

Autoreferat

Przedstawiający opis osiągnięć
i dorobku naukowego
Załącznik nr 2

Dr Monika Motak

2016-03-31

SPIS TREŚCI

I.	IMIĘ I NAZWISKO.....	2
II.	POSIADANE DYPLOMY I STOPNIE NAUKOWE.....	2
III.	INFORMACJE O DOTYCHCZASOWYM ZATRUDNIENIU.....	2
IV.	OSIĄGNIĘCIA WYNIKAJĄCE Z ART. 16 UST. 2 USTAWY Z DNIA 14 MARCA 2003 R. O STOPNIACH NAUKOWYCH I TYTULE NAUKOWYM ORAZ O STOPNIACH I TYTULE W ZAKRESIE SZTUKI.....	3
IV.1	TYTUŁ CYKLU PUBLIKACJI	4
IV.2	SZCZEGÓŁOWA LISTA PUBLIKACJI DO PRZEWODU HABILITACYJNEGO.....	4
IV.3	WPROWADZENIE	5
IV.4	MATERIAŁY WARSTWOWE I METODY ICH MODYFIKACJI	8
	Glinokrzemiany warstwowe.....	8
	Hydrotalkity.....	8
	Metody modyfikacji materiałów warstwowych.....	9
IV.5	KATALIZATORY DO PROCESU SELEKTYWNEJ REDUKCJI KATALITYCZNEJ	13
IV.6	KATALIZATORY DO USUWANIA LOTNYCH ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH ORAZ TLENKU WĘGLA	19
IV.7	KATALIZATORY DO CHEMICZNEGO ZAGOSPODAROWANIA CO ₂	22
IV.8	PODSUMOWANIE	27
IV.9	NAJWAŻNIEJSZE OSIĄGNIĘCIA NAUKOWE	28
V.	INFORMACJE O POZOSTAŁYCH OSIĄGNIĘCIACH	29
V.1	DZIAŁALNOŚĆ NAUKOWA DO DOKTORATU	29
V.2	DZIAŁALNOŚĆ NAUKOWA PO DOKTORACIE	31
VI.	WSPÓŁPRACA NAUKOWA	37
VII.	STAŻE NAUKOWE.....	38
VIII.	UDZIAŁ W PROJEKTACH BADAWCZYCH.....	39
IX.	NAGRODY	41
X.	DZIAŁALNOŚĆ DYDAKTYCZNA.....	42
XI.	INFORMACJE O DZIAŁALNOŚCI W ZAKRESIE KSZTAŁCENIA MŁODEJ KADRY.....	43
XII.	DZIAŁALNOŚĆ ORGANIZACYJNA	44
XIII.	REZULTATY PUBLIKACYJNE	45

I. IMIĘ I NAZWISKO

Monika Agnieszka Motak

II. POSIADANE DYPLOMY I STOPNIE NAUKOWE

1. Dyplom doktora nauk technicznych; dyscyplina technologia chemiczna – styczeń 2003 r. Akademia Górniczo – Hutnicza w Krakowie, Wydział Paliw i Energii (obecnie Energetyki i Paliw), na podstawie rozprawy doktorskiej pt. **„Preparatyka i budowa nanokompozytów węglowo – montmorillonitowych”** - praca wyróżniona.

Promotor: dr hab. Teresa Grzybek

2. Dyplom magistra chemii – czerwiec 1994 r., Uniwersytet Jagielloński w Krakowie, Wydział Chemii, na podstawie pracy magisterskiej pt. **„Wzorce wanadylowe w spektroskopii elektronowego rezonansu paramagnetycznego.”**

Promotor: prof. dr hab. Andrzej Rokosz

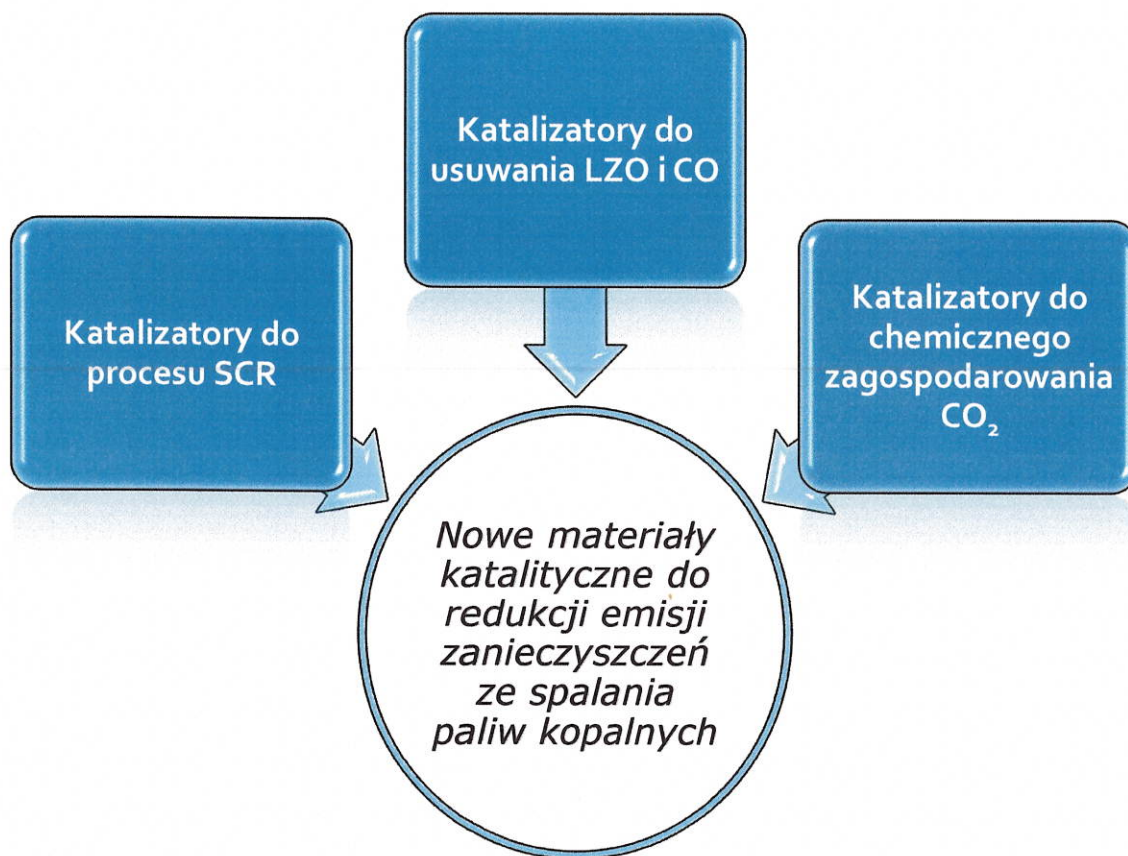
III. INFORMACJE O DOTYCHCZASOWYM ZATRUDNIENIU

- 2003 – obecnie
Akademia Górniczo – Hutnicza w Krakowie,
Wydział Energetyki i Paliw;
zatrudnienie na stanowisku adiunkta
- 1994 – 2003
Akademia Górniczo – Hutnicza w Krakowie,
Wydział Energetyki i Paliw;
zatrudnienie na stanowisku asystenta

IV. OSIĄGNIĘCIA WYNIKAJĄCE Z ART. 16 UST. 2 USTAWY Z DNIA 14 MARCA 2003 R. O STOPNIACH NAUKOWYCH I TYTULE NAUKOWYM ORAZ O STOPNIACH I TYTULE W ZAKRESIE SZTUKI (DZ.U. NR 65, POZ. 595 ZE ZM.)

Uzyskane osiągnięcie naukowe zostało przedstawione w formie **cyklu 11 powiązanych tematycznie artykułów opublikowanych w latach 2006–2015, które łączy wspólna tematyka redukcji emisji zanieczyszczeń ze spalania węgla i innych paliw kopalnych**. We wszystkich 11 artykułach **jestem autorem tematu, pomysłodawcą koncepcji badań, koordynatorem realizacji badań oraz wykonawcą części eksperymentów, brałam udział w tworzeniu publikacji**.

Prace te o łącznej wartości współczynnika oddziaływania **(IF) – 17,416** i punktacji **MNiSW - 232**, dotyczą problematyki ujętej tytułem: *Nowe materiały katalityczne do redukcji emisji zanieczyszczeń z gazów odlotowych ze spalania paliw kopalnych*.



IV.1 TYTUŁ CYKLU PUBLIKACJI

NOWE MATERIAŁY KATALITYCZNE DO REDUKCJI EMISJI ZANIECZYSZCZEŃ Z GAZÓW ODŁOTOWYCH ZE SPALANIA PALIW KOPALNYCH

IV.2 SZCZEGÓŁOWA LISTA PUBLIKACJI DO PRZEWODU HABILITACYJNEGO

- H1. **M. Motak**, T. Grzybek, J. Zawadzki, „*The IR IN-SITU studies of N₂O reduction with H₂ on montmorillonites promoted with iron oxides*,” **Polish J. Environ. Studies**, 15, 2006, 136–139. (IF 0,353) [punktacja MNiSW: 15](#). Swoj udział w publikacji oceniam na 70%.
- H2. **M. Motak**, „*Montmorillonites modified with polymer and promoted with copper as DeNOx catalysts*,” **Catalysis Today**, 137, 2008, 247–252. (IF 3,004) [punktacja MNiSW: 24](#). Mój udział w publikacji 100%.
- H3. D. Wierzbicki, R. Dębek, J. Szczurowski, S. Basąg, M. Włodarczyk, **M. Motak**, R. Baran, „*Copper, cobalt and manganese-modified hydrotalcite materials as catalysts for selective catalytic reduction of NO with ammonia. The influence of manganese concentration*,” **Comptes Rendus Chimie**, 18, 2015, 1074–1083. (IF 1,713) [punktacja MNiSW: 25](#). Swoj udział w publikacji oceniam na 50%.
- H4. **M. Motak**, P. da Costa, Ł. Kuterasiński, „*Modified layered clays as catalysts for ethanol oxidation*,” **Catalysis Today**, 176, 2011, 154–158. (IF 3,407) [punktacja MNiSW: 40](#). Swoj udział w publikacji oceniam na 65%.
- H5. **M. Motak**, Ł. Kuterasiński, P. da Costa, B. Samojeden, „*Catalytic activity of layered aluminosilicates for VOC oxidation in presence of NOx*,” **Comptes Rendus Chimie**, 18, 2015, 1106–1113. (IF 1,713) [punktacja MNiSW: 25](#). Swoj udział w publikacji oceniam na 65%.
- H6. **M. Motak**, D. Lewińska, Ch. Dujardin, R. Dębek, „*Zastosowanie promowanych miedzią hydrotalkitów w reakcji oczyszczania spalin zawierających CO*,” „**Wydawnictwo Naukowe „Akapit”**”, 2014. ISBN: 978-83-911589-6-8. [punktacja MNiSW: 4](#). Swoj udział w publikacji oceniam na 70%.
- H7. R. Dębek, **M. Motak**, T. Grzybek, „*Wpływ temperatury kalcynacji na strukturę hydrotalkitu*,” *Sorbenty mineralne: surowce, energetyka, ochrona środowiska, nowoczesne technologie*, Kraków 2013, 105–118. **Wydawnictwa AGH**, 2013. ISBN: 978-83-7464-629-1. [punktacja MNiSW: 4](#). Swoj udział w publikacji oceniam na 70%.
- H8. R. Dębek, A. Gramatyka, **M. Motak**, P. da Costa, „*Produkcja gazu syntezowego w reakcji suchego reformingu metanu na katalizatorach hydrotalkitowych*,” **Przemysł Chemiczny**, 93 nr 12, 2014, 2026–2032. (IF 0,399) [punktacja MNiSW: 15](#). Swoj udział w publikacji oceniam na 65%.
- H9. R. Dębek, M. Radlik, **M. Motak**, M. E. Galvez, W. Turek, P. da Costa, T. Grzybek, „*Ni-containing Ce-promoted hydrotalcite derived materials as catalysts for methane reforming with carbon dioxide at low temperature - on the effect of basicity*,” **Catalysis Today**, 257, 2015, 59–65. (IF 3,893) [punktacja MNiSW: 35](#). Swoj udział w publikacji oceniam na 50%.

- H10. R. Dębek, K. Zubek, **M. Motak**, P. da Costa, T. Grzybek, "Effect of nickel incorporation into hydrotalcite-based catalyst systems for dry reforming of methane," **Research on Chemical Intermediates**, 41, 2015, 9485–9495. (IF 1,221) punktacja MNiSW: 20. Swoj udział w publikacji oceniam na 55%.
- H11. R. Dębek, K. Zubek, **M. Motak**, M. E. Galvez, P. da Costa, T. Grzybek, „Ni-Al hydrotalcite-like material as the catalysts precursors for the dry reforming of methane at low temperature,” **Comptes Rendus Chimie**, 18, 2015, 1205–1210. (IF 1,713) punktacja MNiSW: 25. Swoj udział w publikacji oceniam na 50%.

Oświadczenia o zakresie wkładu pracy w tworzenie publikacji współautorów załączono w załączniku nr 5 - Oświadczenia współautorów publikacji.

Tematyka prac twórczych stanowiących podstawę przewodu habilitacyjnego, dotyczy opracowania oryginalnej preparatyki nowych materiałów katalitycznych stosowanych do usuwania zanieczyszczeń ze środowiska.

Celem jest uzyskanie aktywnych, selektywnych i stabilnych katalizatorów do efektywnego oczyszczania gazów odlotowych z procesów spalania paliw kopalnych (usuwanie: NO_x, CO, lotnych związków organicznych (LZO)), oraz katalizatorów dla procesu chemicznej sekwestracji CO₂ (w procesie suchego reformingu metanu).

IV.3 WPROWADZENIE

Powstawanie niepożądanych produktów ubocznych w procesach spalania paliw, jak również procesach przemysłowych, jest jednym z najistotniejszych problemów, z którymi musi zmierzyć się współczesna inżynieria środowiska. Powstawanie dużych ilości CO₂, tlenków azotu, tlenków siarki, tlenku węgla oraz lotnych związków organicznych (LZO) zarówno w konwencjonalnych procesach pozyskiwania energii, jak i kluczowych procesach technologicznych, takich jak produkcja cementu, metalurgia żelaza, przemysł chemiczny i rafineryjny, wymusza stosowanie, często drogiej procedur, pozwalających na zminimalizowanie ilości zanieczyszczeń emitowanych do środowiska.

