

## **ZAŁĄCZNIK 3A**

### **Autoreferat**

Dr Agnieszka Held

**Katalityczne utlenianie propenu i propanu tlenkiem  
azotu(I) na sitach molekularnych modyfikowanych  
metalami przejściowymi**



**Uniwersytet im. A. Mickiewicza w Poznaniu**

**Wydział Chemii**



## **Spis treści**

1. Imię i nazwisko
2. Wykształcenie i stopnie naukowe
3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych
4. Wskazanie osiągnięcia stanowiącego podstawę postępowania habilitacyjnego
  - 4.1. Wykaz jednotematycznych artykułów naukowych stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego
  - 4.2. Omówienie celu naukowego oraz najważniejszych wyników i osiągnięć zawartych w ww. pracach z propozycją ich ewentualnego wykorzystania
  - 4.3. Posumowanie
5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych
  - 5.1. Tabelaryczne zestawienie dorobku naukowego
  - 5.2. Omówienie przebiegu kariery naukowej i pozostałych prac habilitanta
6. Plany na przyszłość i perspektywy rozwoju



## 1. Imię i nazwisko

**Agnieszka Held (nazwisko rodowe: Wąclaw)**

**ORCID ID:** <https://orcid.org/0000-0002-5658-6974>

**ResearcherID:** I-8860-2017

**Scopus Author ID:** 12786234300

**Scopus Author ID:** 8516794100

**Scopus Author ID:** 6602705144

## 2. Wykształcenie i stopnie naukowe

Wyższe magister chemii	1999 r.	Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu Wydział Chemii Praca magisterska pt.: „ <i>Otrzymywanie cynkowo-krzemowych materiałów mezoporowatych</i> ” Promotor: prof. dr hab. Stanisław Kowalak Nagroda III stopnia za najlepszą pracę magisterską na Wydziale Chemii UAM w Poznaniu
Doktorat doktor nauk chemicznych	2003 r.	Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu Wydział Chemii Rozpraw doktorska pt.: „ <i>Zeolity modyfikowane metalami przejściowymi jako katalizatory utlenianie węglowodorów</i> ” Promotor: prof. dr hab. Krystyna Nowińska Praca wyróżniona przez recenzentów

## 3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

Studia doktoranckie	1999-2003	Zakład Technologii Chemicznej Wydział Chemii Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
Adiunkt	od 2003 r.	Zakład Technologii Chemicznej Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
Urlop macierzyński	28.09.2007-31.03.2008	
Urlop macierzyński	11.09.2010-11.02.2011	



#### 4. Wskazanie osiągnięcia stanowiącego podstawę postępowania habilitacyjnego

Osiągnięciem naukowym wynikającym z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki wynikającego z (Dz. U. 2016 r. poz. 882 ze zm. E Dz. U. z 2016 r. poz. 1311.) jest jednotematyczny cykl publikacji naukowych wydanych w latach 2009 – 2017, pod tytułem:

**„Katalityczne utlenianie propenu i propanu tlenkiem azotu(I) na sitach molekularnych modyfikowanych metalami przejściowymi”**

#### 4.1. Wykaz jednotematycznych artykułów naukowych stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego

Publikacja wchodzące w skład cyklu zostały zestawione w kolejności omawianej w autoreferacie, a nie zgodnie z rokiem wydania.

