

Dr inż. Marek Kułażyński
Politechnika Wroclawska
Wydział Chemiczny
Zakład Chemii i Technologii Paliw

AUTOREFERAT

Moje zainteresowania zagadnieniami związanymi z chemią zrodziły się już w szkole średniej. Zostały one pogłębione i ukierunkowane podczas studiów na Wydziale Chemicznym Politechniki Wroclawskiej, które ukończyłem w 1973 roku broniąc pracę magisterską pt. „**Badania składników grupowych wosku montanowego.**” wykonaną pod kierunkiem Prof. dr hab. inż. Bohdana Karabona w Zakładzie Chemii i Technologii Węglowod. Instytutu Chemii i Technologii Nafty i Węgla Politechniki Wroclawskiej,

Pracę naukową rozpocząłem bezpośrednio po studiach w Instytucie Chemii i Technologii Nafty i Węgla Wydziału Chemicznego Politechniki Wroclawskiej, będąc słuchaczem Studium Doktoranckiego. Pracę doktorską pt. „**Badania stabilności oleju smarowego w silnikach wysokoprężnych**” której promotorem pracy był Prof. dr hab. inż. Józef Lipman, obroniłem w 1977.

Po obronie pracy doktorskiej zostałem zatrudniony na etacie adiunkta w Instytucie Chemii i Technologii Nafty i Węgla Politechniki Wroclawskiej, zaś po zmianach organizacyjnych w Wydziałowym Zakładzie Chemii i Technologii Paliw, gdzie pracuję do dnia dzisiejszego.

Mój dorobek naukowy obejmuje tematycznie następujące zagadnienia:

- 1) Badania eksploatacyjne olejów silnikowych.
- 2) Uzyskiwanie komponentów benzyn silnikowych w procesach katalitycznych.
- 3) Dodatki związków tlenowych do paliw silnikowych i ich wpływ na pracę silnika oraz toksyczność spalin.
- 4) Oczyszczanie spalin.
- 5) „Katalizatory i sorbenty w ochronie środowiska” jako główne osiągnięcie stanowiące przedmiot habilitacji

Ad 1.

Wyniki badań realizowanych w ramach pracy doktorskiej oraz związanych z jej tematyką opublikowałem w następujących pracach:

Kułażyński Marek, Lipman Józef: Ocena właściwości olejów silnikowych w przedłużonej eksploatacji. Elementy specjalistyczne tłokowych silników spalinowych o podwyższonych parametrach techniczno-eksploatacyjnych. Konferencja naukowa KONES '84, Wrocław-Rydzyna, 21-24 listopada 1984. Wrocław: PWR, 1984. s.219-227, Prace Naukowe Instytutu Konstrukcji i Eksploatacji Maszyn Politechniki Wroclawskiej. Konferencje, ISSN; nr 8. W serii gl.: nr 43. Prace Naukowe Instytutu Konstrukcji i Eksploatacji Maszyn Politechniki Wroclawskiej; nr 43.

Kułazyński Marek, Lipman Józef: Untersuchungen der Exploitationseigenschaften von Motorenolen. Erdöl und Kohle. 1984, Bd 37, H. 8, s.363-366.

Kułazyński Marek, Lipman Józef: Analyse der Metallverunreinigungen im gebrauchten Motorenol. Erdöl und Kohle. 1983, Jg. 36, H. 8, s.386.

Kułazyński Marek, Lipman Józef: Estimation of tribological properties of engine oils by gas-liquid chromatography. W: Lubricants and their applications. 3rd International Tribology Congress EUROTRIB, Warszawa, Poland, 21st to 24th September 1981. Vol. III/A. Radom: Technical University, 1981. pp.161-170.

Kułazyński Marek, Lipman Józef: Nowa metoda badania odporności utleniającej eksploatowanych olejów silnikowych. Nafta. 1980 R. 36, nr 9, s.315-318.

Kułazyński Marek, Lipman Józef, Rubin Zofia: Badanie zanieczyszczeń metalicznych w olejach silnikowych podczas eksploatacji. Nafta. 1979, 35, nr 10, s.351-354.

Kułazyński Marek, Lipman Józef, Rubin Zofia: Badanie olejów silnikowych w eksploatacji. Nafta. 1979. 35, nr 11, s.388-391.

Kułazyński Marek, Lipman Józef, Rubin Zofia: Badanie zanieczyszczeń metalicznych pochodzących ze zużycia elementów konstrukcyjnych silnika. Eksploatacja maszyn w górnictwie. Szkoła naukowa, Wrocław, styczeń 1980. Wrocław: PAN, 1979. s. 901-909.

Kułazyński Marek, Lipman Józef, Rubin Zofia: Badania olejów silnikowych w eksploatacji dla określenia wpływu własności na okres ich użytkowania. Eksploatacja maszyn w górnictwie. Szkoła naukowa, Wrocław, styczeń 1980. Wrocław: PAN, 1979. s.911-918.

Kułazyński Marek, Lipman Józef, Rubin Zofia: Określenie w oleju głównych pierwiastków z elementów konstrukcyjnych silnika podczas eksploatacji. Chemia i technologia ropy naftowej. Konferencja naukowa, Wrocław, 14-16 września 1978. Wrocław: PWr, 1978. s.117-121. Prace Naukowe Instytutu Chemii i Technologii Nafty i Węgla Politechniki Wrocławskiej. Konferencje nr 3. W serii gł.: nr 34.

Kułazyński Marek, Lipman Józef, Rubin Zofia: Badania oleju silnikowego podczas eksploatacji w silniku wysokoprężnym. Chemia i technologia ropy naftowej. Materiały II Konferencji Naukowej, Wrocław, wrzesień 1975. Wrocław: PWr, 1975. s.121-134. Prace Naukowe Instytutu Chemii i Technologii Nafty i Węgla Politechniki Wrocławskiej. Konferencje nr 1. W serii gł.: nr 24.

Kułazyński Marek, Lipman Józef, Rubin Zofia: Badania oleju silnikowego w okresie docierania pełnogabarytowego silnika wysokoprężnego. Chemia i technologia ropy naftowej. Materiały II Konferencji Naukowej, Wrocław, wrzesień 1975. Wrocław: PWr, 1975. s.135-146. Prace Naukowe Instytutu Chemii i Technologii Nafty i Węgla Politechniki Wrocławskiej. Konferencje nr 1. W serii gł.: nr 24.

Wyniki tych prac wskazały na możliwość wydłużenia okresu eksploatacji olejów silnikowych w silnikach maszyn górniczych w KGHM i zostały przeze mnie tam wdrożone. W roku 1981 roku uzyskałem Zespołową Nagrodę Ministra Nauki Szkolnictwa Wyższego i Techniki za osiągnięcia w dziedzinie badań naukowych za prace nad określeniem optymalnego okresu eksploatacji olejów w silnikach wysokoprężnych.

Ad 2.

W latach 1977-1987, a więc po obronie pracy doktorskiej, prowadziłem badania nad utylizacją ciekłych frakcji pochodzenia petro- i karbochemicznego w kierunku uzyskania paliw silnikowych. Celem badań było przygotowanie paliw płynnych nowej generacji pochodzenia naftowego oraz węglowego do silników nisko- i wysokoprężnych. Badania dotyczyły takich surowców jak: benzol koksowniczy, benzyna popirolityczna, benzyna z komorowego koksowania oraz wydzielone lekkie frakcje z szybkiej pirolizy węgla kamiennego, lekkie frakcje hydrogenizatów smół węglowych oraz frakcje wydzielone z ciekłego produktu uzyskanego z bezkatalitycznego uwodornienia węgla kamiennego.

Prowadzone przeze mnie badania w tym kierunku obejmowały między innymi, opracowanie katalizatora do energooszczędnych procesów rafinacji benzyn wtórnych, a w

szczegółności benzyny popirolitycznej. W benzynie popirolitycznej wrzącej do 200 °C znajduje się: 30-50 % benzenu, 10-20 % toluenu i 5-10 % ksylenów oraz styren, izopren i cyklopentadien.

Jako katalizator zastosowałem w badaniach żywicę jonowymienną typu Amberlyst, poddaną wstępnej obróbce aktywacyjnej. Przy jej użyciu dokonano zabiegu polimeryzacji niestabilnych żywicotwórczych składników benzyny popirolitycznej w niskich temperaturach. Określiłem warunki prowadzenia tego procesu takie jak: temperatura oraz obciążenie katalizatora surowcem. W przeciwieństwie do znanych w literaturze innych sposobów uszlachetniania benzyny popirolitycznej na przykład na drodze hydrrafinacji, alternatywna metoda zaproponowana przeze mnie jest prosta i nie wymaga stosowania skomplikowanego i drogiego układu katalitycznego, ani ciśnieniowej aparatury wymagającej specjalnych zabezpieczeń. Przy zastosowaniu opracowanej przeze mnie metody, charakteryzującej się dużą selektywnością, otrzymuje się użyteczny produkt z którego łatwo można wydzielić polimeryzat na drodze destylacyjnej. Benzyna pirolityczna podana takiemu zabiegowi rafinacji spełniała ówczesne wymogi stawiane benzynom silnikowym stanowiąc ich wysokooktanowy komponent. Natomiast, generowany w tym procesie polimeryzat stanowił doskonały dodatek poprawiający właściwości reologiczne kompozytów pakowych.

Innym rozwiązaniem omawianego problemu było zastosowanie katalizatorów heterogennych na bazie tlenku glinu. W tym celu jako katalizator referencyjny stosowałem katalizator przemysłowy G-3 pracujący w Mazowieckich Zakładach Rafineryjnych i Petrochemicznych w Płocku. Proces prowadziłem w warunkach ciśnieniowych, w układzie przepływowym reaktora, umożliwiającym zmiany: temperatury, ciśnienia wodoru oraz obciążenia katalizatora surowcem. Dobierałem zarówno warunki pracy katalizatora oraz układ reaktorowy prowadzenia procesu (jedno lub dwustopniowy). Stwierdziłem przydatność katalizatora $\text{CoMo}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ do hydrrafinacji odsiarczającej, prowadzącej zarówno do głębokiego odsiarczenia surowca (śladowa pozostała zawartość siarki) jak też wysycenia zawartych w nim węglowodorów olefinowych.

W oparciu o wyniki badań uzyskanych dla benzyny popirolitycznej z instalacji Olefiny II w Płocku, w których stosowałem katalizator niklowy do I –go stopnia hydrrafinacji, opracowałem technologię hydrrafinacji benzyny z komorowego koksowania oraz katalizator do tego procesu. Badania prowadziłem stosując w pierwszym stopniu hydrrafinacji katalizatory: niklowy, niklowo-molibdenowy, oraz kobaltowo-molibdenowy osadzone na $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$. W badaniach wykazałem przydatność tych katalizatorów do pierwszego stopnia hydrrafinacji, jednak zastosowanie katalizatora kobaltowo-molibdenowego musi być poprzedzone termiczną obróbką surowca w reaktorze polimeryzacyjnym. Otrzymane rafinaty z pierwszego stopnia hydrrafinacji odpowiadały wymaganiom stawianym składnikom benzyn silnikowych za wyjątkiem zawartości żywic. Mając to na uwadze jako produkt użyteczny komponowałem mieszanki rafinatu z benzynami z procesów pierwotnych o minimalnej zawartości żywic. Również produkty po drugim stopniu hydrrafinacji prowadzonym z udziałem katalizatora kobaltowo-molibdenowego wykazywały dobre właściwości w kierunku ich wykorzystania

w celu otrzymania wysokiej czystości lekkich indywiduów chemicznych przeznaczonych do syntez.

Kolejnym badanym surowcem były międzyfrakcje benzolu koksowniczego. Zostały one poddane katalitycznej hydrowyafinacji, w wyniku czego uzyskano wysokoaromatyczny stabilny produkt nadający się do komponowania benzyn silnikowych.

Lekkie frakcje hydrogenizatów smół węglowych z uwagi na to, że zawierały znaczne ilości węglowodorów naftenowych, mogły być przerabiane w procesie reformingu. Badania tego procesu prowadziłem stosując przemysłowe katalizatory mono i bimetaliczne. W badaniach określiłem parametry procesu odpowiadające uzyskiwaniu z dużą wydajnością wysokooktanowych produktów. Surowiec poddałem katalitycznemu reformingowi przy użyciu katalizatora platynowo-renowego CHEROX 6129 oraz katalizatora PWR-33. W przeprowadzonych badaniach wykazałem przydatność katalizatora CHEROX 6129 do tego procesu (większa aktywność i selektywność), dla którego określiłem optymalne parametry procesu (temperatura 743K, ciśnienie 1,5 MPa, szybkość objętościowa 3 dm³/dm³·godz. oraz stosunku molowym wodoru do węglowodorów 6:1) gwarantujące uzyskiwanie reformatów o liczbach oktanowych powyżej 100 jednostek z wydajnością 86%.

Lekką frakcję z bezkatalitycznego uwodornienia węgla, ze względu na jej niestabilny charakter oraz dużą zawartości związków siarkowych, poddałem dwustopniowej hydrowyafinacji w celu uzyskania stabilnego produktu, który był następnie uszlachetniany w procesie reformingu. Proces prowadziłem z udziałem przemysłowego katalizatora platynowego firmy Engelhard E-301. Zbadałem wpływ temperatury, ciśnienia oraz obciążenia katalizatora surowcem na przebieg procesu. W wyniku realizacji procesu reformingu uzyskiwałem reformaty o liczbie oktanowej powyżej 95 jednostek z wydajnością 88%.

