyższonej odporności na zatrucia i szoki temperaturowe, wykorzystującej opracowaną również technologię wytwarzania tlenkowego koncentratu niklowo-glinowego przydatnego przy wytwarzaniu katalizatorów niskotemperaturowych procesów uwodornienia (np. tłuszczów) [12,13].

3. BADANIA KATALIZATORÓW RÓŻNYCH REAKCJI

3.1. UTLENIANIE AMONIAKU

W drugiej połowie lat 70-tych XX w. bardzo interesującą serię badań katalizatorów reakcji utleniania z wykorzystaniem zmodyfikowanej metody DTA (*Differential Thermal Analysis*) wykonała grupa pod kierunkiem dr Andrzeja Wojnowskiego [14,15]. Na przykładzie silnie egzotermicznej reakcji utleniania amoniaku zajęto się problemem roli ciała stałego i znaczeniem rozpraszania energii (*dissipation energy*) [16,17] przez katalizator na przebieg i selektywność reakcji. Generowane w reakcji ciepło określano mierząc wielkość przegrzania pracującego katalizatora względem temperatury gazu i na tej podstawie obliczając ilość wydzielanego ciepła [14,18]. Dla wszystkich katalizatorów (głównie czyste tlenki metali) stwierdzono, że przy wzroście temperatury katalizatora pojawia się maksimum ilości generowanego ciepła, a krzywe q_t/q_{\max} jako funkcje temperatury mają bardzo podobny kształt (rysunek 8) [19]. Zjawisko nie wynikało z dezaktywacji katalizatorów, gdyż wraz ze spadkiem temperatury w omawianym obszarze ponownie nastąpił wzrost ilości wytwarzanego ciepła.

Na podstawie uzyskanych wyników postawiono hipotezę dotyczącą zjawiska, które można nazwać „konkurencyjnością energetyczną w stabilizacji wiązania” na powierzchni katalizatora. W wyniku tej konkurencji, w warunkach ograniczających przepływ energii (wzrost temperatury, struktura katalizatora mająca wpływ na transport energii w stanie stałym, np. przewodzenie ciepła przez fazę objętościową), powstają tylko te wiązania (także cząsteczki), których stabilizacja wymaga rozproszenia mniejszej ilości energii. Wzrost temperatury katalizatora i większe trudności w rozpraszaniu energii prowadzą do zmiany selektywności utleniania amoniaku, który przechodzi od produktu najbardziej egzotermicznej reakcji (N_2) poprzez produkt o niższej egzotermiczności (N_2O), do najmniej egzotermicznej reakcji (do NO) i w końcu do hamowania tej ostatniej [15].



Rysunek 8. Przykładowe krzywe przegrzania katalizatora i spadki wydzielanego ciepła (w zależności od temperatury), obliczone na podstawie przegrzania w mieszaninie 10% NH_3 + 90% powietrze, liniowy przepływ około 85 cm/s [15].

Figure 8. Examples of catalyst superheating curves and drops in heat release (depending on temperature), calculated on the basis of superheating in a mixture of 10% NH_3 + 90% air, linear flow of approximately 85 cm/s [15].

Doskonała zgodność powyższego opisu z rzeczywistym obrazem obserwowanym przy utlenianiu amoniaku potwierdza słuszność

przyjętej hipotezy. Na jej podstawie można również wyjaśnić przebieg zjawisk oscylacyjnych [20,21], obserwowanych w czasie utleniania amoniaku w wysokich temperaturach: wzrost temperatury prowadzi do rozkładu amoniaku, co wywołuje spadek temperatury katalizatora, a zatem wzrost zdolności rozpraszania energii. Pojawia się możliwość przebiegu reakcji egzotermicznej, co powoduje rozgrzanie katalizatora, spadek zdolności rozpraszania energii, rozkład amoniaku itd.

Autorzy prac sugerowali możliwość reinterpretacji wyników literaturowych dotyczących zarówno utleniania amoniaku, jak też innych reakcji egzotermicznych np. utleniania CO ze względu na ogólność zjawisk rozpraszania energii reakcji [19]. Konkluzją badań grupy A. Wojnowskiego było stwierdzenie, że w przypadku reakcji egzotermicznych cząsteczek i rodników o stosunkowo małej liczbie wiązań tworzenie się cząsteczek produktów (przebieg reakcji) jest możliwy tylko pod warunkiem efektywnego rozpraszania energii z wiązań tworzących się w czasie reakcji.

Warto w tym miejscu zauważyć, że zagadnienia rozpraszania energii reakcji są nadal bardzo aktualne, o czym świadczą liczne publikacje takie jak np. specjalny zeszyt wydawnictwa Frontiers in Chemistry, Sec. Chemical Physics and Physical Chemistry, vol. 12, 18 April 2024 pt. „Dynamics at surfaces: understanding energy dissipation and physicochemical processes at the atomic and molecular level”. <https://doi.org/10.3389/fchem.2024.1411748>

3.2. KATALIZATORY Z WYSOKĄ DYSPERSJĄ FAZY AKTYWNEJ

Jednym z najważniejszych kierunków badawczych realizowanych od lat 70-tych XX w. do dzisiaj w Zakładzie Technologii Chemicznej są badania wpływu dyspersji fazy aktywnej katalizatorów typu metal/nośnik na przebieg szeregu reakcji z udziałem węglowodorów, wodoru i tlenków węgla.

3.2.1. Metoda podwójnej impregnacji (DIM)

W ramach tej tematyki opracowano nową, oryginalną metodę otrzymywania wysoko zdyspergowanych katalizatorów metalicznych na nośnikach, polegającą na wprowadzeniu dodatkowego etapu impregnacji nośnika roztworem chelatu (np. sól disodowa kwasu etylenodiaminotetraoctowego ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$)), przed impregnacją roztworem metalu aktywnego w klasycznej metodzie impregnacyjnej [22-25]. Metoda ta została opatentowana [26] i weszła do literatury światowej pod nazwą podwójnej impregnacji DIM (*Double Impregnation Method*). Zaproponowany sposób preparatyki katalizatorów typu metal/nośnik, zapewnia "homogeniczną" dystrybucję składnika aktywnego np. niklu. Efekt ten uwidacznia się po obróbce termicznej prekursora i aktywacji kontaktu w atmosferze wodoru (773K).

Przeprowadzone dalsze badania wykazały, że modyfikacja nośnika glinowego solą disodową EDTA powoduje jego "aktywację", której efektem jest utworzenie nowych form powierzchniowych odpowiedzialnych za określony przebieg dalszych etapów preparatyki metodą podwójnej impregnacji. Badania spektroskopowe dla układów uzyskiwanych w poszczególnych etapach preparatyki metodą podwójnej impregnacji pozwoliły na stwierdzenie, że zastosowanie EDTA jako modyfikatora wewnętrznego powoduje utworzenie takich form powierzchniowych, które w zależności od stężenia roztworów Ni^{2+} wprowadzanych w etapie późniejszym powodują odpowiednią ich dystrybucję [27-31].

Z punktu widzenia badań katalitycznych zastosowanie EDTA lub jego soli sprowadzało się do roli modyfikatora "wewnętrznego". Badania spektroskopowe miały na celu potwierdzenie sposobu oddziaływania modyfikatora na tlenkową powierzchnię nośnika. Badania przeprowadzone techniką ATR [32] i ^{27}Al NMR [33] potwierdziły elucję powierzchniowych jonów Al^{3+} z nośnika glinowego. Opublikowane wyniki były pierwszymi tego typu doniesieniami, jakie uzyskano na drodze badań spektroskopowych. Największą ilość badań z wykorzystaniem spektroskopii w podczerwieni poświęcono oddziaływaniu kompleksonów (zwłaszcza EDTA) i innych reagentów organicznych z powierzchniami tlenkowymi [27-33]. Nowe możliwości w obszarze dotychczas prowadzonych badań spektroskopowych dała nowa technika jaką jest spektroskopia fotoakustyczna w zakresie podczerwieni [34-36].

3.2.2. Dyspersja fazy aktywnej a aktywność katalizatorów

Badania wpływu dyspersji fazy aktywnej katalizatorów nośnikowych (układy proste i bimetaliczne) pozwoliły na zaproponowanie mechanizmu reakcji hydrogenolizy prostych alkanów z uwzględnieniem szczególnej roli tzw. centrów B-5 na selektywność reakcji [23,24,37,38].

3.2.3. Dyspersja fazy aktywnej a zawęglanie katalizatorów

Na początku lat 70-tych XX w tematykę badań katalitycznych poszerzono o prace nad czynnikami zwiększającymi aktywność i odporność na dezaktywację (spiekanie, zawęglanie) niklowych katalizatorów reformingu parowego węglowodorów i metanizacji CO₂ (prowadzone w ramach tzw. problemów węglowych koordynowanych przez Instytut Chemii Fizycznej PAN w Warszawie) oraz badania innych katalizatorów, np. konwersji CO z parą wodną, syntezy Fischera-Tropscha, katalizatorów zeolitowych i innych.

W ścisłej współpracy z Zakładem Katalizatorów INS (ZK INS) Puławy w 1976 r. rozpoczęto prace nad otrzymaniem katalizatora reformingu wyższych węglowodorów, odpornego na zawęglanie. Badania dotyczyły doboru składu nośnika [39,40] i katalizatora, warunków preparatyki i obróbki wstępnej, wpływu tych czynników na właściwości i odporność na zawęglanie a także badania mechanizmu zawęglania i morfologii powstających depozytów węglowych. Badania pozwoliły na uzyskanie kilku patentów [43-45] oraz opublikowanie szeregu prac. W rezultacie wykonanych prac we współpracy z ZK INS opracowano technologię otrzymywania nowego katalizatora reformingu parowego [44-46] o wysokiej odporności na zawęglanie oraz wyprodukowano dużą szarżę takiego katalizatora.

