

Politechnika Krakowska
im. Tadeusza Kościuszki
Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej
Katedra Chemii i Technologii Organicznej

ROZPRAWA DOKTORSKA

mgr inż. Izabela Kurzydym

Modelowanie reakcji katalitycznych
w procesach deNO_x i deN₂O
na drodze Selektywnej Redukcji Katalitycznej

Promotor:
dr hab. inż., Izabela Czekał, prof. PK



KRAKÓW, 2023

Spis treści

1.	Wstęp	5
2.	Cel i zakres pracy	6
3.	Wykaz skrótów	7
4.	Część literaturowa.....	8
4.1	Tlenki azotu.....	8
4.1.1	Budowa i właściwości chemiczne.....	8
4.1.2	Źródła emisji tlenków azotu.....	9
4.1.3	Zagrożenia dla środowiska i ludzi.....	11
4.2	Metody ograniczenia emisji tlenków azotu.....	11
4.2.1	Metoda SNCR	11
4.2.2	Metoda SCR.....	13
4.2.3	Dekompozycja N ₂ O	15
4.3	Katalizatory stosowane w metodzie SCR	16
4.3.1	Katalizatory wanadowe	16
4.3.2	Katalizatory zeolitowe	20
4.3.3	Możliwości zastosowania innych struktur	22
4.4	Modelowanie molekularne w projektowaniu katalizatorów	23
4.4.1	Metoda DFT	23
4.4.2	Możliwości projektowania katalizatorów	25
4.4.3	Projektowanie mechanizmów reakcji.....	27
5.	Część badawcza	29
5.1	Parametry obliczeniowe	29
5.1.1	Zeolit FAU	30
5.1.2	Zeolit ZSM-5.....	31
5.1.3	Zeolit CLI.....	32
5.2	Adsorpcja dimerów na zeolitach.....	33
5.3	Mechanizmy procesu deNO _x	40
5.4	Mechanizmy procesu deN ₂ O.....	63
5.5	Analiza struktury elektronowej wybranych układów.....	71
5.6	Analiza orbitali molekularnych.....	81
5.7	Analiza wibracyjna	87
6.	Podsumowanie i wnioski.....	88
7.	Literatura	89
8.	Streszczenie w języku polskim	100
9.	Streszczenie w języku angielskim.....	101
10.	Dorobek naukowy	102

10.1	Publikacje naukowe	102
10.1	Rozdziały w monografiach	102
10.2	Konferencje naukowe – wystąpienia ustne	102
10.3	Konferencje naukowe – postery	103
10.4	Praktyki zagraniczne	104
10.5	Projekty naukowe.....	104
10.6	Certyfikaty	104
10.7	Studia podyplomowe.....	104
10.8	Działalność pozanaukowa	104
11	Załączniki.....	105
11.1	Mechanizmy procesu deN ₂ O.....	105
11.2	Publikacja dotycząca wibracji na zeolitach FAU i ZSM-5 z dimerem Cu-Zn.....	118

*Składam serdeczne podziękowania
Pani dr hab. inż. Izabeli Czekał, Prof. PK
za przekazany mi ogrom wiedzy,
bezcenne wskazówki,
wsparcie i poświęcony czas
w trakcie trwania studiów doktorskich
oraz podczas pisania pracy doktorskiej.*

*Chciałam również podziękować
firmie CASALE
za możliwość współpracy z przemysłem,
ogromne zaufanie
i wsparcie rozwoju naukowego.*

*Podziękowania należą się również
Prof. Jean-Francois Paul,
Prof. Sebastien Royer
i dr. Jeremy Dhainaut
z Uniwersytetu w Lille we Francji
za możliwość odbycia praktyk
i przekazanie wartościowej wiedzy.*

*Chciałabym również podziękować za możliwość wykorzystania infrastruktury
i superkomputera Prometheus znajdującym się w Akademickim Centrum Komputerowym
Cyfronet AGH.*

Praca została wykonana z wykorzystaniem Infrastruktury PL-Grid.

*Swoją pracę doktorską pragnę zadedykować mojemu świętej pamięci dziadkowi Andrzejowi
za to, że zawsze wspierał mnie w rozwoju mojej kariery naukowej.*

1. Wstęp

W czasie ostatnich dziesięcioleci świat intensywnie rozwinął się przemysłowo. Zwiększenie populacji ludzi na ziemi czy nowe technologie spowodowały konieczność znaczącego zwiększenia produkcji w każdej gałęzi przemysłowej. Razem z produkcją w parze idzie również generowanie odpadów w postaci stałej, ciekłej lub gazowej, które stanowią zagrożenie dla środowiska i człowieka. W związku z tym zaczęły powstawać nowe regulacje dotyczące emisji niektórych, najbardziej niebezpiecznych substancji. Takie substancje stanowią między innymi tlenki azotu, które powstają w procesach związanych z azotem, a także w trakcie spalania paliwa w samochodach czy kotłach. Sposobem na ograniczenie ich emisji okazała się metoda Selekttywnej Katalitycznej Redukcji i proces deNO_x.

Do tej pory powszechnie stosowanym katalizatorem w tej metodzie był katalizator wanadowo-wolframowo-tytanowy. Jednak ze względu na słabe parametry (m.in. wąskie okno temperaturowe działania czy wysoki koszt produkcji) projektowane są coraz nowsze katalizatory tej reakcji. Szeroko badane pod tym kątem są układy katalityczne oparte na zeolitach oraz depozytach wewnątrz zeolitów, które zawierają atomy metali przejściowych. Ze względu na swoją chemię i właściwości metale przejściowe są powszechnie wykorzystywane jako składniki katalizatorów stosowanych w przemyśle. Wykorzystanie takich metali jak miedź, żelazo czy mangan w procesach deNO_x wykazało możliwość rozszerzenia okna temperaturowego prowadzenia reakcji w porównaniu ze standardowym katalizatorem. Dodatkowo zastosowanie zeolitów jako nośników pozwala zwiększyć odporność katalizatora na wysokie temperatury czy szkodliwe substancje jakie mogą znaleźć się w środowisku reakcyjnym. Wybór katalizatora zeolitowego jest również podyktowany ekonomią, a np. zastosowanie takiego zeolitu jak klinoptilolit wpisuje się w dzisiejszy trend gospodarki obiegu zamkniętego, ponieważ stanowi on odpad składowany na hałdach.

Dodatkowo równie ważnym aspektem jest możliwość połączenia dwóch procesów – deNO_x i deN₂O na jednym układzie katalitycznym, ponieważ aktualnie ich prowadzenie zachodzi oddzielnie.

W celu szczegółowego zrozumienia zachowania układów katalitycznych w trakcie procesu, przedstawienia etapów limitujących szybkość tego procesu a także sprawdzenia działania katalizatora w różnych warunkach prowadzenia procesu niezbędne okazują się obliczenia teoretyczne przy użyciu np. metody DFT, która w zadowalający sposób oddaje rzeczywiste zachowanie metali przejściowych i zeolitów. Analiza elektronowa, zmiany strukturalne jakie zachodzą w różnych depozytach w zależności od zeolitu czy też przeprowadzenie analizy wibracyjnej pozwalającej, w połączeniu z danymi eksperymentalnymi, określić jakie depozyty znajdują się wewnątrz zeolitu stanowią dzisiaj nieodzowny element badań nad procesami chemicznymi. Jednocześnie badania teoretyczne pozwalają w stosunkowo krótkim czasie, bez nadmiernego zużycia środków finansowych oraz zużycia surowców zbadać wiele układów i wytypować do badań eksperymentalnych te, które wykazują najwyższą efektywność.

2. Cel i zakres pracy

Celem pracy było zaprojektowanie zeolitowych katalizatorów heterogenicznych z osadzonymi cząsteczkami metali przejściowych do procesów deNO_x i deN₂O. W tym celu zastosowano obliczenia teoretyczne z wykorzystaniem modelowania molekularnego metodą DFT. Przeprowadzone badania pozwoliły na analizę struktury geometrycznej i elektronowej wybranych materiałów katalitycznych, a następnie zaprezentowanie mechanizmów procesu deNO_x oraz deN₂O. Zebrane wyniki pozwalają przedstawić korzyści z prowadzenia badań teoretycznych w zakresie procesów redukcji tlenków azotu oraz dają możliwość zaproponowania efektywnych katalizatorów ww. procesów.

Zakres badań obejmował:

- zaprojektowanie struktur katalizatorów zeolitowych, w tym katalizatora FAU, ZSM-5 oraz klinoptilolitu, na podstawie przeglądu literaturowego;
- osadzenie cząsteczek metali przejściowych w formie monomerów oraz dimerów na powierzchni zeolitów, w tym celu wybrano takie metale jak Cu, Fe oraz Zn;
- analizę struktury elektronowej otrzymanych układów;
- adsorpcję tlenku azotu, amoniaku oraz koadsorpcję tych związków na strukturach katalitycznych oraz analiza ich struktury elektronowej po adsorpcji;
- adsorpcję N₂O i koadsorpcja NO-N₂O oraz analizę ich struktury elektronowej po adsorpcji,
- obliczenie poszczególnych etapów mechanizmu procesu deNO_x i deN₂O dla najbardziej interesujących struktur (głównie dimerów mono i bimetalicznych);
- analizę energii poszczególnych etapów procesów;
- analizę struktury elektronowej najbardziej efektywnych układów katalitycznych;
- wizualizację i analizę orbitali molekularnych wybranych struktur;
- dodatkowe badania obejmujące wibracje dla wybranych układów, które pozwoliły porównać wyniki teoretyczne z eksperymentalnymi.

3. Wykaz skrótów

CLI – zeolit klinoptilolit

deNO_x – proces redukcji tlenków azotu

deN₂O – proces redukcji tlenku diazotu

DFT - Density Functional Theory (Teoria Funkcjonału Gęstości)

FAU – zeolit faujasyt

GWP – Global Warming Potential, (Potencjał Globalnego Ocieplenia)

HF – metoda Hartree-Focka

HOMO - Highest Occupied Molecular Orbital (Najwyższy Obsadzony Orbital Molekularny)

KS – orbitale Kohna-Shama

LCAO - liniową kombinację orbitali atomowych (Linear Combination of Atomic Orbitals)

LUMO – Lowest Unoccupied Molecular Orbital (Najniższy Nieobsadzony Orbital Molekularny)

NO – tlenek azotu(II)

N₂O – tlenek diazotu, podtlenek azotu

NO₂ – ditlenek azotu, tlenek azotu(IV)

O_b – tlen mostkowy pomiędzy atomami metalu w dimerze

SCF – metoda pola samouzgodnionego (Self-Consistent Field)

SCR – Selective Catalytic Reduction (Selektywna Redukcja Katalityczna)

SNCR – Selective Non-Catalytic Reduction (Selektywna Redukcja Niekatalityczna)

SOMO – Singly Occupied Molecular Orbital (Pojedynczo Obsadzony Orbital Molekularny)

SPARC – Stratospheretroposphere Processes And their Role in Climate (Procesy zachodzące w stratosferze i ich rola w klimacie)

WHO – World Health Organization (Światowa Organizacja Zdrowia)

XRD – X-Ray Diffraction (dyfrakcja rentgenowska)

ZSM-5 - Zeolite Socony Mobil-5, inaczej zeolit o szkielecie typu MFI

4. Część literaturowa

4.1 Tlenki azotu

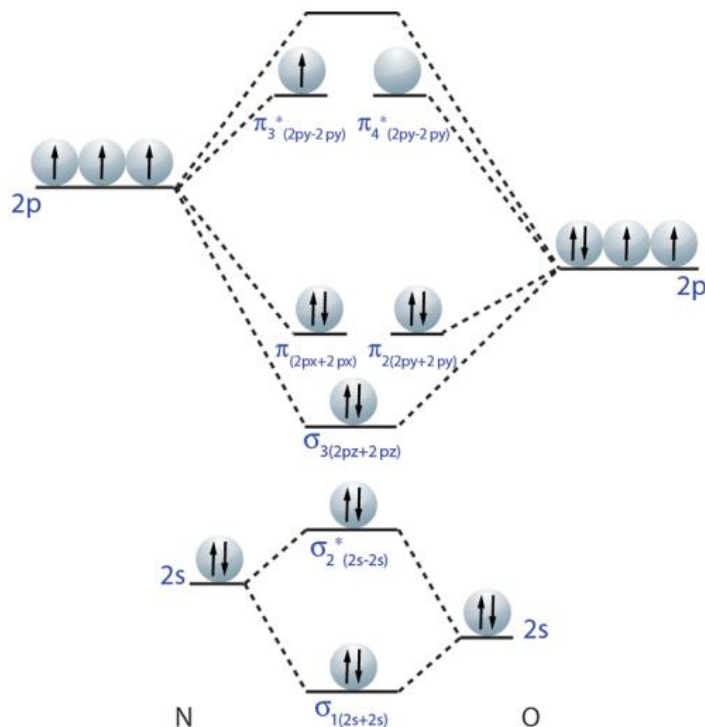
4.1.1 Budowa i właściwości chemiczne

W roku 1992 cząsteczka tlenku azotu (NO) uznana została za molekułę roku [1]. Ta prosta cząsteczka, w zależności od stężenia, wykazuje właściwości szkodliwe lub pożyteczne dla człowieka. Znana jest z roli jaką odgrywa w układach fizjologicznych m. in. jako przekaźnik czy też cząsteczka obronna układu odpornościowego, odgrywa ona również kluczową rolę w układzie sercowo-naczyniowym i nerwowym [2]. Jednakże do lat 90 XX wieku związek ten znany był przede wszystkim jako zanieczyszczenie środowiska [3].

Cząsteczka NO jest rodnikiem z jednym niesparowanym elektronem. Rodnik tlenku azotu jest stosunkowo stabilny, chociaż reaguje z innymi rodnikami [4]. Cząsteczka ta nie dimeryzuje ani w fazie gazowej, ani w roztworze, jednakże pod wysokim ciśnieniem (np. w butli gazowej) po pewnym czasie ulega dysproporcjonowaniu do podtlenku azotu (N₂O) i dwutlenku azotu (NO₂) zgodnie z równaniem (1). Oba te gazy, a szczególnie NO₂ są toksyczne.



Tlenek azotu jest gazem bezbarwnym, ale wykazuje absorpcję w podczerwieni przy częstotliwości drgań 1878 cm⁻¹ będącym podstawowym pasmem wibracyjnym [ν(N=O)] [5]. Cząsteczka NO wykazuje również różnice w elektronegatywności, co obrazuje diagram na rysunku 1 [6].

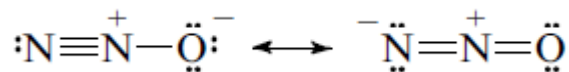


Rysunek 1. Diagram poziomów energetycznych i orbitali molekularnych dla NO [6].

Zaprezentowany model pokazuje charakter rodnikowy NO, co jest zgodne również z długością wiązania między atomem N i O (1,15Å) i potwierdza umiejscowienie NO pomiędzy N₂ (długość wiązania 1,06Å) i O₂ (długość wiązania 1,18Å).

Wspomniany wcześniej podtlenek azotu odkryty został w 1772 roku przez Priestleya, którego opis można znaleźć w książce "Experiments and Observations on Different kinds of Air" opublikowanej w 1775 roku [7]. Historycznie związek ten używany był jako gaz znieczulający, obecnie stosowany jest w medycynie w mieszaninach z innymi środkami znieczulającymi, a w przemyśle spożywczym jako środek spieniający [8].

Struktura cząsteczki N₂O opisana jest poprzez dwie formy rezonansowe (rys. 2):



Rysunek 2. Dwie formy rezonansowe cząsteczki N₂O.

Wiązanie N=N w podtlenku azotu wynosi 1,13Å (jest nieznacznie dłuższe niż w N₂), natomiast wiązanie N=O o długości 1,18Å jest dość podobne do standardowego wiązania podwójnego w tlenkach azotu. Charakterystyczne częstotliwości drgań wiązań wynoszą odpowiednio: 1285cm⁻¹ dla wiązania N=O (wibracja symetryczna), 589cm⁻¹ (wibracja zginająca) i 2224cm⁻¹ dla wiązania N=N (wibracja asymetryczna) [9].

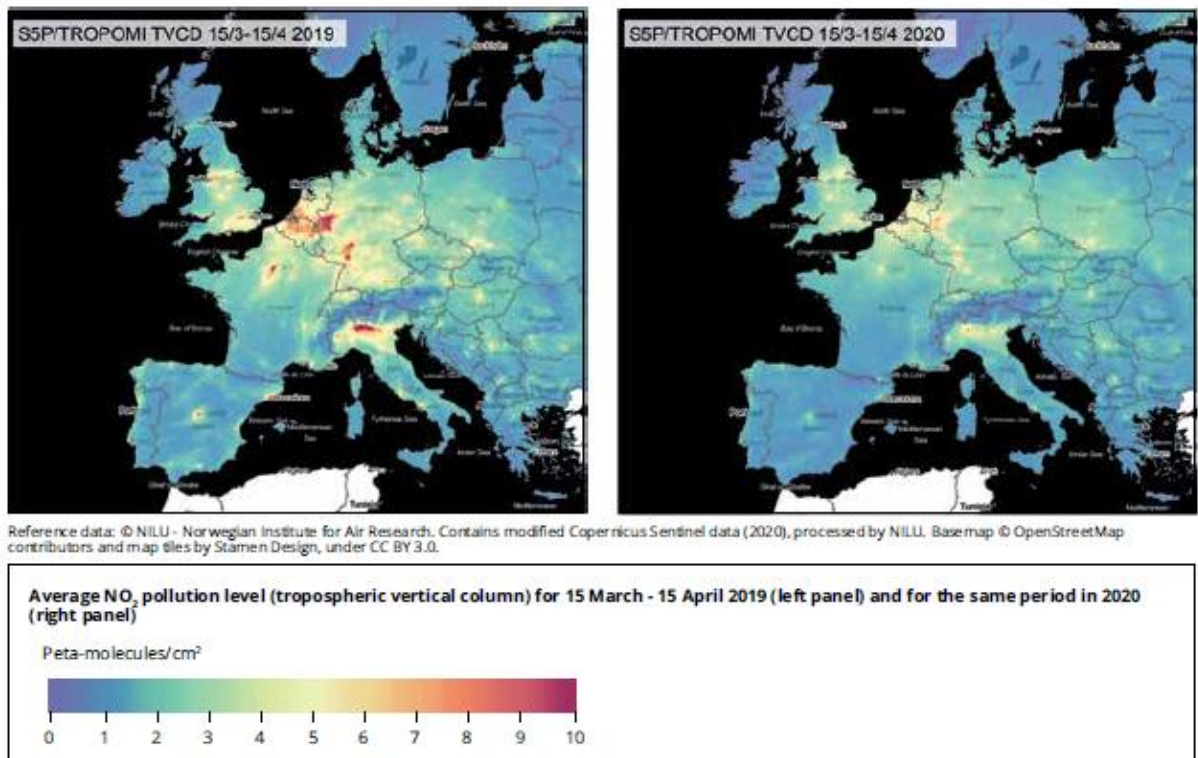
N₂O jest gazem bezbarwnym, w temperaturze pokojowej uznawany za gaz obojętny, używany pod wysokim ciśnieniem, dlatego pracując z nim należy zachować odpowiednie środki ostrożności [10].

Kolejnym wymienionym już tlenkiem azotu jest dwutlenek azotu NO₂. Jedną z pierwszych wzmianek o tym gazie pochodzi z 1670 roku, kiedy to W. Clark wspomniał o alchemicznych oparach czerwonego gazu, które nazwał „latającym smokiem” [11]. Blisko 150 lat później ustalony został jego wzór empiryczny niezależnie przez Dulonga i GayLussaca [12].

Cząsteczka NO₂ jest symetryczna, a długości wiązań N–O wynoszą 1,18Å [13]. Wykazuje również trzy charakterystyczne częstotliwości drgań: 1323cm⁻¹ (wibracje symetryczne), 751cm⁻¹ (wibracje zginające) oraz 1616cm⁻¹ (wibracje asymetryczne) [14,15].

4.1.2 Źródła emisji tlenków azotu

Rok 2020 ze względu na sytuację pandemiczną przyniósł bardzo interesujące obserwacje dotyczące emisji szkodliwych cząsteczek do atmosfery [16]. Ze względu na ograniczenia w przemieszczaniu a także nałożenie kwarantanny czy lockdownu zaobserwowano znaczący spadek emisji tlenków azotu do atmosfery [17]. Na rysunku 3 możemy zobaczyć średni rozkład emisji tych tlenków w okresie marca-kwietnia w roku 2019 przed pandemią oraz 2020 w trakcie pandemii. Co zauważalne, większość krajów odnotowała spadki emisji – Hiszpania o ok. 50%, Włochy o ok. 40%, a Francja, Niemcy czy Wielka Brytania o ok. 35%. Ciekawe jest natomiast, że kilka miejsc odnotowało wzrost o ok. 10-13% są to m.in. Göteborg w Szwecji, Braga w Portugalii, Wilno na Litwie czy Katowice w Polsce.



Rysunek 3. Średni poziom zanieczyszczenia NO₂ z Sentinel-5P/TROPOMI dla okresu od 15 marca do 15 kwietnia 2019 roku (lewa mapa) oraz dla tego samego okresu w 2020 roku (prawa mapa) [17]. Poniżej map skala kolorystyczna określająca ilość cząsteczek na cm².

Od lat 90 NO_x ze spalania paliw kopalnych stanowiło 95% globalnej emisji (90% emisji NO_x w Europie, 88% emisji NO_x w Azji Wschodniej czy 96% emisji NO_x w Ameryce Północnej) [18]. Niestety wielkość emisji NO_x z paliw niekopalnych jest bardzo trudna do oszacowania, szczególnie w przypadku spalania biomasy czy też mikrobiologicznych cykli azotu, ze względu na występowanie różnych substratów azotu zarówno w fazie stałej jak i ciekłej. Jednak zgodnie z modelami symulacji transportu chemicznego w atmosferze, spalanie biomasy odpowiada aktualnie za około 20% globalnej emisji, natomiast emisje z gleby stanowią ok. 22%.

Pozytywnym aspektem jest zauważalny spadek antropogenicznej emisji NO_x o ok. 40% w Stanach Zjednoczonych i o 25% w Europie w latach 2005-2018 oraz o ok. 20% w Chinach w latach 2012-2018 [19]. Niestety przesunięcie emisji z sektora energetyki do sektorów przemysłu oraz transportu spowodowało pewne ograniczenia w kontroli emisji. W Unii Europejskiej od 1994 obowiązują dyrektywy EURO, które określają dopuszczalną emisję szkodliwych cząsteczek (w tym NO_x) dla pojazdów silnikowych [20]. Od 1994 roku, kiedy wprowadzono dyrektywę EURO 1, do aktualnie obowiązującej od 2014 roku dyrektywy EURO 6, dopuszczalna emisja NO_x dla samochodów osobowych zmniejszyła się ponad 8-krotnie (z 500mg do 60mg) [21]. Aktualnie Unia Europejska zaproponowała nową dyrektywę EURO 7, która jest procedowana [22]. Planowany spadek emisji tlenków azotu do 2050 roku ma wynosić blisko 30% dla samochodów osobowych i ponad 50% dla samochodów ciężarowych. Jednak tak radykalne obniżenie dopuszczalnych norm mimo swoich pozytywnych aspektów dla środowiska, generuje ogromny sprzeciw społeczny, ponieważ większość aktualnie użytkowanych samochodów osobowych może nie spełniać nowych dyrektyw [23].

4.1.3 Zagrożenia dla środowiska i ludzi

Rodzina tlenków azotu (NO_x) składa się w głównej mierze z tlenku azotu NO, ditlenku azotu NO₂ oraz podtlenku azotu N₂O [24]. NO oraz NO₂ mają szeroki wpływ zarówno na zdrowie ludzi jak i na całe środowisko. Jedynie N₂O jest gazem zasadniczo obojętnym w troposferze [25]. Nie należy jednak zapominać, że gaz ten jest jednym z sześciu gazów cieplarnianych, który przyczynia się do osłabienia warstwy ozonowej w stratosferze [26]. Potencjał Globalnego Ocieplenia (z ang. Global Warming Potential, GWP) jest 310 razy większy niż bardziej znanego i częściej wspominanego jako szkodliwego dla atmosfery, tlenku węgla CO₂. Rozkład cząsteczki N₂O w stratosferze określa jej czas życia. W ocenie SPARC (Stratospheretroposphere Processes And their Role in Climate) szacunkowy czas rozpadu cząsteczki ditlenku azotu wynosi aż 123 lata, co wpływa na jego znaczące działanie destrukcyjne [27].

Tlenek azotu NO może rozprzestrzeniać się w całym układzie oddechowym człowieka ze względu na jego niską rozpuszczalność w wodzie, skutkuje to przenikaniem przez nabłonek do przyległych naczyń włosowatych i zaburzenie funkcjonowania tego układu w ciele człowieka [24]. Tlenki azotu są obecne w całej atmosferze, a w godzinach nocnych przekształcają się w rodniki azotanowe (NO₃[•]), które są jednymi z najbardziej aktywnych utleniaczy o wysokiej niestabilności.

Ditlenek azotu NO₂ wykazuje bardzo niekorzystne skutki zdrowotne w tym m. in. zwiększoną śmiertelność, co przedstawiło różne badania, w tym także badania WHO [28,29]. Kwestia jakości powietrza związana z tlenkami azotu jest aktualnie bardzo istotnym przedmiotem poważnych obaw, a co za tym idzie również badań właściwie na całym świecie, głównie w Stanach Zjednoczonych, Europie i Chinach [30]. Jeżeli przeanalizujemy skalę globalną zanieczyszczeń powietrza, do którego dokładają się również NO_x, zauważamy wpływ na długość życia, która skraca się średnio o 20 miesięcy, a dodatkowo zanieczyszczenia powietrza są piątą przyczyną zgonów na świecie.

4.2 Metody ograniczenia emisji tlenków azotu

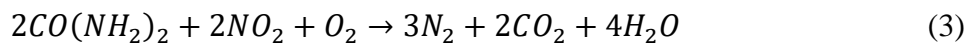
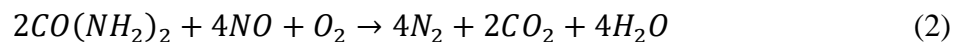
4.2.1 Metoda SNCR

W celu ograniczenia emisji tlenków azotu zaleca się stosowanie pierwotnych oraz wtórnych procesów redukcji [31]. Do pierwszego rodzaju należą wszelkie metody polegające na zapobieganiu tworzenia się tych tlenków w instalacjach przemysłowych. Wtórne metody dotyczą natomiast już wytworzonych tlenków NO_x. Większość technik redukcji powstających tlenków azotu polega na wprowadzeniu reduktora do gazów odlotowych (np. amoniaku lub mocznika) i redukcji do cząsteczkowego azotu oraz wody. Techniki te można dodatkowo podzielić na Selektywną Redukcję Niekatalityczną (SNCR), Selektywną Redukcję katalityczną (SCR) oraz hybrydę obu tych metod.

Główną zaletą stosowania technologii SNCR w zestawieniu z SCR lub hybrydową jest fakt, że w tej pierwszej nie ma konieczności używania katalizatora, a co za tym idzie obniża to koszt instalacji o tego rodzaju materiał [32]. Technologia ta wykazuje się wysoką skutecznością przy niższych kosztach inwestycyjnych w porównaniu z technologią SCR [33]. Po raz pierwszy

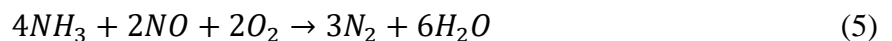
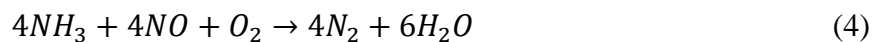
opracowana została przez Lyona [34] w Stanach Zjednoczonych w roku 1975 a następnie była dalej rozwijana. Proces SNCR opiera się na wysokotemperaturowej reakcji amoniaku (lub mocznika) z tlenkiem azotu, w wyniku której powstaje cząsteczkowy azot oraz woda, które następnie uwalniane są do atmosfery jako produkty nietoksyczne [33]. Technologie SNCR stosowane komercyjnie różnią się głównie reduktorem, który używany jest do reakcji i tak w technologii Thermal DeNOx [35,36] stosowany jest gazowy amoniak lub woda amoniakalna (wodny roztwór amoniaku), w technologii NOxOUT [37,38] stosuje się wodny roztwór mocznika, natomiast w technologii RAPRENOx kwas cyjanurowy [39,40].

Proces SNCR prowadzony jest w zakresie temperatur od ok. 850 do 1050°C [32]. Ze względu na tendencje korzystania z odczynników przyjaznych środowisku, jako reduktor preferowany jest mocznik. Reakcje przebiegają według następujących równań (2 i 3):



Jak widać w wyniku reakcji z mocznikiem powstaje jeden z niepożądanych produktów – CO₂, dlatego w praktycznie wszystkich zakładach przemysłowych na świecie w technologii SNCR wykorzystuje się wodny roztwór amoniaku lub karbamidu, który wprowadzany jest do strefy wysokotemperaturowej w postaci kropelkowej.

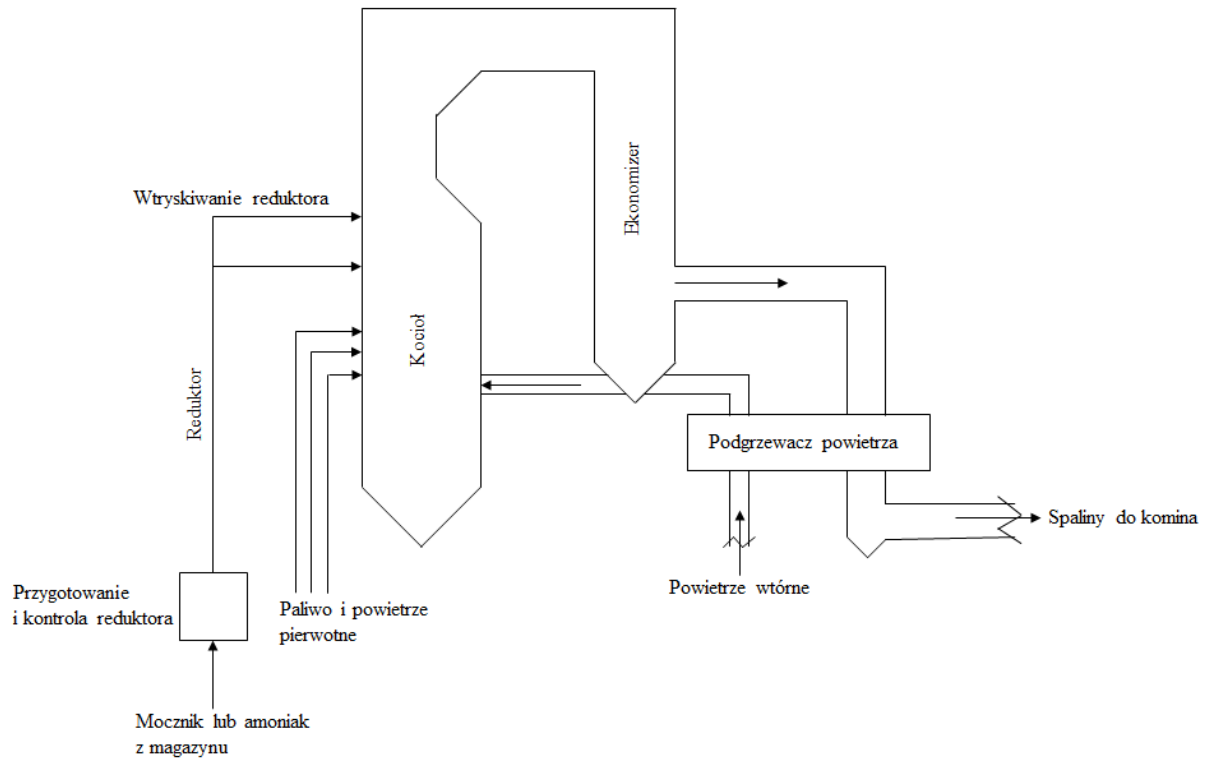
Technologia SNCR, w której czynnikiem redukującym jest amoniak nazywana jest także metodą deNOx, a główne równania mechanizmu (4-7) przedstawione zostały poniżej [41,42]:



Proces SNCR jest wciąż powszechnie używany w przemyśle cementowym czy też w instalacjach spalania odpadów [33,42,43]. Szczególnie w Chinach, gdzie przemysł cementowy odpowiada za ok. 10% całkowitej emisji NOx wykorzystuje się tę metodę ze względu na niski koszt inwestycyjny, krótki okres budowy oraz proste urządzenia. Ze względu na to, metoda ta jest wciąż rozwijana [44-46]. Bazuje ona na bardzo prostej koncepcji. Czynnikiem redukującym wprowadzany jest w formie sprayu do gazów odlotowych transportujących tlenki azotu. Rozpylanie nie wymaga skomplikowanego urządzenia, więc operacja ta jest stosunkowo prosta. Następnie w odpowiednim oknie temperaturowym następuje redukcja NOx, brak katalizatora uniezależnia instalacje od dodatkowych problemów technicznych związanych

z katalityczną obróbką gazów. Jednym z większych wyzwań dla tej technologii jest jednak utrzymanie odpowiedniej temperatury procesu, a także stosunku reduktora do tlenków azotu zawartych w spalinach. Dlatego też proces ten jest wciąż optymalizowany i udoskonalany poprzez nowe typy urządzeń.

Na rysunku 4 przedstawiony został schemat typowej instalacji SNCR.



Rysunek 4. Schematyczne przedstawienie instalacji procesu SNCR [49].

W instalacji tego typu reagent wstrzykiwany jest do pieca przed strefą spalania [49]. Wysoka temperatura niezbędna do przebiegu reakcji wymaga, aby reagent wstrzykiwany był do górnego rejonu kotła. Amoniak może częściowo nie reagować z NO_x i przejść przez komin. Taką nieprzereagowaną ilość NH₃ nazywa się „poślizg” amoniaku. Nieodpowiednio dobrane parametry procesu zwiększają „poślizg”, w konsekwencji czego wysokie stężenie NH₃ w kominie może powodować reakcję z SO₂ i SO₃ i tworzyć siarczany oraz disiarczany amonu, które zatykają korytarze powietrzne. Skuteczność procesu SCNR zależy też od wielkości kotła. Im większy kocioł, tym gorsze rozprowadzenie reduktora i słabsza efektywność procesu redukcji NO_x. Dane zaprezentowane w publikacji Srivastava *et al.* pokazują, że technologia SNCR ma bardzo dużą rozpiętość skuteczności. W 20 instalacjach w Stanach Zjednoczonych zakres efektywności usuwania NO_x mieścił się od 15 do 66%.

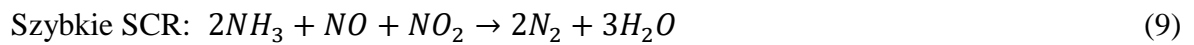
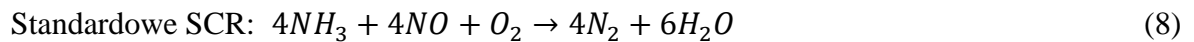
4.2.2 Metoda SCR

Aktualnie metoda NH₃-SCR, czyli Selektowna Katalityczna Redukcja z użyciem amoniaku jako reduktora, jest najszerszej stosowaną technologią ze względu na wysoką efektywność oraz obszerne okno temperaturowe [50]. W procesie tym bardzo ważną rolę odgrywa katalizator [51]. W pierwszym etapie amoniak chemisorbuje na centrach aktywnych katalizatora

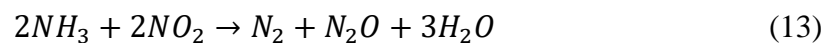
a następnie reaguje z zaadsorbowanymi tlenkami azotu.

Technologia SCR zaczęła być używana w latach 70 XX w. w elektrowniach [52]. Natomiast w 2004 roku po raz pierwszy zastosowano ją w ciężkim przemyśle motoryzacyjnym. Dzisiaj wszystkie nowo wypuszczane na rynek pojazdy są wyposażone w system oczyszczania spalin poprzez metodę deNO_x SCR. W procesie tym amoniak, który jest reduktorem może być

wytwarzany poprzez hydrolizę mocznika [53]. W zależności od stosunku NO do NO₂ w spalinach mamy do czynienia z różną selektywnością głównych reakcji SCR (reakcje 8-10):

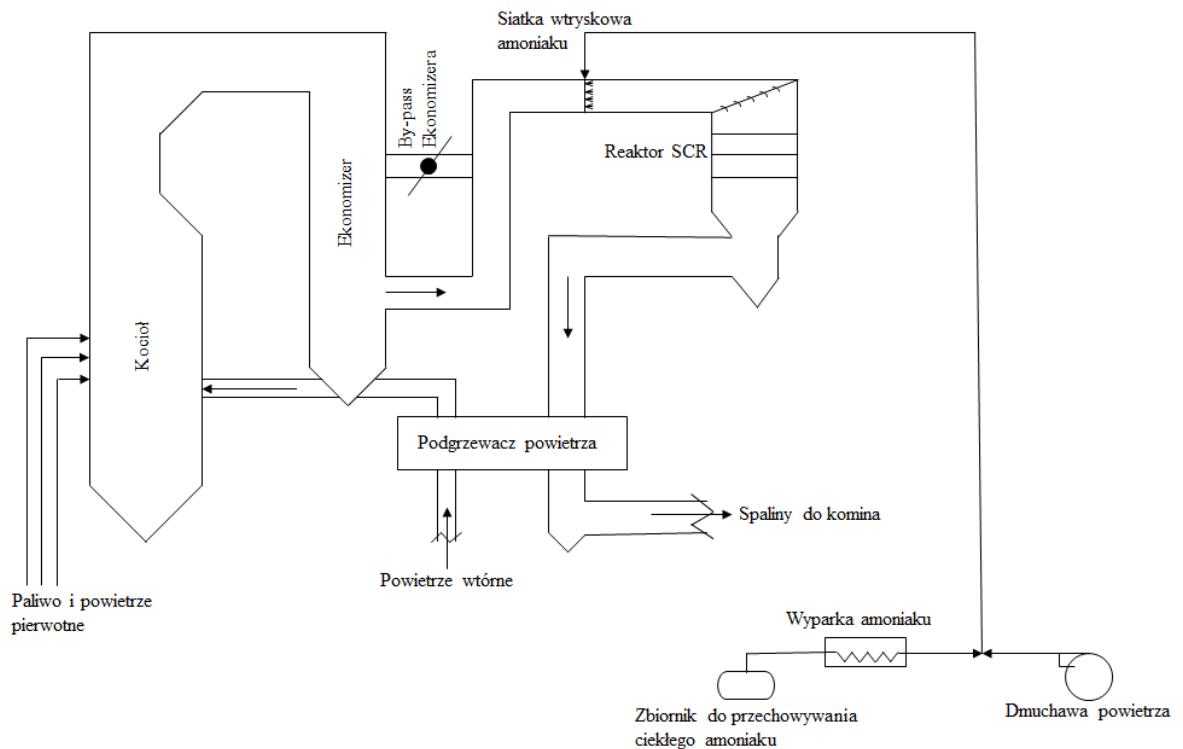


W trakcie procesu mogą również występować niepożądane reakcje uboczne – utlenianie amoniaku (11) i utlenianie NO lub rozkład NO₂ (12), które pojawiają się w wysokich temperaturach (> 400°C) [54], a także tworzenie azotanu amonu w niskich temperaturach (< 200°C), co prowadzi do powstania N₂O (reakcja 13) [55,56].



NH₃-SCR jest jedną z najbardziej efektywnych metod redukcji emisji tlenków azotu [57]. Konwersja NOx wynosi nawet 90%. W wyniku przedstawionych wyżej reakcji amoniaku oraz NOx powstaje azot cząsteczkowy oraz para wodna. Obecność katalizatora w tym procesie znacząco obniża energię aktywacji zapewniając powierzchnię dla przebiegu reakcji a optymalna temperatura mieści się w zakresie 150-450°C i zależy głównie od użytego katalizatora [58,59]. W większości komercyjnych instalacji powszechnie stosowanym katalizatorem jest tlenek wanadu na nośniku z tlenku tytanu (V₂O₅-TiO₂) w formie monolitu o strukturze plastra miodu lub na strukturach płytowych [60,61]. W celu poprawy stabilności mechanicznej katalizator ten jest zwykle promowany przez tlenek wolframu (WO₃) lub tlenek molibdenu (MoO₃) [62,63].

Na rysunku 5 przedstawiono schemat instalacji SCR.



Rysunek 5. Schematyczne przedstawienie instalacji procesu SCR [49].

W większości instalacji SCR reaktor z katalizatorem instalowany jest osobno od kotła, natomiast wtrysk amoniaku znajduje się przed reaktorem SCR [49]. Duże znaczenie w przypadku technologii SCR ma obniżenie temperatury reakcji dzięki udziałowi katalizatora, powoduje to zmniejszenie opisanego wcześniej „poślizgu” amoniaku i niższe stężenie NO_x na wylocie. Dla wysokiej wydajności procesu ważny jest również stosunek NH₃ do NO_x, który zazwyczaj wynosi 1:1 a także właściwości przepływu gazu i rozkład temperatury, które uwzględniane są już na etapie projektowania, poprzez modelowanie przepływu oraz optymalizację wtrysku amoniaku.

Katalizator wanadowy, którego okno temperaturowe mieści się w zakresie 300-400°C nie należy do najbardziej efektywnych katalizatorów, praca katalizatora w tej temperaturze prowadzi do powstawania produktów ubocznych w postaci pyłu, tlenku arsenu czy SO₂, które powodują dezaktywację, zatrucie, erozję i blokowanie układu katalitycznego [64,65]. Aby uniknąć wymienionym problemów poszukiwane są cały czas katalizatory niskotemperaturowe, pracujące już w temperaturze ok. 100°C, co pozwoliłoby uniknąć tworzenia toksycznego SO₂, popiołów lotnych, a także obniżyło koszty procesu SCR. Obiecującymi w tym zakresie katalizatorami mogą stać się zeolity oparte na Cu, Fe oraz innych metalach przejściowych, które wykazują wysoką aktywność katalityczną, dobrą stabilność hydrotermalną a także korzystne okno temperaturowe [66-69].

4.2.3 Dekompozycja N₂O

Największym stacjonarnym źródłem podtlenku azotu (N₂O) są zakłady produkujące kwas azotowy [70]. N₂O powstaje również jako produkt uboczny utleniania NH₃. Ograniczenie emisji tego gazu może przebiegać na dwa sposoby: 1) poprzez zapobieganie lub ograniczenie

tworzenia się N₂O lub 2) poprzez usuwanie utworzonego już N₂O z gazu procesowego. Pierwszy sposób można osiągnąć między innymi za pomocą optymalizacji procesu utleniania amoniaku i usprawnienia procesu katalitycznego [71]. Druga metoda polega na termicznym lub katalitycznym rozkładzie N₂O [72]. Metoda termiczna, ze względu na konieczność przebywania podtlenku azotu w wysokiej temperaturze przez dłuższy okres czasu, jest ekonomicznie nieuzasadniona. Konieczne jest więc stosowanie bardziej efektywnych metod opartych na katalizatorze.

Wspólny bezpośredni rozkład tlenków azotu (NO i N₂O) do N₂ i O₂ jest zagadnieniem budzącym duże zainteresowanie w środowisku naukowym [73-75]. Reakcja tego typu wymagają udziału katalizatora. Do tej pory jednak nie znaleziono wystarczająco wydajnych katalizatorów zwłaszcza dla sytuacji, gdy w mieszaninie reakcyjnej obecny jest nadmiar wody lub tlenu. Niezbędne jest w związku z tym dogłębne badanie tego zagadnienia. Jony metali przejściowych na nośnikach zeolitowych czy różnego rodzaju tlenki są typowym materiałem katalitycznym w procesach deNO_x i deN₂O, które były szeroko badane [76-80]. Szczególnie istotne jest poznanie interakcji tlenków azotu z metalami przejściowymi czy też zrozumienie elementarnych zdarzeń na powierzchni, takich jak tworzenie się wiązania N-N. Badanie poszczególnych etapów pozwala lepiej poznać cały mechanizm procesów.

Rozkład podtlenku azotu zachodzi głównie według dwóch mechanizmów – przeniesienia elektronu [81] lub przeniesienia atomu tlenu [82]. W pierwszym typie mechanizmu elektron dostarczany jest z powierzchni katalizatora, z metalicznych centrów aktywnych (aktywacja N₂O), które są w tym przypadku donorem. Mechanizm ten jest mechanizmem typu redoks. W drugim typie następuje przeniesienie atomu tlenu, który również pochodzić może z metali przejściowych (szczególnie żelaza) dając początek grupie metal-oxo (FeO⁺) [77,83].

W roku 1999 Mauvezin *et al.* przedstawił badania, w których wykazano, że obecność NH₃ podczas dekompozycji N₂O korzystnie wpływa na mechanizm procesu w obecności katalizatora zawierającego żelazo na zeolicie [84]. W roku 2002 natomiast Perez-Ramirez *et al.* przedstawił badania, w których promotorem mechanizmu deN₂O był tlenek azotu [85].

Zeng *et al.* w roku 2020 przeprowadzili kompleksowe badania dotyczące współprowadzenia reakcji redukcji NO i N₂O przy wykorzystaniu NH₃ [86]. Zbadali oni kilka katalizatorów zeolitowych z osadzonymi cząstkami żelaza. Badania te udowodniły, że istnieje możliwość zastosowania jednego rodzaju katalizatora do dwóch rodzajów reakcji. Analiza teoretyczna przy wykorzystaniu metod obliczeniowych może pozwolić na dogłębne zrozumienie obydwu mechanizmów, co przyczynia się do opracowania bardziej efektywnych katalizatorów [87].

4.3 Katalizatory stosowane w metodzie SCR

4.3.1 Katalizatory wanadowe

Jak wspomniano wcześniej katalizatory wanadowe z domieszką wolframu (V₂O₅-WO₃/TiO₂) występują w postaci monolitów o kształcie plastrów miodu, płyt lub jako katalizator o kształcie falistym [88]. Zwykle zawierają od 0,5-3% wagowych V₂O₅ oraz 5-10% wagowych WO₃. Wykazują się one stosunkowo wysoką wydajnością procesu deNO_x i odpornością na działanie SO₂ czy H₂O, jednakże temperaturowy zakres pracy jest dość wąski (300-400°C), a dodatkowo

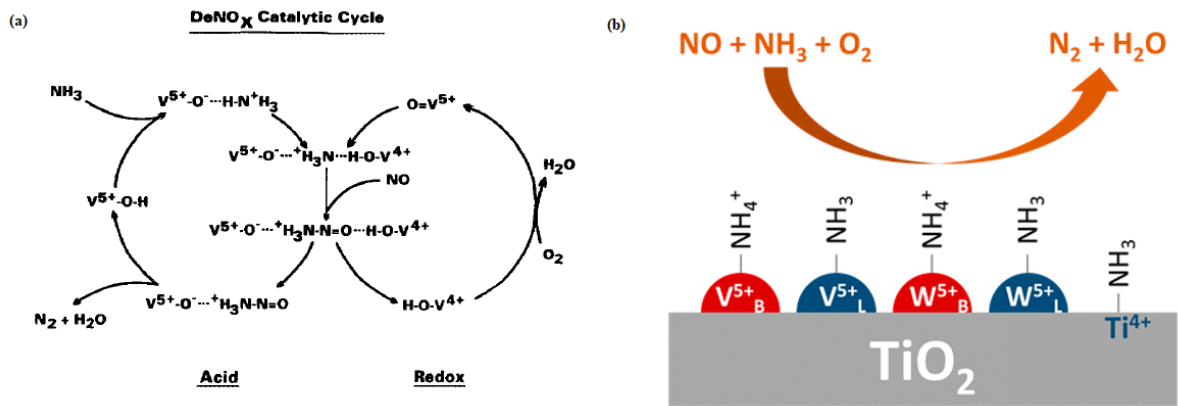
katalizator ten ma tendencje do utleniania SO₂ do SO₃, które następnie reaguje z amoniakiem tworząc siarczan amonu, które skracają żywotność katalizatora [89]. Badania prowadzone przez Y. Gao *et al.* pokazały, że dodatek tlenku molibdenu V₂O₅-WO₃-MoO₃/TiO₂ może powodować wzrost temperatury potrzebnej do utleniania SO₂ i w konsekwencji zmniejszyć aktywność katalizatora na tego typu reakcje [90].

Tworzenie się siarczanów w trakcie procesu SCR powoduje konieczność wyłączenia instalacji w elektrowniach termoelektrycznych czy na statkach [88,91]. Dlatego też mimo zalet katalizatora wanadowego wciąż poszukiwane są nowe katalizatory o wysokiej wydajności deNO_x w niskich temperaturach. Pozwoliłoby to uzyskać korzyści ekonomiczne oraz zmniejszyć zużycie energii.

W celu zrozumienia mechanizmu procesu deNO_x na katalizatorze wanadowym bardzo ważne jest określenie miejsc aktywnych tego katalizatora [92]. Seria eksperymentów przeprowadzona przez Ramis *et al.* pokazała, że NH₃ zaadsorbowany na miejscach kwasowych Lewisa na powierzchni katalizatora z większym prawdopodobieństwem reagowały następnie z cząsteczką NO, niż kation NH₄⁺ zaadsorbowany na miejscu kwasowym Brönsteda na tym katalizatorze [93]. Tak więc to miejsce kwasowe Lewisa jest miejscem aktywnym. Do podobnych wniosków doprowadziły eksperymenty Marberger *et al.* z wykorzystaniem techniki IR in situ [94]. Zaobserwowano, że amoniak zaadsorbowany na miejscach kwasowych Lewisa szybciej reaguje z NO/O₂ niż NH₄⁺ zaadsorbowany na miejscach kwasowych Brönsteda. Badanie te pokazują, iż miejscem aktywnym katalizatora może być miejsce kwasowe Lewisa, a półprodukt NH₃ zaadsorbowany na tym miejscu jest aktywny katalitycznie w procesie SCR.

Jednakże badania metodą IR in situ przedstawione przez Topsoe pokazują bezpośrednią zależność między miejscem kwasowym Brönsteda a zdolnościami katalitycznymi powierzchni [95]. W badaniach tych miejscem aktywnym jest V⁵⁺-OH (miejsce kwasowe Brönsteda), na którym adsorbuje się amoniak tworząc kation NH₄⁺, a następnie NO reaguje z tym adsorbatem według mechanizmu Eleya-Rideala tworząc półprodukt NH₄NO₃. Uznano również, że wytworzenie tego półproduktu jest etapem limitującym. W dalszej kolejności rozkłada się on na cząsteczkę N₂ i H₂O, a miejsce aktywne odtwarza się poprzez utlenienie powierzchni katalizatora przez O₂.

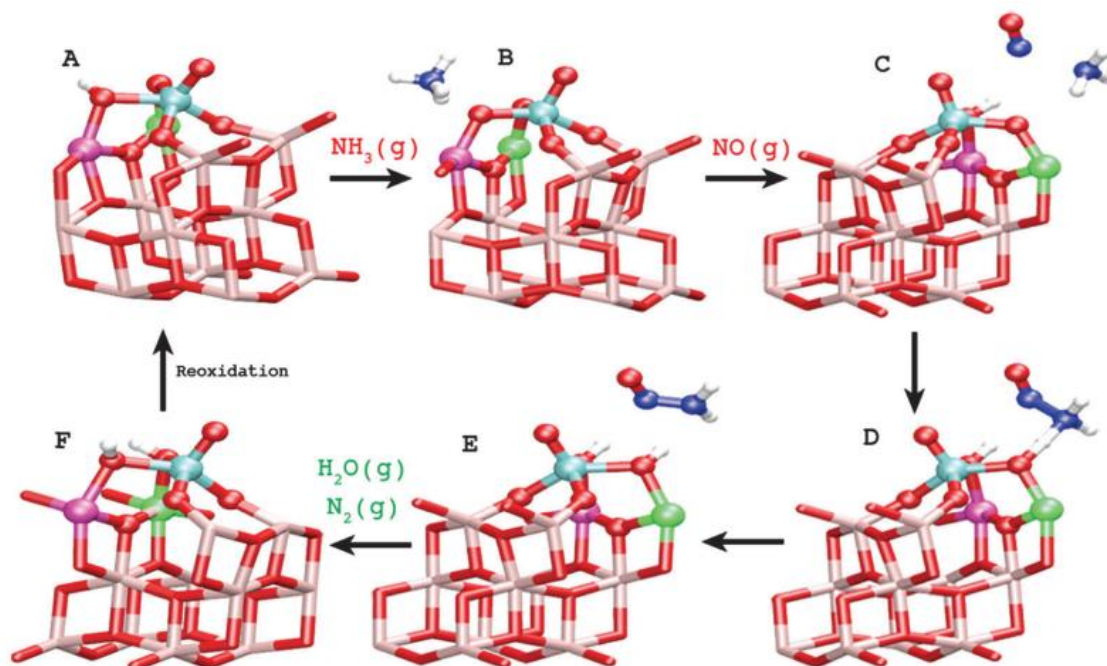
Te dwa sprzeczne podejścia zostały połączone ze sobą dzięki badaniom Wachs *et al.* [96]. Eksperymenty te wykazały, że obydwa miejsca kwasowe na powierzchni, zarówno Lewisa jak i Brönsteda, są aktywne w procesie deNO_x. Pierwsze (miejsca Lewisa) wykazują się wysoką aktywnością katalityczną, ale to ten drugi typ (miejsca Brönsteda) są dominujące ilościowo. Tłumaczyć to może dlatego, w warunkach wysokiej temperatury oraz wilgotności, ilość kationów NH₄⁺ jest zwiększona, a szybkość reakcji maleje. Chociaż już w roku 1995 (rok po badaniach dotyczących miejsc kwasowych Brönsteda) Topsoe *et al.* pokazał, że ścieżka kwasowo-redukcyjna wykorzystująca obydwa miejsca kwasowe jest bardzo ważna dla efektywności procesu SCR na katalizatorze wanadowo-tytanowym [97]. Na rysunku szóstym przedstawiono koncepcje mechanizmu z prac Topsoe'a oraz Wachsa.



Rysunek 6. Schematy mechanizmu procesu deNOx na katalizatorze wanadowo-tytanowym: a) proces deNOx kwasowo-redukcyjny zaprezentowany przez Topsoe *et al.* [97], b) uproszczony mechanizm procesu deNOx zaprezentowany przez Wachs *et al.* [96].

Ciągły rozwój i zwiększenie zasięgu zastosowań obliczeń DFT spowodowało, że oprócz analizy powierzchni czy adsorpcji powierzchniowej cząsteczek NH₃ i NO, obliczenia DFT zastosowano również do określenia półproduktów procesu deNOx, co przyczyniło się do rozpatrzenia mechanizmu procesu [92]. Miyamoto *et al.* po raz pierwszy wykorzystał powierzchnię V₂O₅ do przeprowadzenia symulacji mechanizmu procesu NH₃-SCR [98]. Obliczono, że amoniak łatwiej adsorbuje się na miejscu Brønsteda tworząc kation NH₄⁺, a następnie V=O może aktywować otrzymany kation do reakcji z tlenkiem azotu. Cały proces przebiegał według mechanizmu Eleya-Ridela, co w swoich badaniach postulował Topsoe. Anstrom *et al.* dzięki obliczeniom DFT zaprezentował powstawanie półproduktu NH₃NHO, który następnie był odwodniany do NH₂NO i rozkładany na azot i wodę [99].

Mechanizm reakcji powstały na podstawie obliczeń teoretycznych został dopracowany przez Mosesa *et al.* [100]. NH₃ w pierwszym etapie adsorbowane jest na miejscu Brønsteda tworząc NH₄⁺ a następnie aktywowane jest poprzez oddziaływanie z gazowym NO. Następnie tworzy się cząsteczka NH₂NO, która rozkłada się na N₂ i H₂O. Katalizator ulega redukcji V⁵⁺ → V⁴⁺ i następnie zostaje utleniony do następnego cyklu katalitycznego [101]. Ten mechanizm pokazuje, że dysocjacja NH₃ musi być wspomagana cząsteczką NO lub NO₂ w celu stabilnego tworzenia się półproduktu zawierającego - NH₂NO, co stanowi bardzo ważny punkt wyjścia do dalszych badań. Mechanizm Mosesa został zaprezentowany na rysunku 7.



Rysunek 7. Mechanizm procesu SCR z wykorzystaniem katalizatora wanadowego [100]. (A) stan początkowy (B) NH₃ zaadsorbowany na miejscu Brönsteda jako NH₄⁺, (C) NO i NH₃ w sąsiedztwie miejsca aktywnego katalizatora, (D) Stan przejściowy, (E) Utworzenie NH₂NO, (F) Zredukowany katalizator. Kolory: cyjan – V, czerwony – O, szary – Ti (nieaktywny), niebieski – N, biały – H, fioletowy i zielony: Ti (aktywny).

Zarówno teoria jak i eksperyment udowadniają, że NH₂NO jest istotnym produktem pośrednim [102-104]. Ponadto należy podkreślić, że rola miejsca Brönsteda w procesie wciąż stanowi pole do sporów. Moses *et al.* zasugerowali, że rolą miejsca kwasowego Brönsteda jest zwiększenie adsorpcji NH₃, a następnie uwolnienie w pobliżu miejsca aktywnego. Jednakże postuluje się jednocześnie, że miejsce kwasowe Brönsteda może zmniejszać szybkość reakcji ze względu na silne związanie NH₄⁺ i konieczność odwodnienia w celu utworzenia aktywnego NH₃ [102]. Dlatego też w niskich temperaturach aktywność katalizatora wanadowego maleje, a w wyższych rośnie, ponieważ łatwiej dochodzi do reakcji odwodnienia [105,106].

Jednym z istotnych problemów wynikających z użycia katalizatora V₂O₅-WO₃/TiO₂ jest jego cena, konieczność wymiany oraz fakt, że po zużyciu stanowi on odpad niebezpieczny [107]. Katalizator wanadowy stanowi ok 30-50% ogólnego kosztu instalacji katalitycznej. Mimo, że wanad oraz wolfram stanowią ok. 10% masy katalizatora to ich koszt wynosi ok. 40% w odniesieniu do ceny katalizatora [108]. Dodatkowo ze względu na zużycie w trakcie procesu, zatrucie tlenkami siarki, elektrownie węglowe zmuszone są do wymiany katalizatora co 3 lata [109,110]. Jak wspomniano wcześniej zużyty katalizator traktowany jako odpad niebezpieczny wciąż zawiera cenne metale [111]. Aby odpad stał się neutralny dla środowiska a część materiałów odzyskana należy przeprowadzić dodatkowe metody dotyczące odzyskiwania katalizatorów procesu SCR. Należą do nich m.in. proces bioługowania, prażenia lub też bezpośredniego ługowania [112-115]. Istotnym problemem jest tutaj nie tylko odzysk cennych metali, ale także zadbanie, aby pozostałości po wymywaniu nie stanowiły wtórnych zanieczyszczeń, co niestety często jest marginalizowane.

Pomimo znacznego udoskonalenia katalizatora wanadowego oraz jego lepszego zrozumienia, wciąż pozostaje wiele do zbadania i usprawnienia np. izolowane lub oligomeryczne struktury wanadowe w katalizatorze, wpływ tytanu, zrozumienie kompleksu produktu przejściowego, ścieżki reakcji dla powstawania N₂O czy mechanizmów wpływu wilgoci lub tlenków siarki na katalizator [116]. Duże znaczenie w tego typu analizie mogą przynieść badania systemu katalitycznego w warunkach reakcyjnych przy zmiennym środowisku, a także zaawansowane badania DFT.

4.3.2 Katalizatory zeolitowe

Ze względu na niezadowalającą efektywność katalizatora wanadowego zbadanych zostało szereg alternatywnych materiałów jako katalizatorów procesu NH₃-SCR [117-120]. Szczególnie interesujące w tej kwestii okazały się katalizatory zawierające metale przejściowe (w tym głównie miedź i żelazo) oraz zeolity stanowiące nośnik [121-125]. Zeolity okazały się bardzo obiecujące w procesie deNO_x ze względu na wysoką aktywność (szczególnie w połączeniu z atomami metali przejściowych), szerokie okno temperaturowe, wysoką termostabilność, odporność chemiczną [126,127] a także stabilność hydrotermiczną [128].

Katalizatory zeolitowe ze względu na osadzone metale przejściowe możemy podzielić na 4 główne grupy (rysunek 8) – katalizatory zeolitowe z adsorbatami żelaza, miedzi, manganu lub innych metali [121].

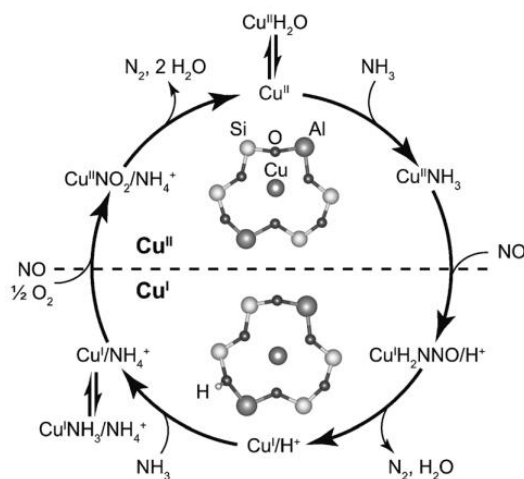


Rysunek 8. Schemat podziału katalizatorów na nośniku zeolitowym ze względu na rodzaj metalu przejściowego.

Zeolity z metalami wprowadzonymi na drodze wymiany jonowej stały się bardzo atrakcyjne do zastosowań katalitycznych procesu NH₃-SCR szczególnie w silnikach pojazdów, głównie ze względu na szersze okno temperaturowe, możliwość działania w niższych temperaturach niż katalizatory wanadowe a także szczególne miejsca aktywne [126]. Dużym zainteresowaniem w procesie deNO_x cieszą się między innymi takie zeolity jak ZSM-5 [129-131], SAPO-34 [132], Zeolit Beta [133], FAU [134,135], MOR [136], USY [137] czy naturalny katalizator klinoptilolit należący do rodziny heulandytów (HEU) [117]. Jednak głównymi przeszkodami, które utrudniają powszechne stosowanie zeolitów jako katalizatorów SCR jest próg tolerancji na SO₂, stabilność hydrotermalna a także tworzenie się koksu w wyniku niepełnego spalania paliwa [138].

Katalizatory zeolitowe z osadzonym żelazem są głównie aktywne w średnich i wysokich temperaturach [126,139-142]. Podjęto więc wysiłki w celu poprawy aktywności tych katalizatorów. Ponadto zeolity o różnej topologii są badane jako nośniki żelaza, co może wpłynąć na poprawę stabilności hydrotermicznej i odporności na odkładanie depozytu węglowego. W artykułach przedstawione zostały także mechanizmy reakcji deNOx oraz dekompozycji N₂O [143-146]. W przypadku tego pierwszego wskazano bardzo ważny półprodukt jakim jest NH₄NO₃, który prawdopodobnie jest odpowiedzialny za spowolnienie procesu. Podobny półprodukt limitujący szybkość reakcji powstaje na katalizatorze wanadowym (NH₃NHO), co wyjaśniono wcześniej.

Katalizatory zeolitowe oparte na miedzi jako metalu przejściowym wykazują mniejszą stabilność hydrotermalną niż te zawierające żelazo, jednak wykazują one wysoką aktywność w niższych temperaturach (<300°C) [66,126]. Szczególnie interesujące okazały się katalizatory bimetaliczne na zeolicie ZSM-5, gdzie miedzi towarzyszył inny atom metalu [147-149]. Pozwoliło to na rozszerzenie okna temperaturowego aktywności katalizatora oraz zwiększenie stabilności. Należy w tym przypadku wspomnieć również katalizator Cu-SSZ-13, który znalazł komercyjne zastosowanie w silnikach diesla [150-152]. W 2010 roku Kwak *et al.*, dowiedli w swoich badaniach, że katalizator Cu-SSZ-13 wykazuje wyższą aktywność niż badane wcześniej w procesie NH₃-SCR katalizatory Cu-ZSM-5 czy Cu-Beta. Wkrótce potem powstało wiele prac badających ten katalizator, w 2013 zostały one podsumowane przez Gao *et al.* [150]. Skupili się oni zwłaszcza na zwiększeniu stabilności hydrotermalnej. Postępy w dziedzinie wykorzystania katalizatorów opartych na SSZ-13 a także dodatkowo na SSZ-34 zebrane zostały w dwóch kolejnych przeglądach [153]. Mechanizm procesu deNOx na Cu-SSZ-34 został przedstawiony w artykule Paolucci *et al.* [154], gdzie zwrócono szczególną uwagę na bardzo ważny w tej reakcji cykl redoksy form miedzi, które zmieniają swój stopień utlenienia: Cu^{II} ↔ Cu^I. Mechanizm przedstawiony został na rysunku 9.