Uzyskane wysokooktanowe produkty przeróbki różnych surowców stosowałem do komponowania benzyn silnikowych. Pozytywne wyniki przeprowadzonych badań aplikacyjnych wskazały na możliwości poszerzenia bazy surowcowej benzyn silnikowych. Przy opracowaniu wyników badań stosowałem metody statystyczne.

Kolejne prace badawcze dotyczyły przeróbki odpadowych poliolefin w celu uzyskania z nich ciekłych parafin na drodze depolimeryzacji. Prace te były realizowane w ramach grantu celowego.

Omówione badania zaowocowały opublikowaniem ich wyników w następujących artykułach i komunikatach na konferencjach naukowych:

Kułczyński Marek, Lipman Józef: Utylizacja mało przydatnych ciekłych frakcji pochodzenia węglowego dla paliw silnikowych. Nafta. 1989. 45, nr 4/6, s. 76-80

Kułczyński Marek, Lipman Józef: Badania nad utylizacją wybranych frakcji benzolu koksowniczego w kierunku nieetylizowanych paliw silnikowych. Materiały ogólnopolskiego seminarium "Paliwa ciekłe z węgla i węglowodnorodnych.", Gliwice, 9.06.1987. Gliwice : PŚL., 1987. s. 135-149,

Korbut Zygmunt, Kułczyński Marek, Lipman Józef: Badanie katalizatorów do hydroizomeryzacji lekkich benzyn. Chemia i technologia ropy naftowej i węgla, Wrocław, 19-21 września 1985. Wrocław: PWr, 1985. s. 85-88. Prace Naukowe Instytutu Chemii i Technologii Nafty i Węgla Politechniki Wrocławskiej. Konferencje nr 5. W serii gł.: nr 41

Kułazyński Marek, Lipman Józef, Szczygiel Jerzy: Określenie optymalnych parametrów procesu katalitycznej hydrowyafinacji benzyny popirolitycznej. Chemia i technologia ropy naftowej i węgla, Wrocław, 19-21 września 1985. Wrocław : PWR, 1985. s. 89-98. (Prace Naukowe Instytutu Chemii i Technologii Nafty i Węgla Politechniki Wrocławskiej. Konferencje nr 5. W serii gł.: nr 41

Kułazyński Marek, Świetlik Urszula, Lipman Józef: Coal extracts characterization by means of Curie-point pyrolysis techniques.: Nove poznatky oblasti vyuziti uhli a souvisejících ekologických problemu. Vedeckotechnická konference, Most, Rijen 1989.:pp. 142-152.

Lipman Józef, Borkowska Stanisława, Korbut Zygmunt, Kułazyński Marek: Hydrowyafinacja aromatycznych benzyn z kammerverkokungu petro- und karbochemischer Rohstoffe. Erdöl und Kohle. 1983 Jg 36, H. 9, s. 427,

Lipman Józef, Borkowska Stanisława, Korbut Zygmunt, Kułazyński Marek: Badania nad doborami schematów technologicznych i katalizatorów do wodorowej rafinacji benzyny z komorowego koksowania surowców petro i karbochemicznych. Chemia Stosowana. 1982. 26, z. 3/4, s. 389-395,

Walendziewski Jerzy, Kułazyński Marek: Uszlachetnianie i zastosowanie produktów krakingu odpadów poliolefin i gumy. Odzysk i recykling materiałów polimerowych / red. nauk. Jacek Kijęński, Andrzej K. Błędzki, Regina Jeziórska. Warszawa : Wydawnictwo Naukowe PWN, 2011. s. 107-119.

Walendziewski Jerzy, Kułazyński Marek: Processing of oil fractions from waste polyolefine cracking. VENICE 2010 Third International Symposium on Energy from Biomass and Waste, Venice, Italy, 8-11 November 2010. Cisa Publisher, cop. 2010. pp 6.

Ad 3.

Kolejną grupę tematyczną moich badań stanowiły dodatki związków tlenowych do paliw i ich wpływ na pracę silnika oraz toksyczność spalin. Obok komercyjnych dodatków stosowanych do paliw badałem właściwości fizykochemiczne otrzymanych w wyniku transestryfikacji estrów metylowych: oleju rzepakowego, oliwy z oliwek, oleju słonecznikowego, sojowego, oleju z jatrophy oraz palmowego a także ich mieszanek z olejem napędowym.

Opracowałem nową metodę otrzymywania estrów metylowych olejów roślinnych w układzie reaktora mikrofalowego pracującego w ruchu ciągłym i wykonałem układ stanowiskowy z możliwością regulacji przepływu surowca i zmiennego natężenia pola mikrofal. Układ taki zapewnia dobrą separację uzyskanej fazy estrowej już w czasie 15 minut oraz około 30 krotnie skraca czas reakcji.

Wyniki przeprowadzonych badań zostały opublikowane w postaci następujących artykułów i zaprezentowane na konferencjach naukowych:

Walendziewski Jerzy, Kułazyński Marek, Czechowski Franciszek: Influence of vegetable oil quality on the properties of fatty acid methyl esters. VENICE 2010 : Third International Symposium on Energy from Biomass and Waste, Venice, Italy, 8-11 November 2010, Cisa Publisher, cop. 2010.

Kolanek Czesław, Kułazyński Marek, Sroka Zbigniew J, Walkowiak Wojciech; Wpływ dodatku wody w paliwie emulsyjnym na stężenie tlenków azotu w spalinach silnika o zapłonie samoczynnym. Journal of KONES. 2009, vol. 16, nr 4, s. 227-232.

Kolanek Czesław, Kułazyński Marek, Polowczyk Marzena: Study of the impact of emulsion fuels for feeding internal-combustion engines on the emission of nitrogen oxides and particulate matter. Polish Journal of Environmental Studies. 2009, vol. 18, nr 1B, pp. 77-80.

Sroka Zbigniew J, Zabłocka Anna, Kułazyński Marek: Influence of biofuel addition to diesel oil on its properties and engine performance. Polish Journal of Environmental Studies. 2009, vol. 18, nr 1B, pp. 216-219.

Kolanek Czesław, Kułazyński Marek, Kempieńska Marzena: Examination of the effects of water presence in fuel on toxicity indices of a compression-ignition engine. Journal of KONES. 2007, vol. 14, nr 4, pp. 177-182.

Sroka Zbigniew J, Reksa Marek, Kułazyński Marek: An effect of physical & chemical properties of commercial diesel fuels on engine parameters. Journal of KONES. 2007, vol. 14, nr 4, pp. 447-452.

Kułażyński Marek, Reksa Marek, Zarudzka Emilia: Wpływ dodatków estrów metylowych na właściwości biodiesla i toksyczność spalin silnika Diesla. Journal of KONES. 2006, vol. 13, nr 4, s. 307-318.

Kolonek Czesław, Kułażyński Marek, Walendziewski Jerzy: Wpływ dodatków tlenowych do olejów napędowych na toksyczność spalin.: Alternatywne paliwa odnawialne do silników wozów bojowych. Problemy eksploatacji silników pojazdów wojskowych. KONSSPAL '98, Wrocław, 19-20 maj 1998. Cz. 1 / Mieczysław Struś, Andrzej Piętaś (red.). Wrocław: Wyższa Szkoła Oficerska, 1998. s. 23-30.

Kolonek Czesław, Kułażyński Marek, Walendziewski Jerzy: Wpływ katalizatora na zadymienie spalin silnika o zapłonie samoczynnym zasilanego paliwami z dodatkami tlenowymi. Alternatywne paliwa odnawialne do silników wozów bojowych. Problemy eksploatacji silników pojazdów wojskowych. KONSSPAL '98, Wrocław, 19-20 maj 1998. Cz. 1 / Mieczysław Struś, Andrzej Piętaś (red.). Wrocław: Wyższa Szkoła Oficerska, 1998. s. 31-38.

Broniszewski Mieczysław, Kolonek Czesław, Kułażyński Marek, Lipowicz Mariusz, Walendziewski Jerzy: Influence of oxygenates in fuel on contamination of diesel exhaust gases.: Catalysis and adsorption in fuel processing and environmental protection. III International conference, Kudowa Zdrój, Poland, September 15-18, 1999. Wrocław : Oficyna Wydaw. PWroc., 1999. pp. 279-284.

Kułażyński Marek, Walendziewski Jerzy, Kolonek Czesław, Walkowiak Wojciech : Wpływ paliwa z dodatkiem "Mergi" na pracę silnika o zapłonie samoczynnym.: Alternatywne paliwa pochodzenia roślinnego do silników wozów bojowych. Problemy eksploatacji zespołów napędowych pojazdów wojskowych. KONSSPAL 2000, Wrocław, 16-17 maj 2000 / Mieczysław Struś (red.). Wrocław: Wyższa Szkoła Oficerska, 2000. s. 136-143.

Kolonek Czesław, Kułażyński Marek, Walkowiak Wojciech: Wpływ dodatków organicznych na ekologię pracy silnika o zapłonie samoczynnym. W: Alternatywne paliwa pochodzenia roślinnego do silników wozów bojowych. Problemy eksploatacji zespołów napędowych pojazdów wojskowych. KONSSPAL 2000, Wrocław, 16-17 maj 2000 / Mieczysław Struś (red.). Wrocław : Wyższa Szkoła Oficerska, 2000. s. 96-99.

Kułażyński Marek: Możliwości technicznego wykorzystania alkoholu jako składnika paliw.: Regionalna konferencja nt. Produkcja biopaliw na bazie surowców roślinnych szansą polskiej gospodarki i rolnictwa. XXVII Wrocławskie i III Dolnośląskie Dni Nauki i Techniki. SNT Inżynierów i Techników Rolnictwa Oddział Wrocławski, Wrocław, 8 listopad 2001. s. 59-74.

Kułażyński Marek, Reksa Marek: Alkohol jako składnik paliw.: Alternative feeding of diesel engines. Problems of maintenance of power units. 5th International Scientific Conference on Combustion Engines. KONSSPAL '2002, Wrocław, May 14-15, 2002 / Mieczysław Struś (ed.). Wrocław: Tadeusz Kościuszko Military Academy, 2002. pp. 163-168.

Walendziewski Jerzy, Kułażyński Marek: Jeszcze raz o jakości biopaliw. Energetyka Ciepła i Zawodowa. 2003 nr 1, s. 56-57.

Zarudzka Emilia, Kułażyński Marek: Wpływ dodatków estrowych na właściwości biodiesla.: Zagadnienia interdyscyplinarne w górnictwie i geologii. VI Konferencja Naukowa Doktorantów, Szklarska Poręba, 23-25 marca 2006. Wrocław : Oficyna Wydaw. PWroc., 2006. s. 109-114, Prace Naukowe Instytutu Górnictwa Politechniki Wrocławskiej. Konferencje, nr 47.

Sroka Zbigniew J, Kułażyński Marek: Problem jakości paliwa a parametry pracy silnika spalinowego.: X Konferencja naukowo-techniczna na temat Innowacje w motoryzacji a ochrona środowiska, Słupsk, 25.05.2007 Starostwo Powiatowe, cop. 2007. s. 393-399.

Sroka Zbigniew J, Kułażyński Marek: Paliwa alternatywne na polskim rynku - ich własności i wpływ na środowisko.: X Konferencja naukowo-techniczna na temat Innowacje w motoryzacji a ochrona środowiska, Słupsk, 25.05.2007: Starostwo Powiatowe, cop. 2007. s. 385-391.

Ad 4.

Następną grupę tematyczną stanowią zagadnienia związane z oczyszczaniem spalin.

Badania, które przeprowadziłem nad oczyszczaniem spalin silnikowych (silników iskrowych oraz z zapłonem samoczynnym) dotyczyły opracowania katalizatora w formie monolitycznej kształtki.

Badałem różne surowce ze złóż krajowych do wytwarzania materiałów ceramicznych w celu wytworzenia z nich monolitycznej kształtki nośnika katalizatora.

Prace badawcze, których byłem inicjatorem i którymi kierowałem, zostały uwieńczone opracowaniem technologii wytwarzania katalizatorów do oczyszczania spalin

silnikowych. Opracowane katalizatory posiadają atest i dopuszczenie Wyższego Urzędu Górniczego numer GEM-4720-0059-96-13778-KM w zakresie stosowania konwerterów katalitycznych w górnictwie podziemnym. Technologia ta została wdrożona przez Przedsiębiorstwo Innowacyjno-Wdrożeniowe EKOMOTOR Sp. z o.o. we Wrocławiu. Katalizatory wytworzone według tej technologii zastosowano do oczyszczania spalin w autobusach MPK we Wrocławiu i innych miast, w maszynach drogowych eksploatowanych m. in. w Grecji oraz w licznych wózkach widłowych użytkowanych w zakładach przemysłowych. Opinie użytkowników o skuteczności działania wytworzonych katalizatorów znajdują się na stronie www.ekomotor.pl.

Za osiągnięcia naukowe w tej tematyce uzyskałem w 1987 roku Nagrodę Zespołową stopnia drugiego Ministra Nauki Szkolnictwa Wyższego i Techniki za opracowanie monolitycznego bloku katalitycznego do oczyszczania gazów spalinowych z silników wysokoprężnych.

Problematyka badawcza w tym zakresie była przedmiotem wielu publikacji anglojęzycznych w tym zamieszczonych w prestiżowych czasopismach z listy filadelfijskiej:

Kolanek Czesław, Kułażyński Marek: Catalytic method of limitation of toxicity of diesel engines. Polish Journal of Environmental Studies. 2006, vol. 15, nr 6A, pp. 81-85.