Zanieczyszczenia środowiska mają dwa źródła pochodzenia: naturalne i antropogeniczne. Na naturalne procesy zachodzące w przyrodzie, takie jak pożary lasów, wybuchy wulkanów, procesy gnilne, nie mamy wpływu. Są one też mniej niebezpieczne dla środowiska, gdyż rozkładają się bardziej równomiernie na dużej powierzchni. W przypadku procesów powiązanych

z działalnością człowieka konieczne jest jednak wprowadzanie nowych, jak i optymalizacja stosowanych, procesów redukcji emisji zanieczyszczeń, bądź efektywne zagospodarowanie ubocznych, szkodliwych substancji.

Jednym z największych problemów ostatnich kilku dekad jest emisja CO₂ oraz innych gazów cieplarnianych. Do szczególnie niebezpiecznych zanieczyszczeń należą również tlenki azotu i tlenki siarki, których głównym źródłem jest energetyka. W sytuacji ekonomicznej Polski, zmiana struktury pozyskiwania energii z innych paliw niż kopalne następuje powoli i może wiązać się ze znacznymi kosztami.

Emisję CO₂ w roku 2011 oszacowano w Polsce na około 331,74 milionów ton, co stanowiło 82,6% całkowitej emisji gazów cieplarnianych. Głównym źródłem emisji CO₂ jest spalanie paliw kopalnych, którego udział stanowił 92,2% w całkowitej emisji CO₂ w roku 2011 (KOBiZE 2013).

Od 1 stycznia 2016 obowiązują zaostrzone normy emisyjne określone przez Dyrektywę 2010/75/EU (IED). Znacznym ograniczeniom muszą ulec emisje SO₂, NO_x i pyłów, zwłaszcza z procesów spalania paliw stałych i ciekłych.

Z punktu widzenia inżynierii środowiska najistotniejsze dla Polski problemy związane są z usuwaniem NO_x (nierozwiązany problem taniego, skutecznego i ekologicznego katalizatora) oraz usuwaniem, bądź zagospodarowaniem CO₂.

Problem emisji próbuje się rozwiązać na trzy sposoby. Po pierwsze, tam gdzie jest to możliwe, poszukuje się technologii w jak największym stopniu pozbawionych produktów ubocznych, szkodliwych dla środowiska. Po drugie, prowadzi się badania nad otrzymaniem nowych wysokoefektywnych, ale równocześnie tańszych i bardziej ekologicznych materiałów katalizacyjnych i sorpcyjnych dla procesów usuwania substancji niepożądanych. Trzecia droga to zagospodarowanie produktu odpadowego, jako surowca do wytwarzania produktów lub związków pośrednich o zastosowaniu przemysłowym.

Materiały warstwowe, takie jak bentonit, montmorillonit, wermikulit czy hydrotalkit, można modyfikować na wiele sposobów i dzięki temu otrzymać katalizatory o właściwościach zoptymalizowanych do danego zastosowania. Bentonit, montmorillonit i wermikulit są także produktem odpadowym z kopalń odkrywkowych siarki lub węgla brunatnego. Składowane w

hałdach są tanim surowcem do wykorzystania w przemyśle i/lub ochronie środowiska. Odpowiednia modyfikacja pozwala na projektowanie ich struktury, właściwości teksturalnych i chemicznych. Dlatego podjęłam badania nad odpowiednim przygotowaniem materiałów warstwowych jako katalizatorów do procesów oczyszczania spalin.

W przedstawionym do oceny osiągnięciu naukowym przedyskutowałam wpływ warunków preparatyki katalizatorów na bazie materiałów warstwowych na ich aktywność w procesie selektywnej redukcji katalitycznej (SCR), utleniania lotnych związków organicznych (LZO), oraz chemicznej sekwestracji CO₂. Głównym obszarem mojego zainteresowania są modyfikacje materiałów warstwowych w kierunku ich aktywacji w procesach katalitycznych i adsorpcyjnych przy jednoczesnej optymalizacji kosztów otrzymywania. Zadanie to jest realizowane poprzez zmianę struktury, tekstury i właściwości powierzchniowych materiałów warstwowych przy zastosowaniu różnego typu modyfikacji. Ponadto prace badawcze obejmowały wprowadzenie do struktury materiałów warstwowych metali przejściowych jako faz aktywnych katalitycznie, przy zachowaniu kontroli zarówno ich formy, stopnia agregacji, jak i ulokowania na powierzchni. Takie podejście pozwala na zaprojektowanie układów katalitycznych o pożądanych właściwościach, a szczególnie o wysokiej selektywności do głównego produktu reakcji.

Celem pracy było opracowanie nowych materiałów do zastosowania w inżynierii środowiska. Cel ten realizowałam przez rozpoznanie właściwości sorpcyjnych i katalitycznych układów otrzymanych na bazie modyfikowanych materiałów warstwowych. Eksperymenty prowadziłam w celu powiązania kroków preparatywnych i metod modyfikacji z aktywnością i selektywnością otrzymanych materiałów w procesach szczególnie istotnych z punktu widzenia inżynierii środowiska – do oczyszczania gazów odlotowych z niepożądanych substancji gazowych: (NO_x, CO, LZO), jak również zagospodarowania CO₂ usuwanego ze spalin. Dla realizacji tego celu szczególnie istotne było opracowanie:

1. **preparatyki taniego, efektywnego katalizatora do niskotemperaturowego procesu De-NO_x (T<300°C);** (komercyjny katalizator został opracowany, ale posiada pewne wady, o których mowa w rozdz. IV.5.),
2. **taniego, skutecznego katalizatora do utleniania lotnych związków organicznych (LZO), także w obecności tlenków azotu;**
3. **taniego, stabilnego katalizatora do procesu suchego reformingu metanu;** (do tej pory brakuje odpowiednich rozwiązań tego problemu).

IV.4 MATERIAŁY WARSTWOWE I METODY ICH MODYFIKACJI

W przedstawionym do oceny osiągnięciu naukowym (cykl publikacji H1 – H11 wg spisu w IV.2.), jako katalizatory przebadalam trzy typy materiałów glinokrzemianowych: bentonit, montmorillonit i wermikulit, oraz materiały pochodzenia hydrotalkitowego: hydrotalkit i tlenki mieszane. Istotnym dla efektywności działania tych materiałów jest odpowiednia modyfikacja pierwotnej struktury, a co za tym idzie właściwości fizycznych i chemicznych tych układów.

GLINOKRZEMIANY WARSTWOWE

Glinokrzemiany warstwowe to drobnokrystaliczne uwodnione krzemiany, głównie glinu, i magnezu, są materiałami ilastymi powstałymi w procesach wietrzenia skał magmowych. Mogą same stanowić surowiec kopalny, ale często towarzyszą pokładom innych kopalin, takich jak węgiel brunatny, siarka czy rudy miedzi. Wspólną cechą tych układów jest pakiet złożony z dwóch lub trzech warstw, krzemo–tlenowych i metalo–tleno–wodorotlenowych. Każda warstwa utworzona jest z regularnych wielościanów koordynacyjnych, połączonych narożami. Warstwa krzemo–tlenowa (tetraedryczna) to czworościany $[\text{SiO}_4]^{4-}$, które łączą się trzema narożami, natomiast czwarte naroże tlenowe pozostaje wolne. Warstwa metalo–tleno–wodorotlenowa (oktaedryczna) składa się z koordynacyjne połączonych ze sobą ośmiościanów, w środku których znajduje się kation metalu. Tlen i grupy wodorotlenowe umieszczone są w narożach ośmiościanu. Warstwy tetra- i oktaedryczne łączą się w większe zespoły zwane pakietami, te zaś ułożone równolegle względem siebie tworzą warstwową strukturę minerału. Glinokrzemiany warstwowe mogą różnić się typem pakietów (dwu lub trójwarstwowe), metalami wchodzącymi w skład warstw czy ładunkiem samego pakietu.

Bentonit, wydobywany bezpośrednio z pokładów zawiera, w zależności od miejsca pochodzenia, różne ilości montmorillonitu często powyżej 75 %. Bentonity mogą też zawierać domieszki różnych metali, często żelaza lub miedzi. Właściwości bentonitu są bardzo zbliżone do jego składnika głównego - montmorillonitu.

HYDROTALKITY

Hydrotalkit jest naturalnie występującym minerałem o wzorze sumarycznym $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, odkrytym w połowie XIX wieku w Szwecji. Chemicznie jest to hydroksowęglan magnezu i glinu, posiadający strukturę brucytu, w której część atomów magnezu

została zastąpiona atomami glinu. Podstawienie kationów dwuwartościowych kationami trójwartościowymi powoduje pojawienie się ładunku dodatniego na warstwach brucytowych. Ładunek ten jest kompensowany poprzez występujące w przestrzeni międzywarstwowej aniony węglanowe. Wolne przestrzenie pomiędzy warstwami hydrotalkitu zajmują cząsteczki wody. Szczególnie interesującą cechą hydrotalkitów jest zmiana ich struktury w funkcji temperatury. Hydrotalkity w ciągu ostatnich kilku dekad zyskują coraz większe zainteresowanie, ze względu na swoje specjalne właściwości. Szczególnie mieszane tlenki uzyskane w wyniku kalcynacji hydrotalkitów posiadają kilka interesujących cech, takich jak; wysoka powierzchnia właściwa, właściwości zasadowe, możliwość tworzenia homogenicznych mieszanin tlenków o podobnych wielkościach nanokrystalitów, „efekt pamięci”, który pozwala na powrót do oryginalnej struktury hydrotalkitu mieszanym tlenkom otrzymanym w wyniku kalcynacji w odpowiednich warunkach. Materiały te mogą stanowić bazę do projektowania układów o różnorodnym składzie chemicznym, z zawartością nawet kilku katalitycznie aktywnych składników metalicznych (**H3**), z możliwością uzyskania złożonych wielofunkcyjnych układów nano-tlenkowych (**H3**, **H6 – H11**), zawierających jednocześnie centra redox i kwasowo-zasadowe, a ponadto, charakteryzujących się dużą wytrzymałością mechaniczną i odpornością termiczną. W literaturze proponuje się zastosowanie ich jako zasadowe katalizatory do szeregu reakcji chemicznych, m.in. polimeryzacji tlenków alkenów, kondensacji aldolowej aldehydów i ketonów, reformingu parowego metanu oraz innych węglowodorów, suchego reformingu metanu, syntezy metanolu oraz wyższych alkoholi czy syntezy Fischer-Tropsch.

METODY MODYFIKACJI MATERIAŁÓW WARSTWOWYCH

Zarówno glinokrzemiany warstwowe, jak warstwowe podwójne tlenki mieszane, ze względu na pakietową budowę i występowanie jonów w pozycjach wymiennych, łatwo można modyfikować poprzez wymianę jonową. Glinokrzemiany warstwowe różnią się tutaj od hydrotalkitów tym, że w przypadku tych pierwszych możliwa jest tylko wymiana kationów międzywarstwowych.

W przypadku hydrotalkitu mogą być zastępowane zarówno kationy, jak i aniony. Praktycznie nie istnieją żadne teoretyczne ograniczenia wskazujące na rodzaj anionów zajmujących przestrzenie międzywarstwowe. Przestrzenie te mogą być filarowane przez aniony nieorganiczne i organiczne. Rodzaj wprowadzonego jonu warunkuje właściwości fizyczne i chemiczne hydrotalkitu, jak również ma wpływ na dostępność powierzchni wewnętrznej. W przypadku

hydrotalkitów czasami dochodzi do zastąpienia jonów OH^- warstw brucytowych anionami z przestrzeni międzywarstwowych. Jest to zjawisko zwane graftingiem, czyli wszczepieniem.

Z kolei w glinokrzemianach warstwowych częściowe zastąpienie jonów Al^{3+} poprzez kationy Mg^{2+} powoduje pojawienie się w warstwach glinokrzemianów nadmiarowego ładunku ujemnego. Ładunek ten jest kompensowany poprzez kationy (np. Na^+ , Ca^{2+}), które wraz z cząsteczkami wody znajdują się w przestrzeniach międzywarstwowych. Kationy te w wyniku wymiany jonowej, mogą być zastąpione przez kationy o podobnym promieniu jonowym i ładunku. Można także wymienić niewielkie kationy jonowymiennie na duże wielocentrowe oligokationy akwahydroksojonów glinu, cyrkonu, niklu, chromu i żelaza, które po kalcynacji tworzą stabilne termicznie podpórki tlenkowe (**H1**, **H2**, **H4**, **H5**). Taka modyfikacja krzemianów warstwowych pozwala na uzyskanie wysokopowierzchniowych materiałów mikroporowatych. Montmorillonity i wermikulyt podpierane tlenkami metali wykazują znaczną powierzchnię kwasowość, zależną od typu kationu interkalującego, oraz stosunkowo duży potencjał jonowymienny.

W przypadku glinokrzemianów możliwa jest także aktywacja kwasowa (**H2**, **H4**, **H5**), która w zależności od warunków procesu może przebiegać od zastąpienia kationu jonowymiennego kationem wodorowym (łagodna, krótka aktywacja) lub do całkowitej destrukcji struktury warstwowej tzw. delaminacji układu.

Szerokie możliwości modyfikacji glinokrzemianów warstwowych wiążące się z ich właściwościami sorpcyjnymi powodują, że w przestrzenie międzypakietowe surowego i modyfikowanego glinokrzemianu warstwowego można wprowadzić kationy aktywne katalitycznie na drodze wymiany jonowej (**H2**, **H4**, **H5**). Dzięki temu możliwe jest osadzenie na powierzchni nośnika fazy aktywnej charakteryzującej się zwykle wysokim stopniem dyspersji.