Rysunek 9. Prezentacja proponowanego cyklu SCR na Cu-SSZ-13. Linia przerywana oddziela cykl redoksy na półowki ze zredukowanymi i utlenionymi cząsteczkami miedzi [154].

Jak już wspomniano wcześniej również inne zeolity były wykorzystywane jako nośniki metali przejściowych w procesie SCR. Warto tutaj zwrócić uwagę na dwa z nich – zeolit FAU

(faujazyt) i zeolit CLI (klinoptilolit), który zaliczany jest do zeolitów naturalnych. Pierwszy z nich zbadany został już w roku 1999 przez Kieger *et al.* [155]. Badania katalizatora Cu-FAU wykazały jego aktywność w temperaturze ok. 280°C, czyli niższej niż dla katalizatora wanadowego. Potwierdzono również redoksywny charakter adsorbatów miedzi na powierzchni. W kolejnych latach badania dla tego katalizatora były również prowadzone pod kątem domieszkowania go innymi metalami [156], teoretycznych analiz adsorpcji cząsteczek na katalizatorze [157], kinetyki procesu [158], a także wpływu topologii zeolitu na proces SCR [159].

Wymieniony wcześniej zeolit naturalny CLI okazał się bardzo obiecującym prekursorem nowych katalizatorów [117,160]. Atutem tego katalizatora jest silnie kwasowy charakter wynikający ze stosunku molowego Si/Al = ok. 4, a także wysoka stabilność termiczna. Promujący efekt klinoptilolitu przypisuje się miejscom kwasowym Brönsteda obecnym w zeolicie, które ułatwiają adsorpcję i magazynowanie amoniaku podczas procesu SCR [161]. Dodatkowo użycie tego zeolitu pozwala znacząco obniżyć okno temperaturowe, które dla katalizatora Fe-CLI wynosi 350-450 °C [117], a dla bimetalicznego Mn-Cu-CLI nawet 100-300°C [162]. Natomiast badania nad klinoptilolitem z jonami metali przejściowych Zn²⁺, Fe²⁺, Cu²⁺ i Mn²⁺ w procesie propan-SCR-NO_x wykazało obniżenie aktywnej temperatury procesu redukcji o 50°C [163], co daje pozytywne widoki na dogłębne zbadanie tego katalizatora w procesie NH₃-SCR. To co również charakteryzuje ten zeolit jest fakt, że stanowi on materiał reszkowy składowany na hałdach i jego wykorzystanie jest zgodne z założeniami gospodarki o obiegu zamkniętym [117].

4.3.3 Możliwości zastosowania innych struktur

W ostatnim czasie bardzo popularne wśród badaczy stały się struktury nazywane metaloorganicznymi (MOF), które wykazują dużą powierzchnię właściwą, specjalną strukturę (metal, który stanowi centrum aktywne oraz organiczny ligand będący nośnikiem) i charakteryzują się dobrą efektywnością katalityczną [164]. MOFy mogą być projektowane i syntezowane w kształcie zaproponowanym przez naukowca, a funkcjonalność powierzchni zależy od metody modyfikacji czy syntezy. Powszechnie stosowanymi MOFami są m.in. ZIF-8, MOF-74, MOF-5, MIL-53, MIL-100, HKUST-1 czy UiO-66 [165-172]. W procesie NH₃-SCR zbadano kilka katalizatorów typu MOF: MIL-100 wykazuje stabilność procesu w temperaturze poniżej 300°C [173]. Zhang *et al.* zsyntezowali MIL-100(Fe-Mn), który wykazywał wysoką chemiczną stabilność na tlenek siarki SO₂ i wodę, a także wysoką termostabilność [174]. Również MOF-74 z dodatkiem Mn lub Co wykazywał wysoką aktywację i adsorpcję NO i NH₃ a konwersja NO_x wynosiła 99% w 220°C dla Mn-MOF-74 i 70% w 210°C dla Co-MOF-74, jednak wprowadzenie H₂O i SO₂ do układu obniżyło wydajność katalityczną Co-MOF-74 [175]. Ze względu na wciąż utrzymujące się zainteresowanie poszukiwaniem niskotemperaturowych katalizatorów procesu SCR, wykorzystanie MOFów, które wykazują się dużą różnorodnością, stanowi ważny punkt wyjścia dla badań w przyszłości.

Innymi materiałami, które również badane były pod kątem procesu deNO_x są perowskity [176-178]. Bogaty skład pierwiastkowy i wysoka termostabilność w środowisku utleniającym

powoduje, że materiały te są bardzo atrakcyjne w zastosowaniu w przemyśle motoryzacyjnym. W przeglądzie Jabłońskiej i Palkovits zaprezentowano szereg katalizatorów na bazie perowskitu do procesu SCR a także do dekompozycji N₂O. Wykazują się one właściwościami redoks, które zależą od atomów metali zawartych w materiale, jednakże wysoka temperatura procesu krystalizacji tych związków sprawia, że powierzchnia właściwa jest słabo rozwinięta, a dodatkowo katalizatory te wykazują słabą odporność na tlenki siarki. Wymagane są dalsze badania nad zwiększeniem ich aktywności, stabilności i selektywności.

4.4 Modelowanie molekularne w projektowaniu katalizatorów

4.4.1 Metoda DFT

Teoria funkcjonałów gęstości (w skrócie DFT z ang. Density Functional Theory) została opracowana w latach 60 XX w. przez Kohna, Hohensberga, Shama i Mermina [179,180]. Metody oparte na DFT są wciąż rozwijane i z powodzeniem wykorzystywane w najnowszych badaniach chemicznych [181,182]. Ta metoda obliczeniowa pozwala na określenie struktury elektronowej układów molekularnych i stanowi alternatywę dla obliczeń opartych na przybliżeniu Hartree-Focka [183]. DFT znalazło szerokie zastosowanie w analizie różnych układów w tym katalitycznych, gdzie pozwala ono na analizę powierzchni materiału katalitycznego, reakcji powierzchniowych, opisu struktury elektronowej a także określenie struktur i energii poszczególnych etapów mechanizmu reakcji [184-186].

Hohenberg i Kohn [180] ustalili następujące twierdzenie: niech dowolna liczba elektronów w pudełku podlega zewnętrznemu potencjałowi $v(r)$ i odpychaniu Coulomba elektro-elektron, wtedy ten potencjał jest jedynie funkcją gęstości elektronów $\rho(r)$ z wyjątkiem stałej addytywnej. Oznacza to, że w metodzie DFT abstrakcyjna funkcja falowa układu N-elektronów została zastąpiona gęstością elektronową $\rho(r)$ definiowaną w przestrzeni trójwymiarowej. Gęstość elektronowa jest możliwa do zaobserwowania (eksperymenty dyfrakcyjne). W 1965 r. Kohn i Sham wprowadzili lokalne przybliżenie gęstości (w skrócie LDA z ang. Local Density Approximation) [179].

Zaletą metody DFT jest fakt, że skupia się ona głównie na gęstości elektronowej, która jest nośnikiem informacji w molekularnym stanie podstawowym [187]. Znacznie upraszcza to równanie Schrödingera, ponieważ gęstość elektronowa powstaje z wkładu wszystkich elektronów. Można w zasadzie uznać, że dzięki twierdzeniu Hohenberga-Kohna, aby policzyć właściwości badanego układu potrzebna jest tylko znajomość jego gęstości elektronowej.

Pierwsze Twierdzenie Hohenberga i Kohna mówi, że "poza trywialną stałą gęstości elektronowej $\rho(r)$ określa się zewnętrzny (tj. wynikający z jąder) potencjał $v(r)$ ". Dodatkowo $\rho(r)$ określa liczbę elektronów N, poprzez całkowanie, według równania 14:

$$N = \int \rho(r) dr \quad (14)$$

Odpowiednio, $\rho(r)$ określa również Hamiltonian układu N elektronów, a tym samym energię E, która jest funkcją $\rho(r)$ (równanie 15) lub $v(r)$ i N (równanie 16):

$$E = E[\rho(r)] \quad (15)$$

$$E = E[N, v(r)] \quad (16)$$

Hamiltonian może być zapisany w przybliżeniu Borna-Oppenheimera jako (równanie 17), pomijające efekty relatywistyczne [188]:

$$H = -\sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A^N \sum_i^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i<j}^N \sum_j^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{B<A}^n \sum_A^n \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (17)$$

W tym przypadku sumowanie 'i' i 'j' dotyczy elektronów, a 'A' i 'B' jąder. Natomiast r_{ij} , r_{iA} i R_{AB} odnoszą się do odległości kolejno elektron-elektron, elektron-jądro oraz jądro-jądro.

Hamiltonian określa energię układu poprzez równanie Schrodingera (równanie 18):

$$H\Psi = E\Psi \quad (18)$$

Gdzie Ψ jest funkcją falową elektronu. $\rho(r)$ ostatecznie określa energię układu i wszystkie inne właściwości elektronowe stanu podstawowego.

Uogólnione wyrażenie dla DFT ma następującą postać (równanie 19) [189]:

$$E_{DFT}[\rho] = T_s[\rho] + E_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (19)$$

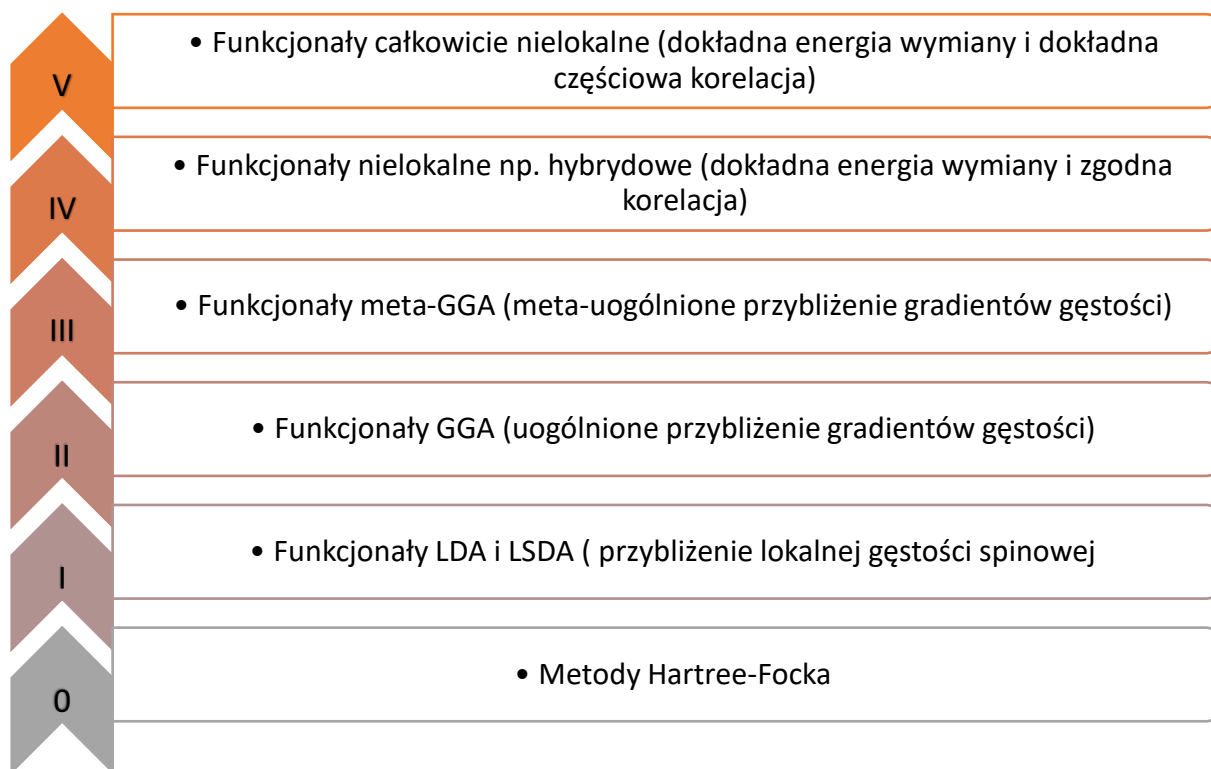
Gdzie T_s jest funkcją energii kinetycznej (indeks S oznacza, że energia ta otrzymywana jest z wyznacznika Slatera), E_{ne} jest funkcją przyciągania elektronowo-jądrowego, J jest Coulombowskim oddziaływanie odpychania elektron-elektron, a E_{xc} to funkcja korelacyjno-wymienna. Każda z tych wartości zależna jest od gęstości elektronowej $[\rho]$. W równaniu tym pewien problem sprawia funkcja korelacyjno-wymienna. Powinna być ona uniwersalna, ale w praktyce jej postać nie jest znana i przybliżone rozwiązanie otrzymuje się poprzez orbitale Kohna-Shama (KS), w których suma kwadratów zajętych orbitali KS jest prawdziwą gęstością elektronową układu, co odróżnia metodę DFT od innych metod kwantowo-chemicznych np. metody Hartree-Focka (HF). Metoda Kohna-Shama [179] pozwala rozwiązać problem poprzez równanie Schrödingera, które różni się od równania HF zastąpieniem członu potencjału wymiennego bardziej ogólnym członem potencjału korelacyjno-wymiennego, który jest stosunkowo prosty, ponieważ stanowi tylko funkcje gęstości. Rozwiązanie równania KS wygląda następująco (równanie 20):

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \psi_{i\sigma}^{KS} = \epsilon_{i\sigma}^{KS} \psi_{i\sigma}^{KS} \quad (20)$$

Równanie KS (20) jest prawdopodobnie najważniejszym równaniem DFT. Pozwala ono na traktowanie ruchu oddziałujących elektronów jako układ niezależnych cząstek, poruszających się we wspólnym potencjale lokalnym V_{eff} . Wszystkie oddziaływania mogą być połączone właśnie w ten jeden potencjał V_{eff} .

Jeżeli chodzi o funkcjonały (funkcje funkcji), to w przypadku metody DFT funkcjonały stanowią funkcję gęstości elektronowej [190,191]. Jej dokładna postać nie jest znana, dlatego też istnieje szeroka lista różnych funkcjonałów, które mogą być użyte. Każdy z nich ma wady i zalety i może odnosić się do innego typu układów. Najprostszym przybliżeniem w tym przypadku jest tzw. przybliżenie gęstości lokalnej (z ang. Local Density Approximation, LDA), a dla układów wysokospinowych nazywane przybliżeniem lokalnej gęstości spinowej (z ang. Local Spin Density Approximation, LSDA). Wychodząc poza przybliżenie lokalne można dodatkowo poszerzyć funkcje o zależność od gradientu gęstości (uogólnione przybliżenie gradientowe, z ang. Generalized Gradient Approximation, GGA) [192-194] czy o zależność od gęstości energii kinetycznej elektronów (meta-GGA) [195,196]. Kolejnym, dokładniejszym, przybliżeniem są funkcjonały hybrydowe uwzględniające w energii korelacyjno-wymiennej takie parametry jak energia wymienna HF czy poprawki gradientowe [197-200].

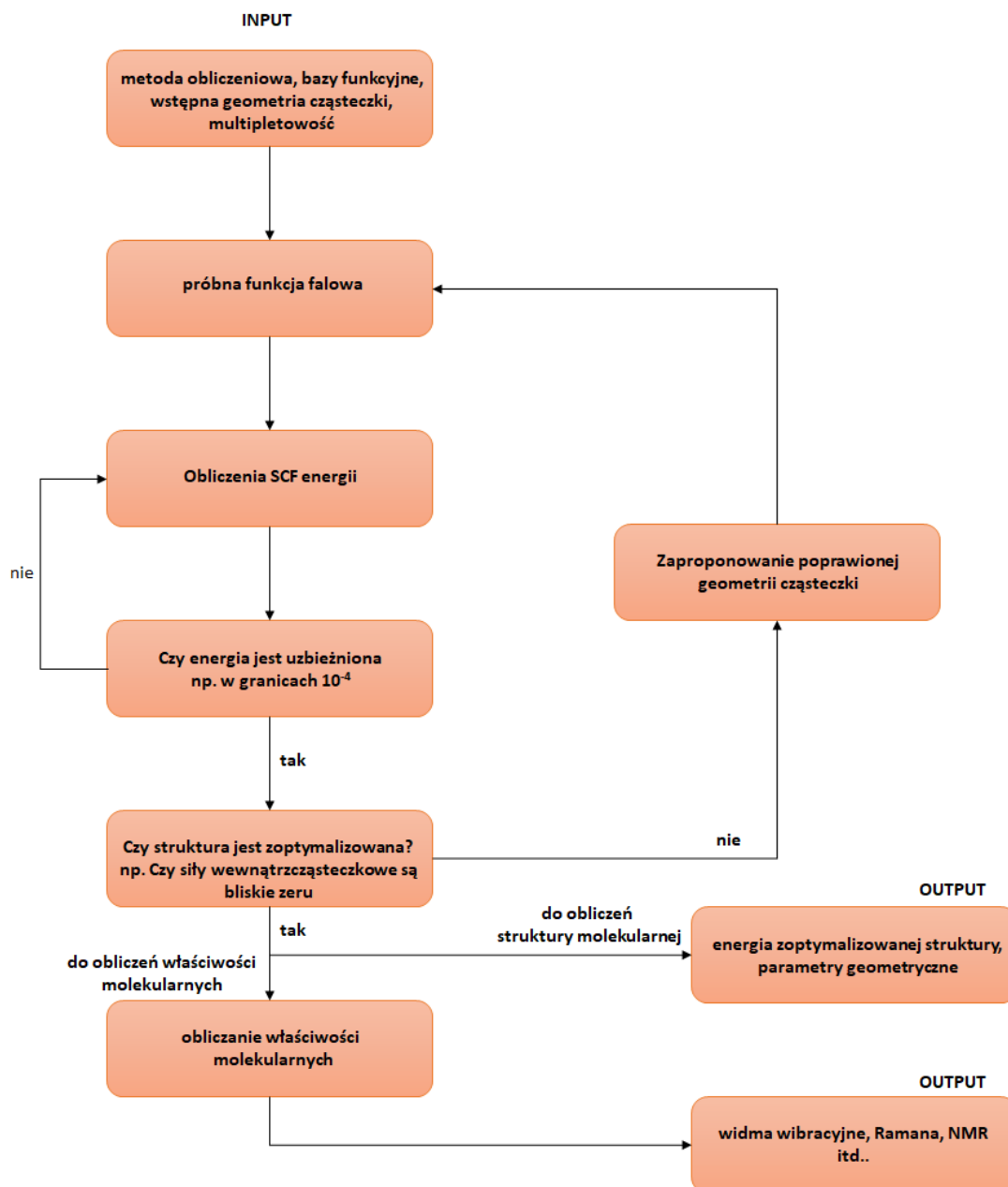
Drabinę Jacoba zaproponowaną przez Perdew i Schmidt, pokazującą zmianę dokładności przybliżeń funkcjonałów gęstości, możemy zobrazować w następujący sposób (rysunek 10):



Rysunek 10. Drabina Jakuba obrazująca stopień przybliżenia poszczególnych funkcjonalów gęstości [191].

4.4.2 Możliwości projektowania katalizatorów

Rozpoczynając obliczenia kwantowo-chemiczne najważniejszym krokiem jest optymalizacja geometrii wybranej struktury [189]. Najczęściej obliczenia te wykonuje się w środowisku, w którym nie występuje oddziaływanie z innymi układami. Nie stanowi to jednak całkowitego ograniczenia wykorzystania obliczeń, ponieważ można również prowadzić obliczenia w trakcie oddziaływania np. podczas reakcji chemicznej. Dobrym punktem wyjścia dla optymalizacji jest zastosowanie danych eksperymentalnych, jeśli istnieje taka możliwość. Na przykład danych krystalograficznych zeolitów z oficjalnej bazy danych Database of Zeolite Structures dostępnych na stronie internetowej [201]. Geometria zeolitu w stanie stałym może być otrzymana za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej XRD. Rysunek 11 przedstawia schemat postępowania w celu optymalizacji cząsteczki.



Rysunek 11. Schemat ilustrujący poszczególne etapy związane z obliczeniami kwantowo-chemicznymi struktur i ich właściwości molekularnych. [189].

Bazy funkcyjne wymienione w pierwszym kroku to połączone funkcje gaussowskie, które zastępują liniową kombinację orbitali atomowych (z ang. Linear Combination of Atomic Orbitals, LCAO), które reprezentują molekularne funkcje falowe [202]. Dodatkowo punkt związany z obliczaniem energii metodą SCF to tzw. metoda pola samouzgodnionego (z ang. Self-Consistent Field), która uwzględnia teorię HF, DFT i KS. Zależy ona jedynie od macierzy gęstości elektronowej i jest najprostszym poziomem kwantowym dla modeli chemicznych.

Istotnymi parametrami, które możemy otrzymać w ramach obliczeń DFT jest rozkład ładunku oraz charakter wiązań (ich długość oraz rząd) [203]. Pozwala to na lepsze zrozumienie reaktywności i zachowania się cząsteczek chociażby na poszczególnych etapach reakcji. Do najpopularniejszej stosowanej analizy populacyjnej należy analiza populacyjna Millikena

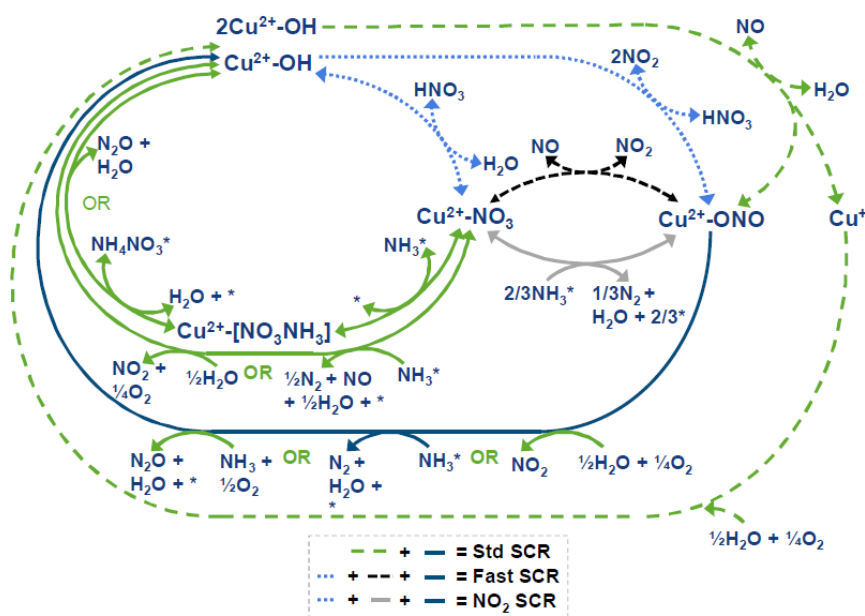
[204,205]. Natomiast rzędy wiązań obliczane są zazwyczaj poprzez procedurę Mayera [206,207].

W niektórych publikacjach w bardzo interesujący sposób pokazane są wyniki obliczeń teoretycznych dotyczących konstruowania modelu czy analizy metalicznych miejsc aktywnych (np. w zeolitach) [208-211]. Opisane są zarówno parametry geometryczne jak i elektronowe. Guan *et al.* dokonał przeglądu wykorzystania DFT w procesie NH₃-SCR w odniesieniu do adsorpcji powierzchniowej, charakterystyki miejsc aktywnych, mechanizmu reakcji czy mechanizmu zatrucia katalizatora [212]. Obliczenia DFT pozwalają na uzyskanie wielu informacji o katalizatorze, które następnie mogą być zweryfikowane eksperymentalnie. Do tej pory metody DFT wykorzystywano w badaniach dla procesu deNOx w następujący sposób: określenie lokalizacji miejsc aktywnych, obliczenie energii aktywacji reakcji adsorpcji, określenie etapu limitującego szybkość reakcji NH₃-SCR czy określenie produktów pośrednich. Połączenie metod teoretycznych DFT z metodami eksperymentalnymi stanowi one jedno z najważniejszych narzędzi do badań mechanizmu reakcji NH₃-SCR [213].

4.4.3 Projektowanie mechanizmów reakcji

Modelowanie DFT złożonych katalitycznych układów heterogenicznych, które zawierają strukturę zeolitu oraz metale przejściowe stanowi wyzwanie obliczeniowe [214]. Oprócz odpowiedniego modelu np. klasterowego należy wybrać również właściwe dla układu i reakcji parametry obliczeniowe takie jak funkcjonal korelacyjno-wymienny, bazy funkcyjne itp. Oprócz tego warto wyniki porównywać z dostępnymi danymi eksperymentalnymi.

Proces SCR jest badany zarówno eksperymentalnie jak i teoretycznie [215,216]. W bardzo szczegółowy sposób mechanizm procesu SCR został opisany przez Bendrich *et al.*, co można zobaczyć na rysunku 12.



Rysunek 12. Mechanizm procesu SCR na katalizatorze zawierającym miedź jako centrum aktywne. Std SCR – Standardowe SCR, Fast SCR – Szybkie SCR, NO₂ SCR – mechanizm SCR z udziałem NO₂ [216].

Przedstawiony mechanizm pokazuje jak proces SCR jest skomplikowany i jak wielu etapów pośrednich wymaga, włącznie z tworzeniem się produktu pośredniego NH₄NO₃, który jak pisano wcześniej, uważany jest za limitujący szybkość procesu. Obliczenia wskazują również, że bardzo istotnymi z punktu widzenia reakcji deNO_x i deN₂O okazują się szczególnie układy zawierające dimery metaliczne z atomem tlenu w pozycji mostkowej takie jak np. Cu-O-Cu czy Cu-O-Fe [217-221]. Istotne w przypadku projektowania mechanizmów procesów jest zaprezentowanie bariery energetycznej poszczególnych etapów i stanów pośrednich, a także sposobu w jaki molekuly przekształcają się na powierzchni katalizatora oraz to w jaki sposób katalizator uczestniczy w reakcji.

5. Część badawcza

5.1 Parametry obliczeniowe

Obliczenia struktury elektronowej prezentowanych struktur przeprowadzono przy użyciu metody DFT. W tym celu zastosowano oprogramowanie obliczeniowe StoBe [222]. Energia wymiennie-korelacyjna przybliżona została za pomocą funkcjonału Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [223,224], który z powodzeniem stosowany był w prezentowanych badaniach teoretycznych i dobrze oddawał właściwości układów rzeczywistych [225]. Wszystkie orbitale Kohna-Shama były reprezentowane przez liniowe kombinacje orbitali atomowych (LCAO) przy użyciu umownych zestawów baz Gaussa dla wszystkich atomów [226].

Do dokładnej analizy struktury elektronowej badanych układów wykorzystano analizę populacyjną Millikena [204] oraz analizę rzędów wiązań Mayera [206,207]. Dla układów obliczono również orbitale molekularne, a wizualizacje orbitali przedstawiono za pomocą programu Molekel [227].

Wykorzystano bazy funkcyjne Double-Zeta Valence Polarization (DZVP) dla orbitali Si i Al (6321/521/1), Cu, Fe i Zn (63321/531/311), O i N (621/41/1) oraz H (41). Dodatkowo do dopasowania gęstości elektronowej i potencjału wymiennie-korelacyjnego poszczególnych atomów wykorzystano pomocnicze bazy funkcyjne: Si i Al (5,4;5,4), Cu, Fe i Zn (5,5;5,5), O i N (4,3;4,3) oraz H (4,0;4,0).

Różnica energii pomiędzy poszczególnymi etapami mechanizmu została obliczona w następujący sposób (równanie 21):

$$E_{diff} = E_B - E_A \pm E_{substraty/produkty} [eV] \quad (21)$$

gdzie E_{diff} – różnica energii, E_B – energia następnego etapu mechanizmu, E_A – energia poprzedniego etapu mechanizmu, $E_{substraty/produkty}$ – energia substratów biorących udział w reakcji lub powstających produktów.

Ze względu na to, że nie wszystkie układy wykazały najniższą energię struktury w stanie podstawowym, dla każdego układu liczone były również wyższe multipletowości (stany wzbudzone) w celu ustalenia najniższej energii układu.









Częstości drgań zaadsorbowanych cząsteczek obliczono na podstawie jednopunktowych obliczeń energetycznych zoptymalizowanych geometrii. Obliczenia częstotliwości drgań przeprowadzono z zastosowaniem przybliżeń harmonicznych, jak również dopasowania anharmoniczności w funkcji potencjału Morse'a, co zostało zaimplementowane do kodu StoBe [228]. Częstości podano w postaci uzyskanej z obliczeń, bez skalowania.

Do obliczeń zastosowano modele klasterowe, których wizualizację przedstawiono za pomocą programu Mercury [229]. W celu utworzenia takiego modelu z komórki elementarnej wycięto fragment zawierający najważniejsze punkty T dla zeolitu i dobrze oddający jego geometrię. Następnie zerwane wiązania wysycono pojedynczym ładunkiem dodatnim (atorem wodoru), równoległe do zerwanego wiązania. Długość wiązania pomiędzy atomem tlenu i dodanym atomem wodoru wynosiła 0.97Å. Do analiz związanych z reakcjami katalitycznymi do struktur zeolitów wprowadzono atomy glinu – dla ZSM-5 i FAU zgodnie z zasadą Löwensteina [230-

232], natomiast dla CLI zgodnie z teorią Uzunova i Mikoscha [233]. W każdym z zeolitów przeprowadzono obliczenia dla różnych miejsc wymiany Si – Al (zgodnie ze wspomnianymi wcześniej zasadami) i wybrano klaster, który wykazywał najkorzystniejszą energię wymiany.

Do obliczeń wykorzystano zasoby infrastruktury PL-Grid w Akademickim Centrum Komputerowym Cyfronet AGH. Obliczenia prowadzone były przy użyciu superkomputera Prometheus.

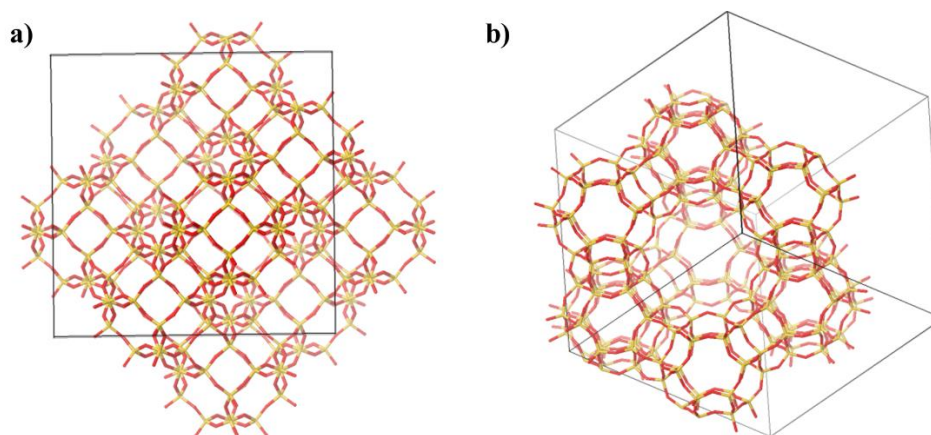
Na rysunku 13 przedstawiona została legenda dotycząca kolorów poszczególnych atomach na wizualizacjach.

Kolor atomu								
Symbol atomu	Al	Si	Fe	O	N	Cu	Zn	H

Rysunek 13. Legenda dotycząca kolorów poszczególnych atomów dla wizualizacji struktur z programu Mercury [229].

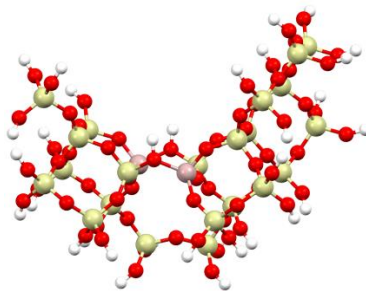
5.1.1 Zeolit FAU

Na rysunku 14 przedstawiono strukturę zeolitu FAU. Na rysunku 14a możemy zobaczyć widok na powierzchnię (100) struktury, gdzie widoczna jest płaszczyzna prostopadła do osi x, natomiast na rysunku 14b możemy zobaczyć widok na kształt porów i kanałów w zeolicie.



Rysunek 14. Struktura zeolitu FAU: a) powierzchnia (100), b) powierzchnia (111).

Komórka elementarna zeolitu FAU to komórka kubiczna, grupa przestrzenna Fd-3m (#227) [234,235]. Parametry komórki elementarnej są następujące: $a = b = c = 24.35 \text{ \AA}$, a kąty wynoszą $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Komórka jednostkowa kryształu zawiera 706 atomów. Szkielet faujasytu składa się z klatek sodalitowych, które są połączone sześciokątnymi pryzmatami. Por, który jest utworzony przez 12-członowy pierścień, ma stosunkowo dużą średnicę $7,4 \text{ \AA}$. Wewnętrzna jama ma średnicę 12 \AA i jest otoczona przez 10 klatek sodalitu. Do obliczeń zastosowano klaster wycięty z komórki elementarnej (przedstawiony na rysunku 15) składający się z 119 atomów. Atomy krzemu w strukturze wymienione zostały na atomy glinu w celu utworzenia centrum aktywnego, na którym w następnym etapie można adsorbować cząsteczki metali przejściowych.



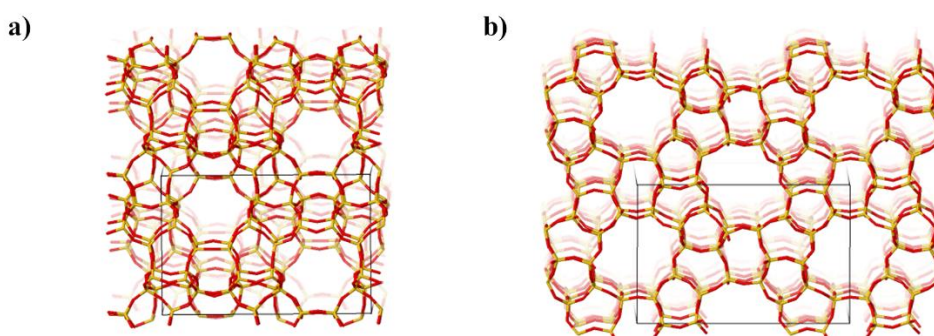
Rysunek 15. Klaster zeolitu FAU użyty do obliczeń ($\text{Al}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{63}\text{H}_{32}$).

Zeolit typu FAU jest jednym z ważniejszych katalizatorów dla różnych zastosowań w reakcjach katalitycznych takich jak: kraking katalityczny, hydrokraking, uwodornienie, alkilacja czy odtlenianie [236]. W celu zmniejszenia kosztów syntezy tego katalizatora podjęto próby syntezy wykorzystujące jako źródła krzemionki łuski ryżu czy popioły lotne [237]. Równie istotnym działaniem po syntezie jest przeprowadzenie procesu hierarchizacji zeolitu FAU w celu poprawy aktywności katalitycznej oraz zwiększenia dyspersji metali na powierzchni [238].

Już w roku 1996 zeolit ten znalazł się przedmiotem patentu w kontekście wykorzystania go jako katalizatora redukcji tlenków azotu z użyciem amoniaku [239]. Badania nad nim były następnie rozwijane, a szczególnym zainteresowaniem obdarzona była struktura z osadzonymi atomami miedzi [134,156,240], ale także z atomami ceru [241]. Dodatkowo zeolit ten z powodzeniem badany był również w procesie dekompozycji N₂O [242,243], gdzie domieszkowano go np. palladem.

5.1.2 Zeolit ZSM-5

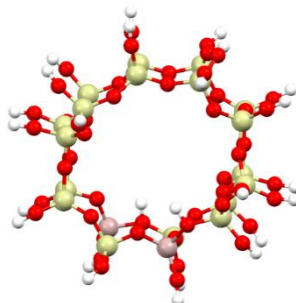
Zeolit ZSM-5 został zaprezentowany na rysunku 16. Widok płaszczyzny prostopadłej do osi x, możemy zobaczyć na rysunku 16a, natomiast rysunek 16b obrazuje widok na pory i przestrzenie w zeolicie, gdzie mogą zachodzić reakcje chemiczne.



Rysunek 16. Struktura zeolitu ZSM-5: a) powierzchnia (100), b) powierzchnia (010).

Zeolit ZSM-5 składa się z komórki elementarnej o numerze #62 (Pnma) (ortorombiczna grupa przestrzenna) i liczbie atomów równej 201 [244,245]. Charakteryzuje się następującymi parametrami komórki elementarnej: $a = 20.09\text{\AA}$, $b = 19.74\text{\AA}$ i $c = 13.14\text{\AA}$ oraz wartościami kątów: $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. System kanałów składa się z kanałów sinusoidalnych równoległych do powierzchni (100) (rys. 15a), posiadających 10-członowe pierścienie o otworach wielkości ok. 5,1 na 5,4 \AA oraz z prostych kanałów biegnących równoległe do powierzchni przedstawionej

na rysunku 15b i posiadających 10-członowy pierścień o średnicy 5,4 na 5,6Å. W obliczeniach wykorzystano klaster stanowiący cały por zeolitu składający się z 20 atomów krzemu i w którym wymieniono dwa atomy krzemu na atomy glinu, w celu utworzenia centrum aktywnego katalitycznie. Klaster został przedstawiony na rysunku 17. Otrzymana struktura składa się z 101 atomów.

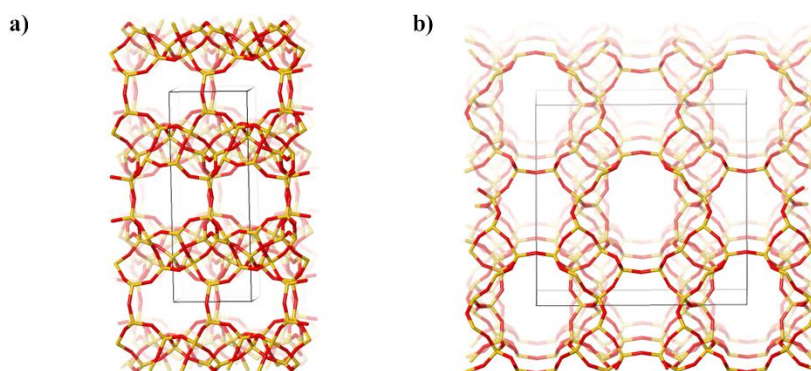


Rysunek 17. Klaster zeolitu ZSM-5 użyty do obliczeń (Al₂Si₁₈O₅₃H₂₈).

Za kamień milowy związany z hydrotermalną syntezą zeolitów można uznać odkrycie ZSM-5 [246-248]. Jest to zeolit badany najszerzej w kontekście swoich szczególnych cech, morfologii, kanałów czy stosunku Si-Al. ZSM-5 jako katalizator zyskał bardzo duże znaczenie w przemyśle petrochemicznym i chemicznym. Zeolit ten był także analizowany pod kątem użycia jako katalizator reakcji deNO_x – z osadzonymi cząsteczkami metali Cu [249] czy Fe [250]. A także w procesie dekompozycji N₂O [251,252].

5.1.3 Zeolit CLI

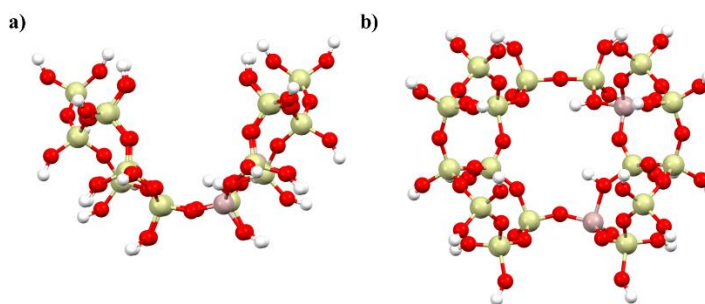
Zeolit klinoptilolit należy do rodziny heulandytów (HEU). Widok na płaszczyznę prostopadłą do osi x przedstawiono na rysunku 18a, natomiast widok na przestrzenie w komórce na rysunku 18b.



Rysunek 18. Struktura zeolitu CLI: a) powierzchnia (100), b) powierzchnia (001).

Komórka elementarna zawiera 197 atomów i jest najmniejszą spośród zastosowanych w tej pracy zeolitów. Grupa przestrzenna ma numer #12 (C12/m1) i jest zaliczana do struktur monoklinicznych [253]. Parametry komórki elementarnej są następujące: $a = 17.52\text{\AA}$, $b = 17.64\text{\AA}$ i $c = 7.40\text{\AA}$, natomiast kąty wynoszą kolejno: $\alpha = \gamma = 90^\circ$, a $\beta = 116.10^\circ$. System kanałów przedstawiony na rysunku 18b składa się z pierścieni 10 atomowych o średnicy 5,5 na 3,1Å oraz pierścieni 8 atomowych o średnicy 4,1Å. Wycięty klaster został przedstawiony

na rysunku 19. Klaster ten zawiera 98 atomów, a miejsce aktywne tak jak w poprzednich przypadkach utworzone zostało poprzez wymianę dwóch atomów krzemu na atomy glinu.



Rysunek 19. Klaster zeolitu CLI użyty do obliczeń ($\text{Al}_2\text{Si}_{16}\text{O}_{50}\text{H}_{30}$): a) powierzchnia (100), b) powierzchnia (001).

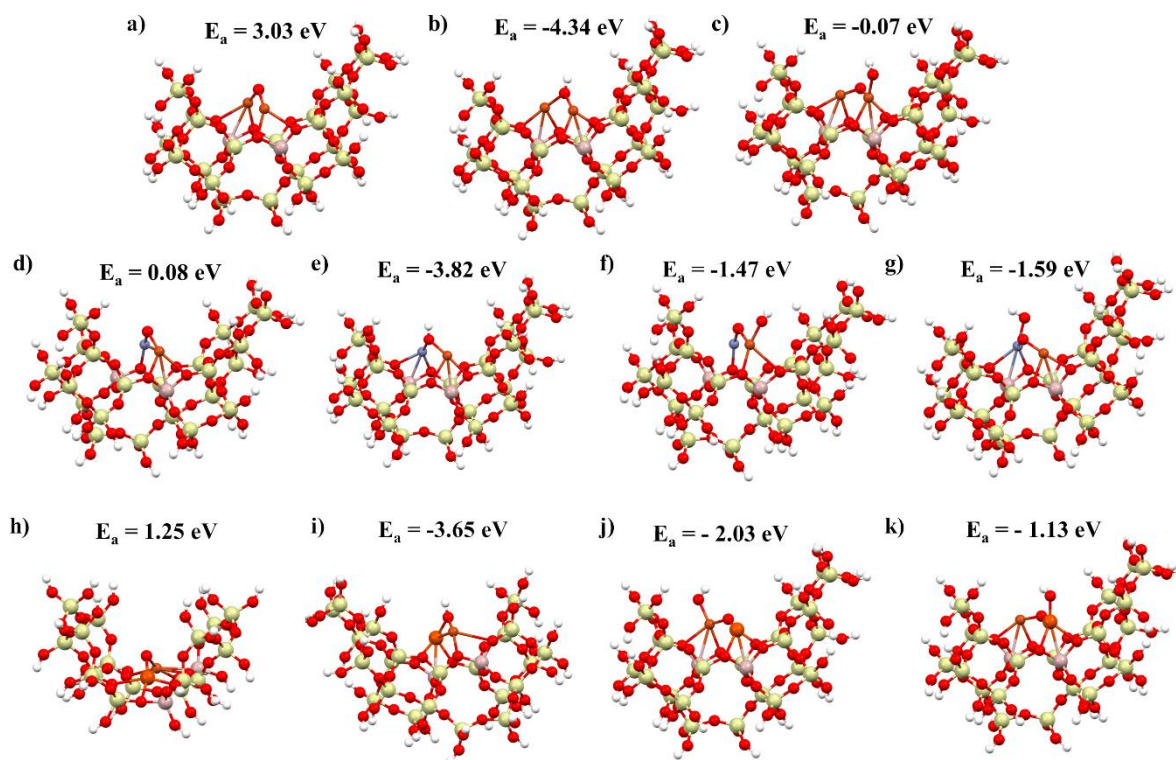
Już w roku 1974 pojawiły się próby zastosowania naturalnego minerału klinoptilolitu jako katalizatora [254]. W tym samym roku przeanalizowano grupy hydroksylowe znajdujące się na powierzchni tego zeolitu i stwierdzono, że można stosować go w reakcji izomeryzacji [255]. Pomimo tego, że zeolit ten jest powszechnie dostępny w złożach naturalnych [256] w roku 1996 przeprowadzono badania dotyczące syntetycznego wyprodukowania klinoptilolitu [257]. Zeolit ten może znaleźć zastosowanie w oczyszczaniu wody z metali ciężkich, rozpuszczonego amoniaku czy magazynowania oraz przetwarzania gazów emitowanych do atmosfery. Dodatkowo może także być stosowany jako katalizator czy fotokatalizator wielu reakcji. W ostatnim czasie stanowi on również obiekt badań jako katalizator procesu SCR [117,161,258] oraz dekompozycji N_2O [259].

5.2 Adsorpcja dimerów na zeolitach

W celu przeprowadzenia obliczeń mechanizmów procesu SCR na wybranych katalizatorach (FAU, ZSM-5 i CLI) przeprowadzono adsorpcję dimerów metalicznych. W tym celu wybrany został dimer monometaliczny Cu-O-Cu jako układ odniesienia. Jest to układ najczęściej spotykany w literaturze. Natomiast jako badane układy wybrane zostały dwa dimery bimetaliczne Cu-O-Zn oraz Cu-O-Fe. Każdy z nich dodatkowo zbadany został w postaci częściowo uwodnionej struktury z obecnością grupy hydroksylowej na jednym z atomów metali.

Wybór układów dimerycznych podyktowany był przeprowadzoną wcześniej analizą literaturową. Układy Cu-oxo wykazują aktywność katalityczną a ich obecność jest potwierdzona eksperymentalnie i teoretycznie [225,240,260-267]. W literaturze pojawiły się również układy bimetaliczne zawierające Cu i Fe [268-273], a także układy domieszkowane Zn, ze względu na jego stabilizujący charakter [274-276].

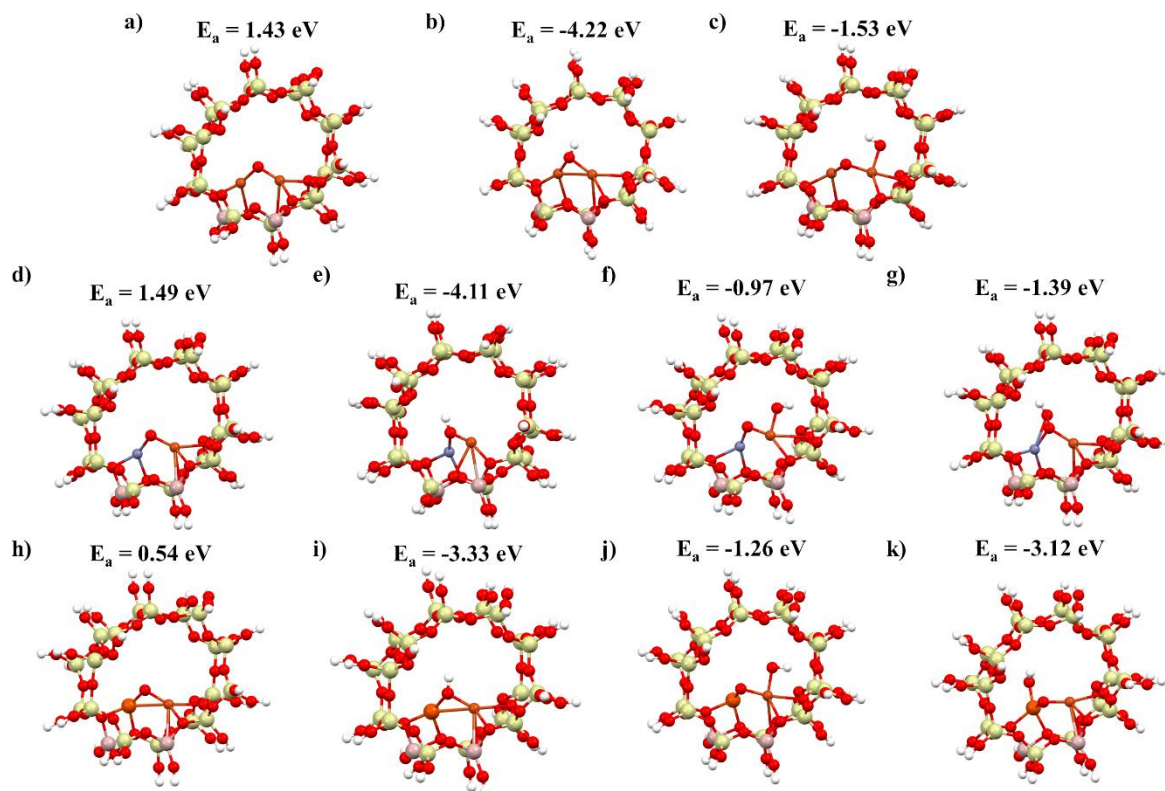
Pierwszym etapem badań było przeprowadzenie procesów adsorpcji dimerów metalicznych wewnątrz porów wybranych zeolitów, a następnie adsorpcja grupy hydroksylowej na atomach metali, a także adsorpcja wodoru na tlenie mostkowym. Energie adsorpcji oraz wizualizację struktur przedstawiono na rysunkach 20-22 kolejno dla FAU, ZSM-5 i CLI.



Rysunek 20. Struktury FAU z osadzonymi dimerami metalicznymi: a) dimer Cu-O-Cu, b) dimer Cu-O-Cu z grupą OH na tlenie mostkowym, c) dimer Cu-O-Cu z grupą OH na Cu, d) dimer Cu-O-Zn, e) dimer Cu-O-Zn z grupą OH na tlenie mostkowym, f) dimer Cu-O-Zn z grupą OH na Cu, g) dimer Cu-O-Zn z grupą OH na Zn, h) dimer Cu-O-Fe, i) dimer Cu-O-Fe z grupą OH na tlenie mostkowym, j) dimer Cu-O-Fe z grupą OH na Cu i k) dimer Cu-O-Fe z grupą OH na Fe. Powyżej struktur E_a , czyli energia adsorpcji dimerów, atomu wodoru lub grup OH do dimeru.

Przedstawione powyżej energie adsorpcji atomu wodoru oraz grup OH do dimeru wykazują, że adsorpcje te są egzotermiczne i przebiegają z uwolnieniem energii, wyjątkiem jest jedynie adsorpcja dimeru Cu-O-Cu. Możemy również stwierdzić, że układy te są stabilne. Szczególnie układy z atomem wodoru na tlenie mostkowym, które oddają do otoczenia blisko dwa razy więcej energii niż przy przyłączeniu grupy hydroksylowej do metalu (rys. 20b,e,i). Jediną wyróżniającą się pod względem energii strukturą jest dimer Cu-O-Cu z grupą OH na atomie miedzi (rys. 20c). Ilość wydzielonej energii jest bliska zero, a więc układ ten może charakteryzować się pewną niestabilnością w reakcjach katalitycznych. Najłatwiejszym do osadzenia wewnątrz zeolitu FAU dimerem jest bimetaliczny Cu-O-Zn, reakcja jest właściwie bezbarierowa. Najtrudniej osadzić dimer monometaliczny Cu-O-Cu, energia potrzebna do jego przyłączenia wewnątrz zeolitu wynosi 3.03eV.

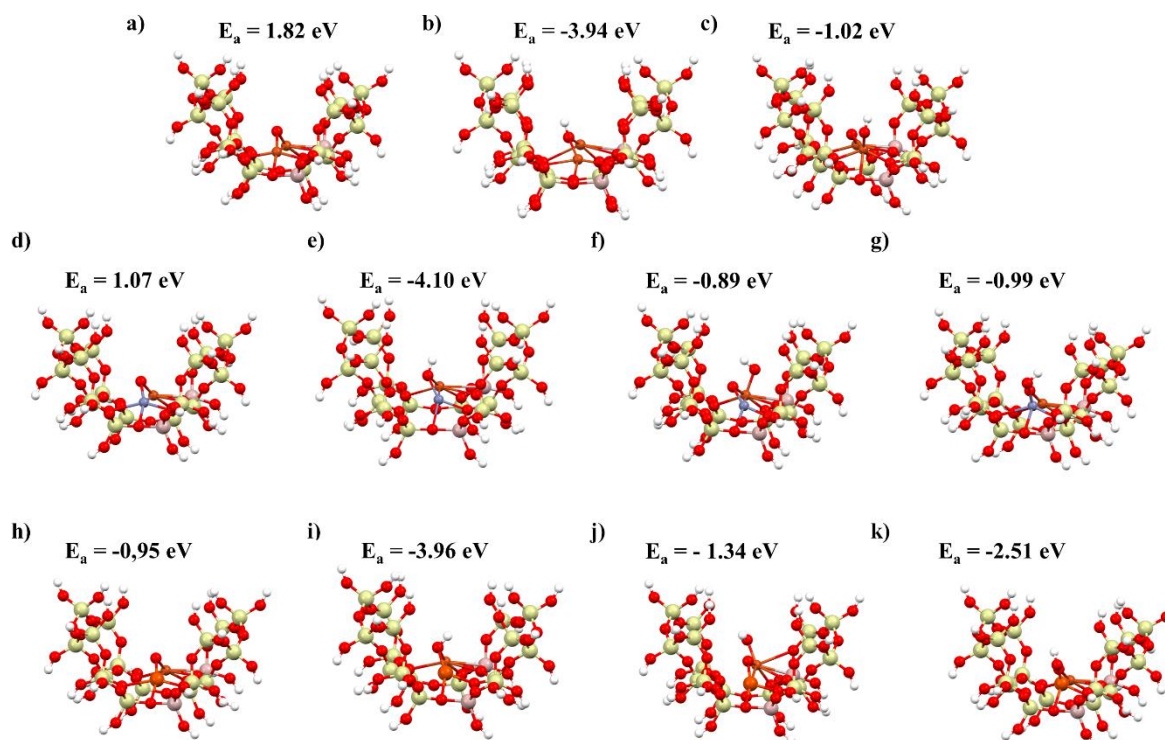
Na rysunku 21 przedstawiono adsorpcję dimerów metalicznych w zeolicie ZSM-5.



Rysunek 21. Struktury ZSM-5 z osadzonymi dimerami metalicznymi: a) dimer Cu-O-Cu, b) dimer Cu-O-Cu z grupą OH na tlenie mostkowym, c) dimer Cu-O-Cu z grupą OH na Cu, d) dimer Cu-O-Zn, e) dimer Cu-O-Zn z grupą OH na tlenie mostkowym, f) dimer Cu-O-Zn z grupą OH na Cu, g) dimer Cu-O-Zn z grupą OH na Zn, h) dimer Cu-O-Fe, i) dimer Cu-O-Fe z grupą OH na tlenie mostkowym, j) dimer Cu-O-Fe z grupą OH na Cu i k) dimer Cu-O-Fe z grupą OH na Fe. Powyżej struktur E_a , czyli energia adsorpcji dimerów, atomu wodoru lub grup OH do dimeru.

Adsorpcja poszczególnych dimerów we wnętrzu zeolitu ZSM-5 jest procesem endotermiczny. Potrzebna jest dodatkowa energia w celu osadzenia dimerów w tym trzykrotnie wyższa dla dimeru Cu-O-Cu i Cu-O-Zn (rys. 21a,d) w porównaniu z dimerem Cu-O-Fe (rys. 21h). Dalszy etap, czyli adsorpcja wodoru i grup hydroksylowych przebiega już egzotermicznie. Największe powinowactwo grupa hydroksylowa wykazuje w stosunku do żelaza w dimerze bimetalicznym Cu-O-Fe (rys. 21k). W tym przypadku przyłączenie atomu wodoru do tlenu mostkowego również wyzwala dużą ilość energii, jest ona ponad dwukrotnie większa niż przy przyłączaniu OH w pozostałych układach.

Ostatnim zeolitem, w którym zaadsorbowano dimery metaliczne, jest zeolit klinoptilolit. Struktury przedstawiono na rysunku 22.



Rysunek 22. Struktury CLI z osadzonymi dimerami metalicznymi: a) dimer Cu-O-Cu, b) dimer Cu-O-Cu z grupą OH na tlenie mostkowym, c) dimer Cu-O-Cu z grupą OH na Cu, d) dimer Cu-O-Zn, e) dimer Cu-O-Zn z grupą OH na tlenie mostkowym, f) dimer Cu-O-Zn z grupą OH na Cu, g) dimer Cu-O-Zn z grupą OH na Zn, h) dimer Cu-O-Fe, i) dimer Cu-O-Fe z grupą OH na tlenie mostkowym, j) dimer Cu-O-Fe z grupą OH na Cu i k) dimer Cu-O-Fe z grupą OH na Fe. Powyżej struktur E_a , czyli energia adsorpcji dimerów, atomu wodoru lub grup OH do dimeru.

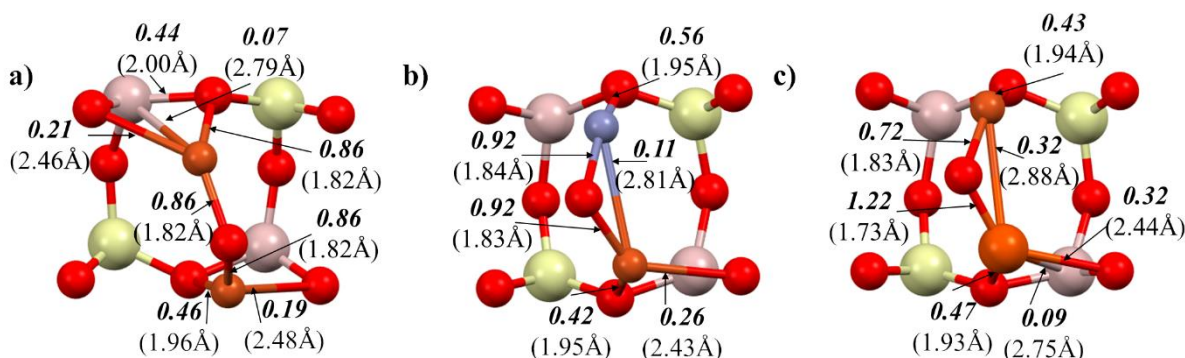
W tym przypadku również energia adsorpcji poszczególnych dimerów metalicznych różni się w zależności od rodzaju dimeru. Dla klinoptilolitu adsorpcja dimeru Cu-O-Cu i Cu-O-Zn jest endotermiczna, natomiast adsorpcja dimeru Cu-O-Fe przebiega egzotermicznie. Adsorpcja wodoru jak i grupy hydroksylowej przebiega bezbarierowo i podobnie jak w zeolicie ZSM-5 możemy zauważyć, że największe powinowactwo grupa OH wykazuje do żelaza w Cu-O-Fe. Dodatkowo możemy stwierdzić, że zeolit CLI w przypadku dimeru Cu-O-Fe wykazuje korzystniejszą energię adsorpcji niż zeolity FAU i ZSM-5.

Porównując ze sobą wszystkie energie adsorpcji dimerów w zeolitach możemy stwierdzić, że w zależności od zeolitu najkorzystniejszą energią adsorpcji mają różne dimery. Dla FAU jest to Cu-O-Zn, a dla ZSM-5 i CLI dimer Cu-O-Fe.

W celu lepszego zrozumienia różnic w energii adsorpcji poszczególnych dimerów przeprowadzono analizę długości wiązań, rzędów wiązań oraz jonowości centrum aktywnego dla każdego z układów dimerów. W celu poprawienia przejrzystości rysunków zaprezentowane zostały tylko centra aktywne (pominięto pozostałą część zeolitu, która w mniejszym stopniu wpływa na adsorpcję) tzn. dimery metaliczne, atomy glinu i towarzyszące atomy tlenu.

Na rysunkach 23-25 przedstawione zostało zestawienie długości i rzędów wiązań dla zeolitów FAU, ZSM-5 i CLI z dimerem monometalicznym Cu-O-Cu i dimerami bimetalicznymi

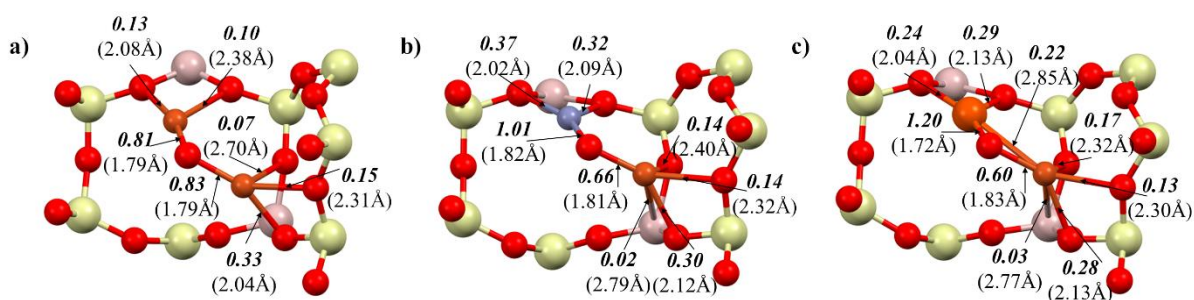
Cu-O-Zn i Cu-O-Fe. Rzędy wiązań na rysunku zaznaczone są za pomocą kursywy, natomiast długości wiązań podano w nawiasach.



Rysunek 23. Wizualizacja długości i rzędów wiązań dla struktur katalitycznych w zeolicie FAU: a) dimer Cu-O-Cu, b) dimer Cu-O-Zn, c) dimer Cu-O-Fe. Rząd wiązania – kursywa, długość wiązania – w nawiasie.

Analizując przedstawione wizualizacje centrów aktywnych możemy zauważyć dwie prawidłowości. Po pierwsze w przypadku dimeru Cu-O-Cu tworzy on większą liczbę wiązań z zeolitem (trzy wiązania dla jednego atomu miedzi i dwa dla drugiego; rys. 23a). Dodatkowo w przypadku dimeru Cu-O-Zn i Cu-O-Fe występuje dodatkowe wiązanie pomiędzy atomami metalu w dimerze, które jest silniejsze dla Cu-Fe (rząd wiązania 0.32) w porównaniu z Cu-Zn (rząd wiązania 0.11), mimo że to pierwsze jest dłuższym wiązaniem, co wynika z większego promienia atomowego żelaza niż cynku. Dodatkowo wiązania w dimerze Cu-O-Cu i Cu-O-Zn są symetryczne (ta sama odległość i rząd wiązania atomów metali do tlenu mostkowego), natomiast dla Cu-O-Fe tlen mostkowy przesunięty jest w stronę atomu żelaza. Wiązanie Cu-O_b ma długość 1.83 Å a Fe-O_b 1.73 (O_b – tlen mostkowy), wiązanie Fe-O_b jest silniejsze od wiązania tlenu mostkowego z miedzią (kolejno 1.22 dla żelaza i 0.72 dla miedzi).

Następnie analizie poddane zostały dimery metaliczne w zeolicie ZSM-5 (rys. 24).

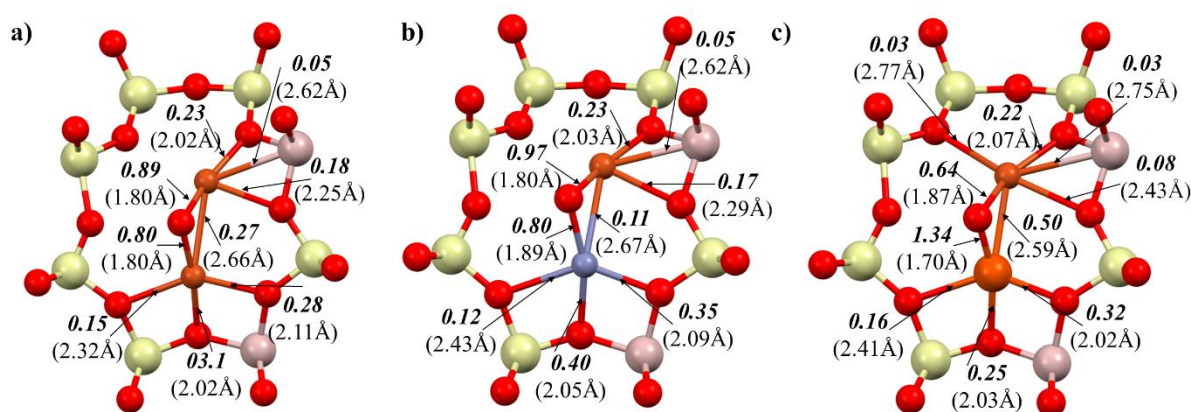


Rysunek 24. Wizualizacja długości i rzędów wiązań dla struktur katalitycznych w zeolicie ZSM-5: a) dimer Cu-O-Cu, b) dimer Cu-O-Zn, c) dimer Cu-O-Fe. Rząd wiązania – kursywa, długość wiązania – w nawiasie.