Kolanek Czesław, Kułażyński Marek: Catalytic reduction of nitric oxides in the compression-ignition engine. 11th International Seminar on Application of Catalysis in Environmental Protection. 11th International Seminar on Catalytic DeNOx, Lublin, August 31 - September 02, 2006 / Red. A. Marcewicz-Kuba. Lublin : Best Print, 2006. pp. 102-105.

Kułażyński Marek, Szczygiel Jerzy, Walendziewski Jerzy: Optymalizacja składu katalizatora trójfunkcyjnego. Przemysł Chemiczny. 1998 t. 77, nr 10, s. 371-375.

Kułażyński Marek, Szczygiel Jerzy, Walendziewski Jerzy: Optymalizacja katalizatora do oczyszczania spalin silnikowych. II Kongres Technologii Chemicznej. TECHEM 2. Materiały II Kongresu Technologii Chemicznej, Wrocław, 15-18 września 1997. T. 2. Wrocław : Dolnośl. Wydaw. Edukacyjne, 1998. s. 778-78.

Kułażyński Marek, Walendziewski Jerzy: Catalysts for purification of engine exhaust gases., Journal of KONES , vol. 2 nr 1, 1995. pp. 286-290.

Kułażyński Marek, Radomski Bohdan, Trawczyński Janusz, Walendziewski Jerzy: Catalytic decontamination of NO from engine exhaust gases. Journal of KONES , vol. 2 nr 1, 1995. s. 291-296,

Kułażyński Marek: Comparative studies on catalytic reduction of hydrocarbon contaminants from engine exhaust gases. Catalysis and adsorption in environmental protection. International conference, Szklarska Poręba, Poland, October 13-15, 1994. Wrocław : Oficyna Wydaw. PWroc., 1994. pp. 181-188. Prace Naukowe Instytutu Chemii i Technologii Nafty i Węgla Politechniki Wrocławskiej. Konferencje nr 7.

Kułażyński Marek: Optimization on the composition of catalyst for simultaneous rejection of carbon monoxide and nitrogen oxide from engine exhaust gases. Catalysis and adsorption in environmental protection. International conference, Szklarska Poręba, Poland, October 13-15, 1994. Wrocław: Oficyna Wydaw. PWroc., 1994. pp. 225-233. Prace Naukowe Instytutu Chemii i Technologii Nafty i Węgla Politechniki Wrocławskiej. Konferencje nr 7.

Kułażyński Marek, Walendziewski Jerzy: Monolityczny katalizator do oczyszczania spalin silnika wysokoprężnego. Biomateriały, materiały w ochronie zdrowia i środowiska. Materiały I krajowej konferencji, Kraków, 5-7 września 1994 / pod red. L. Stocha. Kraków: (Prace Komisji Nauk Ceramicznych - Polska Akademia Nauk. Oddział w Krakowie. Ceramika 46, Polski Biuletyn Ceramiczny , ISSN ; nr 8.PTC, 1994. s. 285-288,

Kolanek Czesław, Walkowiak Wojciech W, Kułażyński Marek, Lipman Józef: Badania prototypu katalitycznego filtra sadzy dla silnika wysokoprężnego. Elementy specjalistyczne tłokowych silników spalinowych o podwyższonych parametrach techniczno-eksploatacyjnych. KONES '88, Poznań-Błażejewko, 6-9 grudnia 1988. Poznań: PPozn., 1988. s. 147-150.

Kułczyński Marek, Lipman Józef, Kolanek Czesław, Walkowiak Wojciech W: Badania katalizatorów do usuwania toksycznych składników spalin. Elementy specjalistyczne tłokowych silników spalinowych o podwyższonych parametrach techniczno-eksploatacyjnych. KONES '88, Poznań-Błażejewko, 6-9 grudnia 1988. Poznań: PPozn., 1988. s. 157-161.

Kułczyński Marek, Lipman Józef: Test laboratoryjny badania aktywności katalizatorów do usuwania toksycznych składników spalin. Elementy specjalistyczne tłokowych silników spalinowych o podwyższonych parametrach techniczno-eksploatacyjnych. Kones'88, Poznań-Błażejewko, 6-9 grudnia 1988. Poznań: PPozn., 1988. s. 151-156.

Kułczyński Marek, Lipman Józef, Szczygieł Jerzy: Auswahl eines Katalysators zur beseitigung Toxischer Bestandteile der Auspuffgase von Dieselmotoren. Chemie-Ingenieur-Technik. 1988 Jg. 60, nr 8, s. 644-645.

Najważniejsze wyniki tych prac zastrzeżono poniższymi patentami:

Lipman Józef, Kułczyński Marek: Patent. Polska, nr 149737. Sposób otrzymywania monolitycznej kształtki katalizatora do usuwania tlenków azotu, tlenku węgla i węglowodorów.

Lipman Józef, Kułczyński Marek, Korbut Zygmunt, Turkiewicz Władysław, Salomon Artur: Patent. Polska, nr 149736. Sposób otrzymywania katalizatora do usuwania tlenków azotu, tlenku węgla i węglowodorów oraz katalizator do usuwania tlenków azotu, tlenku węgla i węglowodorów.

W ramach programu INCO COPERNICUS kierowałem badaniami nad opracowaniem monolitycznego katalizatora spalania lotnych związków chloroorganicznych (H-VOCS') zawartych w spalinach ze spalania węgla i odpadów. Opracowałem metodykę testu oraz dobrałem materiał nośnika, fazę aktywną oraz warunki preparatyki katalizatora. W badaniach określiłem wpływ dyspersji metali, stabilności faz tlenkowych, zależność między wielkością porów a właściwościami strukturalnymi. Wytworzyłem nośniki i katalizatory, które były badane w laboratorium Politechniki Wrocławskiej jak i u partnerów projektu (Madryt, Budapeszt, Enschede).

Dla wykonania monolitycznych cienkościennych bloków nośnika niezbędne było opracowanie ustnika do formowania masy ceramicznej nośnika w monolityczne kształtki o przekroju plastra miodu. Opracowany i opatentowany ustnik umożliwia wytwarzanie cienkościennych monolitycznych bloków o grubości ścianki od 0,15 mm do 5 mm, przekroju oczka 1x1 mm do 14 x 14 mm i dowolnej długości.

Wyniki badań zamieściłem i opublikowałem w artykułach prestiżowych czasopism naukowych (lista filadelfijska) i prezentowałem na światowym kongresie katalizy oraz konferencjach:

Kułczyński Marek, Walendziewski Jerzy, Trawczyński Janusz, Radomyski Bohdan, Radwan Wojciech: Catalytic combustion of H-VOC's. Catalysis and adsorption in fuel processing and environmental protection. III International conference, Kudowa Zdrój, Poland, September 15-18, 1999. Wrocław: Oficyna Wydaw. PWroc., 1999. pp. 115-120, Prace Naukowe Instytutu Chemii i Technologii Nafty i Węgla Politechniki Wrocławskiej. Konferencje nr 9.

Corella Jose, Walendziewski Jerzy, Radomyski Bohdan, Kułczyński Marek, Ommen Jan van, Szechy Gabor, Trawczyński Janusz: Catalytic VOC(H-VOCS) combustion in gas streams from coal and waste combustors. Catalysis and adsorption in fuel processing and environmental protection. IV International conference, Kudowa Zdrój, September 18-21, 2002. Wrocław: Oficyna Wydaw. PWroc., 2002. pp. 397-400, Prace Naukowe Instytutu Chemii i Technologii Nafty i Węgla Politechniki Wrocławskiej. Konferencje nr 10.

Trawczyński Janusz, Walendziewski Jerzy, Kułczyński Marek: Catalysts for combustion of halogenated volatile organic compounds. 12th International Congress on Catalysis. Granada, Spain, July 9-14, 2000 / Eds Avelino Corma. Elsevier, 2000. pp. 1217-1222. Studies in Surface Science and Catalysis, vol. 130 pt. B

Dalsze prace związane z tą tematyką dotyczyły wytwarzania sorbentów zeolitowych, zeolitowo-węglowych i węglowych oraz jako możliwych alternatywnych nośników katalizatorów do oczyszczania spalin.

Celem badań było otrzymanie z surowca ilastego oraz materiałów węglonośnych aktywnych sorbentów zeolitowych i zeolitowo-węglowych, przydatnych także do magazynowania gazów takich jak metan i ditlenek węgla. Surowcem mineralnym, z którego rekrystalizowano fazę zeolitową był kaolin, natomiast materiałem węglonośnym surfaktant i/lub detergent. W badaniach preparatyki sorbentów zeolitowo-węglowych szczególnie ważna była optymalizacja temperatury karbonizacji „kompozytu” kaolin-materiał węglonośny oraz określenie wpływu kolejnych etapów preparatyki sorbentów zeolitowo-węglowych na ich właściwości jako sorbentu i nośnika katalizatora.

Ważnym zagadnieniem z zakresu omawianej tematyki było otrzymywanie węgla aktywnych z surowców odpadowych. Opracowałem metodę otrzymywania wysokoaktywnych sorbentów węglowych ze zużytej żywicy jonowymiennej. W tym celu stosowałem reaktor mikrofalowy, który spełniał podwójną rolę; zachodził w nim proces karbonizacji żywicy wraz z aktywacją karbonizatu w atmosferze własnych gazów (rozkładowe H₂O oraz CO₂). Uzyskane na tej drodze węgle aktywne charakteryzowały się silnym rozwinięciem struktury mikroporowatej i dużą chłonnością cząsteczek gazu (metan, ditlenek węgla). Badania z tego zakresu opublikowałem w poniższych pracach (między innymi w renomowanych czasopismach z listy filadelfijskiej - Fuel Processing Technology oraz Carbon):

Drag Edwarda, Kułaziński Marek: Desulfurization of gases by means zeolites from natural aluminium silicates. Catalysis and adsorption in fuel processing and environmental protection. II International conference, Szklarska Poręba, Poland, September 18-21, 1996. Wrocław: Oficyna Wydaw. PWroc., 1996. pp. 295-269. Prace Naukowe Instytutu Chemii i Technologii Nafty i Węgla Politechniki Wrocławskiej. Konferencje, nr 8.

Drag Edwarda, Kułaziński Marek: Removing of impurities over carbon modified zeolites. Eurocarbon 2000. 1st World Conference on Carbon. Abstracts and programme, Berlin, 9-13 July 2000. Vol. 2. Koln: Deutsche Keramische Gesellschaft, 2000. pp. 615-616.

Drag Edwarda, Kułaziński Marek, Czepirski L: Mineral-carbon and zeolite-carbon composite adsorbents for natural gas storage. Polish Journal of Environmental Studies. 2005, vol. 14, suppl. 4, pp. 243-245.

Drag Edwarda, Kułaziński Marek: Waste wood material as sorbent modifier. Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology. REWAS '04, Madrid, September 26-29, 2004. Vol. 3 / Ed. by I. Gaballah. Warrendale, Pa : The Minerals, Metals and Materials Society; San Sebastian: Inasmet,2004. pp. 2839-2840.

Drag Edwarda, Kułaziński Marek: Adsorption of hydrocarbons on modified sorbents.: Catalysis and adsorption in fuel processing and environmental protection. II International conference, Szklarska Poręba, Poland, September 18-21, 1996. Wrocław: Oficyna Wydaw. PWroc., 1996. pp. 293-301. Prace Naukowe Instytutu Chemii i Technologii Nafty i Węgla Politechniki Wrocławskiej. Konferencje, nr 8.

Bratek Krystyna, Bratek Wiesław, Kułaziński Marek: Microwave heating of waste ion exchange resin. Recykling i odzysk materiałów polimerowych. V Środkowoeuropejska Konferencja, Wrocław, 18-20 października 2006. Wrocław: Oficyna Wydaw. PWroc., 2006. pp. 159-164. Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej. Konferencje. nr 12.

Bratek Krystyna, Bratek Wiesław, Kibort Katarzyna, Kułaziński Marek: Removing of methylene blue from aqueous solutions by the biomass.: 10th Conference on Environment and Mineral Processing, Ostrava, 22.6.-24.6.2006. Pt. 2 / Ed. P. Fecko. Ostrava. Technical University of Ostrava, 2006. pp. 31-38.

Bratek Krystyna, Bratek Wiesław, Kułaziński Marek: Microwave heating of low rank coals. Polish Journal of Environmental Studies. 2009, vol. 18, nr 1B, pp. 17-21.

Sroka Zbigniew J, Kułaziński Marek, Kaczmarczyk Jan, Michałowski R: Application of carbon adsorbent to methane storage in fuel tanks of vehicles. Polish Journal of Environmental Studies. 2009, vol. 18, nr 1B, pp. 211-215.

Bratek Krystyna, Bratek Wiesław, Jankowska Anna, Kulażyński Marek: Oczyszczanie roztworów wodnych przez produkty aktywizacji karbonizatów z antracytów.: Węgiel aktywny w ochronie środowiska i przemyśle: praca zbiorowa / pod red. Zygmunta Dębowskiego. Częstochowa : Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, 2008. s. 139-150.

Bratek Krystyna, Bratek Wiesław, Kaczmarczyk Jan, Kulażyński Marek: Activated carbons prepared by corn cobs activation in water purification. Polish Journal of Environmental Studies. 2005, vol. 14, suppl. 4, pp. 115-118.

Bratek Krystyna, Bratek Wiesław, Kulażyński Marek: Wykorzystanie ogrzewania mikrofalowego do procesu karbonizacji odpadów rolniczych.: Dla miasta i środowiska. Problemy unieszkodliwiania odpadów. III Konferencja. Materiały konferencyjne, Warszawa, 21 listopada 2005. Gdańsk: Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej PGdań., 2005. s. 7-12.