Powierzchnię glinokrzemianów warstwowych, podobnie jak hydrotalkitów, można też modyfikować przez wprowadzenie substancji organicznych, uzyskując organomontmorillonity, czyli organiczno-nieorganiczne materiały hybrydowe. W kolejnych etapach materiały takie w wyniku obróbki termicznej (kalcynacji) można przekształcić w nanokompozyty mineralno-węglowe (**H2**). Wyróżnia się kilka odmian tej metody, przy czym możliwe jest uzyskanie nanokompozytów przez:

- mechaniczne zmieszanie cząstek zgrafityzowanego węgla lub węgla aktywnego z cząstkami adsorbentu mineralnego;
 - wbudowanie cząstek adsorbentu węglowego pomiędzy cząstki żelu przez dodanie bardzo rozdrobnionego węgla do zolu przed żelowaniem;
 - całkowitą lub częściową karbonizację substancji organicznej uprzednio związanej fizycznie lub chemicznie z powierzchnią adsorbentu mineralnego (H2);
 - karbonizację deaktywowanych związkami organicznymi materiałów przemysłowych.
- Metoda ta daje możliwości utylizacji i wtórnego wykorzystania odpadowych adsorbentów mineralnych. Budowa produktu końcowego zależy od warunków procesu (temperatura, czas), ale istotne są również natura chemiczna substancji karbonizowanej oraz struktura porowata i charakter chemiczny centrów adsorpcyjnych matrycy mineralnej¹.

Przeprowadzone przeze mnie badania nad preparatyką nanokompozytów mineralno-węglowych na bazie montmorillonitu interkalowanego tlenkiem glinu lub cyrkonu i dwóch rodzajów prekursora materiału węglowego: poliakryloamidu oraz sacharozy pozwoliły na zbadanie zależności wpływu kationu interkalującego na powstawanie warstwy węglowej. Badania fizykochemiczne metodami: spektroskopii absorpcyjnej w podczerwieni (FTIR), dyfrakcji promieni rentgenowskich (XRD), termoprogramowanej desorpcji amoniaku (TPAD), rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronowej (XPS), oraz hydrofilowości pokazały, że szereg cech powstałego nanokompozytu węglowo-montmorillonitowego zależy od typu interkalującego kationu^{2,3}. Należą do nich:

¹ **M. Motak**, T. Grzybek, „Nanokompozyty mineralno-węglowe w ochronie środowiska”, Ochrona i Inżynieria Środowiska: Zrównoważony Rozwój 25 (2004) 267–275.

² **M. Motak**, T. Grzybek, Badanie struktury montmorillonitu podpieranego związkami Zr i promowanego depozytem węglowym, Gospodarka Surowcami Mineralnymi, 22 (3), (2006) 473 – 478.

³ **M. Motak**, T. Grzybek - Budowa nanokompozytów mineralno-węglowych na bazie montmorillonitu podpieranego akwahydrosokationami cyrkonu. Mat. XXXVI Ogólnopolskiego Kolokwium Katalitycznego, Kraków, 17-19.03.2004, s. 303-304.

- sposób wiązania depozytu węglowego z podpórkowanym montmorillonitem;
- budowa i stabilność powstałego depozytu węglowego; depozyt ten w nanokompozytach na bazie montmorillonitu podpieranego glinem jest bardziej stabilny termicznie niż dla minerału podpieranego cyrkonem;
- rozkład powierzchniowy depozytu węglowego; znacznie wyższe wartości powierzchniowego stosunku molowego C/Si lub C/Al dla nanokompozytów na bazie montmorillonitu podpieranego cyrkonem nasuwają wniosek, iż przeważająca część materiału węglowego osadzana jest na powierzchni zewnętrznej i blokowanie porów przez depozyt węglowy jest mniejsze niż dla odpowiednich próbek podpórkowanych kationami akwahydroksoglinu.

W moich badaniach wykazałam, że warstwa węglowa ma swoje własne, odrębne właściwości. Dlatego zaproponowałam zastosowanie teoretycznego modelu sorpcji wielorakiej do określenia właściwości sorpcyjnych poszczególnych składowych nanokompozytu. Postacie zlinearyzowanych równań w układach Brunauera, Emmetta i Tellera (BET) i Dubinina-Raduszkiewicza (DR), obliczone na podstawie danych empirycznych oraz symulacji, dają informację, że część powierzchni adsorpcyjnej należy przypisać substancji węglowej, a część mineralnej. Analiza tych danych nie pozwala jednak w sposób jednoznaczny określić stopnia udziału części węglowej i mineralnej w sorpcji⁴.

Ważną metodą modyfikacji materiałów warstwowych jest ich aktywacja termiczna. W przypadku hydrotalkitów, wraz ze wzrostem temperatury kalcynacji obserwujemy zmianę struktury z warstwowej poprzez tlenkową, aż do wystąpienia struktury spinelowej. Odpowiedni dobór temperatury kalcynacji decyduje o otrzymaniu materiału warstwowego z efektem pamięci, nanotlenków o wysokiej powierzchni właściwej lub trwałych termicznie spineli (H3, H6 - H11).

⁴ **M.Motak**, G.S.Jodłowski, T.Grzybek, Zastosowanie równania sorpcji wielorakiej do badania budowy nanokompozytów mineralno – węglowych, *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, 22 (3), (2006) 479-487.

IV.5 KATALIZATORY DO PROCESU SELEKTYWNEJ REDUKCJI KATALITYCZNEJ

Proces selektywnej redukcji katalitycznej (SCR), wykorzystywany w przemyśle do usuwania tlenków azotu z gazów odlotowych elektrowni/elektrociepłowni jest wprawdzie reakcją dobrze poznaną, ale równocześnie wymaga udoskonalenia w szeregu aspektów. Podstawowy problem związany jest z używanym w przemyśle katalizatorem $V_2O_5 - WO_3 - TiO_2$. Koszt takiego katalizatora jest wysoki, dodatkowo zakres działania w przedziale temperatur $300^\circ - 400/450^\circ C$ powoduje, iż najczęściej katalizator taki umieszcza się bezpośrednio za kotłem, ale przed elektrofiltrem i urządzeniem odsiarczającym, co znacząco wpływa na jego deaktywację. Problemem jest też utylizacja zużytego katalizatora przemysłowego, ze względu na to, że związki wanadu są szkodliwe i nie mogą być wprowadzane do środowiska. Podnosi to zatem koszty eksploatacji katalizatora. Równocześnie współspalanie węgla z biomasą - metoda stosowana do redukcji emisji CO_2 - ma negatywny wpływ dla działania katalizatora SCR umieszczonego w pozycji przed odpylaczem. Powodem tego jest znaczna zawartość związków alkalicznych w biomasie i w konsekwencji w lotnych popiołach, które prowadzą do degradacji katalizatora przez zatrucie centrów reakcyjnych. Umieszczenie katalizatora SCR za odpylaczem, pozwoliłoby zatem na jego bardziej efektywną pracę i dłuższy czas eksploatacji. W tym celu **należy** albo podgrzewać gazy odlotowe do temperatury około $400/450^\circ C$ tak, aby była możliwa konwersja NO_x z użyciem katalizatora $V_2O_5 - WO_3 - TiO_2$, lub **opracować katalizator, który będzie bardziej efektywny w temperaturach niższych. Pozwoliłoby to przesunąć blok SCR za odpylacz lub wprost przed komin i nie byłoby konieczne dogrzewanie gazów poreakcyjnych, lub ilość energii zużywanej do podgrzania byłaby mniejsza.** W literaturze opisano badania nad zastosowaniem do procesu SCR katalizatorów na bazie węgla aktywnego, ja również badałam takie układy, jednak ich wyniki, z punktu widzenia inżynierii środowiska, nie są zadowalające. Węgłe aktywne działają wprawdzie w zakresie niższych temperatur, ale nie są na ogół dostatecznie odporne mechanicznie, jak również ulegają reakcji z tlenem zawartym w gazach odlotowych, co prowadzi do powolnej utraty katalizatora. Ponadto, ze względu na dużą objętość oczyszczanych gazów odlotowych, katalizatory SCR wymagają specyficznej formy tzw. monolitu. Materiały nieorganiczne i węgle aktywne można przygotować w takiej postaci, jednak w przypadku węgla aktywnych proces wytwarzania jest bardziej skomplikowany, a otrzymany monolit znacznie mniej wytrzymały mechanicznie. Ponadto, wzrost aktywności ka-

talitycznej materiałów węglowych można uzyskać poprzez ich promowanie tlenkami/wodorkami tlenkami metali przejściowych, ale wówczas wytwarzają one zwykle stosunkowo dużo tlenku azotu (I), który jest gazem cieplarnianym.

Podjęłam zatem próbę syntezy materiałów wykazujących równocześnie korzystne cechy materiałów nieorganicznych i węglowych przez otrzymanie układów na bazie montmorillonitu modyfikowanego polimerem. Badania własne oraz analiza literatury pozwoliły stwierdzić, że materiały mieszane, mineralno – węglowe, mogą mieć istotne zastosowanie praktyczne: sorpcyjne^{5,6,7} i katalityczne^{8,9,10,11,12,13} a właściwości te są zależne od sposobu preparatyki, przy czym kwasowość jest jednym z kluczowych parametrów określających te właściwości.

⁵ T. Grzybek, **M. Motak**, Oddziaływanie nanokompozytów mineralno – węglowych z amoniakiem XXXV Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, Kraków, 02 – 04. 04. 2003.

⁶ T. Grzybek, A. Krzyżanowski, **M. Motak**, Budowa nanokompozytów mineralno – węglowych w świetle badań adsorpcyjnych. XXXV Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, Kraków, 02 – 04.04. 2003.

⁷ **M. Motak**, T. Grzybek, Nanokompozyty mineralno-węglowe na bazie modyfikowanego montmorillonitu. Paliwa i Energia XXI Wieku, Kraków 2004, ISBN 83-89388-38-3, s. 81- 86.

⁸ T. Grzybek, **M. Motak**, M. Żyła, Badania teksturalne i sorpcyjne montmorillonitu modyfikowanego depozytem węglowym, Chemia, Inżynieria Ekologiczna 9 (2002) 585.

⁹ T. Grzybek, **M. Motak**, H. Papp, The structure of prospective DENOX catalysts based on carbon-montmorillonite nanocomposites, Catalysis Today 90 (2004) 69–76.

¹⁰ T. Grzybek, J. Klinik, **M. Motak**, D. Olszewska Zastosowanie układów mineralnych i mineralno-węglowych do usuwania zanieczyszczeń z gazów odlotowych. Doroczne spotkanie Sekcji Polskiego Towarzystwa Chemicznego, „Fizykochemia zjawisk międzyfazowych”: Lublin, 25–26 października 2002 s. 26.

¹¹ T. Grzybek, **M. Motak**, H. Papp, The structure of prospective DENOX catalysts based on carbon-montmorillonite nanocomposites, Europacat 6 Innsbruck, 2003.

¹² A. Krzyżanowski, **M. Motak**, M. Żyła, Zastosowanie naturalnych i modyfikowanych minerałów ilastych w procesach katalitycznych, Paliwa – energia – ochrona środowiska, Kraków 28–29 maja 2009, materiały konferencyjne (na płycie CD).

¹³ P. da Costa, **M. Motak**, M. Boutros, T. Grzybek, H. Papp, The determination of DeNOx properties of Ag-promoted clays in comparison to Cu-promoted clays, 2nd International Annual Meeting 2008, Catalysis for Environment, Depollution, Renewable Energy and Clean Fuels, Zakopane 10-13.09.2008, ISBN 978-83-926523-0-4, s.139-145.

W roku 2006 do badanych przeze mnie układów mineralnych¹⁴ i nanokompozytów mineralno-węglowych wprowadziłam materiał aktywny katalitycznie (żelazo lub miedź). W tym też roku odbyłam dwumiesięczny staż naukowy na Uniwersytecie w Lipsku, w trakcie którego dla otrzymanych katalizatorów i sorbentów wyznaczyłam profile temperaturowe metodą TPR, przebadłam ich redukowalność w reakcji redukcji N_2O wodorem oraz ich aktywność katalityczną i selektywność w reakcji redukcji tlenków azotu amoniakiem - SCR. Przebadłam cztery serie próbek zróżnicowanych pod względem typu materiału wyjściowego, kwasowości (uzyskanej na drodze różnych modyfikacji) i wprowadzanego metalu aktywnego (Cu, Fe).

Badania nad preparatyką i budową tych układów pokazały istotny wpływ metody preparatyki na aktywność katalizatorów w reakcji SCR (**H2**). Katalizatory dotowane depozytem węglowym wykazywały każdorazowo wyższą aktywność niż analogicznie przygotowane katalizatory bez depozytu węglowego. Na tej podstawie stwierdziłam, że montmorillonit podpórkowany oligokationami akwahydroksoglinu i promowany miedzią jest potencjalnym katalizatorem reakcji SCR/ NH_3 . Stopień konwersji NO uzyskiwany w obecności najbardziej aktywnego katalizatora w temperaturze 300°C wynosił 86 %, a zatem potencjalnie możliwe jest zastosowanie go w obszarze temperatur niższych niż dla obecnie używanego katalizatora przemysłowego. Jednocześnie ilość wytwarzanego N_2O była niska, co świadczy o wysokiej selektywności badanego katalizatora. Aktywność takiego katalizatora zależy od sposobu preparatyki, przy czym kluczo-

¹⁴ **M. Motak**, H. Maciejewski, T. Grzybek, Wpływ modyfikacji różnych odmian montmorillonitu na ich budowę, Gospodarka Surowcami Mineralnymi 22 (2006) 489.

wym krokiem jest aktywacja kwasowa, jak również od wyboru właściwego materiału wyjściowego (**H2**). W 2007 roku odbyłam kolejny staż w Lipsku. Wyniki badań zebranych podczas staży naukowych zaprezentowałam na konferencjach zagranicznych i krajowych^{15,16,17,18,19}.