W przypadku zeolitu ZSM-5 tak jak wspomniano wcześniej wszystkie adsorpcje dimerów mają charakter egzotermiczny. Najmniej energii wymaga struktura dimeru Cu-O-Fe. Prawdopodobnie dlatego, że tworzy on w zeolicie ZSM-5 dodatkowe wiązanie pomiędzy miedzią a żelazem (rys. 24c), co ułatwia stabilizację takiego układu. Pomiędzy metalami w dimerze Cu-O-Cu i Cu-O-Zn takiego wiązania nie ma. W tym zeolicie wiązania pomiędzy

metalami i tlenem mostkowym są również symetryczne w strukturze z dimerem Cu-O-Cu i Cu-O-Zn, natomiast w dimerze bimetaliczny Cu-O-Fe atom tlenu mostkowego jest przesunięty w stronę atomu żelaza, a siła wiązania jest dwukrotnie większa (1.20 z Fe-O_b i 0.60 Cu-O_b). Co interesujące, mimo że w dimerze Cu-O-Zn długości wiązań metal-tlen mostkowy są równe to siła wiązania Zn-O_b jest niemal dwukrotnie większa niż Cu-O_b (kolejno 1.01 i 0.66).

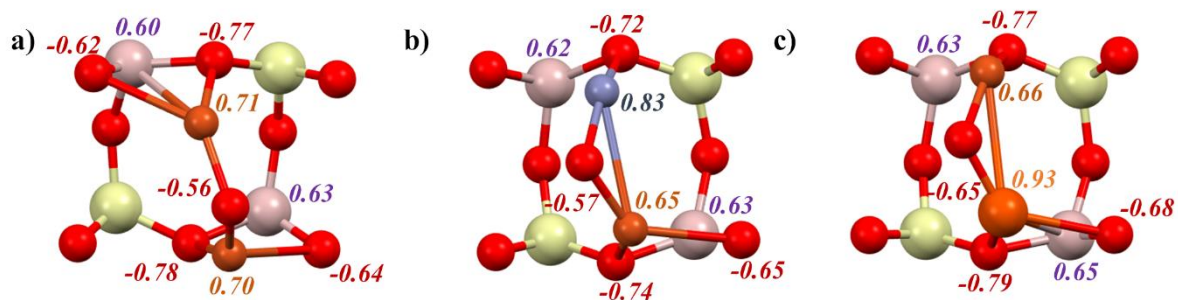
Jako ostatnie analizie poddane zostały rzędy i długości wiązań w dimerach w zeolicie CLI (rys. 25).



Rysunek 25. Wizualizacja długości i rzędów wiązań dla struktur katalitycznych w zeolicie CLI: a) dimer Cu-O-Cu, b) dimer Cu-O-Zn, c) dimer Cu-O-Fe. Rząd wiązania – kursywa, długość wiązania – w nawiasie.

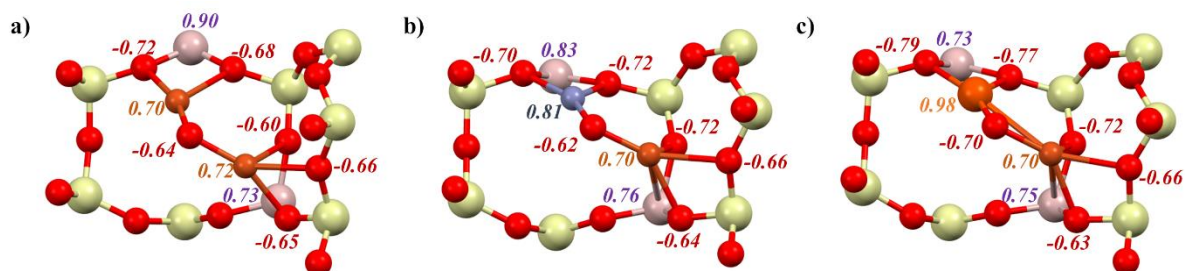
W zeolicie CLI wszystkie dimery tworzą dodatkowe wiązanie stabilizacyjne pomiędzy atomami metalu w dimerze. Może to wynikać z większej przestrzeni jaka znajduje się pomiędzy atomami w zeolicie, a wiązanie to pozwala utrwalić strukturę. Tłumaczy to też, dlaczego dwie pierwsze adsorpcje są endotermiczne a ta z dimerem Cu-O-Fe egzotermiczna. Większa średnica atomu żelaza ułatwia utworzenie wiązania między Cu-Fe (rys. 25c) w porównaniu do wiązań Cu-Cu i Cu-Zn (rys. 25 a i b), gdzie średnice atomów metali są podobne do siebie. Dimer ten tworzy też dodatkowe wiązanie pomiędzy atomem miedzi a tlenem ze strukturą zeolitu, co również wpływa na ułatwienie stabilizacji. Dodatkowo podobnie jak w poprzednich przypadkach dimery Cu-O-Cu i Cu-O-Zn są symetryczne. Chociaż w przypadku tego drugiego dimeru pojawia się różnica w porównaniu z zeolitem ZSM-5. To wiązanie miedzi z tlenem mostkowym jest silniejsze (0.97 dla Cu-O_b i 0.80 dla Zn-O_b). W zeolicie CLI w dimerze Cu-O-Fe tlen mostkowy jest również przesunięty w stronę atomu żelaza, a wiązanie Fe-O_b jest ponad dwa razy silniejsze (1.34) w porównaniu z Cu-O_b (0.64).

Kolejna analiza elektronowa polegała na porównaniu jonowości i różnic w zależności od nośnika (rys. 26-28). W pierwszej kolejności przedstawione zostały ładunki dla zeolitu FAU (rys. 26).



Rysunek 26. Jonowość atomów dla struktur katalitycznych w zeolicie FAU: a) dimer Cu-O-Cu, b) dimer Cu-O-Zn, c) dimer Cu-O-Fe. Kolory zastosowane do wartości ładunków odpowiadają kolorom atomów.

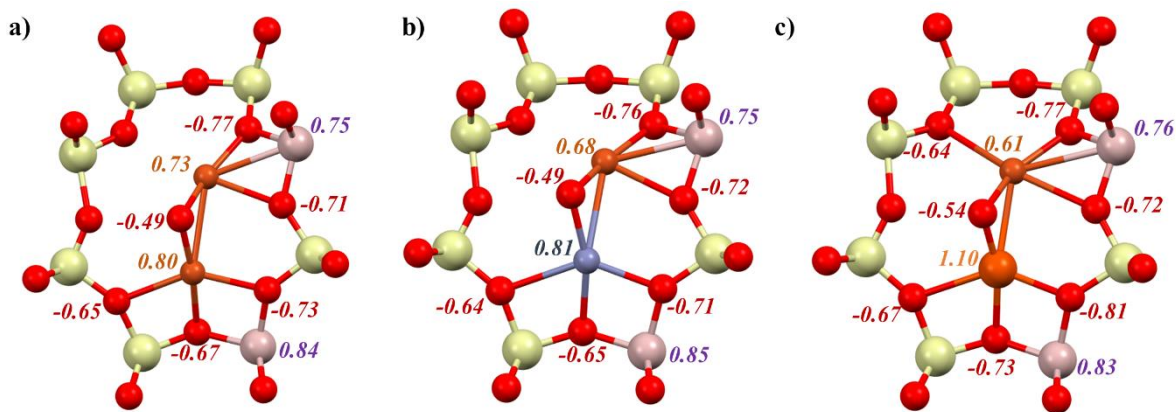
Jonowość atomu miedzi jest porównywalna we wszystkich dimerach, chociaż w dimerze z Zn i Fe wartości są nieznacznie niższe. Ta sama wartość jonowości w dimerze Cu-O-Cu tłumaczy symetryczność tego dimeru. W dimerze Cu-O-Zn różnica ładunku na cynku i miedzi nie jest zbyt duża, dlatego tutaj również układ jest symetryczny. Natomiast w przypadku dimeru Cu-O-Fe widzimy wyraźnie wyższy ładunek dla żelaza oraz niższy dla tlenu mostkowego (-0.56 i -0.57 w dwóch pierwszych, -0.65 w ostatnim dimerze), co dokładniej tłumaczy przesunięcie atomu tlenu w stronę żelaza – większa różnica ładunków jest równoznaczna z większym przyciąganiem. Ładunki w pozostałych atomach w zeolicie są podobne we wszystkich przypadkach.



Rysunek 27. Jonowość atomów dla struktur katalitycznych w zeolicie ZSM-5: a) dimer Cu-O-Cu, b) dimer Cu-O-Zn, c) dimer Cu-O-Fe. Kolory zastosowane do wartości ładunków odpowiadają kolorom atomów.

Porównując ładunki na dimerach w zeolicie FAU i ZSM-5 możemy zauważyć wiele podobieństw głównie dla atomów metali. Inny ładunek wykazują za to tleny mostkowe. Są nieznacznie niższe w dimerach zaadsorbowanych w zeolicie ZSM-5 niż FAU. Dodatkowo różnice wykazują również ładunki w atomach w strukturze zeolitu. Są one podobne między sobą w ramach zeolitu ZSM-5, natomiast różnią się w porównaniu do zeolitu FAU. W przypadku większości atomów tlenu ładunki w ZSM-5 są niższe niż w FAU, natomiast ładunki atomów glinu są wyższe. Tłumaczy to odmienny charakter adsorpcji dimerów w zeolicie ZSM-5.

Jako ostatni analizie jonowości poddany został zeolit CLI (rys. 28).



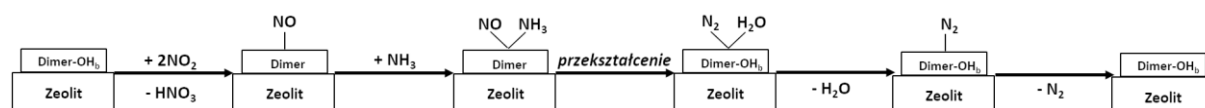
Rysunek 28. Jonowość atomów dla struktur katalitycznych w zeolicie CLI: a) dimer Cu-O-Cu, b) dimer Cu-O-Zn, c) dimer Cu-O-Fe. Kolory zastosowane do wartości ładunków odpowiadają kolorom atomów.

W zeolicie CLI miedź w każdym z dimerów łączy się z jednym z atomów glinu. W porównaniu z drugim atomem glinu ładunek tego, z którym miedź tworzy wiązanie jest niższy o ok. 0.10. Dodatkowo ładunek na tlenie mostkowym jest wyższy we wszystkich dimerach porównując z atom tleno mostkowego w dimerach w zeolicie FAU i ZSM-5. W przypadku dimeru Cu-O-Fe, szczególnie dla atomu żelaza, występuje duża różnica jonowości między atomem metalu w dimerze a atomami tlenu w strukturze zeolitu, co powoduje łatwiejszą stabilizację dimeru w zeolicie i odzwierciedla się w energii adsorpcji (przyłączenie dimeru Cu-O-Fe jako jedyne powoduje wydzielenie energii do otoczenia).

Przedstawione analizy długości i rzędów wiązań pozwoliły dokładniej przyjrzeć się różnicom adsorpcji dimerów wewnątrz wybranych zeolitów. Różnica w energiach adsorpcji dimerów wewnątrz zeolitów wynika głównie z różnej struktury porów zeolitów oraz różnego umiejscowienia atomów glinu, do których przyłącza się dimer.

5.3 Mechanizmy procesu deNOx

Na podstawie przeprowadzonej analizy literaturowej wybrano dwa typy struktur (przedstawionych wcześniej), na których przeprowadzono proces deNOx. Pierwszy rodzaj mechanizmu przeprowadzany był na strukturze, gdzie grupa OH znajdowała się na tlenie mostkowym. Schemat procesu przedstawiono na rysunku 29.

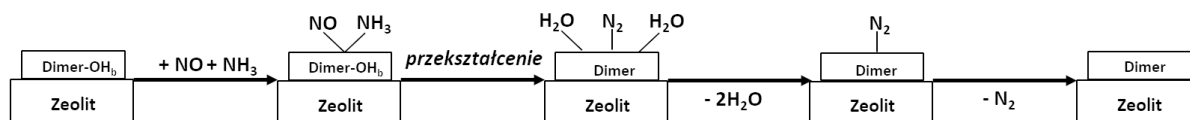


Rysunek 29. Schemat procesu deNOx na układzie katalitycznym z dimerem metalicznym i grupą OH na tlenie mostkowym.

W zależności od zeolitu sposób przekształcania oraz miejsce adsorpcji poszczególnych adsorbatów różnią się. Schemat ten przedstawia ogólny przebieg procesu, który wybrano do obliczeń. W pierwszej kolejności zgodnie z mechanizmem zaproponowanym przez Bendrisha *et al.* dimer z grupą OH na tlenie mostkowym podlega reakcji z dwoma cząsteczkami NO₂. W wyniku tej adsorpcji powstaje cząsteczka kwasu azotowego(V), która desorbuje (wodór w tej cząsteczce kwasu pochodzi z mostkowej grupy OH), a na powierzchni katalizatora

adsorbują się cząsteczki NO. W drugim etapie dochodzi do adsorpcji cząsteczki amoniaku. Następnie cząsteczki reagują ze sobą na powierzchni katalizatora tworząc cząsteczkę azotu i wody, które desorbują kolejno w następnych etapach. Podczas tych trzech ostatnich etapów (przekształcenie, desorpcja N₂ i H₂O) dochodzi również do odtworzenia wyjściowej struktury katalizatora – atom wodoru z cząsteczki amoniaku tworzy ponownie mostkową grupę hydroksylową.

Drugim rodzajem mechanizmu był proces deNOx przeprowadzony na układzie katalitycznym, gdzie grupa hydroksylowa umiejscowiona była na jednym z atomów metali (układ częściowo uwodniony). Schemat procesu przedstawiono na rysunku 30.



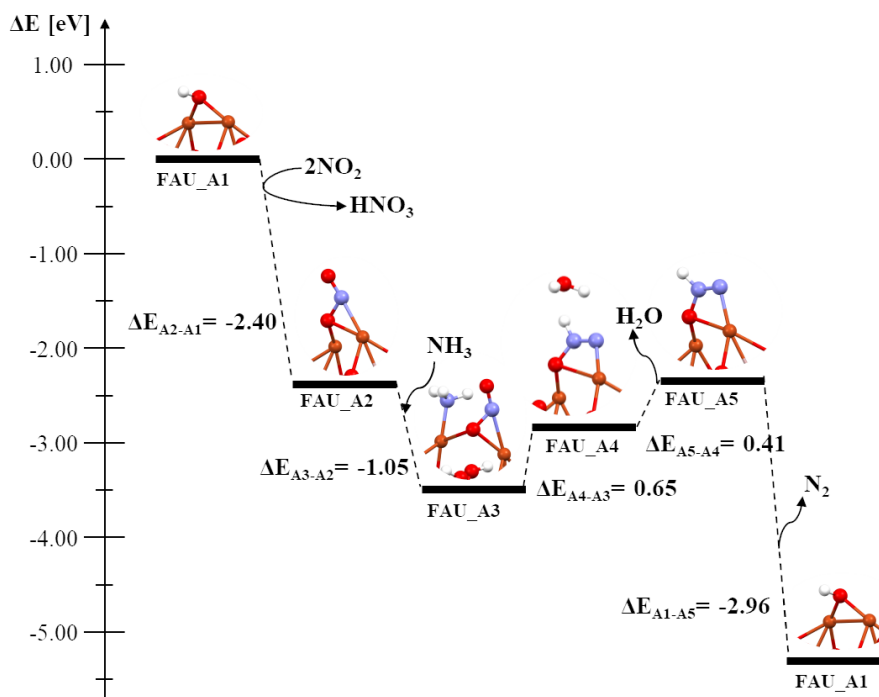
Rysunek 30. Schemat procesu deNOx na układzie katalitycznym z dimerem metalicznym i grupą OH na jednym z atomów metali.

W tym procesie od razu dochodzi do adsorpcji cząsteczek NO i NH₃, które następnie przekształcają się na powierzchni katalizatora do dwóch cząsteczek H₂O i cząsteczki N₂. Grupa hydroksylowa bierze udział w tworzeniu jednej z cząsteczek wody. W kolejnym etapie dochodzi do desorpcji cząsteczek wody, a następnie desorpcji cząsteczki N₂. Zeolit odtwarza się w formie podstawowej, nieuwodnionej i aby proces mógł zająć ponownie konieczne jest jego ponowne uwodnienie.

Jak widać od umiejscowienia grupy OH zależy zarówno pierwszy etap mechanizmu jak również ilość produktów. Dodatkowo tak jak wspomniano wcześniej miejsce adsorpcji i sposób przekształcenia różni się w zależności od zeolitu jak i od rodzaju dimeru na powierzchni. W dalszej części pracy zwizualizowane zostały mechanizmy obliczone dla różnych zeolitów jak i dimerów. Przedstawione zostały również bariery energetyczne dla przejść z jednego etapu do drugiego.

W przypadku wszystkich struktur zastosowano obliczenia multipletowości wyższych niż podstawowe w celu ustalenia struktury o najniższej energii. Dodatkowo sprawdzane były wszystkie możliwe położenia cząsteczki tlenu azotu i amoniaku na powierzchni katalizatora a także wszystkie możliwe kombinacje koadsorpcji tych cząsteczek. Miało to na celu określenie najkorzystniejszej energetycznie struktury katalizatora po adsorpcji.

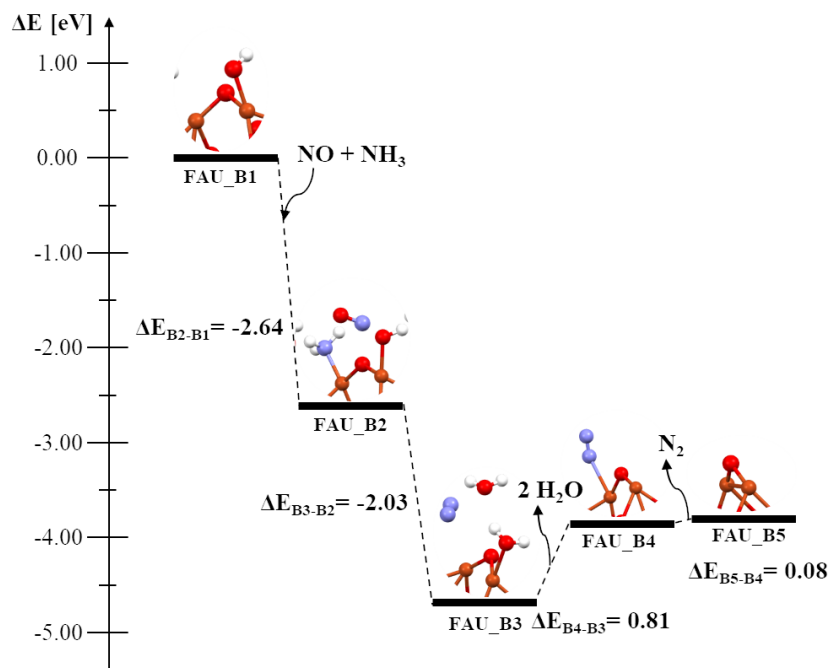
Jako pierwszy zeolit wybrany został zeolit FAU z dimerem metalicznym Cu-O-Cu. Dimer ten można określić jako punkt odniesienia do kolejnych dwóch, czyli Cu-O-Fe i Cu-O-Zn ze względu na fakt, że miedziowy dimer monometaliczny został bardzo szczegółowo zbadany na różnych zeolitach dla procesu deNOx i jego korzystne właściwości w tym procesie (takie jak obniżenie temperatury reakcji w porównaniu do zeolitu wanadowego) zostały już wielokrotnie udowodnione. Jednak szczegółowy mechanizm otrzymany w wyniku przeprowadzenia modelowania metalicznego na zeolicie FAU nie został przedstawiony wcześniej w literaturze. Na rysunku 31 przedstawiono mechanizm procesu deNOx dla zeolitu FAU z dimerem Cu-O-Cu i grupą hydroksylową na tlenie mostkowym.



Rysunek 31. Mechanizm procesu deNOx na katalizatorze FAU-Cu-O-Cu z grupą hydroksylową na tlenie mostkowym.

Jak wskazano na ogólnym schemacie przedstawionym wcześniej, pierwszym etapem reakcji jest adsorpcja dwóch cząsteczek NO₂ w celu utworzenia cząsteczki kwasu azotowego(V) z udziałem wodoru z tlenu mostkowego, a następnie adsorpcji cząsteczki NO (A1). Cząsteczka NO adsorbuje się na powierzchni katalizatora poprzez utworzenie wiązania pomiędzy azotem a tlenem mostkowym oraz jednym z atomów miedzi (A2). Etap ten jest silnie egzotermiczny, a energia reakcji jest równa -2.40eV. Kolejnym etapem jest adsorpcja NH₃, jest on również egzotermiczny (energia wydzielona jest równia 1.05eV). Amoniak adsorbuje się na sąsiednim atomie miedzi (A3). Następnie ma miejsce reakcja przekształcenia (A4). Jest ona endotermiczna, energia potrzebna do jej przeprowadzenia wynosi 0.65eV. W trakcie tego przekształcenia tworzy się jedna cząsteczka wody oraz produkt przejściowy, o którym wspomina literatura -N₂H, która nazywana jest grupą diimidową. Biorąc pod uwagę poszczególne etapy i ich bariery energetyczne potwierdza się, że to właśnie ten etap tworzenia produktu pośredniego jest etapem limitującym proces deNOx. Po przekształceniu dochodzi do desorpcji cząsteczki wody, reakcja jest endotermiczna (A5), a następnie dochodzi do odtworzenia struktury katalizatora i desorpcji cząsteczki azotu w procesie egzotermicznym (wydzielona energia 2.96eV).

Kolejnym mechanizmem jaki został opracowany jest proces deNOx na katalizatorze FAU z dimerem metalicznym Cu-O-Cu i grupą hydroksylową na atomie miedzi. Mechanizm ten został zaprezentowany na rysunku 32.

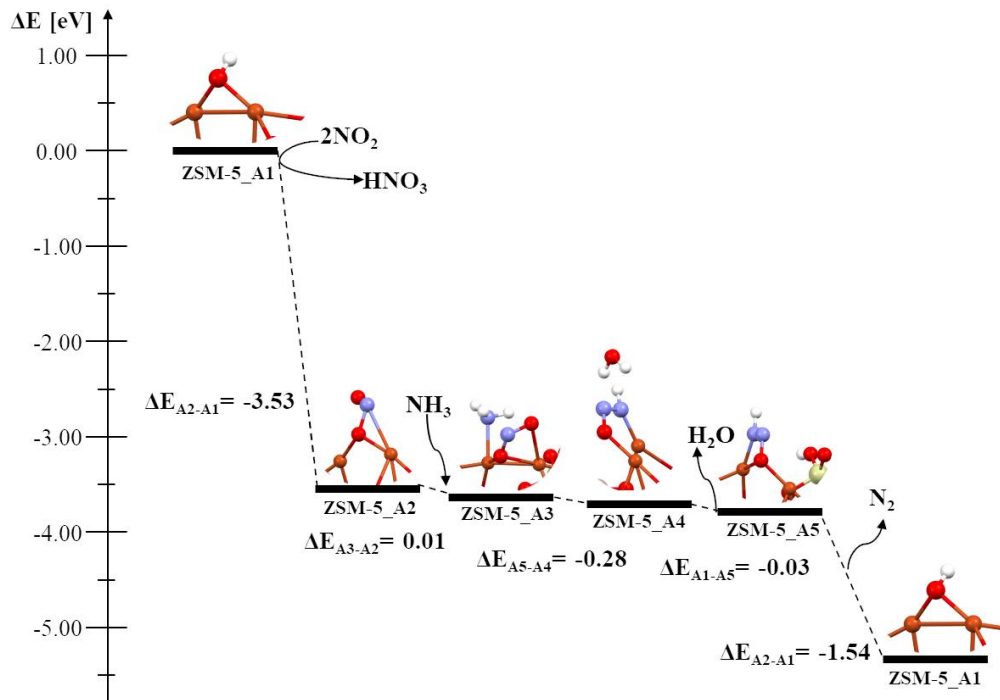


Rysunek 32. Mechanizm procesu deNOx na katalizatorze FAU-Cu-O-Cu z grupą hydroksylową na atomie miedzi.

W pierwszym etapie procesu następuje koadsorpcja NO i NH₃ (B1). Etap ten jest endotermiczny, wydzielona energia jest równa 2.64eV. Jednak tylko amoniak adsorbuje się na powierzchni katalizatora, na jednym z atomów miedzi. Cząsteczka NO pozostaje w fazie gazowej w pobliżu katalizatora oraz amoniaku (B2). Wpływ na to może mieć obecność grupy OH na jednym z atomów miedzi, która uniemożliwia przyłączenie się cząsteczki NO, która w poprzednim przypadku tworzyła wiązanie z tlenem mostkowym oraz właśnie atomem miedzi. Następnie dochodzi do przekształcenia, w wyniku którego tworzą się dwie cząsteczki wody (w tworzeniu jednej z nich udział bierze grupa OH) oraz od razu tworzy się również cząsteczka N₂ (B3). Etap ten również jest silnie egzotermiczny (2.03eV). W kolejnym etapie dwie cząsteczki wody desorbują (energia potrzebna do desorpcji wynosi 0.81eV), a cząsteczka N₂ przyłącza się do powierzchni katalizatora (B4). Biorąc jedna pod uwagę praktycznie brak bariery energetycznej w trakcie desorpcji N₂ (0.08eV) możemy przypuszczać, że wiązanie to jest bardzo słabe.

Jak widać porównując oba zaprezentowane mechanizmy możemy zauważyć znaczące różnice. Przede wszystkim w przypadku obecności grupy OH na atomie miedzi, nie powstaje produkt przejściowy, grupa diimidowa -N₂H. Cząsteczka N₂ tworzy się od razu. Jednak energia potrzebna do desorpcji dwóch cząsteczek wody w drugim mechanizmie jest większa niż dwie bariery energetyczne występujące w przypadku pierwszej struktury, co sugeruje, że mniejsza ilość energii może być potrzebna do przeprowadzenia procesu deNOx na katalizatorze FAU z grupą OH na tlenie mostkowym niż na miedzi.

Następnie mechanizmy te zostały obliczone dla zeolitu ZSM-5 (rys. 33). W pierwszej kolejności tak jak poprzednio adsorbatem metalicznym był dimer Cu-O-Cu z grupą OH na tlenie mostkowym.

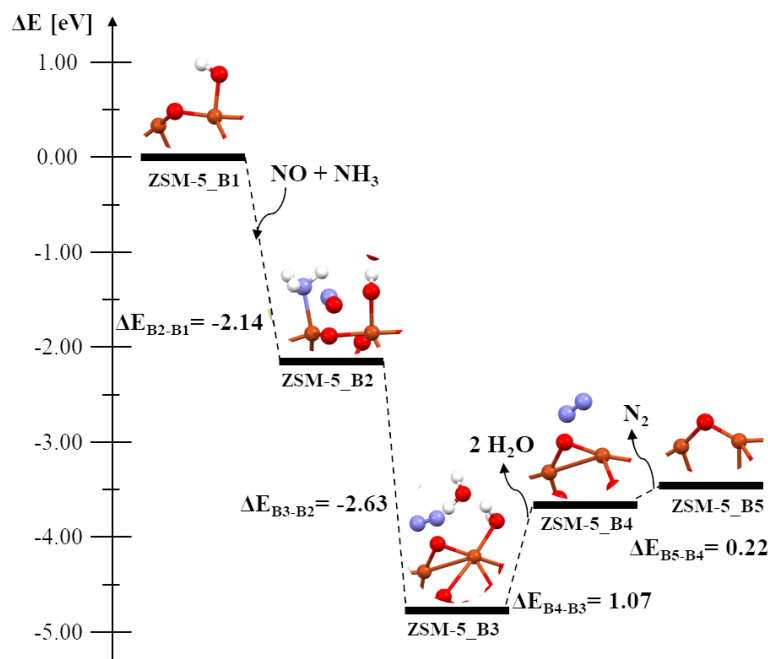


Rysunek 33. Mechanizm procesu deNOx na katalizatorze ZSM-5-Cu-O-Cu z grupą hydroksylową na tlenie mostkowym.

W pierwszym etapie podobnie jak w przypadku zeolitu FAU NO tworzy wiązanie pomiędzy azotem a tlenem mostkowym i jednym z atomów miedzi (A2), reakcja ta jest silnie egzotermiczna. Następnie ma miejsce adsorpcja amoniaku, która zachodzi praktycznie bez bariery i tworzy wiązanie azot-miedź, natomiast cząsteczka NO ulega przemieszczaniu (A3). Azot tworzy wiązanie z tlenem mostkowym, ale rozerwaniu ulega wiązanie z miedzią. Natomiast tlen z cząsteczki tlenku azotu tworzy dodatkowe wiązanie z atomem miedzi, do którego nie jest przyłączana cząsteczka amoniaku. W kolejnym etapie tworzy się charakterystyczna grupa diimidowa $-N_2H$ a reakcja jest egzotermiczna (A4). Cząsteczka wody w trakcie przekształcenia odrywa się od powierzchni katalizatora, dzięki czemu jej desorpcja jest procesem egzotermicznym (A5). W ostatnim etapie półprodukt $-NH_2$ przekształca się, cząsteczka azotu desorbuje a struktura katalizatora odtwarza się (A5). Ten etap również jest egzotermiczny (1.54eV).

Porównując ten katalizator do dwóch poprzednich możemy z całą pewnością stwierdzić, że proces może przebiegać w stosunkowo niskich temperaturach, ponieważ na żadnym z etapów nie występuje bariera energetyczna.

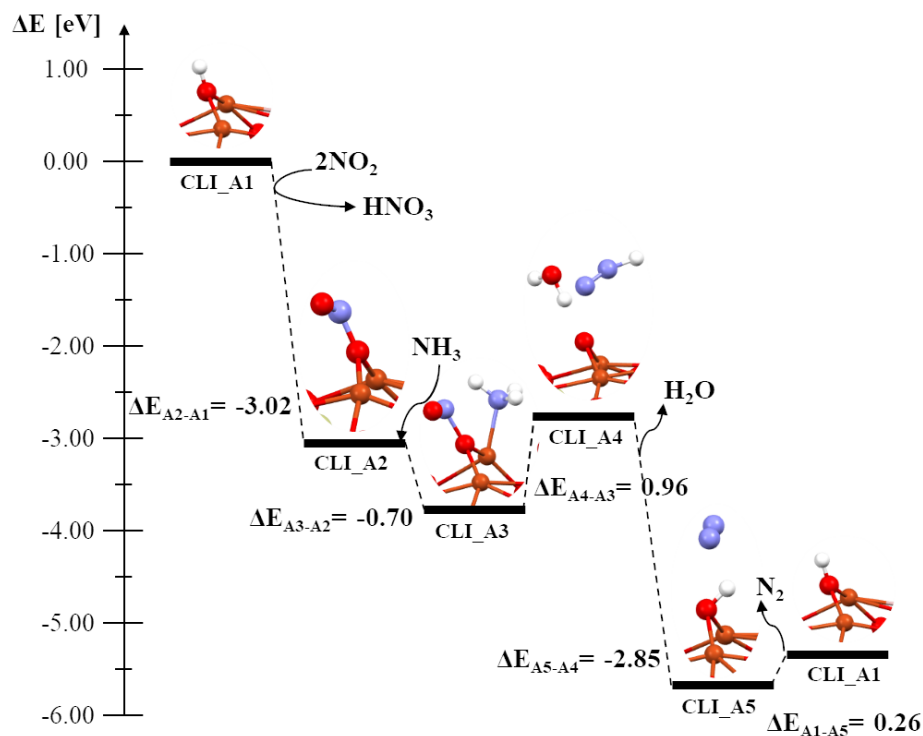
Kolejną badaną strukturą był zeolit ZSM-5 z dimerem Cu-O-Cu i grupą hydroksylową na atomie miedzi (rys. 34).



Rysunek 34. Mechanizm procesu deNOx na katalizatorze ZSM-5-Cu-O-Cu z grupą hydroksylową na atomie miedzi.

Pierwszy etap procesu przebiega podobnie do zeolitu FAU. NH₃ adsorbuje się na miedzi, a NO pozostaje w fazie gazowej w pobliżu układu katalitycznego (B2). Etap wydziela do otoczenia 2.14eV energii. Następnie ma miejsce silnie egzotermiczne (2.63eV) przekształcenie w cząsteczki wody i cząsteczkę azotu (B3). Mimo tego, że jedna z cząsteczek wody jest oderwana do katalizatora, to proces desorpcji jest endotermiczny, a energia potrzebna do jego przeprowadzenia jest równa 1.07eV (B4). Następnie dochodzi do desorpcji N₂, co również wymaga dodatkowej energii – 0.22eV (B5). Porównując ten mechanizm z poprzednimi widzimy, że występuje w nim największa bariera energetyczna (1.07eV) związana z etapem desorpcji cząsteczek wody.

Kolejnym badanym układem był zeolit CLI z dimerem Cu-O-Cu i grupą hydroksylową na tlenie mostkowym (rys. 35).

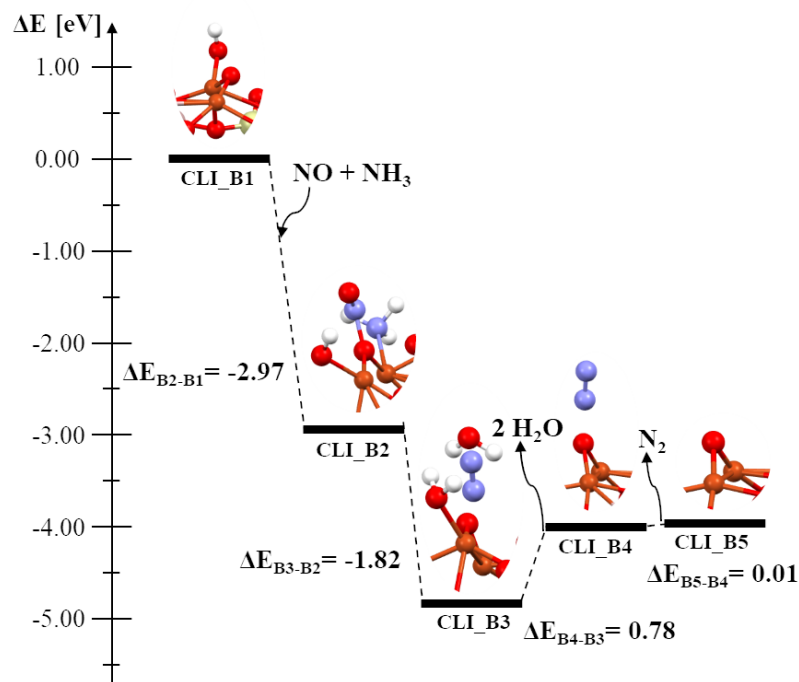


Rysunek 35. Mechanizm procesu deNOx na katalizatorze CLI-Cu-O-Cu z grupą hydroksylową na tlenie mostkowym.

W tym zeolicie podobnie jak w poprzednich przypadkach dwa pierwsze etapy przebiegają egzotermicznie. Adsorpcja NO wydziela do otoczenia 3.02eV (A2), natomiast adsorpcja NH₃ 0.70eV (A3). Jednak w przypadku tego zeolitu cząsteczka NO po adsorpcji tworzy wiązanie z zeolitem tylko i wyłącznie poprzez połączenie azot – tlen mostkowy. Kolejny etap procesu – przekształcenie, jest endotermiczny (A4). Energia potrzebna do jego przeprowadzenia wynosi 0.96eV. W tym układzie katalitycznym również mamy do czynienia z tworzeniem się produktu przejściowego, grupy diimidowej -N₂H jednak w przeciwieństwie do dwóch poprzednich katalizatorów FAU i ZSM-5 w tym przypadku następuje oderwanie się N₂H od powierzchni katalizatora. Kolejny etap to desorpcja cząsteczki wody (A5). Przebiega ona z wydzieleniem dużej ilości energii (prawdopodobnie dlatego, że już w momencie przekształcenia odrywa się z powierzchni katalizatora). Dodatkowo w tym etapie dochodzi również do odtworzenia struktury katalizatora. Następnie azot desorbuje z niewielką barierą energetyczną (0.26eV).

Porównując ten układ katalityczny z poprzednimi możemy stwierdzić, że warunki przeprowadzenia procesu deNOx są zbliżone do zeolitu FAU i nieco gorsze od zeolitu ZSM-5.

Ostatni proces deNOx przeprowadzony na układzie z dimerem Cu-O-Cu ma miejsce na układzie katalitycznym CLI-Cu-O-Cu z grupą hydroksylową na atomie miedzi (rys. 36).



Rysunek 36. Mechanizm procesu deNOx na katalizatorze CLI-Cu-O-Cu z grupą hydroksylową na atomie miedzi.

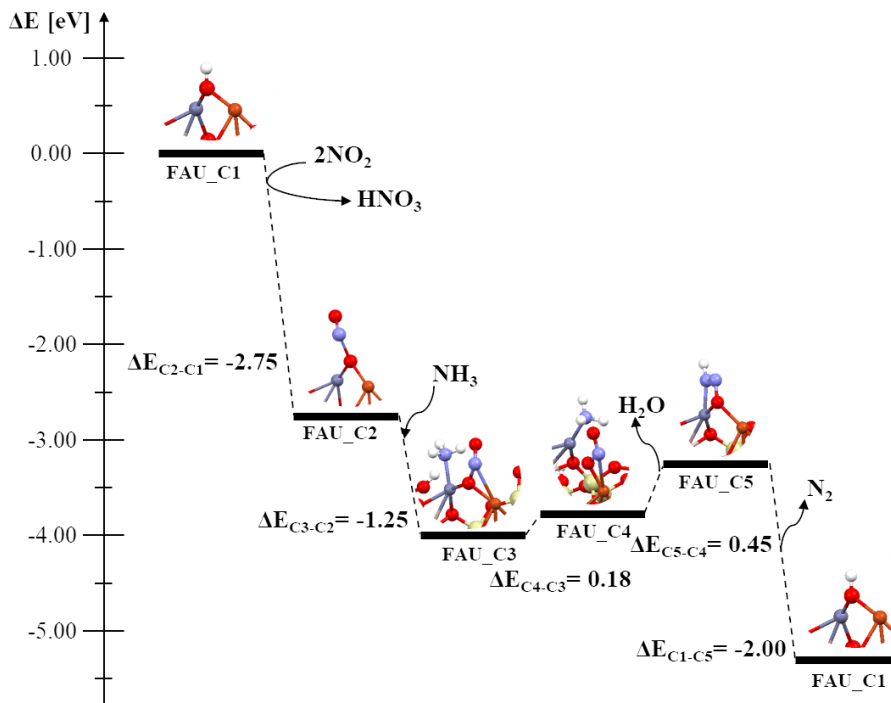
W pierwszym egzotermicznym (2.97eV) etapie następuje koadsorpcja NO i NH₃ (B2). W przeciwieństwie do poprzednich zeolitów w tym przypadku cząsteczka NO nie pozostaje w fazie gazowej a adsorbuje się na powierzchni zeolitu. Kolejno również z wydzielaniem energii (1.82eV) następuje przekształcenie do dwóch cząsteczek wody oraz azotu. W przypadku tego układu katalitycznego dokładnie tak samo jak dla poprzednich układów cząsteczka N₂ odrywa się od katalizatora razem z jedną cząsteczką H₂O, a druga cząsteczka wody utworzona z grupy OH na metalu pozostaje zaadsorbowana na powierzchni dimeru (B3). Desorpcja dwóch cząsteczek wody wymaga dodatkowej energii (0.78eV; B4), a desorpcja N₂ przebiega praktycznie bez bariery energetycznej.

Analizując wyniki dla trzech różnych katalizatorów z dimerem miedzi Cu-O-Cu i grupą OH na tlenie mostkowym lub atomie miedzi możemy zauważyć kilka prawidłowości. Po pierwsze adsorpcja NO na układzie katalitycznym FAU i ZSM-5 z mostkową grupą OH przebiega w taki sam sposób, podobnie jak koadsorpcja NO i NH₃ dla tych układów. Różnicę w tych etapach wykazuje natomiast układ z zeolitem CLI. Dodatkowo udowodniono, że w trakcie procesu deNOx na katalizatorach z mostkową grupą OH powstaje produkt pośredni (grupa diimidowa) -N₂H, postulowany w doniesieniach literaturowych, który stanowi istotny etap limitujący procesu (z wyjątkiem zeolitu ZSM-5). Porównując wszystkie mechanizmy możemy stwierdzić, że w przypadku osadzenia się grupy hydroksylowej na tlenie mostkowym najlepszym układem katalitycznym jest ten w zeolicie ZSM-5, natomiast w przypadku osadzenia się grupy hydroksylowej na atomie miedzi najlepszym układem okazuje się zeolit CLI.

Kolejne badania polegały na analizie mechanizmów procesu deNOx na katalizatorach FAU, ZSM-5 i CLI z dimerem bimetalicznym Cu-O-Zn w tym przypadku aż w trzech wariantach – z grupą hydroksylową na tlenie mostkowym, na atomie miedzi oraz na atomie cynku. Tak jak opisano wcześniej tego rodzaju dimer wybrany został ze względu na fakt, że w badaniach

eksperymentalnych dowiedziono, że cynk poprawia stabilność układu katalitycznego w procesie deNOx [274].

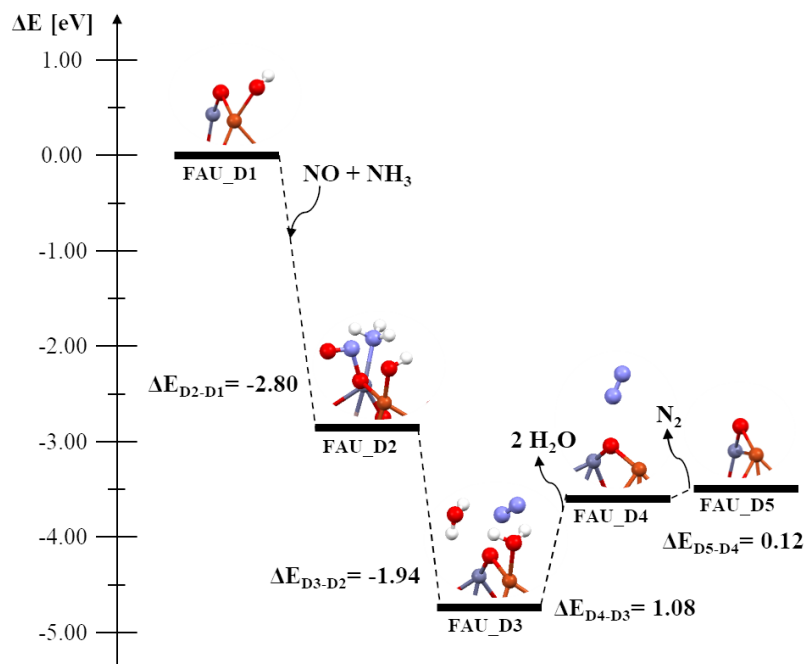
W pierwszej kolejności analizie poddany został układ FAU-Cu-O-Zn z grupą OH na tlenie mostkowym (rys. 37).



Rysunek 37. Mechanizm procesu deNOx na katalizatorze FAU-Cu-O-Zn z grupą hydroksylową na tlenie mostkowym.

W pierwszym etapie adsorpcja zachodzi podobnie jak dla zeolitu CLI-Cu-O-Cu, NO adsorbuje się na tlenie mostkowym (C2). Następnie ma miejsce adsorpcja NH₃ na Zn, a NO łączy się z katalizatorem dodatkowym wiązaniem azot – miedź (C3). Oba etapy są egzotermiczne, a uwolniona energia wynosi kolejno 2.75 i 1.25eV. W dalszej kolejności mają miejsca dwa etapy egzotermiczne. W etapie, w którym w poprzednich układach zachodziło przekształcenie do półproduktów lub produktu dochodzi jedynie do zbliżenia adsorbatów NH₃ i NO. Nie powstaje ani wiązanie N-N, ani cząsteczka wody (C4), następnie po dostarczeniu jeszcze większej ilości energii ma miejsce utworzenie i desorpcja cząsteczki wody (C5). Na tym etapie następuje również przekształcenie do charakterystycznego produktu pośredniego jakim jest grupa diimidowa -N₂H, a układ wykazuje najwyższą barierę energetyczną równą 0.45eV. W ostatni kroku cząsteczka N₂ desorbuje, a układ katalityczny odtwarza się.

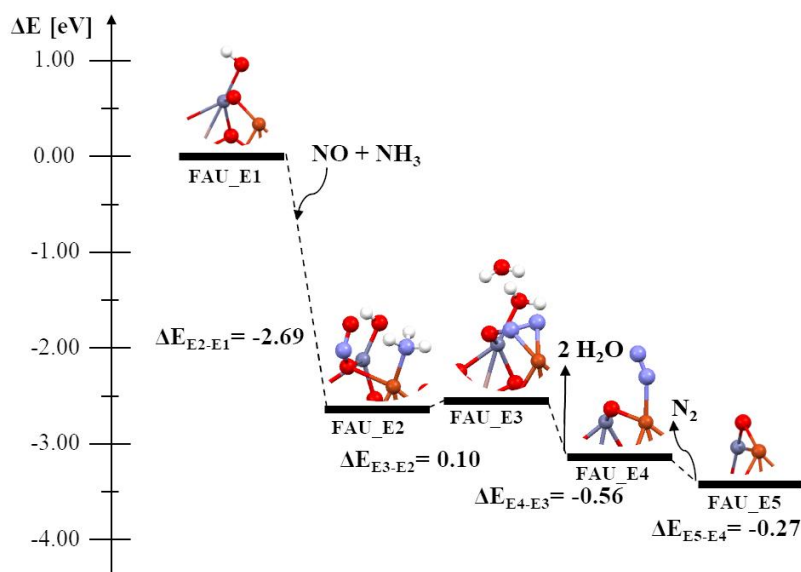
Następną badaną strukturą jest zeolit FAU z dimerem bimetalicznym Cu-O-Zn z grupą OH na atomie miedzi (rys. 38).



Rysunek 38. Mechanizm procesu deNOx na katalizatorze FAU-Cu-O-Zn z grupą hydroksylową na atomie miedzi.

W tym przypadku mechanizm przebiega bardzo podobnie do poprzednich układów. Energia oddawana jest do otoczenia podczas koadsorpcji NO (na tlenie mostkowym) i NH₃ (na cynku) (2.80eV; D2), a także w trakcie przekształcenia do dwóch cząsteczek wody i cząsteczki azotu (1.94eV; D3). Jedna z cząsteczek wody jest zaadsorbowana na powierzchni katalizatora (ta która tworzy się z grupy OH). Następnie woda desorbuje w wyniku dostarczenia energii – 1.08eV (D4), a w ostatnim etapie z niewielkim nakładem energii (0.12eV) desorbuje cząsteczka N₂ (D5).

Następnie przeanalizowano mechanizm procesu deNOx na układzie FAU-Cu-O-Zn z grupą hydroksylową na atomie cynku. Mechanizm przedstawiono na rysunku 39.



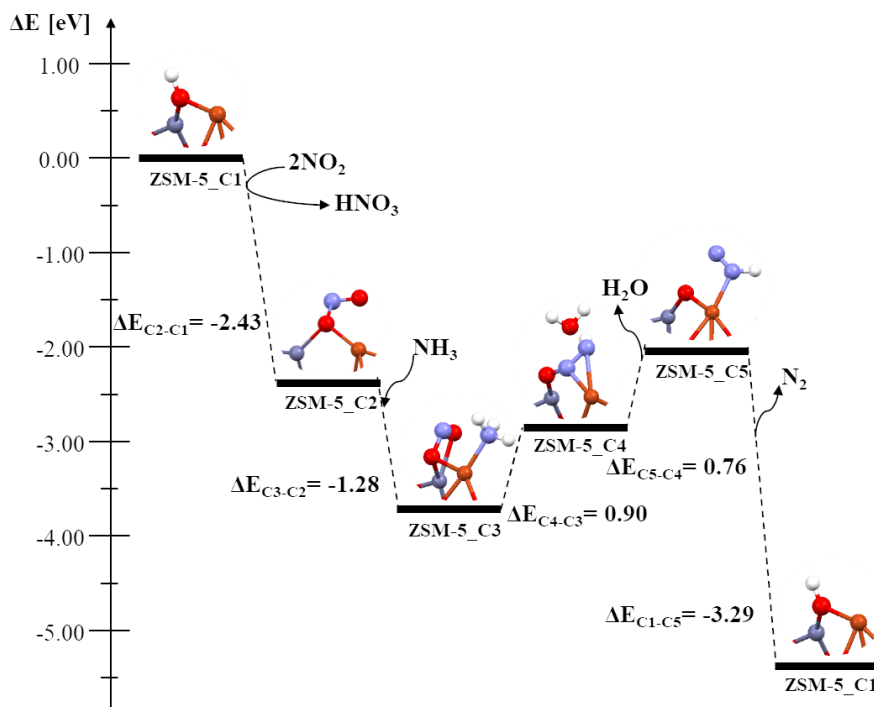
Rysunek 39. Mechanizm procesu deNOx na katalizatorze FAU-Cu-O-Zn z grupą hydroksylową na atomie cynku.

W pierwszy kroku następuje koadsorpcja NO i NH₃, podobnie jak w przypadku, kiedy OH jest umiejscowione na Cu cząsteczka tlenku azotu przyłącza się do tlenu mostkowego, a amoniak do wolnego atomu metalu czyli w tym układzie do atomu miedzi (E2). Etap ten jest egzotermiczny (2.69eV). Następnie ma miejsce przekształcenie do dwóch cząsteczek wody (jedna wciąż zaadsorbowana jest na katalizatorze) oraz cząsteczki azotu, która w dość skomplikowany sposób łączy się z katalizatorem (E3). Jeden z atomów azotu tworzy wiązanie z miedzią, drugi natomiast jest połączony z katalizatorem wiązaniem zarówno z miedzią jak i tlenem mostkowym. Przekształcenie to jednak zachodzi z bardzo małym udziałem dodatkowej energii (0.10eV). Interesującym jest, że mimo iż utworzona cząsteczka azotu związana jest z katalizatorem aż trzema wiązaniami, desorpcja cząsteczek wody oraz rozerwanie dwóch z trzech wiązań cząsteczki N₂ z katalizatorem ma miejsce z uwolnieniem energii (0.56eV; E4). Ostatni etap – desorpcja N₂ jest również egzotermiczny (0.27eV).

Analizując trzy przedstawione mechanizmy możemy stwierdzić, że najkorzystniejszy układ katalityczny to zeolit FAU z grupą OH na cynku w dimerze bimetalicznym Cu-O-Zn. W mechanizmie występuje jedna bariera energetyczna, która jest stosunkowo niska, a cały mechanizm przebiega porównywalnie łatwo jak w zeolicie ZSM-5 z dimerem Cu-O-Cu i mostkową grupą hydroksylową.

W kolejnym etapie badań opracowano mechanizmu dla trzech układów: ZSM-5-Cu-O-Zn z mostkową grupą OH (rys. 40), ZSM-5-Cu-O-Zn z grupą OH na miedzi (rys. 41) i ZSM-5-Cu-O-Zn z grupą OH na cynku (rys. 42).

Pierwszy z mechanizmów zaprezentowano na rysunku 40.

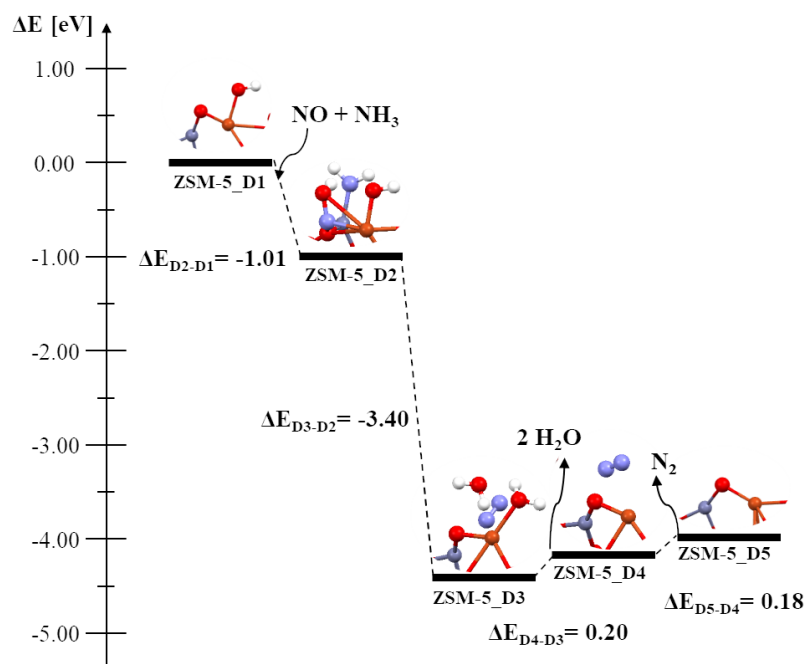


Rysunek 40. Mechanizm procesu deNOx na katalizatorze ZSM-5-Cu-O-Zn z grupą hydroksylową na tlenie mostkowym.

W pierwszej kolejności cząsteczka NO adsorbuje się na tlenie mostkowym (C2), następnie po adsorpcji NH₃ na atomie miedzi, tlen z cząsteczki NO tworzy dodatkowe wiązanie z atomem

cynku (C3). Obydwa etapy są egzotermiczne wydzielają kolejno 2.43 i 1.28eV. Następnie mają miejsce dwa etapy endotermiczne. Ilość energii koniecznej do dostarczenia wynosi 0.90 i 0.76eV. W procesie przekształcenia tworzy się cząsteczka wody, która desorbuje, natomiast tworząca się cząsteczka azotu tworzy grupę diimidową -N₂H i dodatkowo deformuje strukturę dimeru metalicznego, ponieważ tlen mostkowy odłącza się od miedzi, a pomiędzy tlen mostkowy i miedź włącza się jeden z atomów azotu (C4). Ze względu na konieczność odtworzenia struktury dimeru metalicznego desorpcja cząsteczki wody i reorganizacja atomów wewnątrz zeolitu wymaga dodatkowych nakładów energii (C5). W ostatnim etapie cząsteczka N₂ desorbuje, a katalizator odtwarza się w reakcji egzotermicznej (3.29eV).

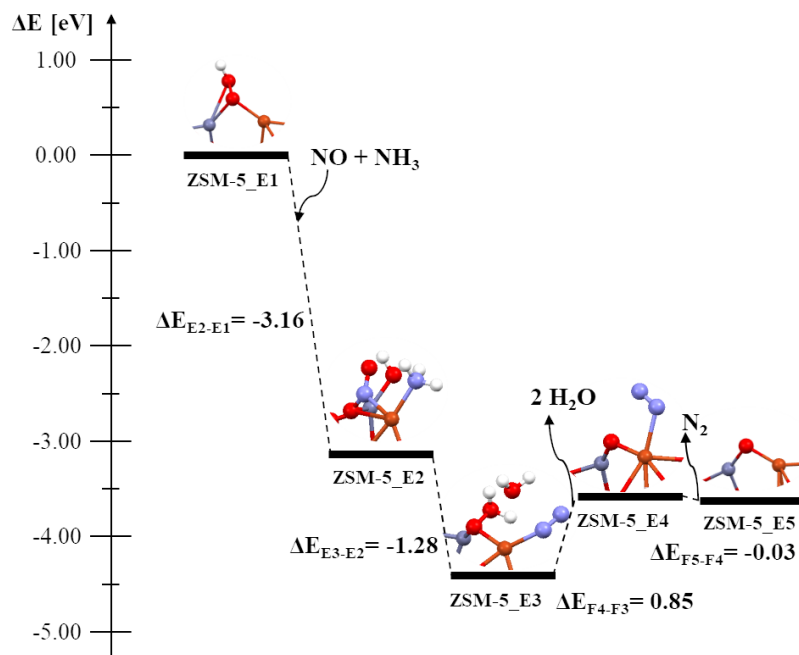
Następny rysunek 41 przedstawia mechanizm procesu deNOx na zeolicie ZSM-5 z dimerem bimetalicznym Cu-O-Zn i grupą OH na atomie miedzi.



Rysunek 41. Mechanizm procesu deNOx na katalizatorze ZSM-5-Cu-O-Zn z grupą hydroksylową na atomie miedzi.

Analizując ten układ widzimy pewną znaczącą różnicę w porównaniu do pozostałych układów katalitycznych. Koadsorpcja cząstek NO i NH₃ przebiega z uwolnieniem znacznie mniejszej ilości energii (1.01eV), co może być wynikiem tego, że jeden z atomów wodoru z amoniaku odrywa się i przyłącza do tlenu mostkowego (D2). Dodatkowo mamy do czynienia z bardzo nietypowym układem, gdzie utworzonych zostaje wiele wiązań m.in. atomu azotu z cząsteczki NO z tlenem mostkowym i atomem miedzi, oraz atom tlenu z cząsteczki NO z atomem miedzi. W tym układzie to drugi etap – przekształcenie jest silnie egzotermiczne. Ilość energii uwolnionej do otoczenia wynosi aż 3.40eV. Oznacza to, że cząsteczki wody i cząsteczka azotu z łatwością tworzą się na tym układzie katalitycznym. W dwóch ostatnich krokach, gdzie mamy do czynienia z desorpcją produktów (D3 i D4) reakcje są endotermiczne i do ich zajścia potrzeba kolejno 0.20 i 0.18eV energii.

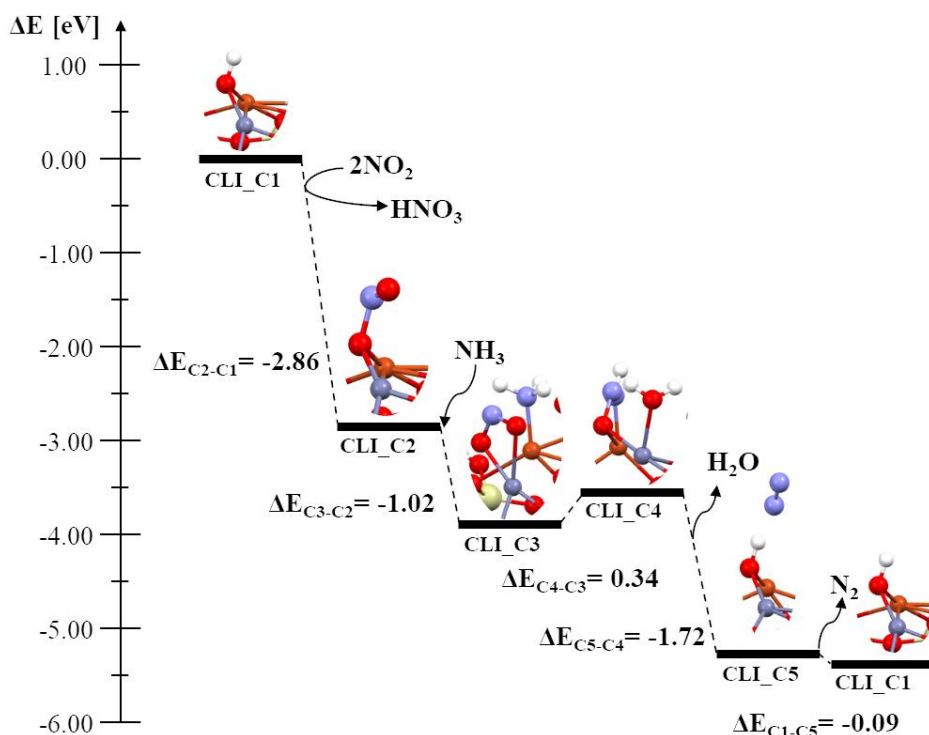
Ostatnim analizowanym układem z dimerem bimetalicznym Cu-O-Zn w zeolicie ZSM-5 jest struktura z grupą hydroksylową na atomie cynku (rys. 42).



Rysunek 42. Mechanizm procesu deNOx na katalizatorze ZSM-5-Cu-O-Zn z grupą hydroksylową na atomie cynku.

W tym przypadku już sama adsorpcja grupy OH przebiega w inny sposób niż w poprzednich układach. Grupa hydroksylowa tworzy wiązanie nie tylko z atomem cynku, ale także z atomem tlenu mostkowego (E1). Następnie podczas koadsorpcji następuje reorganizacja. Rozrywane jest wiązanie grupy OH z tlenem mostkowym a na jego miejsce tworzy się wiązanie azotu z tlenku azotu, który dodatkowo wiąże się również z atomem miedzi (E2). Amoniak natomiast przyłącza się do atomu miedzi. Etap ten, podobnie jak następny, jest egzotermiczny, a uwolnione energie wynoszą kolejno 3.16 i 1.28 eV. W etapie przekształcenia jedna cząsteczka wody odrywa się z powierzchni układu katalitycznego, cząsteczka N₂ pozostaje przyłączona do atomu miedzi poprzez atom azotu pochodzący z amoniaku natomiast druga cząsteczka wody utworzona z grupy OH i wodoru z amoniaku pozostaje przyłączona do atomu cynku (E3). W kolejnym etapie następuje endotermiczna desorpcja cząsteczek wody (0.85 eV, E4) oraz bezbarierowa desorpcja cząsteczki azotu.

Ostatnim analizowanym zeolitem z dimerem bimetalicznym Cu-O-Zn jest klinoptilolit. Na rysunku 43 przedstawiono pierwszy typ mechanizmu dla układu CLI-Cu-O-Zn z grupą hydroksylową na tlenie mostkowym.

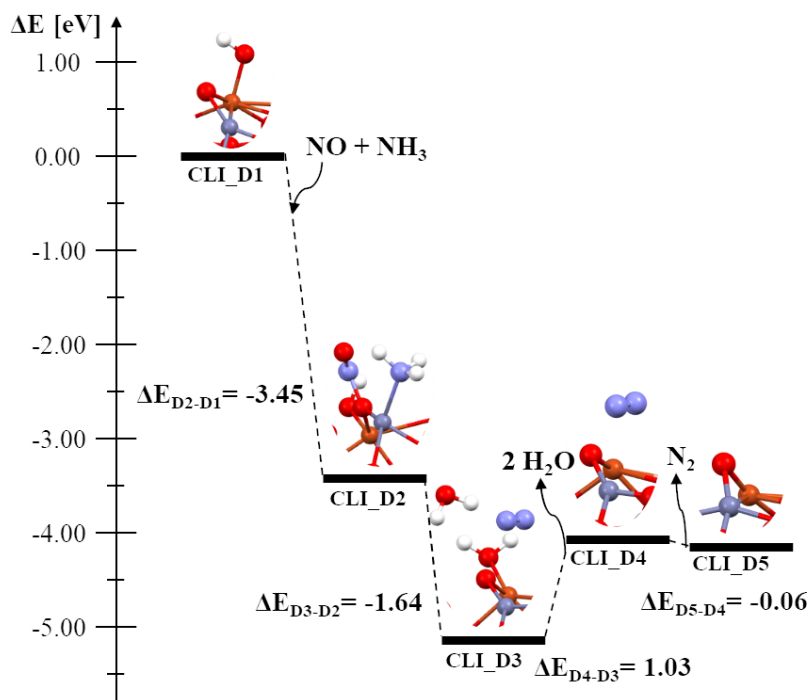


Rysunek 43. Mechanizm procesu deNOx na katalizatorze CLI-Cu-O-Zn z grupą hydroksylową na tlenie mostkowym.

W przypadku tego układu mamy do czynienia z sytuacją, która jest zasadniczo odwrotna do tej przewidywanej, która wynika z analizy literaturowej. W pierwszym etapie proces zachodzi dokładnie tak samo. Uwolnione zostaje 2.86eV, a NO adsorbuje się na tlenie mostkowym (C2). Natomiast w drugim etapie, reakcja również jest egzotermiczna (1.02eV), jednak po adsorpcji amoniaku dochodzi do rozerwania struktury dimeru bimetalicznego, mimo że cynk w dimerze powinien zwiększać jego stabilność. Wiązanie tlenu mostkowego z miedzią przestaje istnieć, tworzy się natomiast cząsteczka NO₂, która za pomocą atomów tlenu wiąże się z atomem cynku (C3) Następnie dochodzi do reorganizacji, która wymaga niewielkiego wkładu energii (0.34eV), tworzy się cząsteczka wody oraz standardowy półprodukt, czyli grupa diimidowa - N₂H, który jednym atomem azotu połączony jest wiązaniem z tlenem mostkowym, natomiast drugim atomem azotu z miedzią (C4). Następnie w reakcjach egzotermicznych desorbuje cząsteczka wody (1.72eV, C5) oraz cząsteczka azotu (0.09eV).

Porównując ten mechanizm z poprzednimi przeprowadzonymi na układzie bimetalicznym Cu-O-Zn jest to po katalizatorze FAU-Cu-O-Zn z grupa OH na cynku drugi najbardziej efektywny katalizator z tylko jedną, niewielką barierą energetyczną.