Bratek Krystyna, Bratek Wiesław, Kaczmarczyk Jan, Kulażyński Marek: Zastosowanie ogrzewania mikrofalowego w procesie karbonizacji zużytej żywicy jonowymiennej. Karbo. 2005, R. 50, nr 3, s. 202-209.

Bratek Krystyna, Kulażyński Marek, Bratek Wiesław, Rozwadowska Olga, Kaczmarczyk Jan: Properties and structure of sorbents obtained from rapeseed straw.: 9th Conference on Environment and Mineral Processing, Ostrava, 23.6.-25.6.2005. Pt. 1 / Ed. P. Fecko. Ostrava. Technical University of Ostrava, 2005. pp. 7-12.

Kaczmarczyk Jan, Kulażyński Marek: Granular active carbons obtained from gas-flame coal. Polish Journal of Environmental Studies. 2005, vol. 14, suppl. 4, pp. 139-141.

Bratek Krystyna, Bratek Wiesław, Kulażyński Marek, Suszyńska Sylwia, Brodzik Krzysztof K: Removing of p-chlorophenol by sorbents from biomass. Polish Journal of Chemical Technology. 2004 vol. 6, nr 3, pp. 5-8.

Bratek Krystyna, Bratek Wiesław, Kulażyński Marek, Madej Monika: Wykorzystanie ogrzewania mikrofalowego w procesie karbonizacji i aktywacji biomasy. Zielona chemia, Wrocław, 27-28 czerwca 2003 / Red. nauk. Romuald Bogoczek. Wrocław: Wydaw. AE, 2004. s. 176-182. Prace Naukowe Akademii Ekonomicznej im. Oskara Langego we; nr 1041.

Bratek Krystyna, Bratek Wiesław, Kulażyński Marek, Godecki Szymon: Karbonizacja polimerów w reaktorze mikrofalowym. Zielona chemia, Wrocław, 27-28 czerwca 2003 / Red. nauk. Romuald Bogoczek. Wrocław: Wydaw. AE, 2004. s. 167-175. Prace Naukowe Akademii Ekonomicznej im. Oskara Langego we Wrocławiu, nr 1041.

Bratek Krystyna, Bratek Wiesław, Kulażyński Marek: Investigation of the utility of sorbents obtained from agriculture wastes for phenol removal.: Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology. REWAS '04, Madrid, September 26-29, 2004. Vol. 3 / Ed. by I. Gaballah. Warrendale, Pa: The Minerals, Metals and Materials Society; San Sebastian : Inasmet, 2004. pp. 2881-2882.

Bratek Krystyna, Bratek Wiesław, Kulażyński Marek: Biomasa - surowiec do otrzymywania sorbentów w oczyszczaniu wody. Spalanie, zgazowanie i piroliza biomasy i odpadów. II Międzynarodowa konferencja. Centrum Innowacji Technologicznych CIT-ENERGIA, Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla, Izba Gospodarcza - Ciepłownictwo Polskie, Kraków, 26-28 maj 2004, s. 30.

Bratek Wiesław, Bratek Krystyna, Kulażyński Marek: Utilization of the waste ion exchange resin for the preparation of microporous adsorbents. Polish Journal of Chemical Technology. 2004 vol. 6, nr 2. pp. 9-13.

Kulażyński Marek, Bratek Krystyna, Bratek Wiesław: Reduction of NOx by ammonia over active carbons obtained from waste ion exchange resin.: Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology. REWAS '04, Madrid, September 26-29, 2004. Vol. 3 / Ed. by I. Gaballah. Warrendale, Pa: The Minerals, Metals and Materials Society; San Sebastian: Inasmet, 2004. pp. 2879-2880.

Bratek Krystyna, Bratek Wiesław, Kulażyński Marek: Sorbenty z biomasy w oczyszczaniu wody.: Problemy unieszkodliwiania odpadów. Materiały konferencyjne, Warszawa, 1 grudnia 2003. Gdańsk: Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej PGdań., 2003. s. 123-127.

Godecki Szymon, Kulażyński Marek: Katalizatory na sferycznym nośniku węglowym dla odazotowania gazów odlotowych. Prace Naukowe Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej. Prace Badawcze Studentów. 2003 z. 1, s. 159-162.

Bratek Wiesław, Bratek Krystyna, Kulażyński Marek, Pawelka Michał: Sorbents from the biomass obtained using traditional and microwave heating.: Catalysis and adsorption in fuel processing and environmental protection. IV International conference, Kudowa Zdrój, September 18-21, 2002. Wrocław: Oficyna Wydaw. PWroc., 2002. pp. 203-208. Prace Naukowe Instytutu Chemii i Technologii Nafty i Węgla Politechniki Wrocławskiej. Konferencje, nr 10.

Bratek Krystyna, Bratek Wiesław, Kulażyński Marek: The utilization of sorbents obtained from miscanthus using steam as the activation agent for wastewaters treatment. Polish Journal of Chemical Technology. 2007, vol. 9, nr 2, pp. 102-105.

Interesujące zagadnienie z zakresu badań nad oczyszczaniem spalin wiąże się z opracowaniem katalizatorów monolitycznych do oczyszczania spalin kotłowych. Spaliny

takie zawierają znaczne ilości pyłu i z tego względu inna forma katalizatora niż monolityczna nie spełnia pożądanej funkcji.

Opracowałem oryginalną technologię wytwarzania monolitycznych nośników w formie tzw. „honeycomb” oraz opartych na nich katalizatorów ceramicznych pracujących w podwyższonych temperaturach do 450 °C, których funkcją jest obniżenie koncentracji tlenków siarki (de-SO_x) i azotu (de-NO_x) w spalinach kotłowych.

Wyniki badań zamieściłem w artykułach naukowych i prezentowałem w wystąpieniach konferencyjnych:

Kordylewski Włodzimierz, Kułczyński Marek, Modliński Zbigniew: Katalityczne odsiarczanie spalin. Gospodarka Paliwami i Energią. 1993 R. 41, nr 1, s. 13-15.

Kordylewski Włodzimierz, Kułczyński Marek: Katalityczne utlenianie SO₂ w spalinach. Ograniczanie emisji zanieczyszczeń do atmosfery. POL-EMIS '92. I Sympozjum. Materiały. PZITS Główna Sekcja Branżowa Inżynierii Ochrony Atmosfery, PWroc. Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska, Szklarska Poręba, 11-13 czerwiec 1992. s. 81-86.

Kułczyński Marek: Studies on catalysts for Denox process. Catalysis and adsorption in environmental protection. International conference, Szklarska Poręba, Poland, October 13-15, 1994. Wrocław : Oficyna Wydaw. PWroc., 1994. pp. 69-75, Prace Naukowe Instytutu Chemii i Technologii Nafty i Węgla Politechniki Wrocławskiej. Konferencje nr 7.

Trawczyński Janusz, Kułczyński Marek: Spalanie węgla w kotłach fluidalnych jako źródło emisji N₂O. Niskoemisyjne techniki spalania '97. Konferencja naukowo-techniczna. Materiały konferencyjne. Polski Komitet Badania Płomieni, Ustroń-Zawodzie, 20-22 marca 1997. Wroc.: PWroc. s. 311-317.

Kułczyński Marek, Trawczyński Janusz, Walendziewski Jerzy: Catalytic decomposition of nitric oxide. Polish Journal of Environmental Studies. 1997 vol. 6, pp. 89-82,

Kułczyński Marek: Katalityczne metody oczyszczania spalin. W: Ciepłownictwo - klimatyzacja - chłodnictwo - technika sanitarna. V Jubileuszowe Targi Techniki Instalacyjnej. THERM '98, Warszawa, 17-19 lutego 1998. Warszawa: Wydaw. Tech. FRC Unia Ciepłownictwa, 1998. s. 5-1.

Kułczyński Marek, Trawczyński Janusz, Walendziewski Jerzy: Zagospodarowanie odpadowego katalizatora z produkcji kwasu siarkowego. Technologie bezodpadowe i zagospodarowanie odpadów w przemyśle chemicznym i rolniczym. Materiały IV konferencji, Prace Naukowe Politechniki Szczecińskiej. Instytut Technologii Nieorganicznej nr 547, Łukęcin, 18-21 maja 1998 / pod red. Kazimierza Kałuckiego. Szczecin: Wydaw. Uczel. PSzczec., 1998. s. 147-151.

Kułczyński Marek "DENOSOX TECHNOLOGY" Proceedings of 2nd polish Seminar on Catalytic DENOX, Rabka, 27-28, November 1995, Wyd. OPAL PG, Kraków 1995.

Moja działalność naukowa w dziedzinie katalizatorów monolitycznych, pozwoliła na podjęcie w kraju przez firmę Ekomotor Sp. z o.o. produkcji monolitycznych nośników katalizatorów i katalizatorów dla procesów odsiarczania i odazotowania spalin kotłowych.

Opracowałem technologię CARBODESONOX, do niskotemperaturowego odsiarczania i odazotowania spalin przy użyciu monolitycznych katalizatorów na nośniku węglowym, która składa się z dwóch zasadniczych elementów:

- węzła CARBODESOX, w którym następuje eliminacja SO_x,
- węzła CARBODENOX, w którym następuje eliminacja NO_x.

Odpylone w elektrofiltrze spaliny kotłowe kierowane są do układu CARBODESOX, gdzie zawarty w gazie ditlenek siarki jest adsorbowany i przekształcany na monolitycznym katalizatorze węglowym do kwasu siarkowego(VI). Kwas ten może być następnie wydzielany z katalizatora w postaci roztworu tego kwasu, bądź rozłożony do gazowego stężonego ditlenku siarki. W dalszym etapie odsiarczone spaliny kierowane są

do układu CARBODENOX, gdzie na katalizatorze i przy ciągłym dodatku chemicznego równoważnika amoniaku zachodzi redukcja zawartych w spalinach tlenków azotu z utworzeniem cząsteczkowego azotu i wody.

Technologia CARBODESONOX umożliwia przekształcenie zawartych w spalinach tlenków azotu do wolnego azotu i wody. Dwutlenek siarki natomiast, w zależności od lokalnych uwarunkowań, może być wydzielany jako roztwór kwasu siarkowego, bądź zateżany i przerabiany według różnych znanych procedur (skroplenie, utlenianie do tritlenku siarki lub konwersja do siarki elementarnej) na produkty handlowe.

Technologia CARBODESONOX jest technologią bezodpadową - wytwarzana w niej siarka elementarna, bądź jej pochodne (kwas siarkowy lub ciekły ditlenek siarki) są produktami handlowymi. Zaletą tej technologii jest również jej elastyczność - możliwe jest wykorzystanie tylko węzła CARBODENOX do odazotowania spalin odsiarczonych innymi metodami. Za istniejącą instalacją odsiarczania można zatem wybudować węzeł CARBODENOX pracujący w niskiej temperaturze. Układ taki jest o tyle interesujący, że istnieje już szereg instalacji odsiarczania gazów spalinowych metodą moką, w której spaliny są schładzane.

Zastosowanie węgla aktywnych umożliwia również oczyszczanie spalin z bardzo szkodliwych dla środowiska halogenków. Reasumując, zaletami technologii CARBODESONOX są:

- niska temperatura pracy katalizatorów,
- wysokie stopnie konwersji tlenków azotu i ditlenku siarki,
- wysoka selektywność katalizatora DeNOX, a co za tym idzie niskie zużycie amoniaku,
- brak produktów odpadowych,
- gotowy do użycia, stężony i czysty kwas siarkowy(VI) (siarka elementarna),
- usuwanie fluorków i chlorków ze spalin,
- brak wymagań odnośnie stopnia zasiarczenia węgla,
- układ nie wymaga dostarczania wody oraz nie odprowadza ścieków,

W wyniku realizacji prac, którymi kierowałem opracowany został projekt procesowy i projekt techniczny instalacji pilotowej ($15\ 000\ \text{Nm}^3/\text{m}^3 \cdot \text{godz.}$).

Ponadto szarżę katalizatora wytworzoną na skalę przemysłową stosowałem w Hiszpanii do oczyszczania spalin w instalacji pilotowej AICIA-DIQA, co stanowiło przedmiot publikacji *Olivares Joaquin, Kułczyński Marek, Salvador Luis, Walendziewski Jerzy, Trawczyński Janusz: Laboratory and pilot plant performance of novel carbon monolithic catalysts development for selective flue gas d-noxing at low temperature. Catalysis and adsorption in fuel processing and environmental protection. IV International conference, Kudowa Zdrój, September 18-21, 2002. Wrocław: Oficyna Wydaw. PWroc., 2002. pp. 169-176, Prace Naukowe Instytutu Chemii i Technologii Nafty i Węgla Politechniki Wrocławskiej. Konferencje, nr10 . W serii gł. nr 57.*

Opracowałem technologię wytwarzania oryginalnego monolitycznego ceramicznego katalizatora dla kondycjonowania spalin kotłowych współpracując

z Uniwersytetem w Seville (Grant Komisji Europejskiej 7220 ED/037). Wytworzyłem w warunkach przemysłowych 1 m³ katalizatora, który zastosowano w technologii GASOX.