Nr	Publikacja	IF wg bazy JCR		Liczba pkt. MNiSW
		rok wydania	5-letni**	
H1	<p>A. Held,* P. Florczak “Vanadium, niobium and tantalum modified mesoporous molecular sieves as catalysts for propene epoxidation”. <i>Catalysis Today</i>, 142 (2009) 329-344 <a href="https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.07.030">https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.07.030</a></p> <p><i>Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań, przeprowadzeniu badań spektroskopii FTIR z adsorpcją reagentów, spektroskopii UV-Vis, spektroskopii EPR, przeprowadzeniu reakcji epoksydacji propenu, interpretacji wyników badań i przygotowaniu publikacji (autor korespondencyjny).</i></p> <p><i>Mój udział procentowy szacuję na 85 %</i></p>	3.526	4.504	24
H2	<p>A. Held,* J. Kowalska-Kuś, A. Łapiński, K. Nowińska “Vanadium species supported on inorganic oxides as catalysts for propene epoxidation in the presence of N<sub>2</sub>O as an oxidant”. <i>Journal of Catalysis</i> 306 (2013) 1–10 <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2013.06.001">http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2013.06.001</a></p> <p><i>Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań, przeprowadzeniu badań spektroskopii FTIR z adsorpcją pirydyny oraz reagentów, spektroskopii UV-Vis, przeprowadzeniu reakcji epoksydacji propenu, interpretacji wyników badań i przygotowaniu publikacji (autor korespondencyjny).</i></p> <p><i>Mój udział procentowy szacuję na 75 %</i></p>	6.073	7.502	45

- H3** A. Held,\* J. Kowalska-Kuś, K. Nowińska  
“Epoxidation of propene on vanadium species supported on silica supports of different structure”.  
**Catalysis Communications** 17 (2012) 108–113  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.catcom.2011.10.024>
- Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań, syntezie i modyfikacji mezoporowatych krzemionek, przeprowadzeniu badań spektroskopii UV-Vis, spektroskopii EPR, pomiarów TPR-H<sub>2</sub>, przeprowadzeniu reakcji epoksydacji propenu, interpretacji wyników badań i przygotowaniu publikacji (autor korespondencyjny). 2.915 3.468 30
- Mój udział procentowy szacuję na 80 %
- 
- H4** A. Held,\* J. Kowalska-Kuś, Y. Millot, F. Averseng, C. Calers, L. Valentin, S. Dzwigaj\*  
“Influence of the preparation procedure of vanadium-containing SiBEA zeolites on their catalytic activity in propene epoxidation”.  
**The Journal of Physical Chemistry C** 122 (2018) 18570-18582  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b05731>
- Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań, przeprowadzeniu reakcji epoksydacji propenu, dyskusji i interpretacji wyników badań oraz przygotowaniu publikacji (autor korespondencyjny). 4.484 4.691 35
- Mój udział procentowy szacuję na 50 %
- 
- H5** E. Janiszewska,\* A. Held,\* K. Nowińska, S. Kowalak  
“One-pot synthesis of vanadium-containing silica SBA-3 materials and their catalytic activity for propene oxidation”  
**RSC Advances** 9 (2019) 4671-4681  
<https://doi.org/10.1039/c8ra10171j>
- Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań dotyczących oceny aktywności katalitycznej otrzymanych vanadosilikalitów w reakcji epoksydacji propenu, dyskusji i interpretacji wyników badań oraz przygotowaniu publikacji (autor korespondencyjny). 2.936 3.096 30
- Mój udział procentowy szacuję na 40%
- 
- H6** A. Held,\* J. Kowalska-Kuś, K. Nowińska, K. Góra-Marek  
“MCF material as an attractive support for vanadium oxide applied as a catalyst for propene epoxidation with N<sub>2</sub>O”.  
**Catalysis Letters** 148 (2018) 2058–2068  
<https://doi.org/10.1007/s10562-018-2420-6>
- Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań, syntezie i modyfikacji mezoporowatych pianek komórkowych o strukturze MCF, przeprowadzeniu badań spektroskopii UV-Vis, przeprowadzeniu reakcji epoksydacji propenu, interpretacji wyników badań i przygotowaniu publikacji (autor korespondencyjny). 2.911 2.571 25
- Swój udział procentowy szacuję na 80 %
-



**H7** A. Held,\* J. Kowalska-Kuś, K. Nowińska, K. Góra-Marek  
“Potassium-modified silica-supported vanadium oxide  
catalysts applied for propene epoxidation”.  
*Journal of Catalysis* 347 (2017) 21–35  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2016.12.001>

*Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań, syntezie i modyfikacji mezoporowatych krzemionek, przeprowadzeniu badań spektroskopii UV-Vis, pomiarów TPR-H<sub>2</sub>, przeprowadzeniu reakcji epoksydacji propenu, interpretacji wyników badań i przygotowaniu publikacji (autor korespondencyjny).*

6.759 7.502 40

*Mój udział procentowy szacuję na 80 %*

**H8** A. Held,\* J. Kowalska-Kuś, K. Nowińska  
“Propane-to-propene oxide oxidation on silica-supported  
vanadium catalysts with N<sub>2</sub>O as an oxidant”.  
*Journal of Catalysis* 336 (2016) 23–32  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2015.12.028>

*Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań, syntezie i modyfikacji mezoporowatych krzemionek, przeprowadzeniu badań spektroskopii FTIR z adsorpcją reagentów oraz tlenku propylenu, przeprowadzeniu reakcji epoksydacji propanu i propenu, interpretacji wyników badań i przygotowaniu publikacji (autor korespondencyjny).*

6.844 7.502 40

*Mój udział procentowy szacuję na 85 %*

\* autor korespondencyjny

\*\* 5-letni IF z roku 2017

#### Dane scjentometryczne z lutego 2019 roku:

<b>Sumaryczny IF</b> (z roku wydania) czasopism, w których ukazały się prace <b>H1-H8</b>	<b>36.448</b>
<b>Średni IF</b> czasopism, w których ukazały się prace <b>H1-H8</b>	<b>4.556</b>
<b>Sumaryczna liczba punktów wg listy MNiSW</b> przypisanych czasopismom, w których ukazały się wymienione prace <b>H1-H8</b>	<b>269</b>
Ogólna liczba publikacji, których jestem współautorem	<b>45</b>
Liczba publikacji w czasopismach z bazy <i>Journal Citation Reports</i>	<b>26</b>
<b>Index H</b> wg Web of Science	<b>11</b>
<b>Sumaryczna liczba cytowań</b> wg Web of Science	<b>404</b>
<b>Liczba cytowań bez autocytowań</b> wg Web of Science	<b>356</b>
Średnia liczba cytowań na publikację	<b>16.83</b>

Oświadczenia współautorów określające indywidualny wkład każdego z nich w powstawanie publikacji **H1-H8** zamieszczono w **ZAŁĄCZNIKU 6**.

## **4.2. Omówienie celu naukowego oraz najważniejszych wyników i osiągnięć zawartych w ww. pracach z propozycją ich ewentualnego wykorzystania**

### **4.2.1. Wprowadzenie**

Jako podstawę mojej rozprawy habilitacyjnej wybrałam serię publikacji naukowych poświęconych badaniom nad heterogenicznymi katalizatorami bazującymi na sitach molekularnych modyfikowanych metalami przejściowymi i przeznaczonymi do jednoetapowego utleniania propenu, a także propanu do tlenku propylenu. Tlenek propylenu (PO) stanowi jeden z najważniejszych surowców pośrednich w przemyśle chemicznym. Stosowany jest szeroko w przemyśle, głównie do wytwarzania glikolu propylenowego, poliuretanów, polieterów, żywic poliestrowych, a także wielu innych związków [1]. Wykorzystywany jest również w przemyśle farmaceutycznym, spożywczym (fumigant do konserwacji owoców) i kosmetycznym. Światowa produkcja PO sięga 7,5 mln ton rocznie i ma tendencję rosnącą.