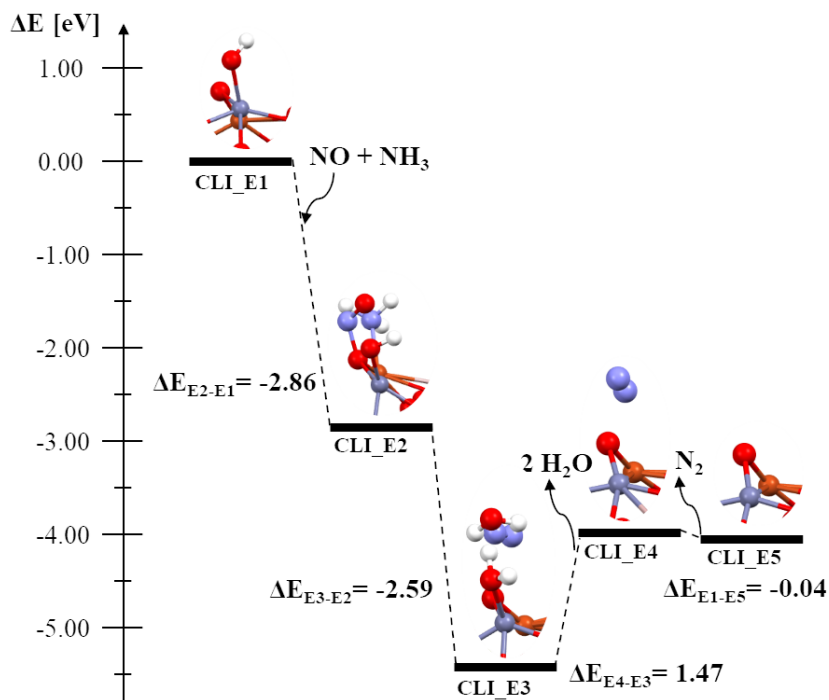
Kolejna struktura, na której przeprowadzono obliczenia mechanizmu dla procesu deNOx to CLI-Cu-O-Zn z grupą hydroksylową na atomie między zaprezentowana na rysunku 44.



Rysunek 44. Mechanizm procesu deNOx na katalizatorze CLI-Cu-O-Zn z grupą hydroksylową na atomie miedzi.

W pierwszym silnie egzotermicznym etapie (3.25eV) następuje klasyczna koadsorpcja. NO przyłącza się do tlenu mostkowego, a amoniak do atomu metalu bez grupy OH, czyli cynku (D2). Następnie ma miejsce przekształcenie w dwie cząsteczki H₂O i cząsteczkę N₂ z uwolnieniem energii – 1.64eV (D3). W kolejnym kroku po dostarczeniu energii do układu (1.03eV) następuje desorpcja dwóch cząsteczek wody (D4) i bezbarierowa desorpcja N₂ (D5).

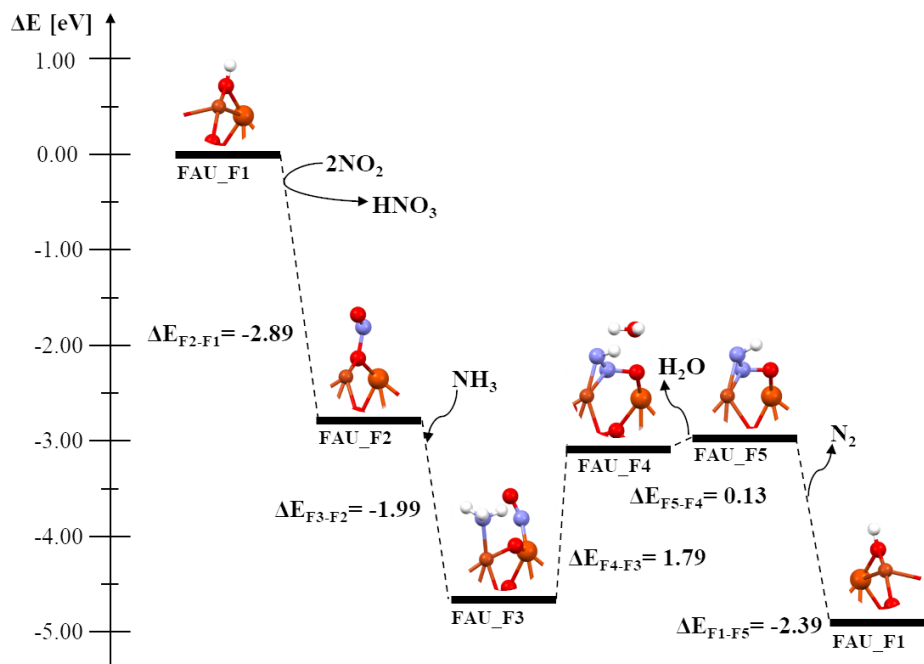
Ostatni układ z dimerem bimetalicznym Cu-O-Zn na CLI to układ z grupą OH na cynku, przedstawiony na rysunku 45.



Rysunek 45. Mechanizm procesu deNOx na katalizatorze CLI-Cu-O-Zn z grupą hydroksylową na atomie cynku.

Proces deNOx na przedstawionym układzie przebiega w standardowy sposób. Koadsorpcja NO i NH₃ jest egzotermiczna (2.86eV). NO przyłącza się do tlenu mostkowego a amoniak do pustego atomu metalu – miedzi (E2). Następnie ma miejsce przekształcenie, które również przebiega z wydzieleniem energii (2.59eV; E3). Utworzone cząsteczki wody desorbują, do czego potrzebują dodatkowej, dość sporej ilości energii (1.47eV; E4). A w ostatnim etapie bezbarierowo desorbuje cząsteczka azotu.

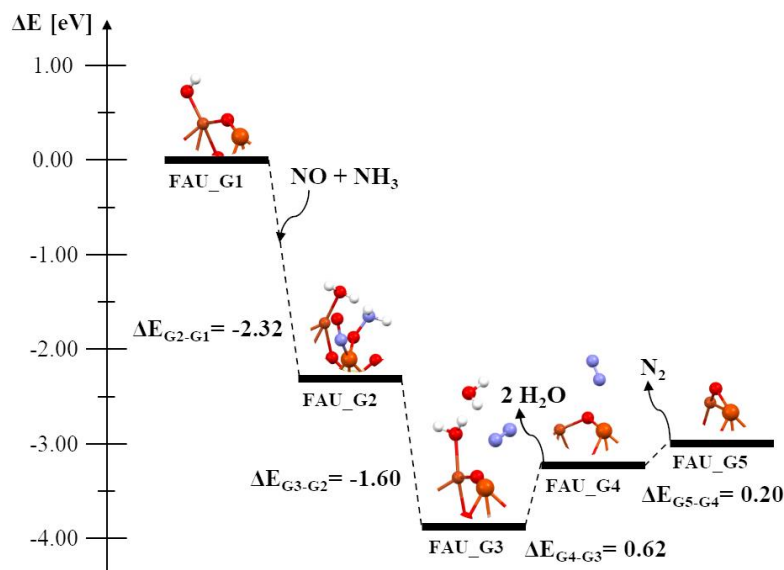
Analizę mechanizmów procesu deNOx przeprowadzono również na dimerze Cu-O-Fe w zeolitach. Na rysunku 46 przedstawiono proces deNOx dla układu katalitycznego FAU-Cu-O-Fe z grupą hydroksylową na tlenie mostkowym.



Rysunek 46. Mechanizm procesu deNOx na katalizatorze FAU-Cu-O-Fe z grupą hydroksylową na tlenie mostkowym.

W pierwszym etapie podobnie jak w większości poprzednich układów cząsteczka NO adsorbuje się na tlenie mostkowym w reakcji egzotermicznej (2.89eV; F2). Następnie ma miejsce interesująca reorganizacja, cząsteczka amoniaku adsorbują się na atomie miedzi, natomiast cząsteczka NO migruje i przyłącza się do żelaza (F3). Następnie dochodzi do skomplikowanego przekształcenia, które jest endotermiczne (1.79eV). Tworzy się cząsteczka wody, która odrywa się od powierzchni katalizatora, natomiast układ bimetaliczny ulega rozerwaniu w miejscu wiązania tlen mostkowy – miedź, a w to miejsce wiąże się atom azotu (tworzy wiązanie zarówno z miedzią jak i tlenem mostkowym) z charakterystycznego półproduktu -N₂H (F4). Dodatkowo drugi atom azotu również połączony jest z atomem miedzi. Następnie z małym dodatkiem energii (0.13eV) cząsteczka wody desorbuje, a w ostatnim etapie, gdzie dochodzi do desorpcji N₂ i odtworzenia struktury katalizatora reakcja ta zachodzi z wydzieleniem energii – 2.39eV.

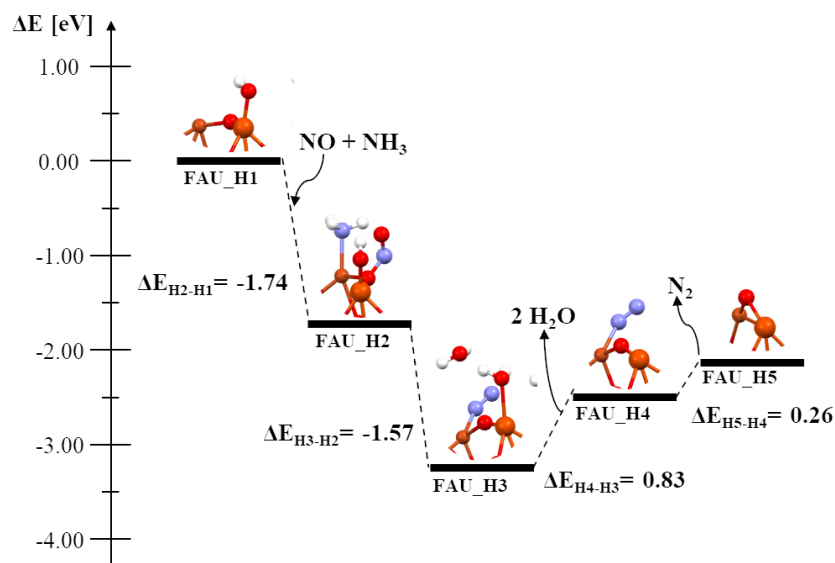
Kolejną strukturą jest zeolit FAU z bimetalicznym dimerem Cu-O-Fe i grupą hydroksylową na atomie miedzi (rys. 47).



Rysunek 47. Mechanizm procesu deNOx na katalizatorze FAU-Cu-O-Fe z grupą hydroksylową na atomie miedzi.

Koadsorpcja NO i NH₃ w tym układzie katalitycznym przebiega całkowicie inaczej niż w pozostałych. NO adsorbuje się na atomie żelaza razem z cząsteczką amoniaku, jednak jeden z wodorów w NH₃ odłącza się od cząsteczki i tworzy wiązanie z grupą OH na atomie miedzi, przez co powstaje cząsteczka wody zaadsorbowana na powierzchni katalizatora (G2). Proces ten jest egzotermiczny (2.32eV), podobnie jak następny (1.60eV), który reorganizuje układ tworząc drugą cząsteczkę wody i cząsteczkę N₂ (G3). W kolejnym etapie cząsteczki wody desorbują (G4), dodatkowo potrzebna jest energia w ilości 0.62eV. A w ostatnim etapie desorbuje N₂ z nakładem energii 0.20eV.

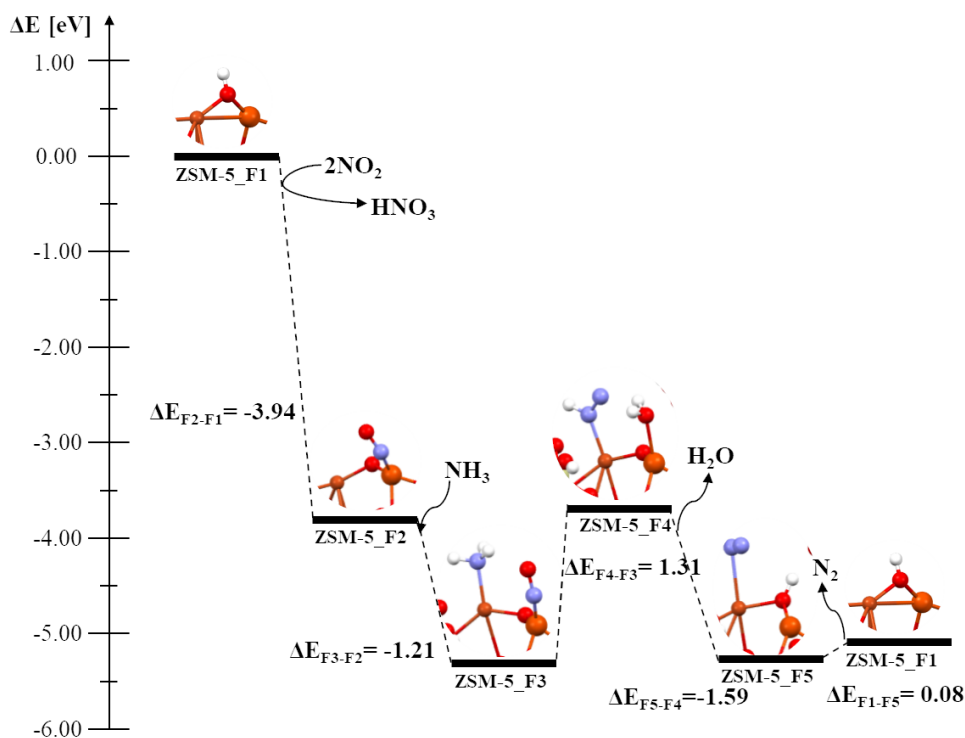
Ostatnim układem katalitycznym dla zeolitu FAU jest dimer bimetaliczny Cu-O-Fe z grupą hydroksylową na atomie żelaza (rys. 48).



Rysunek 48. Mechanizm procesu deNOx na katalizatorze FAU-Cu-O-Fe z grupą hydroksylową na atomie żelaza.

W tym przypadku mechanizm przebiega bardzo standardowo. Cząsteczka NO przyłącza się do tlenu mostkowego, NH₃ do wolnego atomu metalu – miedź (H2). Proces ten, podobnie jak przekształcenie, jest egzotermiczny, a ilość uwolnionej energii wynosi kolejno 1.74eV i 1.57eV. W trakcie przekształcenia tworzą się dwie cząsteczki wody i cząsteczka azotu (H3). Następnie w dwóch endotermicznych reakcjach (0.83eV i 0.26eV) ma miejsce desorpcja cząsteczek wody (H4) i desorpcja N₂ (H5).

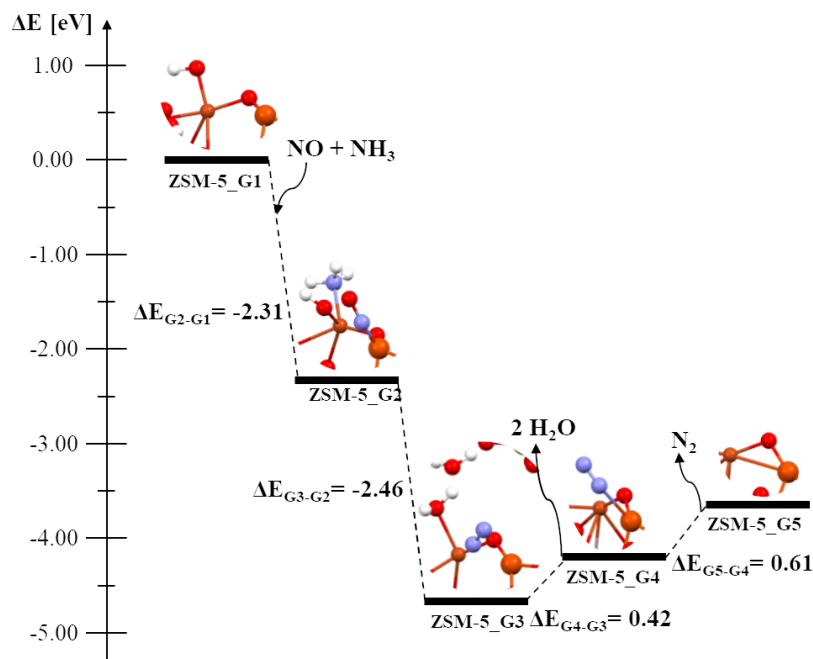
Kolejne badania dotyczyły przeprowadzenia analizy mechanizmu deNOx na strukturach zeolitu ZSM-5 z dimerem bimetalicznym Cu-O-Fe. Tak jak w poprzednich przypadkach jako pierwszą analizowaną strukturą był dimer z grupą hydroksylową na tlenie mostkowym (rys. 49).



Rysunek 49. Mechanizm procesu deNOx na katalizatorze ZSM-5-Cu-O-Fe z grupą hydroksylową na tlenie mostkowym.

Na przedstawionym mechanizmie możemy zobaczyć bardzo silnie egzotermiczną reakcję adsorpcji cząsteczki NO do atomu żelaza (F2). Uwolniona energia wynosi aż 3.94eV. Następnie ma miejsce egzotermiczna (1.21eV) adsorpcja NH₃ do miedzi (F3). W wyniku endotermicznego przekształcenia powstaje grupa diimidowa N₂H przyłączona do atomu miedzi oraz cząsteczka wody związana z atomem żelaza (F4). W kolejnym etapie cząsteczka H₂O desorbuje, struktura katalizatora odtwarza się (F5) a w ostatnim etapie praktycznie bez bariery energetycznej desorbuje cząsteczka N₂.

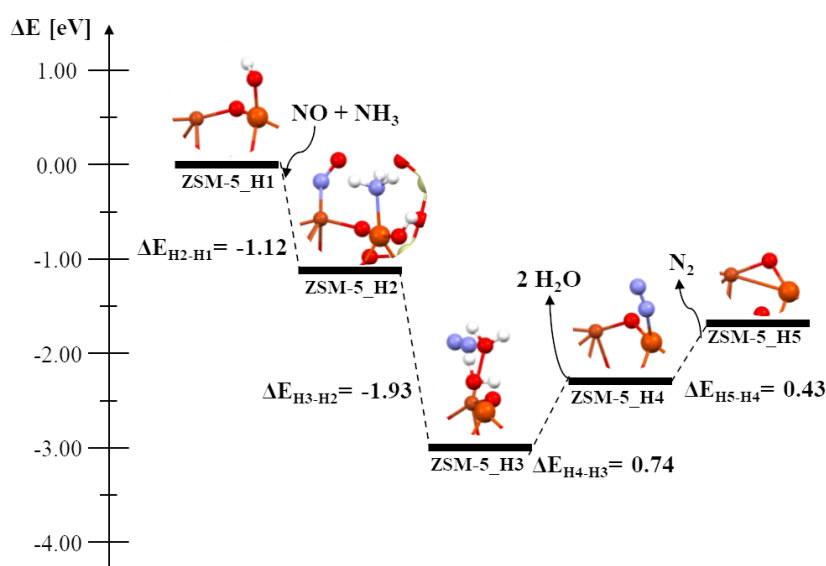
Kolejny mechanizm został przedstawiony na rysunku 50 i przebiega z udziałem katalizatora ZSM-5-Cu-O-Fe z grupą hydroksylową na atomie miedzi.



Rysunek 50. Mechanizm procesu deNOx na katalizatorze ZSM-5-Cu-O-Fe z grupą hydroksylową na atomie miedzi.

Podobnie jak w poprzednim układzie tlenek azotu przyłącza się do atomu żelaza, natomiast cząsteczka amoniaku tworzy wiązanie z atomem miedzi, na którym zaadsorbowana jest grupa OH (G2). Etap ten jest endotermiczny (2.31eV). Następnie w wyniku egzotermicznego przekształcenia (2.46eV) powstają dwie cząsteczki wody, w tym jedna pozostaje przyłączona do katalizatora oraz cząsteczka N₂, która jest niezwiązana z katalizatorem. W kolejnych etapach ma miejsce desorpcja utworzonych cząsteczek wody (G4) oraz desorpcja N₂. Obydwie te reakcje są endotermiczne i wymagają dodatkowej energii, kolejno 0.42eV i 0.61eV.

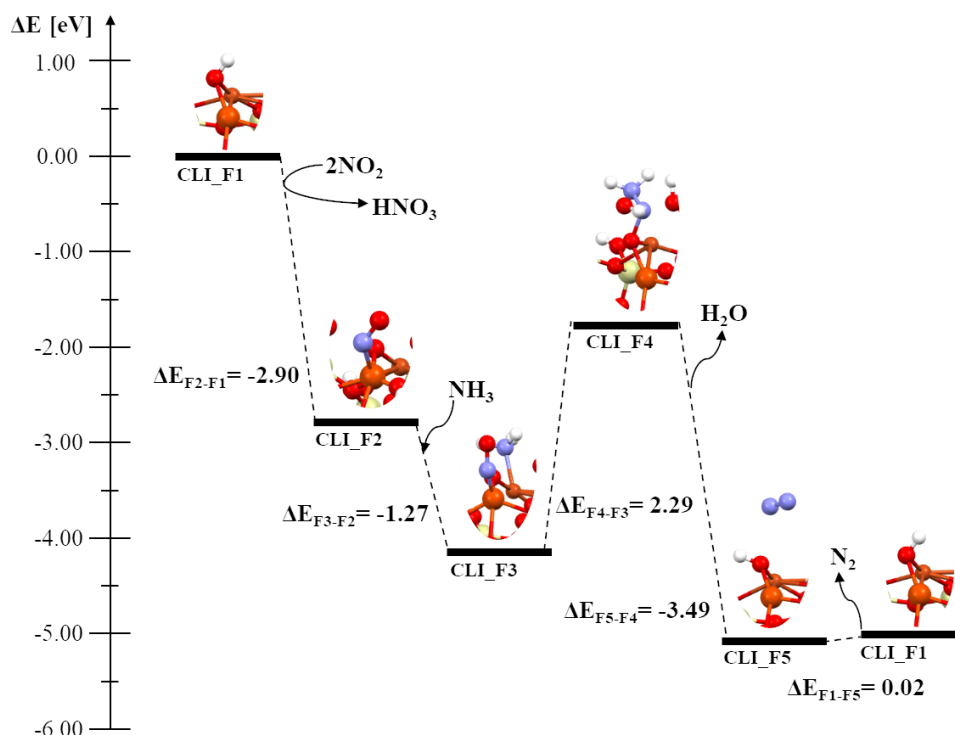
Ostatnią strukturą zastosowaną w procesie deNOx i opartą na zeolicie ZSM-5 jest układ z dimerem bimetalicznym Cu-O-Fe i grupą hydroksylową na atomie żelaza (rys. 51).



Rysunek 51. Mechanizm procesu deNOx na katalizatorze ZSM-5-Cu-O-Fe z grupą hydroksylową na atomie żelaza.

Na tym układzie koadsorpcja NO i NH₃ przebiega całkowicie odwrotnie niż na poprzednim. NO adsorbuje się na atomie miedzi, a NH₃ łączy się wiązaniem z atomem żelaza, na którym znajduje się grupa OH (H2). Koadsorpcja jest egzotermiczna, chociaż wydzielona energia jest niższa niż dla większości analizowanych układów katalitycznych (1.12eV). Następnie dochodzi do przekształcenia w cząsteczkę N₂ i dwie cząsteczki wody, z których jedna odłącza się od katalizatora, ale druga w przeciwieństwie do poprzednich układów przyłączona jest do atomu miedzi, czyli nie tego atomu, na którym pierwotnie znajdowała się grupa OH (H3). Reakcja ta jest również egzotermiczna (1.93eV). Następnie mają miejsce dwa etapy endotermiczne o energii potrzebnej do przeprowadzenia równej kolejno 0.74eV i 0.43eV, podczas których następuje desorpcja dwóch cząsteczek wody i cząsteczki azotu.

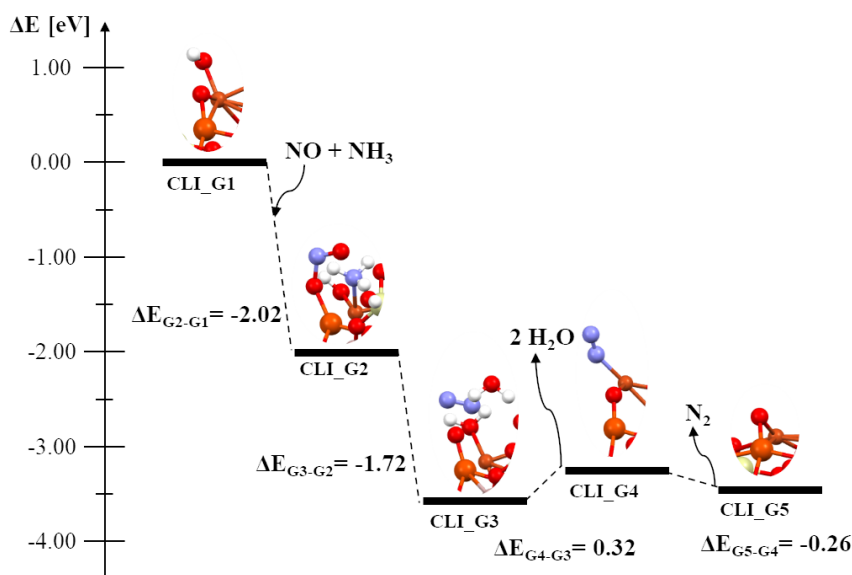
Jako ostatnie przedstawione zostały mechanizmy procesu deNOx dla katalizatora klinoptilolitu z dimerem bimetalicznym Cu-O-Fe. Na rysunku 52 zwizualizowano mechanizm dla układu CLI-Cu-O-Fe z grupą OH na tlenie mostkowym.



Rysunek 52. Mechanizm procesu deNOx na katalizatorze CLI-Cu-O-Fe z grupą hydroksylową na tlenie mostkowym.

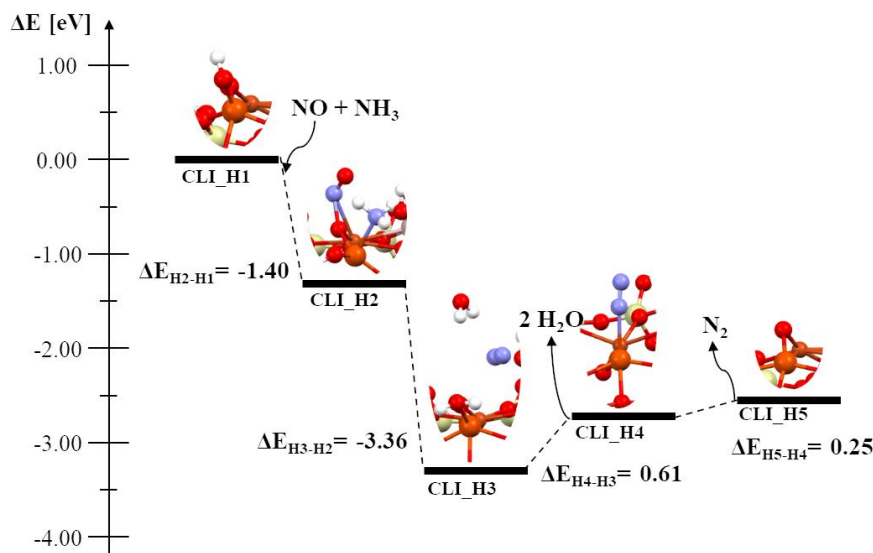
W tym mechanizmie pierwsze dwa etapy są egzotermiczne i przebiegają w podobny sposób jak w poprzednich układach. NO adsorbuje się na atomie żelaza (2.90eV; F2), a następnie NH₃ przyłącza się do atomu miedzi (1.27eV; F3). Następnie ma miejsce silnie endotermiczne przekształcenie, które generuje bardziej skomplikowany produkt, niż w poprzednich przypadkach. Na katalizatorze powstaje układ o strukturze H₂N-NOH, która stanowi uwodnioną formę diimidowej grupy, która powstaje zazwyczaj na tym etapie mechanizmu. Kolejnym etapem jest desorpcja wody, która przebiega z uwolnieniem dużej ilości energii (3.49eV; F5), jednocześnie odtwarza się struktura katalizatora i odrywa się cząsteczka N₂, dzięki czemu jej desorpcja przebiega bezbarierowo.

Przedostatnią strukturą analizowaną dla procesu deNOx jest układ CLI-Cu-O-Fe z grupą OH na atomie miedzi, który przedstawiono na rysunku 53.



Rysunek 53. Mechanizm procesu deNOx na katalizatorze CLI-Cu-O-Fe z grupą hydroksylową na atomie miedzi.

Biorąc pod uwagę, że w trakcie przeprowadzania procesu deNOx na tym układzie mamy do czynienia tylko z jedną, stosunkowo niską barierą energetyczną możemy uznać, że jest to katalizator efektywny w procesie deNOx. Dodatkowo osadzenie dimeru Cu-O-Fe jest egzotermiczne dla zeolitu CLI, co powoduje, że jest to najlepszy z badanych układów. W pierwszym etapie ma miejsce egzotermiczna adsorpcja NH₃ na atomie żelaza, cząsteczka NO nie przyłącza się do układu katalitycznego, ale znajduje się w bardzo bliskim sąsiedztwie (G2). Następny etap jest również egzotermiczny, a w wyniku przekształcenia tworzą się dwie cząsteczki wody i cząsteczka N₂, która znajduje się nie na katalizatorze a w jego pobliżu (G3). Następnie przy dodatku niewielkiej ilości energii (0.32eV) następuje desorpcja wody, a N₂ tworzy wiązanie z miedzią (G4), a następnie desorbuje z uwolnieniem energii do otoczenia (0.26eV).



Rysunek 54. Mechanizm procesu deNOx na katalizatorze CLI-Cu-O-Fe z grupą hydroksylową na atomie żelaza.

Podsumowując wszystkie mechanizmy procesu deNOx dla przedstawionych struktur możemy zauważyć, że obecność grupy OH na jednym z metali wpływa na sposób adsorpcji NO oraz NH₃, dodatkowo zwiększa ilość powstających produktów o jedną dodatkową cząsteczkę wody. Przebieg procesu zależy od umiejscowienia grupy hydroksylowej. W sytuacji, kiedy znajduje się ona na tlenie mostkowym adsorbenty pozwalają na bezpośrednie odtworzenie struktury katalizatora w trakcie procesu redukcji, natomiast kiedy grupa OH znajduje się na jednym z atomów metali jest ona wykorzystywana do utworzenia jednej z cząsteczek wody, przez co, aby odtworzyć układ katalityczny i przeprowadzić proces według takiego samego mechanizmu konieczne jest uwodnienie dimeru katalitycznego poprzez ponowne przyłączenie grupy OH do jednego z atomów metalu. Dodatkowo możemy również zauważyć, że w zależności od rodzaju użytego zeolitu zmienia się charakter dimeru metalicznego i cząsteczki substratów adsorbują się w innych miejscach na dimerze.

Przeprowadzone analizy pozwoliły wytypować cztery układy, w których występuje tylko jedna, stosunkowo niska bariera energetyczna. Są to: zeolit ZSM-5 z dimerem metalicznym Cu-O-Cu i grupą OH na tlenie mostkowym (jedyna bariera energetyczna wynosi 0.01eV, czyli jest właściwie pomijalna) i występuje przy adsorpcji amoniaku. Co interesujące, tworzenie półproduktu N₂H przebiega egzotermicznie. kolejny to zeolit CLI z dimerem Cu-O-Zn (grupa OH na tlenie mostkowym), w którym bariera jest najwyższa z wybranych układów, ale wciąż zadowalająco niska – 0.34eV oraz zeolit CLI z dimerem Cu-O-Fe i grupą hydroksylową na miedzi, który wykazuje podobną barierę energetyczną – 0.32eV. W pierwszym przypadku bariera występuje w momencie przekształceń na katalizatorze i tworzeniu się półproduktu N₂H, co potwierdza, że etap ten może być limitującym etapem procesu, w drugim dotyczy desorpcji cząsteczek wody Natomiast ostatni układ z barierą występującą na etapie przekształcenia (0.10eV) jest zeolit FAU z dimerem bimetalicznym Cu-O-Zn i grupą OH na atomie cynku.

Szczególnie efektywnym układem jest zeolit CLI-Cu-O-Fe z grupą OH na atomie miedzi, ponieważ w trakcie mechanizmu występuje tylko jedna bariera energetyczna (podczas desorpcji cząsteczek wody), a dodatkowo osadzenie dimeru bimetalicznego Cu-O-Fe w zeolicie

CLI przebiega egzotermicznie, tak samo jak adsorpcja grupy OH na miedzi, co sprawia, że utworzenie tego układu katalitycznego nie wymaga nakładu energii. Jedynym problemem może być otrzymanie struktury z grupą OH bezpośrednio na atomie miedzi, ponieważ osadzenie grupy hydroksylowej na żelazie, bądź utworzenie grupy OH na tlenie mostkowym powoduje większe obniżenie energii układu, co może utrudniać otrzymanie struktury z grupą hydroksylową na miedzi.

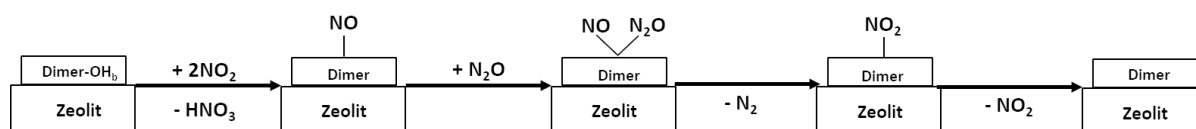
Wymienione, najbardziej obiecujące struktury zostały w dalszym etapie badań podane wnikliwej analizie struktury elektronowej jak również analizie dotyczącej orbitali molekularnych.

5.4 Mechanizmy procesu deN₂O

Podczas planowania mechanizmu procesu deN₂O na wybranych katalizatorach podobnie jak w przypadku procesu deNO_x przeprowadzono wstępne badania polegające na adsorpcji pojedynczych cząsteczek. W tym przypadku NO i N₂O. Zauważono, że energia adsorpcji NO i N₂O do układu katalitycznym znacznie różni się między sobą. W związku z tym podjęto decyzje przeprowadzenia dwóch wariantów procesu – 1) kiedy jako pierwszy na katalizatorze adsorbuje się tlenek azotu, 2) kiedy jako pierwszy na katalizatorze adsorbuje się podtlenek azotu. Reakcje podobnie jak w poprzednim przypadku przeprowadzone były na układach z grupą OH na tlenie mostkowym lub na jednym z metali. Zauważono jednak, że w przypadku adsorpcji N₂O obecność wodoru na tlenie mostkowym nie jest wymagana do przeprowadzenia procesu, dlatego jako wyjściowa struktura wybrany został zeolit z dimerem bez dodatkowych adsorbatów. Tak jak w poprzednich obliczeniach dla każdej struktury obliczone zostały wyższe niż podstawowa multipletowości, w celu otrzymania najniższej energii dla każdego etapu. W dalszej części pracy przedstawione zostanie jak bardzo znacząca jest kolejność w jakiej koadsorbują cząsteczki NO i N₂O. Dwa ostatnie etapy przebiegają w taki sam sposób w każdym typie mechanizmu i jest to desorpcja cząsteczki N₂ oraz desorpcja cząsteczki NO₂.

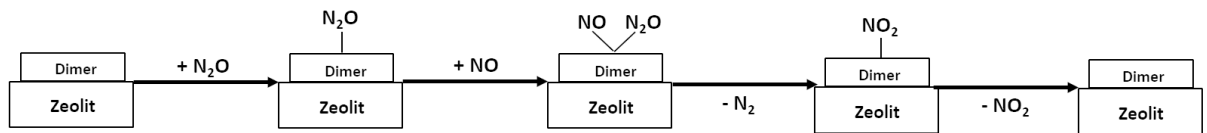
W celu zobrazowania przeprowadzonych procesów zaproponowano 4 różne mechanizmy przedstawione na schematach poniżej (rys. 55-58).

Jako pierwszy zobrazowany został schemat procesu deN₂O na układzie z dimerem z grupą OH na tlenie mostkowym, z adsorpcją NO w pierwszym kroku (rys. 55). Etap ten jest dokładnie taki sam jak w przypadku procesu deNO_x.



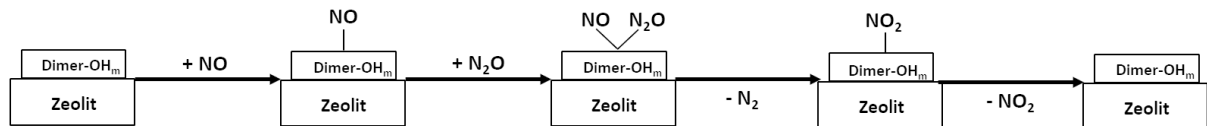
Rysunek 55. Schemat procesu deN₂O na układzie katalitycznym z dimerem metalicznym i grupą OH na tlenie mostkowym; adsorpcja NO w pierwszym etapie.

Tak jak wspomniano wcześniej w przypadku adsorpcji N₂O obecność wodoru na tlenie mostkowym nie jest konieczna, w związku z czym adsorpcja przebiega bezpośrednio na dimerze metalicznym, co przedstawiono na schemacie na rysunku 56.



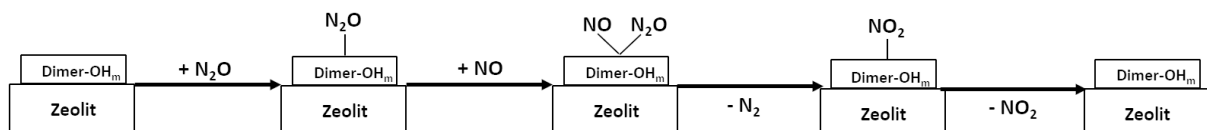
Rysunek 56. Schemat procesu deN₂O na układzie katalitycznym z dimerem metalicznym; adsorpcja N₂O w pierwszym etapie.

Kolejny rysunek 57 przedstawia mechanizm procesu deN₂O na zeolicie z dimerem metalicznym i grupą OH na jednym z atomów metali, gdzie NO adsorbuje się jako pierwszy.



Rysunek 57. Schemat procesu deN₂O na układzie katalitycznym z dimerem metalicznym i grupą OH na jednym z atomów metali; adsorpcja NO w pierwszym etapie.

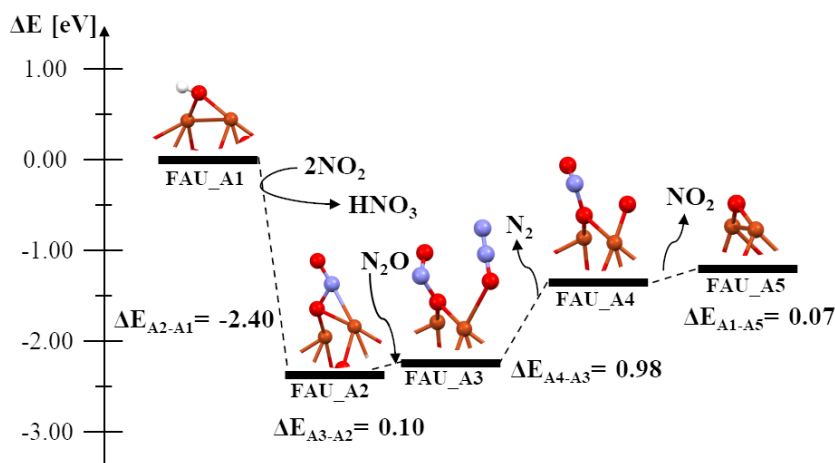
Dla struktury z dimerem z grupą OH na jednym z atomów metali adsorpcja N₂O w pierwszym etapie przebiega tak samo jak adsorpcja NO (rys 58).



Rysunek 58. Schemat procesu deN₂O na układzie katalitycznym z dimerem metalicznym i grupą OH na jednym z atomów metali; adsorpcja N₂O w pierwszym etapie.

Ze względu na fakt, że wiele układów okazało się nieefektywnych w procesie deN₂O część wizualizacji została przedstawiona w Załączniku 11.1. Poniżej przedstawiono mechanizmy dla układów odniesienia – zeolitu FAU z dimerem Cu-O-Cu oraz dimerem Cu-O-Cu i grupą OH na atomie miedzi. Dla każdego układu zastosowano dwie wersje mechanizmu – rozpoczynając adsorpcję od NO oraz rozpoczynając adsorpcję od N₂O). Następnie zostało przedstawionych kilka mechanizmów, które charakteryzują się dobrą efektywnością dla procesu deN₂O.

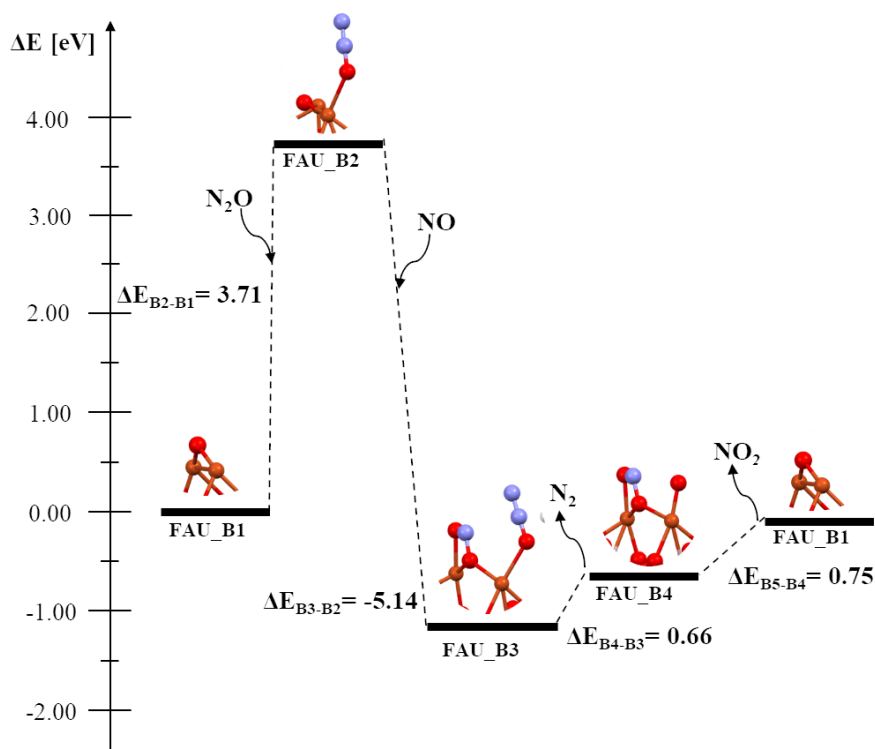
Jako pierwszy przedstawiony został mechanizm procesu deN₂O na zeolicie FAU-Cu-O-Cu z grupą OH na tlenie mostowym (rys. 59). W pierwszym etapie zaadsorbowano NO na takiej samej drodze jak dla procesu deNO_x (A2).



Rysunek 59. Mechanizm procesu deN₂O na katalizatorze FAU-Cu-O-Cu z grupą hydroksylową na tlenie mostkowym. Adsorpcja NO w pierwszym etapie.

Etap adsorpcji N₂O do zaadsorbowanego NO przebiega z niską barierą energetyczną (0.10eV; A3). Po przyłączeniu N₂O do struktury zeolitu następuje zerwanie wiązanie azotu z NO z atomem miedzi i cząsteczka NO pozostaje przyłączona do katalizatora tylko poprzez wiązanie N-O_b. Następnie ma miejsce endotermiczna desorpcja cząsteczki N₂ (0.98eV; A4) oraz desorpcja NO₂, która przebiega egzotermicznie (1.18eV; A5).

Na rysunku 60 przedstawiono mechanizm procesu deN₂O dla układu FAU-Cu-O-Cu rozpoczynając proces od N₂O.

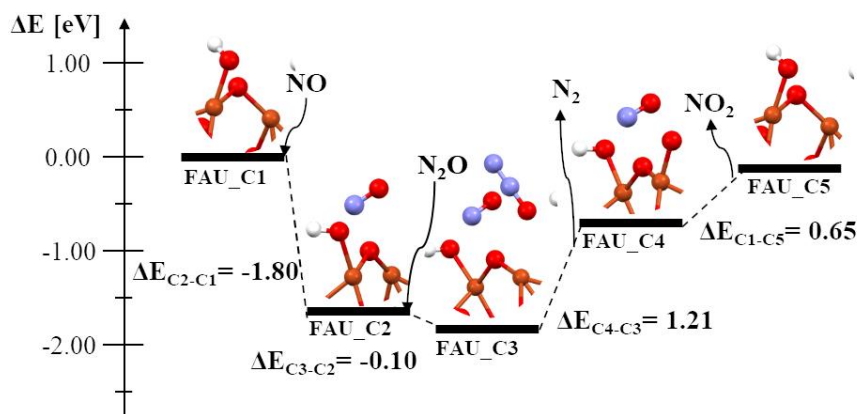


Rysunek 60. Mechanizm procesu deN₂O na katalizatorze FAU-Cu-O-Cu. Adsorpcja N₂O w pierwszym etapie.

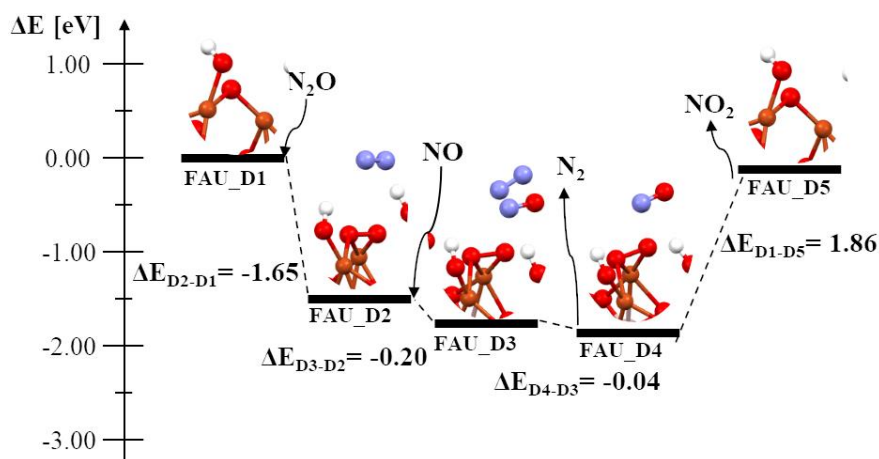
Jak widać mechanizm ten znacząco różni się od tego, w którym jako pierwsza adsorbuje się cząsteczka NO. Aby cząsteczka N₂O przyłączyła się do układu potrzebna jest ogromna ilość

dotychczasowej energii. Następnie energia układu gwałtownie się obniża (po adsorpcji NO) i w kolejnych endotermicznych etapach następuje desorpcja N₂ i NO₂. Układ ten jest nieefektywny, a adsorpcja N₂O w niskich temperaturach nie jest możliwa dla tego katalizatora.

Na rysunkach 61 i 62 przedstawione zostały dwie wersje mechanizmu procesu deN₂O w zeolicie FAU z dimerem Cu-O-Cu i grupą hydroksylową na atomie miedzi.



Rysunek 61. Mechanizm procesu deN₂O na katalizatorze FAU-Cu-O-Cu z grupą hydroksylową na atomie miedzi. Adsorpcja NO w pierwszym etapie.

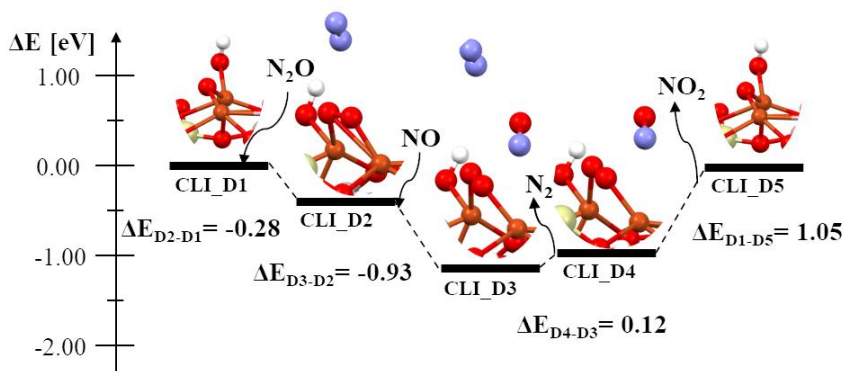


Rysunek 62. Mechanizm procesu deN₂O na katalizatorze FAU-Cu-O-Cu z grupą hydroksylową na atomie miedzi. Adsorpcja N₂O w pierwszym etapie.

W układzie, w którym prowadzona jest reakcja, gdzie pierwszym etapem jest adsorpcja NO, występują dwie bariery energetyczne, co powoduje, że układ ten jest nieefektywny. Poszczególne bariery energetyczne dla układu, gdzie pierwszym etapem jest adsorpcja N₂O są niższe, dodatkowo występuje tylko jedna bariera energetyczna. Jednak układ ten nie jest zbyt efektywny dla procesu deNOx, zatem można go wykluczyć jako potencjalny katalizator procesów deNOx i deN₂O.

Następnie proces deN₂O przeprowadzony został na zeolicie ZSM-5 z dimerem monometalicznym Cu-O-Cu. We wszystkich przypadkach występowało kilka barier energetycznych, pomiędzy układami i żaden nie pozwalał na efektywne przeprowadzenie redukcji N₂O. Zauważono również, że układ katalityczny wykazywał większe powinowactwo do cząsteczki NO (adsorpcja egzotermiczna), niż do cząsteczki N₂O (adsorpcja endotermiczna). Mechanizmy przedstawiono na rysunkach A1-A4 w załączniku 11.1.

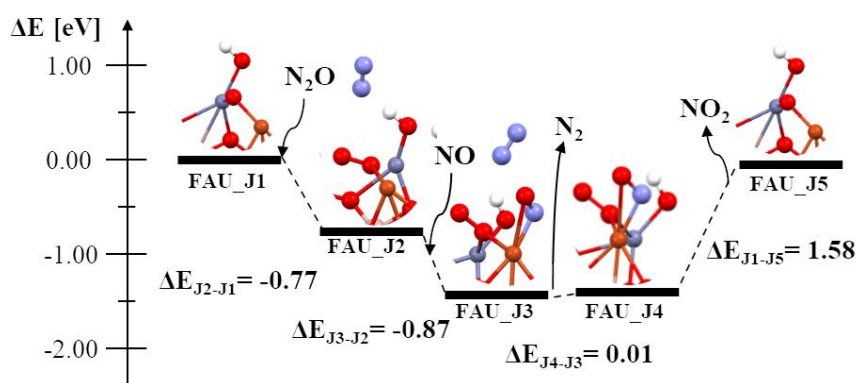
Tak jak w przypadku procesu deN₂O ostatnim zeolitem badanym wraz z dimerem Cu-O-Cu był klinoptilolit. W jednym z przypadków, gdy układ adsorbował na początku N₂O oraz posiadał grupę OH na atomie miedzi energia redukcji N₂O była egzotermiczna. Jedynym endotermicznym układem była desorpcja NO₂ i odtworzenie katalizatora. Dlatego też na rysunku 63 przedstawiony został najbardziej efektywny układ katalityczny dla CLI-Cu-O-Cu. Pozostałe przedstawione zostały na rysunkach A5-A7 w załączniku 11.1.



Rysunek 63. Mechanizm procesu deN₂O na katalizatorze CLI-Cu-O-Cu z grupą hydroksylową na atomie miedzi. Adsorpcja N₂O w pierwszym etapie.

Widzimy, że w tym przypadku katalizator bierze czynny udział w procesie i już w pierwszym etapie powoduje oderwanie się cząsteczki N₂, atom tlenu pozostaje na powierzchni katalizatora (D2). W dalszych etapach NO nie adsorbuje się na powierzchni katalizatora, pozostając tylko w jego pobliżu (D3 i D4). Stąd może wynikać konieczność nakładu energii (1.05eV) w celu desorpcji NO₂.

Kolejnym dimerem badanym w procesie deN₂O był dimer bimetaliczny Cu-O-Zn zastosowany wcześniej w procesie deNOx. Dla zeolitu FAU jedynym efektywnym układem był ten z dimerem bimetalicznym Cu-O-Zn i grupą OH na atomie cynku, w którym pierwszym krokiem była adsorpcja N₂O (rys. 64). Pozostałe mechanizmy dla układu FAU-Cu-O-Zn zaprezentowano w załączniku 11.1 na rysunkach A8-12.

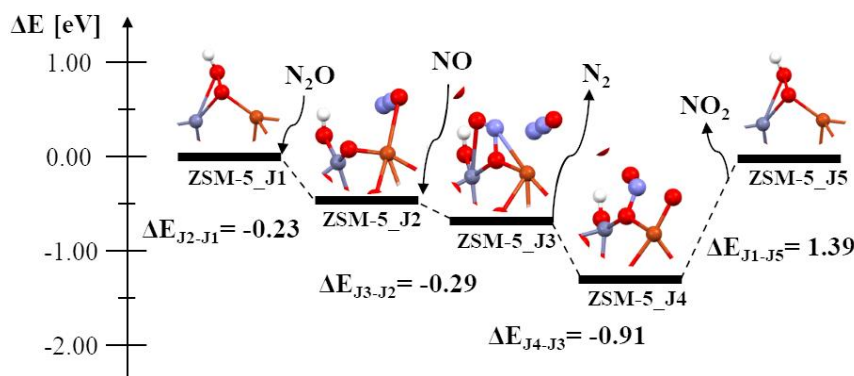


Rysunek 64. Mechanizm procesu deN₂O na katalizatorze FAU-Cu-O-Zn z grupą hydroksylową na atomie cynku. Adsorpcja N₂O w pierwszym etapie.

W tym przypadku tak w zeolicie CLI-Cu-O-Cu (rys. 63) występuje tylko jedna bariera energetyczna (desorpcja NO₂ – 1.58eV; J5). W wyniku adsorpcji N₂O tlen przyłącza się do tlenu mostkowego a cząsteczka N₂ odrywa się (J2). Dochodzi również do rozerwania struktury

dimeru, tlen mostkowy odłącza się od cynku. Następnie cząsteczka NO adsorbuje się na atomie miedzi tworząc wiązanie zarówno poprzez atom azotu jak i tlenu (J3). W kolejnym etapie bezbarierowo dochodzi do desorpcji N₂ (J4). Konieczność odtworzenia całej struktury zeolitu oraz zerwania wiązań zarówno między tlenem i miedzią jak i azotem i miedzią powoduje, że wspomniany wcześniej etap desorpcji NO₂ wymaga nakładu energii. Dodatkowo mniejsze powinowactwo N₂O niż NO do katalizatora może stwarzać problem przeprowadzenia reakcji według przedstawionej ścieżki (dla NO adsorpcja wyzwała 2.01eV; rys. A12). Warunkiem koniecznym byłoby wprowadzenie do układu katalitycznego w pierwszej kolejności gazów niezawierających cząsteczek NO.

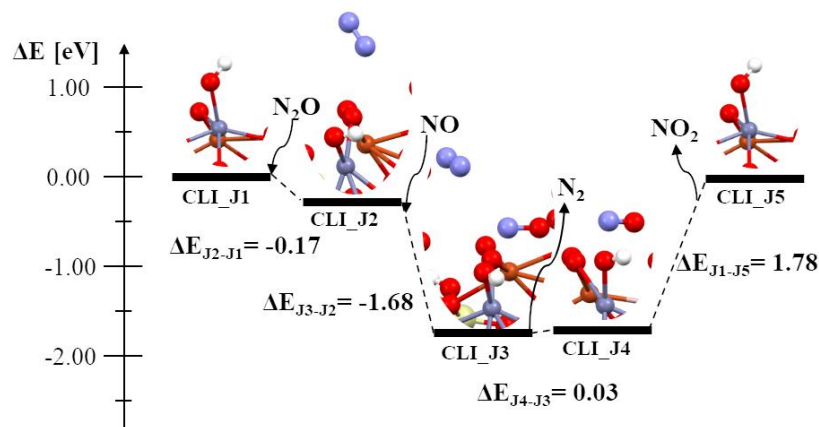
Następnie z dimerem bimetalicznym Cu-O-Zn przebadany został zeolit ZSM-5. Dla tego zeolitu również tylko jeden układ wykazuje interesującą efektywność dla procesu deN₂O. Jest to układ z dimerem Cu-O-Zn i grupą OH na cynki, gdzie pierwszym etapem mechanizmu jest adsorpcja cząsteczki N₂O (rys. 65). Pozostałe mechanizmy przedstawiono na rysunkach A13-A17 w załączniku 11.1.



Rysunek 65. Mechanizm procesu deN₂O na katalizatorze ZSM-5-Cu-O-Zn z grupą hydroksylową na atomie cynku. Adsorpcja N₂O w pierwszym etapie.

Na tym układzie katalitycznym bariera również pojawia się w trakcie desorpcji NO₂ i odtworzenia układu katalitycznego (J5). W pierwszym etapie ma miejsce egzotermiczna adsorpcja N₂O na atomie miedzi, który wolny jest od grupy OH. Następnie dochodzi do adsorpcji NO, która powoduje oderwanie się cząsteczki N₂O, która zostaje w pobliżu katalizatora. Cząsteczka NO tworzy z katalizatorem bardzo skomplikowany układ, ponieważ łączy się z dimerem aż trzema wiązaniami. Dwa z nich pochodzą od azotu i łączą go z tlenem mostkowym i miedzią. Natomiast tlen z NO tworzy wiązanie łączące go z cynkiem. Prawdopodobnie, dlatego oderwanie cząsteczki N₂ i przyłączenie tlenu do układu katalitycznego przebiega również z usystematyzowaniem cząsteczki NO w układzie katalitycznym (J4) i wydzieleniem energii do otoczenia (0.91eV).

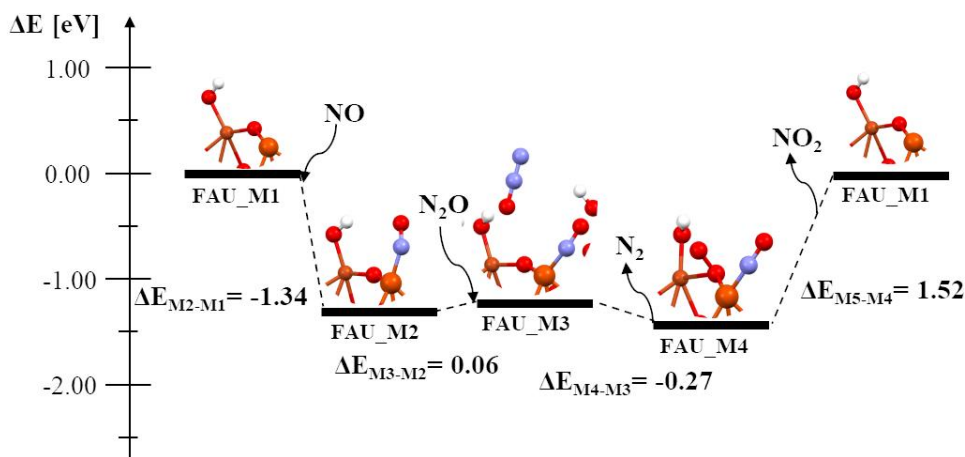
Jako ostatni zeolit z dimerem Cu-O-Zn zbadano klinoptilolit. Co interesujące dla tego zeolitu również układ z dimerem Cu-O-Zn i grupą OH na atomie cynku oraz początkowym etapem mechanizmu stanowiącym adsorpcję N₂O (rys. 66), wykazuje najwyższą efektywność, a jedynym etapem limitującym jest desorpcja NO₂. Jednak w tym układzie energia desorpcji jest najwyższa.



Rysunek 66. Mechanizm procesu deN₂O na katalizatorze CLI-Cu-O-Zn z grupą hydroksylową na atomie cynku. Adsorpcja N₂O w pierwszym etapie.

W trakcie przeprowadzania procesu na tym układzie, już na początku dochodzi do desorpcji cząsteczki N₂ z przyłączeniem atomu tlenu do dimeru bimetalicznego (J2). Następnie NO migruje w pobliże katalizatora nie łącząc się z nim (J3), a cząsteczka N₂ desorbuje bezbarierowo (J4). Energia potrzebna do utworzenia NO₂ jest bardzo wysoka ze względu na fakt, że cząsteczka NO nie jest przyłączona do układu katalitycznego, a więc nie bierze on również udziału w obniżeniu energii przekształcenia w NO₂.

Ostatnim badanym dimerem był Cu-O-Fe. Tak jak w poprzednich analizach jako pierwszy zbadany został zeolit FAU. Dla zeolitu FAU z tym dimerem bimetalicznym ponownie tylko jeden z układów okazał się interesujący – FAU-Cu-O-Fe z grupą hydroksylową na atomie miedzi i pierwszym etapem stanowiącym adsorpcję NO (rys. 67). Pozostałe mechanizmu zwizualizowano na rysunkach A23-A27 w załączniku 11.1.

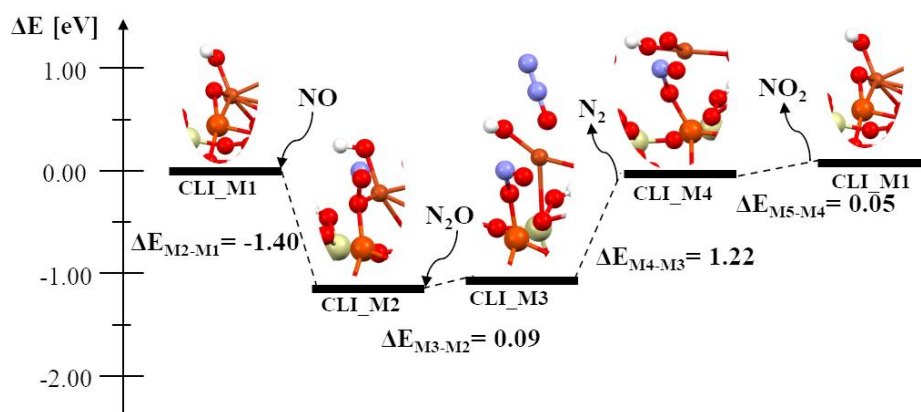


Rysunek 67. Mechanizm procesu deN₂O na katalizatorze FAU-Cu-O-Fe z grupą hydroksylową na atomie miedzi. Adsorpcja NO w pierwszym etapie.

W układzie tym cząsteczka NO adsorbuje się na atomie miedzi (M2), następnie N₂O migruje w pobliże katalizatora nie przyłączając się do niego (M3). W kolejnym kroku następuje desorpcja N₂ i przyłączenie się atomu tlenu do tlenu mostkowego (M4). W ostatnim etapie z dodatkowym nakładem energii NO₂ desorbuje, a katalizator odtwarza swoją strukturę.

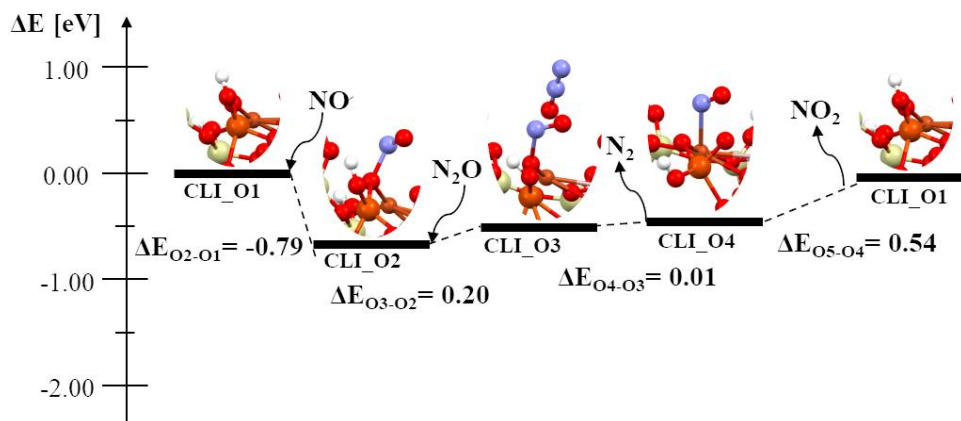
Zgodnie z obranym schematem badań jako kolejny układ analizie poddany został zeolit ZSM-5 z dimerem Cu-O-Fe. Dla tego katalizatora żaden z układów z osadzonym dimerem bimetalicznym Cu-O-Fe nie wykazał wystarczająco dobrej efektywności, aby można go był rozpatrywać w kategorii katalizatora procesu deN2O. Mechanizmy te przedstawiono na rysunkach A28-A33 w załączniku 11.1.

Jako ostatni przeanalizowany został zeolit CLI z dimerem Cu-O-Fe. Dwie struktury charakteryzowały się dobrą efektywnością – dimer z grupą OH na atomie miedzi (I etap adsorpcja NO) oraz dimer z grupą OH na atomie żelaza (I etap adsorpcja NO). Wymienione mechanizmy przedstawione zostały poniżej na rysunkach 68 i 69. Pozostałe układy zaprezentowane są na rysunkach A34-A37 w załączniku 11.1.



Rysunek 68. Mechanizm procesu deN₂O na katalizatorze CLI-Cu-O-Fe z grupą hydroksylową na atomie miedzi. Adsorpcja NO w pierwszym etapie.