Jednym z najważniejszych wyników tych badań było wskazanie dwóch grup czynników determinujących odporność katalizatorów niklowych reformingu parowego na zawęglanie:

- czynników bezpośrednich - dyspersji niklu [47] i składu fazowego nośnika [48] oraz
- czynników pośrednich wpływających na szybkość zawęglania poprzez wywoływanie zmian czynników bezpośrednich [49].

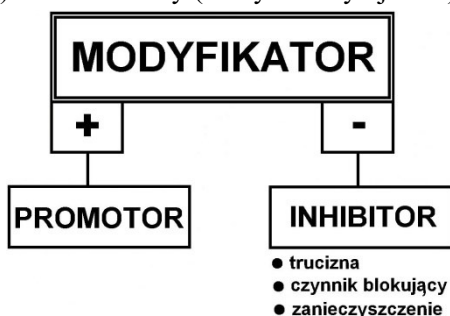
Wykazano, że wzrost dyspersji niklu powoduje wydłużenie tzw. czasu indukcji zawęglania w reakcji reformingu parowego węglowodorów, bardzo ważnego czynnika determinującego odporność na zawęglanie [50].

Badania morfologii depozytów węglowych powstających na katalizatorach niklowych na różnych nośnikach metodą HRTEM (*High Resolution Transmission Electron Microscopy*) pozwoliły na wskazanie wpływu nośnika (Al₂O₃, MgO) oraz temperatury reformingu parowego na stan cząstek niklu i budowę włókienek węglowych [51,52].

3.3. KATALIZATORY Z DODATKIEM PROMOTORÓW

Bardzo ważnym zadaniem badań katalitycznych jest zwiększanie selektywności i/lub aktywności katalizatorów. W praktyce przemysłowej najczę-

ściej stosuje się katalizatory nośnikowe. Złożoność składu takich katalizatorów związana jest nie tylko z obecnością fazy aktywnej i nośnika, ale także niewielkich ilości dodatków (pierwiastki lub związki chemiczne). Dodatki te nazywane modyfikatorami zwykle same nie są aktywne w katalizowanej reakcji i mają bardzo często właściwości odmienne od podstawowych składników kontaktów [53]. Modyfikatory katalizatorów dzieli się na dwie grupy: promotory (modyfikatory dodatnie) oraz inhibitory (modyfikatory ujemne) – rysunek 9.



Rysunek 9. Podział modyfikatorów ze względu na ich działanie [53].
Figure 9. Division of modifiers according to their effect [53].

Przez cały okres prowadzenia badań nad katalizatorami przemian węglowodorów, tlenków węgla i alkoholi (etanol, metanol, glicerol) interesowano się wpływem niewielkich ilości promotorów (dodatków) i modyfikatorów na właściwości powierzchniowe, aktywność, selektywność i odporność na dezaktywację.

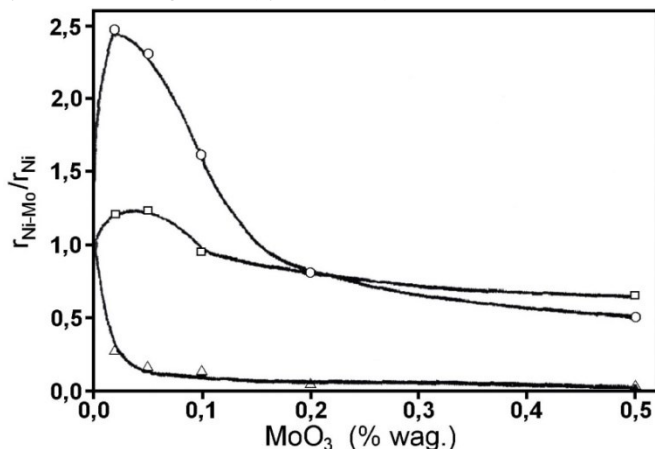
3.3.1. Miedź promotorem katalizatorów niklowych

Na przełomie lat 70/80 XX wieku stwierdziliśmy bardzo znaczący i korzystny wpływ bardzo małych ilości miedzi na przebieg redukcji [54,55] oraz właściwości katalizatorów niklowych w reakcji reformingu parowego metanu [56,57]- metanizacji CO₂ [58] i hydrogenolizy n-butanu [59].

3.3.2. Promotory katalizatorów reformingu parowego i reformingu z ditlenkiem węgla

Promotowanie katalizatorów reformingu węglowodorów parowego i z ditlenkiem węgla dla otrzymania katalizatorów niklowych o wysokiej odporności na zawęglanie zdominowało przez kilkanaście lat problematykę badań zespołu prof. dr hab. Tadeusza Borowieckiego i było prowadzone przy stałej współpracy z ZK INS Puławy kierowanym przez doc. dr hab. Andrzeja Gołębiowskiego. Bardzo obiecującym promotorem katalizatorów niklowych okazały się molibden (opisany w literaturze po raz pierwszy) [60], którego bardzo małe ilości ($\leq 0.2\%$

wag.), zwiększając aktywność katalizatora przy równoczesnym bardzo znacznym ograniczeniu szybkości zawęglania (rysunek 10) [61].



Rysunek 10. Względna aktywność i względna szybkość zawęglania w funkcji ilości promotora [o – aktywność względna w reformingu parowym metanu (500°C, H₂O : C = 2,0); □ - aktywność względna w reformingu parowym metanu (600°C, H₂O : C = 2,0); Δ - względna szybkość zawęglania w reformingu parowym n-butanu (H₂O : C = 2,0)] [61].

Figure 10. Relative activity and relative coking rate as a function of promoter amount [o - relative activity in steam reforming of methane (500°C, H₂O : C = 2,0); □ - relative activity in steam reforming of methane (600°C, H₂O : C = 2,0); Δ - relative coking rate in steam reforming of n-butane (H₂O : C = 2,0)] [61].

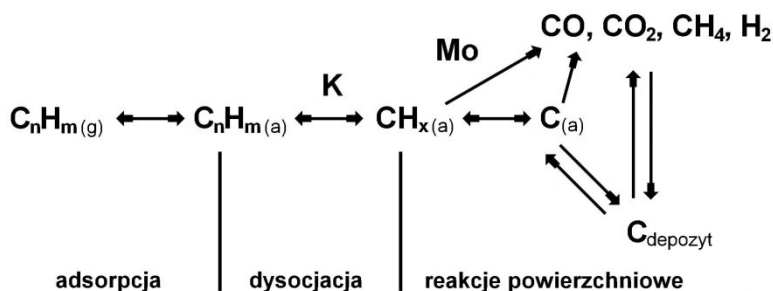
Poszukując wyjaśnienia mechanizmu działania promotora molibdenowego w katalizatorach niklowych reformingu parowego węglowodorów stwierdzono:

- dodatek Mo przedłuża czas indukcji zawęglania [62],
- obecność nawet niewielkich zawartości wodoru w mieszaninie reakcyjnej eliminuje zagrożenie ucieczki (strat) molibdenu z odpornych na zawęglanie katalizatorów Ni-Mo nawet w temperaturze 800° C [63],
- badania HRTEM wykazały, że przy takiej morfologii ilość krystalitów na których tworzy się depozyt jest dla katalizatora Ni-Mo znacznie mniejsza niż dla katalizatora Ni [64],
- efekt dodatku Mo zależy od prowadzonej reakcji [65]. W reakcji hydrogenolizy wpływ Mo na zawęglanie jest mały, a w reakcji krakingu – nie występuje. Sugeruje to brak wpływu molibdenu na chemisorpcję dysocjacyjną węglowodoru i powstawanie CH_{x(a)}, których dalsze przekształcenia zależą od rodzaju i skuteczności środka zgazowującego (H₂O >> H₂),
- ogrzewanie katalizatorów Ni-Mo w mieszaninach H₂O+H₂ w temperaturach 500-600° C powoduje wzrost średniego stopnia utlenienia powierzchniowych atomów Mo [66]. Oznacza to większą koncentrację atomów tlenu na powierzchni katalizatorów Ni-Mo/Al₂O₃ w warunkach

reformingu parowego węglowodorów niż w przypadku katalizatora niklowego, a dzięki temu zwiększoną odporność na zawęglanie.

Interesujące wyniki uzyskano także dla potasu, znanego z praktycznych zastosowań jako promotora katalizatorów reformingu parowego węglowodorów. W odróżnieniu jednak od Mo, dodatek potasu powoduje obok ograniczenia zawęglania także bardzo znaczny spadek aktywności. Porównanie sposobu wprowadzenia potasu albo do przemysłowego katalizatora albo do nośnika przed wprowadzeniem niklu, wykazało, że tylko ten pierwszy sposób zapewnia znaczne ograniczenie zawęglania [67]. Kontynuacja badań z promotorem potasowym na modelowych katalizatorach (90NiO-10Al₂O₃) w porównaniu do typowego katalizatora impregnowanego wykazała niewielkie znaczenie obecności potasu, gdy w układzie dominują oddziaływania potas-nikiel (katalizatory modelowe). Wykorzystanie metody SR-TAD (*Species Resolved Thermal Alkali Desorption*) i mikro-analzy EDX wykazało, że dla uzyskania znaczącego efektu ograniczenia zawęglania w reakcji reformingu parowego węglowodorów konieczne jest zastosowanie takiej preparatyki, która zapewni obecność potasu, głównie na powierzchni nośnika [68].

Na podstawie przeprowadzonych badań zaproponowano model działania promotorów Mo i K w reakcji reformingu parowego węglowodorów (rysunek 11) [64].



Rysunek 11. Ogólny schemat zależności pomiędzy formami powstającymi podczas rozkładu węglowodorów i kolejnych reakcji [64].

Figure 11. A general diagram of the relationship between the forms formed during the decomposition of hydrocarbons and subsequent reactions [64].