Z kolei wykonane przeze mnie badania, podczas stażu na UMK w Toruniu, metodą spektroskopii absorpcyjnej w podczerwieni z jednoczesnym odgazowaniem próbek w przedziale temperatur 20 – 500°C pozwoliły na określenie zmian zachodzących na powierzchni nanokompozytów oraz w fazie gazowej. Przeprowadziłam badania sorpcji i desorpcji wody, amoniaku, ditlenku siarki, tlenku diazotu, tlenku azotu, metanolu, jak również reakcje utleniania amoniaku, redukcji ditlenku azotu propenem oraz wodorem na próbkach montmorillonitu podpórkowanego oligokationami promowanych Fe lub Cu (w formie kationowej lub metalicznej) lub niepromowanych. Szczególnie interesujące były wyniki uzyskane w procesie redukcji tlenku diazotu wodorem stanowiące podstawę artykułu *The IR IN-SITU Studies of N₂O Reduction with H₂ on Montmorillonites Promoted with Iron Oxides* (**H1**). Badana reakcja w przypadku montmorillonitu podpórkowanego oligokationami hydroksoglinu i promowanego metaliczną miedzią zachodzi już w temperaturze pokojowej, na co wskazuje znaczne zmniejszenie intensywności pasma pochodzącego od N₂O adsorbowanego na powierzchni oraz wzrost intensywności pasm pochodzących od wody, co wyraźnie sugeruje przebieg reakcji w kierunku utworzenia wody i azotu, czyli z punktu widzenia ochrony środowiska korzystnych produktów neutralizacji N₂O. Ogrzewanie układu w trakcie trwania reakcji redukcji zwiększa szybkość reakcji i powoduje, że w temperaturze 300°C reakcja zachodzi w znacznej mierze w fazie gazowej.

¹⁵ T. Grzybek, **M. Motak**, J. Klinik, B. Samojeden, H. Papp - Modified carbonaceous materials and layered clays as DeNOx catalysts. Proc. International research Group (GDRI), International Annual Meeting 2007, 19-21.09.2007 Zakopane, Poland, ISBN 978-83-916351-3-1, 51-55).

¹⁶ **M. Motak**, T. Grzybek, J. Klinik, H. Papp - The Influence of Origin and Modification of Layered Clays on DeNOx Properties, International Symposium on Air and Water Pollution Abatement AWPA 2007, Zakopane 21-23.06.2007, (abstrakt str.97-98R.).

¹⁷ **M. Motak**, H. Papp - The redox properties of iron- and copper-impregnated montmorillonites: effect on DeNOx activity", MECC'08: 4th Mid-European Clay Conference 2008, Zakopane, 22-27.09.2008, (abstrakt, s. 116).

¹⁸ **M. Motak**, H. Papp - The removal of nitrogen oxides by modified montmorillonites", MECC'08: 4th Mid-European Clay Conference 2008, Zakopane, 22-27.09.2008, (abstrakt, s. 117).

¹⁹ A. Krzyżanowski, **M. Motak**, H. Papp, K. Zarębska, - Silica gel modified montmorillonite as catalytic supports in deNOx reaction. MECC'08: 4th Mid-European Clay Conference 2008, Zakopane, 22-27.09.2008, (abstrakt s. 101).

Podgrzanie układu do 500°C spowodowało, że tlenek diazotu, zarówno sorbowany na powierzchni, jak i obrębie fazy gazowej, całkowicie się zredukował.

Podobny eksperyment przeprowadzono na próbce promowanej żelazem i okazało się, że reakcja również zachodzi, ale znacznie mniej intensywnie i nawet podniesienie temperatury do 500°C, nie powodowało całkowitej redukcji N_2O ^{20,21,22,23}.

Od 2012 roku do badanych przeze mnie glinokrzemianów warstwowych dołączył inny materiał warstwowy – hydrotalkit. Zaproponowałam zastosowanie go jako katalizatora procesu SCR (**H3**). W trakcie syntezy do struktury hydrotalkitu wbudowano jony metali aktywnych katalitycznie w procesie SCR: miedzi, manganu i kobaltu, oraz dokonano optymalizacji składu katalizatorów, zawierających dwa lub trzy jony metali przejściowych jednocześnie. Metale aktywne wprowadzane były przez współstrącanie, metodą sorpcji związków kompleksowych bądź wymiany jonowej. Otrzymane katalizatory stabilizowano termicznie w temperaturze 500°C. Strukturę otrzymanych układów charakteryzowano metodą dyfrakcji promieni rentgenowskich (XRD), charakterystyczne grupy funkcyjne metodą spektroskopii absorpcyjnej w podczerwieni (FTIR), a parametry teksturalne metodą niskotemperaturowej sorpcji azotu. Zbadano także aktywność i selektywność katalizatorów w reakcji selektywnej redukcji katalitycznej NO amoniakiem. Aktywność katalizatorów w obszarze niskich temperatur tj. 150 – 300°C jest bardzo wysoka, a stopień konwersji NO dla najlepszego katalizatora wynosił 97% (**H3**). A zatem zaproponowana preparatyka pozwala na uzyskanie efektywnego katalizatora

²⁰ **M. Motak**, J. Zawadzki, T. Grzybek - IR spectroscopy of adsorption of NH_3 on pillared montmorillonite surface. Book of Extended Abstracts, APAC 2005, 21-24.09.2005, Kraków, Poland, ISBN 83-916351-2-0, s. 259-260.

²¹ **M. Motak**, J. Zawadzki, T. Grzybek - In-situ characterization of interaction of N_2O with Al-pillared montmorillonite surface in H_2 atmosphere. Book of Extended Abstracts, APAC 2005, Kraków, 21-24.09.2005, ISBN 83-916351-2-0, s. 261-262.

²² **M. Motak**, T. Grzybek, J. Zawadzki - The Investigation of N_2O interaction with montmorillonites modified with transition metal cations. Proc. International Symposium "Catalysis on oxide-type material. Theory and experiment: share needs and capabilities", Nov.17-19, 2005, Kraków, Poland, ISBN 83-920331-7-5, s.57.

²³ **M. Motak**, J. Zawadzki, T. Grzybek - Oddziaływanie wody z powierzchnią nanokompozytów mineralno-węglowych. Kolokwium Katalityczne, Kraków, 15-18.03.2005, s. 375-376.

SCR, który można zastosować w obszarze niskich temperatur 200 – 250°C (H3). Wyniki tych badań zaprezentowano także w artykule²⁴ i na konferencjach^{25,26}.

²⁴ D. Wierzbicki, **M. Motak**, T. Grzybek, Nowe nanotlenkowe hydrotalkitowe katalizatory do redukcji emisji NO_x, Współczesne problemy ochrony środowiska III, Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska, Gliwice 2015 e- ISBN: 978-83-942601-3-2. s. 291–300.

²⁵ R. Dębek, **M. Motak**, Selektowna redukcja katalityczna NO amoniakiem na katalizatorach hydrotalkitowych zawierających Cu w strukturze „Chemia – tradycja i nowe wyzwania”, 56. zjazd naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego, Siedlce, 16–20 września 2013, materiały zjazdowe, ISBN: 978-83-60988-15-2. s. 503.

²⁶ D. Wierzbicki, R. Dębek, J. Szczurowski, M. Włodarczyk, **M. Motak**, R. Baran, T. Grzybek, Hydrotalcite derived mixed oxides containing Cu, Co and Mn as efficient catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of NO_x with ammonia, XLVII Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, Kraków 16–18.03.2015, ISBN: 978-83-60514-22-1, s. 52–53.

IV.6 KATALIZATORY DO USUWANIA LOTNYCH ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH ORAZ TLENKU WĘGLA

Usuwanie lotnych związków organicznych (LZO) oraz tlenku węgla (CO) to procesy niezwykle istotne z punktu widzenia inżynierii środowiska. Zarówno LZO, jak i CO, występują obok NO_x w gazach odlotowych ze spalania paliw kopalnych. Najbardziej obiecującym sposobem usuwania LZO w przypadku niskich stężeń, jest utlenianie katalityczne. W prowadzonych przeze mnie badaniach jako przedstawiciela LZO użyto etanolu. Przetestowałam katalizatory otrzymane na bazie modyfikowanego bentonitu, wermikulitu i porównawczo montmorillonitu, oraz hydrotalkitu. Przebadalam wpływ szeregu modyfikacji takich jak: aktywacja kwasowa, interkalacja oraz ilość i typ materiału aktywnego na aktywność i selektywność procesu^{27,28}. Badania skuteczności utleniania prowadzono na czystym etanolu (**H4**), ale także na etanolu w obecności NO w mieszaninie reakcyjnej (**H5**). Zarówno aktywność, jak i selektywność katalizatorów do CO₂ była zależna od typu wyjściowego materiału warstwowego, od sposobu wstępnej modyfikacji oraz od ilości, sposobu i typu wprowadzonego materiału aktywnego. Najwyższą aktywnością około 98 % wykazały się katalizatory otrzymane na bazie wermikulitu z jonami miedzi (II) i srebra (I) naniesionymi metodą sorpcji z 3% roztworu azotanu (V). Te same próbki wykazywały także najwyższą selektywność do CO₂.

Katalizatory otrzymane na bazie bentonitu wykazywały znacznie niższe aktywności i selektywności. Najlepszy z tych katalizatorów w temperaturze 350°C umożliwił uzyskanie stopnia konwersji powyżej 70 %, przy selektywności do CO₂ na poziomie 90%. Podobnie jak w przypadku procesu SCR, aktywność katalizatorów powiązana jest z redukowalnością, natomiast nie stwierdzono korelacji z wielkością powierzchni właściwej S_{BET}.

Wyniki tych badań pokazały, że glinokrzemiany warstwowe charakteryzują się dobrą aktywnością i selektywnością w reakcji utleniania etanolu (**H4 i H5**).

²⁷ **M. Motak**, P. da Costa, Modified layered clays as catalysts for VOC oxidation, 2nd international symposium on Air Pollution Abatement Catalysis, 8–11 September 2010 Cracow, Poland, ISBN: 978-83-926523-3-5, s. 309–310.

²⁸ A. Basiura, P. da Costa, **M. Motak**, Modified layered aluminosilicates as catalysts for VOC oxidation, Catalysis for polluting emissions aftertreatment and production of renewable energies, 4th international annual meeting, Zakopane, 7–10 September 2011, ISBN: 978-83-926523-4-2, s. 153–158.

Kolejnym ważnym problemem, z punktu widzenia inżynierii środowiska, jest ograniczenie emisji CO. Może to nastąpić na drodze zagospodarowania odpadowego CO lub przez dopalanie CO do CO₂. W moich pracach wybrałam badania tego drugiego procesu. Przeprowadziłam reakcję utleniania CO na serii katalizatorów uzyskanych na bazie wermikulitu modyfikowanego i niemodyfikowanego kwasowo, bentonitu i handlowego kwasowego montmorillonitu K10. Jako składniki aktywne wprowadziłam jony żelaza, srebra lub miedzi. Badania pokazały, że wermikulity są obiecującymi katalizatorami reakcji utleniania CO. Najlepszą aktywnością charakteryzował się wermikulit dotowany miedzią. Wyniki badań zaprezentowano na międzynarodowych i krajowych konferencjach^{29,30,31,32}.

Zaproponowałam także przebadanie katalizatorów hydrotalkitowych w procesie oczyszczania spalin zawierających CO. Otrzymane katalizatory testowano stosując w reakcji mieszaninę gazowo-powietrzną o składzie: NO, COx, (CO, CO₂), LZO (CH₄, C₃H₆, C₃H₈), H₂, H₂O i O₂, typowym dla spalin silników opalanych paliwem ciekłym (**H6**). Wykonano preparatykę hydrotalkitu oraz jego pochodnych zawierających miedź przy zastosowaniu metody współstrącania lub impregnacji pierwszej wilgotności. Analizę właściwości teksturalnych, strukturalnych oraz powierzchniowych otrzymanych układów przeprowadzono w oparciu o wyniki badań: niskotemperaturowej sorpcji azotu, spektroskopii absorpcyjnej w podczerwieni (FTIR) oraz dyfrakcji promieniowania rentgenowskich (XRD). Analiza dyfraktogramów wykazała, że wprowadzenie jonów miedzi w strukturę hydrotalkitu z zastosowaniem obu testowanych metod nie wpływa na zmianę struktury układu hydrotalkitowego. Aktywacja termiczna w 600°C prowadzi do uzy-

²⁹ J. Figiel, M. Adamowska, P. da Costa, **M. Motak**, Acid-activated layered clays as catalysts for CO oxidation, Catalysis for polluting emissions after treatment and production of renewable energies, 5th international annual meeting, Kazimierz Dolny, 10-12 September 2012, ISBN: 978-83-926523-5-9, s. 83–87.

³⁰ M. Nizio, P. da Costa, M. Adamowska, M. Motak, The investigation of modified vermiculite catalysts for CO oxidation, Catalysis for polluting emissions after treatment and production of renewable energies: 5th international annual meeting, Kazimierz Dolny, 10-12 September 2012, ISBN: 978-83-926523-5-9. S. 47–51.

³¹ B. Samojeden, **M. Motak**, M. Nizio, Modyfikowane wermikulity jako katalizatory w reakcji utleniania CO, 58 zjazd naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego w Gdańsku: 21–25 września 2015, ISBN: 978-83-60988-20-6, s. 274.

³² B. Smojeden, **M. Motak**, The characteristics of modified layered aluminosilicates as catalysts for VOC oxidation, 8th International Conference on Environmental Catalysis, 24 – 27.08.2014 Asheville, NC, USA, s. 1–2, GC-P-27.

skania tlenków amorficznych lub nanotlenków o bardzo małych krystalitach. Niskotemperaturowa sorpcja N_2 pokazała, że zarówno nanotlenkowe katalizatory pochodzenia hydrotalkitowego, jak i katalizatory hydrotalkitowe, posiadają silnie rozwiniętą powierzchnię właściwą zbliżoną do niemodyfikowanego hydrotalkity. Aktywacja termiczna prowadzi do powstania układów o znacznie bardziej rozwiniętej powierzchni właściwej. Obecność miedzi w układzie zwiększa szybkość katalitycznego utlenienia CO , C_3H_6 , C_3H_8 oraz H_2 obecnych w spalinach silników z zapłonem wewnętrznym (**H6**). Otrzymane wyniki zaprezentowano także na konferencjach^{33,34}.

³³ D. Lewińska, Ch. Dujardin, **M. Motak**, A. Shoen, Development of hydrotalcite-based and originated metal oxide for automotive exhaust purification application, GDRI Catalyse Meeting, „Catalysis for polluting emissions after-treatment and production of renewable energies, Wierzbica 2013, 9–12 September, 2013: book of abstracts, s. 203–207.