Autorzy publikacji: *Olivares del Valle, Salvador Martinez, Muniz Baum, Cortez Galeano "Pilot plant development of a new catalytic process for improved electrostatic separation of fly-ash in coal fired power plants", Catalysis and adsorption in fuel processing and environmental protection. II International conference, Szklarska Poręba, Poland, September 18-21, 1996. Wrocław: Oficyna Wydaw. P Wroc., 1996. pp. 43-54, Prace Naukowe Instytutu Chemii i Technologii Nafty i Węgla Politechniki Wrocławskiej. Konferencje nr 8. W serii gł. nr 55.*

dziękuję za mój wkład w wytworzenie i badanie katalizatora dla procesu GASOX. Wyniki badań przedstawiłem na konferencji energetycznej: *Kułczyński Marek, Trawczyński Janusz: Kondycjonowanie spalin z zastosowaniem katalizatorów monolitycznych.: Ekologiczne i ekonomiczne wytwarzanie energii. Krajowa Konferencja Energetyczna. Oddziałowa Sekcja Energetyczna SIMP-Poznań, Poznań-Kiekrz, 22-24.10.1996. Poznań: 1996. s. 121-126.*

Badania nad niskotemperaturowym oczyszczaniem spalin kotłowych przy użyciu monolitycznych katalizatorów na bazie materiału węglowego formowanego w monolity, nie były dotychczas prowadzone w świecie. Uzyskane przeze mnie wyniki w tej tematyce, stały się podstawą do opracowania licznych artykułów i doniesień konferencyjnych oraz zgłoszenia patentowego i patentu:

Wojnar Waclaw, Pronobis Marek, Walewski Andrzej W, Wejkowski Robert: Selektywna redukcja katalityczna (SCR) tlenków azotu w regeneracyjnym obrotowym podgrzewaczu powietrza. Rynek Energii. 2008, nr 6, s. 1-6.

Kułczyński Marek, Walendziewski Jerzy, Kaczmarczyk Jan: Oxygen reactivity of ceramic-carbon monolithic catalysts.: 1st International Seminar on Application of Catalysis in Environmental Protection. 11th International Seminar on Catalytic DeNOx, Lublin, August 31 - September 02, 2006 / Red. A. Marcewicz-Kuba. Lublin: 2006. pp. 51-53.

Kułczyński Marek, Walendziewski Jerzy: Optimization of active phase composition of ceramic-carbon monoliths based DeNOx catalysts. 1st International Seminar on Application of Catalysis in Environmental Protection. 11th International Seminar on Catalytic DeNOx, Lublin, August 31-September 02, 2006 / Red. A. Marcewicz-Kuba. Lublin. 2006. pp. 41-45.

Kułczyński Marek, Bratek Krystyna, Bratek Wieslaw, Walendziewski Jerzy, Kaczmarczyk Jan: Properties and structure of carbon-ceramic monoliths as catalyst carrier for selective catalytic reduction of nitric oxides.: 10th Conference on Environment and Mineral Processing, Ostrava, 22.6.-24.6.2006. Pt. 3 / Ed. P. Fecko. Ostrava, Technical University of Ostrava, 2006. pp. 217-222.

Kułczyński Marek, Walendziewski Jerzy, Bratek Krystyna: Synthesis of mineral-carbon monolithic catalyst supports.: Conference on Porous Ceramic Materials. PCM 2005. Brugge, Belgium, 20-21 October 2005. Brugge: Flemish Institute for Technological Research -Vito, 2005 pp. 6

Kułczyński Marek, Bratek Krystyna, Bratek Wieslaw: Removing of nitric oxide from tail gases using spherical shape catalyst based on carbon material from the waste ion exchange resins.: Catalysis and adsorption in fuel processing and environmental protection. IV International conference, Kudowa Zdrój, September 18-21, 2002. Wrocław: Oficyna Wydaw. PWroc.,2002. pp. 427-432. Prace Naukowe Instytutu Chemii i Technologii Nafty i Węgla Politechniki Wrocławskiej. Konferencje, nr 10.

Pronobis Marek, Wejkowski Robert, Kułczyński Marek: NOx control for pulverised coal fired boilers. Polish Journal of Environmental Studies. 2009, vol. 18, nr 1B, pp. 183-187.

Olivares Joaquin, Kułczyński Marek, Salvador Luis, Walendziewski Jerzy, Trawczyński Janusz: Laboratory and pilot plant performance of novel carbon monolithic catalysts development for selective flue gas d-noxing at low temperature. Catalysis and adsorption in fuel processing and environmental protection. IV International conference, Kudowa Zdrój, September 18-21, 2002. Wrocław: Oficyna Wydaw. PWroc.,2002. pp. 169-176. Prace Naukowe Instytutu Chemii i Technologii Nafty i Węgla Politechniki Wrocławskiej. Konferencje, nr 10.

Trawczyński Janusz, Kułczyński Marek: Nitric oxide reduction using active carbon based monolithic catalysts. Materiaux carbonés fonctionnalisés a porosité contrôlée. Seminaire Franco-Polonais GDRE. Centre National de la Recherche Scientifique - DRI, Zakopane, 27-29 septembre 1998. pp. 33-41.

Trawczyński Janusz, Kułczyński Marek, Góralczyk Henryk, Wałęga Edward: Oczyszczanie spalin z użyciem materiałów z węgla aktywnego w formie monolitycznej.: Węgiel aktywny w ochronie środowiska. Konferencja naukowo-techniczna, Częstochowa-Hajnowka-Białowieża, 15-17 października 1998. Częstochowa: Wydaw. PCzest., 1998. s. 76-83.

Kułczyński Marek, Trawczyński Janusz, Walendziewski Jerzy: Selective catalytic of nitrogen oxides by LPG.: Catalysis and adsorption in fuel processing and environmental protection. II International conference, Szklarska Poręba, Poland, September 18-21, 1996. Wrocław: Oficyna Wydaw. PWroc., 1996. pp. 127-133, Prace Naukowe Instytutu Chemii i Technologii Nafty i Węgla Politechniki Wrocławskiej. Konferencje, nr 8.

Kułczyński Marek, Trawczyński Janusz: Monolityczne węglowe katalizatory do redukcji tlenków azotu. Katalityczna dezaktywacja tlenków azotu. Ogólnopolskie seminarium, Rabka, 29-30 września 1994. Kraków: Wydaw. Opal PG, 1994. s. 67-75.

Kułczyński Marek, Trawczyński Janusz, Radomyski Bohdan: Monolithic catalysts for flue gas desulfurization.: Catalysis and adsorption in environmental protection. International conference, Szklarska Poręba, Poland, October 13-15, 1994. Wrocław : Oficyna Wydaw. PWroc., 1994. pp. 87-92. Prace Naukowe Instytutu Chemii i Technologii Nafty i Węgla Politechniki Wrocławskiej. Konferencje, nr 7.

Kułczyński Marek: Modyfikacja katalizatorów dla procesu DENOX.: Katalityczna dezaktywacja tlenków azotu. Ogólnopolskie seminarium, Rabka, 29-30 września 1994. Kraków: Wydaw. Opal PG, 1994. s. 47-57.

Kułczyński Marek, Trawczyński Janusz: Węgiel aktywny w formie monolitycznej do oczyszczania gazów: Biomateriały, materiały w ochronie zdrowia i środowiska. Materiały I krajowej konferencji, Kraków, 5-7 września 1994 / pod red. L. Stocha. Kraków: PTC, 1994. s. 223-228. Prace Komisji Nauk Ceramicznych - Polska Akademia Nauk. Oddział w Krakowie. Ceramika, Polski Biuletyn Ceramiczny, nr 8.

Trawczyński Janusz, Kułczyński Marek: Low temperature selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia: Catalysis and adsorption in environmental protection. International conference, Szklarska Poręba, Poland, October 13-15, 1994. Wrocław : Oficyna Wydaw. PWroc., 1994. pp. 43-47. Prace Naukowe Instytutu Chemii i Technologii Nafty i Węgla Politechniki Wrocławskiej. Konferencje, nr 7.

Rozdział w monografii: *Praca zbiorowa pod redakcją Wojciecha Nowaka oraz Marka Pronobisa; Nowe technologie spalania i oczyszczania spalin Wydawnictwo politechniki Śląskiej Gliwice 2010; Robert Wejkowski, Waclaw Wojnar, Marek Kułczyński, Jerzy Walendziewski, Marek Pronobis, Andrzej Walewski, Piotr Ostrowski, Rafał Litka, Szymon Ciukaj; Selektywna redukcja katalityczna tlenków azotu w regeneracyjnych podgrzewaczach powietrza; s. 368-388.*

Zgłoszenie patentowe: *Pronobis Marek, Kułczyński Marek, Wejkowski Robert, Ciukaj Szymon, Hernik Bartłomiej (54) Układ wymiennika ciepła z katalizatorem selektywnej redukcji tlenków azotu w kotle energetycznym nr A1 (21) 384775 (22) 2008 03 25*

W roku 2012 zostałem laureatem trzeciej Nagrody Prezesa Rady Ministrów za osiągnięcia naukowo-techniczne dotyczące „Opracowanie katalizatorów do oczyszczania spalin silnikowych i kotłowych wraz z komercjalizacją wyników prac badawczo-rozwojowych.”

Ponadto prowadziłem badania nad zagospodarowaniem surowców odpadowych.

W tematyce dotyczącej zagospodarowania surowców odpadowych kierowałem projektem badawczym E!2695 SOILSTABSORBENT, pt. „Nowy materiał do budowy dróg i odsiarczania spalin”, w zakresie "Opracowania technologii zastosowania nowego produktu otrzymanego metodą ORTWED z wykorzystaniem osadów porafinacyjnych (emulsji olejowo-wodnej) z zakładu wodno-ściekowego PKN ORLEN S.A. w Płocku do odsiarczania spalin kotłowych” finansowanego przez Komisję Europejską. Wyniki przeprowadzonych badań prezentowałem na konferencji REWAS w Madrycie (*Kułczyński Marek, Walendziewski Jerzy: Utilization of refinery oil sludge wastes.: Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology. REWAS '04, Madrid, September 26-29, 2004. Vol. 3 / Ed. by I. Gaballah]. Warrendale, Pa: The Minerals, Metals and Materials Society; San Sebastian: Inasmet, 2004. pp. 2811-2812.*).

Obecnie kieruję Zespołem Projektowym Politechniki Wrocławskiej Projekt nr POIG.01.01.02-00-016/08 pt.: ‘Modelowe kompleksy agroenergetyczne jako przykład kogeneracji rozproszonej opartej na lokalnych i odnawialnych źródłach energii’ w ramach programu Innowacyjna Gospodarka 2008-2012, (o wartości 6 mln zł). Zadania badawcze dotyczą pozyskiwania biogazu z materiałów roślinnych.

Ponadto uczestniczę jako kierownik zadania badawczego w realizacji projektu pt. „Opracowanie technologii dla wysokosprawnych „zero-emisyjnych” bloków węglowych zintegrowanych z wychwytem CO₂ ze spalin” w ramach strategicznego programu

„Zaawansowane technologie pozyskiwania energii” Grupa tematyczna II: „Identyfikacja, badania i sprawdzenie nowych koncepcji wzrostu sprawności węglowych technologii wytwarzania elektryczności i ciepła” (okres realizacji 2011- 2015). W ramach tego tematu prowadzę badania nad wpływem obniżenia temperatury spalin kotłowych na zmiany zachodzące w instalacji odsiarczania oraz na skuteczność odsiarczania spalin.

Aktualnie biorę udział jako ekspert w realizacji projektu pt. EAST INNO TRANSFER – Supporting Innovation and Fostering Knowledge Transfer in the New EU Member States” (Transfer wiedzy i wspieranie innowacji na terenie nowych państw UE – czas trwania 2011- 2013). Projekt dotyczy transferu dobrych praktyk z zakresu innowacyjnej przedsiębiorczości akademickiej z Anglii i Włoch w kierunku Polski i Rumunii. Partnerami projektu są: Territorial Office for SME’s and Cooperation Scuola Superiore Sant’ Anna Pisa, Staffordshire University, Politechnika Wrocławska Akademycki Inkubator Przedsiębiorczości, Brasov Metropolitan Agency (AMB) oraz Brasov Agency for Sustainable Development (ADDJB).

Ad 5.

*Wykaz prac naukowych stanowiących osiągnięcie naukowe
w rozumieniu art. 16 ust.2 Ustawy o Stopniach Naukowych i Tytule Naukowym oraz o
Stopniach i Tytule w Zakresie Sztuki
z dnia 14 marca 2003 r (Dz. U. Nr. 65, poz. 595, z późn.zm.)*

*Osiągnięciem naukowym (w rozumieniu art.16 ust.2 Ustawy z dnia 14 marca 2003 roku
o Stopniach Naukowych i Tytule Naukowym oraz o Stopniach i Tytule w Zakresie Sztuki
(Dz. U. nr. 65 poz.595., Dz. U. z 2005 r. nr. 164 poz. 1365, Dz. U. z 2011 nr. 84 poz. 455)*

jest:

- I. Opracowanie technologii wytwarzania monolitycznych nośników mineralno-węglowych i opartych na nich katalizatorów**
- II. Jednotematyczny cykl publikacji pt. „Katalizatory i sorbenty w ochronie środowiska”**

Zbiór opublikowanych prac stanowiących rozprawę habilitacyjną omawia innowacyjne kierunki badań nad uzyskaniem nowej generacji sorbentów i katalizatorów przewidywanych do zastosowania w ochronie środowiska. Wyróżnia się w nich dwa uzupełniające się zagadnienia poznawcze.