Dodatek potasu ogranicza przebieg i zakres dysocjacyjnej chemisorpcji węglowodoru, natomiast molibden, dzięki zwiększeniu koncentracji atomów tlenu na powierzchni katalizatora, zwiększa udział reakcji zgazowania $CH_x(a)$ species w ich dalszych przekształceniach.

Podsumowaniem badań zespołu (wg stanu na rok 2005) nad wpływem promotorów katalizatorów niklowych przeznaczonych do reformingu parowego

węglowodorów była publikacja na zaproszenie w monografii pt. "*Focus on Catalysis Research*", (Ed. L.P. Bevy) Nova Science Publishers [69].

Początkowo badania zawęglania katalizatorów prowadzono metodą grawimetryczną, wobec której formułowane są w literaturze zastrzeżenia dotyczące niecałkowitego kontaktu mieszaniny gazowej z próbką kontaktu oraz trudności z dokładną kontrolą temperatury próbki, szczególnie dla reakcji ze znacznym efektem egzo- czy endotermicznym jak np. reforming parowy. Z tego powodu podjęto próbę porównania wyników szybkości zawęglania uzyskiwanych tą metodą z wartościami minimalnej temperatury w której rozpoczyna się powstawanie depozytu węglowego przy temperaturowo programowanej reakcji. Dla serii katalizatorów Ni-Mo wykazano pełną jakościową zgodność odporności na zawęglanie wyrażanych przez szybkość zawęglania w metodzie grawimetrycznej i temperaturą inicjacji zawęglania w metodzie TPReakcji [70,71]. Dopiero wiele lat później zdobyto środki na zakup tzw. wagi wibracyjnej TEOM (*Tapered Element Oscillating Microbalance*), pozwalającej na jednoczesny pomiar szybkości reakcji i szybkości powstawania depozytu węglowego na próbce katalizatora, która eliminuje w/w zastrzeżenia metodyczne.

Badania odpornych na zawęglanie katalizatorów niklowych rozszerzono później na reforming metanu z ditlenkiem węgla, jeszcze bardziej niż reforming parowy zagrożony powstawaniem depozytów węglowych np. [72]. Problematyce tej zostanie jeszcze poświęcona uwaga w dalszej części opracowania.

Od pierwszych prac Cvetanovic`a i Amenomiya [73] poświęconych temperaturowo-programowanym metodom ich zastosowanie w badaniach katalitycznych było i jest powszechne. O ich popularności decydowały wielostronne możliwości zastosowania (TPDesorpcja, TPRedukcja, TPReakcja czy TPOutlenianie) [74] przy stosunkowo dużej prostocie aparaturowej oraz niskich kosztach. Z tych powodów metody temperaturowo-programowane były i są w różnych wersjach wykorzystywane w naszych badaniach katalizatorów.

Na początku lat 2000 w grupie prof. T. Borowieckiego powrócono do badań wpływu promotorów na właściwości katalizatorów niklowych procesów reformingu parowego i z ditlenkiem węgla. Postanowiono zweryfikować wpływ innych niż molibden metali przejściowych: wolframu i renu. We współpracy z dwoma zagranicznymi ośrodkami *Laboratoire de Catalyse de Lille, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille* i *Chemical Research Center, Hungarian Academy of Sciences, Budapest* rozpoczęto program badań wpływu dodatku małych ilości wolframu do różnie preparowanych katalizatorów niklowych na ich właściwości w reakcjach przemian węglowodorów. W literaturze w tamtym czasie brakowało takich danych, a publikacje dotyczyły głównie katalizatorów hydroodsiarczania o podobnym składzie jakościowym, ale w których zawartość

wolframu jest kilkukrotnie większa od zawartości niklu. Dodatek wolframu zmniejszał szybkości powstawania depozytu węglowego w reakcji reformingu parowego n-butanu, jednak powstający depozyt powodował blokowanie powierzchni aktywnej katalizatora.

Znacznie ciekawsze wyniki przyniosły badania dodatku renu do przemysłowego katalizatora procesu reformingu parowego produkowanego przez INS Puławy. Dodatek niewielkich ilości Re powodował, w odróżnieniu od stosowanego w praktyce przemysłowej potasu, nie tylko wzrost odporności na zawęglanie, ale także wzrost dyspersji i aktywności [75]. Katalizatory Ni-Re w których w wysokich temperaturach reakcji powstaje stop Ni-Re [co potwierdzono wynikami XRD (*X-ray Diffraction*) i STEM-EDX (*Scanning Transmission Electron Microscopy-Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy*)], wykazują korzystne właściwości także w reakcji reformingu z ditlenkiem węgla [76].

W ramach dywersyfikacji zaopatrzenia Polski w gaz ziemny istotnym elementem było i jest dostosowanie przemysłu azotowego do przerobu LNG (*Liquefied Natural Gas*) o różnym składzie [77]. Zmiana surowca może powodować problemy technologiczne i pogorszenie ekonomiki produkcji. We współpracy z Instytutem Nowych Syntezy Chemicznych Puławy i Wydziałem Chemicznym Politechniki Rzeszowskiej realizowano w ramach Programu Badań Stosowanych badania pt. „Wykorzystanie LNG jako surowca do produkcji nawozów azotowych – nowe rozwiązania technologiczne”. Zadaniem Zakładu/Katedry była ocena termostabilności opracowanych w INS wysokoniklowych katalizatorów prereformingu LNG oraz ich odporności na zawęglanie. Przeprowadzone badania pozwoliły na zaproponowanie do prereformingu LNG współstrącanego katalizatora Ni-Al-La o zawartości ok. 2% wag. La [78].

3.4. UTLENIAJĄCA DIMERYZACJA METANU

Bardzo ważnymi okazały się badania nad otrzymywaniem i właściwościami katalizatorów dla nowego w latach 90-tych XX w. procesu utleniającej dimeryzacji metanu, prowadzonego w celu wytworzenia węglowodorów C^{2+} [79]. Badania prowadzone pod kierunkiem dr Andrzeja Machockiego (początkowo w ramach projektu RPBR nr. 6, koordynowanego przez Instytut Chemii Przemysłowej) pozwoliły na opracowanie składów katalizatorów zapewniających wydajności produktów na poziomie najlepszych wyników publikowanych w literaturze np. [80-82] oraz sposobu otrzymywania katalizatora o bardzo dobrych cechach użytkowych oraz ogromnej prostocie preparatyki [83-85]. Zaproponowano również prowadzenie procesu w systemie reaktor-adsorber

z recykulacją mieszaniny reakcyjnej [86] zapewniający bardzo wysoki stopień wykorzystania reagentów (>90%).

3.5. BEZPŁOMIENIOWE SPALANIE METANU I METODA SSITKA

Od początku lat 2000 prowadzono w Zakładzie/Katedrze badania nad bezpłomieniowym spalaniem metanu [87]. Ich kontynuacją są badania procesów i układów katalitycznych z wykorzystaniem różnych izotopów tlenu (^{16}O i ^{18}O) oraz węglowodorów zawierających różne izotopy węgla (^{12}C i ^{13}C). Badania te z wykorzystaniem metody analizy kinetycznej izotopowych zaburzeń w stanie stacjonarnym (*SSITKA - steady-state isotopic transient kinetic analysis*) dotyczyły katalitycznego procesu całkowitego utleniania metanu [88-91]. W późniejszych latach rozpoczęto również badania mobilności tlenu w tlenkowych układach katalitycznych z wykorzystaniem temperaturowo-programowanej wymiany izotopowej (*TPIE - temperature-programmed isotopic exchange*) oraz badania mechanizmu katalitycznego procesu utleniania sadzy ze spalin silników Diesla metodą analizy kinetycznej izotopowych zaburzeń w stanie niestacjonarnym (*ITKA - isotopic transient kinetic analysis*) [92].

Obserwacje i wnioski wynikające z badań katalitycznego spalania metanu zostały wykorzystane do analizy możliwości ograniczenia emisji metanu z kopalń węglowych przez katalityczne oczyszczanie powietrza wentylacyjnego [93]. Spośród różnych katalizatorów najkorzystniejsze właściwości wykazywał układ Pd/Al₂O₃ o wysokiej dyspersji metalu aktywnego [94]. Badania podstawowe znalazły kontynuację w realizacji pracy pt. "*Proekologiczna technologia utylizacji metanu z kopalń*" finansowanego z Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka, Oś priorytetowa: 1. Badania i rozwój nowoczesnych technologii, Działanie: 1.3. Wsparcie projektów B+R na rzecz przedsiębiorców realizowanych przez jednostki naukowe, Poddziałanie: 1.3.1. Projekty rozwojowe, w ramach konsorcjum UMCS – Politechnika Wrocławska -AGH Kraków. Program zakończył się uruchomieniem dużej pilotażowej instalacji utylizacji metanu z powietrza wentylacyjnego kopalń węglowych (15 ton) w Kopalni Węgla Kamiennego *Jas-Mos* w Jastrzębiu Zdroju, w maju 2012 r.

3.6. WSPÓŁPRACA Z ZAKŁADEM CHEMII TEORETYCZNEJ

Prof. Władysław Rudziński z Zakładu Chemii Teoretycznej UMCS zaproponował pierwszą ilościową analizę krzywych TPD (*Temperature Programmed Desorption*) z heterogenicznych powierzchni [95]. W latach 1995-2005 kilkoro pracowników Zakładu Technologii uczestniczyło w realizowanym pod kierunkiem prof. Rudzińskiego projekcie wykorzystania eksperymentalnych

krzywych TPD do opisu energetycznej heterogeniczności powierzchni ciał stałych (katalizatorów) np. [96-99].