Przemysłową produkcję tlenku propylenu rozwinięto w latach 30-tych XX wieku i opierała się ona na wieloetapowej metodzie chlorohydrynowej, odkrytej w 1859 roku przez Wurtza. W technologii tej oprócz tlenku propylenu powstają znaczne ilości nieużytecznego chlorku wapnia, w postaci silnie rozcieńczonego roztworu wodnego, zanieczyszczonego organicznymi pochodnymi chlorowymi, stanowiącego kłopotliwy i szkodliwy odpad. Pomimo szeregu wad, technologia ta jest wciąż podstawą produkcji ponad 40 % tlenku propylenu otrzymywanego na świecie. Również w Polsce, produkcja PO w zakładach chemicznych Rokita w Brzegu Dolnym oparta jest na technologii chlorohydrynowej. Nowsza technologia wytwarzania tlenku propylenu polega na wykorzystaniu nadtlenczków organicznych (wodoronadtlenku etylobenzenu lub tert-butylu) i obecnie pokrywa ona około 50 % światowego zapotrzebowania na tlenek propylenu [1]. Metoda ta opiera się na wieloetapowej procedurze z jednoczesną produkcją odpowiednio styrenu lub alkoholu tert-butylowego. Zapotrzebowanie na ko-produkty warunkuje opłacalność produkcji tlenku propylenu. Z uwagi na niedogodności dominujących technologii produkcji tlenku propylenu wciąż trwa eksploracja nowych metod, pozbawionych kłopotliwych ko-produktów oraz szkodliwych odpadów.

Poszukiwania nowych heterogenicznych katalizatorów procesu epoksydacji propenu prowadzone są dwukierunkowo. Znaczna część badań dotyczy wykorzystania stężonego (50%) roztworu nadtlenu wodoru jako utleniacza w obecności tytanosilikalitu (TS-1), co pozwoliło na bezpośrednią epoksydację propenu w fazie ciekłej, w roztworze metanolowym (technologia HPPO). W 2008 roku technologia ta została wdrożona przez firmy BASF i Dow Chemical Company [1], jednakże, z uwagi na wysoki koszt utleniacza ( $H_2O_2$ ), jak również trudności w rozdzieleniu azeotropowego układu metanol/PO, metoda ta jest mało konkurencyjna. Rozwijane są również

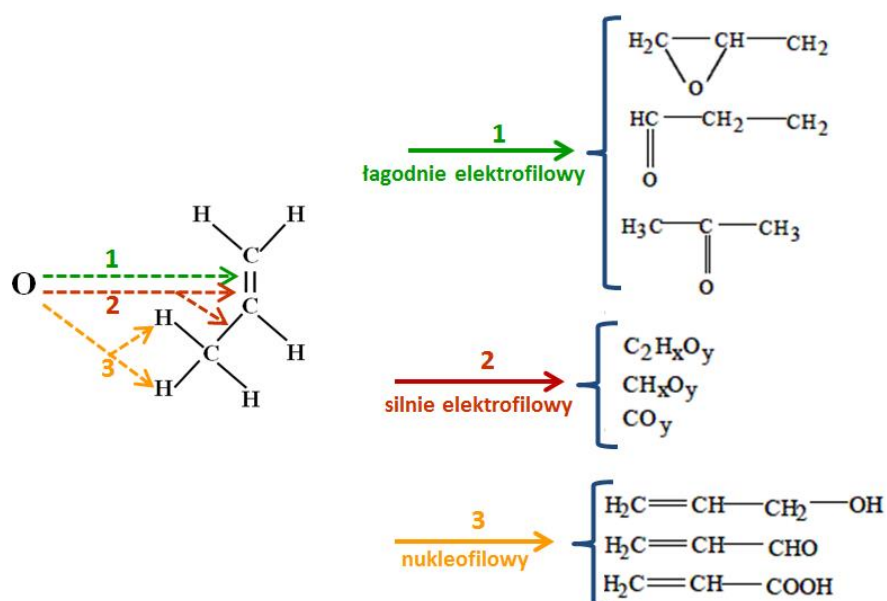
badania nad utlenianiem propenu do PO w fazie gazowej z wykorzystaniem nadtlenu wodoru syntezowanego *in situ* z tlenu i wodoru w obecności metali szlachetnych (np. Au, Pt) osadzonych na nośnikach nieorganicznych (głównie  $\text{TiO}_2$ ) [1].