- I. Osiągnięcie pierwsze obejmuje opis technologii wytwarzania monolitycznych nośników mineralno-węglowych i opartych na nich katalizatorów, której zastosowanie i efektywność działania zbadałem i przedstawiłem na przykładzie selektywnej katalitycznej redukcji tlenków azotu (SCR) w obecności amoniaku. Została ona w szczególności zamieszczona w opracowaniu pt. „**Technologia wytwarzania monolitycznych nośników mineralno-węglowych i opartych na nich katalizatorów**” a jej najważniejsze wątki w rozdziale książki pt. „Heat analysis and thermodynamic effects”, który został przygotowany na zamówienie INTECH OPEN ACCESS PUBLISHER (E-book *Kułczyński Marek: Selective catalytic reduction NO by ammonia over ceramic and active carbon based catalysts. Heat analysis and thermodynamic effects / ed. by Amimul Ahsan. InTech, 2011. pp. 351-394, Lokalizacja elektroniczna: <http://www.intechopen.com/articles/show/title/selective-catalytic-reduction-no-by-ammonia-over-ceramic-and-active-carbon-based-catalysts>).*

- II. Osiągnięcie drugie związane jest z tematyką pracy habilitacyjnej i obejmuje zagadnienia wytwarzania nowych materiałów węglowych, mineralno-węglowych oraz ceramicznych, które opisano w przedstawionym cyklu publikacji renomowanych czasopism o zasięgu międzynarodowym (lista filadelfijska). Sumaryczny Impact Factor cyklu prac wynosi **16,675**
 - II.1. **Kułczyński Marek**, Trawczyński Janusz, Radomycki Bohdan: *Abatement of SOx on monolithic carbon catalyst. Coal Science and Technology, Elsevier, 1995, vol. 24, pp. 1823-1826*
 - II.2. Trawczyński Janusz, **Kułczyński Marek**: *Active carbon monoliths as catalyst supports for SCR (Selective Catalytic Reduction) of NOx with ammonia. Coal Science and Technology, Elsevier, 1995, vol. 24, s. 1803-1806.*
 - II.3. **Kułczyński Marek**, Walendziewski Jerzy, Kaczmarczyk Jan: *Porous structure and reactivity of mixed ceramic-carbon honeycomb catalysts. Polish Journal of Environmental Studies. 2006, vol. 15, nr 6A, pp. 117-119. IF – 0,353.*
 - II.4. **Kułczyński Marek**, Walendziewski Jerzy: *DENOX activity of mineral carbon catalysts supported on monolithic materials. Polish Journal of Environmental Studies. 2006, vol. 15, nr 6A, pp. 95-99. IF – 0,353.*
 - II.5. **Kułczyński Marek**, Bratek Krystyna, Walendziewski Jerzy: *Optimization of an active phase composition in the low-temperature nitric oxide reduction catalyst. Polish Journal of Chemical Technology. 2007, vol. 9, nr 3, pp. 33-37.*
 - II.6. Bratek Krystyna, Bratek Wiesław, **Kułczyński Marek**: *Carbon adsorbents from waste ion-exchange resin. Carbon. 2002, vol. 40, nr 12, pp. 2213-2220. IF – 3,048.*

- II.7.** Bratek Wiesław, Bratek Krystyna, **Kułczyński Marek**: *The utilization of waste ion exchange resin in environmental protection. Fuel Processing Technology. 2002 vol. 77/78, pp. 431-436. IF – 0,872.*
- II.8.** Bratek Wiesław, Bratek Krystyna, **Kułczyński Marek**: *Properties and structure of spherical sorbents from waste ion exchange resin. Fuel Processing Technology. 2003 vol. 81, nr 2, pp. 87-102, IF – 0,823.*
- II.9.** Drąg Edwarda, **Kułczyński Marek**, Kaczmarczyk Jan: *Porous structure of multifunctional mineral-carbon and zeolite-carbon sorbents. Elsevier, 2002. pp. 499-506. Studies in Surface Science and Catalysis, vol. 144. IF – 3,468.*
- II.10.** Drąg Edwarda, **Kułczyński Marek**: *Development of mineral-carbon and zeolite-carbon composite adsorbents. Polish Journal of Environmental Studies. 2005, vol. 14, pp. 239-242. IF – 0,352.*
- II.11.** Kaczmarczyk Jan, **Kułczyński Marek**: *Active carbons from formed Miscanthus grass. Polish Journal of Environmental Studies. 2009, vol. 18, nr 1B, pp. 72-7. IF – 0,947.*
- II.12.** **Kułczyński Marek**, Trawczyński Janusz, Walendziewski Jerzy: *Influence of method of washcoat preparation on hydrothermal stability of alumina support. Elsevier, 2002, pp. 395-401. Studies in Surface Science and Catalysis, vol. 144. IF – 3,468.*
- II.13.** **Kułczyński Marek J.G. van Ommen**, Trawczyński Janusz, Walendziewski Jerzy: *Catalytic combustion of trichloroethylene over TiO₂-SiO₂. Applied Catalysis. B, Environmental. 2002, vol. 36, nr 3, pp. 239-247. IF – 2,866.*
- II.14.** Walendziewski Jerzy, **Kułczyński Marek**, Trawczyński Janusz: *Silica-titania support for HVOC's combustion catalysts. Reaction Kinetics and Catalysis Letters. 2001, vol. 73, nr 2, pp. 341-348. IF – 0,125.*

Ad. I. Technologia wytwarzania monolitycznych nośników mineralno węglowych i opartych na nich katalizatorów

Załączone opracowanie pt. „*Technologia wytwarzania monolitycznych nośników mineralno węglowych i opartych na nich katalizatorów*” omawia procedurę wytwarzania nośnika w formie monolitycznej kształtki z wzdłużnymi kanalikami typu *Honey comb* oraz katalizatorów odazotowania (CarboDenox) spalin kotłowych. Nowej generacji nośniki i katalizatory są znamienne tym, że odsiarczanie i odazotowanie spalin kotłowych z ich udziałem staje się bardziej energooszczędne. Obniżenie temperatury aktywności katalizatorów spełnia oczekiwania krajowej energetyki w której stosuje się tzw. zimne elektrofiltry w odróżnieniu od energetyki w pozostałych krajach (np. Niemcy, Hiszpania), gdzie stosuje się tzw. elektrofiltry gorące. Temperatura spalin opuszczających elektrofiltry w elektrowniach stosujących tzw. „zimne elektrofiltry” jest niższa od 200°C. dlatego ewentualne zastosowanie dotychczasowych metod katalitycznych do oczyszczania spalin z krajowych elektrowni wymagałoby podgrzewania ogromnych ilości spalin (2-4 mln m³/godz.) do temperatury około 400-450°C kosztem sprawności układu. Opracowany przeze mnie katalizator, pracujący w znacznie niższych temperaturach (poniżej 200 °C)

spowoduje korzystne zmniejszenie kosztów eksploatacyjnych co przyczyni się do zwiększenia sprawności układu energetycznego kotła.

Wyniki przeprowadzonych przeze mnie badań w tym temacie zaowocowały opracowaniem monolitycznego katalizatora na bazie materiału węglowego do niskotemperaturowego odsiarczania i odazotowania spalin kotłowych, który jest podstawą nowej generacji technologii z wykorzystaniem materiałów węglowych i węglonośnych.

W wyniku badań prowadzonych w ramach prac własnych w Przedsiębiorstwie Innowacyjno Wdrożeniowym Ekomotor Sp. z o. o., grantów KBN oraz na zlecenie Fabryki Kotłów Rafako S.A. opracowałem technologię wytwarzania monolitycznej cienkościennej kształtki na bazie węgla aktywnego, która może stanowić nośnik katalizatora lub sorbent. W opracowaniu wykorzystałem moje patenty dotyczące sposobu wytwarzania monolitycznej kształtki nośnika oraz konstrukcji ustnika do wytłaczania kształtek monolitu. W pracy podałem skład mineralograficzny masy surowcowej oraz dokonałem charakterystyki stosowanego materiału węglowego. Sposób wytwarzania nośnika polega na zastosowaniu węgla kamiennego z odpowiednimi plastyfikatorami i/lub materiałów węglonośnych i/lub materiałów ceramicznych (glinokrzemianów), zarobienie mieszaniny na plastyczną masę, formowaniu (przy pomocy opatentowanego przeze mnie ustnika) w monolityczne kształtki z przelotowymi kanalikami o przekroju plastra miodu i o dowolnej długości (np. 100 x 100mm x 1000mm i wymiarach oczek kanalików wzdłużnych 4 x 4 mm).

Następnym etapem jest właściwe przeprowadzenie operacji suszenia uformowanej kształtki monolitycznego nośnika. W tym celu przebadalem różne metody suszenia i wspólnie z Firmą Plazmatronika Sp. z o.o. opracowałem suszarkę mikrofalową (własnej oryginalnej konstrukcji) do suszenia nośnika. Suszarka wyposażona jest w ruchomą półkę, na której umieszcza się monolit, posiada kilka magnetronów umieszczonych w ten sposób, że działanie mikrofal na monolit jest jednorodne. Dodatkowo do układu wprowadzony jest gaz inertny, który zabezpiecza monolit przed wypaleniem. Suszenie kształtki trwa kilka minut.

Po wysuszeniu kształtkę poddałem procesowi karbonizacji. Proces prowadziłem w specjalnej zasypce z koksu, aby nie doprowadzić do deformacji kształtek. Po etapie karbonizacji prowadziłem proces aktywacji parą wodną, w specjalnie do tego celu skonstruowanym reaktorze, pozwalającym na ciągle rejestrowanie przebiegu aktywacji w celu uzyskania produktu o odpowiednio rozwiniętej strukturze porowatej.

Po takiej obróbce otrzymałem nośnik o wymaganych założonych parametrach oraz właściwościach fizykochemicznych. Zastosowanie glinokrzemianu jako składnika masy do formowania monolitu gwarantowało uzyskanie dobrych parametrów wytrzymałości mechanicznej monolitu. Szarżę przemysłową nośnika o objętości kilkunastu m³ uformowałem według opracowanej technologii na skalę techniczną. Szczegółowe dane poszczególnych operacji zawarte są w omawianym opracowaniu. Zastosowane rozwiązania w zakresie formowania monolitycznych kształtek nośnika, sposobu jego suszenia oraz warunków karbonizacji i aktywacji są innowacyjne i czyni technologię wysoce efektywną zarówno technicznie jak i ekonomicznie.

Tak uzyskany nośnik posłużył do wytworzenia katalizatorów dla procesów CarboDesox oraz CarboDenox metodą impregnacji z wodnych roztworów soli metali a następnie ich obróbki termicznej. W opracowaniu podałem procedurę wytwarzania katalizatora do odazotowania spalin a także potrzebne urządzenia oraz przedstawiłem bilanse masowe dla poszczególnych operacji. Ponadto, załączyłem schematy technologiczno-pomiarowe.

W badaniach aktywności otrzymanych katalizatorów stwierdziłem, że przy zastosowaniu nowo opracowanych katalizatorów na bazie materiału węglowego w temperaturach 120 - 190 °C można osiągnąć wysoki stopień odsiarczenia (60 - 80%) i odazotowania spalin (powyżej 75%). Możliwość uzyskiwania tak wysokiego stopnia oczyszczenia gazu we względnie niskich temperaturach, zbliżonych do temperatur spalin wychodzących z elektrofiltru, czyni ten proces niezwykle atrakcyjnym dla krajowej energetyki. Korzyści ekonomiczne wynikające z tego faktu są znaczne.

Jest to unikatowe w skali światowej osiągnięcie sprawiające, że opracowane katalizatory do niskotemperaturowego oczyszczania gazów są odporne na dezaktywację pyłem zawartym w oczyszczanym gazie. Proponowana forma modyfikowanego węgla aktywnego jako katalizatora w postaci monolitycznego cienkościennego bloku z wzdłużnymi kanałami, stwarza małe opory przepływu i daje się łatwo regenerować. Wpływa to na znaczne wydłużenie żywotności katalizatora z uwagi na możliwość pracy przy dużych zapyleniach. Ponadto, obniża koszty eksploatacji, przez ograniczenie ilości energochłonnych urządzeń wentylacyjnych.

Stosowane obecnie w świecie katalizatory bazujące na węglach aktywnych (oferowane jako granulki lub pastylki), charakteryzują się dużymi spadkami ciśnienia na złożu wymagają, aby oczyszczane gazy były pozbawione pyłu. Z uwagi na znaczne opory przepływu złoża stosowanie niskich obciążeń katalizatora gazem.

Zaletą opracowanej przeze mnie technologii wytwarzania nośników na bazie materiału węglowego jest możliwość zastosowania jako surowców węglonośnych dodatków między innymi biomasy (np. mискantus) i materiałów odpadowych (np. zużyta żywica jonowymienna). Monolityczne nośniki same w sobie stanowią doskonały sorbent.

Geometria opracowanego katalizatora w formie "plastra miodu" zapewnia możliwie najlepsze rozwinięcie wielkości powierzchni geometrycznej w jednostce objętości. Przewaga takiej formy nad katalizatorami granulowanymi polega na:

- ✓ mniejszej powierzchni czołowej złoża niż złoża katalizatora granulowanego, które musi mieć dużą powierzchnię czołową aby nie dopuścić do nadmiernego spadku ciśnienia,
- ✓ niezapychaniu się pod działaniem pyłu nawet przy dużym zapyleniu gazów,
- ✓ możliwości stosowania większej prędkości liniowej gazu, co pozwala na zmniejszenie oporów dyfuzji zewnętrznej,
- ✓ minimalnym ścieraniu się.

Struktura plastra miodu zapewnienia ponadto równomierny przepływ gazu, rozkład temperatur, a także odpowiednie czasy przebywania gazów w warstwie katalizatora.