To nowe podejście wykorzystano do porównania wyników TPD wodoru z katalizatorów Ni i Ni-Mo [100]. Wprowadzenie molibdenu przesunęło pozycję maksimum pików w kierunku wyższych energii adsorpcji, co potwierdziło obserwowany wcześniej wzrost silnie chemisorbowanego wodoru. Może to powodować wzrost ilości nie całkowicie odwodornionych form CH_x przy dysocjacyjnej chemisorpcji węglowodoru na powierzchni katalizatora Ni-Mo, a przez to zwiększać odporność takiego katalizatora na zawęglanie.

Metodę prof. Rudzińskiego wykorzystano także do analizy wyników TPD wodoru [101] i amoniaku [102] ze współstrącanymi katalizatorów $(70-x)\text{NiO}-x\text{MgO}-30\text{Al}_2\text{O}_3$ (gdzie $x=0-50$ % wag.) przeznaczonych dla reformingu metanu z parą wodną lub ditlenkiem węgla [103], a zaproponowanych w ramach Projektu Zamawianego PBZ/KBN/018/T09/99. Wyniki TPD H_2 pokazały [101], że dodatek MgO powoduje powstawanie centrów adsorpcji wodoru o wysokiej energii. Stwierdzono także istnienie korelacji pomiędzy średnią wielkością kryształitów niklu, malejącą wraz ze wzrostem zawartości MgO, a rozkładem wielkości energii adsorpcji. Wskazuje to, że MgO wpływa na właściwości energetyczne (i katalityczne) zwiększając dyspersję Ni.

Analiza wyników TPD NH_3 dla oceny zmian kwasowości powierzchni wykazała dla wszystkich katalizatorów występowanie 6 różnych pasm energii adsorpcji [102]. Dwa pasma z energiami adsorpcji poniżej 90 kJ/mol praktycznie nie ulegają zmianie przy wzroście zawartości MgO. Dodatek MgO modyfikuje ilości centrów z energiami adsorpcji >90 kJ/mol, przy czym w największym stopniu dotyczy to centrów najsilniejszych o energii 120 kJ/mol, które są z powierzchni eliminowane. Średnia energia adsorpcji amoniaku (średnia kwasowość powierzchni) maleje przy zwiększaniu ilości MgO w katalizatorach. Jest to w pełnej zgodności z sekwencją odporności na zawęglanie w reakcji reformingu metanu z ditlenkiem węgla.

3.7. CENTRUM NANOMATERIAŁÓW FUNKCJONALNYCH

Prof. dr hab. Andrzej Machocki był inicjatorem starań a następnie głównym realizatorem projektu „Centrum Nanomateriałów Funkcjonalnych”, w ramach programu Program Operacyjny Innowacyjna Gospodarka, lata 2007-2013, Priorytet 2. Infrastruktura sfery B+R, Działanie 2.1. Rozwój ośrodków o wysokim potencjale badawczym (Nr umowy: POIG.02.01.00-06-024/09-01 (2008 – 2013)). Dzięki zakupieniu ze środków projektu najwyższej klasy aparatury Wydział Chemii znacząco zwiększył nie tylko swoje możliwości badawcze, ale także szanse współpracy z krajowymi i międzynarodowymi ośrodkami badawczymi, przygoto-

wania publikacji na najwyższym światowym poziomie czy możliwość realizacji wielu międzynarodowych projektów.

W projekcie Centrum Nanomateriałów Funkcjonalnych zakupiono dwa mikroskopy transmisyjne najwyższej klasy (wysokorozdzielczy mikroskop elektronowy Titan3 G2 60-300 (FEI) z wyposażeniem analitycznym i uniwersalny elektronowy mikroskop transmisyjny Tecnai G2 20 X-TWIN (FEI) z wyposażeniem analitycznym) przeznaczone do obrazowania budowy mikro- i nanostruktur oraz analizy chemicznej materiałów i nanomateriałów, a także dwa mikroskopy skaningowe najwyższej klasy (wysokorozdzielczy elektronowo-jonowy mikroskop skaningowy Quanta 3D FEG (FEI) z wyposażeniem analitycznym oraz stołowy elektronowy mikroskop skaningowy Phenom (Phenom-World)) przeznaczone do badań mikrostruktury powierzchni i warstwy przypowierzchniowej materiałów. Tak nowoczesna aparatura mikroskopowa stworzyła nowe możliwości badawcze układów katalitycznych otrzymywanych w Katedrze Technologii Chemicznej. Badania obejmowały analizy nanostruktury, morfologii, składu chemicznego i fazowego różnego rodzaju nanomateriałów, a w szczególności katalizatorów do różnych procesów katalitycznych [88, 104-107]. Dr Grzegorz Słowik w 2018 r. obronił rozprawę doktorską pt. *„Morfologia i właściwości katalityczne nanomateriałów kobaltowo-niklowych w reakcji reformingu parowego etanolu”*, w której przedstawił badania dotyczące morfologii, struktury, składu chemicznego i fazowego układów kobaltowo-niklowych na tlenku ceru i wpływ tych właściwości na aktywność, selektywność i stabilność procesu reformingu parowego etanolu [104-106, 108-109].

Zaawansowane badania mikroskopowe układów katalitycznych wykonano w projektach międzynarodowych pt. *„Development of a Portable Internal Reforming Methanol High Temperature PEM Fuel Cell System IRMFC”* (collaborative project No 325358 w 7th Framework Programme, Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking) i *„Development of an Innovative Concept for Carbon Dioxide Utilization as Side Stream of Integrated Bio-refinery Concepts ICOCAD”* (ERA-NET BIOENERGY/ICOCAD/04/2016, (NCBR)) oraz w projekcie krajowym pt. *„Regulacja mechanizmu konwersji etanolu z wodą wielkością nanocząstek fazy aktywnej katalizatorów metaliczno-tlenkowych”* (SONATA 10 (NCN Nr. 2015/19 D/ST5/01931).

W kolejnych latach badania prowadzone przez dr G. Słowika, w których mikroskopia elektronowa odgrywały kluczową rolę lub stanowiła istotne uzupełnienie podstawowych badań, stały się prężnie rozwijającą się specjalizacją Katedry, na co wskazują liczne prace naukowe (36 publikacji) w renomowanych czasopismach międzynarodowych w latach 2019-2023. Prace te były wynikiem współpracy zarówno z ośrodkami krajowymi (m.in. UJ, IChF PAN, PŁ, INS) jak

i zagranicznymi (University of Patras, Grecja, Technical University of Ostrava, Czechy).

3.8. REFORMING PAROWY ALKOHOLI

3.8.1. Reforming etanolu

Prace nad opracowaniem formuły selektywnych, aktywnych, stabilnych oraz odpornych na dezaktywację katalizatorów do otrzymywania wodoru w procesie reformingu parowego etanolu zapoczątkowane przez prof. dr hab. Andrzeja Machockiego w roku 2006 trwają nieprzerwanie do dzisiaj. W badaniach wykorzystywano głównie katalizatory niklowe [106,110,111], kobaltowe [105-108,112,113] kobaltowe z potasem [104,114] czy niklowo-kobaltowe [115,116] na różnych nośnikach tlenkowych. Dokonano szczegółowej charakterystyki fizykochemicznej, a także przeprowadzono kompleksowe badania ich przydatności w reformingu parowym etanolu. Otrzymane wyniki posłużyły lepszemu zrozumieniu korelacji pomiędzy strukturą oraz powierzchnią katalizatorów a ich właściwościami katalitycznymi. Przeprowadzono również szereg badań mających na celu poznanie przyczyn dezaktywacji katalizatorów, ze szczególnym uwzględnieniem odkładania się na ich powierzchni depozytów węglowych. Prace realizowane były/są we współpracy z ośrodkami krajowymi i zagranicznymi, takimi jak Uniwersytet Jagielloński w Krakowie, FORTH/ICE-HT z Patras w Grecji oraz Uniwersytet Paryski (Sorbona) we Francji. Efektem badań nad otrzymywaniem wodoru z etanolu w procesie jego katalitycznego reformingu parowego są liczne prace naukowe (ponad 30 publikacji), a także patent dotyczący katalizatora zawierającego zeolit ZSM-5 modyfikowany kobaltem [117].

3.8.2. Reforming glicerolu

Początek XXI wieku przyniósł ogromny wzrost zainteresowania wytwarzaniem biopaliw, a szczególnie tzw. biodiesla pozyskiwanego z różnych olejów roślinnych w procesie transestryfikacji. Ubocznym produktem procesu jest odpad technologiczny, zawierający glicerynę, powstający w ilości ok. 110 kg odpadowej gliceryny na 1 t biodiesla [118]. Przemiana odpadowej frakcji glicerynowej w gaz syntezowy z uwzględnieniem następczej reakcji konwersji CO z parą wodną WGSR (*Water Gas Shift Reaction*) wydawała się najlepiej spełniać nadzieje na zagospodarowanie dowolnych ilości tego odpadu, z uzyskaniem wartościowego produktu. Przeprowadzone badania wielu różnych serii katalizatorów tego procesu zakończyły się rozprawą doktorską Marcina Cichego, oraz publikacjami opisujących najciekawsze układy czyli katalizatory Ni-Re [119] oraz Ni na niestechiometrycznym hydroksyapatycie (HPa) [120]. Badania kataliza-

torów Ni i Co na HPA prowadzono we współpracy z Instytutem Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN (INTiB Wrocław) [121].