³⁴ **M. Motak**, D. Lewińska, Ch. Dujardin, R. Dębek Zastosowanie promowanych miedzią hydrotalkitów w reakcji oczyszczania spalin z silników samochodowych, Paliwa i Energia XXI wieku, książka abstraktów konferencji naukowej z okazji Jubileuszu 40-lecia Wydziału Energetyki i Paliw Kraków, 25–26 września 2014 r., s. 20.

IV.7 KATALIZATORY DO CHEMICZNEGO ZAGOSPODAROWANIA CO₂

Chemiczna sekwestracja CO₂ w przeciwieństwie do typowych metod CCS, traktuje CO₂ nie jako uciążliwe zanieczyszczenie, ale jako surowiec, który można przetworzyć na użyteczne produkty chemiczne, przyczyniając się równocześnie do redukcji emisji tego gazu cieplarnianego. Jako proces chemiczny wybrałam suchy reforming metanu (DRM), przy czym celem prowadzonych badań była taka modyfikacja tlenków warstwowych, aby uzyskać aktywny, selektywny i przede wszystkim stabilny katalizator do tego procesu. Reakcja suchego reformingu metanu jest jednym z procesów, które mogą służyć do otrzymywania gazu syntezowego. W porównaniu do reformingu parowego, czyli konwencjonalnej metody otrzymywania mieszaniny wodoru i tlenku węgla, reakcja DRM posiada wiele zalet. Po pierwsze wykorzystuje CO₂ jako jeden z reagentów. Po drugie, w wyniku reakcji otrzymuje się gaz syntezowy o stosunku molowym H₂/CO równym 1. Gaz syntezowy o takim składzie można zastosować do wielu procesów chemicznych, m.in. do produkcji paliw alternatywnych metodą Fischer-Tropsch lub syntezy eteru dimetylowego. Pomimo intensywnych badań prowadzonych w tym zakresie w przeciągu ostatnich 30 lat, proces suchego reformingu metanu nie został jeszcze wprowadzony na skalę przemysłową, ze względu na wysoką endotermiczność reakcji DRM, a także z powodu braku odpowiedniego katalizatora. Problem ciepła koniecznego do reakcji można rozwiązać przez wykorzystanie energii odnawialnej (wiatrowej lub słonecznej) lub jądrowej, lub ewentualnie nadmiaru niewykorzystanej w danym momencie energii uzyskiwanej klasycznie. Można zatem potraktować suchy reforming metanu dodatkowo jako proces magazynowania energii.

Chemiczne zagospodarowanie CO₂ jest interesującą alternatywą względem składowania tego gazu pod warunkiem, że opracuje się odpowiedni katalizator dla procesu. Katalizatory suchego reformingu metanu były przedmiotem wielu badań, w których zwrócono uwagę na szereg aspektów: (1) dobór materiału aktywnego, nośnika i promotorów, (2) różne metody preparatyki czy (3) problemy dezaktywacji, szczególnie przez zakoksowanie. Jako materiały aktywne badano, w literaturze, metale szlachetne (Rh, Ru, Pd, Pt, Ir) oraz inne wybrane metale d-elektronowe, np. Ni. Wykazano, że metale szlachetne (przy zastosowaniu danego nośnika) są na ogół bardziej aktywne niż Ni, ale również są one drogie i znacznie mniej dostępne od tego ostatniego. Równocześnie natura nośnika w znaczącym stopniu modyfikuje właściwości katalizatora.

lityczne, a istotnymi parametrami w tym przypadku są wielkość powierzchni właściwej i właściwości kwasowo-zasadowe. Zgodnie z badaniami mechanizmu procesu DRM, obecność centrów zasadowych ma istotny wpływ na adsorpcję i dysocjację CO_2 na katalizatorach. Niemniej jednak najbardziej istotnym problemem w przypadku katalizatorów suchego reformingu metanu była, dla dotychczas badanych katalizatorów, ich niezadawalająca stabilność w funkcji czasu. W większości prac rejestrowano szybkie osadzanie się depozytu węglowego, co prowadziło do znaczącego spadku aktywności. Drugim, po zakoksowaniu, istotnym mechanizmem dezaktywacji jest spiekanie małych krystalitów materiału aktywnego. Zjawisko to prowadzi do zmniejszenia ilości centrów aktywnych, przy czym istotną rolę odgrywa oddziaływanie między nośnikiem a materiałem aktywnym. Również metoda preparatyki, zarówno nośnika, jak i sposób nanoszenia materiału aktywnego, mają istotny wpływ na aktywność i stabilność. Moje badania ukierunkowałam na opracowanie nowego aktywnego katalizatora o zwiększonej stabilności. Praca wykonywana była w ramach projektu strategicznego „Technologie wspomagające rozwój bezpiecznej energetyki jądrowej”, zadanie 15 - Preparatyka oraz badania fizykochemiczne katalizatorów do suchego reformingu metanu, którego to zadania byłam kierownikiem.

Zaproponowałam zastosowanie materiałów hydrotalkitowych w procesie DRM. Celem uzyskania optymalnych właściwości katalitycznych hydrotalkitu przebadano szereg modyfikacji: zmienny skład chemiczny (Ni, Mg, Al, Ce i/lub Cu), zmienna temperatura kalcynacji (**H7**), różne metody wprowadzania promotora i materiału aktywnego (próbki o zmiennych wartościach stosunku molowego $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$, $\text{Ni}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ oraz $\text{Ce}^{3+}/\text{Al}^{3+}$) (**H8, H10, H11**), różną zawartość promotora i materiału aktywnego (**H9 - H11**). W toku realizacji pracy przygotowano 43 próbki materiałów hydrotalkitowych, dla których przeprowadzono szerokie badania cech fizykochemicznych metodami: XRD, FTIR, UV – VIS, TEM, SEM, TPR, termoprogramowanej desorpcji CO_2 , niskotemperaturowej sorpcji azotu. Badania te pozwoliły na określenie preparatyki optymalnej dla uzyskania aktywnych, selektywnych i stabilnych katalizatorów DRM. Na podstawie wyników badań katalitycznych 40 próbek w temperaturze 550, 650 i 750°C wytypowałam najlepsze katalizatory do testów stabilności. Aktywność katalityczna wszystkich próbek wzrastała wraz ze wzrostem temperatury. Stopnie konwersji CH_4 i CO_2 w temperaturze 750°C wynosiły dla badanych katalizatorów ponad 90%, a stosunek molowy H_2/CO był zbliżony do jedności.

Na podstawie otrzymanych wyników można było również stwierdzić, że wpływ poszczególnych reakcji ubocznych na całkowity przebieg procesu silnie zależy od temperatury reakcji. Dodatkowo, mechanizm reakcji dla próbek o wysokiej i średniej zawartości niklu znacznie się różni (**H11**). Metoda wprowadzania niklu wpływa na ilość i moc wiązania niklu z powierzchnią nośnika, a co za tym idzie na wielkość krystalitów (**H8**, **H11**). Różny jest również promujący wpływ związków ceru. Mimo, iż badania XRD wykazały obecność grafitu na powierzchni katalizatora po reakcji, co świadczy o formowaniu się depozytów węglowych, 24-godzinne testy przeprowadzone dla badanych układów wykazały stabilną pracę katalizatorów w badanych temperaturach.

Wprowadzenie nadmiaru metanu do środowiska reakcji dla odpowiednio przygotowanych próbek na bazie hydrotalkitu niklowo - magnezowego, spowodowało wzrost stopnia konwersji CO₂ zgodnie z regułą przekory. Testy z różnymi mieszankami substratów potwierdziły również, że przebieg procesu suchego reformingu metanu zależy od temperatury, ilości niklu w próbce oraz dodatku ceru. Przeprowadzenie reakcji rozkładu metanu na badanych katalizatorach, udowodniło wpływ tej reakcji ubocznej na przebieg procesu DRM. Dodatkowo potwierdziło, że wprowadzenie ceru do układu katalizatora obniża aktywność w reakcji rozkładu metanu, a zatem pozytywnie wpływa na przebieg całego procesu (**H8**).

Uzyskane do tej pory wyniki badań pozwalają jednoznacznie stwierdzić, że katalizatory uzyskane na bazie hydrotalkitu wykazują wysoką aktywność w temperaturze 750 °C oraz stabilną pracę podczas 24 - godzinnych testów. Ich wysoka aktywność katalityczna może być rezultatem:

- dużej ilości centrów zasadowych (CO₂-TPD) – co ułatwia adsorpcję CO₂, a tym samym utlenianie in situ depozytów węglowych w reakcji: $\text{CO}_2 + \text{C} \rightarrow 2 \text{CO}$,
- małej wielkości krystalitów niklu (TEM), co jest korzystne, gdyż reakcje uboczne (rozkład CH₄, reakcja Boudouard'a, które odpowiadają za tworzenie się depozytów węglowych, przebiegają łatwiej na dużych krystalitach niklu,
- silnego oddziaływania pomiędzy niklem a nośnikiem (H₂-TPR), co utrudnia spiekanie materiału aktywnego, i pośrednio, jak zaznaczono wyżej może mieć wpływ na hamowanie powstawania depozytów węglowych,

- dodatku ceru (analiza elementarna), co wpływa na właściwości redoks, a zatem również pomaga w usuwaniu depozytów węglowych. Wyniki omawianych badań przedstawiałam również na konferencjach krajowych^{35,36,37,38,39,40} i zagranicznych^{41,42,43,44,45,46,47,48,49,50,51,52}.

³⁵ R. Dębek, **M. Motak**, P. Kaszuba Charakterystyka FTIR, XRD katalizatorów hydrotalkitowo-niklowych, „Chemia – tradycja i nowe wyzwania” 56. zjazd naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego, Siedlce, 16–20 września 2013, materiały zjazdowe, ISBN: 978-83-60988-15-2, s. 524.

³⁶ R. Dębek, K. Zubek, M. Adamowska, **M. Motak**, P. da Costa, T. Grzybek, Mixed oxides derived from hydrotalcites as a catalysts for low temperature dry reforming of methane, XLVI Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, 19–21.03.2014 Kraków, ISBN: 978-83-60514-19-1, s. 58–59.

³⁷ R. Dębek, **M. Motak**, P. da Costa, T. Grzybek, Suchy reforming metanu katalizowany materiałami hydrotalkitowymi z różną zawartością niklu w strukturze, 57. Zjazd naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego, Częstochowa, 14–18 września 2014, ISBN: 978-83-931072-6-1, s. 271.

³⁸ R. Dębek, **M. Motak**, M. E. Galvez, T. Grzybek, P. da Costa The effect of basicity on the catalytic performance of hydrotalcite-derived catalysts in the dry reforming of methane, XLVII Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne: Kraków 16–18.03.2015, s. 90 – 91.

³⁹ R. Dębek, **M. Motak**, M. E. Galvez, P. da Costa, D. Wierzbicki, Badanie właściwości zasadowych materiałów pochodzenia hydrotalkitowego zawierających nikiel, 58 zjazd naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego w Gdańsku: 21–25 września 2015, ISBN: 978-83-60988-20-6, s. 62.

⁴⁰ Dębek, **M. Motak**, T. Grzybek, P. da Costa, Utylizacja CO₂ metodą suchego reformingu metanu, 58 Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego w Gdańsku, 21-25.09.2015, ISBN: 978-83-60988-20-6, s. 275.

⁴¹ R. Dębek, K. Zubek, **M. Motak**, P. da Costa, T. Grzybek, Hydrotalcite-like materials as the catalysts precursors for the dry reforming of methane, GDRI Catalyse Meeting „Catalysis for polluting emissions after treatment and production of renewable energies, Wierzba 2013, 9–12 September, 2013, book of abstracts CD.

⁴² R. Dębek, K. Zubek, **M. Motak**, P. da Costa, T. Grzybek, On the effect of preparation of Ni-hydrotalcites based catalysts for low temperature dry reforming of methane, TOCAT7, Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology, June 1–6, 2014, Kyoto, Japan, s. 45.

⁴³ R. Dębek, K. Zubek, **M. Motak**, P. da Costa, T. Grzybek, Effect of cerium addition to hydrotalcite based catalysts for low-temperature methane dry reforming, TOCAT7, Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology, June 1–6, 2014, Kyoto, Japan, s. 80.

⁴⁴ R. Dębek, A. Gramatyka, **M. Motak**, T. Grzybek, P. da Costa H₂ and CO production by methane dry reforming over layered double hydroxides derived catalysts, ENEFM 2014, 2nd International Congress on Energy Efficiency and Energy Related Materials InterM2014, 2nd International Multidisciplinary Microscopy and Microanalysis congress & exhibition, Oludeniz, Turkey, October 16–19, 2014, book of abstracts s. 187.

Oprócz badań laboratoryjnych, wybrane katalizatory zostały przetestowane w skali półtechnicznej. Uzyskane wyniki wskazują, że są to obiecujące katalizatory, o potencjalnej możliwości ich zastosowania w skali przemysłowej.

⁴⁵ R. Dębek, M. Radlik, **M. Motak**, P. da Costa, T. Grzybek, W. Turek, Ni-containing Ce-promoted hydrotalcite derived materials as catalysts for CO₂ reforming of methane. Pt. 2, Catalytic tests at low temperature, AWPAC international symposium on Air & water pollution abatement catalysis, 1–5.09.2014 Kraków, ISBN: 978-83-60514-20-7, s. 124.

⁴⁶ R. Dębek, **M. Motak**, P. da Costa, T. Grzybek, Ni-containing Ce-promoted hydrotalcite derived materials as catalysts for CO₂ reforming of methane. Pt. 1, Characterization of catalysts, AWPAC international symposium on Air & water pollution abatement catalysis, 1–5.09.2014 Kraków, ISBN: 978-83-60514-20-7, s. 51.

⁴⁷ R. Dębek, K. Zubek, M. Adamowska, **M. Motak**, P. da Costa, T. Grzybek, Low temperature dry reforming of methane over hydrotalcite derived Ni/Mg/Al and Cu/Mg/Al mixed oxides. 8 th International Conference on Environmental Catalysis, 24 – 27.08.2014 Asheville, NC, USA.