Uzyskanie właściwego produktu wymagało stosowania mieszanin wieloskładnikowych. Z drugiej strony konieczne jest uzyskanie dla nośnika katalizatora nie tylko odpowiedniego kształtu i wymiarów bloku monolitycznego o rozwiniętej powierzchni geometrycznej ale również o odpowiednich właściwościach fizykochemicznych i rozwiniętej strukturze porowatej. Wiele zagadnień technologicznych nie było opisywanych w opracowaniu, gdyż stanowił tzw. Know-how. Opracowana technologia jest wynikiem moich wieloletnich badań. Niejednokrotnie trzeba było starannie dobierać warunki postępowania, aby pogodzić sprzeczne wymagania dotyczące jakości produktu. Konieczne było przeprowadzenie szeregu badań o charakterze naukowym, oraz zastosowania innowacyjnych technologii (np. suszenia nośnika monolitycznego z zastosowaniem mikrofal).

Wykonane prace badawczo rozwojowe posiadają nie tylko dużą wartość użytkową, ale stanowią poważny dorobek naukowy poprzez opracowanie szeregu zależności, dotyczących skomplikowanych zjawisk fizykochemicznych, zachodzących przy sporządzaniu mas, ich formowaniu i obróbce termicznej.

Moje osiągnięcia naukowe i technologiczne w zakresie selektywnej katalitycznej redukcji tlenków azotu amoniakiem przy użyciu katalizatorów ceramicznych i węglowych, zostały zaprezentowane w rozdziale książki pt. „Heat analysis and thermodynamic effects” (*E-book **Kułczyński Marek: Selective catalytic reduction NO by ammonia over ceramic and active carbon based catalysts. Heat analysis and thermodynamic effects** (ed. by Amimul Ahsan), InTech 2011, pp. 351-394, Lok. Electron.: <http://www.intechopen.com/articles/show/title/selective-catalytic-reduction-no-by-ammonia-over-ceramic-and-active-carbon-based-catalysts>*).

W rozdziale książki omówiłem szczegółowo warunki tworzenia się tlenków azotu w procesie spalania paliw oraz metody ich usuwania ze spalin kotłowych ze szczególnym uwzględnieniem metody SCR. Opisałem materiały stosowane jako materiał nośników oraz preparatykę katalizatorów SCR w obecności amoniaku jako czynnika redukcyjnego.

Przedstawiłem metody wytwarzania monolitycznych nośników i katalizatorów w oparciu o własne oryginalne opracowania. Zaprezentowałem opracowane przy moim udziale i opatentowane przeze mnie rozwiązania techniczne i technologiczne w tym ustnik do formowania monolitycznej kształtki nośnika oraz system suszenia przy zastosowaniu mikrofal.

Opisałem szczegółowo metodę równoczesnego usuwania NO_x oraz SO_x ze spalin kotłowych w procesie katalitycznym stosującym katalizatory w formie monolitycznej.

Opisałem sposób wytwarzania monolitycznych nośników na bazie materiału węglowego oraz katalizatorów dla niskotemperaturowego procesu SCR.

Przedstawiłem również wyniki badań opracowanych przeze mnie katalizatorów do odazotowania spalin kotłowych.

Ad. II. Najważniejsze tezy zawarte w poszczególnych pracach monotematycznego cyklu publikacji (Impact Factor-16,675) omawiających wyniki badań nowych materiałów węglowych, mineralno-węglowych oraz ceramicznych

II.1. *Kułczyński Marek, Trawczyński Janusz, Radomyski Bohdan: Abatement of SO_x on monolithic carbon catalyst. Coal science. Elsevier, 1995. pp. 1823-1826, Coal Science and Technology, vol. 24*

W pracy przedstawiłem wyniki badań katalitycznego odsiarczania gazu modelowego o składzie zbliżonym do spalin kotłowych przy użyciu wytworzonych katalizatorów nowej generacji na bazie monolitycznego nośnika węglowego. Określiłem ich aktywność katalityczną usuwania ditlenku siarki przy zastosowaniu katalizatora węglowego bez fazy aktywnej oraz w obecności do 1% pentatlenku diwanadu jako fazy aktywnej. Określiłem kształtowanie się aktywności katalitycznej przy różnych obciążeniach katalizatora gazem i temperaturach. Stwierdziłem większą aktywność katalizatorów zawierających pentatlenk diwanadu jako fazę aktywną, wzrastającą wraz z jej procentowym udziałem.

II.2. *Trawczyński Janusz, Kułczyński Marek: Active carbon monoliths as catalyst supports for SCR (Selective Catalytic Reduction) of NO_x with ammonia. Coal science. Elsevier, 1995. pp. 1803-1806, Coal Science and Technology; vol. 24.*

W pracy przedstawiłem sposób preparatyki katalizatorów i ich właściwości katalityczne w reakcji selektywnej redukcji tlenku azotu amoniakiem. Monolityczne kształtki nośnika wytworzyłem z węgla kamiennego na drodze formowania, suszenia, karbonizacji i aktywacji parą wodną. Na tak przygotowany nośnik wprowadziłem metale aktywne katalizatorów drogą impregnacji z roztworów wodnych azotanów miedzi(II), żelaza(II) i chromu(III), które następnie poddałem kalcynacji w atmosferze beztlenowej. Sporządziłem również katalizatory z bimodalną fazą aktywną Cu(II)-Cr(III) o stosunku atomowym Cu/Cr wynoszącym 1:1, 2:1, oraz 1:2. Jako odnośnik referencyjny aktywności katalitycznej stosowałem katalizator 8%WO₃/TiO₂. Stwierdziłem, że katalizatory zawierające w swym składzie żelazo były najbardziej aktywne w usuwaniu tlenków azotu z mieszaniny modelowej w temperaturach poniżej 200°C. Aktywność katalizatorów bimodalnych wzrasta ze wzrostem udziału atomowego miedzi, a w wyższych temperaturach przewyższa ona aktywność odpowiedników monomodalnych.

II.3. *Kułczyński Marek, Walendziewski Jerzy, Kaczmarczyk Jan: Porous structure and reactivity of mixed ceramic-carbon honeycomb catalysts. Polish Journal of Environmental Studies. 2006, vol. 15, nr 6A, pp. 117-119. IF – 0,353.*

W publikacji omówiłem odporność katalizatorów ceramiczno-węglowych na działanie spalin zawierających tlen w czasie niskotemperaturowej (100-200°C) selektywnej katalitycznej redukcji tlenków azotu przy użyciu amoniaku.

Stwierdziłem, że aktywacja parą wodną monolitów ceramiczno-węglowych dobrze rozwija ich strukturę porowatą, zwiększając powierzchnię właściwą BET od 300 m²/g do 500 m²/g, w zależności od stopnia zaktywowania materii węglistej. Szczególnemu rozwinięciu powierzchni właściwej porów uległa struktura kapilarna o średnicy porów poniżej 10 nm której powierzchnia wzrosła od 20 m²/g w kompozycie wyjściowym do 290,5 m²/g w produkcie aktywacji. Jak wykazałem w badaniach monolity ceramiczno-węglowe są bardzo odporne na utlenianie w temperaturach do 460°C. Należy jednak zaznaczyć, że wprowadzenie faz aktywnych metali takich jak: żelazo lub wanad na powierzchnię struktury porowatej monolitów znacząco obniża ich odporność na utlenianie. Stwierdziłem, że w przypadku obecności tlenku żelaza(III) odporność ta obniża się do 360 °C zaś w przypadku obecności tlenku wanadu(V) do temperatury 390°C.

II.4. *Kułczyński Marek, Walendziewski Jerzy: DENOX activity of mineral carbon catalysts supported on monolithic materials. Polish Journal of Environmental Studies. 2006, vol. 15, nr 6A, pp. 95-99. IF – 0,353.*

Skomponowałem dwa rodzaje katalizatorów stosując nośniki otrzymane z rozdrobnionych monolitów ceramiczno-węglowych i monolitów kordierytowych z naniesioną warstwą węglową tzw. „wash coat”. Nośniki ceramiczno-węglowe zawierały 70% węgla i 30 % glinokrzemianu jako lepiszcza. Katalizatory ceramiczno-węglowe zawierały różne fazy aktywne takie jak tlenki: Cu, Fe, Mn, V, Mo i Cr. Stwierdziłem, na podstawie przeprowadzonych testów aktywności, że wprowadzenie do nośnika katalizatora kordierytowego, nawęglonego w wyniku termolitycznego rozkładu na jego powierzchni par toluenu i styrenu w temperaturze 800°C mieszaniny tlenków: Cu 2,5%mas. i Mn 2,5 %mas. zapewniało uzyskanie największej aktywności katalitycznej badanych układów. Wysoka aktywność tak spreparowanego katalizatora była wynikiem dobrze rozwiniętej powierzchni właściwej BET warstewki pokrycia węglowego. Porównywalną aktywność wykazywał katalizator na bazie nośnika mineralno-węglowego, chociaż faza węglowa była zmieszana i uformowana razem z lepiszczem glinokrzemianowym.

II.5. *Kułczyński Marek, Bratek Krystyna, Walendziewski Jerzy: Optimization of an active phase composition in the low-temperature nitric oxide reduction catalyst. Polish Journal of Chemical Technology. 2007, vol. 9, nr 3, pp. 33-37.*

Aktywność katalityczną katalizatorów SCR tlenków azotu przy udziale amoniaku z fazą aktywną żelaza, miedzi i/lub manganu naniesionych na nośnik kompozytowy mineralno-węglowy określiłem w funkcji składu fazy aktywnej i temperatury procesu. Badane katalizatory wykazywały generalny trend rosnącej aktywności katalitycznej ze wzrostem temperatury. Katalizator zawierający 0,5% Cu oraz 1,5% Mn wykazywał najwyższą aktywność w zakresie temperatur 130-200 °C, dając stopień konwersji tlenków azoty powyżej 98% w temperaturze 190 °C. Przy

zastosowaniu formalizmu obliczeniowego planowania eksperymentu wyznaczyłem trójwymiarowy obraz zmienności składu i aktywności katalizatorów Cu-Mn dla określonych temperatur i obciążenia katalizatora gazem. Stopień konwersji tlenku azotu rośnie ze wzrostem temperatury oraz udziału obu składników fazy aktywnej.

II.6. *Bratek Krystyna, Bratek Wiesław, **Kułczyński Marek:** Carbon adsorbents from waste ion-exchange resin. Carbon. 2002 vol. 40, nr 12, pp. 2213-2220. IF – 3.048.*

Spreparowałem sferyczny sorbent węglowy na drodze karbonizacji i aktywacji odpadowej żywicy jonowymiennej Amberjet 1200H. Karbonizaty uzyskane w temperaturze 600°C przy szybkości ogrzewania 1, 5 oraz 10 deg/min podawane były 45 min aktywacji w temperaturze 850 °C w atmosferze ditlenku węgla. Szybkość ogrzewania w procesie karbonizacji wynosząca 10 deg/min okazała się być najbardziej korzystną z punktu widzenia właściwości sorpcyjnych produktu. Stwierdziłem, że w wzrost temperatury karbonizacji powodował przekształcanie początkowo tworzącej się struktury makro- i mezoporowatej w strukturę ultramikroporowatą. Natomiast proces aktywacji ditlenkiem węgla powodował poszerzenie się struktury ultramikroporowatej z kierunku tworzenia się systemu mikro- i mezoporowatego. Postać granularna otrzymanego sorbentu była sferyczna o wysokiej wytrzymałości mechanicznej.

II.7. *Bratek Wiesław, Bratek Krystyna, **Kułczyński Marek:** The utilization of waste ion exchange resin in environmental protection. Fuel Processing Technology. 2002 vol. 77/78, pp. 431-436, IF – 0.872.*

Przeprowadziłem badania skuteczności oczyszczania modelowych ścieków przy zastosowaniu karbonizatu i aktywatu otrzymanego przez obróbkę termiczną zużytej żywicy jonowymiennej. Roztwór użyty jako modelowy ściek był zanieczyszczony: olejem napędowym, toluenem, fenolem, p-chlorofenolem, czerwienią Kongo a także zawierał jony metali Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} . Wykazałem, że węgle aktywne otrzymane z odpadowej żywicy jonowymiennej wykazywały się bardzo dużą skutecznością w usuwaniu substancji małocząsteczkowych takich jak toluen i składniki oleju napędowego. Były one ponadto bardzo skuteczne w usuwaniu jonów metali zwłaszcza miedzi i ołowiu. Ten typ sorbentów wykazywał słabsze właściwości sorpcyjne w stosunku do fenolu, p-chlorofenolu, czerwieni Kongo oraz w oddziaływaniu z jonami niklu i kadmu.

II.8. *Bratek Wiesław, Bratek Krystyna, **Kułczyński Marek:** Properties and structure of spherical sorbents from waste ion exchange resin. Fuel Processing Technology. 2003 vol. 81, nr 2, pp. 87-102. IF – 0,823.*

Przeprowadziłem badania nad wpływem temperatury karbonizacji w zakresie od 500 do 850°C na właściwości i strukturę sorbentów otrzymanych z odpadowej żywicy jonowymiennej. Najbardziej rozwiniętą strukturę porowatą uzyskałem dla karbonizatów w zakresie temperatur karbonizacji 600 do 700 °C. Pogłębienia rozwinięcia struktury mikroporowatej karbonizatów dokonałem przez aktywację

ditlenkiem węgla w temperaturze 850°C. Wykazałem, że w strukturze karbonizatu dominują ultramikropory, natomiast w strukturze materiału aktywowanego dominują zarówno ultramikropory jak i mikropory. Tworzenie się mikrooporowatego systemu w sorbencie następowało w wyniku powiększania rozmiarów porów systemu ultramikroporowatego. Postać granularna otrzymanego sorbentu była sferyczna o wysokiej wytrzymałości mechanicznej. Okazał się on bardzo skuteczny w oczyszczaniu ścieku modelowego którym była woda nasycona toluenem.