3.9. SPEKTROSKOPIA IR I PAS

W Zakładzie/Katedrze Technologii Chemicznej wykorzystywano różne techniki spektroskopii IR, które umożliwiały badanie zarówno katalizatorów bądź ich prekursorów (także w warunkach *in situ*) [122], materiałów węglowych [123,124] oraz materiałów krzemionkowych (m.in. MCM-41, SBA-15) [125-127]. Prowadzono również badania dotyczące zastosowania różnego rodzaju kompleksonów i ich adsorpcji na nośnikach o różnym punkcie izoelektrycznym, pod kątem ich użycia do preparatyki katalizatorów i fotokatalizatorów metodą podwójnej impregnacji (ang. *double impregnation method*, DIM) [128]. Metody spektroskopowe wykorzystano do badania depozytów węglowych, powstających podczas reakcji katalitycznych z udziałem węglowodorów i tlenków węgla [129], identyfikacji grup funkcyjnych, powstających na powierzchni różnych rodzajów węgla (uzyskanych z różnych surowców), poddawanych działaniu gazowego tlenu azotu w różnych temperaturach [130], pyłu księżycowego z misji Apollo [131] oraz badań kinetyki fotopolimeryzacji kompozytów używanych do produkcji światłowodów. Technika FT-IR/PAS użyta była również w badaniu zanieczyszczeń membran używanych w procesach ultrafiltracji. Technika ta została użyta po raz pierwszy w badaniu takich procesów [132].

W ostatnich latach w Katedrze Technologii Chemicznej spektroskopia IR jest wykorzystywana głównie jako narzędzie do analizy próbek środowiskowych, m.in. osadów ściekowych, odpadów różnego typu, do badania procesów kompostowania i wpływu kawitacji hydrodynamicznej na degradację substancji trudno-degradalnych [133-136].

3.10. PREPARATYKA I CHARAKTERYSTYKA KATALIZATORÓW

Prowadzone prace związane były z poszukiwaniem zależności między właściwościami strukturalnymi, powierzchniowymi, utleniająco-redukcyjnymi oraz kwasowo-zasadowymi katalizatorów nośnikowych, a ich właściwościami katalitycznymi w takich reakcjach, jak uwodornienie ditlenku węgla, przemiany metanolu, etanolu oraz węglowodorów w kierunku wodoru, utlenianie tlenu węgla i związków organicznych, opracowaniem nowych katalizatorów, analizą procesów ich dezaktywacji, badaniami katalizatorów i materiałów funkcjonalnych z wykorzystaniem m.in. metod temperaturowo-programowanych (TPR, TPD, TPO) oraz technik spektroskopowych.

Prowadzone prace zaowocowały wyjaśnieniem wpływu składu oraz warunków syntezy katalizatorów niklowych z dodatkiem różnych promotorów, m.in. Mo, Ce,

W, Re, katalizatorów niklowo-magnezowych oraz żelazowo-miedziowych na ich właściwości strukturalne, powierzchniowe, kwasowo-zasadowe, redukowalność, zmiany ich właściwości zachodzące podczas procesów związanych z wytwarzaniem wodoru [66,137,138].

Wyjaśniono wpływ składu oraz warunków syntezy nanostrukturalnych katalizatorów utleniania tlenku węgla i związków organicznych na ich właściwości fizykochemiczne i katalityczne, zmiany strukturalne i powierzchniowe zachodzące podczas obróbki termicznej oraz reakcji katalitycznych. Przedmiotem badań były katalizatory na bazie materiałów tlenkowych, m.in. perowskitów, tlenku manganu i ceru, a także nośnikowe katalizatory zawierające metale szlachetne, takie jak Pt, Pd, Ag, Au. Badania umożliwiły, m.in. wyjaśnienie wpływu srebra oraz warunków syntezy katalizatorów na bazie perowskitów lantanowo-manganowych na ich właściwości fizykochemiczne i katalityczne w reakcji utleniania metanu, wyjaśnienie wpływu warunków syntezy katalizatorów manganowych o strukturze oktaedrycznych sit molekularnych oraz dodatku srebra na ich aktywność w reakcji utleniania CO, metanolu, rozkładu N_2O , wyjaśnienie wpływu warunków syntezy, składu chemicznego, obróbki termicznej katalizatorów na bazie uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemianowych zawierających m.in. Mn, Ag, Au, na tworzenie aktywnej formy katalitycznej, ich właściwości powierzchniowe, utleniająco-redukcyjne oraz aktywność katalityczną w reakcji utleniania CO [126,139-141].

W kolejnych badaniach zbadano wpływ warunków syntezy i składu katalizatorów miedziowych i palladowo-cynkowych reformingu parowego metanolu na ich właściwości fizykochemiczne i katalityczne [142-144].

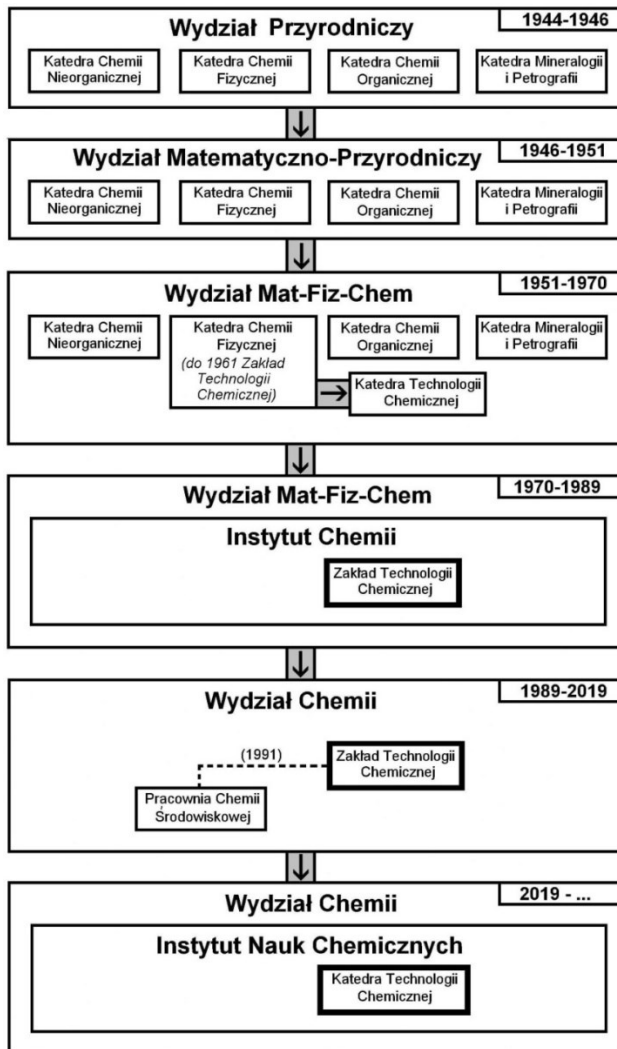
Wyjaśniono wpływ składu katalizatorów kobaltowych i niklowych, warunków ich syntezy oraz aktywacji na ich właściwości strukturalne, powierzchniowe, kwasowo-zasadowe, redukowalność, przebieg elementarnych etapów reakcji reformingu parowego etanolu oraz zjawiska dezaktywacji [108,145,146].

Zbadano wpływ składu oraz warunków syntezy nośnikowych katalizatorów niklowych na ich właściwości strukturalne, powierzchniowe, utleniająco-redukujące, kwasowo-zasadowe i katalityczne w reakcji uwodornienia CO_2 , wyjaśnienie wpływu składu chemicznego katalizatorów, właściwości nośników, obecności promotorów na przebieg elementarnych etapów reakcji katalitycznych, zjawisk powodujących dezaktywację katalizatorów, tworzeniem depozytów węglowych oraz zatrucaniem ich powierzchni przez związki siarki [147-149].

PODSUMOWANIE

Ponad 60-letnia historia Zakładu/Katedry Technologii Chemicznej zaowocowała szeregiem osiągnięć naukowych, które na chwilę obecną są szeroko rozpoznawalne zarówno w literaturze jak i środowisku międzynarodowym. Jest to zasługa wszystkich byłych i obecnych pracowników jednostki.

UZUPEŁNIENIE



Rysunek 12. Historia Zakładu/Katedry Technologii Chemicznej.

Figure 12. History of Department of Chemical Technology.

WYBRANE ELEMENTY BIOGRAFII PROFESORA K. AKERMANA

Profesor Karol Akerman urodził się w Krakowie (24-02-1913). W latach 1931-1936 studiował na Wydziale Chemii UJ w Krakowie. Po studiach rozpoczął pracę zawodową jako chemik, w cementowni „Firley” w Górcie koło Trzebinii, gdzie pracował do połowy 1939. Od czerwca do września 1939 pracował w cementowni „Nad Kamienną” w Bodzechowie. Po wrześniowej napaści Niemiec na Polskę został głównym inżynierem Gipsowni w miejscowości Szczercz koło Lwowa, skąd już w czerwcu 1941 musiał się ewakuować. W 1944 został głównym inżynierem Wapiennika i Zakładów Ceramicznych w Rozwadowie nad Dniestrem. W lutym 1945 powrócił jako repatriant na tereny dawnego Zagłębia Krakowskiego, gdzie objął stanowisko dyrektora technicznego Huty Cynkowej w Trzebinii. W okresie 09.1945 – 02.1946 delegowany na naczelnika Wydziału Pracy i Płacy w Ministerstwie Przemysłu, po czym wrócił na dotychczasowe stanowisko. Od 1.02.1947 zastępca naczelnego dyrektora Zjednoczenia Przemysłu Metali Nieżelaznych w Katowicach. 01.1948 – 07.1949 naczelnny dyrektor Zjednoczenia Przemysłu Metali Nieżelaznych w Katowicach. Od lipca 1949 generalny dyrektor Centralnego Zarządu Przemysłu (CZP) Chemicznego z siedzibą w Gliwicach. 1.01.1954 – 30.12.1954 dyrektor Instytutu Kwasu Siarkowego i Nawozów Fosforowych w Warszawie. Od końca grudnia 1954 dyrektor Instytutu Metali Lekkich w Skawinie. 1955 - 1956 dyrektor CZP Metali Nieżelaznych w Katowicach. 1956 - 1957 dyrektor Instytutu Metali Lekkich w Ministerstwie Przemysłu Ciężkiego w Warszawie. Od 1957 do września 1959 wicedyrektor Departamentu Górnictwa i Rud w Ministerstwie Przemysłu Ciężkiego w Warszawie.