W pierwszym etapie procesu następuje egzotermiczna adsorpcja NO do tlenu mostkowego w dimerze (1.40eV; M2). Następnie N₂O migruje w pobliże centrum aktywnego katalizatora a struktura dimeru zostaje rozerwana i tworzy się cząsteczka NO₂. Kolejny etap – desorpcja N₂ jest endotermiczny, ponieważ cząsteczka N₂O nie jest przyłączona do katalizatora. Dodatkowo wolny atom tlenu z N₂O przyłącza się do miedzi z grupą OH. Następnie praktycznie bezbarierowo dochodzi do desorpcji cząsteczki NO₂ i odtworzenia struktury katalizatora. W układzie tym w przeciwieństwie do kilku poprzednich to nie desorpcja NO₂ jest etapem limitującym.



Rysunek 69. Mechanizm procesu deN₂O na katalizatorze CLI-Cu-O-Fe z grupą hydroksylową na atomie żelaza. Adsorpcja NO w pierwszym etapie.

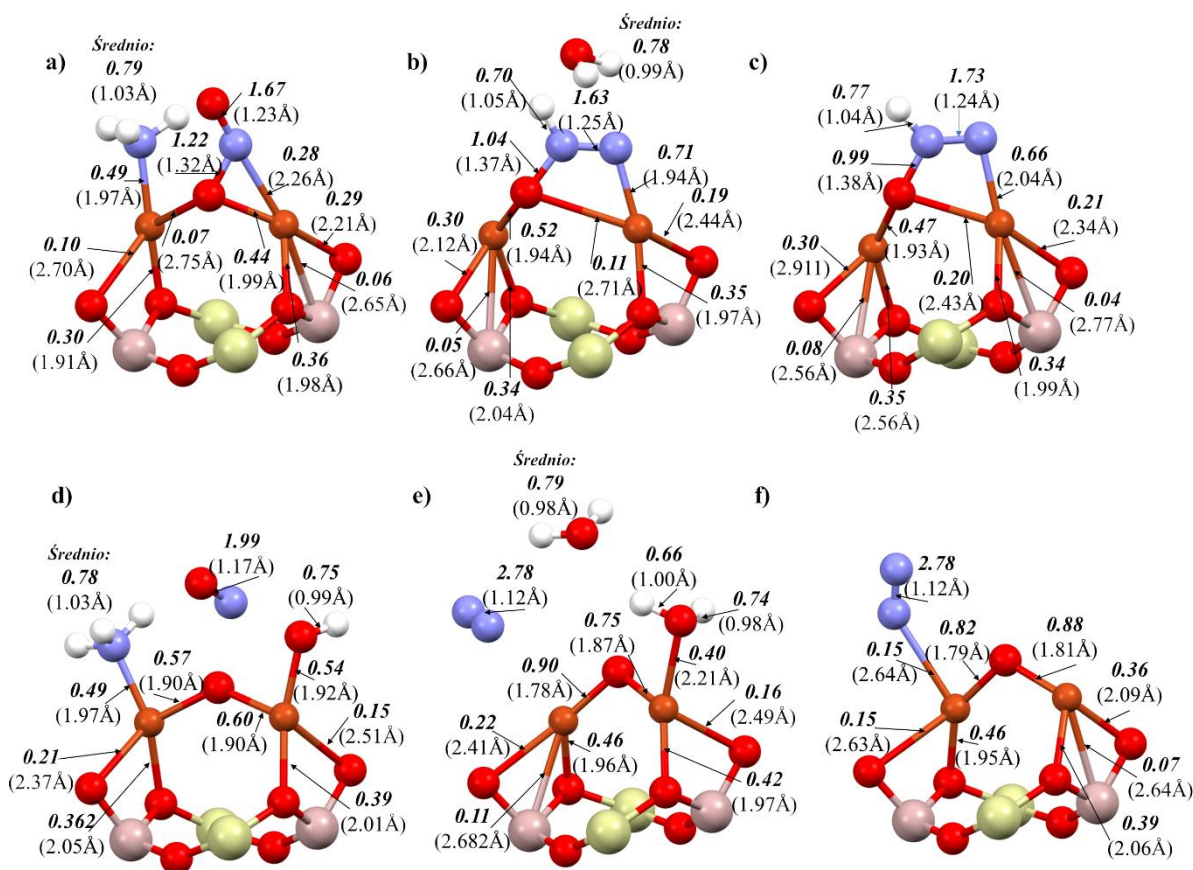
Proces deN₂O na strukturze CLI-Cu-O-Fe z grupą OH na atomie żelaza przebiega z niskimi barierami energetycznymi. Są to bariery najniższe ze wszystkich układów, ale występują na każdym z nich (oprócz adsorpcji NO).

W dalszej części analizy dotyczącej układów katalitycznych dla mechanizmu deN₂O dokonano selekcji. Porównując otrzymane wyniki dla procesu deN₂O i porównując je z mechanizmami deNOx możemy stwierdzić, że szczególnie dwa układy wykazują efektywność w obydwu procesach. Są to zeolit FAU z osadzonym wewnątrz dimerem Cu-O-Zn z grupą OH na cynku, gdzie pierwszym etapem mechanizmu deN₂O jest adsorpcja N₂O oraz zeolit CLI z osadzonym wewnątrz dimerem Cu-O-Fe z grupą OH na atomie miedzi, gdzie pierwszym etapem jest adsorpcja cząsteczki NO.

5.5 Analiza struktury elektronowej wybranych układów

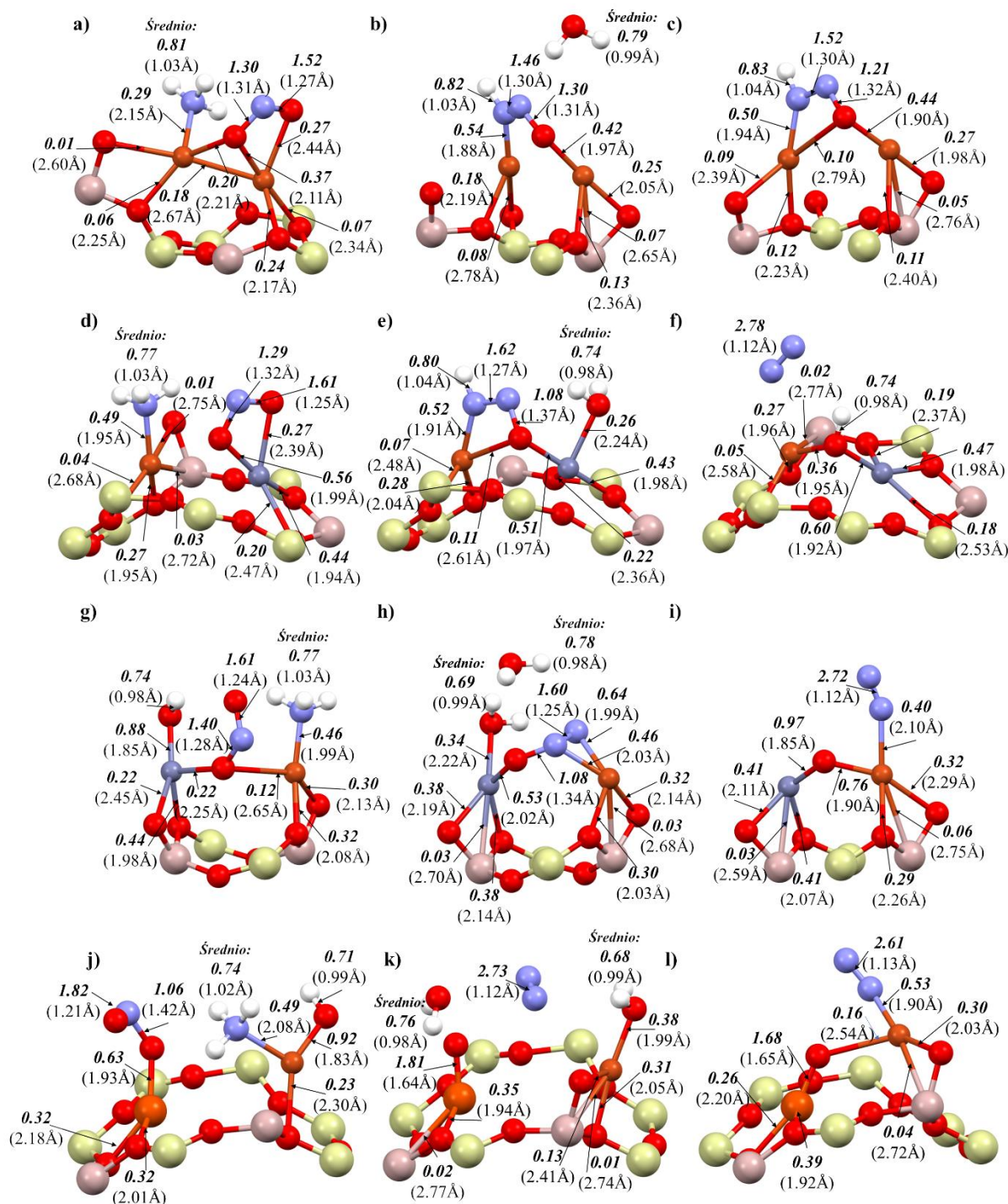
W celu lepszego zrozumienia różnic pomiędzy różnymi strukturami w procesach deNOx i deN₂O przeprowadzono analizę rzędów wiązań, długości wiązań dla kluczowych etapów procesów. Dla procesu deNOx jako układ odniesienia wybrano strukturę FAU z dimerami Cu-O-Cu z grupą hydroksylową na atomie tlenu oraz na atomie miedzi. Przedstawiono trzy kluczowe kroki mechanizmu – koadsorpcja, przekształcenie oraz desorpcja cząsteczek wody (w tym tworzenie się m.in. półproduktu N₂H). Z układami tymi porównane zostały cztery mechanizmy charakteryzujące się najniższymi barierami energetycznymi – katalizator ZSM-5 z dimerem Cu-O-Cu i grupa OH na tlenie mostkowym, zeolit FAU z dimerem Cu-O-Zn i grupą OH na cynku, zeolit CLI z dimerem Cu-O-Zn i grupą OH na tlenie mostkowym oraz zeolit CLI z dimerem Cu-O-Fe i grupą hydroksylową na atomie miedzi.

Na poniższych rysunkach 70 i 71 przedstawiono rzędy wiązań i długości wiązań. Na rysunku 70 podano wartości dla układów odniesienia – FAU-Cu-O-Cu (rys. 70a-c) i FAU-Cu-O-Cu-OH (rys. 70d-f).



Rysunek 70. Wizualizacja długości i rzędów wiązań dla najistotniejszych etapów mechanizmu deNOx na zeolicie FAU-Cu-O-Cu: a) etap A3 – koadsorpcja, b) etap A4 – przekształcenie, c) etap A5 – desorpcja H₂O oraz na zeolicie FAU-Cu-O-Cu z grupą hydroksylową na atomie miedzi: d) etap B2 – koadsorpcja, e) etap B3 – przekształcenie i f) etap B4 – desorpcja H₂O.

Następnie analizie poddane zostały trzy etapy mechanizmu na zeolicie ZSM-5-Cu-O-Cu (rys. 71a-c), Cli-Cu-O-Zn (rys. 71d-f), FAU-Cu-O-Zn z grupą OH na atomie cynku (rys. 70g-i) oraz CLI-Cu-O-Fe z grupą OH na atomie miedzi (rys. 70j-l), które wykazywały najwyższą efektywność w procesie deNOx, a także w mechanizmie występowała tylko jedna, niska bariera energetyczna.



Rysunek 71. Wizualizacja długości i rzędów wiązań dla najistotniejszych etapów mechanizmu deNOx na zeolicie ZSM-5-Cu-O-Cu: a) etap A3 – koadsorcja, b) etap A4 – przekształcenie, c) etap A5 – desorcpcja H₂O, na zeolicie CLI-Cu-O-Zn: d) etap C3 – koadsorcja, e) etap C4 – przekształcenie, f) etap C5 – desorcpcja H₂O, na zeolicie FAU-Cu-O-Zn z grupą OH na cynku: g) etap E2 – koadsorcja, h) etap E3 – przekształcenie, i) etap E4 – desorcpcja H₂O oraz na zeolicie CLI-Cu-O-Fe z grupą OH na miedzi: j) etap G2 – koadsorcja, k) etap G3 – przekształcenie i l) etap G4 – desorcpcja H₂O.

Tak jak wspomiano wcześniej w opisie mechanizmów bariery energetyczne występowały dla zeolitu ZSM-5-Cu-O-Cu na etapie adsorpcji NH₃, dla zeolitu CLI-Cu-O-Zn na etapie przekształcenia i tak samo dla zeolitu FAU-Cu-O-Zn z grupą OH na atomie cynku, natomiast

dla zeolitu CLI-Cu-O-Fe z grupą OH na atomie miedzi bariera ta występowała w momencie desorpcji cząsteczek wody.

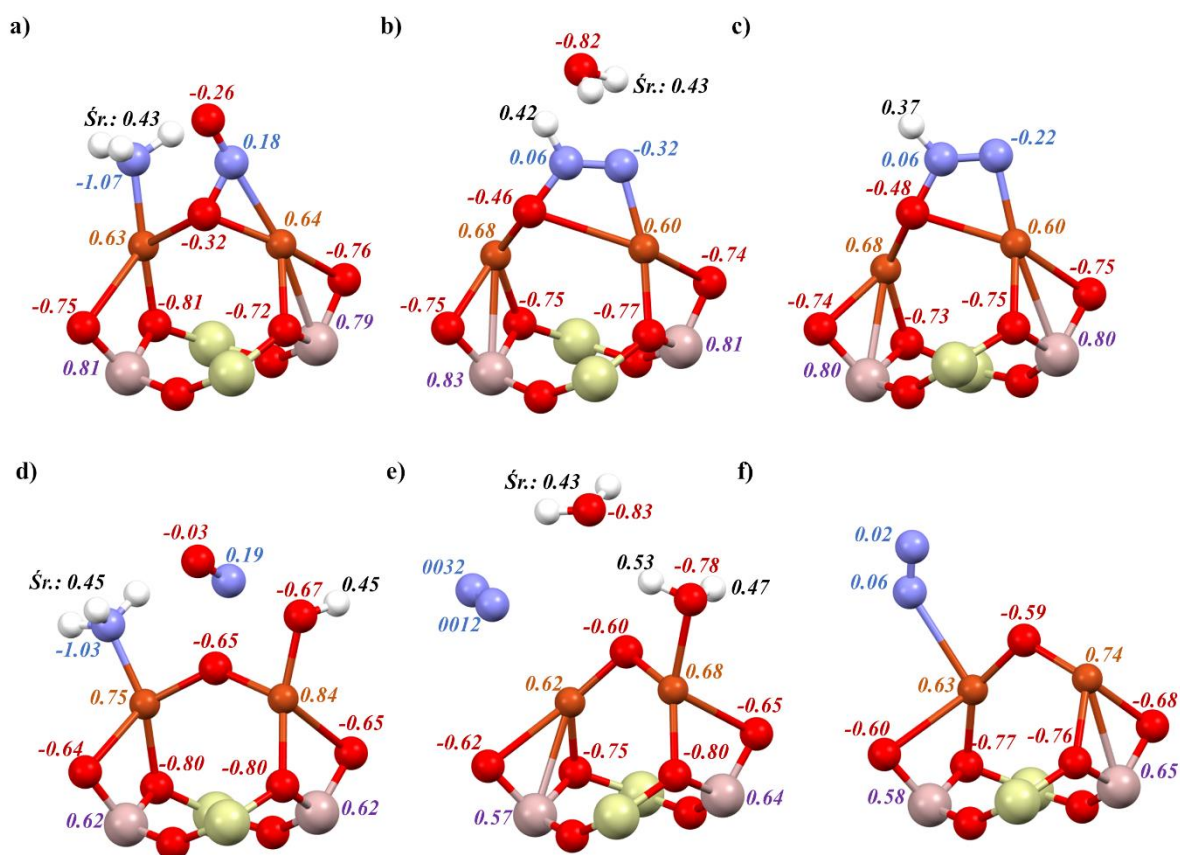
W pierwszej kolejności możemy zauważyć, że zarówno dla zeolitu odniesienia FAU-Cu-O-Cu jak i ZSM-5-Cu-O-Cu oraz CLI-Cu-O-Zn podczas przekształcenia do grupy diimidowej -N₂H dochodzi również, do utworzenia cząsteczki wody, która jest produktem reakcji (rys 70b i rys. 71b,e). W dwóch pierwszych układach cząsteczka ta od razu odrywa się z powierzchni katalizatora, a mimo to desorpcja dla zeolitu FAU-Cu-O-Cu przebiega egzotermicznie. W przypadku zeolitu ZSM-5 i CLI łatwiej odwołać środowisko reakcji. Mimo że w etapie przekształcenia na zeolicie ZSM-5 dochodzi do rozerwania struktury dimeru metalicznego, jego odtworzenie nie stanowi dla układu problemu i następuje jeszcze przed desorpcją cząsteczki N₂ (rys. 71c). W przypadku klinoptilolitu energia uzyskana z desorpcji N₂ wynosi prawie 2eV, na co może wpływać to, że cząsteczka ta odrywa się od układu katalitycznego po desorpcji wody (rys. 71f). Wiązanie półproduktu w postaci grupy diimidowej N₂H do katalizatora jest bardzo podobne w przypadku zeolitu ZSM-5 i CLI, jeden z atomów azotu wiąże się z atomem miedzi siłą wiązania 0.54 a drugi z tlenem mostkowym kolejno 1.30 i 1.07. W zeolicie FAU pierwsze wiązanie jest silniejsze o 0.20, drugie jest podobne. W zeolicie CLI również dochodzi do dezorganizacji dimeru metalicznego, ale na etapie koadsorpcji (rys. 71d). Można sugerować, że układ próbując obniżyć swoją energię i wrócić do swojej wyjściowej struktury wydziela jej część do otoczenia, przez co reakcje na zeolicie ZSM-5 i CLI z przedstawionymi na rysunku 71 dimerami zachodzą bardziej efektywnie niż na zeolicie FAU.

Warto również porównać układy z grupą OH na jednym z atomów metalu. Dla zeolitu FAU-Cu-O-Cu z OH na miedzi kluczowym momentem hamującym proces jest etap desorpcji wody, podobnie jak dla zeolitu CLI-Cu-O-Fe z grupą OH na Cu. Dla zeolitu FAU z dimerem Cu-O-Zn i OH na cynku etapem limitującym jest tworzenie się cząsteczek wody i cząsteczki N₂. Dla zeolitu FAU struktura dimeru zostaje zaburzona, a jeden z atomów azotu włącza się pomiędzy tlen mostkowy a atom miedzi (rys. 71h). Tutaj po raz kolejny możemy stwierdzić, że odtworzenie wyjściowej struktury katalizatora jest ułatwieniem dla procesu i wyzwala dodatkową energię. Układ sam dąży do odtworzenia się (rys. 71i). Dodatkowo łatwiejsza desorpcja wody może być również spowodowana tym, że utworzona cząsteczka tlenu jest połączona słabszym wiązaniem z atomem metalu w dimerze Cu-O-Zn niż Cu-O-Cu (kolejno 0.34 i 0.40). Ciekawa sytuacja ma natomiast miejsce dla zeolitu CLI. Na etapie koadsorpcji dochodzi do rozerwania struktury dimeru (rys. 71j). Tlen mostkowy pozostaje przyłączony do żelaza, gdzie razem z NO tworzy cząsteczkę NO₂. Amoniak natomiast adsorbuje się na atomie miedzi razem z grupą OH. Atom azotu z NH₃ wiąże się z miedzią dwukrotnie słabiej niż atom azotu z NO z żelazem (kolejno 0.49 i 1.06). Następnie na etapie przekształcenia dochodzi do całkowitego oderwania się cząsteczki N₂ oraz jednej cząsteczki H₂O (rys. 71k). Wiązanie miedzi z tlenem z drugiej cząsteczki H₂O jest ponad dwukrotnie mniejsze niż w poprzednim etapie, co ułatwia jej desorpcje. W ostatnim etapie, gdzie dwie cząsteczki wody desorbują odtwarza się wiązanie azot – miedź (rys. 71l), nie jest ono jednak bardzo silne (0.53). Odtworzenie tego wiązania może być dodatkowym wytłumaczeniem, dlaczego właśnie ten etap przebiega z koniecznością dostarczenia energii (oprócz samej desorpcji cząsteczek wody).

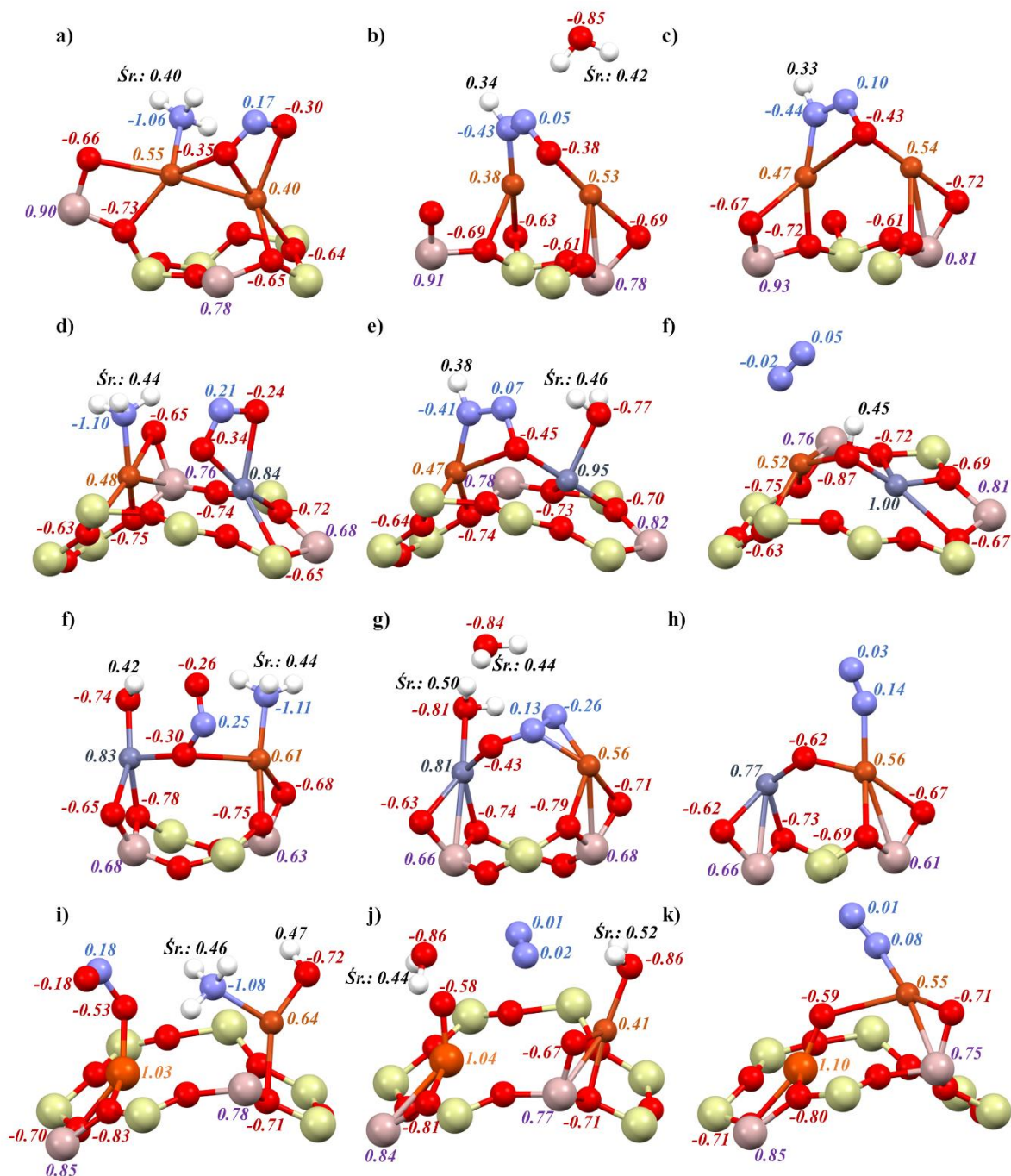
Podsumowując przedstawione analizy możemy stwierdzić, że w przypadku efektywności działania w procesie deNOx dla niektórych dimerów metalicznych istotny wpływ ma dobór

zeolitu, a dodatkowo ten sam zeolit może działać z różną efektywnością w zależności od osadzonego dimeru. Biorąc jednak pod uwagę już sam proces przygotowania układu katalitycznego, to w dla zeolitu FAU osadzenie dimeru Cu-O-Zn przebiega praktycznie bezbarierowo, a dla zeolitu CLI osadzenie wewnątrz dimeru Cu-O-Fe przebiega egzotermicznie. Dla zeolitu CLI-Cu-O-Fe mamy do czynienia tylko z jedną, stosunkowo niską barierą energetyczną w mechanizmie procesu deNOx, dzięki czemu możemy stwierdzić, że układ ten wykazuje największą efektywność w procesie. Jego utworzenie nie wymaga dodatkowych nakładów energii, pozyskanie zeolitu CLI jest łatwe (stanowi on odpad) oraz metale stanowiące dimer – miedź i żelazo są stosunkowo tanie i łatwo dostępne. Wszystkie te zalety wskazują, że zeolit CLI-Cu-O-Fe z grupą OH na atomie miedzi jest najlepszym z badanych układów katalitycznych. Jedynym problemem w trakcie otrzymywania tego układu jest nieznacznie większe powinowactwo grupy OH do atomu żelaza niż do atomu miedzi.

Następnie przeprowadzono również analizy ładunków wybranych układów. Wyniki zaprezentowano na rysunkach 72 i 73.



Rysunek 72. Wizualizacja ładunków na atomach dla najistotniejszych etapów mechanizmu deNOx na zeolicie FAU-Cu-O-Cu: a) etap A3 – koadsorpcja, b) etap A4 – przekształcenie, c) etap A5 – desorpcja H₂O oraz na zeolicie FAU-Cu-O-Cu z grupą hydroksylową na atomie miedzi: d) etap B2 – koadsorpcja, e) etap B3 – przekształcenie i f) etap B4 – desorpcja H₂O.



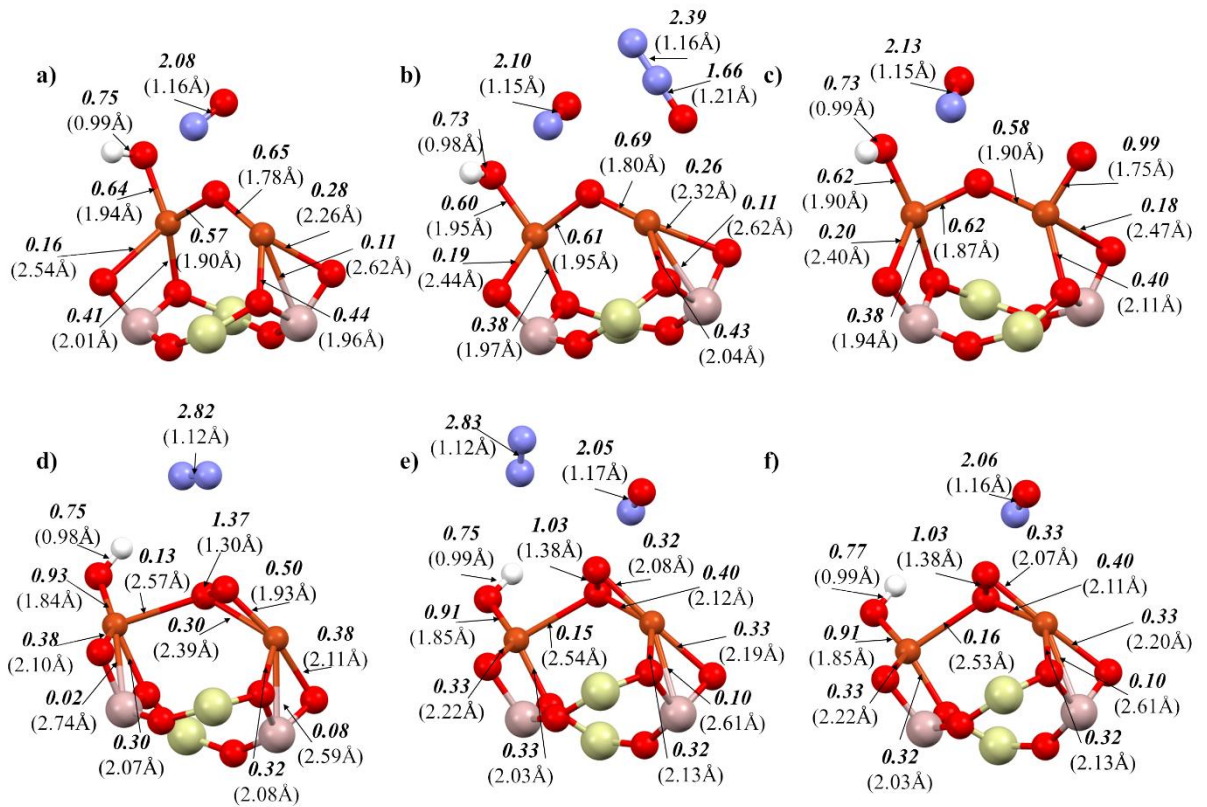
Rysunek 73. Wizualizacja ładunków na atomach dla najistotniejszych etapów mechanizmu deNOx na zeolicie ZSM-5-Cu-O-Cu: a) etap A3 – koadsorpcja, b) etap A4 – przekształcenie, c) etap A5 – desorpcja H₂O, na zeolicie CLI-Cu-O-Zn: d) etap C3 – koadsorpcja, e) etap C4 – przekształcenie, f) etap C5 – desorpcja H₂O, na zeolicie FAU-Cu-O-Zn z grupą OH na cynku: g) etap E2 – koadsorpcja, h) etap E3 – przekształcenie, i) etap E4 – desorpcja H₂O oraz na zeolicie CLI-Cu-O-Fe z grupą OH na miedzi: j) etap G2 – koadsorpcja, k) etap G3 – przekształcenie i l) etap G4 – desorpcja H₂O.

Zeolity ZSM-5 i CLI charakteryzuje zdecydowanie niższy ładunek na atomie miedzi (rys. 73a-f) niż w przypadku zeolitu FAU (rys. 72). Wyjątkiem jest etap koadsorpcji na CLI-Cu-O-Fe (rys. 73i). Może to częściowo wynikać z faktu, że atomy tlenu, do których miedź jest przyłączona w zeolicie FAU są bardziej ujemne. Dzięki temu, że miedź w zeolicie ZSM-5

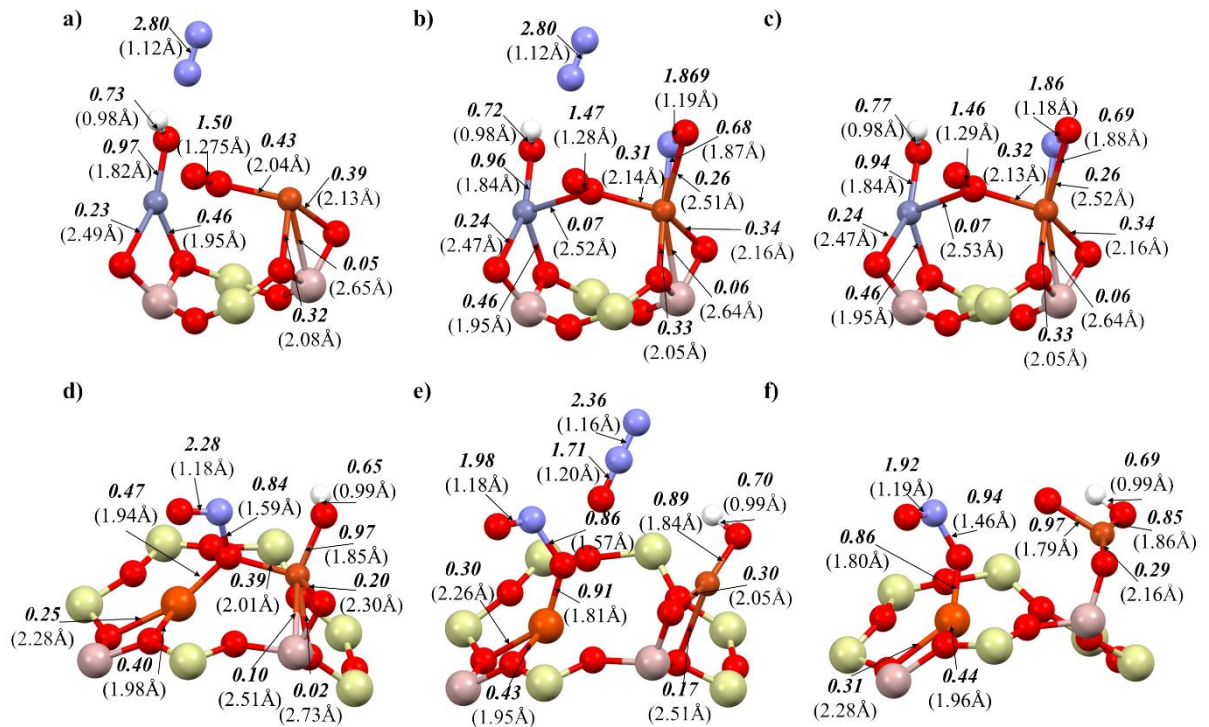
i CLI ma niższy ładunek atom azotu, który jest ujemny z cząsteczce amoniaku, będzie przyłączał się do katalizatora z mniejszą siłą i zdecydowanie łatwiej przekształcał do pożądanego produktu jakim jest cząsteczka azotu. Podobną sytuację mamy również w układzie, gdzie dimer jest częściowo uwodniony. Miedź ma niższy ładunek w układzie FAU-Cu-O-Zn (rys. 73f-h) oraz w dwóch etapach CLI-Cu-O-Fe niż w FAU-Cu-O-Cu (rys. 73j,k). W tych układach cynk ma ładunek wyższy niż miedź nawet w układzie Cu-O-Cu-OH, jednak prawdopodobnie ze względu na to, że przyłączona jest do niego grupa OH cząsteczka amoniaku ma utrudnione dotarcie do tego atomu i z większym prawdopodobieństwem przyłącza się do atomu miedzi. Dodatkowo widzimy również, że obniżenie ładunku miedzi pomiędzy etapem G2 i G3 (rys. 73i,j) skutkuje obniżeniem siły wiązania tlenu do miedzi, dzięki czemu desorpcja utworzonej cząsteczki wody przebiega łatwiej. Analizy te potwierdziły prawdziwość tezy, że zeolit CLI z dimerem Cu-O-Fe i grupą OH na atomie miedzi jest układem najbardziej efektywnym.

W następnej kolejności tej samej analizie (rzędy i długości wiązań oraz ładunki) poddane zostały układy z mechanizmu procesu deN₂O. W celu lepszego zobrazowania i skupienia się na najbardziej efektywnych strukturach zastosowano porównanie dwóch wybranych układów – FAU-Cu-O-Zn z grupą OH na cynku (I etap adsorpcja N₂O) oraz CLI-Cu-O-Fe z grupą OH na miedzi (I etap adsorpcja NO) oraz adekwatne do nich układy odniesienia: zeolit FAU-Cu-O-Cu z grupą OH na miedzi (I etap adsorpcja NO) oraz zeolit FAU-Cu-O-Cu z grupą OH na miedzi (I etap adsorpcja N₂O).

Na rysunku 74 przedstawione zostały rzędy i długości wiązań dla układów odniesienia, zeolitu FAU-Cu-O-Cu z grupą OH na Cu w dwóch różnych wariantach. Następnie na rysunku 75 zobrazowane zostały rzędy i długości wiązań dwóch wybranych układów: FAU-Cu-O-Zn z grupą OH na Zn i CLI-Cu-O-Fe z grupą OH na Cu.



Rysunek 74. Wizualizacja długości i rzędów wiązań dla najistotniejszych etapów mechanizmu deN₂O na zeolicie FAU-Cu-O-Cu z grupą OH na Cu: a) etap C2 – adsorpcja NO, b) etap C3 – koadsorpcja NO i N₂O, c) etap C4 – desorpcja N₂ oraz na zeolicie FAU-Cu-O-Cu z grupą OH na Cu: d) etap D2 – adsorpcja N₂O, e) etap D3 – koadsorpcja NO i N₂O i f) etap D4 – desorpcja N₂.

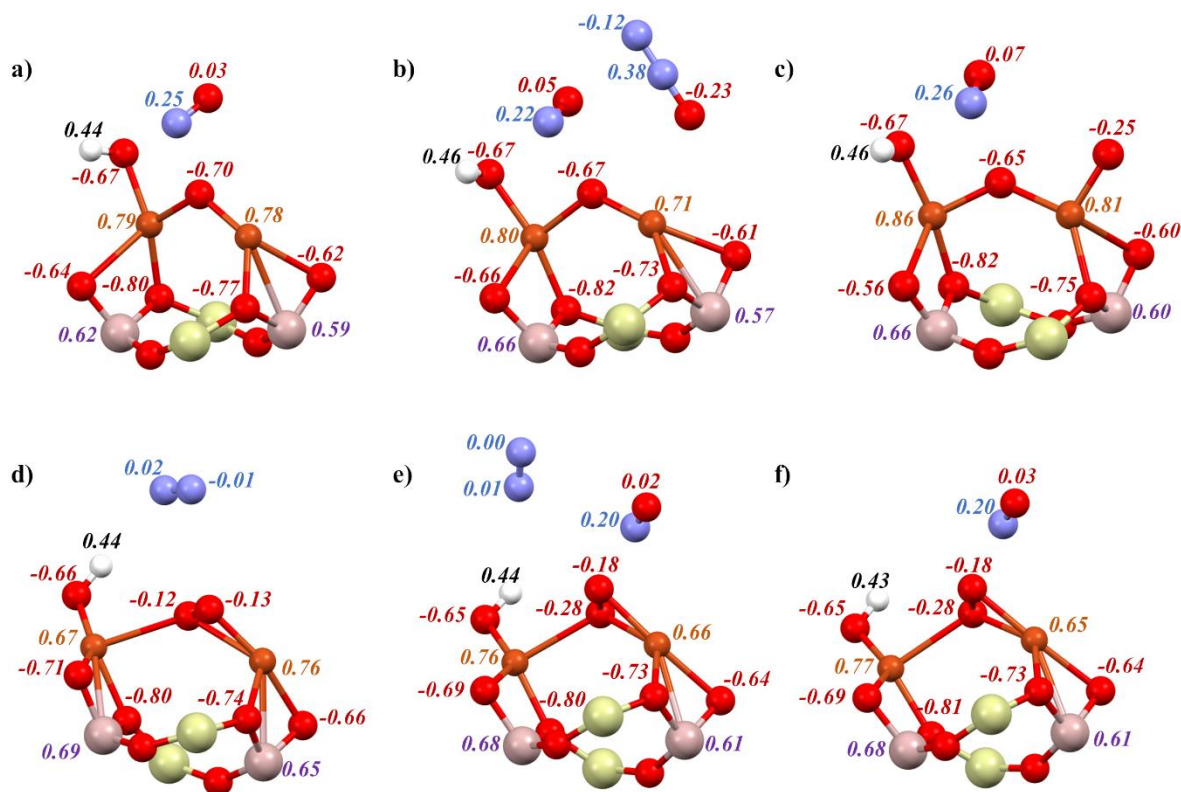


Rysunek 75. Wizualizacja długości i rzędów wiązań dla najistotniejszych etapów mechanizmu deN₂O na zeolicie FAU-Cu-O-Zn z grupą OH na Zn: a) etap J2 – adsorpcja N₂O, b) etap J3 – koadsorpcja NO i N₂O, c) etap J4 – desorpcja N₂ oraz na zeolicie CLI-Cu-O-Fe z grupą OH na Cu: d) etap M2 – adsorpcja NO, e) etap M3 – koadsorpcja NO i N₂O i f) etap M4 – desorpcja N₂.

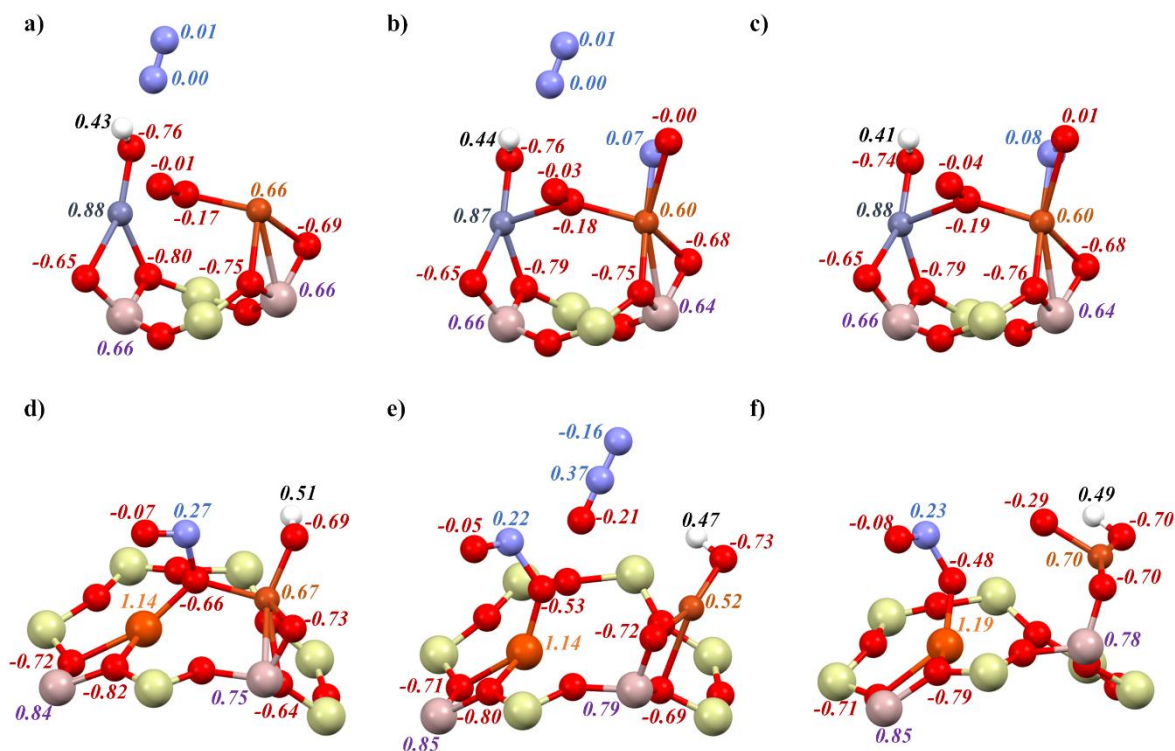
Porównując ze sobą zeolit FAU-Cu-O-Cu i FAU-Cu-O-Zn, gdzie pierwszym etapem jest adsorpcja N₂O możemy zobaczyć, że mechanizm adsorpcji jest bardzo podobny (rys. 74d-f i rys. 75a-c). Cząsteczka N₂ tworzy się od razu po kontakcie N₂O z katalizatorem, a w obydwu układach tlen z N₂O przyłącza się do tlenu mostkowego (rys. 74d i rys. 75a). Jednak w przypadku układu z Cu-O-Zn dochodzi do rozerwania struktury dimeru. Ze względu na dowiedziony charakter stabilizacyjny atomu cynku w tym dimerze ilość energii uwalnianej do otoczenia po adsorpcji NO i odtworzeniu struktury jest czterokrotnie wyższa niż dla układu z dimerem Cu-O-Cu. Po odtworzeniu tej struktury siła wiązania Zn-O_b jest dwukrotnie niższa niż dla Cu-O_b. Dodatkowo w układzie z dimerem Cu-O-Zn dochodzi do adsorpcji cząsteczki NO (rys. 75b), cząsteczka ta nie adsorbuje się na dimerze Cu-O-Cu (rys. 74e). W układzie z atomem cynku zmniejsza to odległość cząsteczki NO od zaadsorbowanego atomu tlenu i ułatwia utworzenie NO₂. Z kolei porównując ze sobą układy FAU-Cu-O-Cu z grupą OH na miedzi oraz CLI-Cu-O-Fe z grupą OH na miedzi (pierwszy etap adsorpcja NO) już w pierwszym etapie adsorpcyjnym mamy do czynienia z różnicą w mechanizmie. W zeolicie FAU cząsteczka NO nie przyłącza się do zeolitu, pozostając w jego pobliżu (rys. 74a). Natomiast w zeolicie CLI cząsteczka ta przyłącza się do dimeru poprzez wiązanie azot – tlen mostkowy (rys. 75d). W procesie koadsorpcji z N₂O w zeolicie FAU nic się nie zmienia, ponieważ cząsteczka N₂O również nie przyłącza się (rys. 74b). W zeolicie CLI dochodzi do kilku zmian po pojawieniu się cząsteczki N₂O w środowisku reakcyjnym. Cząsteczka ta nie przyłącza się, ale powoduje rozerwanie struktury zeolitu (rys. 75e). Atom tlenu mostkowego przesuwa się i tworzy przyłączoną do żelaza cząsteczkę NO₂. Siła wiązania żelaza z tlenem

mostkowym zwiększa się dwukrotnie (z 0.47 do 0.91). W ostatnim etapie dochodzi do desorpcji N₂. Zgodnie z wcześniejszymi wynikami jest to proces endotermiczny dla obu zeolitów, ponieważ N₂O nie jest przyłączone do zeolitu, przez co tlen pozostały po desorpcji cząsteczki azotu musi przemieścić się w pobliże zeolitu i przyłączyć do niego. Dla zeolitu FAU cząsteczka NO w dalszym ciągu nie jest przyłączona (rys. 74c), a w zeolicie CLI nie dochodzi na tym etapie do odtworzenia struktury dimeru (rys. 75f).

Kolejne dwa rysunki 76 i 77 przedstawiają analizę dotyczącą ładunków na atomach w wybranych układach katalitycznych.



Rysunek 76. Wizualizacja ładunków na atomach dla najistotniejszych etapów mechanizmu deN₂O na zeolicie FAU-Cu-O-Cu z grupą OH na Cu: a) etap C2 – adsorpcja NO, b) etap C3 – koadsorpcja NO i N₂O, c) etap C4 – desorpcja N₂ oraz na zeolicie FAU-Cu-O-Cu z grupą OH na Cu: d) etap D2 – adsorpcja N₂O, e) etap D3 – koadsorpcja NO i N₂O i f) etap D4 – desorpcja N₂.



Rysunek 77. Wizualizacja ładunków na atomach dla najistotniejszych etapów mechanizmu deN₂O na zeolicie FAU-Cu-O-Zn z grupą OH na Zn: a) etap J2 – adsorpcja N₂O, b) etap J3 – koadsorpcja NO i N₂O, c) etap J4 – desorpcja N₂ oraz na zeolicie CLI-Cu-O-Fe z grupą OH na Cu: d) etap M2 – adsorpcja NO, e) etap M3 – koadsorpcja NO i N₂O i f) etap M4 – desorpcja N₂.

Ostatnią analizą populacyjną było porównanie ładunków na atomach dla struktur zeolitów na poszczególnych etapach procesu deN₂O. Dla zeolitu FAU z dimerem Cu-O-Cu i dimerem Cu-O-Zn różnice w ładunkach są nieznaczne. Atom miedzi we wszystkich przypadkach jest podobna z wyjątkiem etapu adsorpcji (rys. 76d i 77a). Znaczącą różnicę możemy zobaczyć w ładunkach na atomach tlenu mostkowego oraz tlenu z cząsteczki N₂O. W zeolicie FAU-Cu-O-Cu ładunki te są dwa razy niższe niż w zeolicie FAU-Cu-O-Zn. Dla układu FAU i CLI, gdzie pierwszym etapem jest adsorpcja NO możemy w pierwszej kolejności zauważyć niższy ładunek na atomach miedzi dla zeolitu CLI (rys. 76a-c i 77 d-f), co może wpływać na łatwiejsze rozerwanie wiązania w dimerze pomiędzy miedzią i tlenem mostkowym. Dodatkowo ładunek tlenu mostkowego jest wyższy, co sugeruje mniejsze odpychanie innych atomów tlenu, dzięki czemu cząsteczka NO może przyłączyć się do struktury zeolitu w CLI.

Szczegółowe analizy długości i rzędów wiązań a także ładunków na atomach pozwalają dokładnie przyjrzeć się badanym układom i zachodzącym na nich zmianom. Porównując ze sobą efektywne i nieefektywne układy mamy możliwość zrozumieć zachowanie cząsteczek i przewidywać jakie układy w przyszłości mogą być korzystne w badanym procesie.

5.6 Analiza orbitali molekularnych

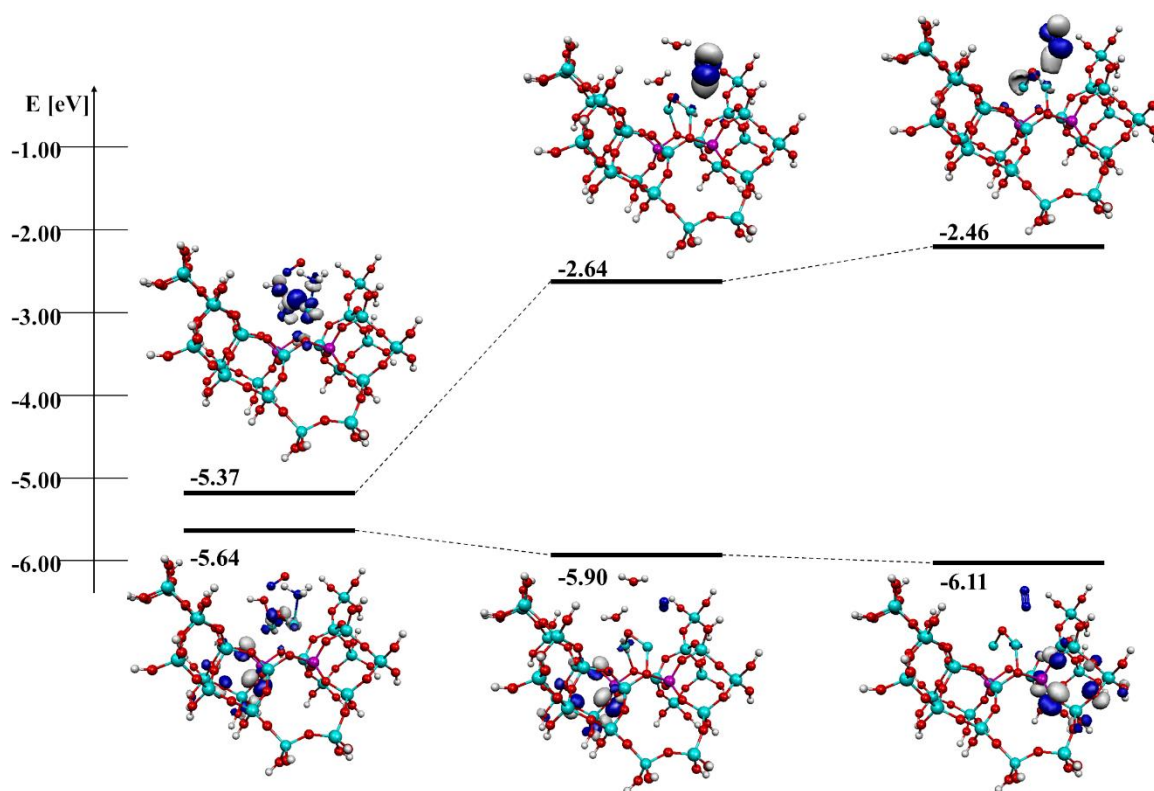
Analiza orbitali molekularnych pozwala na określenie energii przerwy pasmowej pomiędzy orbitalami HOMO/SOMO (z ang. Highest Occupied Molecular Orbital/Singly Occupied Molecular Orbital, czyli Najwyższy Obsadzony Orbital Molekularny/Pojedynczo Obsadzony

Orbital Molekularny) i LUMO (z ang. Lowest Unoccupied Molecular Orbital, czyli Najniższy Nieobsadzony Orbital Molekularny), która odgrywa ważną rolę w określeniu stabilności chemicznej i reaktywności cząsteczki [277]. Im większa różnica tym z większym prawdopodobieństwem możemy stwierdzić, że układ jest stabilny. Dodatkowo różnica ta mówi nam o tym czy układ będzie przewodnikiem (mała różnica), który sprzyja reakcjom redox czy izolatorem (duża różnica), który sprzyja reakcjom z generacją protonów.

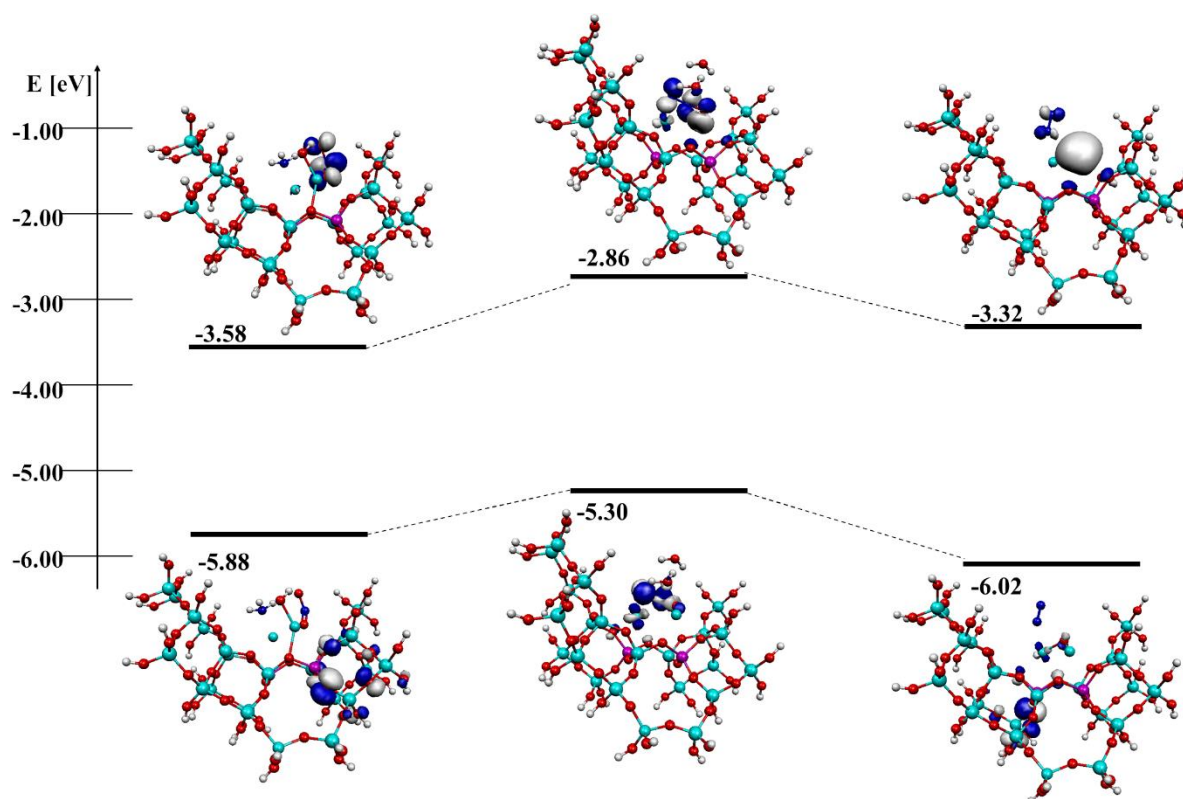
Ze względu na to, że część układów nie jest w swoim stanie podstawowym (nie wszystkie elektrony są sparowane) oprócz standardowych orbitali HOMO i LUMO w niektórych przypadkach, gdzie najniższą energię miała struktura, która posiadała niesparowane elektrony, posłużono się orbitalami SOMO. Jest to najwyższy pojedynczo obsadzony orbital molekularny, który odpowiada orbitalowi HOMO w stanie podstawowym.

Na rysunkach od 78 do 84 przedstawiono wizualizacje orbitali molekularnych dla najbardziej efektywnych układów katalitycznych zarówno w procesie deNO_x jak i deN₂O: FAU-Cu-O-Zn z grupą OH na Zn oraz CLI-Cu-O-Fe z grupą OH na Cu w zestawieniu z układem odniesienia FAU-Cu-O-Cu z grupą OH na Cu.

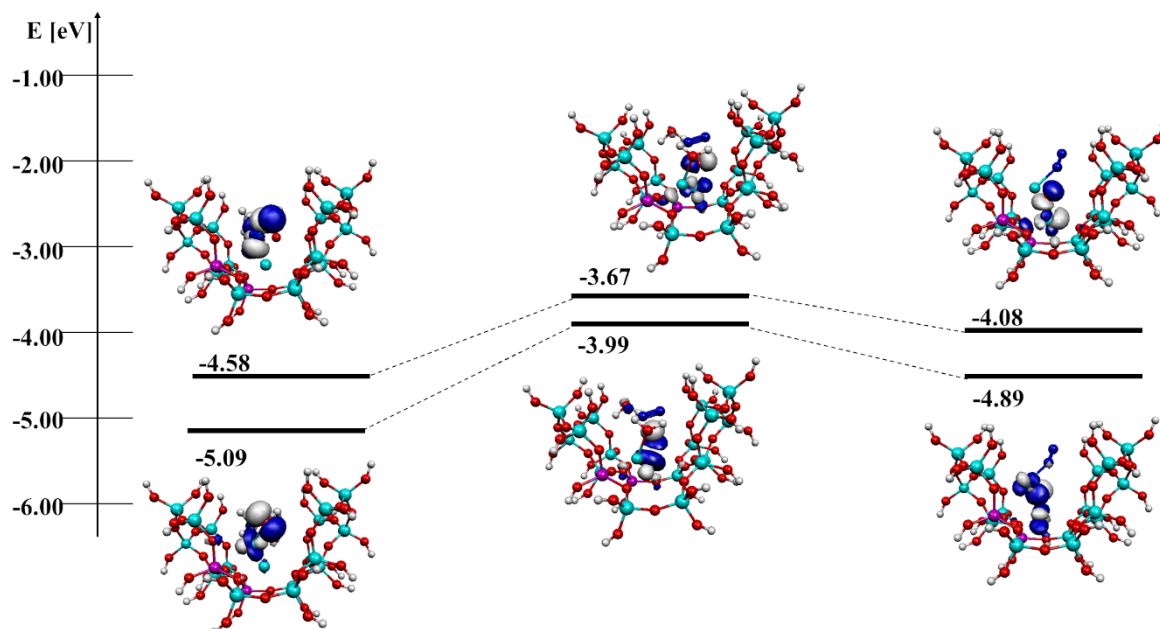
W pierwszej kolejności przeanalizowano orbitale dla procesu deNO_x.



Rysunek 78. Wizualizacja orbitali molekularnych dla etapów reakcji mechanizmu deNO_x na FAU-Cu-O-Cu z grupą OH na atomie miedzi. Kolejno etapy B2, B3, B4 – koadsorpcja, przekształcenie i desorpcja wody. Górna ścieżka orbitale LUMO, dolna ścieżka orbitale SOMO.



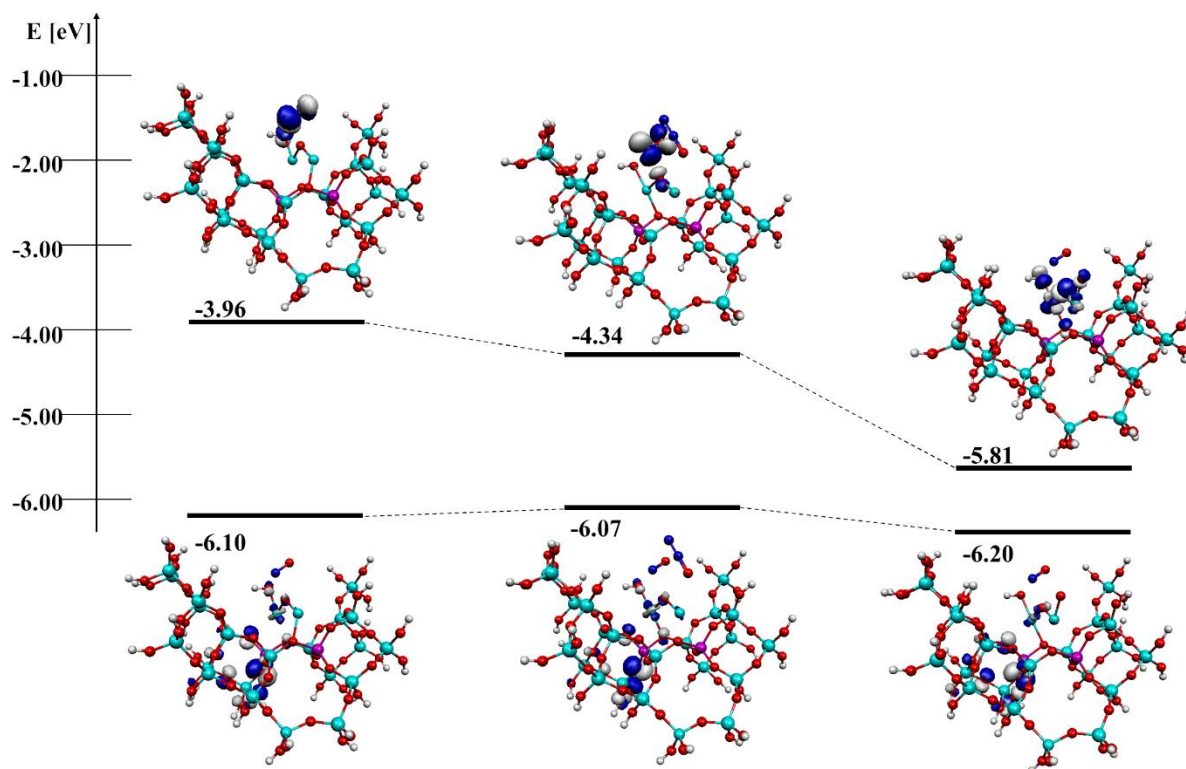
Rysunek 79. Wizualizacja orbitali molekularnych dla etapów reakcji mechanizmu deNOx na FAU-Cu-O-Zn z grupą OH na atomie cynku. Kolejno etapy E2, E3, E4 – koadsorpcja, przekształcenie i desorpcja wody. Górna ścieżka orbitale LUMO, dolna ścieżka orbitale SOMO.



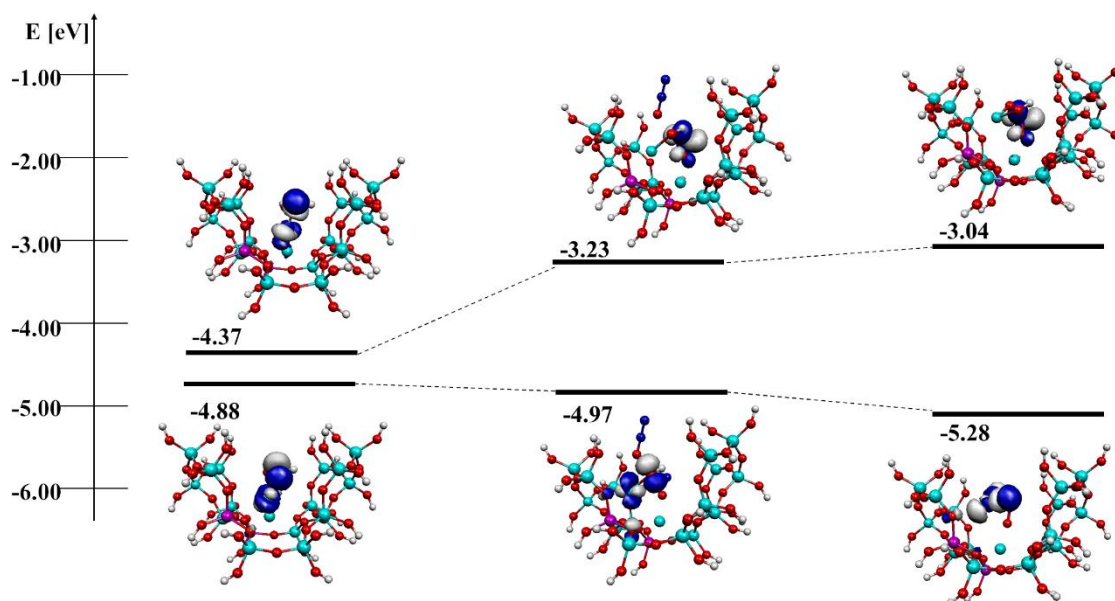
Rysunek 80. Wizualizacja orbitali molekularnych dla etapów reakcji mechanizmu deNOx na CLI-Cu-O-Fe z grupą OH na atomie miedzi. Kolejno etapy G2, G3, G4 – koadsorpcja, przekształcenie i desorpcja wody. Górna ścieżka orbitale LUMO, dolna ścieżka orbitale SOMO.