⁴⁸ R. Dębek, M. Adamowska, **M. Motak**, P. da Costa, T. Grzybek, Hydrotalcite derived catalysts with different Ni/Mg/Al. molar ratios as a catalyst for low temperature dry reforming of methane. 8 th International Conference on Environmental Catalysis, 24 – 27.08.2014 Asheville, NC, USA.

⁴⁹ R. Dębek, **M. Motak**, P. da Costa, T. Grzybek, Ni-containing Ce-promoted hydrotalcite derived materials as catalysts for CO₂ reforming of methane. Pt. 1, Characterization of catalysts AWPAC international symposium on Air & water pollution abatement catalysis: 1–5.09.2014 Kraków — ISBN: 978-83-60514-20-7. s. 51.

⁵⁰ R. Dębek, M. Radlik, **M. Motak**, P. da Costa, T. Grzybek, W. Turek, Ni-containing Ce-promoted hydrotalcite derived materials as catalysts for CO₂ reforming of methane. Pt. 2, Catalytic tests at low temperature AWPAC international symposium on Air & water pollution abatement catalysis, 1–5.09.2014 Kraków. ISBN: 978-83-60514-20-7. s. 124.

⁵¹ R. Dębek, **M. Motak**, M.E. Galvez, T. Grzybek, P. Da Costa: On the effect of Zr and Ce promoters in nickel containing hydrotalcite-derived catalysts for hydrogen production in dry methane reforming. ANM 2015 1st International conference on Hydrogen Energy, 20-22.07.2015 Aveiro, Portugal.

⁵² R. Dębek, **M. Motak**, E. Galvez, T. Grzybek, P. Da Costa, Catalytic Production of Hydrogen and Carbon Monoxide Via Methane Dry Reforming Reaction Over Hydrotalcite-Derived Ni/Mg/Al Mixed Oxides Promoted with Zr and/or Ce. 2015 AIChE Annual Meeting, 08-13.11.2015, Salt Lake City, USA.

IV.8 PODSUMOWANIE

Od wielu lat zajmuję się badaniem nowych materiałów w procesach ważnych dla inżynierii środowiska, takich jak SCR, chemiczna sekwestracja CO₂, utlenianie LZO czy utlenianie CO. Badałam wpływ parametrów preparatyki na właściwości sorpcyjne i katalityczne materiałów warstwowych. Wykazałam, że glinokrzemiany warstwowe są tanim materiałem, a po odpowiednio prowadzonej modyfikacji, mogą stać się wartościowym produktem dla inżynierii środowiska. Również badana przeze mnie druga grupa materiałów warstwowych – hydrotalkitów – pozwala na projektowanie struktury, tekstury i właściwości fizykochemicznych katalizatorów w procesach inżynierii środowiska. Obie grupy materiałów są bardzo wytrzymałe termicznie (zwłaszcza hydrotalkity) i mechanicznie. Materiały te są przyjazne dla środowiska. W dobie coraz bardziej zaostrzanych norm emisyjnych koniecznym jest oczyszczenie gazów odlotowych i ścieków. Moje badania pokazują, że odpowiednio poprowadzona preparatyka i modyfikacja pozwala na uzyskanie niewielkim kosztem cennych materiałów katalitycznych. W tym celu wybrałam procesy szczególnie ważne dla inżynierii środowiska, takie jak usuwanie NO_x, usuwanie LZO i CO, oraz chemiczne zagospodarowanie CO₂. Dla tych procesów przeanalizowałam wpływ sposobu modyfikacji omawianych materiałów i wskazałam kierunki, które prowadzą do nowych, ulepszonych katalizatorów. Zdefiniowanie tych warunków dało możliwości wprowadzenia takich układów do zastosowań przemysłowych. Część uzyskanych materiałów została przeze mnie przetestowana w skali półtechnicznej (hydrotalkity w procesie DRM) lub bezpośrednio na układach rzeczywistych (hydrotalkity do oczyszczania spalin z silnika Diesla i modyfikowane glinokrzemiany warstwowe w procesach oczyszczania ścieków).

Przeprowadzone prace badawcze wytyczyły nowe ścieżki przygotowania aktywnych, selektywnych i stabilnych katalizatorów również do innych, jeszcze nie rozwiązanych na skalę przemysłową procesów, np. uwodornienie CO₂ do paliw gazowych i ciekłych, lub katalityczna przeróbka odpadowych polimerów na paliwa.

W świetle zmieniających się przepisów można oczekiwać, że proponowane układy znajdą zastosowanie w różnych gałęziach inżynierii środowiska, przede wszystkim w przemyśle energetycznym, ale także cementowym, jak również do redukcji zanieczyszczeń ze źródeł mobilnych.

IV.9 NAJWAŻNIEJSZE OSIĄGNIĘCIA NAUKOWE

Za największe osiągnięcia prowadzonych prac badawczych przedstawionych do oceny jako osiągnięcie naukowe uważam:

- 1) Określenie warunków preparatyki aktywnego i selektywnego katalizatora procesu DeNOx uzyskanego poprzez interkalację naturalnego montmorillonitu tlenkiem glinu oraz modyfikację warstwą węglową z wprowadzoną miedzią, pracującego w obszarze poniżej 300°C (**H1, H2**).
- 2) Określenie warunków preparatyki aktywnego i selektywnego katalizatora procesu DeNOx uzyskanego na bazie hydrotalkitu potrójnie dotowanego metalami przejściowymi, pracującego w obszarze niskotemperaturowym (**H3**).
- 3) Opracowanie preparatyki aktywnych i selektywnych katalizatorów na bazie modyfikowanych glinokrzemianów warstwowych z miedzią jako składnikiem aktywnym katalitycznie w procesach utleniania lotnych związków organicznych (LZO) (**H4,H5**).
- 4) Opracowanie preparatyki katalizatora na bazie hydrotalkitu modyfikowanego miedzią do utleniania CO (**H6**).
- 5) Pionierskie, w skali światowej, badania nad zastosowaniem materiałów nanotlenkowych pochodzenia hydrotalkitowego modyfikowanych niklem i promowanymi cerami jako katalizatorów procesu suchego reformingu metanu (DRM) (**H7 – H11**).

V. INFORMACJE O POZOSTAŁYCH OSIĄGNIĘCIACH

V.1 DZIAŁALNOŚĆ NAUKOWA DO DOKTORATU

Po rozpoczęciu pracy na Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie w grudniu 1994 roku rozwijałam zainteresowania naukowe obejmujące problemy preparatyki nowego typu materiałów sorpcyjnych pozyskiwanych na bazie naturalnego montmorillonitu wyodrębnionego ze skały bentonitowej oraz ich właściwości sorpcyjnych względem gazów i par substancji polarnych i apolarnych. Szczególnie zainteresowałam się preparatyką i charakterystyką karbonizatów montmorillonitowo – węglowych otrzymywanych przez wprowadzanie poliakryloamidu w strukturę naturalnego montmorillonitu i jego karbonizację^{53,54,55}. Ponieważ wprowadzanie polimeru do niemodyfikowanego montmorillonitu obniżało znacząco właściwości sorpcyjne układu, dlatego zaproponowałam eksperyment, polegający na wprowadzeniu prekursora materiału węglowego w przestrzenie międzypakietowe smektytu modyfikowanego jonami akwa-hydroksoglinu. Badania pokazały, że wprowadzanie polimeru do wstępnie modyfikowanego oligokationami hydroksoglinu i niemodyfikowanego montmorillonitu, znacząco zmienia dostępność części mineralnej i węglowej^{56,57}.

Na otrzymanych mieszanych układach, przeprowadziłam badania sorpcji substancji polarnych i apolarnych takich jak woda, metanol, tetrachlorek węgla i benzen, których rezultaty

⁵³ **M. Motak**, A. Krzyżanowski, J. Smarzowski, M. Żyła, Próby wykorzystania odpadowego montmorillonitu do wytwarzania adsorbentów węglowo-nieorganicznych, III Krajowa Konferencja Nowe Materiały Węglowe, Ustroń - Jaszowiec, 21 - 23.11. 1996.

⁵⁴ T. Grzybek, A. Krzyżanowski, **M. Motak**, M. Żyła, Podstawowe własności sorbentów mineralno - węglowych, Konferencja "Chemia Fizyczna Zjawisk Powierzchniowych", Kraków 09.06. - 10.06. 1997.

⁵⁵ **M. Motak**, A. Krzyżanowski, J. Smarzowski, Próby modyfikacji montmorillonitu syntetycznym polimerem, Karbo - Energochemia - Ekologia, 3 (1997) 112.

⁵⁶ T. Grzybek, A. Krzyżanowski, **M. Motak**, M. Żyła, Preparation and texture of mineral-carbonaceous sorbents, Polish J. Chem., 72 (1998) 1242.

⁵⁷ T. Grzybek, A. Krzyżanowski, **M. Motak**, M. Żyła, H. Papp, Struktura i własności adsorpcyjne sorbentów mineralno-węglowych, konferencja „Węgiel - sorbenty węglowe”, Kraków, 25 - 26.06. 1998.

przedstawiono na trzech krajowych konferencjach^{58,59,60}. Zaproponowałam i przeprowadziłam preparatykę próbek nanokompozytu na bazie montmorillonitu wstępnie aktywowanego kwasowo. Dla tak otrzymanych układów przeprowadziłam podstawowe badania charakteryzujące strukturę i teksturę oraz badania sorpcji wody. Uzyskane rezultaty tych badań przedstawiono na konferencjach krajowych i zagranicznych^{61,62,63,64} oraz były podstawą artykułów^{65,66,67}.

Podsumowaniem moich zainteresowań naukowych była obroniona w styczniu 2003 roku praca doktorska pt.: „**Preparatyka i budowa nanokompozytów węglowo – montmorillonitowych**” w specjalności technologia chemiczna. Praca została wykonana i obroniona na Wydziale Paliw i Energii (obecnie Energetyki i Paliw) pod opieką dr hab. Teresy Grzybek, prof. AGH. Do

⁵⁸ T. Grzybek, **M. Motak**, A. Krzyżanowski, H. Papp, M. Żyła, Wykorzystanie zużytych sorbentów mineralnych jako katalizatorów SCR, XXX Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, Kraków, 03. - 04.02. 1998.

⁵⁹ T. Grzybek, A. Krzyżanowski, **M. Motak**, M. Żyła, Nanokompozyty węglowo-montmorillonitowe - preparatyka, budowa, własności i zastosowanie, konferencja „AGH wobec wyzwań XXI wieku w kształceniu, badaniach naukowych i współpracy z przemysłem”, Kraków, 24 - 25.06. 1999, str. P – 13.

⁶⁰ T. Grzybek, A. Krzyżanowski, **M. Motak**, M. Żyła Smektyty modyfikowane, charakterystyka oraz wybrane aspekty ich praktycznego zastosowania Konferencja VI Forum Zeolitowe, Kołobrzeg, 05 - 07.05. 1999, str. 24.

⁶¹ T. Grzybek, A. Krzyżanowski, **M. Motak**, M. Żyła Preparatyka nanokompozytów węglowo – mineralnych na bazie smektytów traktowanych kwasowo, Materiały Ogólnopolskiego Seminarium „Węgiel sorbenty i wyroby węglowe 2000”, Kraków, 1 – 16. 06. 2000 P III – 9, str. 136.

⁶² T. Grzybek, J. Klinik, **M. Motak**, H. Papp, M. Żyła, Sorption properties of montmorillonites modified with carbonaceous deposits, Proc Int. Conf. Eurocarbon 2000, Berlin 10 – 14. 07. 2000, str. 637.

⁶³ T. Grzybek, **M. Motak**, M. Żyła, Wpływ grup Al – OH warstw glinokrzemianowych montmorillonitu na wprowadzanie depozytu węglowego, XXXIII Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, Kraków, 21 – 23.03. 2001.

⁶⁴ T. Grzybek, A. Krzyżanowski, **M. Motak**, M. Żyła, Sorpcja par substancji polarnych i apolarnych na nanokompozytach mineralno-węglowych XXXIV Ogólnopolskiego Kolokwium Katalitycznego, Kraków, 20–22 marca 2002, s. 134.

⁶⁵ T. Grzybek, J. Klinik, **M. Motak**, H. Papp, M. Żyła, Montmorillonites modified with carbonaceous deposits, J. Colloid Interface Science, 227 (2000) 291.

⁶⁶ T. Grzybek, **M. Motak**, A. Krzyżanowski, H. Papp, Structure and sorption properties of acid – pretreated montmorillonites modified with carbon deposits, Polish Journal of Environmental Studies, 11 sup. III (2002) 65

⁶⁷ T. Grzybek, **M. Motak**, M. Żyła, Badania teksturalne i sorpcyjne montmorillonitu modyfikowanego depozytem węglowym, Chemia, Inżynieria Ekologiczna 9 (2002) 585.

oryginalnych osiągnięć pracy należą: (1) ustalenie wpływu doboru parametrów preparatyki (podpórkowanie oligokationami glinu, wstępna modyfikacja kwasowa, typ i temperatura karbonizacji) strukturę i teksturę materiału węglowo – montmorillonitowego; (2) określenie mechanizmu wiązania polimeru z badaną fazą nieorganiczną; (3) ustalenie wpływu wprowadzonego depozytu węglowego na hydrofilowość powierzchni; (4) ustalenie wpływu wprowadzonego depozytu węglowego na właściwości kwasowe układu.

Praca doktorska uzyskała wyróżnienie, a wraz z publikacjami była podstawą przyznania w 2003 roku Nagrody Rektora za osiągnięcia naukowe za rok 2002.

V.2 DZIAŁALNOŚĆ NAUKOWA PO DOKTORACIE

Po obronie pracy doktorskiej zajęłam się preparatyką i charakterystyką materiałów katalitycznych otrzymywanych na bazie materiałów warstwowych: glinokrzemianów i hydrotalokitów.