KSIĄŻKI, MONOGRAFIE I WYBRANE ROZDZIAŁY W MONOGRAFIACH
AUTORSTWA PRACOWNIKÓW KATEDRY

1. K. Akerman, Gips i anhydryt, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1964.
2. K. Akerman, German, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1967.
3. K. Akerman, Techniczne zastosowanie atomów znaczących, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1970.
4. Z. Kozak, L. Pawłowski, J. Szczypa, Chemiczne zagrożenia środowiska, Wydawnictwo UMCS, Lublin 1987.
5. D. Kozak, Wybrane operacje jednostkowe i aparaty przemysłu chemicznego, Wydawnictwo UMCS, Lublin 1987.
6. J. Barcicki, Podstawy katalizy heterogenicznej, Wyd. UMCS, Lublin 1998.
7. D. Kozak, B. Chmiel, J. Niecko, Ochrona środowiska - podręcznik do ćwiczeń terenowych, Wydawnictwo UMCS, Lublin 1999.
8. Ochrona środowiska na uniwersyteckich studiach przyrodniczych, Materiały VII Ogólnopolskiej konferencji metodycznej (pod red. T. Borowieckiego), Wydawnictwo UMCS, Lublin 1999.
9. Technologia chemiczna - ćwiczenia laboratoryjne (pod red. A. Machockiego), Wydawnictwo UMCS, Lublin 2002.
10. T. Borowiecki, J. Ryczkowski, Promoters of the catalysts for methane conversion into synthesis gases, in: Focus on catalysis research (L.P. Bevy, Ed.), Nova Publishers, ISBN: 1-59454-810-2, New York 2006, pp 101-146.
11. T. Borowiecki, J. Ryczkowski, Katalizatory reformingu gazu wieloskładnikowego dla reaktora ogrzewanego gazem procesowym (GHR), w Czysta energia. Produkty chemiczne i paliwa z węgla – ocena potencjału rozwojowego (pod red. T. Borowieckiego, J. Kijańskiego, J. Machnikowskiego, M. Ściążko), Wydawnictwo Instytutu Chemicznej Przeróbki Węgla, ISBN 978-83-913434-6-3, Zabrze 2008, str. 218-221.

12. J. Ryczkowski, Laser spectroscopy applied to catalysis research, Chapter 14 in Lasers in chemistry: probing and influencing matter (M. Lackner, Ed.), Wiley-VCH, ISBN: 978-3-527-31997-8, 2008, pp 403-422.
13. T. Borowiecki, A. Gołębowski, J. Ryczkowski, Katalizatory reformingu gazu wieloskładnikowego w reaktorach ogrzewanych gazem procesowym (GHR), w Studium koncepcyjne wybranych technologii, perspektywicznych procesów i produktów konwersji węgla – osiągnięcia i kierunki badawczo-rozwojowe (pod red. M. Ściażko i J. Kijeńskiego), Wydawnictwo Instytutu Chemicznej Przeróbki Węgla, ISBN 978-83-930194-0-3, Zabrze 2010, str. 204-227.
14. Adsorbenty i katalizatory. Wybrane technologie a środowisko (pod red. J. Ryczkowskiego), Uniwersytet Rzeszowski, ISBN 978-83-931292-8-7, Rzeszów, 2012.
15. W. Gac, T. Borowiecki, P. Kowalik, Nickel nanocatalysts for methane steam reforming, Chapter 17 in Nanotechnology in catalysis: applications in the chemical industry, energy development, and environment protection (M. Van de Voorde, B. Sels, Eds.), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, ISBN: 978-35-273391-4-3, 2017, pp 401-420.

DOKTORATY UZYSKANE W ZAKŁADZIE TECHNOLOGII CHEMICZNEJ

Promotor: prof. dr Karol Akerman

Halina Leszczyńska (1960)	Zdzisław Kozak (1967)	Józef Krochmal (1960)
Danuta Kozak (1969)	Marian Janczarek (?)	

Promotor: prof. dr hab. Janusz Barcicki

Stanisław Jeżyk (1971)	Bogusław Chmiel (1977)	
Andrzej Wojnowski (1974)	Andrzej Gołębowski (1977)	
Jerzy Niecko (1974)	Wiesław Grzegorzczak (1979)	
Jerzy Myrdzik (1974)	Andrzej Machocki (1979)	
Dobiesław Nazimek (1976)	Stanisław Magdziarz (1983)	
Tadeusz Borowiecki (1977)	Janusz Ryczkowski (1992)	

Promotor: prof. dr hab. Tomasz Winnicki

Lucjan Pawłowski (1976)

Promotor: prof. dr hab. Władysław Rudziński

Anna Dominko (1988)

Promotor: prof. dr hab. Tadeusz Borowiecki

Beata Stasińska (2000)	Grzegorz Giecko (2003)	
Monika Pańczyk (2005)	Kazimierz Stołecki (2007)	
Paweł Kowalik (2007)	Kamila Michalska (2015)	
Marcin Cichy (2017)	Ewelina Franczyk (2018)	

Promotor: prof. dr hab. Andrzej Machocki

Renata Jezior (2004)	Marek Rotko (2011)	Piotr Rybak (2013)
Sylwia Turczyniak (2016)	Grzegorz Słowik (2018)	

Promotor: prof. dr hab. Janusz Ryczkowski

Sylwia Pasieczna-Patkowska (2006)	Agnieszka Dębczak (2011)	
Katarzyna Antoniuk-Jurak (2014)	Wiesław Próchniak (2015)	

Promotor: prof. dr hab. Wojciech Gac

Witold Zawadzki (2015)

HABILITACJE UZYSKANE W ZAKŁADZIE TECHNOLOGII CHEMICZNEJ

1. Janusz Barcicki, Badania nad niektórymi nowymi sposobami intensyfikacji flotacji rudy siarkowej, 1964.
2. Zdzisław Kozak, Utlenianie siarkowodoru dwutlenkiem siarki w roztworach metanolowych, 1985.
3. Tadeusz Borowiecki, Zawęglanie katalizatorów niklowych w reakcji reformingu parowego węglowodorów – przyczyny i sposoby zapobiegania, 1987.
4. Dobiesław Nazimek, Wpływ składu stopów Ni-Cu, Ni-Pd, Ru-Cu oraz dyspersji niklu i rutenu na przebieg hydrogenolizy etanu, propanu oraz n-butanu, 1989.
5. Andrzej Machocki, Katalityczne utleniające sprzężanie metanu, 1997.
6. Janusz Ryczkowski, Spektroskopia IR w badaniach modelowych i modyfikowanych katalizatorów reakcji z udziałem węglowodorów i tlenków węgla, 2004.
7. Wojciech Gac, Przemiany faz tlenkowych w układach katalitycznych, 2012.
8. Sylwia Pasieczna-Patkowska, Zastosowanie spektroskopii IR w inżynierii środowiska, 2019.

TYTUŁY NAUKOWE PROFESORA UZYSKANE W KATEDRZE (ZAKŁADZIE) TECHNOLOGII CHEMICZNEJ

Janusz Barcicki (1973)

Tadeusz Borowiecki (2002)

Janusz Ryczkowski (2014)

Andrzej Machocki (2017)

Wojciech Gac (2022)

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] Z. Kozak, D. Kozak, R. Frąk, *Przem. Chem.*, 1981, **60**, 416.
- [2] J. Barcicki, W. Kogutowski, J. Zajdel, *Chem. Anal.*, 1970, **15**, 987.
- [3] Prospekt aparatu do oznaczania śladowych ilości siarki w gazach palnych.
- [4] J. Barcicki, D. Nazimek, W. Demidziuk, R. Frąk, *Int. Chem. Eng.*, 1974, **15**, 159.
- [5] J. Barcicki, D. Nazimek, W. Demidziuk, R. Frąk, *Przem. Chem.*, 1974, **53**, 37.
- [6] J. Barcicki, D. Nazimek, W. Grzegorzczak, T. Borowiecki, B. Krzywania, *Annales UMCS*, 1981, **36AA**, 169.
- [7] D. Nazimek, J. Ryczkowski, *Adsorpt. Sci. Technol.*, 1999, **17**, 805.
- [8] Prospekt reaktora bezgradientowego.
- [9] B. Niewiadowski, A. Gołębiowski, J. Niećko, J. Barcicki, Sposób wytwarzania aktywnego tlenku cynku z dodatkiem tlenku glinu jako sorbenta związków siarki, 1979, patent nr. 101786.
- [10] J. Barcicki, A. Gołębiowski, J. Niećko, B. Niewiadowski, Sposób otrzymywania aktywnego tlenku cynku z dodatkiem aktywnego tlenku glinu, 1985, patent nr. 124383.
- [11] A. Gołębiowski, M. Kozak, B. Niewiadowski, J. Niećko, J. Barcicki, Z. Kowalski, Sposób otrzymywania aktywnego tlenku cynku, 1986, patent nr. 134408.
- [12] J. Barcicki, T. Borowiecki, B. Chmiel, W. Grzegorzczak, D. Nazimek, Sposób sporządzania roztworu azotanu niklu, zwłaszcza do otrzymywania katalizatorów, 1982, patent nr. 126 646.