- II.9.** *Drąg Edwarda, Kułczyński Marek, Kaczmarczyk Jan: Porous structure of multifunctional mineral-carbon and zeolite-carbon sorbents. Elsevier, 2002. pp. 499-506. Studies in Surface Science and Catalysis, vol. 144. IF – 3,468.*

Przeprowadziłem badania nad wielofunkcyjnymi sorbentami mineralno-węglowymi i zeolitowo-węglowymi uzyskanymi z kaolinitu z dodatkiem materiałów węglonośnych: odpadowych osadów przemysłowych, osadów ścieków komunalnych i celulozy oraz węgla kamiennego. Wzorcowy węgiel aktywny oraz zeolit NaA użyto jako sorbentów odniesienia. Preparatykę sorbentów wielofunkcyjnych prowadziłem na drodze obróbki termicznej i hydrotermalnej mieszaniny określonych składników. Przemiany fazowe na każdym etapie wytwarzania sorbent były kontrolowane przy użyciu skaningowej mikroskopii elektronowej. Parametry strukturalne wielofunkcyjnego sorbentu mineralno-węglowego charakteryzowałem przy pomocy klasycznej sorpcji z fazy gazowej (C₆H₆, CO₂, H₂O). Stwierdziłem dwoisty charakter natury powierzchni struktury porowatej sorbentów zeolitowo-węglowych o właściwościach zarówno hydrofobowych jak i hydrofilowych. Charakter hydrofilowy wiąże się ze strukturą ultra mikrooporowatą fazy zeolitowej, natomiast charakter hydrofobowy wykazują mikropory przynależne składnikowi węglonośnemu. Stwierdziłem, że krystalizacja zeolitu lokalizuje się głównie w strukturze mikrooporowatej sorbentu mineralno-węglowego powodując zmniejszenie się objętości właściwej makroporów.

- II.10.** *Drąg Edwarda, Kułczyński Marek: Development of mineral-carbon and zeolite-carbon composite adsorbents. Polish Journal of Environmental Studies. 2005, vol. 14, pp. 239-242. IF – 0,352.*

Badałem również przydatność nośników kompozytowych zeolitowo-węglowych wytworzonych z kaolinu i odpadowej celulozy jako materiału węglonośnego. Określiłem optymalny zakres temperatur karbonizacji. Oceniałem właściwości sorpcyjne nowych sorbentów i ich właściwości fizykochemiczne oraz dokonałem porównania z wzorcami (zeolit 4A i wzorcowy węgiel aktywny). Wykazałem, że nowy typ sorbentu zeolitowo-węglowego charakteryzuje się strukturą porowatą o dużym udziale submikroporów determinujących jego właściwości hydrofobowe. Jest to wynikiem natury porowatości wyjściowych składników stosowanych do wytwarzania nośnika. Oczekuje się, że taki submikroporowaty sorbent mógłby być

również użytecznym materiałem do magazynowania gazowych nośników energii jak metanu czy wodoru.

- II.11.** *Kaczmarczyk Jan, Kułczyński Marek: Active carbons from formed Miscanthus grass. Polish Journal of Environmental Studies. 2009, vol. 18, nr 1B, pp. 72-7. IF – 0,947.*

W publikacji opisałem wpływ najważniejszych parametrów obróbki termicznej biomasy (pelet-Miscanthus grass) w celu uzyskania z niej aktywnego sorbentu węglowego. Zbadałem wpływ temperatury karbonizacji w zakresie 600-900°C, temperatury aktywacji w zakresie 400-900°C, ubytku masy od 10 do 75% oraz rodzaju czynnika aktywacyjnego (pary wodnej, ditlenku węgla, stałego wodorotlenku potasu). Po określeniu optymalnej temperatury karbonizacji i gazowej aktywacji biomasy wykonałem badania ich struktury porowatej. Przeprowadziłem aktywację chemiczną produktów karbonizacji o najbardziej rozwiniętej strukturze porowatej. Analiza izoterm adsorpcji i desorpcji dla ditlenku węgla i benzenu wykonana w temperaturze 25 °C pozwoliła na wyznaczenie podstawowych parametrów struktury porowatej materiału. Wyniki badań sorpcyjnych pozwoliły na określenie rozkładu powierzchni porów i wyznaczenie warunków obróbki termicznej dla otrzymania węgla aktywnego o silnie rozwiniętej strukturze porowatej z Miscanthus Grass. Stwierdziłem, że aktywacja karbonizatu za pomocą gazowych czynników utleniających: pary wodnej i ditlenku węgla istotnie rozwija i modyfikuje strukturę porowata końcowych produktów aktywacji. Następuje wyraźna redystrybucja powierzchni i objętości porów w kierunku tworzenia się porów większych rozmiarów. Manifestuje się to zanikiem submikroporów dominujących w karbonizacie. Równocześnie następuje silny, 2 do 12 krotny wzrost powierzchni BET w produktach aktywacji.

- II.12.** *Kułczyński Marek, Trawczyński Janusz, Walendziewski Jerzy: Influence of method of washcoat preparation on hydrothermal stability of alumina support. Elsevier, 2002. pp. 395-401. Studies in Surface Science and Catalysis, vol. 144. IF – 3,468.*

Określiłem wpływ obróbki termicznej, w zakresie 550-850°C, składników katalizatora, tzw. warstwy „washcoat” oraz nośnika - prekursora membrany impregnowanych w roztworze TEOS, zolu krzemianowym i azotanu(V) ceru(IV) na stabilność prekursorów glinowych w warunkach hydrotermalnych (temperatura 150-225°C, czas 24-72 godz., ciśnienie pary wodnej do 1,5 MPa). W oparciu o pomiary porozymetryczne określiłem wpływ parametrów preparatyki na stabilność hydrotermalną materiałów. Stwierdziłem, że najwyższą stabilnością hydrotermalną tlenku glinu, charakteryzują się materiały do preparatyki których użyto związków krzemu tj. TEOS oraz żel krzemianowy. Wykazałem, że podwójna impregnacja tlenku glinu za pomocą roztworu TEOS oraz żelu krzemianowego nie zwiększa w sposób istotny stabilności hydrotermalnej w porównaniu z impregnacją jednokrotną. Zaobserwowałem, że stabilność hydrotermalna tlenku glinu

impregnowanego azotanem(V) ceru(IV) była bardzo niska w porównaniu z materiałami impregnowanymi roztworem TEOS.

- II.13.** *Kułczyński Marek, J.G. van Ommen, Trawczyński Janusz, Walendziewski Jerzy: Catalytic combustion of trichloroethylene over TiO₂-SiO₂. Applied Catalysis. B, Environmental. 2002, vol. 36, nr 3, pp. 239-247. IF – 2,866.*

Wykonałem badania spalania trichloroetyleny przy użyciu spreparowanych przeze mnie katalizatorów zawierających nośniki mieszane TiO₂ i SiO₂ aktywowane za pomocą Cr₂O₃, V₂O₅, Pt oraz Pd. Stwierdziłem, że katalizatory zawierające tlenki metali są bardzo aktywne, lecz ich aktywność szybko spada w wyniku wyczerpania się składnika aktywnego. Jest to szczególnie widoczne w wyższych temperaturach reakcji i/lub przy wysokich stężeniach trichloroetyleny. Stwierdziłem, że katalizatory zawierające w swym składzie metale szlachetne wykazują niższą aktywność w porównaniu z katalizatorami tlenkowymi, są natomiast bardziej stabilne i mogą być używane nawet w wysokiej temperaturze i wysokiej koncentracji chloru. Ulegają one nieznaczniemu i odwracalnemu zatruciu podczas reakcji. Nośnik na bazie mieszaniny TiO₂ i SiO₂ okazał się bardzo stabilny w procesie katalitycznego spalania trójchloroetyleny.

- II.14.** *Walendziewski Jerzy, Kułczyński Marek, Trawczyński Janusz: Silica-tit support for HVOC`s combustion catalysts. Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 2001 vol. 73, nr 2, pp. 341-348. IF – 0,125.*

Spreparowałem serie nośników, w których źródłem tytanu był produkt hydrolizy siarczanu tytanu zaś źródłem krzemu żel krzemianowy, dla katalizatorów spalania chlorowcopochodnych organicznych (H-VOC). Stwierdziłem, że choć wszystkie nośniki umożliwiały otrzymanie aktywnych katalizatorów, to ich właściwości mechaniczne były niezadowalające. Dopiero zastosowanie mieszaniny tlenków krzemu i tytanu doprowadziło do uzyskania dobrych właściwości mechanicznych nośników. W porównaniu do nośników tytanowych, nośniki mieszane, wytworzone na bazie tlenków krzemu i tytanu miały obok dobrych parametrów mechanicznych także wysoką odporność na ścieranie pyłem. Nośnik krzemowo tytanowy (SM-1) charakteryzował się najkorzystniejszą objętością porów i powierzchnią właściwą a także był odporny na działanie chlorowodoru, co umożliwiała jego zastosowanie do wytwarzania katalizatorów spalania H-VOC niezwykle aktywnych w niskich temperaturach. Właściwościami tymi charakteryzował się szczególnie katalizator zawierający Cr₂O₃ jako fazę aktywną, który w porównaniu do katalizatora platynowo palladowego [Pt(Pd)/SM-1] uzyskiwał taką samą aktywność w reakcji spalania H-VOC już w niskich temperaturach.

Z zakresu powyższych badań zagadnienia technologiczne zostały opatentowane:

Kułczyński Marek, Radomyski Bohdan: Patent. Polska, nr 167912. Sposób oczyszczania gazów i cieczy, zwłaszcza z zanieczyszczeń chemicznych.

Kułazyński Marek, Sitnik Lech, Kolanek Czesław, Walkowiak Wojciech: Patent. Polska, nr 172062. Głowica formująca.

Kułazyński Marek, Trawczyński Janusz, Walendziewski Jerzy: Patent. Polska, nr 198367- Sposób wytwarzania nośnika katalizatora do spalania chlorowcopochodnych organicznych.

Kułazyński Marek, Trawczyński Janusz, Walendziewski Jerzy: Patent. Polska, nr 198362. Sposób wytwarzania katalizatora do spalania chlorowcopochodnych organicznych

Kułazyński Marek, Bratek Wiesław, Bratek Krystyna: Patent. Polska, nr 198593. Sposób wytwarzania sferycznych węgla aktywnych.

Kułazyński Marek, Bratek Wiesław, Bratek Krystyna: Patent. Polska, nr 198594. Sposób wytwarzania sferycznych adsorbentów węglowych.

Przedstawione do oceny prace stanowią dorobek o użytecznych znamionach aplikacyjnych w zakresie ochrony środowiska ze szczególnym uwzględnieniem krajowych uwarunkowań przemysłu energetycznego, chemicznego i motoryzacyjnego. Dostarczają potwierdzonych doświadczalnie danych dla rozszerzenia i udoskonalania opracowanej przeze mnie technologii Carbodesonox opartej o nowej generacji katalizatory.

Podsumowanie dorobku naukowego

(dane bibliometryczne na dzień 15.10. 2012)

Liczbowe zestawienie prac opublikowanych

Lp.	Prace	Dorobek (po doktoracie)	Prace naukowe określone w art.16 ust.2 Ustawy
1	Książki (podręczniki)	3	—
2	Monografie i rozdziały w książkach (ogółem)	4	1
3	w tym: zagraniczne	1	1
	krajowe	3	—
4	Publikacje w czasopismach z bazy JCR	33	12
5	Inne publikacje w czasopismach	16	2
6	Komunikaty i referaty konferencyjne (ogółem)	110	—
	w tym: referaty i komunikaty ustne	95	—
	komunikaty	15	—
	Cytowania (bez autocytowań)	53	42
8	Sumaryczny impact factor publikacji wg. JCR	28,361	16,675
9	Indeks Hirscha (wg. Web of Science)	3	

Szczegółowe dane bibliometryczne prac naukowych w czasopismach z bazy JCR oraz prac określonych w art. 16, ust. 2 Ustawy

L.P	Czasopismo (JCR)	Ogółem (po doktoracie)				Prace naukowe określone w art. 16, ust. 2 Ustawy		
		Liczba Prac	Σ IF	Punkty MNiSW	Σ Punktów	Liczba Prac	Σ IF	Σ Punktów
1	Polish Journal of Environmental Studies	14	8,146	13	182	4	2,005	52
2	Polish Journal of Chemical Technology	4	—	13	52	1	—	13
3	Applied Catalysis	1	2,866	32	32	1	2,866	32
4	Fuel Processing Technology	2	1,695	32	64	2	1,695	64
5	Carbon	1	3,048	32	32	1	3,048	32
6	Studies in Surface Science and Catalysis	3	10,404	13	39	2	6,936	26
7	Reaction Kinetics and Catalysis Letters	1	0,125	13	13	1	0,125	13
8	Przemysł Chemiczny	1	0.119	20	20			
9	Rynek Energii	1	—	9	9			
11	Karbo	1	—	6	6			
12	Erdol und Kohle	3	1,623	—				
13	Chemie-Ingenieur-Technik	1	0,317	20	20			
Σ		33	28,361		469	12	16,675	232

Pragnąc kontynuować swoją dalszą karierę naukową zdecydowałem się poddać swój dotychczasowy dorobek naukowy ocenie środowiska akademickiego, występując z niniejszym wnioskiem o nadanie stopnia doktora habilitowanego.

Wrocław 25.10. 2012

podpis habilitanta