Energia orbitali LUMO dla układu FAU-Cu-O-Cu ulega zwiększeniu, co jest niekorzystnym zjawiskiem. Wysoka energia orbitalu LUMO w etapie B3 sprawia, że desorpcja cząsteczek wody i przejście do etapu B4 jest związane z koniecznością nakładu energii (rys. 78). Dodatkowo orbital LUMO nie jest umiejscowiony atomie, z którym połączona jest jedna z desorbowanych cząsteczek przez co jest on mniej reaktywny. Inną sytuację mamy w przypadku układu z dimerem Cu-O-Zn (rys. 79). W tym przypadku układ w końcowym etapie obniża swoją energię zarówno dla orbitalu LUMO jak i SOMO. W tej strukturze orbital LUMO umiejscowiony jest na atomach metalu, co wskazuje na jego reaktywność i łatwość desorpcji cząsteczek wody. Dla zeolitu FAU-Cu-O-Cu charakter katalizatora zmienia się z przewodnika (mała różnica energii orbitali w etapie B3) do izolatora (większa różnica między orbitalami w etapie B4 i B5). Charakter katalizatora FAU-Cu-O-Zn pozostaje bez zmian w trakcie trwania procesu. To co znacząco wyróżnia układ z zeolitem CLI to bardzo małe różnice pomiędzy energiami orbitali LUMO i HOMO na poszczególnych etapach mechanizmu (rys. 80). Katalizator ten ma charakter przewodnikowy. Umieszczenie orbitalu LUMO bardzo mało zmienia się w trakcie procesu i koncentruje się na atomach metalu w dimerze.

Następnie przeanalizowano orbitale molekularne dla procesu deN₂O. Dwa pierwsze rysunki 81 i 82 pokazują orbitale dla układów FAU-Cu-O-Cu z grupą OH na Cu oraz FAU-CLI-Cu-O-Fe z grupą OH na Cu, gdzie adsorpcja NO zachodzi jako pierwsza.



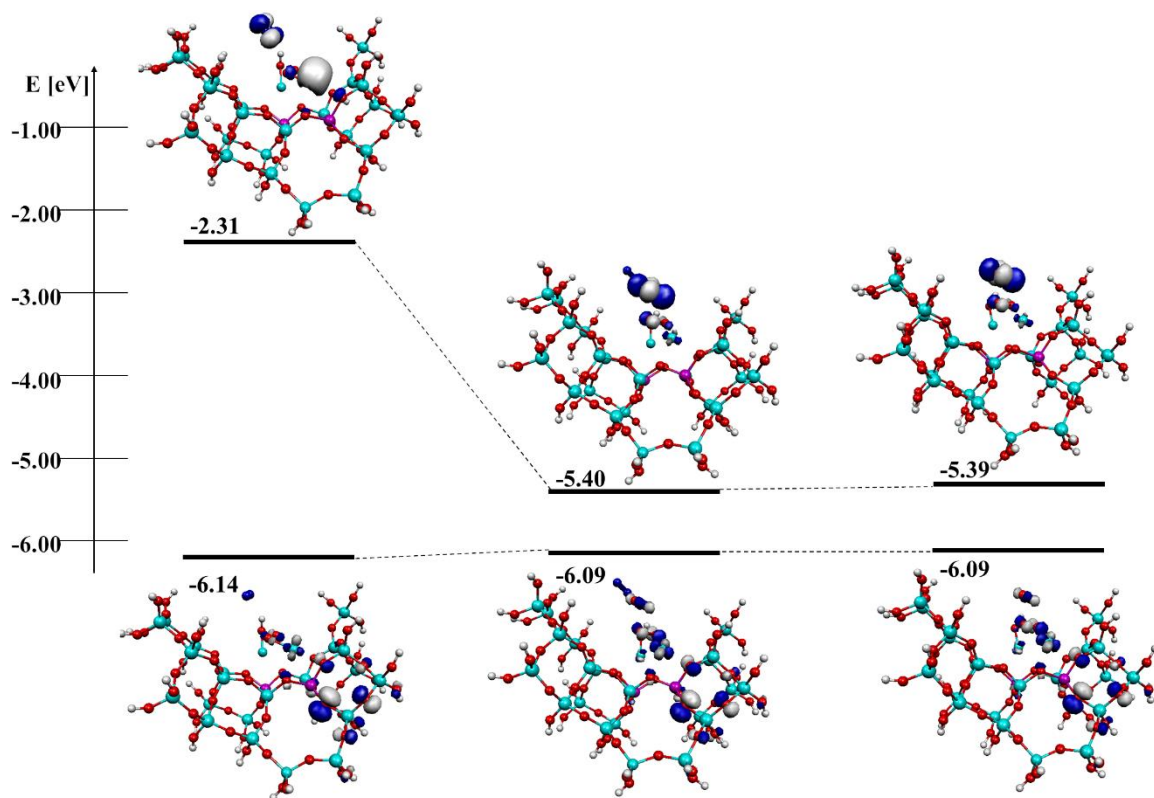
Rysunek 81. Wizualizacja orbitali molekularnych dla etapów reakcji mechanizmu deN₂O na FAU-Cu-O-Cu z grupą OH na atomie miedzi. Kolejno etapy C2, C3, C4 – adsorpcja NO, koadsorpcja NO i N₂O oraz desorpcja azotu. Górna ścieżka orbitale LUMO, dolna ścieżka orbitale SOMO.



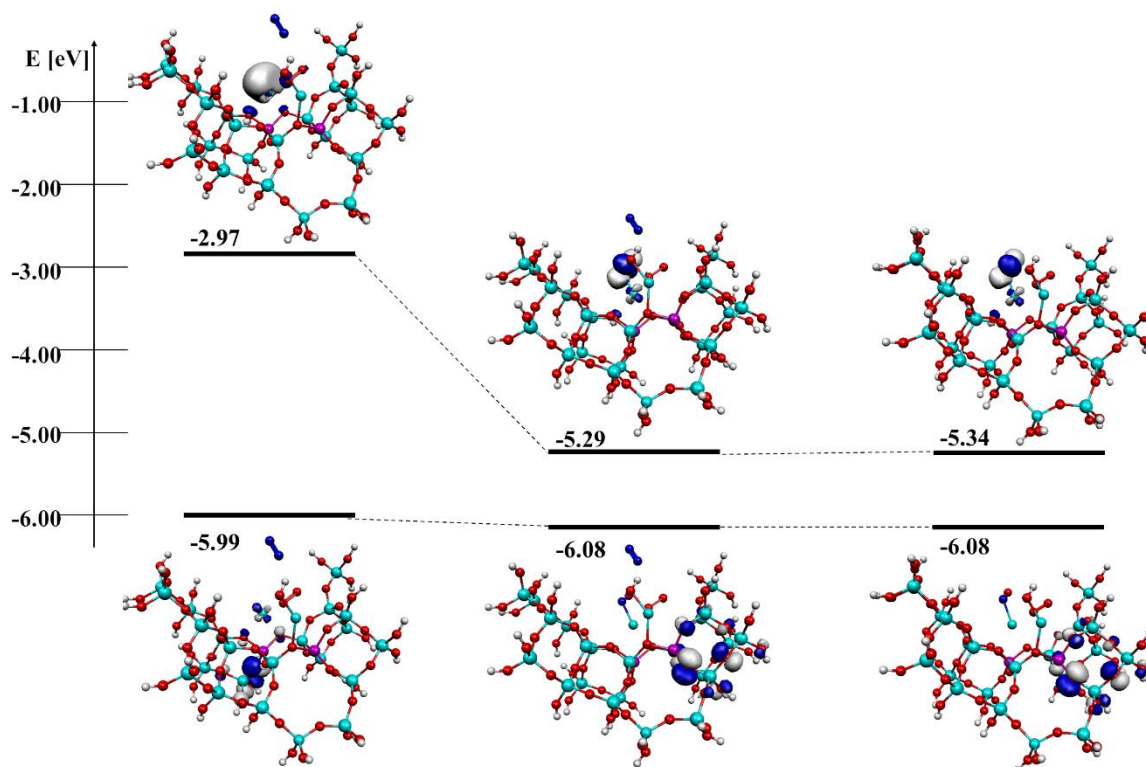
Rysunek 82. Wizualizacja orbitali molekularnych dla etapów reakcji mechanizmu deN₂O na CLI-Cu-O-Fe z grupą OH na atomie miedzi. Kolejno etapy M2, M3, M4 – adsorpcja NO, koadsorpcja NO i N₂O oraz desorpcja azotu. Górna ścieżka orbitale LUMO, dolna ścieżka orbitale SOMO.

W tym przypadku obydwa układy wykazują bardzo podobne bariery energetyczne w mechanizmie. Dla zeolitu FAU energia orbitali zmniejsza się zarówno dla ścieżki LUMO jak i SOMO (rys. 81). Mimo to układ potrzebuje energii do desorpcji N₂O, co wynika z nieprzyłączenia się tej cząsteczki do układu katalitycznego. Dodatkowo możemy też zauważyć, że katalizator zmienia swój charakter z izolatora (duża przerwa między orbitalami) w stronę przewodnika (zmniejszenie przerwy między orbitalami). W zeolicie CLI dochodzi natomiast do nieznacznego przesunięcia charakteru katalizatora z przewodnika w stronę izolatora, ponieważ różnica między poziomami energetycznymi orbitali zwiększa się w miarę prowadzenia procesu (rys. 82). W tym przypadku niekorzystna bariera energetyczna występuje na etapie desorpcji N₂O, które nie jest połączone z katalizatorem i nie jest objęte orbitalem LUMO (niska reaktywność). Dlatego ten właśnie etap jest limitujący.

Ostatniej analizie podlegały orbitale molekularne dla układów FAU-Cu-O-Cu z grupą OH na Cu i FAU-Cu-O-Zn z grupą OH na Zn (rys. 83 i 84).



Rysunek 83. Wizualizacja orbitali molekularnych dla etapów reakcji mechanizmu deN₂O na FAU-Cu-O-Cu z grupą OH na atomie miedzi. Kolejno etapy D2, D3, D4 – adsorpcja N₂O, koadsorpcja NO i N₂O oraz desorpcja azotu. Górna ścieżka orbitale LUMO, dolna ścieżka orbitale SOMO.



Rysunek 84. Wizualizacja orbitali molekularnych dla etapów reakcji mechanizmu deN₂O na FAU-Cu-O-Zn z grupą OH na atomie cynku. Kolejno etapy J2, J3, J4 – adsorpcja N₂O, koadsorpcja NO i N₂O oraz desorpcja azotu. Górna ścieżka orbitale LUMO, dolna ścieżka orbitale SOMO.

Analizując orbitale układu FAU-Cu-O-Cu (rys. 83), gdzie adsorpcja rozpoczyna się od N₂O możemy zobaczyć bardzo drastyczną zmianę charakteru katalizatora z izolatora do przewodnika. Zmiany jakie następnie zachodzą na orbitalach są nieznaczne i zgodnie z danymi dotyczącymi energii mechanizmu układ właściwie samoistnie przechodzi na kolejne etapy reakcji. Niemalże identyczna sytuacja ma miejsce dla układu FAU-Cu-O-Zn (rys. 84). Jedyną różnicą jest tutaj brak obecności orbitalu LUMO na cząsteczkę N₂, przez co w mechanizmie jej desorpcja dla układu Cu-O-Zn jest endotermiczna. Układy te wykazują bardzo zbliżoną efektywność.

5.7 Analiza wibracyjna

Badania teoretyczne pozwalają w stosunkowo krótkim czasie i z niskim nakładem finansowym sprawdzić wiele różnych struktur i możliwości ich wykorzystania w procesach chemicznych. Dla niektórych wcześniej wymienionych struktur zostały również przeprowadzone obliczenia wibracyjne, a wyniki zostały opublikowane [225,278]. Przeprowadzenie tego typu analiz pozwala następnie porównać otrzymane wyniki z danymi eksperymentalnymi otrzymanymi metodą spektroskopii w podczerwieni (IR). Wskazanie jakie wibracje pojawiają się w widmie eksperymentalnym i porównanie ich z danymi teoretycznymi umożliwi nam dokładne określenie z jakimi układami metalicznymi mamy do czynienia na powierzchni katalizatora i czy są to zdyspergowane pojedyncze atomy czy też dimery lub większe oligomery. Obliczenia wibracji oraz analiza została przedstawiona w publikacji zawartej w załączniku 11.2.

6. Podsumowanie i wnioski

Podsumowując przedstawione wyniki możemy stwierdzić, że modelowanie teoretyczne procesów przemysłowych pozwala na sprawdzenie wielu różnych materiałów katalitycznych, a także modelować różne warunki prowadzonego procesu. Dodatkowo bardzo istotny jest fakt, że badania te nie powodują negatywnych skutków ekonomicznych – nie generują odpadów, nie zużywają substancji chemicznych, które w wielu przypadkach stanowią istotną składową budżetu badań eksperymentalnych.

Przeprowadzenie badań procesu deNO_x i deN₂O na różnych układach katalitycznych, z wykorzystaniem dimerów metalicznych M-O-M pokazują jak istotna w tych mechanizmach jest dynamika zmian wiązań dimerów M-O-M w rzeczywistych warunkach procesowych w tym obecności wilgoci w układzie reakcyjnym. Przeprowadzone badania są istotne, aby kompleksowo zrozumieć charakter procesu deNO_x i deN₂O w warunkach przemysłowych i w jak najbardziej korzystny sposób wspomagać wybór odpowiedniego układu katalitycznego. A także udowodnić, że istnieje możliwość wykorzystania jednego układu katalitycznego do współwystępowania tych dwóch procesów.

Przedstawione badania dowiodły, że jednym z istotniejszych etapów limitujących proces deNO_x jest tworzenie się produktu ubocznego w postaci grupy diimidowej -N₂H. Tworzenie tego półproduktu można poniekąd uniknąć w trakcie prowadzenia procesu na częściowo uwodnionym katalizatorze, ale tego typu układ może generować barierę energetyczną na innym etapie (np. desorpcji H₂O). Bardzo istotnym aspektem przeprowadzonych badań było udowodnienie, że układ katalityczny zachowuje się inaczej w różnych warunkach procesowych, a dodatkowo każdy badany dimer metaliczny może posiadać inną efektywność w zależności od użytego zeolitu jako nośnika.

Dodatkowo zaprezentowane badania wskazały możliwość współprowadzenia procesu deNO_x i deN₂O oraz wskazały układy katalityczne, które mogą być efektywne w przypadku kombinacji tych procesów. Jest to zeolit FAU z dimerem Cu-O-Zn i grupą hydroksylową na atomie cynku oraz zeolit CLI z dimerem Cu-O-Fe z grupą hydroksylową na atomie miedzi.

Szereg przeprowadzonych analiz takich jak analiza populacyjna dotycząca rzędów i długości wiązań oraz ładunków na atomach, analiza orbitali molekularnych czy analiza wibracyjna pozwala na dokładne zbadanie układu katalitycznego na poszczególnych etapach procesu, co bywa niemożliwe w warunkach eksperymentalnych ze względu na np. krótki czas przejścia z jednego etapu do drugiego lub krótki czas istnienia półproduktów w trakcie reakcji.

Zestawienie danych teoretycznych z danymi eksperymentalnymi pozwala kompleksowo opisać mechanizm danego procesu przemysłowego i daje szansę na znaczące usprawnienie tego procesu.

7. Literatura

- [1] Koshland Jr DE. The molecule of the year. *Science*. 1992;258(5090):1861.
- [2] Ignarro LJ. Nitric oxide : biology and pathobiology. 1st ed. San Diego: Academic Press; 2000.
- [3] Altshuller AP, Bufalini JJ. Photochemical aspects of air pollution. Review. *Environmental Science & Technology*. 1971;5(1):39–64.
- [4] Hughes MN. Chapter One - Chemistry of Nitric Oxide and Related Species. In: Globins and Other Nitric Oxide-Reactive Proteins, Part A. Methods in Enzymology. Volume 436. Academic Press; 2008. p. 3-19.
- [5] Gillette RH, Eyster EH. The Fundamental Rotation-Vibration Band of Nitric Oxide. *Physical Review*. 1939;56:1113.
- [6] Toledo JC, Augusto O. Connecting the Chemical and Biological Properties of Nitric Oxide. *Chemical Research in Toxicology*. 2012;25(5),975-989.
- [7] Lew V, McKay E, Maze M. Past, present, and future of nitrous oxide. *British Medical Bulletin*. 2018;125(1):103–119.
- [8] Leontev AV, Fomicheva OA, Proskurnina MV, Zefirov NS. Modern chemistry of nitrous oxide. *Russian Chemical Reviews*. 2001;70(2):91-104.
- [9] Allan M, Skalicky T. Structures in elastic, vibrational, and dissociative electron attachment cross sections in N₂O near threshold. *Journal Of Physics B: Atomic, Molecular And Optical Physics*. 2003;36:3397–3409.
- [10] Bryant M, Reeve SW, Burns WA. Observation and Analysis of N₂O Rotation–Vibration Spectra. *Journal of Chemical Education*. 2008;85(1):121.
- [11] Clark, W. The Natural History of Nitre. Printed by E. Okes for Nathaniel Brook: the Angel in Cornhill, London; 1670.
- [12] Partington, JR. General and Inorganic Chemistry. The Macmillan Company, London; 1946.
- [13] Moore GE. The Spectrum of Nitrogen Dioxide in the 1.4–3.4 μ Region and the Vibrational and Rotational Constants of the NO₂ Molecule. *Journal of the Optical Society of America*. 1953;43(11):1045-1050.
- [14] Harris L, Benedict WS, King GW. Form and Vibrational Frequencies of the NO₂ Molecule. *Nature*. 1933;131:621.
- [15] Harris L, King GW, Benedict WS, Pearse RWB. The Ultraviolet Absorption of NO₂. *The Journal of Chemical Physics*. 1940; 8:765.
- [16] Diamond, MS, Wood R. Limited Regional Aerosol and Cloud Microphysical Changes Despite Unprecedented Decline in Nitrogen Oxide Pollution During the February 2020 COVID-19 Shutdown in China. *Geophysical Research Letters*. 2020;47,17: e2020GL088913.
- [17] EEA Report; No 09/2020. Air quality in Europe — 2020 report. ISSN 1977-8449. Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2020.
- [18] Song W, Liu X-Y, Hu C-C, Chen G-Y, Liu X-J, Walters WW, Michalski G, Liu C-Q. Important contributions of non-fossil fuel nitrogen oxides emissions. *Nature Communications*. 2021;12:243.
- [19] Jiang Z, Zhu R, Miyazaki K, McDonald BC, Klimont Z, Zheng B, Boersma KF, Zhang Q, Worden H, Worden JR, Henze DK, Jones DBA, Denier van der Gon HAC, Eskes H. Decadal Variabilities in Tropospheric Nitrogen Oxides Over United States, Europe, and China. *JGR Atmospheres*. 2022;127,3:e2021JD035872.
- [20] Dyrektywa 94/12/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23 marca 1994 r. Dostęp: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/ALL/?uri=CELEX:31994L0012> (23.01.2023r.)
- [21] Rozporządzenie Komisji (UE) NR 459/2012 z dnia 29 maja 2012 r. Dostęp: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/TXT/?uri=celex:32012R0459> (23.01.2023r.)
- [22] Ntziachristos L, Papadopoulos G, Samos Z, Tsalikidis N, Mellios G, Dimaratos A, Kontses A, Kontses D, Samaras Z. Euro 7 Impact Assessment Study. Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2022
- [23] Dorota Ziemkowska. trans.info [Internet]. Ostra krytyka normy Euro 7. Spowoduje potężne, dodatkowe wydatki, a efekty będą mizerne [19.01.2023r.]. Dostęp: <https://trans.info/pl/ostra-krytyka-euro-7-322042> (23.01.2023r.)
- [24] Boningari T, Smirniotis PG. Impact of nitrogen oxides on the environment and human health: Mn-based materials for the NO_x abatement. *Current Opinion in Chemical Engineering*. 2016;13:133–141
- [25] Peel JL, Haeuber R, Garcia V, Russell AG, Neas L. Impact of nitrogen and climate change interactions on ambient air pollution and human health. *Biogeochemistry*. 2013;114:121–134.
- [26] Li M, Zhang R, Wang H, Chen H, Wei Y. Role of the exposure facets upon diverse morphologies of cobalt spinels on catalytic deN₂O proces. *Catalysis Today*. 2021;376,15: 177-187.
- [27] Muller R. The impact of the rise in atmospheric nitrous oxide on stratospheric ozone. *Ambio*. 2021;50:35–39.
- [28] Henschel S, Le Tertre A, Atkinson RW, Querol Q, Pandolfi M, Zeka A, Haluza D, Analitis A, Katsouyanni K, Bouland C, Pascal M, Medina S, Goodman PG. Trends of nitrogen oxides in ambient air in nine European cities between 1999 and 2010. *Atmospheric Environment*. 2015;117:234-241.
- [29] WHO, 2013. Review of Evidence on Health Aspects on Air Pollution e REVIHAAP Project. Technical Report. WHO Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark.

- [30] Erickson LE, Newmark GL, Higgins MJ, Wang Z. Nitrogen oxides and ozone in urban air: A review of 50 plus years of progres. *Environmental Progress & Sustainable Energy*. 2020;39,6: e13484.
- [31] Lecomte T, Ferrería de la Fuente JF, Neuwahl F, Canova M, Pinasseau A, Jankov I, Brinkmann T, Roudier S, Sancho LD. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Large Combustion Plants. Industrial Emissions Directive 2010/75/EU (Integrated Pollution Prevention and Control). Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2017.
- [32] Anichkov SN, Zykov AM, Tumanovskii AG, Kulish ON, Zaporozhskii KI. Development of SNCR Technology and Prospects of Its Application. *Thermal Engineering*. 2021;68:510–515.
- [33] Wielgosiński G, Czerwińska J, Szymańska O, Bujak J. Simultaneous NOx and Dioxin Removal in the SNCR Process. *Sustainability*. 2020;12,14:5766.
- [34] Lyon, R.K. Method for the Reduction of the Concentration of NO in Combustion Effluents Using NH3-.U.S. Patent 3,900,554, 19 August 1975.
- [35] Lyon R. The Chemistry of the Thermal DeNOx Process: A Review of the Technology's Possible Application to control of NOx from Diesel Engines. 7th Diesel Engine Emissions Reduction (DEER) Workshop 2001, Portsmouth, VA (US), 08/05/2001--08/09/2001.
- [36] Rota R. Chemical Kinetic Analysis of the Thermal DeNOx Process at High Reactant Concentration. *Chemical Engineering & Technology*. 2001;24,5: 539-541.
- [37] O'Sullivan D. Method uses urea to rid flue gas of NO. *Chemical & Engineering News Archive*. 1988;66,16:22.
- [38] Rota R, Antos D, Zanoelo EF, Morbidelli M. Experimental and modeling analysis of the NOxOUT proces. *Chemical Engineering Science*. 2002;57:27–38.
- [39] Lyon RK, Cole JA. A reexamination of the RapreNOx proces. *Combustion and Flame*. 1990;82,3–4:435-443.
- [40] Burström PEC, Antos D, Lundström TS, Marjavaara BD. A validated CFD model for prediction of selective non-catalytic reduction of nitric oxide by cyanuric acid. *Progress in Computational Fluid Dynamics*. 2016;16,2:108 – 117.
- [41] Zhao Q, Zhang Z, Runa A, Wu J Application of SNCR denitration technology in circulating fluidized bed boiler. *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*. 2021;804:042021.
- [42] Zhou QY, Wang PC, Jiang X, Jiang WJ, Application of SNCR Denitrification Technology for Flue Gas From Cement Kilns: A Mini Review. *Recent Innovations in Chemical Engineering*. 2015;8,1:14-24.
- [43] Gao Y, Pan W, Guo R, Zhen W, Zhang Q, Shi C, Zhao X. Review of Denitration by SNCR in Cement Kilns. *Advanced Materials Research* 2014;864-867:1474-1477.
- [44] Locci C, Vervisch L, Farcy B, Domingo P, Perret N. Selective Non-catalytic Reduction (SNCR) of Nitrogen Oxide Emissions: A Perspective from Numerical Modeling. *Flow, Turbulence and Combustion*. 2014;100:301–340.
- [45] Zhao Y, Feng J, Chen Y, Fan H, Bai W. Thermal process and NO emission reduction characteristics of a new-type coke oven regenerator coupled with SNCR proces. *Fuel*. 2021;305:121510
- [46] Mousavi SM, Fatehi H, Bai XS. Numerical study of the combustion and application of SNCR for NOx reduction in a lab-scale biomass boiler. *Fuel*. 2021;293:120154.
- [47] Wang YL, Li N, Zhang HZ, Cui SP, Zhang YN. Effect of the Cement Raw Meal Rate Value on SNCR deNOx Efficiency with NH3 as Reducing Agent. *Materials Science Forum*. 2019;944:1215-1220.
- [48] Zhang L, Wei X, Zhang Z, Li S. Modeling De-NOx by Injection Ammonia in High Temperature Zone of Cement Precalciner. *Journal of Thermal Science*. 2021;30:636–643.
- [49] Srivastava RK, Hall RE, Khan S, Culligan K, Lani BW. Nitrogen Oxides Emission Control Options for Coal-Fired Electric Utility Boilers. *Journal of the Air & Waste Management Association*. 2005;55,9:1367-88.
- [50] Ferella F. A review on management and recycling of spent selective catalytic reduction catalysts. *Journal of Cleaner Production*. 2020;246:118990.
- [51] Chenga X, Bi XT. A review of recent advances in selective catalytic NOx reduction reactor technologies. *Particuology*. 2014;16:1-18.
- [52] Maizak D, Wilberforce T, Olabi AG. DeNOx removal techniques for automotive applications – A review. *Environmental Advances*. 2020;2:100021.
- [53] Bendrich M, Scheuer A, Hayes RE, Votsmeier M. Unified Mechanistic Model for Standard SCR, Fast SCR, and NO2 SCR over a Copper Chabazite Catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2018;222:76-87.
- [54] Colombo M, Nova I, Tronconi E. A comparative study of the NH3-SCR reactions over a Cu-zeolite and a Fe-zeolite catalyst. *Catalysis Today*. 2010;151:223-230.
- [55] Han J, Wang A, Isapour G, Härelind H, Skoglundh M, Creaser D, Olsson L. N2O Formation during NH3-SCR over Different Zeolite Frameworks: Effect of Framework Structure, Copper Species, and Water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2021;60,49:17826-17839.
- [56] Chen HY, Wei Z, Kollar M, Gao F, Wang Y, Szanyi J, Peden CHF. A comparative study of N2O formation during the selective catalytic reduction of NOx with NH3 on zeolite supported Cu catalysts. *Journal of Catalysis*. 2015;329:490-498.

- [57] Szymaszek A, Samojeden B, Motak M. The Deactivation of Industrial SCR Catalysts—A Short Review. *Energies*. 2020;13:3870.
- [58] Święs A, Kowalczyk A, Rutkowska M, Díaz U, Palomares AE, Chmielarz L. Ferrierite and Its Delaminated and Silica-Intercalated Forms Modified with Copper as Effective Catalysts for NH₃-SCR Process. *Catalysts*. 2020;10:734.
- [59] Chen C, Cao Y, Liu S, Chen J, Jia W. Review on the latest developments in modified vanadium-titanium-based SCR catalysts. *Chinese Journal of Catalysis*. 2018;39:1347–1365.
- [60] Szymaszek A, Kubel M, Samojeden B, Motak M. Modified bentonite-derived materials as catalysts for selective catalytic reduction of nitrogen oxides. *Chemical and Process Engineering*. 2020;41,1:13–24.
- [61] Liu ZG, Ottinger NA, Creemeens CM. Vanadium and tungsten release from V-based selective catalytic reduction diesel aftertreatment. *Atmospheric Environment*. 2015;104:154e161.
- [62] Huang Z, Li H, Gao J, Gu X, Zheng L, Hu P, Xin Y, Chen J, Chen Y, Zhang Z, Chen J, Tang X. Alkali- and Sulfur-Resistant Tungsten-Based Catalysts for NO_x Emissions Control. *Environmental Science & Technology*. 2015;49:14460–14465.
- [63] Kwona DW, Park KH, Hong SC. Enhancement of SCR activity and SO₂ resistance on VO_x/TiO₂ catalyst by addition of molybdenum. *Chemical Engineering Journal*. 2016;84:315–324.
- [64] Chen J, Huang W, Bao S, Zhang W, Liang T, Zheng S, Yi L, Guo L, Wu X. A review on the characterization of metal active sites over Cu-based and Fe-based zeolites for NH₃-SCR. *RSC Advances*. 2022;12:27746–27765.
- [65] Feng YS, Liu SG, Chen CW, Zhao HY, Xu YS. Research Progress of Low-temperature SCR DeNO_x Catalysts. *Applied Mechanics and Materials*. 2013;320:629–638.
- [66] Xin Y, Li Q, Zhang Z. Zeolitic Materials for DeNO_x Selective Catalytic Reduction. *ChemCatChem* 2018;10:29 – 41.
- [67] Luo J, Xu H, Liang X, Wu S, Liu Z, Tie Y, Li M, Yang D. Research progress on selective catalytic reduction of NO_x by NH₃ over copper zeolite catalysts at low temperature: reaction mechanism and catalyst deactivation. *Research on Chemical Intermediates*. 2022
- [68] Qi X, Wang Y, Liu C, Liu Q. The Challenges and Comprehensive Evolution of Cu-Based Zeolite Catalysts for SCR Systems in Diesel Vehicles: A Review. *Catalysis Surveys from Asia*. 2022
- [69] Gao F. Fe-Exchanged Small-Pore Zeolites as Ammonia Selective Catalytic Reduction (NH₃-SCR) Catalysts. *Catalysts*. 2020;10:1324.
- [70] Inger M, Moszowski B, Ruzsak M, Rajewski J, Wilk M. Two-Stage Catalytic Abatement of N₂O Emission in Nitric Acid Plants. *Catalysts* 2020;10:987.
- [71] Inger M, Dobrzyńska-Inger A, Rajewski J, Wilk M. Optimization of Ammonia Oxidation Using Response Surface Methodology. *Catalysts* 2019, 9, 249.
- [72] Isupova LA, Ivanova YA. Removal of Nitrous Oxide in Nitric Acid Production. *Kinetics and Catalysis*, 2019;60,6:744–760.
- [73] Kapteijn F, Rodriguez-Mirasol J, Moulijn JA. Heterogeneous catalytic decomposition of nitrous oxide. *Applied Catalysis B: Environmental*. 1996;9,1-4:25-64.
- [74] Moden B, Costa PD, Lee DK, Iglesia E. Transient Studies of Oxygen Removal Pathways and Catalytic Redox Cycles during NO Decomposition on Cu-ZSM5. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2002;106:9633-9641.
- [75] Pietrzyk P, Zasada F, Piskorz W, Kotarba A, Sojka Z. Computational spectroscopy and DFT investigations into nitrogen and oxygen bond breaking and bond making processes in model deNO_x and deN₂O reactions. *Catalysis Today* 2007;119:219–227.
- [76] Inger M, Rajewski J, Ruzsak M, Wilk M. The influence of NO_x presence on the catalytic N₂O decomposition over the supported double-promoted cobalt spinel catalyst. *Chemical Papers*. 2019;73:1979–1986.
- [77] Heyden A, Peters B, Bell AT, Keil FJ. Comprehensive DFT Study of Nitrous Oxide Decomposition over Fe-ZSM-5. *The Journal of Physical Chemistry B* 2005;109:1857-1873.
- [78] van den Brink RW, Booneveld S, Verhaak MJFM, de Bruijn FA. Selective catalytic reduction of N₂O and NO_x in a single reactor in the nitric acid industry. *Catalysis Today* 2002; 75:227–232.
- [79] Prestipino C, Berlier G, Llabres i Xamena FL, Spoto G, Bordiga S, Zecchina A, Turnes Palomino G, Yamamoto T, Lamberti C. An in situ temperature dependent IR, EPR and high resolution XANES study on the NO/Cu+ZSM-5 interaction. *Chemical Physics Letters* 2002;363:389–396.
- [80] Li Y, Armor JN. Simultaneous, catalytic removal of nitric oxide and nitrous oxide. *Applied Catalysis B: Environmental* 1993;3,1:55-60.
- [81] Sojka Z, Che M. EPR Investigation of the Activation of N₂O on Mo/SiO₂ Catalysts via Electron Transfer: From N₂O as a Ligand to Adsorbed O⁻ Ion. *The Journal of Physical Chemistry A* 1996;100:14776-14785.
- [82] Karlson EJ, Nygren MA, Pettersson LGM. Theoretical Study on the Decomposition of N₂O over Alkaline Earth Metal-Oxides: MgO-BaO. *The Journal of Physical Chemistry A* 2002;106:7868-7875.
- [83] Ribera A, Arends LWCE, de Vries S, Perez-Ramirez J, Sheldon RA. Preparation, Characterization, and Performance of FeZSM-5 for the Selective Oxidation of Benzene to Phenol with N₂O. *Journal of Catalysis* 2000:195:287–297.

- [84] Mauvezin M, Delahay G, Kißlich F, Coq B, r S. Catalytic reduction of N₂O by NH₃ in presence of oxygen using Fe-exchanged zeolites. *Catalysis Letters*. 1999;62:41–44.
- [85] Perez-Ramirez J, Kapteijn F, Mul G, Moulijn JA. NO-Assisted N₂O Decomposition over Fe-Based Catalysts: Effects of Gas-Phase Composition and Catalyst Constitution. *Journal of Catalysis*. 2002;208:211–223.
- [86] Zeng J, Chen S, Fan Z, Wang C, Chang H, Li J. Simultaneous Selective Catalytic Reduction of NO and N₂O by NH₃ over Fe-Zeolite Catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2020;59,44:19500–19509.
- [87] Cheng J, Zheng D, Yu G, Xu R, Dai C, Liu N, Wang N, Chen B. N₂O Catalytic Decomposition and NH₃-SCR Coupling Reactions over Fe-SSZ-13 Catalyst: Mechanisms and Interactions Unraveling via Experiments and DFT Calculations. *ACS Catalysis* 2023;13,2:934–947.
- [88] Ye B, Jeong B, Lee MJ, Kim TH, Park SS, Jung J, Lee S, Kim HD. Recent trends in vanadium-based SCR catalysts for NO_x reduction in industrial applications: stationary sources. *Nano Convergence*. 2022;9:51.
- [89] Huang L, Zeng Y, Gao Y, Wang H, Zong Y, Chang Z, Zhang S, Han P, Yu Y. Promotional effect of phosphorus addition on improving the SO₂ resistance of V₂O₅-MoO₃/TiO₂ catalyst for NH₃-SCR of NO. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2022;163:110566.
- [90] Gao Y, Luan T, Lv T, Xu H. The Mo Loading Effect on Thermo Stability and SO₂ Oxidation of SCR Catalyst. *Advanced Materials Research*. 2012;573-574:58-62.
- [91] Guo K, Ji J, Song W, Sun J, Tang C, Dong L. Conquering ammonium bisulfate poison over low-temperature NH₃-SCR catalysts: A critical review. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2021;297:120388.
- [92] Chen W, Zou R, Wang X. Toward an Atomic-Level Understanding of the Catalytic Mechanism of Selective Catalytic Reduction of NO_x with NH₃. *ACS Catalysis*. 2022;12:14347–14375.
- [93] Ramis G, Busca G, Bregani F, Forzatti P. Fourier transform-infrared study of the adsorption and coadsorption of nitric oxide, nitrogen dioxide and ammonia on vanadia-titania and mechanism of selective catalytic reduction. *Applied Catalysis* 1990;64:259-278.
- [94] Marberger A, Ferri D, Elsener M, Kröcher O. The Significance of Lewis Acid Sites for the Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide on Vanadium-Based Catalysts. *Angewandte Chemie International Edition*. 2016;55:11989–11994.
- [95] Topsoe NY. Mechanism of the Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Ammonia Elucidated by in Situ On-Line Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Science*. 1994;265,5176:1217-1219.
- [96] Zhu M, Lai JK, Tumuluri U, Wu Z, Wachs IE. Nature of Active Sites and Surface Intermediates during SCR of NO with NH₃ by Supported V₂O₅-WO₃/TiO₂ Catalysts. *Journal of the American Chemical Society*. 2017;139:15624–15627.
- [97] Topsoe NY, Dumesic JA, Topsoe H. Vanadia-Titania Catalysts for Selective Catalytic Reduction of Nitric-Oxide by Ammonia: I.I. Studies of Active Sites and Formulation of Catalytic Cycles. *Journal of Catalysis* 1995;151,1:241-252.
- [98] Yin X, Han H, Gunji I, Endou A, Ammal SSC, Kubo M, Miyamoto A. NH₃ Adsorption on the Brønsted and Lewis Acid Sites of V₂O₅(010): A Periodic Density Functional Study. *The Journal of Physical Chemistry B*. 1999;103,22:4701–4706.
- [99] Anstrom, M, Topsøe NY, Dumesic JA. Density functional theory studies of mechanistic aspects of the SCR reaction on vanadium oxide catalysts. *Journal of Catalysis* 2003;213:115–125.
- [100] Arnarson L, Falsig H, Rasmussen SB, Lauritsen JV, Moses PG. The reaction mechanism for the SCR process on monomer V⁵⁺ sites and the effect of modified Brønsted acidity. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2016;18:17071.
- [101] He G, Lian Z, Yu Y, Yang Y, Liu K, Shi X, Yan Z, Shan W, He H. Polymeric vanadyl species determine the low-temperature activity of V-based catalysts for the SCR of NO_x with NH₃. *Science Advances*. 2018;4,11:eau4637.
- [102] Arnarson L, Falsig H, Rasmussen SB, Lauritsen JV, Moses PG. A complete reaction mechanism for standard and fast selective catalytic reduction of nitrogen oxides on low coverage VO_x/TiO₂(0 0 1) catalysts. *Journal of Catalysis*. 2017;346:188-197.
- [103] Zhu M, Lai JK, Tumuluri U, Ford ME, Wu Z, Wachs IE. Reaction Pathways and Kinetics for Selective Catalytic Reduction (SCR) of Acidic NO_x Emissions from Power Plants with NH₃. *ACS Catalysis* 2017;7,12:8358–8361.
- [104] Inomata M, Miyamoto A, Murakami Y. Mechanism of the reaction of NO and NH₃ on vanadium oxide catalyst in the presence of oxygen under the dilute gas condition. *Journal of Catalysis*. 1980;62,1:140-148.
- [105] Xu G, Li H, Yu Y, He H. Dynamic Change of Active Sites of Supported Vanadia Catalysts for Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides. *Environmental Science and Technology*. 2022;56:3710–3718.
- [106] Mason MM, Lee ZR, Vasiliu M, Wachs IE, Dixon DA. Initial Steps in the Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃ by TiO₂-Supported Vanadium Oxides. *ACS Catalysis* 2020;10:13918–13931.
- [107] Cao Y, Yuan J, Du H, Dreisinger D, Li M. A clean and efficient approach for recovery of vanadium and tungsten from spent SCR catalyst. *Minerals Engineering*. 2021;165:106857.

- [108] Kim JW, Lee WG, Hwang IS, Lee JY, Han C. Recovery of tungsten from spent selective catalytic reduction catalysts by pressure leaching. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2015;28:73–77.
- [109] Kong M, Liu Q, Wang X, Rena S, Yang J, Zhao D, Xi W, Yao L. Performance impact and poisoning mechanism of arsenic over commercial V₂O₅–WO₃/TiO₂ SCR catalyst. *Catalysis Communications*. 2015;72:121–126.
- [110] Klimczak M, Kern P, Heinzemann T, Lucas M, Claus P. High-throughput study of the effects of inorganic additives and poisons on NH₃-SCR catalysts—Part I: V₂O₅–WO₃/TiO₂ catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2010;95:39–47.
- [111] Qi C, Bao W, Wang L, Li H, Wu W. Study of the V₂O₅-WO₃/TiO₂ Catalyst Synthesized from Waste Catalyst on Selective Catalytic Reduction of NO_x by NH₃. *Catalysts* 2017;7,4:110.
- [112] Vyas S, Ting YP. Microbial leaching of heavy metals using *Escherichia coli* and evaluation of bioleaching mechanism. *Bioresource Technology Reports*. 2020;9:100368.
- [113] Vyas S, Ting YP. Sequential biological process for molybdenum extraction from hydrodesulphurization spent catalyst. *Chemosphere*. 2016;160:7e12.
- [114] Wu WC, Tsai TY, Shen YH. Tungsten Recovery from Spent SCR Catalyst Using Alkaline Leaching and Ion Exchange. *Minerals* 2016;6,4:107.
- [115] Kar BB, Murthy BVR, Misra VN. Extraction of molybdenum from spent catalyst by salt-roasting. *International Journal of Mineral Processing*. 2005;76:143–147.
- [116] Lai JK, Wachs IE. A Perspective on the Selective Catalytic Reduction (SCR) of NO with NH₃ by Supported V₂O₅–WO₃/TiO₂ Catalysts. *ACS Catalysis*. 2018;8,7:6537–6551.
- [117] Saramok M, Inger M, Antoniuk-Jurak K, Szymaszek-Wawryca A, Samojeden B, Motak M. Physicochemical Features and NH₃-SCR Catalytic Performance of Natural Zeolite Modified with Iron—The Effect of Fe Loading. *Catalysts* 2022;12,7:731.
- [118] Damma D, Ettireddy PR, Reddy BM, Smirniotis PG. A Review of Low Temperature NH₃-SCR for Removal of NO_x. *Catalysts*. 2019;9,4:349.
- [119] Wang X, Wen W, Suab Y, Wang R. Influence of transition metals (M = Co, Fe and Mn) on ordered mesoporous CuM/CeO₂ catalysts and applications in selective catalytic reduction of NO_x with H₂. *RSC Advances*. 2015;5:63135-63141.
- [120] Li L, Wu Y, Hou X, Chu B, Nan B, Qin W, Fan M, Sun C, Li B, Dong L, Dong L. Investigation of Two-Phase Intergrowth and Coexistence in Mn–Ce–Ti–O Catalysts for the Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃: Structure–Activity Relationship and Reaction Mechanism. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2019;58,2:849–862.
- [121] Wang X, Xu Y, Zhao Z, Liao J, Chen C, Li Q. Recent progress of metal-exchanged zeolites for selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ in diesel exhaust. *Fuel*. 2021;305:121482.
- [122] Dinesha SMP, Kumar S. NO_x reduction behaviour in copper zeolite catalysts for ammonia SCR systems: A review. *Chemical Engineering Journal*. 2020;384:123253.
- [123] Martín N, Paris C, Vennestrøm PNR, Thøgersen JR, Moliner M, Corma A. Cage-based small-pore catalysts for NH₃-SCR prepared by combining bulky organic structure directing agents with modified zeolites as reagents. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2017;217:125–136.
- [124] Brandenberger S, Krocher O, Tissler A, Althoff R. The State of the Art. in Selective Catalytic Reduction of NO_x by Ammonia Using Metal-Exchanged Zeolite Catalysts. *Catalysis Reviews*. 2008;50:492–531.
- [125] Beale AM, Gao F, Lezcano-Gonzalez I, Pedenc CHF, Szanyi J. Recent advances in automotive catalysis for NO_x emission control by small-pore microporous materials. *Chemical Society Reviews*. 2015;44:7371-7405.
- [126] Han L, Cai S, Gao M, Hasegawa JY, Wang P, Zhang J, Shi L, Zhang D. Selective Catalytic Reduction of NO_x with NH₃ by Using Novel Catalysts: State of the Art and Future Prospects. *Chemical Reviews*. 2019;119,19:10916–10976.
- [127] Wang H, Huang B, Yu C, Lu M, Huang H, Zhou J. Research progress, challenges and perspectives on the sulfur and water resistance of catalysts for low temperature selective catalytic reduction of NO_x by NH₃. *Applied Catalysis A, General*. 2019;88:117207.
- [128] Du J, Shi X, Shan Y, Zhang W, Yu Y, Shan W, He H. Investigation of Suitable Templates for One-Pot-Synthesized CuSAPO-34 in NO_x Abatement from Diesel Vehicle Exhaust. *Environmental Science & Technology*. 2020;54,13:7870–7878.
- [129] Younes NB, Ortigosa JM, Marie O, Blasco T, Mhamdi M. Effect of zeolite structure on the selective catalytic reduction of NO with ammonia over Mn-Fe supported on ZSM-5, BEA, MOR and FER. *Research on Chemical Intermediates*. 2021;47:2003–2028.
- [130] Shi X, Liu F, Xie L, Shan W, He H. NH₃-SCR Performance of Fresh and Hydrothermally Aged Fe-ZSM-5 in Standard and Fast Selective Catalytic Reduction Reactions. *Environmental Science & Technology*. 2013;47,7:3293–3298.
- [131] Zhong C, Wu C, Zuo H, Gu Z. Theoretical analyses of NH₃-SCR reaction-mass transfer over Cu-ZSM-5. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 2022;100,11:3263-3269.

- [132] Liu X, Sui Z, Chen Z, Chen Y, Liu H, Jiang P, Shen Z, Linghu W, Wu X. Structures and catalytic performances of Me/SAPO-34 (Me = Mn, Ni, Co) catalysts for low-temperature SCR of NO_x by ammonia. *Journal of Environmental Sciences*. 2021;104:137-149.
- [133] Zhu N, Lian Z, Zhang Y, Shan W, He H. Improvement of low-temperature catalytic activity over hierarchical Fe-Beta catalysts for selective catalytic reduction of NO_x with NH₃. *Chinese Chemical Letters*. 2019;30,4:867-870.
- [134] Delahay G, Kieger S, Tanchoux N, Trens P, Coq B. Kinetics of the selective catalytic reduction of NO by NH₃ on a Cu-faujasite catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2004;52:251-257.
- [135] Delahay G, Villagomez EA, Ducere JM, Berthomieu D, Goursot A, Coq B. Selective Catalytic Reduction of NO by NH₃ on Cu-Faujasite Catalysts: An Experimental and Quantum Chemical Approach. *ChrmPhysChem*. 2002;3:686-692
- [136] Pietrogioacomi D, Campa MC, Ardemani L, Occhiuzzi M. Operando FTIR study of Fe-MOR, Co-MOR, and Ni-MOR as catalysts for simultaneous abatement of NO_x and N₂O with CH₄ in the presence of O₂. An insight on reaction pathway. *Catalysis Today*. 2019;336:131-138.
- [137] Zhou J, Zhao C, Lin J, Yang H, Zhou R. Promotional effects of cerium modification of Cu-USY catalysts on the low-temperature activity of NH₃-SCR. *Catalysis Communications*. 2018;114:60-64.
- [138] Zhao H, Wu X, Huang Z, Shen H, Dong J, Li X, Jing G. Changes of the C₃H₆-Poisoning Effect over a Cu-SSZ-13 NH₃-SCR Catalyst upon Hydrothermal Treatment at Different Temperatures. *Energy & Fuels* 2022;36,5:2712-2721.
- [139] Gao F. Fe-Exchanged Small-Pore Zeolites as Ammonia Selective Catalytic Reduction (NH₃-SCR) Catalysts. *Catalysts* 2020;10:1324.
- [140] Jabłńska M, Delahay G, Kruczała K, Błachowski A, Tarach KA, Brylewska K, Petitto C, Gora-Marek K. Standard and Fast Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃ on Zeolites Fe-BEA. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2016;120,30:16831-16842.
- [141] Boron P, Rutkowska M, Gil B, Marszałek B, Chmielarz L, Dzwigaj S. Experimental Evidence of the Mechanism of Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃ over Fe-Containing BEA Zeolites. *ChemSusChem*. 2018;11:1 - 15.
- [142] Boubnov A, Carvalho HWP, Doronkin DE, Günter T, Gallo E, Atkins AJ, Jacob CR, Grunwaldt JD. Selective Catalytic Reduction of NO Over Fe-ZSM-5: Mechanistic Insights by Operando HERFD-XANES and Valence-to-Core X-ray Emission Spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society*. 2014;136,37:13006-13015.
- [143] Grossale A, Nova I, Tronconi E, Chatterjee D, Weibel M. The chemistry of the NO/NO₂-NH₃ "fast" SCR reaction over Fe-ZSM5 investigated by transient reaction analysis. *Journal of Catalysis*. 2008;256:312-322.
- [144] Savara A, Li MJ, Sachtler WMH, Weitz E. Catalytic reduction of NH₄NO₃ by NO: Effects of solid acids and implications for low temperature DeNO_x processes. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2008;81:251-257.
- [145] Hansen N, Heyden A, Bell AT, Keil FJ. A Reaction Mechanism for the Nitrous Oxide Decomposition on Binuclear Oxygen Bridged Iron Sites in Fe-ZSM-5. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2007;111:2092-2101.
- [146] Heyden A, Peters B, Bell AT, Keil FJ. Comprehensive DFT Study of Nitrous Oxide Decomposition over Fe-ZSM-5. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2005;109:1857-1873.
- [147] Dou B, Lv G, Wang C, Hao Q, Hui KS. Cerium doped copper/ZSM-5 catalysts used for the selective catalytic reduction of nitrogen oxide with ammonia. *Chemical Engineering Journal*. 2015;270:549-556.
- [148] Sultana A, Sasaki M, Suzuki K, Hamada H. Tuning the NO_x conversion of Cu-Fe/ZSM-5 catalyst in NH₃-SCR. *Catalysis Communications*. 2013;41:21-25.
- [149] Yang X, Wu Z, Moses-Debusk M, Mullins DR, Mahurin SM, Geiger RA, Kidder M, Narula CK. Heterometal Incorporation in Metal-Exchanged Zeolites Enables Low-Temperature Catalytic Activity of NO_x Reduction. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2012;116,44:23322-23331.
- [150] Gao F, Kwak JH, Szanyi J, Peden CHF. Current Understanding of Cu-Exchanged Chabazite Molecular Sieves for Use as Commercial Diesel Engine DeNO_x Catalysts. *Topics in Catalysis*. 2013;56:1441-1459.
- [151] Leistner K, Mihai O, Wijayanti K, Kumar A, Kamasamudram K, Currier NW, Yezerets A, Olsson L. Comparison of Cu/BEA, Cu/SSZ-13 and Cu/SAPO-34 for ammonia-SCR reactions. *Catalysis Today*. 2015;258:49-55.
- [152] Kwak JH, Tonkyn RG, Kim DH, Szanyi J, Peden CHF. Excellent activity and selectivity of Cu-SSZ-13 in the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃. *Journal of Catalysis*. 2010;275,2:187-190.
- [153] Wang J, Zhao H, Dong X, Wang Y, Haller G, Li Y. Recent advances in the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ on Cu- Chabazite catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2017;202:346-354.
- [154] Paolucci C, Verma AA, Bates SA, Kispersky VF, Miller JT, Gounder R, Delgass WN, Ribeiro FH, Schneider WF. Isolation of the Copper Redox Steps in the Standard Selective Catalytic Reduction on Cu-SSZ-13. *Angewandte Chemie*. 2014;53,44:11828-11833.
- [155] Kieger S, Delahay G, Coq B, Neveu B. Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Ammonia over Cu-FAU Catalysts in Oxygen-Rich Atmosphere. *Journal of Catalysis*. 1999;183:267-280.

- [156] Kieger S, Delahay G, Coq B. Influence of co-cations in the selective catalytic reduction of NO by NH₃ over copper exchanged faujasite zeolites. *Applied Catalysis B: Environmental* 2000;25:1–9.
- [157] Delahay G, Villagomez EA, Ducere JM, Berthomieu D, Goursot A, Coq B. Selective Catalytic Reduction of NO by NH₃ on Cu-Faujasite Catalysts: An Experimental and Quantum Chemical Approach. *ChemPhysChem*. 2002;3:686-692.
- [158] Delahay G, Kieger S, Tanchoux N, Trens P, Coq B. Kinetics of the selective catalytic reduction of NO by NH₃ on a Cu-faujasite catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2005;52:251–257.
- [159] Tarach K, Jabłońska M, Pyra K, Liebau M, Reiprich B, Gläser R. Effect of zeolite topology on NH₃-SCR activity and stability of Cu-exchanged zeolites. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2021;2845:119752.
- [160] Ambrozova P, Kynicky J, Urubek T, Nguyen VD. Synthesis and Modification of Clinoptilolite. *Molecules* 2017; 22:1107.
- [161] Szymaszek-Wawryca A, Summa P, Duraczynska D, Díaz U, Motak M. Hydrotalcite-Modified Clinoptilolite as the Catalyst for Selective Catalytic Reduction of NO with Ammonia (NH₃-SCR). *Materials* 2022;15:7884.
- [162] Baltrėnas P, Urbanas D, Sukackienė Z, Stalnionienė I, Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė L, Balčiūnaitė A, Jasulaitienė V. Selective catalytic reduction of NO by NH₃ using Mn-based catalysts supported by Ukrainian clinoptilolite and lightweight expanded clay aggregate. *Environmental Technology*. 2022;43,21:3269-3282.
- [163] Ghasemian N, Falamaki C. Ion-exchanged and Raw Clinoptilolite Zeolite Catalytic Performance in the Propane-SCR-NO_x Process: A Comparative Study. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*. 2017;16,1:20160192.
- [164] Ko S, Gao F, Yao X, Yi H, Tang X, Wang C, Liu H, Luo N, Qi Z. Synthesis of metal–organic frameworks (MOFs) and their application in the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃. *New Journal of Chemistry*. 2022;46:15758-15775.
- [165] Zhou J, Liu W, Cai W. The synergistic effect of Ag/AgCl@ZIF-8 modified g-C₃N₄ composite and peroxymonosulfate for the enhanced visible-light photocatalytic degradation of levofloxacin. *Science of the Total Environment* 2019;696:133962.
- [166] Joseph L, Jun BM, Jang M, Park CM, Muñoz-Senmached JC, Hernández-Maldonado AJ, Heydene A, Yuf M, Yoona Y. Removal of contaminants of emerging concern by metal-organic framework nanoadsorbents: A review. *Chemical Engineering Journal* 2019;369:928-946.
- [167] Xing J, Schweighauser L, Okada S, Harano K, Nakamura E. Atomistic structures and dynamics of prenucleation clusters in MOF-2 and MOF-5 syntheses. *Nature Communications*. 2019;10:3608.
- [168] Yu D, Wu M, Hu Q, Wang L, Lv C, Zhang L. Iron-based Metal-organic Frameworks as Novel Platforms for Catalytic Ozonation of Organic Pollutant: Efficiency and Mechanism. *Journal of Hazardous Materials* 2019;367:456-464.
- [169] Zheng X, Zhang L, Fan Z, Cao Y, Shen L, Au C, Jiang L. Enhanced catalytic activity over MIL-100(Fe) with coordinatively unsaturated Fe²⁺/Fe³⁺ sites for selective oxidation of H₂S to sulfur. *Chemical Engineering Journal*. 2019;374:793-801.
- [170] Bhorla N, Basina G, Pokhrel J, Reddy KSK, Anastasiou S, Balasubramanian VV, AlWahedi YF, Karanikolos GN. Functionalization effects on HKUST-1 and HKUST-1/graphene oxide hybrid adsorbents for hydrogen sulfide removal. *Journal of Hazardous Materials*. 2020; 394:122565.
- [171] Molavi H, Neshastehgar M, Shojaei A, Ghashghaeinejad H. Ultrafast and simultaneous removal of anionic and cationic dyes by nanodiamond/Uio-66 hybrid nanocomposite. *Chemosphere*. 2020; 247:125882.
- [172] Xiong Y, Chang X, Qiao X, Li K, Zhu L, Xi F, Li X, Zheng Q, Xing W, Xue Q. Co-MOF-74 derived Co₃O₄/graphene heterojunction nanoscrolls for ppb-level acetone detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2019;300:127011.
- [173] Wang P, Zhao H, Sun H, Yu H, Chen S, Quan X. *RSC Advances*. 2014;4:48912–48919.
- [174] Wang Z, Shi Y, Li C, Zhao Q, Li X. Synthesis of Bimetallic MOFs MIL-100(Fe-Mn) as an Efficient Catalyst for Selective Catalytic Reduction of NO_x with NH₃. *Catalysis Letters*. 2016;146:1956–1964.
- [175] Jiang H, Wang Q, Wang H, Chen Y, Zhang M. MOF-74 as an Efficient Catalyst for the Low-Temperature Selective Catalytic Reduction of NO_x with NH₃. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2016;8,40:26817–26826.
- [176] Jabłońska M, Palkovits R. Perovskite-based catalysts for nitrogen oxides diesel engine emission control. *Catalysis Science & Technology*. 2019;9:2057-2077.
- [177] Royer S, Duprez D, Can F, Courtois X, Batiot-Dupeyrat C, Laassiri S, Alamdari H. Perovskites as Substitutes of Noble Metals for Heterogeneous Catalysis: Dream or Reality. *Chemical Reviews*. 2014;114,20:10292–10368.
- [178] Zhu J, Li H, Zhong L, Xiao P, Xu X, Yang X, Zhao Z, Li J. Perovskite Oxides: Preparation, Characterizations, and Applications in Heterogeneous Catalysis. *ACS Catalysis*. 2014;4,9:2917–2940.
- [179] Kohn W, Sham LJ. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review A*. 1965;140:1133.
- [180] Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*. 1964;136:B864.
- [181] Sholl DS, Steckel JA. Density Functional Theory: A Practical Introduction. John Wiley & Sons. USA. 2023

- [182] Liu S. Conceptual Density Functional Theory: Towards a New Chemical Reactivity Theory. John Wiley & Sons. USA. 2022
- [183] Amusia MY, Msezane AZ, Shaginyan VR. Density Functional Theory versus the Hartree–Fock Method: Comparative Assessment. *Physica Scripta*. 2003;T68:C133–140.
- [184] Weijing D, Weihong Z, Xiaodong Z, Baofeng Z, Lei C, Laizhi S, Shuangxia Y, Haibin G, Guanyi C, Liang Z, Ge S. The application of DFT in catalysis and adsorption reaction system. *Energy Procedia*. 2018;152:997–1002.
- [185] Orio M, Pantazis DA, Neese F. Density functional theory. *Photosynthesis Research*. 2009;102:443–453.
- [186] Seminario JM. Recent Developments and Applications of Modern Density Functional Theory. Elsevier. USA. 1996
- [187] Obot IB, Macdonald DD, Gasem ZM. Density Functional Theory (DFT) as a Powerful Tool for Designing New Organic Corrosion Inhibitors. Part 1: An Overview. *Corrosion Science*. 2015;99:1–30.
- [188] Koch W, Holthausen MC, A Chemist’s Guide to Density Functional Theory. Wiley-VCH: Weinheim. 2000.
- [189] Withnall R, Chowdhry BZ, Bell S, Dines TJ. Computational Chemistry Using Modern Electronic Structure Methods. *Journal of Chemical Education*. 2007;84,8:1364.
- [190] Young DC. Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World problems. John Wiley & Sons: New York. 2001.
- [191] Perdew JP, Schmidt K. Jacob’s ladder of density functional approximations for the exchange–correlation Energy. *AIP Conference Proceedings* 2001;577:1.
- [192] Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters* 1996;77:3865; Erratum: *Physical Review Letters*. 1997;78:1386.
- [193] Hammer B, Hansen LB, Nørskov JK. Improved adsorption energetics within density–functional theory using revised Perdew–Burke–Ernzerhof functionals *Physical Review B*. 1999;59:7413.
- [194] Perdew JP, Wang Y. Accurate and simple analytic representation of the electron–gas correlation Energy. *Physical Review B*. 1992;45:13244.
- [195] Perdew JP, Kurth S, Zupan A, Blaha P. Accurate Density Functional with Correct Formal Properties: A Step Beyond the Generalized Gradient Approximation. *Physical Review Letters*. 1999;82:2544; Erratum: *Physical Review Letters*. 1999;82:5179.
- [196] Ernzerhof M, Scuseria GE. Kinetic energy density dependent approximations to the exchange Energy. *The Journal of Chemical Physics*. 1999;111:911.
- [197] Adamo C, Barone V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 Model. *The Journal of Chemical Physics*. 1999;110:6158.
- [198] Becke AD. Density–functional thermochemistry. I. The effect of the exchange–only gradient correction. *The Journal of Chemical Physics*. 1992;96:2155.
- [199] Becke AD. A new mixing of Hartree–Fock and local density–functional theories. *The Journal of Chemical Physics*. 1993;98:1372.
- [200] Becke AD. Density–functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*. 1993;98:5648.
- [201] Database of Zeolite Structures. <http://www.iza-structure.org/databases/> (dostęp: 13.02.2023 r.)
- [202] Lehtola S, Blockhuys F, Alsenoy CV. An Overview of Self-Consistent Field Calculations Within Finite Basis Sets. *Molecules*. 2020;25:1218.
- [203] Mulliken RS. Electronic Population Analysis on LCAO–MO Molecular Wave Functions. I. *The Journal of Chemical Physics*. 1955;23:1833.
- [204] Mulliken RS. Electronic Population Analysis on LCAO–MO Molecular Wave Functions. II. Overlap Populations, Bond Orders, and Covalent Bond Energies. *The Journal of Chemical Physics*. 1955;23:1841.
- [205] Mulliken RS. Electronic Population Analysis on LCAO–MO Molecular Wave Functions. IV. Bonding and Antibonding in LCAO and Valence–Bond Theories. *The Journal of Chemical Physics*. 1955;23:2343.
- [206] Mayer I. Charge, Bond order and valence in the ab initio scf theory. *Chemical Physics Letters*. 1983;97:270.
- [207] Mayer I. Bond orders and valences: Role of d-orbitals for hypervalent sulphur. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*. 1987;149:81.
- [208] Broclawik E, Datka J, Gil B, Kozyra P. Nature of Copper Active Sites in CuZSM-5: Theory and Experiment. *International Journal of Molecular Science*. 2002;3:435–444.
- [209] Wang L, Li Z, Wang Z, Chen X, Song W, Zhao Z, Wei Y, Zhang X. Hetero-Metallic Active Sites in Omega (MAZ) Zeolite-Catalyzed Methane Partial Oxidation: A DFT Study. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2021;60,6:2400–2409.
- [210] Li S, Kong H, Zhang W. A Density Functional Theory Modeling on the Framework Stability of Al-Rich Cu-SSZ-13 Zeolite Modified by Metal Ions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2020;59,13:5675–5685.