- [13] J. Barcicki, T. Borowiecki, A. Denis, W. Grzegorzczak, D. Nazimek, M. Pielach, Sposób wytwarzania wysoko-aktywnej masy niklowej do wytwarzania katalizatorów, 1982, patent nr. 125 840.
- [14] A. Wojnowski, J. Chmiel, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1976, **4**, 443.
- [15] J. Barcicki, A. Wojnowski, *J. Therm. Anal.*, 1980, **19**, 235.
- [16] Ch. Steinbrüchel; L.D. Schmidt, *Surf. Sci.*, 1973, **40**, 693.
- [17] Ch. Steinbrüchel; L.D. Schmidt, *J. Vac. Sci. Technol.*, 1974, **11**, 267.
- [18] J. Barcicki, A. Wojnowski, J. Chmiel, *Environ. Protec Eng.*, 1977, **3**, 103.
- [19] A. Wojnowski, J. Barcicki, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1979, **10**, 281.
- [20] J. Barcicki, A. Wojnowski, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1978, **9**, 59.
- [21] A. Wojnowski, J. Barcicki, *J. Therm. Anal.*, 1980, **19**, 449.
- [22] J. Barcicki, D. Nazimek, W. Grzegorzczak, T. Borowiecki, R. Frak, M. Pielach, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1981, **17**, 169.
- [23] D. Nazimek, *Appl. Catal.*, 1984, **12**, 227.
- [24] D. Nazimek, J. Ryczkowski, *Appl. Catal.*, 1986, **26**, 47.
- [25] J. Ryczkowski, T. Borowiecki, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1993, **49**, 127.
- [26] J. Barcicki, T. Borowiecki, A. Denis, R. Frak, W. Grzegorzczak, D. Nazimek, Sposób wytwarzania katalizatora typu wysoko-zdyspergowany metal lub metale na nośniku, 1983, patent nr. 127 124.
- [27] J. Ryczkowski, *Vibr. Spectrosc.*, 1998, **17**, 187.
- [28] J. Ryczkowski, *Vib. Spectrosc.*, 2000, **22**, 55.
- [29] J. Ryczkowski, *Catal. Today*, 2001, **68**, 263.
- [30] J. Ryczkowski, *Appl. Surf. Sci.*, 2005, **252**, 813.
- [31] J. Ryczkowski, *Vibr. Spectrosc.*, 2007, **43**, 203.
- [32] J. Ryczkowski, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1993, **51**, 501.
- [33] J. Ryczkowski, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1995, **56**, 241.
- [34] J. Ryczkowski, *Catal. Today*, 2007, **124**, 11.
- [35] J. Ryczkowski, *Vibr. Spectrosc.*, 2004, **34**, 247.
- [36] J. Ryczkowski, *Appl. Surf. Sci.*, 2010, **256**, 5545.
- [37] D. Nazimek, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1980, **13**, 155.
- [38] D. Nazimek, J. Ryczkowski, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1989, **40**, 137.
- [39] T. Borowiecki, A. Machocki, D. Nazimek, J. Barcicki, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **1** **26** (1984) 285-289
- [40] T. Borowiecki, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1987, **33**, 429.
- [41] J. Barcicki, T. Borowiecki, B. Chmiel, W. Grzegorzczak, R. Frak, A. Machocki, D. Nazimek, Sposób wytwarzania katalizatora do konwersji węglowodorów, 1983, patent nr. 127 128.
- [42] J. Barcicki, T. Borowiecki, W. Grzegorzczak, A. Denis, A. Machocki, D. Nazimek, Sposób wytwarzania katalizatora niklowego do konwersji węglowodorów, 1983, patent nr. 127 129.
- [43] J. Barcicki, T. Borowiecki, W. Grzegorzczak, R. Frak, A. Machocki, D. Nazimek, Sposób otrzymywania katalizatora do konwersji węglowodorów, 1984, patent nr. 134 326.
- [44] T. Borowiecki, J. Barcicki, A. Gołębiowski, A. Kuśmierowska, Sposób otrzymywania katalizatora do parowej konwersji metanu, 1994, patent nr. 164 071.
- [45] T. Borowiecki, J. Barcicki, A. Gołębiowski, A. Kuśmierowska, K. Stolecki, *Przem. Chem.*, 1988, **67**, 474.
- [46] T. Borowiecki, W. Grzegorzczak, A. Machocki, *Przem. Chem.*, 1995, **74**, 131.
- [47] T. Borowiecki, *Appl. Catal.*, 1982, **4**, 223.
- [48] T. Borowiecki, *Appl. Catal.*, 1984, **10**, 273.
- [49] T. Borowiecki, *Appl. Catal.*, 1987, **31**, 207.
- [50] T. Borowiecki, A. Machocki, J. Ryczkowski, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1994, **88**, 537.
- [51] E. Tracz, R. Scholz, T. Borowiecki, *Appl. Catal.*, 1990, **66**, 133.
- [52] D.J. Smith, M.R. McCartney, E. Tracz, T. Borowiecki, *Ultramicroscopy*, 1990, **34**, 54.
- [53] J. Ryczkowski, T. Borowiecki, *Przem. Chem.*, 2003, **82**, 763.
- [54] A. Machocki, *Pol. J. Chem.*, 1982, **56**, 781.

- [55] J. Barcicki, W. Grzegorzczak, T. Borowiecki, A. Machocki, A. Denis, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1978, **8**, 395.
- [56] J. Barcicki, A. Denis, W. Grzegorzczak, D. Nazimek, T. Borowiecki, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1976, **5**, 471.
- [57] J. Barcicki, D. Nazimek, W. Grzegorzczak, T. Borowiecki, A. Denis, *Pol. J. Chem.*, 1981, **55**, 1839.
- [58] J. Barcicki, W. Grzegorzczak, T. Borowiecki, D. Nazimek, A. Denis, *Chem. Technik*, 1977, **29**, 497.
- [59] D. Nazimek, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1980, **13**, 331.
- [60] T. Borowiecki, A. Gołębiowski, *Catal. Lett.*, 1994, **25**, 309.
- [61] T. Borowiecki, A. Gołębiowski, B. Stasińska, *Appl. Catal.*, 1997, **153**, 141.
- [62] T. Borowiecki, A. Machocki, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1999, **126**, 435.
- [63] W. Grzegorzczak, A. Denis, T. Borowiecki, *Catal. Comm.*, 2002, **3**, 293.
- [64] L. Kępiński, B. Stasińska, T. Borowiecki, *Carbon*, 2000, **38**, 1845.
- [65] T. Borowiecki, G. Giecko, M. Pańczyk, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2002, **230**, 85.
- [66] T. Borowiecki, A. Denis, W. Gac, R. Dziembaj, M. Drozdek, Z. Piwowarska, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2004, **274**, 259.
- [67] A. Gołębiowski, K. Stołcki, U. Prokop, A. Kuśmierowska, T. Borowiecki, A. Denis, *Cz. Sikorska, React. Kinet. Catal. Lett.*, 2004, **82**, 179.
- [68] T. Borowiecki, A. Denis, M. Rawski, K. Stołcki, A. Gołębiowski, J. Dmytrzyk, A. Kotarba, *Appl. Surf. Sci.*, 2014, **300**, 191.
- [69] T. Borowiecki, J. Ryczkowski, Promoters of the catalysts for methane conversion into synthesis gases, in *"Focus on Catalysis Research"* (L.P. Bevy, Ed.), Nova Science Publishers, Inc., USA, 2006, ISBN 1-59454-810-2, Ch.5, 101-146.
- [70] T. Borowiecki, W. Grzegorzczak, A. Denis, A. Gołębiowski, *Catal. Lett.*, 2002, **79**, 119
- [71] T. Borowiecki, A. Denis, W. Grzegorzczak, A. Gołębiowski, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 2002, **77**, 163.
- [72] M. Pańczyk, G. Giecko, W. Gac, S. Pasieczna, B. Stasińska, T. Borowiecki, *Adsorp. Sci. Technol.*, 2001, **19**, 455.
- [73] R.J. Cvetanovic, Y. Amenomiya, *Catal. Rev.*, 1972, **6**, 21.
- [74] T. Paryjczak, *Chromatografia gazowa w badaniach adsorpcji i katalizy*, PWN Warszawa, 1975.
- [75] T. Borowiecki, A. Denis, M. Pańczyk, W. Gac, K. Stołcki, *Pol. J. Chem.*, 2008, **82**, 1733.
- [76] M. Cichy, M. Pańczyk, G. Słowik, W. Zawadzki, T. Borowiecki, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2022, **47**, 16528.
- [77] T. Borowiecki, M. Dmoch, E. Franczyk, A. Gołębiowski, P. Kowalik, J. Ryczkowski, *Przem. Chem.*, 2013, **92**, 2331.
- [78] R. Bicki, K. Antoniak-Jurak, K. Michalska, E. Franczyk, M. Konkół, P. Kowalik, M. Pańczyk, J. Ryczkowski, G. Słowik, T. Borowiecki, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2021, **46**, 11664.
- [79] A. Machocki, A. Denis, T. Borowiecki, J. Barcicki, *Appl. Catal.*, 1991, **72**, 283.
- [80] A. Machocki, *Catal. Lett.*, 1991, **9**, 97.
- [81] A. Machocki, *Catal. Lett.*, 1994, **26**, 85.
- [82] A. Machocki, A. Denis, *Chem. Eng. J.*, 2002, **90**, 165.
- [83] A. Machocki, A. Denis, T. Borowiecki, J. Barcicki, W. Grzegorzczak, Katalizator bezpośredniej konwersji metanu do wyższych węglowodorów, 1994, patent nr. 163 387.
- [84] A. Machocki, A. Denis, T. Borowiecki, J. Barcicki, W. Grzegorzczak, Sposób otrzymywania katalizatora bezpośredniej konwersji metanu do wyższych węglowodorów, 1994, patent nr. 164 458.
- [85] A. Machocki, A. Denis, T. Borowiecki, J. Barcicki, W. Grzegorzczak, Sposób otrzymywania nośnikowego katalizatora bezpośredniej konwersji metanu do wyższych węglowodorów, 1994, patent nr. 164 210.
- [86] A. Machocki, *Appl. Catal. A: Gen.*, 1996, **146**, 391.