W 2004 roku uzyskałam trzymiesięczne Stypendium Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej na Wydziale Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu u Profesora Jerzego Zawadzkiego, który dysponował wówczas unikatową w skali kraju aparaturą umożliwiającą rejestrację widm w podczerwieni w trakcie procesów adsorpcji, desorpcji, a także podczas prowadzenia reakcji in-situ. Tego typu aparatura dopiero obecnie jest dostępna w ofertach handlowych jako tzw. „OPERANDO”. Praca na UMK w znaczący sposób poszerzyła moją znajomość wykonywania i analizowania badań metodą spektroskopii absorpcyjnej w podczerwieni, a w szczególności możliwości jej niestandardowego wykorzystania.

W ramach tego stypendium nawiązałam także współpracę z dr Grzegorzem Szymańskim i przeprowadziłam badania i dyskusję wyników sorpcji ditlenku siarki na przygotowanych przez niego materiałach na bazie węgla aktywnego. Wyniki tych badań zostały przedstawione na

konferencji APAC⁶⁸, a po zastosowaniu modeli sorpcyjnych przez zespół prof. dr. hab. R. Rychlickiego stały się podstawą artykułu w czasopiśmie Langmuir⁶⁹ oraz rozdziału w monografii „Węgiel aktywny w ochronie środowiska i przemyśle”⁷⁰.

Po zakończeniu doktoratu zajęłam się także badaniami nad zagadnieniami zastosowania modyfikowanych węgli aktywnych w katalizie^{71,72,73 74,75,76,77,78}. Moim zadaniem jest charakte-

⁶⁸ G.S. Szymański, **M. Motak**, T. Grzybek - Adsorption of sulphur dioxide on modified activated carbons. Book of Extended Abstracts, APAC 2005, 21-24.09.2005, (abstrakt str. 145-146), Kraków, Poland ISBN 83-916351-2-0.

⁶⁹ S. Furmaniak, A.P. Terzyk, G.S. Szymański, P.A. Gauden, **M. Motak**, P. Kowalczyk, G. Rychlicki, „Thermodynamics of the CMMS approach and carbon surface chemistry in SO₂ adsorption”, Langmuir, 22 (16) (2006) 6887-6892.

⁷⁰ S. Furmaniak, A.P. Terzyk, P.A. Gauden, G.S. Szymański, G. Rychlicki, **M. Motak** - Węgiel aktywny w ochronie środowiska i przemyśle, Częstochowa, 2008, 241–246. ISBN 978-83-7193-377-6.

⁷¹ T. Grzybek, J. Klinik, **M. Motak**, H. Papp, Nitrogen promoted active carbons as catalytic supports.2. The influence of Mn promotion on the structure and catalytic properties in SCR. Catalysis Today 137 (2008) 235-241.

⁷² T. Grzybek, J. Klinik, **M. Motak**, H. Papp - Nitrogen-promoted Active Carbons as Catalytic Supports.1. The Influence of Mn Promotion on the Structure and Catalytic Properties in SCR, International Symposium on Air and Water Pollution Abatement AWWA 2007, Zakopane 21-23.06.2007, (abstrakt str. 17-18).

⁷³ T. Grzybek, **M. Motak**, J. Klinik, B. Samojeden, H. Papp - Modified carbonaceous materials and layered clays as DeNOx catalysts. Proc. International research Group (GDRI), International Annual Meeting 2007, 19-21.09.2007 Zakopane, Poland, (abstrakt, str. 51-55) ISBN 978-83-916351-3-1.

⁷⁴ T. Grzybek, J. Klinik, **M. Motak**, B. Samojeden Modified carbonaceous materials in DeNOx reaction, NOEA 2011: international symposium on Nitrogen Oxides Emission Abatement: 4–7 September 2011, Zakopane.

⁷⁵ B. Samojeden, **M. Motak**, Badania skuteczności regeneracji modyfikowanych węgli aktywnych – katalizatorów w reakcji SCR-NH₃ Chemik: nauka-technika-rynek; ISSN 0009-2886. 2012 nr 7 suppl. s. 462, 7 Kongres technologii chemicznej: technologia chemiczna dzisiaj i jutro: 8–12 lipca 2012 r., Kraków.

⁷⁶ B. Samojeden, **M. Motak**, A. Olszowy, Możliwości regeneracji katalizatorów na bazie węgli aktywnych stosowanych w reakcji selektywnej redukcji katalitycznej tlenków azotu amoniakiem „Chemia – tradycja i nowe wyzwania” 56. zjazd naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego: Siedlce, 16–20 września 2013, ISBN: 978-83-60988-15-2. s. 511–512.

⁷⁷ **M. Motak**, B. Samojeden, T. Grzybek, J. Klinik Porównanie wpływu modyfikowania węgla aktywnego Fe²⁺ i Mn²⁺ na jego właściwości katalityczne w reakcji SCR-NH₃ „Chemia – tradycja i nowe wyzwania,” 56. zjazd naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego: Siedlce, 16–20 września 2013, materiały zjazdowe PTCh, Uniwersytet Przyrodniczo-Humanistyczny w Siedlcach, SITPChem. ISBN: 978-83-60988-15-2. s. 510–511.

⁷⁸ P. Drużkowski, M. Ćwiżewicz, K. Świder, M. Radlik, **M. Motak**, B. Samojeden Comparison of SCR catalyst effectiveness based on modified activated carbon promoted Cu in NH₃-SCR, GDRI Catalyse Meeting: „Catalysis for

rystyka sorpcyjna materiałów węglowych, ocena przydatności preparowanych węgli w porównaniu ze standardowo stosowanymi materiałami w poszczególnych procesach usuwania zanieczyszczeń z gazów odlotowych i ścieków. Moja znajomość zastosowania materiałów nieorganicznych ma tu szczególne znaczenie ze względów porównawczych.

Od 2008 roku badam również zastosowanie modyfikowanych glinokrzemianów jako sorbentów do usuwania typowych zanieczyszczeń ze ścieków komunalno – przemysłowych. Badania prowadzono we współpracy z Miejsko – Przemysłową Oczyszczalnią Ścieków w Oświęcimiu. Ze względu na ogromne znaczenie tego problemu dla inżynierii środowiska, zajęłam się modyfikacją glinokrzemianów do usuwania zanieczyszczeń z fazy ciekłej. Przeprowadzałam skuteczność różnego typu modyfikacji glinokrzemianów warstwowych, montmorillonitu i bentonitu w oczyszczaniu rzeczywistych ścieków surowych, pochodzących z ww. oczyszczalni. Badania skuteczności oczyszczania prowadziłam względem typowych zanieczyszczeń (metali ciężkich: niklu, ołowiu, cynku, miedzi; fenolu, fosforu, azotu amonowego i z azotanów). Oznaczanie zawartości badanych substancji prowadziłam zgodnie z Polskimi Normami. Badane układy okazały się dobrymi sorbentami, a ich skuteczność była zależna od sposobu modyfikacji. Po cyklu adsorpcyjnym ścieki spełniały normy wodno – prawne dla wód zrzucanych do rzek. W niektórych przypadkach efektywność działania sorbentów była wyższa, niż w tradycyjnie stosowanych metodach, a najlepszym okazał się organomontmorillonit stosowany do usuwania fenolu. Wyniki eksperymentu przedstawiłam w publikacji i na konferencjach^{79,80,81}. Obecnie od kilku lat zajmuję się także badaniem skuteczności usuwania nowoidentyfikowanych zanieczyszczeń w ściekach, takich jak farmaceutyki i produkty ich metabolizmu. Zaproponowałam

polluting emissions aftertreatment and production of renewable energies: Wierzbica 2013, 9–12 September, 2013: book of abstracts. — Wersja do Windows. Dysk Flash. s. 241–244.

⁷⁹ **M. Motak**, I. Hnat, Application of modified pillared aluminosilicates for sewage purification, APAC 2010, 2nd international symposium on Air Pollution Abatement Catalysis, 8–11 September 2010 Cracow, Poland, ISBN: 978-83-926523-3-5, s. 389–391.

⁸⁰ B. Samojeden, I. Hnat, **M. Motak** Zastosowanie modyfikowanych glinokrzemianów warstwowych do oczyszczania, 7 Kongres technologii chemicznej, technologia chemiczna dzisiaj i jutro, 8–12 lipca 2012 r., Kraków, nauka-technika-rynek, Chemik ISSN 0009-2886. — 2012 nr 7 suppl. s. 370.

⁸¹ A. Węgrzyn, R. Dębek, L. Chmielarz, M. Ćwizewicz, **M. Motak**, Sorpcja niklu na naturalnych i zmienionych wermikulitach Sorbenty mineralne, surowce, energetyka, ochrona środowiska, nowoczesne technologie. Kraków 2013, Wydawnictwa AGH, 2013, 529–546, ISBN: 978-83-7464-629-1.

zastosowanie modyfikowanych materiałów warstwowych jako sorbentów do usuwania tych związków. Wyniki przedstawiono w publikacjach^{82,83} i na konferencjach^{84,85}.

Od roku 2008 prowadzę także badania nad zastosowaniem glinokrzemianów warstwowych jako katalizatorów w reakcjach utylizacji odpadów. Jednym z badanych procesów było przetwarzanie gliceryny, jako produktu odpadowego po procesach produkcji biopaliw. Biorąc pod uwagę fakt, że spalanie gliceryny prowadzi do wtórnych zanieczyszczeń, przetwarzanie jej na produkty użyteczne ma ogromne znaczenie z punktu widzenia inżynierii środowiska. Jedną z możliwości jest produkcja akroleiny, która obecnie na skalę przemysłową oparta jest na przetwarzaniu propylenu, otrzymywanego z ropy naftowej. Dostęp do taniej gliceryny, będącej produktem odpadowym z produkcji biopaliw, szczególnie transestryfikacji olejów, otwiera nowe możliwości. Przepadałam aktywność katalizatorów otrzymanych na bazie montmorillonitów podpieranych hydroksokationami tytanu w reakcji dehydratacji glicerolu. Selektywność układów badano w odniesieniu do akroleiny i hydroksyacetonu. Wyniki badań przedstawiłam na konferencjach międzynarodowych⁸⁶, oraz w artykule opublikowanym w *Catalysis Today*⁸⁷. Przepadano także wpływ obecności lub braku tlenu na proces dehydratacji glicerolu.

⁸² K. Styszko, N. Dziewit, **M. Motak**, Wykorzystanie sorbentów mineralnych oraz węgla aktywnego do oczyszczania przepracowanych glikolowych cieczy Paliwa i energia XXI wieku, Kraków 2014, 557–569, Wydawnictwo Naukowe „Akapit”, 2014. — ISBN: 978-83-911589-6-8.

⁸³ K. Styszko, K. Nosek, **M. Motak**, Katarzyna Styszko, K. Bester, Preliminary selection of clay minerals for the removal of pharmaceuticals, bisphenol A and triclosan in acidic and neutral aqueous solutions, *Comptes Rendus Chimie*, 18 (2015) 1134–1142, 2015.

⁸⁴ K. Styszko, K. Nosek, **M. Motak**, Removal of selected pharmaceuticals, bisphenol A and triclosan from waste water by sorption to clay minerals, AWPAC international symposium on Air & water pollution abatement catalysis, 1–5.09.2014 Kraków ISBN: 978-83-60514-20-7, s. 109.

⁸⁵ K. Styszko, N. Dziewit, **M. Motak**, Wykorzystanie sorbentów mineralnych oraz węgla aktywnego do oczyszczania przepracowanych glikolowych cieczy niskokrzepnących, Paliwa i Energia XXI wieku, książka abstraktów konferencji naukowej z okazji Jubileuszu 40-lecia Wydziału Energetyki i Paliw, Kraków, 25–26 września 2014 r., s. 31.

⁸⁶ M. Knapczyk, W. Suprun, H. Papp, **M. Motak**, T. Grzybek, Conversion of by-product from biodiesel production Catalysis for environment, depollution, renewable energy and clean fuels, 3th international annual meeting 2009, Zakopane, 9–12 September 2009. ISBN 978-83-926523-2-8, s. 161–166.

⁸⁷ M. Knapczyk, **M. Motak**, W. Suprun, H. Papp, T. Grzybek, Catalytic aspects of biodiesel fuel byproduct valorization, *Catalysis Today*, 176 (2011) 331 – 335.

Innym badaniem przeze mnie procesem jest otrzymywanie paliw alternatywnych. Jest to duże wyzwaniem technologiczne, którego celem jest ochrona złóż paliw kopalnych. Jednym ze związków chemicznych, który można potencjalnie wykorzystać jako paliwo przyszłości jest eter dimetylowy (DME). Zaletą DME jest możliwość użycia go w silnikach obecnie produkowanych, spaliny są czystsze i zawierają mniej gazów cieplarnianych w porównaniu do spalania paliwa konwencjonalnego, czy innych paliw alternatywnych np. biodiesla, bionafty, metanolu itp. Nie ma ponadto konieczności budowania nowej infrastruktury do przesyłu, gdyż możliwy jest transport DME istniejącą siecią do transportu i magazynowania LPG lub gazu ziemnego. Przeprowadzałam w tym celu katalizatory oparte na modyfikowanym kwasowo wermikulicie interkalowanym oligokationami akwahydroksoglinu lub akwahydroksotytanu w reakcji odwodnienia metanolu. Aktywność katalityczna przygotowanych katalizatorów mieściła się w przedziale 35 – 55%, natomiast selektywność do eteru dimetylowego wynosiła powyżej 99%. Produktem deaktywującym katalizator był odkładający się depozyt węglowy. Ilość depozytu węglowego zależna była od sposobu preparatyki katalizatora i była najmniejsza dla próbek interkalowanych oligokationami glinu. Wyniki tych badań przedstawiłam w wystąpieniach konferencyjnych^{88, 89, 90} i artykułach^{91, 92}. Temat odwodnienia metanolu do eteru dimetylowego, był realizowany jako temat pracy magisterskiej, której byłam promotorem. Praca dyplomowa została wyróżniona w konkursie Diamenty AGH.

⁸⁸ R.T. Dębek, M.F. Gomes Ribeiro, A. Fernandes, **M. Motak**, Dehydration of methanol to dimethyl ether over modified vermiculite, Catalysis for polluting emissions aftertreatment and production of renewable energies, 5th international annual meeting, Kazimierz Dolny, 10-12 September 2012, ISBN: 978-83-926523-5-9, s. 125–131.