- [211] Mahyuddin MH, Staykov A, Saputro AG, Agusta MK, Dipojono HK, Yoshizawa K. Novel Mechanistic Insights into Methane Activation over Fe and Cu Active Sites in Zeolites: A Comparative DFT Study Using Meta-GGA Functionals. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2020;124,33:18112–18125.
- [212] Guan B, Jiang H, Wei Y, Liu Z, Wu X, Lin H, Huang Z. Density functional theory researches for atomic structure, properties prediction, and rational design of selective catalytic reduction catalysts: Current progresses and future perspectives. *Molecular Catalysis*. 2021;510:111704.
- [213] Chen J, Huang W, Bao S, Zhang W, Liang T, Zheng S, Yi L, Guo L, Wu X. A review on the characterization of metal active sites over Cu-based and Fe-based zeolites for NH₃-SCR. *RSC Advances*. 2022;12:27746.
- [214] Pietrzyk P, Zasada F, Piskorz W, Kotarba A, Sojka Z. Computational spectroscopy and DFT investigations into nitrogen and oxygen bond breaking and bond making processes in model deNO_x and deN₂O reactions. *Catalysis Today*. 2007;119,1-4:219-227.
- [215] Khivantsev K, Kwak JH, Jaegers NR, Koleva IZ, Vayssilov GN, Derewinski MA, Wang Y, Aleksandrov HA, Szanyi J. Identification of the mechanism of NO reduction with ammonia (SCR) on zeolite catalysts. *Chemical Science*. 2022;13:10383-10394.
- [216] Bendrich M, Scheuer A, Hayes RE, Votsmeier M. Unified Mechanistic Model for Standard SCR, Fast SCR, and NO₂ SCR over a Copper Chabazite Catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2018;222:76-87.
- [217] Gao C, Li J, Zhang J, Sun X. DFT Study on the Combined Catalytic Removal of N₂O, NO, and NO₂ over Binuclear Cu-ZSM-5. *Catalysts*. 2022;12:438.
- [218] Moreno-Gonzalez M, Millan R, Concepcion P, Blasco T, Boronat M. Spectroscopic Evidence and Density Functional Theory (DFT) Analysis of Low-Temperature Oxidation of Cu⁺ to Cu²⁺+NO_x in CuCHA Catalysts: Implications for the SCR-NO_x Reaction Mechanism. *ACS Catalysis*. 2019;9,4:2725–2738.
- [219] Negahdar L, Omori NE, Quesne MG, Frogley MD, Cacho-Nerin F, Jones W, Price SWT, Catlow CRA, Beale AM. Elucidating the Significance of Copper and Nitrate Speciation in Cu-SSZ-13 for N₂O Formation during NH₃-SCR. *ACS Catalysis*. 2021;11:13091–13101.
- [220] Jankowska A, Kowalczyk A, Rutkowska M, Michalik M, Chmielarz L. Catalytic Performance of Bimetallic Systems (Cu-Fe, Cu-Mn, Fe-Mn) Based on Spherical MCM-41 Modified by Template Ion-Exchange in NH₃-SCR Process. *Catalysts* 2022; 12:885.
- [221] Jouini H, de Marcos-Galán A, Mejri I, Bensouilah R, Mhamdi M, Blasco T, Delahay G. Understanding the Catalytic Deactivation upon Hydrothermal Aging at 850 °C of WO₃/Fe-Cu-ZSM-5 Catalyst for Selective Catalytic Reduction of NO by NH₃. *Inorganics*. 2022;10:180.
- [222] Hermann K, Pettersson LGM, Casida ME, Daul C, Goursot A, Koester A, Proynov E, St-Amant A, Salahub DR, Carravetta V, Duarte A, Godbout N, Guan J, Jamorski C, Leboeuf M, Leetmaa M, Nyberg M, Pedocchi L, Sim F, Triguero L, Vela A. StoBe-deMon; deMon Software: Stockholm, Berlin, 2005.
- [223] Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*. 1996;77:3865.
- [224] Hammer B, Hansen LB, Nørskov JK. Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals. *Physical Review B*. 1999;59:7413.
- [225] Jodłowski PJ, Czekał I, Stachurska P, Kuterasiński Ł, Chmielarz L, Jędrzejczyk RJ, Jeleń P, Sitarz M, Górecka S, Mazur M, Kurzydym I. Experimental and Theoretical Studies of Sonically Prepared Cu–Y, Cu–USY and Cu–ZSM-5 Catalysts for SCR deNO_x. *Catalysts*. 2021;11:824.
- [226] Broclawik E, Salahub DR. Density functional theory and quantum chemistry: Metals and metal oxides, *Journal of Molecular Catalysis*. 1993;82:117.
- [227] Portmann S, Lüthi HP. MOLEKEL: An Interactive Molecular Graphics Tool. *Chimia (Aarau)*. 2000;54,12:766-769.
- [228] C. Friedrich, Geometrische, elektronische und vibronische Eigenschaften der reinen und defektbehafteten V₂O₅(010)-Oberfläche und deren Wechselwirkung mit Adsorbaten, FU, Berlin, 2004.
- [229] Macrae CF, Sovago I, Cottrell SJ, Galek PTA, McCabe P, Pidcock E, Platings M, Shields GP, Stevens JS, Towler M, Wood PA. Mercury 4.0: from visualization to analysis, design and prediction. *Journal of Applied Crystallography*. 2020;53:226-235.
- [230] Czekał I, Brandenberger S, Kröcher O. Theoretical studies of H₂CO adsorption at stabilized iron complexes in the ZSM-5 framework. *Microporous Mesoporous Materials*. 2013;169:97–102.
- [231] Knott BC, Nimlos CT, Robichaud DJ, Nimlos MR, Kim S, Gounder R. Consideration of the Aluminum Distribution in Zeolites in Theoretical and Experimental Catalysis Research. *ACS Catalysis* 2018;8:770–784.
- [232] Fletcher RE, Ling S, Slater B. *Chemical Science*. 2017;8:7483-7491.
- [233] Uzunova EL, Mikosch H. Cation site preference in zeolite clinoptilolite: A density functional study, *Microporous Mesoporous Materials*. 2013;177:113–119.
- [234] Baur WH. On the cation and water positions in faujasite. *The American Mineralogist*. 1964;49:697-704.
- [235] Howell PA. Low angle X-RAY scattering from synthetic zeolites: zeolites A, X and Y. *The Journal of Physical Chemistry A*. 1960;64,3:364–367.

- [236] Salakhum S, Yutthalekha T, Chareonpanich M, Limtrakul J, Wattanakit C. Synthesis of hierarchical faujasite nanosheets from corn cob ash-derived nanosilica as efficient catalysts for hydrogenation of lignin-derived alkylphenols. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2018;258:141-150.
- [237] Mohamed RM, Mkhaliid IA, Barakat MA. Rice husk ash as a renewable source for the production of zeolite NaY and its characterization. *Arabian Journal of Chemistry*. 2015;8,1:48-53.
- [238] Śrębowata A, Tarach K, Girman V, Góra-Marek K. Catalytic removal of trichloroethylene from water over palladium loaded microporous and hierarchical zeolites. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2016;181:550-560.
- [239] Descat G, Hamon C. U.S. Pat. No 5,536,483 (1996)
- [240] Coq B, Delahay G, Durand R, Berthomieu D, Ayala-Villagomez E. The Influence of Cocations H, Na, and Ba on the Properties of Cu-Faujasite for the Selective Catalytic Reduction of NO by NH₃: An Operando DRIFT Study. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2004;108:11062-11068.
- [241] Abid R, Delahay G, Tounsi H. Selective catalytic reduction of NO by NH₃ on cerium modified faujasite zeolite prepared from aluminum scraps and industrial metasilicate. *Journal of Rare Earths* 2020;38,3:250-256.
- [242] Mauvezin M, Delahay G, Coq B, Kieger S. N₂O decomposition in the presence of ammonia on faujasite-supported metal catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. 1999;23:L79-L82.
- [243] Najar H, Zina MS, Delahay G, Ghorbel A. Catalytic conversion of N₂O over palladium catalysts based on dealuminated faujasite. *Progress in Reaction Kinetics and Mechanism*. 2015;40,4:343-352.
- [244] Kokotailo GT, Lawton SL, Olson DH, Meier WM. Structure of synthetic zeolite ZSM-5. *Nature*. 1978;272:437-438.
- [245] Olson DH, Kokotailo GT, Lawton SL, Meier WM. *The Journal of Physical Chemistry A*. 1981;85,15:2238-2243.
- [246] von Ballmoos R, Meier WM. Zoned aluminium distribution in synthetic zeolite ZSM-5. *Nature*. 1981;289:782-783.
- [247] Althoff R, Schulz-Dobrick B, Schüth F, Unger K. Controlling the spatial distribution of aluminum in ZSM-5 crystals. 1993;1,3:207-218.
- [248] Jia Y, Shi E, Wang J, Ding C, Zhang K. Synthesis, characterization, and catalytic application of hierarchical nano-ZSM-5 zeolite. *RSC Advances*. 2020;10:29618-29626.
- [249] Sjøvall H, Blint RJ, Olsson L. Detailed kinetic modeling of NH₃ SCR over Cu-ZSM-5. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2009;92:138-153.
- [250] Ellmers I, Pérez Vélez R, Bentrup U, Schwieger W, Brückner A, Grünert W. SCR and NO oxidation over Fe-ZSM-5 – The influence of the Fe content. *Catalysis Today*. 2015;258,2:337-346.
- [251] Bromley B, Pischetola C, Nikoshvili L, Cárdenas-Lizana F, Kiwi-Minsker L. N₂O Decomposition over Fe-ZSM-5: A Systematic Study in the Generation of Active Sites. *Molecules*. 2020;25:3867.
- [252] Zenkovets GA, Shutilov RA, Sobolev VI, Gavrilov VY. Catalysts Cu/ZSM-5 for N₂O Decomposition Obtained with Copper Complexes of Various Structures. *Catalysis Communications*. 2020;144:106072.
- [253] Alberti A. On the crystal structure of the zeolite heulandite. *Tschermaks mineralogische und petrographische Mitteilungen*. 1972;18:129-146.
- [254] Papp J, Kallo D, Schay G. Hydrodemethylation of Toluene on Clinoptilolite. *Journal Of Catalysis*. 1971;23:168-182.
- [255] Detrekoy EJ, Jacobs PA, Kallo D, Uytterhoeven JB. The Nature and Catalytic Activity of Hydroxyl Groups in Clinoptilolite. *Journal Of Catalysis*. 1974;32:442451.
- [256] Rodríguez-Iznaga I, Shelyapina MG, Petranovskii V. Ion Exchange in Natural Clinoptilolite: Aspects Related to Its Structure and Applications. *Minerals*. 2022;12:1628.
- [257] Khodabandeh S, Davis ME. Synthesis of a heulandite-type zeolite by hydrothermal conversion of zeolite Pl. *Chemical Communications*. 1996:1205-1206.
- [258] Saramok M, Szymaszek A, Inger M, Antoniuk-Jurak K, Samojeden B, Motak M. Modified Zeolite Catalyst for a NO_x Selective Catalytic Reduction Process in Nitric Acid Plants. *Catalysts*. 2021;11:450.
- [259] Ghahri A, Golbabaei F, Vafajoo L, Mireskandari SM, Yaseri M, Shahtaheri SJ. Removal of Greenhouse Gas (N₂O) by Catalytic Decomposition on Natural Clinoptilolite Zeolites Impregnated with Cobalt. *International Journal of Environmental Research*. 2017;11:327-337.
- [260] Villamaina R, Iacobone U, Nova I, Ruggeri MP, Collier J, Thompsett D, Tronconi E. Low-T CO oxidation over Cu-CHA catalysts in presence of NH₃: Probing the mobility of CuII ions and the role of multinuclear CuII species. *ChemCatChem*. 2020;12,15:3843-3848.
- [261] Liu C, Kubota H, Toyao T, Maeno Z, Shimizu KI. Mechanistic insights into the oxidation of copper(I) species during NH₃-SCR over Cu-CHA zeolites: A DFT study. *Catalysis Science & Technology*. 2020;10:3586-3593.
- [262] Pankin IA, Martini A, Lomachenko KA, Soldatov AV, Bordiga S, Borfecchia E. Identifying Cu-oxo species in Cu-zeolites by XAS: a theoretical survey by DFT-assisted XANES simulation and EXAFS wavelet transform. *Catalysis Today*. 2020;345:125-135.

- [263] Dedecek J, Capek L, Sazama P, Sobalík Z, Wichterlová B. Control of metal ion species in zeolites by distribution of aluminium in the framework: From structural analysis to performance under real conditions of SCR-NO_x and NO, N₂O decomposition. *Applied Catalysis A: General*. 2011;391:244–253.
- [264] Signorile M, Borfecchia E, Bordiga S, Berlier G. Influence of ion mobility on the redox and catalytic properties of Cu ions in zeolites. *Chemical Science*. 2022;13:10238.
- [265] Janssens TVW, Falsig H, Lundegaard LF, Vennestrom PNR, Rasmussen SB, Moses PG, Giordanino F, Borfecchia E, Lomachenko KA, Lamberti C, Bordiga S, Godiksen A, Mossin S, Beato P. A consistent reaction scheme for the selective catalytic reduction of nitrogen oxides with ammonia. *ACS Catalysis*. 2015;5,5:2832–2845.
- [266] Guo Q, Fan F, Ligthart DAJM, Li G, Feng Z, Hensen EJM, Li C. Effect of the Nature and Location of Copper Species on the Catalytic Nitric Oxide Selective Catalytic Reduction Performance of the Copper/SSZ-13 Zeolite. *ChemCatChem*. 2014;6,2:634-639.
- [267] Gao F, Peden CHF. Recent Progress in Atomic-Level Understanding of Cu/SSZ-13 Selective Catalytic Reduction Catalysts. *Catalysts*. 2018;8:140.
- [268] Denardin FG, Muniz AR, Perez-Lopez OW. Experimental and DFT analysis of the acid and reduction properties of Fe-Cu/ZSM-5. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2021;314:110860.
- [269] Doan T, Dang A, Nguyen D, Vuong TH, Le MT, Thanh HP. Hybrid Cu-Fe/ZSM-5 Catalyst Prepared by Liquid Ion-Exchange for NO_x Removal by NH₃-SCR Process. *Journal of Chemistry*. 2021;2021:5552187.
- [270] Doan T, Dam P, Nguyen K, Vuong TH, Le MT, Pham TH. Copper-Iron Bimetal Ion-Exchanged SAPO-34 for NH₃-SCR of NO_x. *Catalysts*. 2020;10:321.
- [271] Wang A, Wang Y, Walter ED, Washton NM, Guo Y, Lu G, Peden CHF, Gao F. NH₃-SCR on Cu, Fe and Cu+Fe exchanged Beta and SSZ-13 catalysts: hydrothermal aging and propylene poisoning effects. *Catalysis Today*. 2019;320:91-99.
- [272] Jouini H, Mejri I, Martinez-Ortigosa J, Cerrillo JL, Mhamdi M, Palomares AE, Delahay G, Blasco T. Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide with Ammonia over Fe-Cu Modified Highly Silicated Zeolites. *Solid State Sciences*. 2018;84:75-85.
- [273] Sultana A, Sasaki M, Suzuki K, Hamada H. Tuning the NO_x conversion of Cu-Fe/ZSM-5 catalyst in NH₃-SCR. *Catalysis Communications* 2013;41:21–25.
- [274] Xu R, Wang, Liu N, Dai C, Zhang J, Chen BH. Understanding of Zn functions on hydrothermal stability in one-pot synthesized Cu&Zn-SSZ-13 catalyst for NH₃-SCR. *ACS Catalysis*. 2020;10,11:6197–6212.
- [275] Abdullah AZ, Abdullah H, Bhatia S. Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide in Diesel Engine Exhaust over Monolithic Catalysts Washcoated with Bimetallic Cu-Zn/ZSM-5. *EnvironmentAsia*. 2009;1:10-16.
- [276] Zhang R, Hua C, Wang B, Jiang Y. N₂O Decomposition over Cu-Zn/ γ -Al₂O₃ Catalysts. *Catalysts* 2016;6:200.
- [277] Fleming I, *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*; John Wiley and Sons: New York, NY, USA, 1976.
- [278] Kurzydym I, Czekaj I. The effect of the presence of a hydroxyl group on the vibration frequencies of NO and NH₃ adsorbates on Cu-Zn bimetallic nanoparticles in ZSM-5 and FAU zeolite – a DFT study. *Journal of Molecular Structure*. 2022;1255:132440.

8. Streszczenie w języku polskim

Proces redukcji tlenków azotu za pomocą metody Selekttywnej Redukcji Katalitycznej jest dzisiaj najbardziej efektywną metodą usuwania NO_x z gazów odpadowych. Ze względu na ograniczone okno temperaturowe w jakim działają powszechnie stosowane w przemyśle układy katalityczne, wciąż poszukiwane są nowe, bardziej efektywne katalizatory. Również możliwość połączenia procesu deNO_x wraz z procesem deN₂O wzbudza duże zainteresowanie naukowców. W ostatnim czasie szeroko badane były układy katalityczne, w których skład wchodziły zeolity i osadzone wewnątrz depozyty zawierające metale przejściowe.

Ze względu na obiecujące właściwości jako metale osadzone na zeolitach, badane były takie metale jak miedź, żelazo czy cynk. Wykazały one zwiększenie okna temperaturowego w porównaniu do powszechnie stosowanych katalizatorów wanadowych, zwiększenie stabilności a dzięki zastosowaniu zeolitów także zwiększenie termostabilności czy odporności chemicznej i hydrotermicznej. Dodatkowo wykazano, że badania teoretyczne układów katalitycznych może prowadzić do dogłębnego zrozumienia mechanizmu procesów deNO_x i deN₂O.

W niniejszej pracy przedstawiony został szczegółowy mechanizm procesu deNO_x i deN₂O dla trzech różnych zeolitów – FAU, ZSM-5 i CLI z osadzonymi wewnątrz trzema różnymi dimerami – monometalicznym Cu-O-Cu oraz dwoma bimetalicznymi Cu-O-Zn i Cu-O-Fe. Wykorzystano również wariant z częściowym uwodnieniem katalizatora (symulacja obecności wilgoci w środowisku reakcyjnym). Przedstawione analizy pozwoliły wytypować dwa układy efektywne zarówno w procesie deNO_x jak i deN₂O oraz zrozumieć, który z etapów procesu jest limitujący. Następnie w celu lepszego zrozumienia zachowania wytypowanych układów katalitycznych przeprowadzono analizę populacyjną (rzędy i długości wiązań oraz ładunku na atomach) a także analizę orbitali molekularnych. Analizy te porównano z wybranymi układami odniesienia. Przedstawiono również możliwości jakie daje połączenie obliczeń teoretycznych wibracji układów z badaniami eksperymentalnymi.

Przedstawiona praca pokazuje jak ważne dla procesów przemysłowych są badania teoretyczne, które pozwalają na szczegółowe przyjrzenie się poszczególnym etapom procesu. Tego typu analizy pozwalają ograniczyć zużycie materiałów w badaniach eksperymentalnych oraz dają możliwość przewidywania zachowań innych układów katalitycznych.

9. Streszczenie w języku angielskim

The process of reducing nitrogen oxides by Selective Catalytic Reduction is nowadays the most efficient method of removing NO_x from waste gases. Due to the limited temperature window in which commonly used catalytic systems in industry operate, new, more efficient catalysts are still being investigated. Also, the possibility of combining the deNO_x process together with the deN₂O process is of considerable scientific interest. Recently, catalytic systems involving zeolites and deposited transition metals inside have been widely studied.

Due to their promising properties as metals deposited on zeolites, metals such as copper, iron and zinc were investigated. They showed an increased temperature window compared to commonly used vanadium catalysts, increased stability and, by using zeolites, also increased thermostability or chemical and hydrothermal resistance. In addition, it was shown that theoretical studies of catalytic systems can lead to an advanced understanding of the mechanism of deNO_x and deN₂O processes.

In this thesis, the detailed mechanism of the deNO_x and deN₂O process is presented for three different zeolites - FAU, ZSM-5 and CLI with three different dimers embedded inside - a monometallic Cu-O-Cu and two bimetallic Cu-O-Zn and Cu-O-Fe. A scenario with partial hydration of the catalyst was also used (simulating the presence of water in the reaction medium). The analyses presented here made it possible to select two systems effective in both deNO_x and deN₂O processes and to understand which process step is limiting. Further, in order to better understand the behaviour of the selected catalytic systems, population analyses (orders and lengths of bonds and charge on atoms) and analysis of molecular orbitals were performed. These analyses were compared with selected reference systems. The possibilities offered by combining theoretical calculations of the vibrations of the systems with experimental studies are also presented.

The work presented here demonstrates the importance of theoretical studies for industrial processes, which allow a detailed look at individual process steps. This type of analysis reduces the use of materials in experimental studies and provides the opportunity to predict the behaviour of other catalytic systems.

10. Dorobek naukowy

10.1 Publikacje naukowe

- ❖ I. Kurzydym, A. Garbujo, P. Biasi, I. Czekaj, Change in the Nature of ZSM-5 Zeolite Depending on the Type of Metal Adsorbent—The Analysis of DOS and Orbitals for Iron Species. *Int. J. Mol. Sci.* 2023, 24, 3374. <https://doi.org/10.3390/ijms24043374>
- ❖ I. Kurzydym, I. Czekaj, The effect of the presence of a hydroxyl group on the vibration frequencies of NO and NH₃ adsorbates on Cu-Zn bimetallic nanoparticles in ZSM-5 and FAU zeolite – a DFT study, *Journal of Molecular Structure*, 1255, 2022, 132440. doi: 10.1016/j.molstruc.2022.132440
- ❖ I. Kurzydym, I. Czekaj, Theoretical studies on the mechanism of deNO_x process in Cu–Zn bimetallic system – comparison of FAU and MFI zeolites, *Molecules*, 27(1), 2022, 300. doi: 10.3390/molecules27010300
- ❖ P.J. Jodłowski, I. Czekaj, P. Stachurska, Ł. Kuterasiński, L. Chmielarz, R.J. Jędrzejczyk, P. Jeleń, M. Sitarz, S. Górecka, M. Mazur, I. Kurzydym, Experimental and theoretical studies of sonically prepared Cu–Y, Cu–USY and Cu–ZSM-5 catalysts for SCR deNO_x, *Catalysts*, 11(7), 2021, 824. doi: 10.3390/catal11070824
- ❖ I. Kurzydym, I. Czekaj, Theoretical studies of deNO_x SCR over Cu-, Fe- and Mn-FAU catalysts, *Chemistry and Chemical Technology*, 15(1), 2021, 16-25. doi: 10.23939/chcht15.01.016
- ❖ I. Kurzydym, I. Czekaj, Modelling of porous metal-organic framework (MOF) materials used in catalysis, *Technical Transactions = Czasopismo Techniczne*, 2020, e2020012. doi: 10.37705/TechTrans/e2020012
- ❖ I. Kurzydym, I. Czekaj, Nano-design of zeolites biomass wastes valorization: dehydration of lactic acid into acrylic acid, *Inżynieria Mineralna = Mineral Engineering*, 21(1), 2019, 169-172. doi: 10.29227/IM-2019-01-32

10.1 Rozdziały w monografiach

- ❖ I. Kurzydym, I. Czekaj, Projektowanie katalizatorów bimetalicznych Cu-Zn na zeolicie FAU do procesu deNO_x SCR za pomocą modelowania molekularnego, *Nowoczesne technologie – strategie, rozwiązania i perspektywy rozwoju*. T. 2, 2021, 245-263.
- ❖ N. Sobuś, I. Kurzydym, M. Piotrowski, I. Czekaj, Ethyl lactate and pyruvic acid production from dihydroxyacetone over zeolite catalysts, *Collection of articles „Fundamental and applied research in modern chemistry”*, 2019, 97-101.

10.2 Konferencje naukowe – wystąpienia ustne

- ❖ Modeling and Design of Molecular Materials, Gdańsk, Polska, I. Kurzydym, I. Czekaj, „Change in the nature of the ZSM-5 zeolite depending on the type of metal adsorbent - analysis of DOS and orbitals for the iron metal.” 09.2022
- ❖ XXIII Forum Zeolitowe - Niepołomice, Polska, I. Kurzydym, I. Czekaj, „Comparison of mechanisms of deNO_x process on Cu-Fe bimetallic system with OH group on

bridged oxygen in FAU and MFI zeolites - analysis of transformation energies and ionicity of individual stages.”, 06.2022

- ❖ III Ogólnopolska Konferencja "Nauki przyrodnicze dla człowieka i środowiska", on-line, I. Kurzydym, I. Czekaj, „Projektowanie katalizatorów bimetalicznych Cu-Zn na zeolitach do reakcji deNO_x SCR za pomocą modelowania molekularnego – porównanie zeolitu FAU i MFI”, 02.2021
- ❖ LII Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, Cracow I. Kurzydym, I. Czekaj, “Theoretical studies of SCR deNO_x reaction: comparison Cu-FAU and Cu-MFI catalysts”, 11.2020
- ❖ I Pomorskie Studenckie Sympozjum Chemiczne, On-line Conference, I. Kurzydym, I. Czekaj, „MOF-5” Multifunctional material of the future”, 09.2020
- ❖ The 18th International Conference on Density-Functional Theory and its Applications, Alicante, Hiszpania, I. Kurzydym, I. Czekaj, „Theoretical studies of SCR deNO_x over metal-FAU catalyst”, 07.2019
- ❖ Sesja Naukowa Studenckich Kół Naukowych Politechniki Krakowskiej, Cracow, I. Kurzydym, I. Czekaj, “Theoretical modeling of NH₃ and NO_x adsorption over metals modified FAU catalyst”, 05.2019

10.3 Konferencje naukowe – postery

- ❖ 20th International Zeolite Conference, Valencia, Spain, I. Kurzydym, I. Czekaj, “Coadsorption of ammonia with nitric oxide and nitric oxide with diazotium oxide - preliminary studies of deNO_x and deN₂O on clinoptilolite with Cu-Zn bimetallic dimer.”, 07.2022
- ❖ 20th International Zeolite Conference, Valencia, Spain, I. Kurzydym, I. Czekaj, “Mechanism of deN₂O process on FAU zeolite with partially hydrated Cu-Zn bimetallic dimer.”, 07.2022
- ❖ 4th European Conference on Metal Organic Frameworks and Porous Polymers, Kraków, Polska, I. Kurzydym, I. Czekaj, “Theoretical modeling of co-adsorption of NO and NH₃ over Zn-MOF-74 catalyst.”, 09.2021
- ❖ FEZA 2021 virtual Conference, I. Kurzydym, I. Czekaj, „Design of Cu-Zn bimetallic MFI zeolite based catalyst for deNO_x SCR process – modeling of reaction mechanism”, 07.2021
- ❖ Sesja Naukowa Studenckich Kół Naukowych Politechniki Krakowskiej, Kraków, Polska. I. Kurzydym, I. Czekaj, „Design of Cu-Zn bimetallic catalyst on FAU zeolite for deNO_x SCR process – modeling of reaction mechanism”, 06.2021
- ❖ XIII Ogólnopolska Konferencja Naukowa Młodzi naukowcy w Polsce - badania i rozwój, I. Kurzydym, I. Czekaj, „Theoretical modeling of co-adsorption of NO and N₂O over bimetallic Cu-Zn FAU catalyst”, 03.2021
- ❖ LI Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, Kraków, Polska, N. Sobuś, I. Kurzydym, M. Piotrowski, I. Czekaj, „Design of zeolite catalysts for lactic acid and ethyl lactate production from DHA”, 03.2019

- ❖ XXI International Symposium „Advances in the Chemistry of Heteroorganic Compounds”, Łódź, Polska, I. Kurzydym, N. Sobuś, M. Piotrowski, I. Czekaj, „Zeolite catalysts for lactic acid and ethyl lactate production from DHA”, 11.2019

10.4 Praktyki zagraniczne

- ❖ Praktyki doktoranckie na Uniwersytecie w Lille we Francji, pod opieką prof. Jean-Francois Paul. Temat: „Electron analysis of zirconium particles deposited on ZSM-5 zeolite – DFT molecular modeling.” 10.2022 r. – 12.2022 r.

10.5 Projekty naukowe

- ❖ Wykonawca projektu w ramach umowy z firmą Casale: „The evaluation of adsorbates in deN₂O and deNO_x” 03.2022 r. – 03.2023 r.
- ❖ Wykonawca projektu w ramach umowy z firmą Casale: „Theoretical Modelling of deN₂O process.” 02.2021 r. – 12.2021 r.
- ❖ Wykonawca projektu w ramach umowy z firmą Casale: „Molecular Modelling for deNO_x.” 11.2019 r. – 11.2020 r.
- ❖ Kierownik Subwencji Naukowo-Badawczej w roku 2022 pt.: „Modelowanie procesu SCR deNO_x na katalizatorze klinoptilolicie z mono- i bimetalicznymi nanocząstkami.”
- ❖ Kierownik Subwencji Naukowo-Badawczej w roku 2021 pt.: „Modelowanie procesu SCR deNO_x na bimetalicznych układach w zeolicie FAU i MFI.”
- ❖ Kierownik Subwencji Naukowo-Badawczej w roku 2019 i 2020 pt.: „Modelowanie procesu SCR deNO_x na zeolicie FAU modyfikowanym metalami.”

10.6 Certyfikaty

- ❖ Członek komitetu organizacyjnego Szkoły Zimowej dla studentów i delegatów programu Erasmus Mundus Bioref. 27.02-03.03.2023 r.
- ❖ Członek komitetu organizacyjnego Szkoły Zimowej dla studentów i delegatów programu Erasmus Mundus Bioref. 21-25.02.2022 r.
- ❖ Uczestnik Szkoły Letniej "Renewable Energy Systems" FH Munster University of Applied Science, 29.08 - 10.09.2021.

10.7 Studia podyplomowe

- ❖ Studium Pedagogiczne dla Nauczycieli Akademickich. Rok akademicki 2019/2020.

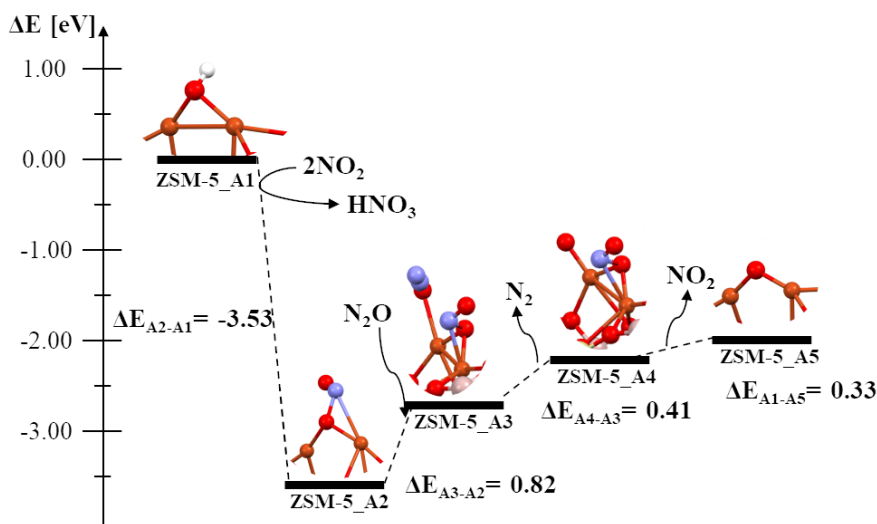
10.8 Działalność pozanaukowa

- ❖ Członek Parlamentu Studenckiego Politechniki Krakowskiej. 2017 r. – 2018 r.

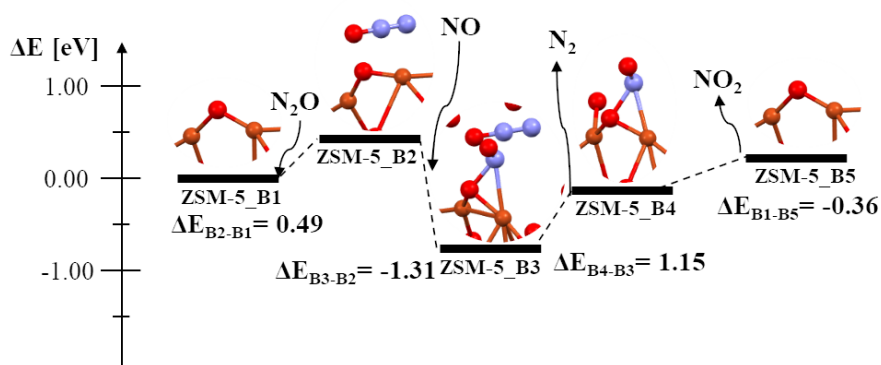
11 Załączniki

11.1 Mechanizmy procesu deN₂O

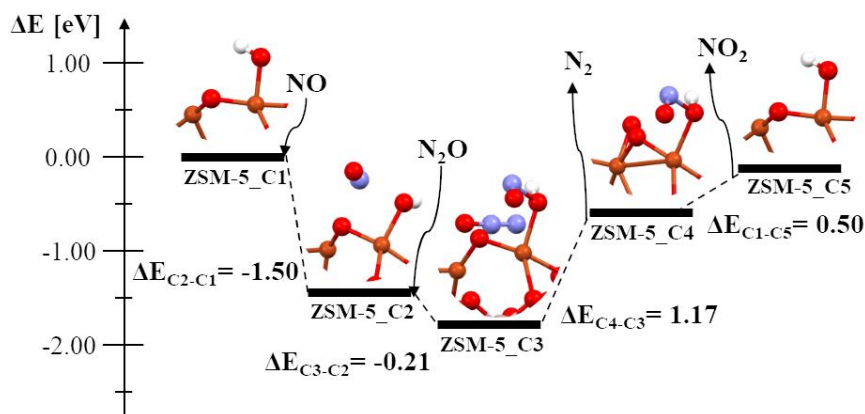
Na poniższych rysunkach przedstawione zostały wizualizacje pozostałych przeprowadzonych mechanizmów procesów deN₂O na strukturach wybranych w trakcie badań. Ze względu na wysokie bariery energetyczne pomiędzy poszczególnymi etapami lub też występowanie kilku barier w trakcie procesu, układy te są nieefektywne dla procesu deN₂O.



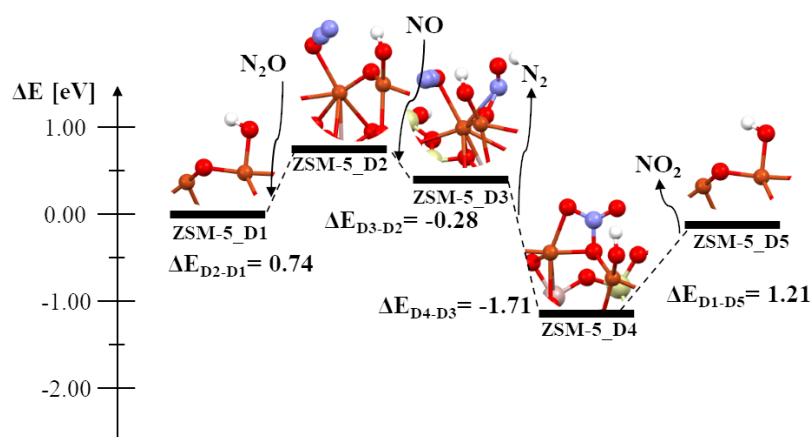
Rysunek A1. Mechanizm procesu deN₂O na katalizatorze ZSM-5-Cu-O-Cu z grupą hydroksylową na tlenie mostkowym. Adsorpcja NO w pierwszym etapie.



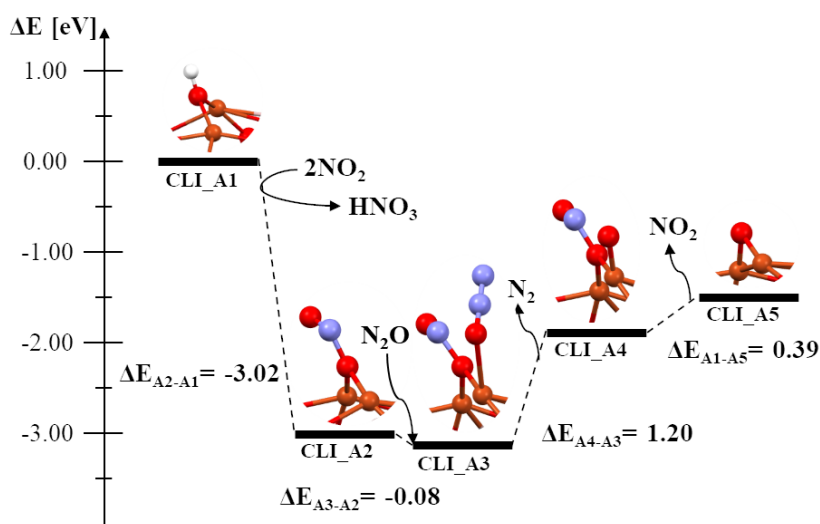
Rysunek A2. Mechanizm procesu deN₂O na katalizatorze ZSM-5-Cu-O-Cu. Adsorpcja N₂O w pierwszym etapie.



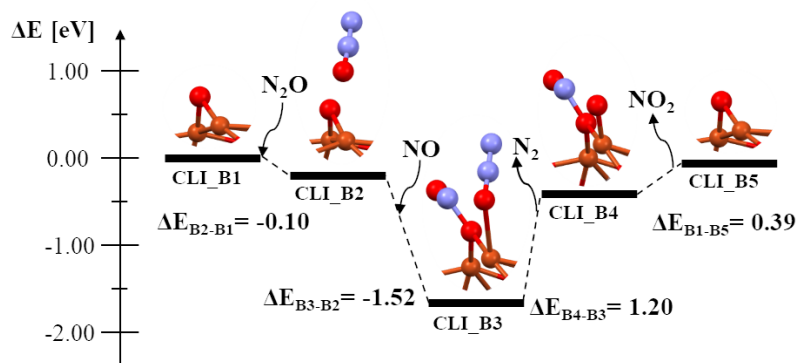
Rysunek A3. Mechanizm procesu deN₂O na katalizatorze ZSM-5-Cu-O-Cu z grupą hydroksylową na atomie miedzi. Adsorpcja NO w pierwszym etapie.



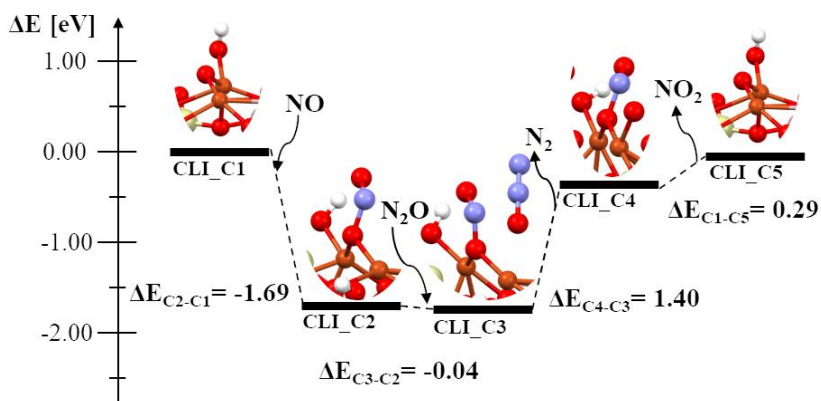
Rysunek A4. Mechanizm procesu deN₂O na katalizatorze ZSM-5-Cu-O-Cu z grupą hydroksylową na atomie miedzi. Adsorpcja N₂O w pierwszym etapie.



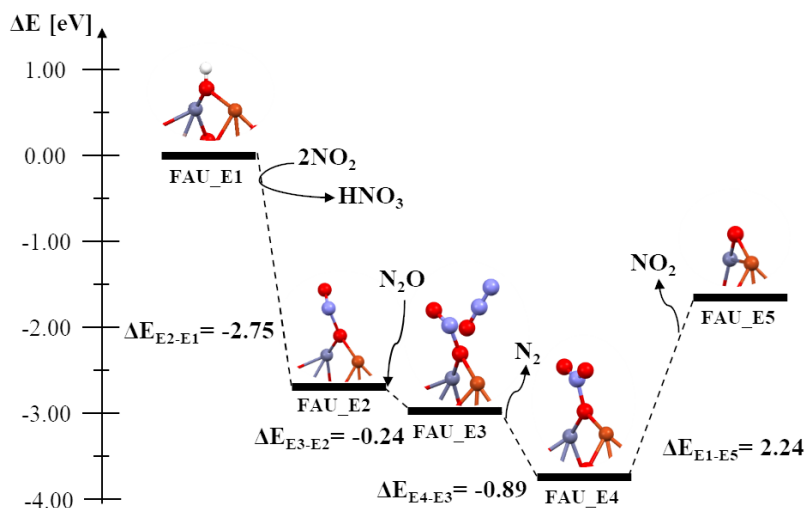
Rysunek A5. Mechanizm procesu deN₂O na katalizatorze CLI-Cu-O-Cu z grupą hydroksylową na tlenie mostkowym. Adsorpcja NO w pierwszym etapie.



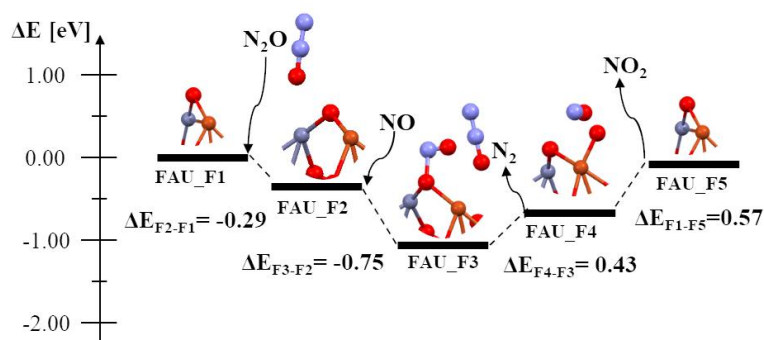
Rysunek A6. Mechanizm procesu deN₂O na katalizatorze CLI-Cu-O-Cu. Adsorpcja N₂O w pierwszym etapie.



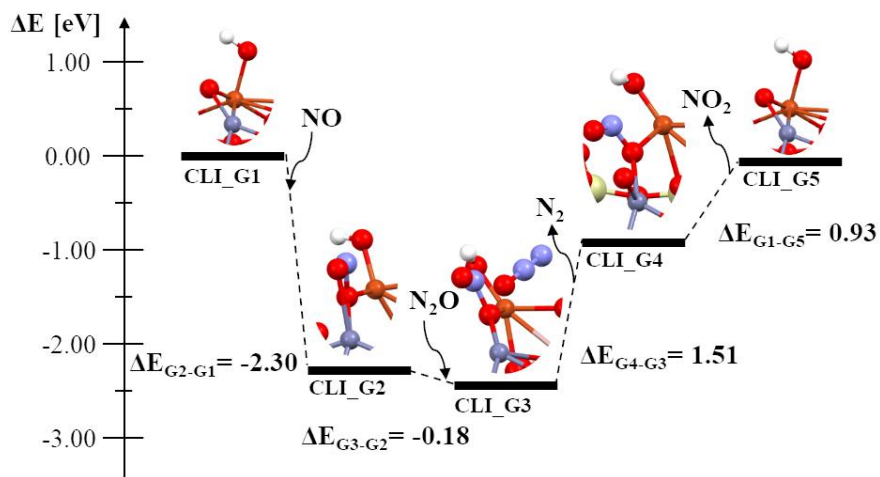
Rysunek A7. Mechanizm procesu deN₂O na katalizatorze CLI-Cu-O-Cu z grupą hydroksylową na atomie miedzi. Adsorpcja NO w pierwszym etapie.



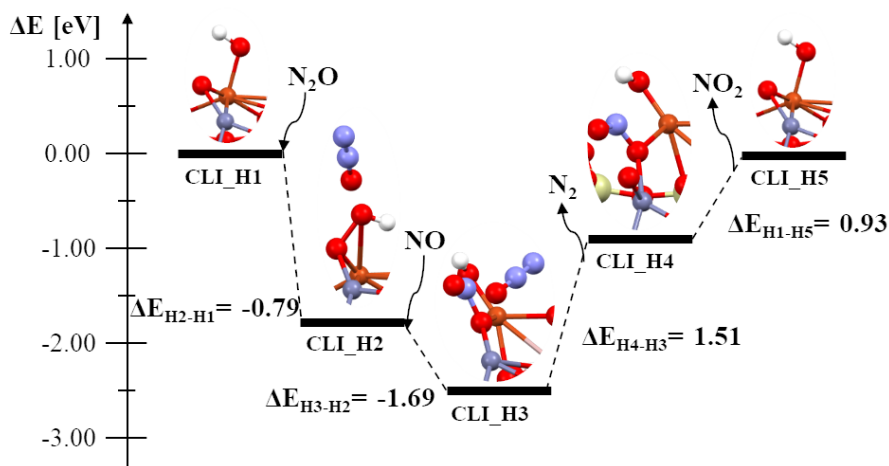
Rysunek A8. Mechanizm procesu deN₂O na katalizatorze FAU-Cu-O-Zn z grupą hydroksylową na tlenie mostkowym. Adsorpcja NO w pierwszym etapie.



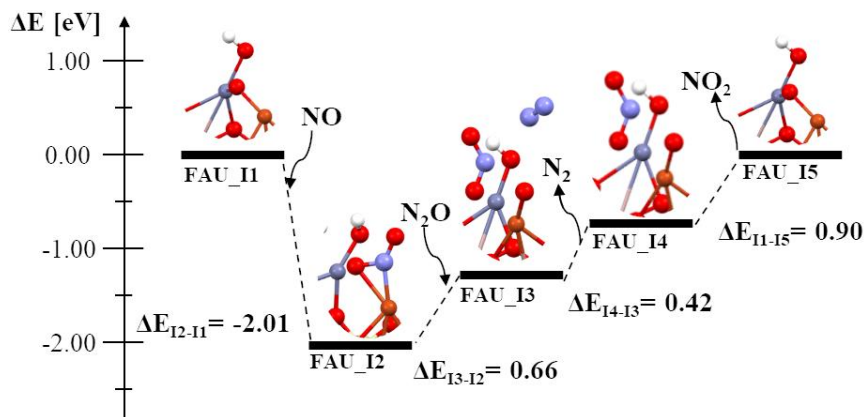
Rysunek A9. Mechanizm procesu deN₂O na katalizatorze FAU-Cu-O-Zn. Adsorpcja N₂O w pierwszym etapie.



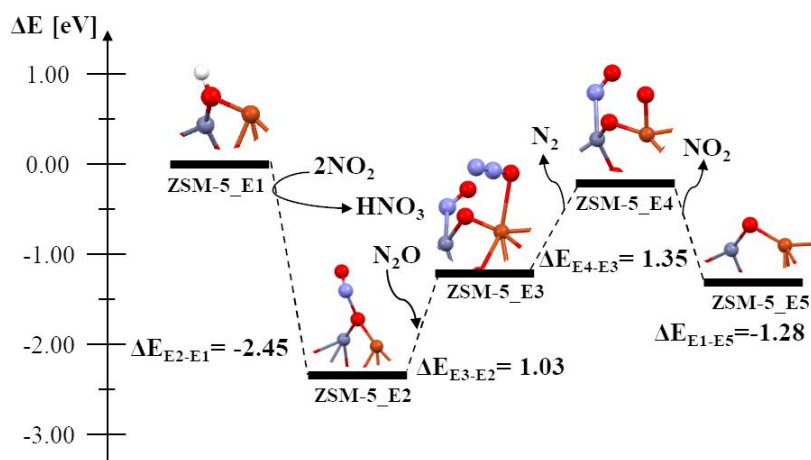
Rysunek A10. Mechanizm procesu deN₂O na katalizatorze FAU-Cu-O-Zn z grupą hydroksylową na atomie miedzi. Adsorpcja NO w pierwszym etapie.



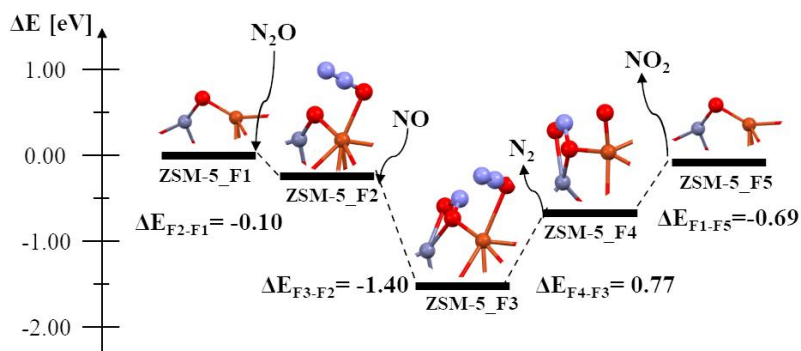
Rysunek A11. Mechanizm procesu deN₂O na katalizatorze FAU-Cu-O-Zn z grupą hydroksylową na atomie miedzi. Adsorpcja N₂O w pierwszym etapie.



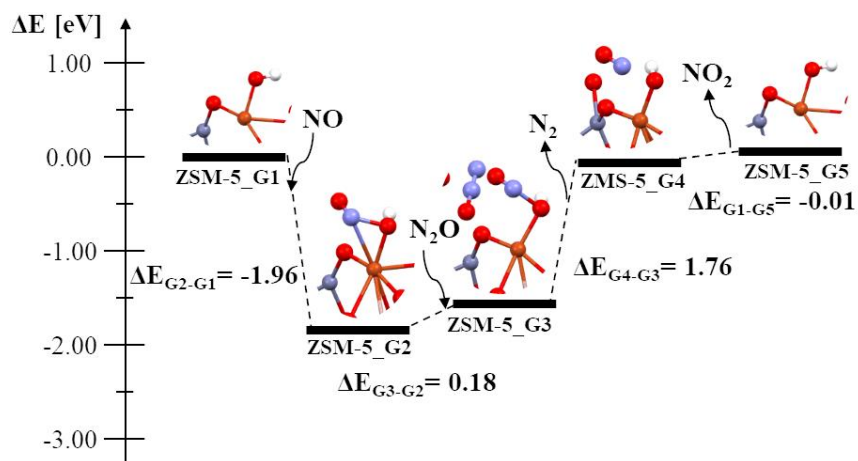
Rysunek A12. Mechanizm procesu deN₂O na katalizatorze FAU-Cu-O-Zn z grupą hydroksylową na atomie cynku. Adsorpcja NO w pierwszym etapie.



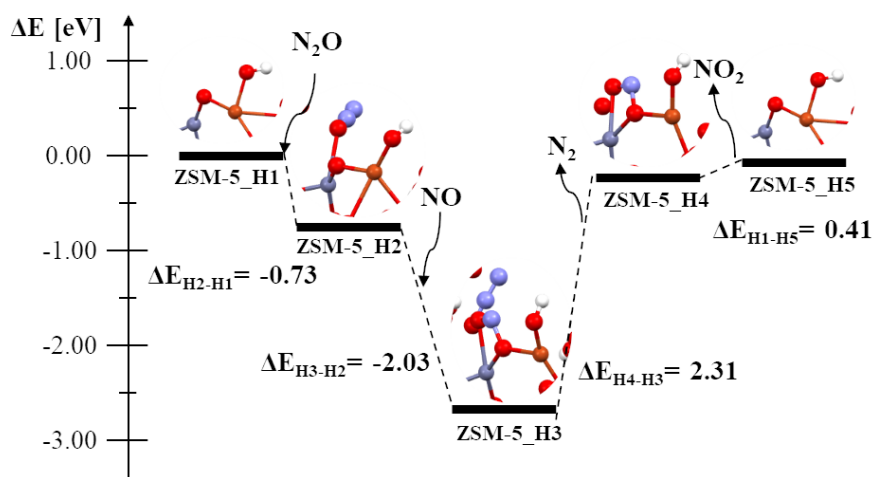
Rysunek A13. Mechanizm procesu deN₂O na katalizatorze ZSM-5-Cu-O-Zn z grupą hydroksylową na tlenie mostkowym. Adsorpcja NO w pierwszym etapie.



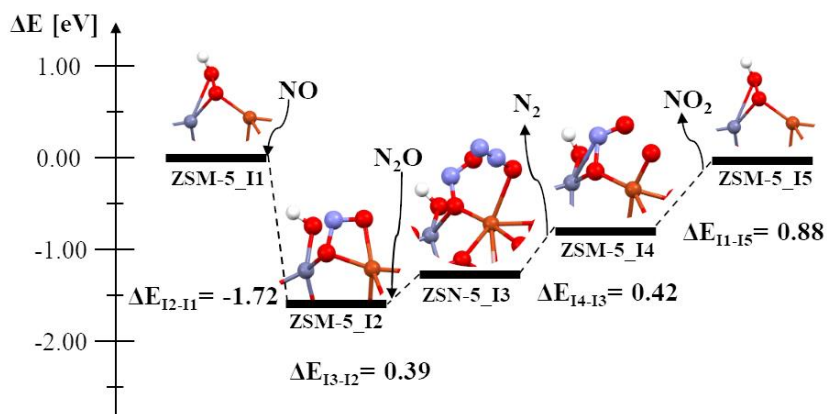
Rysunek A14. Mechanizm procesu deN₂O na katalizatorze ZSM-5-Cu-O-Zn. Adsorpcja N₂O w pierwszym etapie.



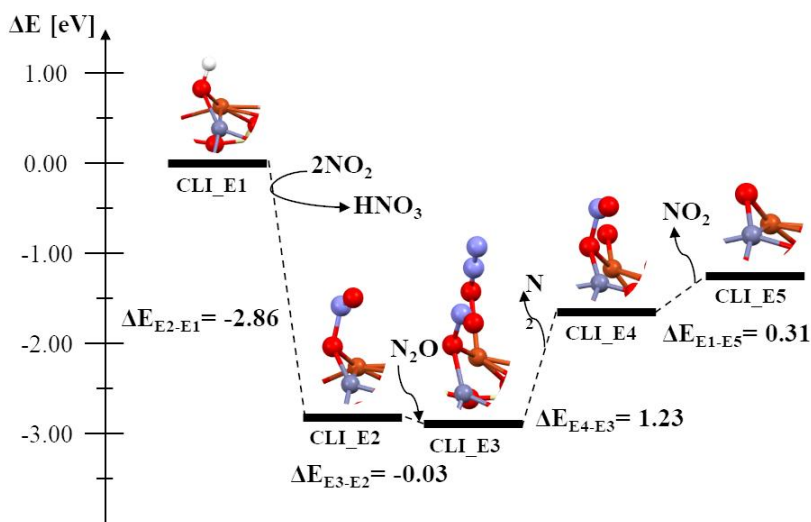
Rysunek A15. Mechanizm procesu deN₂O na katalizatorze ZSM-5-Cu-O-Zn z grupą hydroksylową na atomie miedzi. Adsorpcja NO w pierwszym etapie.



Rysunek A16. Mechanizm procesu deN₂O na katalizatorze ZSM-5-Cu-O-Zn z grupą hydroksylową na atomie miedzi. Adsorpcja N₂O w pierwszym etapie.

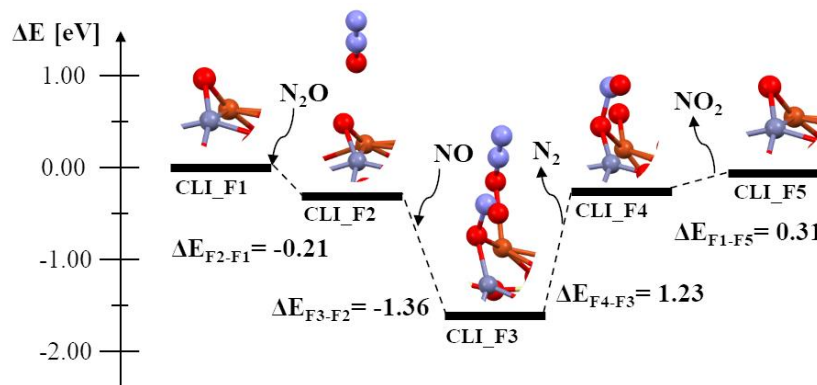


Rysunek A17. Mechanizm procesu deN₂O na katalizatorze ZSM-5-Cu-O-Zn z grupą hydroksylową na atomie cynku. Adsorpcja NO w pierwszym etapie.

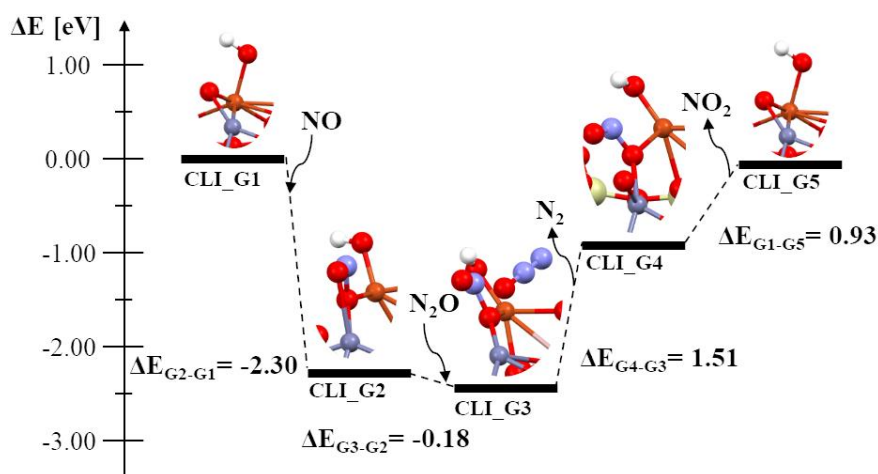


Rysunek A18. Mechanizm procesu deNO₂ na katalizatorze CLI-Cu-O-Zn z grupą hydroksylową na tlenie mostkowym. Adsorpcja NO w pierwszym etapie.

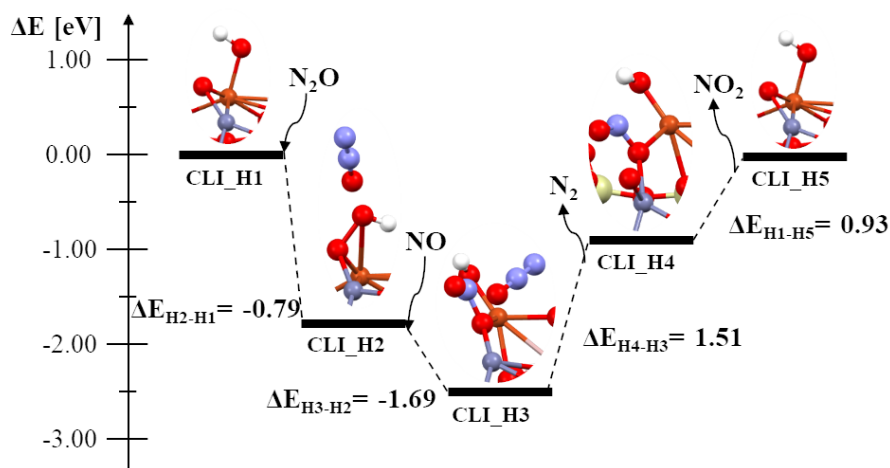
Następnie sprawdzono ten sam układ rozpoczynając od N₂O (rys. 84).



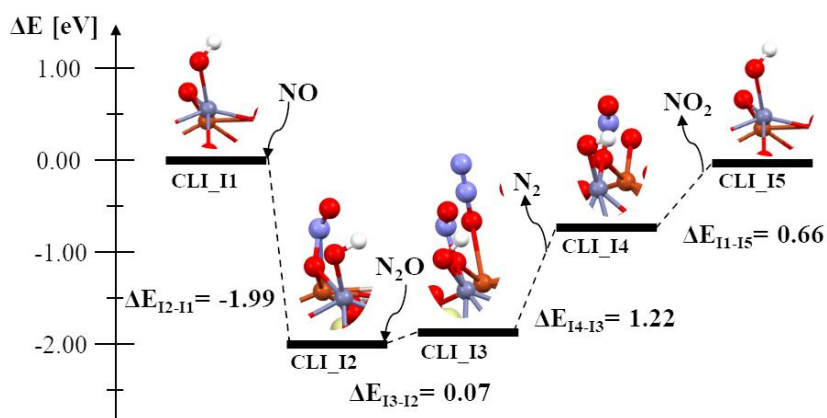
Rysunek A19. Mechanizm procesu deN₂O na katalizatorze CLI-Cu-O-Zn. Adsorpcja N₂O w pierwszym etapie.



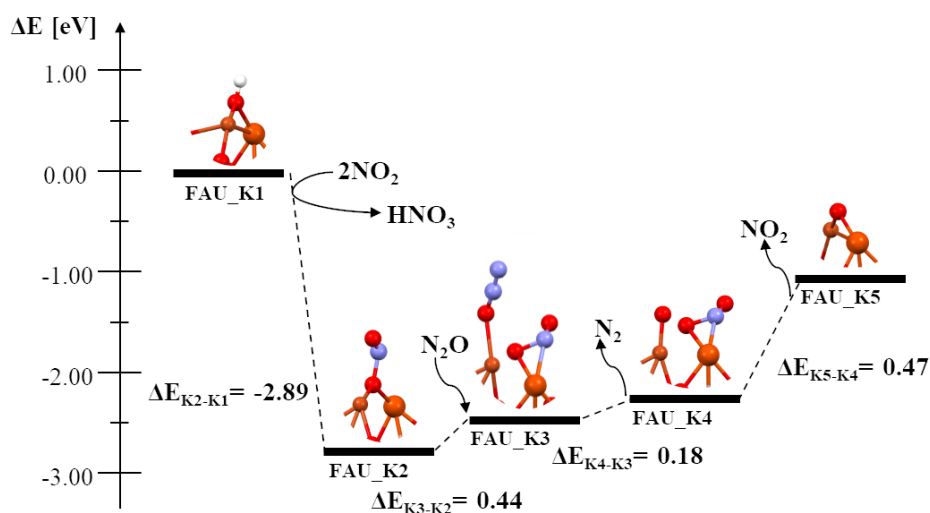
Rysunek A20. Mechanizm procesu deN₂O na katalizatorze CLI-Cu-O-Zn z grupą hydroksylową na atomie miedzi. Adsorpcja NO w pierwszym etapie.



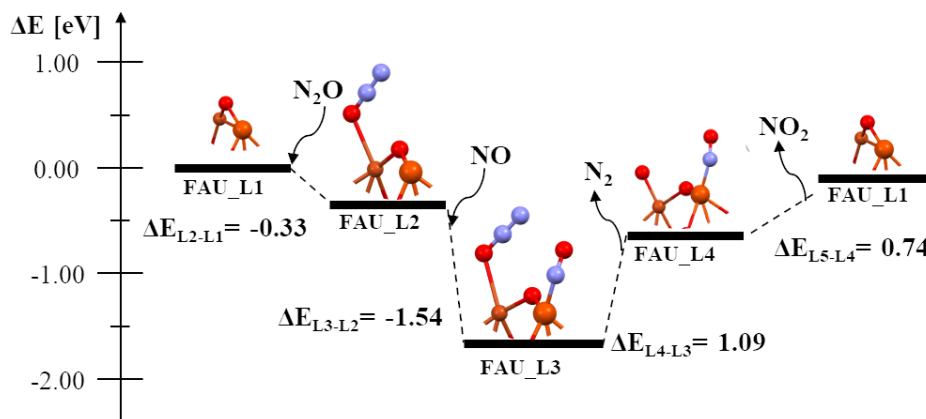
Rysunek A21. Mechanizm procesu deN₂O na katalizatorze CLI-Cu-O-Zn z grupą hydroksylową na atomie miedzi. Adsorpcja N₂O w pierwszym etapie.



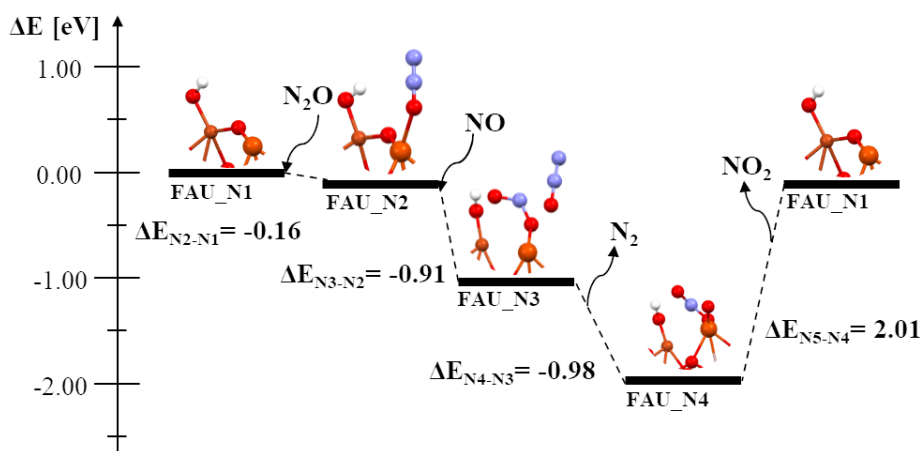
Rysunek A22. Mechanizm procesu deN₂O na katalizatorze CLI-Cu-O-Zn z grupą hydroksylową na atomie cynku. Adsorpcja NO w pierwszym etapie.



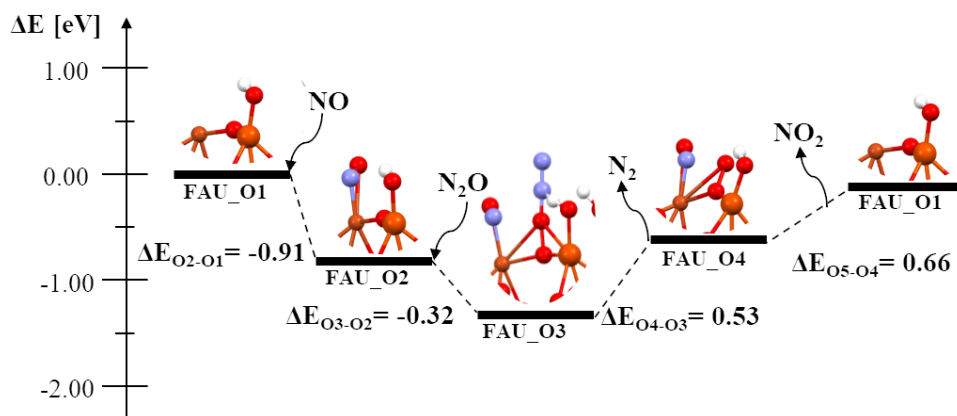
Rysunek A23. Mechanizm procesu deN₂O na katalizatorze FAU-Cu-O-Fe z grupą hydroksylową na tlenie mostkowym. Adsorpcja NO w pierwszym etapie.



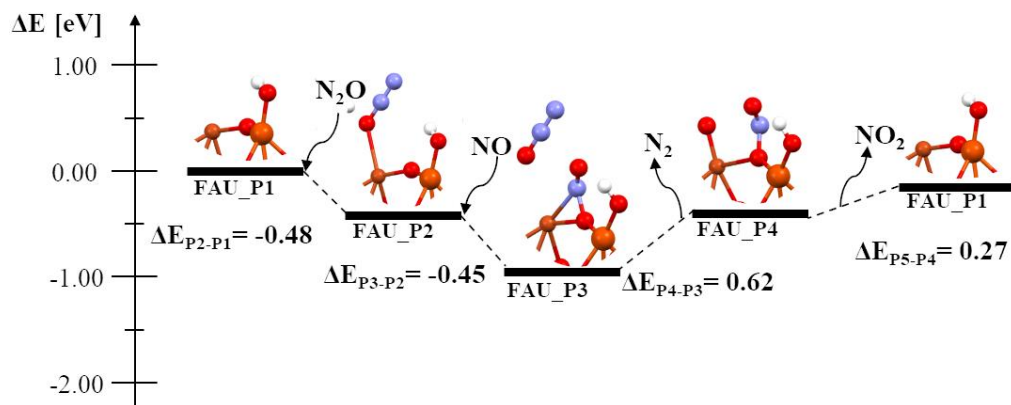
Rysunek A24. Mechanizm procesu deN₂O na katalizatorze FAU-Cu-O-Fe. Adsorpcja N₂O w pierwszym etapie.