- [87] A. Machocki, T. Ioannides, B. Stasińska, W. Gac, G. Avgouropoulos, D. Delimaris, W. Grzegorzczak, S. Pasieczna, *J. Catal.*, 2004, **227**, 282.
- [88] M. Rotko, A. Machocki, G. Słowik, *Catal. Lett.*, 2017, **147**, 1783.
- [89] A. Machocki, M. Rotko, W. Gac, *Top. Catal.*, 2009, **52**, 1085.
- [90] M. Rotko, A. Machocki, G. Słowik, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2014, **160-161**, 298.
- [91] M. Rotko, W. Zawadzki, V. Redko, *Catal. Commun.*, 2019, **125**, 32.
- [92] M. Rotko, *Catal. Commun.*, 2023, **177**, 106644.
- [93] B. Stasińska, S. Napieraj, *Przem. Chem.*, 2009, **88**, 1121.
- [94] B. Stasińska, A. Machocki, K. Antoniuk, M. Rotko, J.L. Figueiredo, F. Gonçalves, *Catal. Today*, 2008, **137**, 329.
- [95] W. Rudziński, T. Borowiecki, A. Dominko, M. Zientarska, *Chem. Anal.*, 1996, **41**, 1057.
- [96] W. Rudziński, T. Borowiecki, A. Dominko, T. Pańczyk, *Langmuir*, 1997, **13**, 3445.
- [97] W. Rudziński, T. Borowiecki, A. Dominko, T. Pańczyk, J. Gryglicki, *Pol. J. Chem.*, 1998, **72**, 2103.
- [98] W. Rudziński, T. Borowiecki, T. Pańczyk, A. Dominko, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, 1984.
- [99] W. Rudziński, T. Borowiecki, T. Pańczyk, A. Dominko, *Langmuir*, 2000, **16**, 8037.
- [100] W. Rudziński, T. Borowiecki, T. Pańczyk, A. Dominko, W. Gac, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2002, **224**, 299.
- [101] T. Pańczyk, W. Gac, M. Pańczyk, A. Dominko, T. Borowiecki, W. Rudziński, *Langmuir*, 2005, **21**, 7321.
- [102] T. Pańczyk, W. Gac, M. Pańczyk, T. Borowiecki, W. Rudziński, *Langmuir*, 2006, **22**, 6613.
- [103] M. Pańczyk, W. Gac, A. Denis, Cz. Sikorska, M. Czubyrt-Idzik, A. Gołębiowski, K. Stołecki, T. Borowiecki, *Przem. Chem.*, 2003, **82**, 748.
- [104] G. Słowik, M. Greluk, A. Machocki, *Mater. Chem. Phys.*, 2016, **173**, 219.
- [105] G. Słowik, A. Gawryszuk-Rzysko, M. Greluk, A. Machocki, *Catal. Lett.*, 2016, **146**, 2173.
- [106] G. Słowik, M. Greluk, M. Rotko, A. Machocki, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2018, **221**, 490.
- [107] W. Gac, W. Zawadzki, G. Słowik, A. Sienkiewicz, A. Kierys, *Micro. Meso. Mater.*, 2018, **272**, 79.
- [108] S. Turczyniak, M. Greluk, G. Słowik, W. Gac, S. Zafeirotas, A. Machocki, *ChemCatChem*, 2017, **9**, 782.
- [109] M. Greluk, G. Słowik, M. Rotko, A. Machocki, *Fuel*, 2016, **183**, 518.
- [110] A. Denis, W. Grzegorzczak, W. Gac, A. Machocki, *Catal. Today*, **137** (2008) 453-459
- [111] W. Gac, M. Greluk, G. Słowik, Y. Millot, L. Valentin, S. Dzwigaj, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2018, **237**, 94.
- [112] A. Machocki, A. Denis, W. Grzegorzczak, W. Gac, *Appl. Surf. Sci.*, 2010, **256**, 551.
- [113] G. Grzybek, M. Greluk, P. Patulski, P. Stelmachowski, K. Tarach, G. Słowik, M. Rotko, S. Valencia, F. Rey, K. Góra-Marek, *Chem. Eng. J.*, 2023, **467**, 143239.
- [114] G. Grzybek, K. Góra-Marek, K. Tarach, K. Pyra, P. Patulski, M. Greluk, G. Słowik, M. Rotko, A. Kotarba, *J. Catal.*, 2022, **407**, 364.
- [115] G. Słowik, M. Greluk, M. Rotko, A. Machocki, *Mater. Chem. Phys.*, 2021, **258**, 123970.
- [116] G. Słowik, M. Greluk, *Catal. Lett.*, 2023, **153**, 1505.
- [117] G. Grzybek, K. Tarach, K. Góra-Marek, M. Greluk, G. Słowik, Katalizator, sposób jego wytwarzania i zastosowanie do produkcji wodoru, 2024, patent nr 244456.
- [118] M. Cichy, T. Borowiecki, *Przem. Chem.*, 2009, **88**, 995.
- [119] M. Cichy, T. Borowiecki, *Chemik*, 2016, **70**, 261.
- [120] M. Cichy, J. Dobosz, T. Borowiecki, M. Zawadzki, *React. Kinet. Molec. Catal.*, 2017, **122**, 69.
- [121] J. Dobosz, M. Cichy, M. Zawadzki, T. Borowiecki, *J. Energy Chem.*, 2018, **27**, 404.
- [122] K. Kowalski, S. Pasieczna, J. Ryczkowski, *Laboratoria Aparatura Badania (LAB)*, 2005, **4**, 17.
- [123] J. Ryczkowski, S. Pasieczna, J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, T. Borowiecki, *J. Phys. IV*, 2004, **117**, 57.
- [124] M. Hofman, L. Wachowski, S. Pasieczna, J. Ryczkowski, *J. Phys. IV*, 2006, **137**, 287.
- [125] J. Ryczkowski, J. Goworek, T. Borowiecki, W. Gac, S. Pasieczna, *Thermochim. Acta*, 2005, **434**, 2.
- [126]

- [127] A. Deryło-Marczewska, W. Gac, N. Popivnyak, G. Żukocinski, S. Pasieczna, *Catal. Today*, 2006, **114**, 293.
- [128] M. Barczak, A. Dąbrowski, J. Ryzkowski, S. Pasieczna-Patkowska, *Eur. Phys. J. Special Topics*, 2008, **154**, 301.
- [129] S. Pasieczna-Patkowska, J. Ryzkowski, *Appl. Surf. Sci.*, 2007, **253**, 5910.
- [130] S. Pasieczna, J. Ryzkowski, T. Borowiecki, K. Stołecki, *J. Phys. IV*, 2004, **117**, 41.
- [131] M. Hofman, S. Pasieczna-Patkowska, J. Ryzkowski, L. Wachowski, *Eur. Phys. J. Special Topics*, 2008, **154**, 325.
- [132] S. Pasieczna-Patkowska, A. Dąbrowski, E. Robens, J. Ryzkowski, *Acta Phys. Polonica A*, 2008, **114**, 163.
- [133] A. Miśkiewicz, G. Zakrzewska-Kołtuniewicz, S. Pasieczna-Patkowska, *J. Membrane Sci.*, 2019, **583**, 59.
- [134] A. Montusiewicz, M. Bis, S. Pasieczna-Patkowska, D. Majerek, *Waste Manag.*, 2018, **76**, 652.
- [135] B. Klik, D. Kulikowska, Z.M. Gusiatin, S. Pasieczna-Patkowska, *J. Soils Sediments*, 2020, **20**, 284.
- [136] D. Kulikowska, K. Bernat, I. Wojnowska-Baryła, S. Pasieczna-Patkowska, R. Jabłoński, *Desalin. Water Treat.*, 2020, **206**, 153.
- [137] K. Bernat, D. Kulikowska, I. Wojnowska-Baryła, M. Zaborowska, S. Pasieczna-Patkowska, *Waste Manag.*, 2021, **119**, 295.
- [138] W. Gac, *Appl. Surf. Sci.*, 2011, **257**, 2875.
- [139] W. Gac, A. Denis, T. Borowiecki, L. Kępiński, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2009, **357**, 236.
- [140] W. Gac, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2007, **75**, 107.
- [141] W. Gac, G. Giecko, S. Pasieczna-Patkowska, T. Borowiecki, L. Kępiński, *Catal. Today*, 2008, **137**, 397.
- [142] C. Papadopoulos, K. Kappis, J. Papavasiliou, J. Vakros, M. Kuśmierz, W. Gac, Y. Georgiou, Y. Deligiannakis, G. Avgouropoulos, *Catal. Today*, 2020, **355**, 647.
- [143] W. Gac, G. Słowik, W. Zawadzki, *Appl. Surf. Sci.*, 2016, **370**, 536.
- [144] W. Gac, W. Zawadzki, M. Greluk, G. Słowik, A. Machocki, J. Papavasiliou, G. Avgouropoulos, *ChemCatChem*, 2019, **11**, 3264.
- [145] K. Kappis, J. Papavasiliou, M. Kuśmierz, G. Słowik, Y. Li, H. Li, W. Gac, G. Avgouropoulos, *Chem. Eng. J.*, 2023, **461**, 142098.
- [146] W. Gac, *Catal. Today*, 2011, **176**, 131.
- [147] M. Greluk, W. Gac, M. Rotko, G. Słowik, S. Turczyniak-Surdacka, *J. Catal.*, 2021, **393**, 159.
- [148] W. Gac, W. Zawadzki, M. Rotko, G. Słowik, M. Greluk, *Top. Catal.*, 2019, **62**, 524.
- [149] W. Gac, W. Zawadzki, M. Rotko, M. Greluk, G. Słowik, G. Kolb, *Catal. Today*, 2020, **357**, 468.
- [150] W. Gac, W. Zawadzki, G. Słowik, W. Grudziński, S. Dzwigaj, *Catal. Today*, 2024, **437**, 114728.

Praca wpłynęła do Redakcji 22 czerwca 2024 r.