⁸⁹ R. Dębek, M.F. Gomes Ribeiro, A. Fernandes, **M. Motak**, Acid-activated, Al-pillared vermiculite as a catalyst for dimethyl ether synthesis from methanol, XLV Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, 13–15.03.2013, Kraków ISBN: 978-83-60514-18-4, s. 69.

⁹⁰ D. Macina, P. Drużkowski, R. Dębek, M. Rutkowska, A. Kowalczyk, A. Węgrzyn, **M. Motak**, T. Grzybek, L. Chmielarz, Modified silica materials as catalysts for the synthesis of dimethyl ether from methanol, GDRI Catalyse Meeting, „Catalysis for polluting emissions aftertreatment and production of renewable energies, Wierzbica 2013, 9–12 September, 2013, book of abstracts. s. 184–190.

⁹¹ R. Dębek, F. Ribeiro, **M. Motak** Modified vermiculite as catalysts for dimethyl ether synthesis, Zeszyty Studentckiego Towarzystwa Naukowego ISSN 1732-0925, s. 23–24, Publikacje laureatów XIV edycji konkursu DIAMENTY AGH.

⁹² R. Dębek, M. F. Gomes Ribeiro, A. Fernandes, **M. Motak**, Dehydration of methanol to dimethyl ether over modified vermiculites, Comptes Rendus Chimie, 18(2015) 1211 – 1222.

W ostatnim czasie zajęłam się także badaniami nad zastosowaniem materiałów hydrotalcitowych jako katalizatorów do metanowania CO₂^{93,94,95,96}. Proces uwodornienia CO₂ do metanu stosowany na małą skalę (głównie w RFN) jest jedną z realnych możliwości magazynowania energii nadmiarowej, w tym energii ze źródeł odnawialnych w postaci metanu, który może być wprowadzany do sieci lub spalany lokalnie. Nadmiarową energię wykorzystuje się w tym przypadku do otrzymywania jednego z substratów reakcji – wodoru, poprzez rozkład wody.

⁹³D. Wierzbicki, T. Piwowarczyk, **M. Motak**, L. Lietti, M. Martinelli, C. G. Visconti, T. Grzybek, New nano-oxide catalysts for chemical utilisation of CO₂, Współczesne problemy ochrony środowiska, Gliwice 2015, Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska, e-ISBN: 978-83-942601-3-2. s. 301–312.

⁹⁴D. Wierzbicki, **M. Motak**, R. Dębek, R. Baran, T. Grzybek, B. Samojeden, Nowe nanotlenkowe katalizatory do ochrony środowiska, materiały konferencyjne. 58 Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego w Gdańsku, 21-25.09.2015, ISBN: 978-83-60988-20-6, s. 245.

⁹⁵D. Wierzbicki, **M. Motak**, R. Dębek, Nowe tlenkowe materiały do utylizacji CO₂, 58 zjazd naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego w Gdańsku 21–25 września 2015, ISBN: 978-83-60988-20-6, s. 275.

⁹⁶D. Wierzbicki, T. Piwowarczyk, **M. Motak**, T. Grzybek, Characterization of hydrotalcites containing iron, cobalt and nickel as prospective catalysts for Fischer-Tropsch synthesis, XLVII Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, Kraków 16–18.03.2015, ISBN: 978-83-60514-22-1, s. 314–315.

VI. WSPÓŁPRACA NAUKOWA

PROGRAMY BIEŻĄCE

- **Uniwersytet Piotra i Marii Curie w Paryżu,**

m. in. jestem promotorem pomocniczym doktoranta Radosława Dębka przygotowującego doktorat z podwójnym dyplomem (AGH – UPMC), ponadto koordynuję badaniami nad optymalizacją katalizatorów: DRM, utleniania LZO, metanizacji CO₂

- **Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla (ICHPW),**

badania na skalę póltechniczną katalizatora do suchego reformingu metanu

- **Instituto Superior Tecnico (IST - Lizbona),**

badania w zakresie opracowania katalizatorów do otrzymywania DME oraz utleniania LZO

- **Uniwersytet w Lille**

badanie katalizatorów do usuwania zanieczyszczeń ze spalin z silników Diesla

- **Uniwersytet Jagielloński**

badanie zastosowania hydrotalkitów i wermikulitów jako sorbentów do usuwania nikielu.

PROGRAMY ZAKOŃCZONE

- Międzynarodowy program GDRI 2007 – 2014 (Groupe De Recherche International),
- Uniwersytet w Lipsku 2006 – 2012,
- Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu 2004 - 2008,
- Udział w sieci katalitycznej 1998 – 2003.

VII. STAŻE NAUKOWE

- **X – XII 2004**

Stypendium Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej

Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu

Opiekun stażu: Prof. dr hab. Jerzy Zawadzki

- **IX – XI 2006, II 2007**

Staż naukowy w ramach międzynarodowej współpracy naukowo-badawczej,

Uniwersytet w Lipsku, Niemcy

- **VI 2010, V – VII 2012**

Grupa Sorbona, Uniwersytet Piotra i Marie Curie w Paryżu

szkolenie w ramach programu ERASMUS

- **IX – X 2015**

Grupa Sorbona, Uniwersytet Piotra i Marie Curie w Paryżu

profesor zaproszony

VIII. UDZIAŁ W PROJEKTACH BADAWCZYCH

W ramach działalności naukowej brałam udział w realizacji następujących projektów badawczych, w których pełniłam rolę kierownika lub głównego wykonawcy:

- **2012-2015**

Udział jako kierownik zadania w strategicznym projekcie badawczym: Technologie wspomagające rozwój bezpiecznej energetyki jądrowej, „Rozwój wysokotemperaturowych reaktorów do zastosowań przemysłowych (HTRPL)”
zadanie 15 - Preparatyka oraz badania fizykochemiczne katalizatorów do suchego reformingu metanu, grant NCBR nr umowy SP/J/1/166183/12

Najważniejsze osiągnięcia

- badania na skalę półtechniczną wykazały możliwość zastosowania tego katalizatora w praktyce;
- wyniki otrzymane w toku realizacji projektu zostały zaprezentowane w 24 wystąpieniach konferencyjnych oraz stały się podstawą 6 artykułów:
 - 3 w czasopismach z listy filadelfijskiej (jedno branżowe) i
 - 3 rozdziałów w monografiach;
- część otrzymanych wyników nie została opublikowana w czasopismach naukowych, ze względu na prace nad opracowaniem europejskiego wniosku patentowego.

- **2000-2002**

Udział, jako główny wykonawca, w projekcie badawczym *Preparatyka i budowa nanokompozytów węglowo – montmorillonitowych*;

Najważniejsze osiągnięcia

- przygotowanie pracy doktorskiej obronionej z wyróżnieniem
- grant oceniono jako znakomity, a wnioski opublikowano w przeglądzie Eureka nr 2(12) 2003.

Dodatkowo w ramach statutowej działalności naukowo – badawczej na Wydziale Energetyki i Paliw Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie brałam udział w następujących projektach badawczych, w których pełniłam rolę kierownika (tzw. prace statutowe lub własne):

- **2002–2003**

Nanokompozyty mineralno – węglowe na bazie montmorillonitów

- **2006-2009**

Zastosowanie warstwowych glinokrzemianów w procesach adsorpcyjnych i katalitycznych

- **2010-2010**

Badanie zastosowania warstwowych glinokrzemianów jako sorbentów i katalizatorów w ochronie środowiska.

IX. NAGRODY

Realizowane przeze mnie prace naukowo-badawcze zostały nagrodzone:

Indywidualna nagroda Rektora AGH III stopnia za osiągnięcia naukowe:

- w roku 2003 (za 2002)
- w roku 2009 (za 2008)

Indywidualna nagroda Rektora AGH II stopnia za osiągnięcia naukowe:

- w roku 2012 (za 2011)

Zespołowa nagroda Rektora AGH II stopnia za osiągnięcia organizacyjne

- w roku 2015 (za 2014).

X. DZIAŁALNOŚĆ DYDAKTYCZNA

Od początku zatrudnienia w Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie, w latach 1994-2003 jako asystent, prowadziłam zajęcia dla studentów Wydziału Paliw i Energii, Wydziału Wiertnictwa Nafty i Gazu Akademii Górniczo-Hutniczej i Międzywydziałowej Szkoły Energetyki w zakresie: ćwiczeń rachunkowych i laboratoryjnych z przedmiotów ogólnych i inżynierskich. Od 2003 r. do chwili obecnej, już jako adiunkt, prowadzę zajęcia dydaktyczne w zakresie: wykładów, ćwiczeń rachunkowych, projektowych, seminaryjnych i laboratoryjnych z przedmiotów ogólnych i inżynierskich.

Do 28 lutego 2015 byłam opiekunem koła naukowego FENIKS. W ramach działalności KN studenci pracowali w trzech grupach laboratoryjnych: pierwsza grupa – chemia kosmetyków, studenci ekstrahowali olejki eteryczne, kofeinę oraz wykonywali na swoje potrzeby kremy; druga grupa – zajmowała się opracowaniem prostych ćwiczeń pokazowych, przybliżających zagadnienia chemiczne, które łatwo można wykonać, a są widowiskowe, oraz trzecia grupa realizowała temat związany z wykorzystaniem glinokrzemianów warstwowych jako sorbentów i katalizatorów. W ramach działalności koła braliśmy udział w promocji AGH i Wydziału w ramach Nocy Naukowców - prezentacja doświadczeń pokazowych, oraz w Festiwalu Nauki - prezentacja doświadczeń pokazowych. Trzecia grupa zajmowała się pracą naukową przy prowadzonych przeze mnie projektach badawczych, takich jak oczyszczanie ścieków z nowo identyfikowanych związków farmaceutycznych, usuwania fenoli, tworzenia cieczy ferromagnetycznych.

Szczegółowy wykaz prowadzonych zajęć został zamieszczony w załączniku nr 7 - Informacja o działalności dydaktycznej i popularyzującej naukę.

XI. INFORMACJE O DZIAŁALNOŚCI W ZAKRESIE KSZTAŁCENIA MŁODEJ KADRY

W zakresie kształcenia i promocji absolwentów byłam promotorem 9 prac inżynierskich i 23 prac magisterskich. Tematyka prac obejmowała zagadnienia z zakresu technologii oraz inżynierii i ochrony środowiska. Efektem kilku prac była ich prezentacja w ramach sesji Studenckich Kół Naukowych Pionu Hutniczego Akademii Górniczo-Hutniczej oraz wystąpienia na krajowych i międzynarodowych konferencjach. 1 praca uzyskała wyróżnienie w konkursie Diamenty AGH. Studenci magistranci są współautorami kilku artykułów. Dziesięcioro moich magistrantów podjęło dalszą działalność naukową na studiach doktoranckich. Jestem także promotorem pomocniczym 2 prac doktorskich realizowanych obecnie.

Szczegółowy wykaz promowanych prac magisterskich, inżynierskich i doktorskich (promotor pomocniczy) został zamieszczony w załączniku nr 7 - Informacja o działalności dydaktycznej i popularyzującej naukę.

XII. DZIAŁALNOŚĆ ORGANIZACYJNA

Charakterystyka działalności:

- Od wielu lat jestem recenzentem licznych prac magisterskich, inżynierskich oraz artykułów w czasopismach krajowych i zagranicznych
- Jestem członkiem Polskiego Klubu Katalizy

- **2009 - 2012**

Wiceprzewodniczący Wydziałowej Komisji Rekrutacyjnej

- **2002 - 2011**

Wiceprzewodniczący Wydziałowej Komisji Wyborczej

Członek Komisji ds. zakupu aparatury

Członek Komisji ds. likwidacji książek

- **2007**

Organizacja Konferencji AWPAC 2007, Zakopane

- **2010**

Organizacja Konferencji APAC 2010, Kraków

- **2014**

Organizacja Konferencji AWPAC 2014, Kraków.

XIII. REZULTATY PUBLIKACYJNE

Jestem autorem i współautorem ponad 120 pozycji literaturowych o łącznym współczynniku oddziaływania **IF = 38,613** i punktacji **MNiSW = 536**, na co składa się:

- 35 artykułów, w tym: 26 w czasopismach naukowych, w tym 19 z listy JCR (lista filadelfijska) posiadających sumaryczny IF = 38,613 i punktację MNiSW 456,
- 7 w czasopismach poza listą JCR o punktacji MNiSW 40, oraz
- 9 rozdziałów w monografiach o łącznej punktacji MNiSW 40 i
- 86 prezentacji na konferencjach zagranicznych i krajowych (recenzowane materiały konferencyjne), w tym:
 - 44 międzynarodowych w Polsce,
 - 10 zagranicznych i
 - 32 krajowych.

Moje prace były cytowane, na dzień 31 marca 2016, zgodnie z bazą:

- Web of Science:
 - 50 razy (bez autocytowań 42)
 - Indeks h = 5;
- Google Scholar:
 - 74 razy
 - Indeks h = 5;
- Scopus:
 - 56 razy
 - Indeks h = 5.



Rodzaj publikacji	Przed doktoratem				Po doktoracie				Łącznie publikacje
	Samodzielna	Współautor-ska	W językach obcych	Z listy Filadelfijskiej MNiSW	Samodzielna	Współautor-ska	W językach obcych	Z listy Filadelfijskiej MNiSW	35
Artykuły naukowe									
Czasopisma krajowe		4	2	2		7	1	6	11
Czasopisma zagraniczne		1	1	1	1	13	14	14	15
Monografie									
Rozdziały w monografiach						9		9	9
Publikacje w recenzowanych materiałach konferencyjnych									
Międzynarodowych w Polsce						16	16		16
Abstrakty w recenzowanych materiałach konferencyjnych									
Krajowych		10				22			32
Międzynarodowych w Polsce						28	28		28
Zagranicznych		1	1			9	9		10
Łącznie oryginalne opublikowane naukowe prace twórcze		16	4	3	1	102	68	29	121
Indeks h									5
Punkty MNiSW	37				499				536
IF	2,641				35,972				38,613
Liczba cytowań wg Web of Science									50/42*

* bez autocytowań

Szczegółowy wykaz opublikowanych prac został zamieszczony w załączniku nr 6 - Wykaz rezultatów publikacyjnych