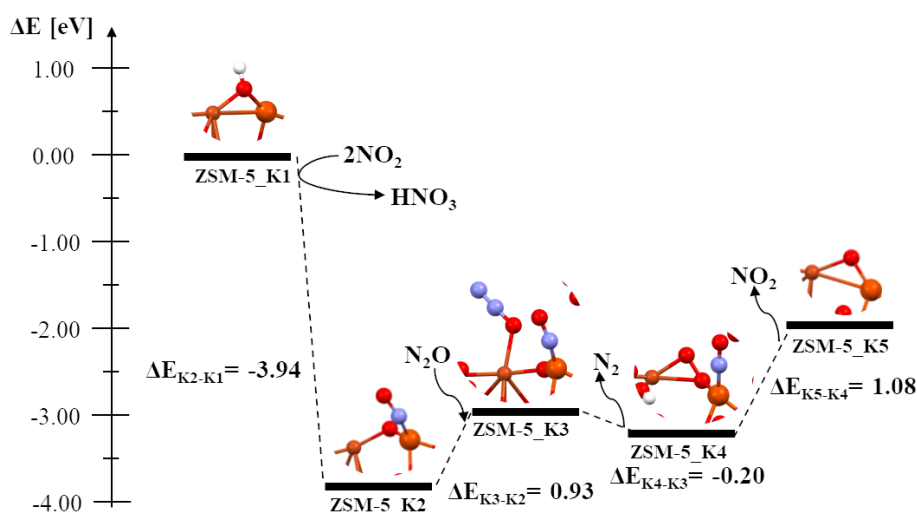
Rysunek A25. Mechanizm procesu deN₂O na katalizatorze FAU-Cu-O-Fe z grupą hydroksylową na atomie miedzi. Adsorpcja N₂O w pierwszym etapie.



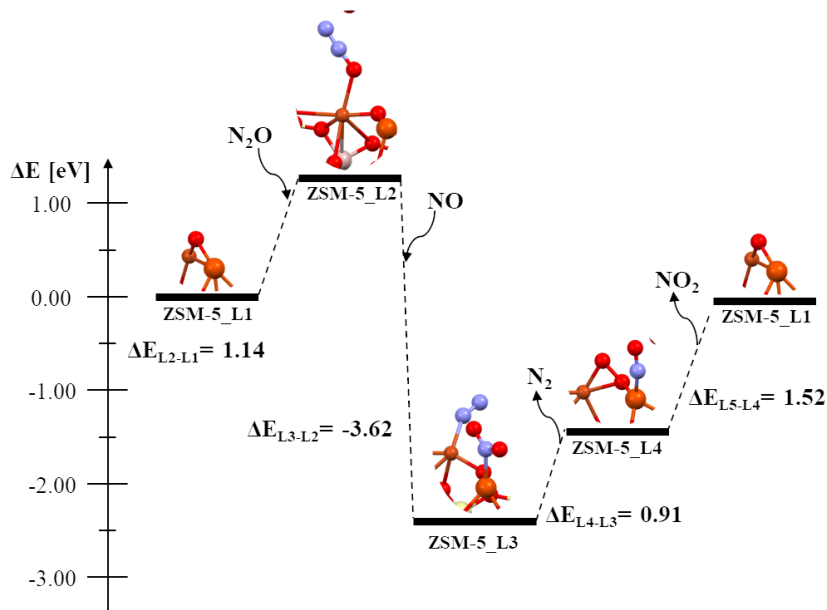
Rysunek A26. Mechanizm procesu deN₂O na katalizatorze FAU-Cu-O-Fe z grupą hydroksylową na atomie żelaza. Adsorpcja NO w pierwszym etapie.



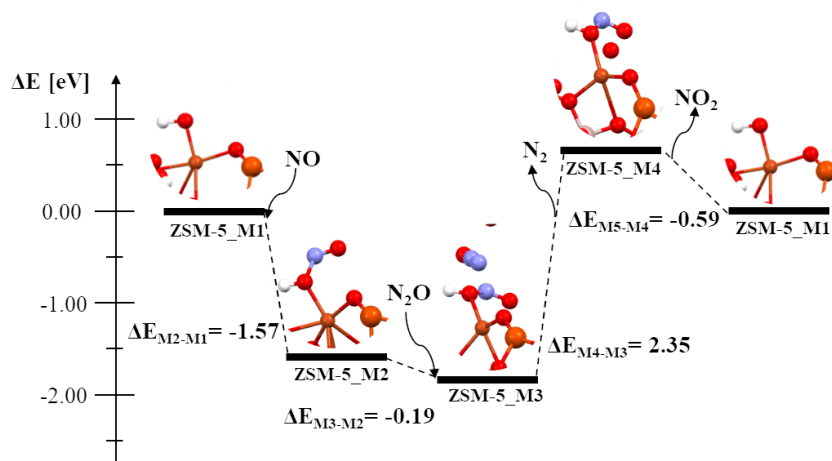
Rysunek A27. Mechanizm procesu deN₂O na katalizatorze FAU-Cu-O-Fe z grupą hydroksylową na atomie żelaza. Adsorpcja N₂O w pierwszym etapie.



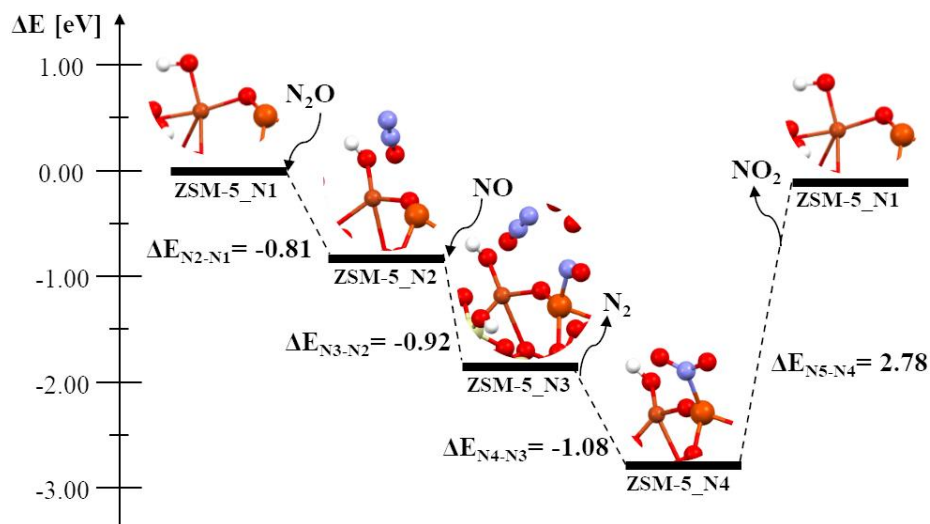
Rysunek A28. Mechanizm procesu deN₂O na katalizatorze ZSM-5-Cu-O-Fe z grupą hydroksylową na tlenie mostkowym. Adsorpcja NO w pierwszym etapie.



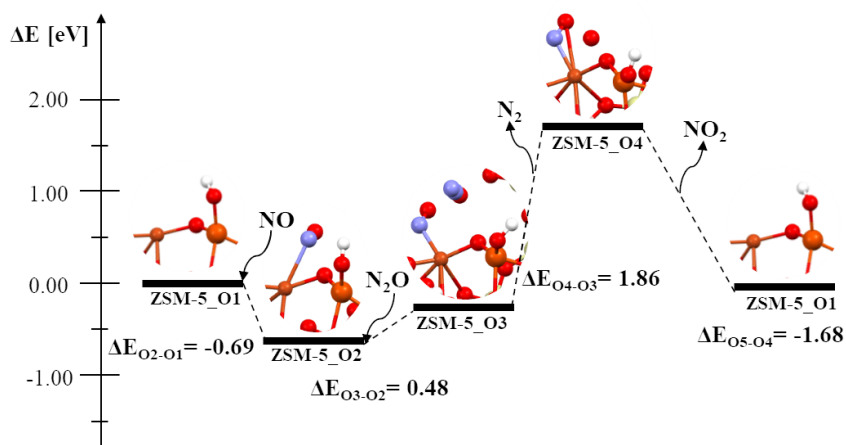
Rysunek A29. Mechanizm procesu deN₂O na katalizatorze ZSM-5-Cu-O-Fe. Adsorpcja N₂O w pierwszym etapie.



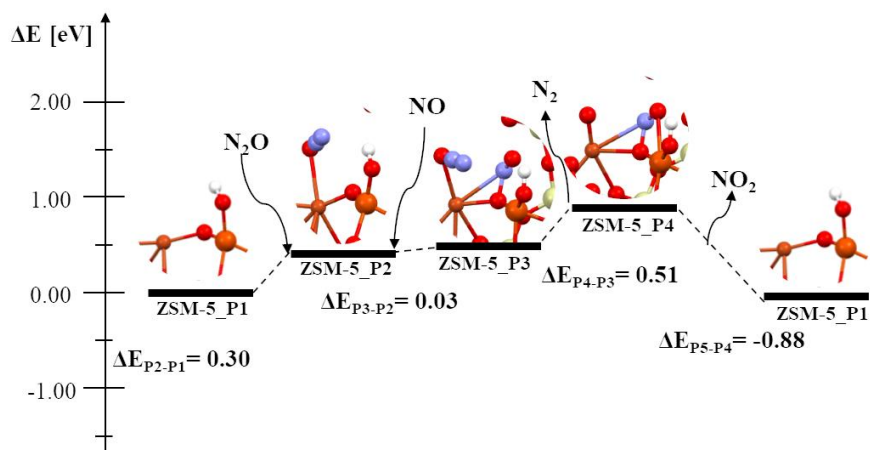
Rysunek A30. Mechanizm procesu deN₂O na katalizatorze ZSM-5-Cu-O-Fe z grupą hydroksylową na atomie miedzi. Adsorpcja NO w pierwszym etapie.



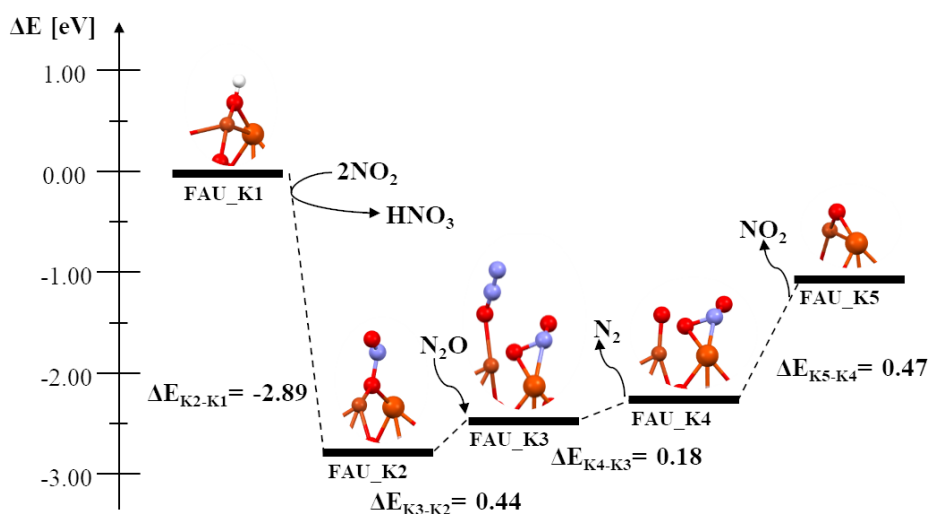
Rysunek A31. Mechanizm procesu deN₂O na katalizatorze ZSM-5-Cu-O-Fe z grupą hydroksylową na atomie miedzi. Adsorpcja N₂O w pierwszym etapie.



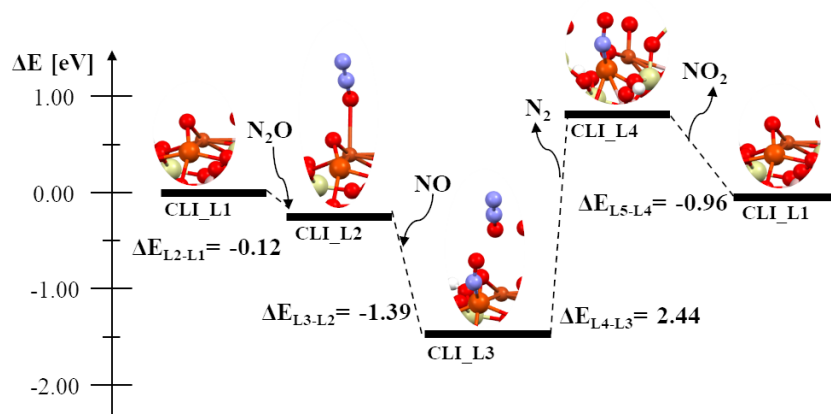
Rysunek A32. Mechanizm procesu deN₂O na katalizatorze ZSM-5-Cu-O-Fe z grupą hydroksylową na atomie żelaza. Adsorpcja NO w pierwszym etapie.



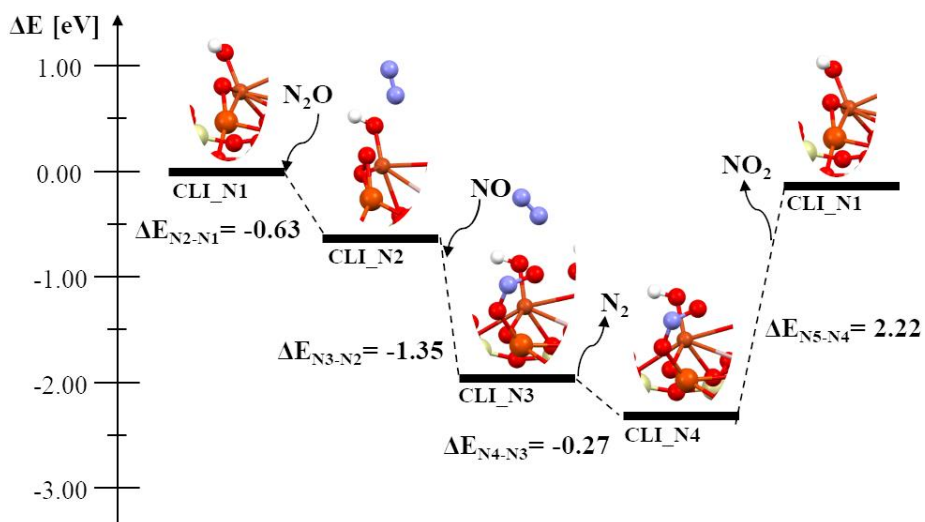
Rysunek A33. Mechanizm procesu deN₂O na katalizatorze ZSM-5-Cu-O-Fe z grupą hydroksylową na atomie żelaza. Adsorpcja N₂O w pierwszym etapie.



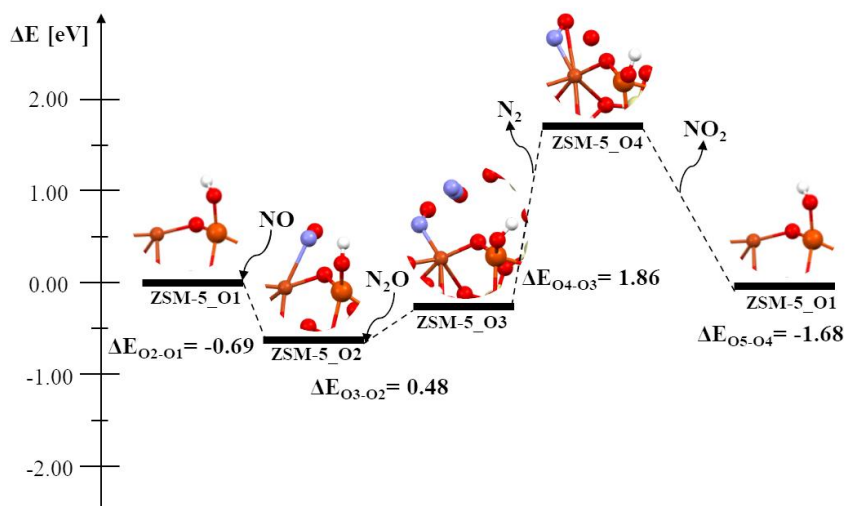
Rysunek A34. Mechanizm procesu deN₂O na katalizatorze CLI-Cu-O-Fe z grupą hydroksylową na tlenie mostkowym. Adsorpcja NO w pierwszym etapie.



Rysunek A35. Mechanizm procesu deN₂O na katalizatorze CLI-Cu-O-Fe. Adsorpcja N₂O w pierwszym etapie.



Rysunek A36. Mechanizm procesu deN₂O na katalizatorze CLI-Cu-O-Fe z grupą hydroksylową na atomie miedzi. Adsorpcja N₂O w pierwszym etapie.



Rysunek A37. Mechanizm procesu deN₂O na katalizatorze CLI-Cu-O-Fe z grupą hydroksylową na atomie żelaza. Adsorpcja N₂O w pierwszym etapie.

11.2 Publikacja dotycząca wibracji na zeolitach FAU i ZSM-5 z dimerem Cu-Zn

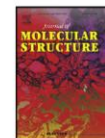
Journal of Molecular Structure 1255 (2022) 132440



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Molecular Structure

journal homepage: www.elsevier.com/locate/molstr



The effect of the presence of a hydroxyl group on the vibration frequencies of NO and NH₃ adsorbates on Cu-Zn bimetallic nanoparticles in ZSM-5 and FAU zeolite – a DFT study



Izabela Kurzydym, Izabela Czekaj*

Faculty of Chemical Engineering and Technology, Cracow University of Technology, Warszawska 24, 31-155 Kraków, Poland

ARTICLE INFO

Article history:
Received 27 November 2021
Revised 4 January 2022
Accepted 17 January 2022
Available online 21 January 2022

Keywords:
Zeolites
deNOx
Bimetallic
DFT
Vibration
SCR

ABSTRACT

The objective of this study was to propose a more promising catalyst for the deNOx process to effectively eliminate harmful nitrogen oxides from the environment. In the present study we considered bimetallic dimers of copper and zinc deposited in zeolites. The study was performed with a computer calculation using DFT based on ab initio method and a cluster model. Two zeolite catalysts, FAU and ZSM-5, were selected with an additional Cu-O-Zn bimetallic dimer adsorbed inside the pores of both zeolites. Based on the analysis of preliminary studies, the most probable way of adsorption of nitric oxide and ammonia in a different environment was selected. Two types of adsorption were proposed: with only a bridging oxygen of the dimer and with a hydroxyl group on one of the metal atoms of the dimer. Based on the results, it was determined that the FAU zeolite with the bimetallic dimer and the OH group behave differently than ZSM-5, regarding both NO and NH₃ adsorption. A full vibrational analysis of the adsorbates was developed. The obtained anharmonic vibrations can be used to improve the interpretation of comprehensive experimental data of the deNOx process on bimetallic systems.

© 2022 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Excessive emissions of nitrogen oxides (NO_x) from car engines as well as from boilers during industrial processes [1–4] are one of the main causes of current air pollution. As a result of these emissions, we face the problem of photochemical smog and acid rain, with nitrogen oxides as a major component [5,6]. Therefore, it is still important to look for technological solutions that will neutralize harmful exhaust gasses in a more efficient way [7,8]. It will directly contribute to environmental protection and improve human health.

To neutralize harmful oxides, different cleaning methods have been developed [1,9–12], among others, SNCR (Selective Non-Catalytic Reduction) and SCR (Selective Catalytic Reduction). These methods are used in both automotive engines and the chemical industry. Of these two, selective catalytic reduction using ammonia as a reducing agent is the more efficient and more commonly used NO_x removal technology. The most common catalyst used in SCR is the tungsten-vanadium-titanium catalyst (V₂O₅-WO₃-TiO₂) [13–14]. However, zeolite systems with active transition metal atoms,

such as Fe, Cu, Zn or Co, have recently received particular attention [15–17]. Compared with conventional oxide redox catalysts, zeolite-based metallic catalysts, especially those with moderate acidity, exhibit significant thermal stability and excellent activity and selectivity in NH₃-SCR reactions. Additionally, copper as a catalyst exhibits a relatively easy redox cycle [18,19], while studies on zinc have shown that it can behave as a promoter of the SCR reaction, increasing the temperature window and thermal stability [20,21]. These two details have influenced the present publication.

In recent years, molecular simulation methods, in particular density functional theory (DFT), have begun to be used to theoretically describe the SCR process and especially the mechanism of this process which is not fully understood [12,22]. Although for Cu catalysts computational studies have explored various possible mechanism pathways [23–26], mechanisms for bimetallic systems are still missing. Theoretical calculations as a support of experiments allow to verify each other and also to complement or even explain experimentally obtained results. On the other hand, molecular modeling also allows for the prediction of properties of specific materials, the analysis of the catalyst surface and the probability the occurrence of specific adsorbed metal agglomerates. Theoretical studies prove to be indispensable, which allows a more comprehensive view of the catalytic system and allows many variants to be tested in a relatively short time [27]. For example, the-

* Corresponding author.

E-mail addresses: izabela.kurzydym@doktorant.pk.edu.pl (I. Kurzydym), izabela.czekaj@pk.edu.pl (I. Czekaj).

oretical research has shown that the systems representing metallic dimers with an oxygen atom in the bridge position (M-O-M) have proved to be particularly important in the deNOx process [28].

In addition to the theoretical studies of a catalyst structure, computations simulating experimental techniques, such as Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy (DRIFTS), are becoming increasingly important [12,29-32]. Theoretical studies allow to perform a comparative analysis and identify intermediate products formed on the catalyst, which are difficult to observe by experimental methods.

Based on the previous studies, the aim of this work was to present bimetallic systems containing a copper-zinc atom in the form of a dimer connected by bridging oxygen deposited on two zeolites, FAU and ZSM-5 [21,33-35]. Additionally, structures with an OH group on the metal atom were proposed, which allowed a verified catalyst with the additional presence of water in the reaction system. Then adsorption of nitric oxide and ammonia was carried out in different variants. Finally, vibration calculations were analyzed in detail and visualized to show how the character of adsorbates changed depending on a type of the bimetallic system. All of these calculations allowed for a more complete understanding of differences in the mechanisms of the deNOx process.

2. Experimental

2.1. Computational details

The electronic structure of all clusters was calculated by *ab initio* density functional theory (DFT) methods (StoBe program, [36]) using the non-local generalized gradient corrected functionals according to Perdew, Burke, and Ernzerhof (RPBE) [37,38], in order to account for the electron exchange and correlation. All Kohn-Sham orbitals are represented by linear combinations of atomic orbitals (LCAO's) using contracted Gaussian basis sets for the atoms [39]. A detailed analysis of the electronic structure of the clusters was carried out using Mulliken populations [40] and Mayer bond order indices [41,42].

Double valence zeta polarization (DZVP) functional bases were used for orbital basis sets Si and Al (6321/521/1), Cu and Zn (63,321/531/311), O and N (621/41/1), and H (41). Additionally, auxiliary functional bases were used to adjust the density electron and the exchange potential of the correlation of individual atoms: Si and Al (5,4;5,4), Cu and Zn (5,5;5,5), O and N (4,3;4,3), and H (4,0;4,0).

The adsorption energy of individual structures was calculated according to the formula below.

The adsorption energies of the adsorbates on the cluster were calculated as follows:

$$E_a(\text{adsorbate/cluster}) = E_{\text{tot}}(\text{adsorbate/cluster}) - E_{\text{tot}}(\text{cluster}) - E_{\text{tot}}(\text{adsorbate}),$$

where $E_{\text{tot}}(\text{adsorbate/cluster})$ is the total energy of the adsorbate/cluster surface complex, $E_{\text{tot}}(\text{cluster})$ and $E_{\text{tot}}(\text{adsorbate})$ are the total energies of the pure cluster and the adsorbate, respectively.

The calculations took into account the structures with the lowest energy:

- 1 Nitric oxide adsorption energy on bimetallic dimer deposited on the structure of FAU or ZSM-5 zeolite:

$$E_a = E_{\text{ZEO_MOM_NO}} - E_{\text{ZEO_MOM}} - E_{\text{NO}}[\text{eV}]$$

- 2 Ammonia adsorption energy on bimetallic dimer deposited on the structure of FAU or ZSM-5 zeolite:

$$E_a = E_{\text{ZEO_MOM_NH}_3} - E_{\text{ZEO_MOM}} - E_{\text{NH}_3}[\text{eV}]$$

The vibration frequencies of the adsorbed molecules were calculated by single point energy calculations of the optimized geometries. The calculations of the vibrational frequencies were performed with harmonic approximations as well as an anharmonicity fit in the Morse potential function, as implemented into the StoBe code [43]. The frequencies are reported as obtained from the calculations, without scaling.

2.2. Geometrical models

The crystal structure of FAU and ZSM-5 has been chosen from the Database of Zeolite Structure [44]. The cubic phase of FAU framework type is described by the space group Fd-3 m (# 227) with lattice constants $a = b = c = 24.3450 \text{ \AA}$. The crystal unit cell contains 706 atoms. Zeolites with ZSM-5 structure crystallize in orthorhombic phase and are characterized by a Pnma (# 62) space group with the following lattice parameters: $a = 20.0900$, $b = 19.7380$ and $c = 13.1420 \text{ \AA}$ [44]. The crystal unit cell contains 201 atoms.

The cluster model of the FAU zeolite contains 24 T positions (Figure S1a), while the ZSM-5 contains 8 T positions (Figure S1b). The positions of Al atoms have been chosen according to previous studies [42], with distance between Al-Al equal 5 \AA . Cu-Zn bimetallic dimer with bridging oxygen between the metal atoms was deposited near the aluminum centers (Figure S2a and S3a). The OH group was then adsorbed on the structures - on the zinc atom (Figure S2b and S3b) and on the copper atom (Figure S2c and S3c).

3. Results and discussion

As the first step, nitric oxide and ammonia were adsorbed on the FAU zeolite on Cu-Zn dimer and on dimers with OH group on one of the metals. The most stable systems with the lowest energies were selected for further analysis. All types of systems (for both FAU and ZSM-5 zeolites), which were obtained during the theoretical calculations, as well as their energies can be found in the Supplementary Informations (Figure S4-S9). Ionicity analysis was also carried out, which shows that the attachment of an OH group to copper slightly changes its ionicity, while the attachment of an OH group has no effect on the ionicity of zinc (Figure S10).

All the adsorptions were exothermic, which suggests that the adsorbates were stabilized on the dimer. Interestingly, the dimer with OH group adsorbed on a zinc atom showed the highest stability for both NO and NH₃ adsorption (Fig. 1b and 1e). The energies were -1.97 and -1.36 eV for NO (Fig. 1b) and NH₃ (Fig. 1e) adsorption, respectively. The least stable system is the one with nitric oxide adsorbed on the dimer without a hydroxyl group. An important finding is that NO adsorbs mainly near the bridged oxygen of the dimer, where nitrogen forms a bond with the bridged oxygen (Fig. 1a-c). In contrast, for adsorption on the dimer with an OH group nitrogen forms an additional bond with the metal not bound to the hydroxyl group. The bridging oxygen is detached from the dimer and NO₂ adsorbate is formed (Fig. 1b and c), which will be desorbed from the dimer remaining oxygen vacancy on the dimer. The situation is different for the NH₃ adsorption. On the dimer without an OH group, ammonia attaches to the zinc atom while in the dimer with an OH group on zinc it adsorbs on copper (Fig. 1e). An interesting scenario occurs for the adsorption of NH₃ on a dimer with a hydroxyl group on copper (Fig. 1f). The ammonia is adsorbed on the bridging oxygen, then one hydrogen atom is detached and forms with a neighboring hydroxyl group a water molecule on the copper atom. An NH₂ group and water remain at the bridging oxygen and copper, respectively. The calculations show that this dimer can provide a very good basis for further analysis related to the mechanism of the deNOx process.

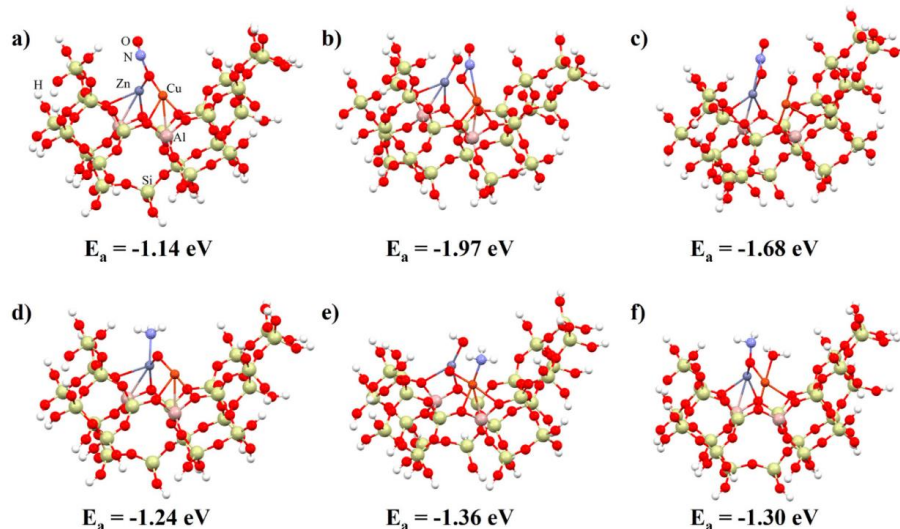


Fig. 1. Cluster model of FAU zeolite structure with NO adsorbed: a) copper-zinc dimer, b) copper-zinc dimer with hydroxyl group adsorbed on zinc, and c) copper-zinc dimer with hydroxyl group adsorbed on copper, and FAU zeolite structure with NH₃ adsorbed: d) copper-zinc dimer, e) copper-zinc dimer with hydroxyl group adsorbed on zinc, and f) copper-zinc dimer with hydroxyl group adsorbed on copper. Adsorption energy below the structure.

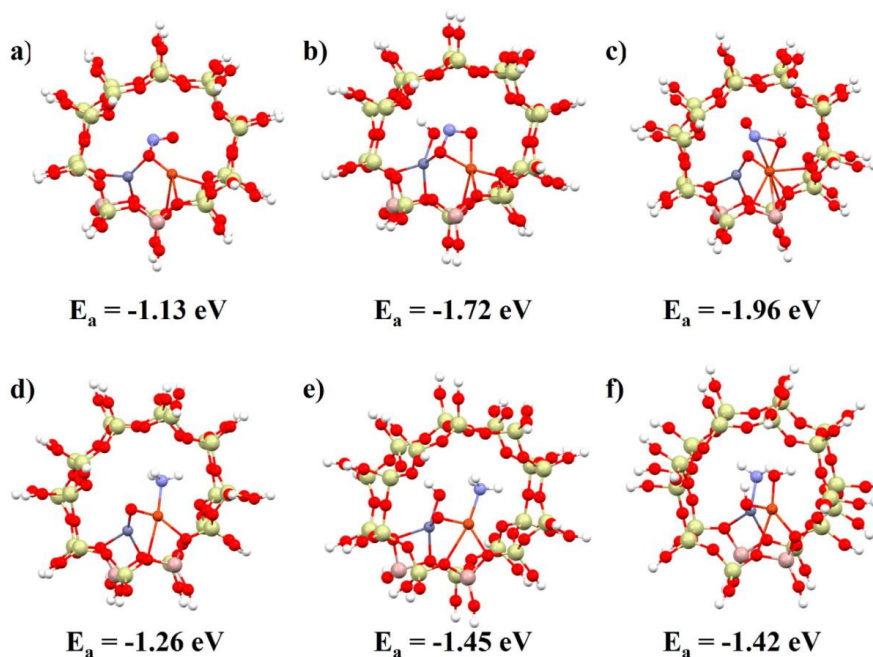


Fig. 2. Cluster model of ZSM-5 zeolite structure with NO adsorbed: a) copper-zinc dimer, b) copper-zinc dimer with hydroxyl group adsorbed on zinc, and c) copper-zinc dimer with hydroxyl group adsorbed on copper, and ZSM-5 zeolite structure with NH₃ adsorbed: d) copper-zinc dimer, e) copper-zinc dimer with hydroxyl group adsorbed on zinc, and f) copper-zinc dimer with hydroxyl group adsorbed on copper. Adsorption energy below the structure.

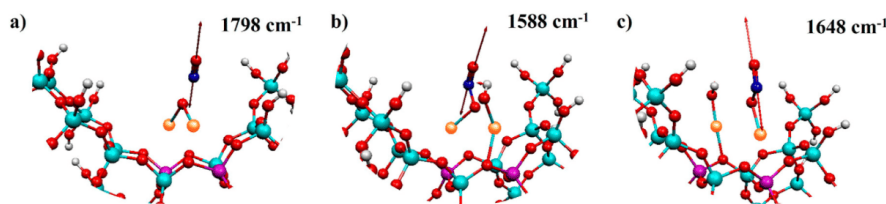


Fig. 3. Vibrations for FAU zeolite with copper-zinc dimer and NO adsorbed: a) symmetric stretching vibrations; for FAU zeolite with copper-zinc dimer with OH group on zinc and NO adsorbed; b) symmetric stretching vibrations and for FAU zeolite with copper-zinc dimer with OH group on copper and NO adsorbed; c) symmetric stretching vibrations. Harmonic vibrations - black (top), anharmonic vibrations - red (bottom).

Next, adsorptions of nitric oxide and ammonia were also carried out on the ZSM-5 zeolite (Fig. 2).

In case of the bimetallic dimer in ZSM-5, also all adsorptions were exothermic and the adsorbates showed stability. In the case of ammonia adsorption, similar to the FAU zeolite, the most stable structure of ammonia is the one with the hydroxyl group on the zinc atom (-1.45 eV, Fig. 2e), while for nitric oxide the most stable adsorption is observed for the dimer with an OH group on copper (-1.96 eV, Fig. 2b). The energies of all adsorbates for both zeolites are similar and range from -1.13 eV to -1.96 eV.

Analyzing the mechanism of adsorbates attachment on the bimetallic dimer in ZSM-5 we can observe that during the adsorption of NO to the dimer without OH groups, nitrogen forms a bond with bridging oxygen. The situation is similar in the case of NO attached to the dimer with hydroxyl group on zinc - nitrogen bound to bridging oxygen (O_b), but here additionally the oxygen of nitric oxide forms a bond with a copper atom (Fig. 2a). The obtained structure of O_b -N-O has bidentate character. In the last case - the adsorption of NO on a dimer with an OH group on copper (Fig. 2c) - the mechanism is completely different from that for a bimetallic dimer on FAU (Fig. 1c). Nitric oxide attaches via a nitrogen atom and forms two bonds: with copper and with oxygen from the hydroxyl group. In comparison with FAU, in case of the ZSM-5 the NO_2 is not formed. Looking at the adsorption of NH_3 , we can see that it bonds via nitrogen to copper for both the dimers without an OH group and with an OH group on zinc (Fig. 2d,e) without further activation of any N-H bond. The dimer with the OH group on copper shows a different attachment mechanism of NH_3 adsorption (Fig. 2f). Nitrogen of the ammonia bonds to the zinc atom, while one hydrogen is activated and attached to the bridging oxygen of the dimer forming the hydroxyl group. The NH_2 remains on the zinc center. The significantly different adsorption mechanisms of both ammonia and nitric oxide on the structure where the OH group is present on the copper atom suggests that the OH group attached to copper has a significant effect on the mode of the NO and NH_3 attachment.

The next step of the work was to calculate and analyze the vibrations for the various adsorbates (Fig. 3-10).

Fig. 3 shows a comparison of the vibration of the nitric oxide molecule adsorbed on the FAU zeolite. Taking into account the fact that for future comparisons with experimental findings it is necessary to take into account the anharmonicity in the following section, we will discuss anharmonic values of vibrations. For nitric oxide adsorbed on a dimer without a hydroxyl group, the symmetric stretching vibration has frequency equal 1798 cm^{-1} (Fig. 3a). The same type of vibration can be observed for systems with an OH group on the metal atom (Fig. 3b,c). The frequencies are shifted to 1588 cm^{-1} for the system with hydroxyl group on zinc and 1648 cm^{-1} for the system with hydroxyl group on copper. As can be seen, the mode of attachment and the type of system influence

the vibrational frequency but do not influence the character of NO binding.

Next, vibration analyses were performed for NH_3 on bimetallic dimer in FAU. In this case we are dealing with more characteristic vibrations. For ammonia adsorbed on the dimer without OH groups we can present three types of vibrations (Fig. 4). The first one with a frequency of 1200 cm^{-1} is a symmetric stretching vibration. In addition, NH_3 also shows vibrations of twisting (1615 cm^{-1}) and scissor (1661 cm^{-1}) character.

Similar types of vibrations occur in a system where NH_3 is adsorbed on a dimer with an OH group on zinc (Fig. 5). In addition to the fact that the character of vibration is almost the same, the value of frequency is also similar. Thus, the first vibration at 1231 cm^{-1} has a stretching symmetric gently fanning character (Fig. 5a), the vibration at 1621 cm^{-1} has a twisting character (the same as Fig. 4b) and the last vibration at 1663 cm^{-1} has a scissoring character (here also the same as Fig. 4c). From this analysis we can conclude that the OH group adsorbed on zinc does not affect the behavior of adsorbed ammonia on the dimer surface in general.

The last analysis of the FAU zeolite was for NH_3 adsorbed on the dimer with a hydroxyl group on copper (Fig. 6). We can observe that the number of characteristic vibrations is higher and, in addition, we also notice simultaneous movements of the formed H_2O molecule and NH_2 group in practically all cases. This is obviously related to destructing ammonia during adsorption. The first two vibrations at 1039 cm^{-1} and 1186 cm^{-1} (Fig. 6a,b) have the same character - fan vibration for the NH_2 group and asymmetric stretching vibration for the H_2O molecule. However, the vibration at 1186 cm^{-1} has a much higher intensity than the vibration at 1059 cm^{-1} . Another vibration at 1272 cm^{-1} involves only the NH_2 group, which in this case has a twisting and stretching character (Fig. 6c). The next vibration also affects only NH_2 and is a scissor vibration with a frequency of 1626 cm^{-1} (Fig. 6d). In contrast, the last vibration at a frequency of 1676 cm^{-1} specifically affects the H_2O molecule (to a small extent NH_2) and has a scissor character.

The next step was to carry out a vibration analysis for the ZSM-5zeolite. In Fig. 7 we can see visualizations of the vibrations relating to the adsorption of nitric oxide. The system with the OH group on the copper atom in contrast to the other two shows two characteristic vibrations. In the case of NO adsorbed on the dimer without the hydroxyl group there is a stretching-symmetric vibration of 1823 cm^{-1} (Fig. 7a). In the case of NO adsorbed on the dimer with the OH group on zinc, the frequency of vibration is 1359 cm^{-1} and it has a stretching and twisting character (Fig. 7b). The significant change in the frequency as well as the nature of the bond movement may be directly related to a different way in which NO is attached to the dimer. However, for the system with the OH group on copper we have two frequencies: 1068 cm^{-1} and 1868 cm^{-1} (Fig. 7c,d). The first one shows a stretching and fanning character and involves the hydroxyl group. On the other hand, the second frequency shows simultaneous fanning movements of

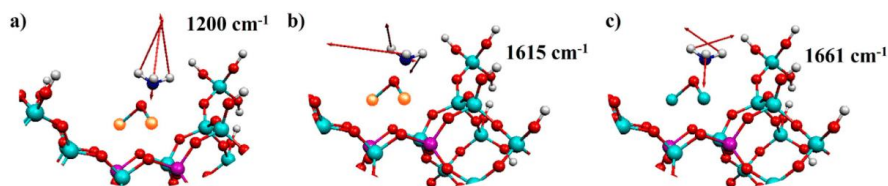


Fig. 4. Vibrations for FAU zeolite with copper-zinc dimer and NH₃ adsorbed: a) symmetric stretching, fanning vibrations, b) twisting vibrations, c) scissor vibrations. Harmonic vibrations - black (top), anharmonic vibrations - red (bottom).

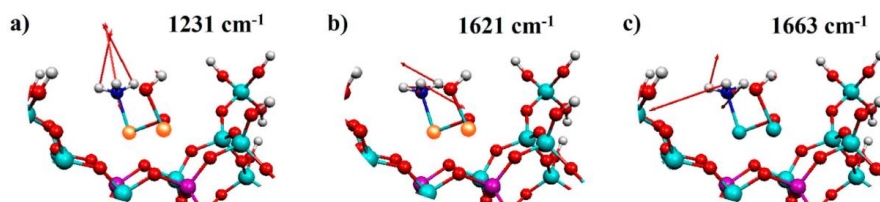


Fig. 5. Vibrations for FAU zeolite with copper-zinc dimer and OH group on zinc and NH₃ adsorbed: a) symmetric stretching, fanning vibrations, b) twisting vibrations, c) scissor vibrations. Harmonic vibrations - black (top), anharmonic vibrations - red (bottom).

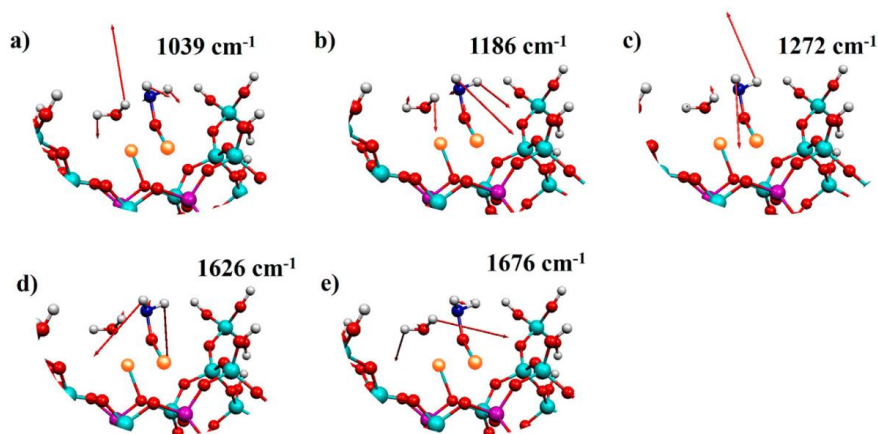


Fig. 6. Vibrations for FAU zeolite with copper-zinc dimer and OH group on copper and NH₃ adsorbed: a) fan vibration (NH₂), asymmetric stretching (H₂O), b) fan vibration (NH₂), asymmetric stretching (H₂O) - higher intensity, c) twisting and stretching vibration (NH₂), d) scissor vibration (NH₂), e) scissor vibration (H₂O). Harmonic vibrations - black (top), anharmonic vibrations - red (bottom).

the OH group as well as the NO molecule - symmetric stretching movements.

Next, the adsorption of NH₃ on the ZSM-5 zeolite was analyzed. Here we can observe a strong analogy with the vibration analysis for NH₃ adsorbed on FAU. For the system with a dimer without a hydroxyl group and the system with a hydroxyl group on the zinc atom, the vibrations for NH₃ have similar frequencies and character both in the ZSM-5 zeolite (Figs. 8 and 9) and for the corresponding systems on the FAU zeolite (Figs. 4 and 5). Hence, for NH₃ attached to the dimer without a hydroxyl group, we can present three types of vibrations - stretching symmetrical fanning vibration (1253 cm⁻¹, Fig. 8a), twisting vibration (1615 cm⁻¹, Fig. 8b) and scissor vibration (1665 cm⁻¹, Fig. 8c).

The same vibrational character is shown by NH₃ attached to the dimer with an OH group on zinc; thus the first vibra-

tion has a stretching symmetric fanning character (1319 cm⁻¹, Fig. 9a), the second vibration has a twisting character (1633 cm⁻¹, Fig. 9b) and the last vibration has a scissor character (1673 cm⁻¹, Fig. 9c).

As mentioned earlier, NH₃ adsorbed on the ZSM-5 zeolite on the dimer with an OH group on copper has different character. In addition, we can see that only two types of vibration can be indicated (Fig. 10). This is influenced by the destruction of NH₃ and the attachment of one of the hydrogen atoms from ammonia to the bridging oxygen. Thus, the vibration at a frequency of 1107 cm⁻¹ has a fan stretching character (Fig. 10a). At this frequency we can see the movement of both the NH₂ group and the OH group formed on the bridging oxygen. On the other hand, the second vibration at 1587 cm⁻¹ has a scissor character and involves only the movement of the NH₂ group (Fig. 10b).

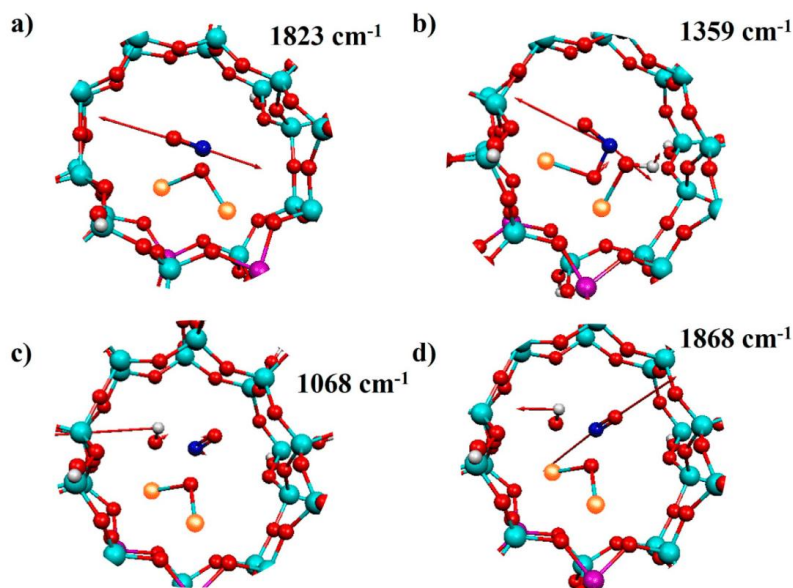


Fig. 7. Vibrations for ZSM-5 zeolite with copper-zinc dimer and NO adsorbed: a) symmetric stretching vibrations; for ZM-5 zeolite with copper-zinc dimer with OH group on zinc and NO adsorbed: b) stretching and twisting vibrations; for ZSM-5 zeolite with copper-zinc dimer with OH group on copper and NO adsorbed: c) stretching, fanning vibrations (OH group), d) symmetric stretching vibrations (NO) and fanning vibrations (OH group). Harmonic vibrations - black (top), anharmonic vibrations - red (bottom).

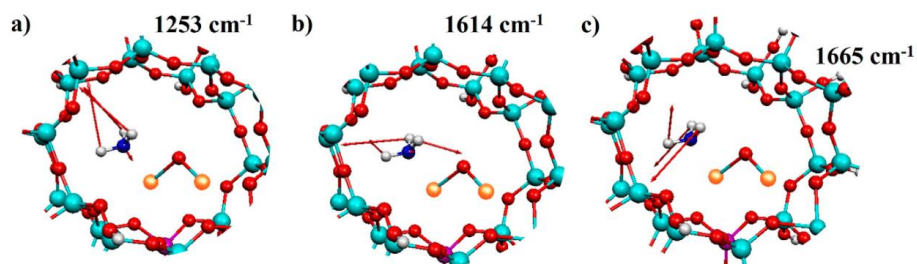


Fig. 8. Vibrations for ZSM-5 zeolite with copper-zinc dimer and NH₃ adsorbed: a) symmetric stretching, fanning vibrations, b) twisting vibrations, c) scissor vibrations. Harmonic vibrations - black (top), anharmonic vibrations - red (bottom).

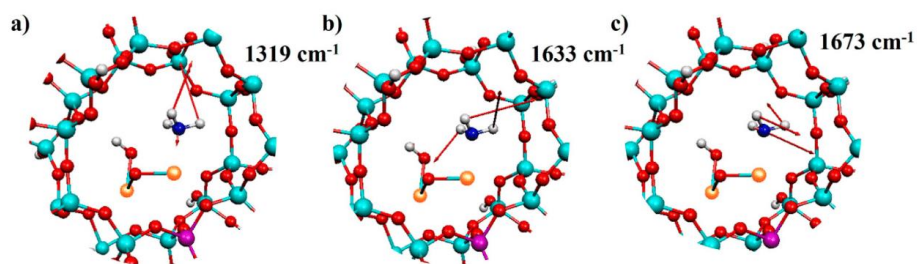


Fig. 9. Vibrations for ZSM-5 zeolite with copper-zinc dimer and OH group on zinc and NH₃ adsorbed: a) symmetric stretching, fanning vibrations, b) twisting vibrations, c) scissor vibrations. Harmonic vibrations - black (top), anharmonic vibrations - red (bottom).

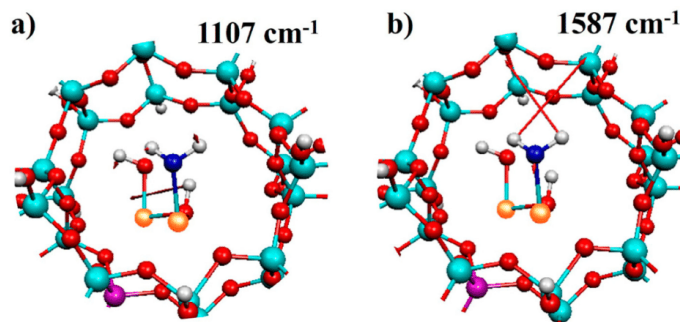


Fig. 10. Vibrations for ZSM-5 zeolite with copper-zinc dimer and OH group on copper and NH₃ adsorbed: a) stretching vibration, fanning, b) scissor vibration. Harmonic vibrations - black (top), anharmonic vibrations - red (bottom).

4. Conclusions

To summarize the presented analyses, it can be concluded that all NO and NH₃ adsorptions performed during the theoretical calculations are characterized by energy release. The presence of OH groups on the zeolite resulting from water co-participation in the reaction mixture affects the adsorption mechanism of NO and NH₃ on the bimetallic dimer in both FAU and ZSM-5 zeolites. The behavior of adsorbed molecules is particularly influenced by the OH group attached to the copper atom. Theoretical modeling showed significant differences in NO and NH₃ adsorption depending on both the zeolite used with the bimetallic dimer deposited inside it and the moisture content of the dimer. In the case of the dimer with an OH group in FAU, the formation of NO₂ or NH₂ and water was observed, while in the case of ZSM-5, a bidentate structure of O_b-N-O or NH₂ and a hydroxyl group at the bridged position were obtained. Differences in the vibration modes obtained in this work provide a good basis for further comparison and complementation with experiments conducted in the future, e.g. using the Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy (DRIFTS), which will significantly impact the ability and speed of interpretation of experimental data.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgments

This theoretical work was supported by the PL-Grid Infrastructure.

Supplementary materials

Supplementary material associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.molstruc.2022.132440.

References

- [1] J. Zhang, J. Liang, H. Peng, Y. Mi, P. Luo, H. Xu, M. He, P. Wu, Cost-effective fast-synthesis of chabazite zeolites for the reduction of NO_x, Appl. Catal. B 292 (2021) 120163, doi:10.1016/j.apcatb.2021.120163.
- [2] R. Yu, Z. Zhao, S. Huang, W. Zhang, Cu-SSZ-13 zeolite-metal oxide hybrid catalysts with enhanced SO₂-tolerance in the NH₃-SCR of NO_x, Appl. Catal. B 269 (2020) 118825, doi:10.1016/j.apcatb.2020.118825.

- [3] X. Wang, Y. Xu, Z. Zhao, J. Liao, C. Chen, Q. Li, Recent progress of metal-exchanged zeolites for selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ in diesel exhaust, Fuel 305 (2021) 121482, doi:10.1016/j.fuel.2021.121482.
- [4] P. Sánchez-López, Y. Kotolevich, R.I. Yocupicio-Gaxiola, J. Antúnez-García, R.K. Chowdari, V. Petranovskii, S. Fuentes-Moyado, Recent advances in catalysis based on transition metals supported on zeolites, Front. Chem. 9 (2021) 716745, doi:10.3389/fchem.2021.716745.
- [5] B. Dimitriadis, Effects of hydrocarbon and nitrogen oxides on photochemical smog formation, Environ. Sci. Technol. 6 (3) (1972) 253–260, doi:10.1021/es60062a003.
- [6] J. Shi, Y. Zhang, Y. Zhu, M. Chen, Z. Zhang, W. Shangguan, Efficient Fe-ZSM-5 catalyst with wide active temperature window for NH₃ selective catalytic reduction of NO: Synergistic effect of isolated Fe³⁺ and Fe₂O₃, J. Catal. 378 (2019) 17–27, doi:10.1016/j.jcat.2019.08.003.
- [7] C. Jia, J. Gao, K.W. Huang, V. Jose, P. Thepsithar, J.-M. Lee, Selective catalytic reduction of NO_x in marine engine exhaust gas over supported transition metal oxide catalysts, Chem. Eng. J. 414 (2021) 128794, doi:10.1016/j.cej.2021.128794.
- [8] J. Du, Y. Shan, Y. Sun, M. Gao, Z. Liu, X. Shi, Y. Yu, H. He, Unexpected increase in low-temperature NH₃-SCR catalytic activity over Cu-SSZ-39 after hydrothermal aging, App. Catal. B 294 (2021) 120237, doi:10.1016/j.apcatb.2021.120237.
- [9] Y. Zhao, J. Feng, Y. Chen, H. Fan, W. Bai, Thermal process and NO emission reduction characteristics of a new-type coke oven regenerator coupled with SNCR process, Fuel 305 (2021) 121510, doi:10.1016/j.fuel.2021.121510.
- [10] H. Kubota, C. Liu, T. Toyao, Z. Maeno, M. Ogura, N. Nakazawa, S. Inagaki, Y. Kubota, K. Shimizu, Formation and reactions of NH₄NO₃ during transient and steady-state NH₃-SCR of NO_x over H-AFX zeolites: spectroscopic and theoretical studies, ACS Catal. 10 (2020) 2334–2344, doi:10.1021/acscatal.9b05151.
- [11] C. Liu, G. Malta, H. Kubota, T. Toyao, Z. Maeno, K. Shimizu, Mechanism of NH₃-selective catalytic reduction (SCR) of NO/NO₂ (Fast SCR) over Cu-CHA zeolites studied by in situ/operando infrared spectroscopy and density functional theory, J. Phys. Chem. C 125 (40) (2021) 21975–21987, doi:10.1021/acs.jpcc.1c06651.
- [12] P.J. Jodłowski, I. Czekaj, P. Stachurska, Ł. Kuterasiński, L. Chmielarz, R.J. Jędrzejczyk, P. Jelen, M. Sitarz, S. Górecka, M. Mazur, I. Kurzydym, Experimental and theoretical studies of sonically prepared Cu–Y, Cu–USY and Cu–ZSM-5 catalysts for SCR deNO_x, Catalysts 11 (2021) 824, doi:10.3390/catal11070824.
- [13] Z. Huang, H. Li, J. Gao, X. Gu, L. Zheng, P. Hu, Y. Xin, J. Chen, Y. Chen, Z. Zhang, J. Chen, X. Tang, Alkali- and sulfur-resistant tungsten-based catalysts for NO_x emissions control, Environ. Sci. Technol. 49 (24) (2015) 14460–14465, doi:10.1021/acs.est.5b03972.
- [14] M. Kapkowski, T. Siudyga, R. Sitko, A. Niemczyk-Wojdyla, T. Zelenka, G. Zelenkova, S. Golba, A. Smolinski, J. Polanski, Toward a viable ecological method for regenerating a commercial SCR catalyst – selectively leaching surface deposits and reconstructing a pore landscape, J. Clean. Prod. 316 (2021) 128291, doi:10.1016/j.jclepro.2021.128291.
- [15] Q. Sun, N. Wang, J. Yu, Advances in catalytic applications of zeolite-supported metal catalysts, Adv. Mater. (2021) 2104442, doi:10.1002/adma.202104442.
- [16] Y. Shan, J. Du, Y. Zhang, W. Shan, X. Shi, Y. Yu, R. Zhang, X. Meng, F.-S. Xiao, H. He, Selective catalytic reduction of NO_x with NH₃: opportunities and challenges of Cu-based small-pore zeolites, Nat. Sci. Rev. 8 (10) (2021) nwab010, doi:10.1093/nsr/nwab010.
- [17] B. Wang, J. Zhang, Y. Ding, H. Peng, H. Xu, Y. Guan, H. Wu, P. Wu, Freestanding cobalt-aluminum oxides on USY zeolite as an efficient catalyst for selective catalytic reduction of NO_x, ChemCatChem 10 (18) (2018) 4074–4083, doi:10.1002/cctc.201800779.
- [18] S. Mohan, P. Dinesha, S. Kumar, NO_x reduction behaviour in copper zeolite catalysts for ammonia SCR systems: a review, Chem. Eng. J. 384 (2020) 123253, doi:10.1016/j.cej.2019.123253.

- [19] Z. Li, X. Chen, J. Li, X. Ren, S. Liu, J. Gao, J.W. Schwank, T. Zhang, W. Su, H. Chang, Synthesis and evaluation of mesopore structured ZSM-5 and a CuZSM-5 catalyst for NH₃-SCR reaction: Studies of simulated exhaust and engine bench testing, *RSC Adv* 6 (2016) 102570–102581, doi:10.1039/C6RA20237C.
- [20] M. Saeidi, M. Hamidzadeh, Co-doping a metal (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, and Zn) on Mn/ZSM-5 catalyst and its effect on the catalytic reduction of nitrogen oxides with ammonia, *Res. Chem. Intermed.* 43 (2017) 2143–2157, doi:10.1007/s11164-016-2751-0.
- [21] R. Xu, Z. Wang, N. Liu, C. Dai, J. Zhang, B. Chen, Understanding Zn functions on hydrothermal stability in a one-pot-synthesized Cu&Zn-SSZ-13 catalyst for NH₃ selective catalytic reduction, *ACS Catal* 10 (11) (2020) 6197–6212, doi:10.1021/acscatal.0c01063.
- [22] B. Guan, H. Jiang, Y. Wei, Z. Liu, X. Wu, H. Lin, Z. Huang, Density functional theory researches for atomic structure, properties prediction, and rational design of selective catalytic reduction catalysts: current progresses and future perspectives, *Mol. Cat.* 510 (2021) 111704, doi:10.1016/j.mcat.2021.111704.
- [23] T.V.W. Janssens, H. Falsig, L.F. Lundegaard, P.N.R. Vennestrøm, S.B. Rasmussen, P.G. Moses, F. Giordano, E. Borfecchia, K.A. Lomachenko, C. Lamberti, S. Bordiga, A. Godiksen, S. Mossin, P. Beato, A consistent reaction scheme for the selective catalytic reduction of nitrogen oxides with ammonia, *ACS Catal* 5 (2015) 2832, doi:10.1021/cs501673g.
- [24] C. Paolucci, A.A. Verma, S.A. Bates, V.F. Kispersky, J.T. Miller, R. Gounder, W.N. Delgass, F.H. Ribeiro, W.F. Schneider, Isolation of the copper redox steps in the standard selective catalytic reduction on Cu-SSZ-13, *Angew. Chem. Int. Ed.* 53 (2014) 11828–11833, doi:10.1002/anie.201407030.
- [25] T. Gunter, H.W.P. Carvalho, D.E. Doronkin, T. Sheppard, P. Glatzel, A.J. Atkings, J. Rudolph, C.R. Jacob, M. Casapu, J.-D. Grunwaldt, Structural snapshots of the SCR reaction mechanism on Cu-SSZ-13, *Chem. Commun.* 51 (2015) 9227–9230, doi:10.1039/C5CC01758K.
- [26] A. Paľčić, V. Valtchev, Analysis and control of acid sites in zeolites, *App. Cat. A, Gen.* 606 (2020) 117795, doi:10.1016/j.apcata.2020.117795.
- [27] I. Kurzydym, I. Czekaj, Theoretical studies of deNOx SCR over Cu-, Fe- and Mn-FAU catalysts, *Chem&Chem. Tech.* 15 (2021) 16–25, doi:10.23939/chcht15.01.016.
- [28] A.A. Battistoni, J.H. Bitter, D.C. Koningsberger, Reactivity of binuclear Fe complexes in over-exchanged Fe/ZSM5, studied by in situ XAFS spectroscopy 2. Selective catalytic reduction of NO with isobutane, *J. Catal.* 218 (2013) 163–177, doi:10.1016/S0021-9517(03)00120-9.
- [29] A.G. Greenaway, A. Marberger, A. Thetford, I. Lezzano-Gonzalez, M. Agote-Aran, M. Nachttegaal, D. Ferri, O. Kröcher, C.R.A. Catlow, A.M. Beale, Detection of key transient Cu intermediates in SSZ-13 during NH₃-SCR deNOx by modulation excitation IR spectroscopy, *Chem. Sci.* 11 (2020) 447–455, doi:10.1039/C9SC04905C.
- [30] J. Datka, P. Kozyra, E. Kukulska-Zajac, IR studies and DFT calculations concerning the status of Cu⁺ ions in CuZSM-5 and CuMCM-41, *Catal. Today* 90 (2004) 109–114, doi:10.1016/j.cattod.2004.04.050.
- [31] Z. Liu, C. Chen, J. Zhao, L. Yang, K. Sun, L. Zeng, Y. Pan, Y. Liu, C. Liu, Study on the NO₂ production pathways and the role of NO₂ in fast selective catalytic reduction DeNOx at low-temperature over MnO_x/TiO₂ catalyst, *Chem. Eng. J.* 379 (2020) 122288, doi:10.1016/j.cej.2019.122288.
- [32] L. Yan, Y. Liu, K. Zha, H. Li, L. Shi, D. Zhang, Scale-activity relationship of MnO_x-FeO_x nanocage catalysts derived from prussian blue analogues for low-temperature NO reduction: experimental and DFT studies, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9 (3) (2017) 2581–2593, doi:10.1021/acsami.6b15527.
- [33] A.Z. Abdullah, H. Abdullah, S. Bhatia, Selective catalytic reduction of nitric oxide in diesel engine exhaust over monolithic catalysts washcoated with bimetallic Cu-Zn/ZSM-5, *EnvironmentAsia* 1 (2009) 10–16, doi:10.14456/ea.2009.2.
- [34] H. Jouini, I. Mejri, B. Rhimi, M. Mhamdi, T. Blasco, G. Delahay, Ce-promoted Fe-Cu-ZSM-5 catalyst: SCR-NO activity and hydrothermal stability, *Res. Chem. Intermed.* 47 (2021) 2901–2915, doi:10.1007/s11164-021-04454-2.
- [35] J. Fragoso, M.A. Oliva, L. Camacho, M. Cruz-Yusta, G. de Miguel, F. Martin, A. Pastor, I. Pavlovic, L. Sanchez, Insight into the role of copper in the promoted photocatalytic removal of NO using Zn₂-xCu₂-Cr-CO₂ layered double hydroxide, *Chemosphere* 275 (2021) 130030, doi:10.1016/j.chemosphere.2021.130030.
- [36] K. Hermann, L.G.M. Pettersson, M.E. Casida, C. Daul, A. Goursot, A. Koester, E. Proynov, A. St-Amant, D.R. Salahub, V. Carravetta, A. Duarte, N. Godbout, J. Guan, C. Jamorski, M. Leboeuf, M. Leetmaa, M. Nyberg, L. Pedocchi, F. Sim, L. Triguero, A. Vela, StoBe-deMon; Demon Software, Stockholm, Berlin, 2005 <http://www.fhi-berlin.mpg.de/KHSoftware/StoBe/>.
- [37] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865, doi:10.1103/PhysRevLett.77.3865.
- [38] B. Hammer, L.B. Hansen, J.K. Nørskov, Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 7413, doi:10.1103/PhysRevB.59.7413.
- [39] E. Broclawik, D.R. Salahub, Density functional theory and quantum chemistry: metals and metal oxides, *J. Mol. Catal.* 82 (1993) 117, doi:10.1016/0304-5102(93)80028-S.
- [40] R.S. Mulliken, Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. II. Overlap populations, bond orders, and covalent bond energies, *J. Chem. Phys.* 23 (1955) 1833, doi:10.1063/1.1740589.
- [41] I. Mayer, Charge, bond order and valence in the AB initio SCF theory, *Chem. Phys. Lett.* 97 (1983) 270, doi:10.1016/0009-2614(83)80005-0.
- [42] C. Friedrich, Geometrische, Elektronische Und Vibronische Eigenschaften der Reinen Und Defektbehafteten V2O5(010)-Oberfläche Und Deren Wechselwirkung mit Adsorbaten, FU, Berlin, 2004, doi:10.17169/refubium-18117.
- [43] I. Mayer, Bond orders and valences: role of d-orbitals for hypervalent sulphur, *J. Mol. Struct. Theochem.* 149 (1987) 81–89, doi:10.1016/0166-1280(87)80048-9.
- [44] <http://www.iza-structure.org/databases/>, (accessed on 11.11.2021)