Drugim kierunkiem badań jest proces bezpośredniego utleniania propenu w fazie gazowej przy użyciu tlenu w roli utleniacza. Celem poszukiwań jest opracowanie sposobu bezpośredniego utleniania propenu, analogicznie do jednoetapowej epoksydacji etenu. Jednakże, wydajność tlenu propylenu na dotychczas opracowanych katalizatorach w reakcji bezpośredniego epoksydowania propenu, z zastosowaniem tlenu lub powietrza jako utleniacza, jest zbyt niska, aby stanowić alternatywę dla obecnie stosowanych przemysłowych metod produkcji PO.

**Wpisując się w nurt poszukiwań nowych ekologicznych metod wytwarzania PO w układzie gaz-ciało stałe podjęłam badania nad wykorzystaniem bardzo obiecującego, a mało dotąd stosowanego utleniacza, jakim jest  $\text{N}_2\text{O}$ , który powstaje m.in. jako kłopotliwy odpad w procesie produkcji kwasu adypinowego.** W praktyce, do chwili obecnej opracowano tylko kilka układów katalitycznych, które okazały się skuteczne w aktywacji  $\text{N}_2\text{O}$  w procesach selektywnego utleniania węglowodorów. Wśród opisanych układów najskuteczniejszym systemem katalitycznym okazały się zeolity o strukturze MFI zawierające żelazo. Pierwsze przemysłowe wykorzystanie tlenu azotu(I) w procesach utleniania zostało zrealizowane w roku 2000 przez firmę SOLUTIA, która wykorzystała  $\text{N}_2\text{O}$  w procesie utleniania benzenu do fenolu w obecności zeolitów ZSM-5 modyfikowanych jonami żelaza (III) (Fe-ZSM-5) [2]. Dalsze badania wykazały, że układ  $\text{N}_2\text{O}/\text{Fe-ZSM-5}$  charakteryzuje się także znaczącą skutecznością w reakcji utleniającego odwodornienia lekkich węglowodorów parafinowych (etanu, propanu i butanu) do odpowiednich olefin [3]. Katalizatory żelazowe osadzone na mezoporowatych nośnikach krzemionkowych, jak i badane już wcześniej układy Fe-ZSM-5, wykazywały również pewną aktywność w procesie epoksydacji propenu za pomocą tlenu azotu(I) [4].

Opierając się na danych literaturowych, jak również na wcześniej prowadzonych badaniach własnych, podjęłam próby wykorzystania katalizatorów bazujących na pierwiastkach grupy V (V, Nb, Ta) w reakcji epoksydacji propenu. Utleniające właściwości związków wanadu znane są i wykorzystywane w przemyśle od dawna [5], podczas gdy badania nad utleniającą aktywnością tlenkowych połączeń niobu [6] rozwijały się intensywnie w ciągu ostatnich 20 lat, a historia utleniających właściwości tlenków tantalu jest nawet krótsza [7, 8]. Katalizatory wanadowe są szeroko stosowane w przemyśle w wielu wielkotonażowych technologiach (np. produkcja kwasu siarkowego, wytwarzanie bezwodnika ftalowego), w redukcji zanieczyszczeń środowiska (np. oczyszczanie spalin z elektrowni), a także w licznych reakcjach katalitycznych prowadzonych w skali laboratoryjnej, które w przyszłości mają szanse aplikacyjne. Wykorzystanie tlenkowych połączeń pierwiastków V grupy, a w szczególności wanadu, w obecności tlenu azotu(I), poparte było również

wcześniejszymi doniesieniami dotyczącymi właściwości utleniających układu  $V_2O_5/N_2O$ . Stwierdzono między innymi, że układy te wykazują znaczną aktywność w utleniającym odwodornieniu propanu [9,10]. Inspiracją do podjęcia badań nad procesem utleniania propenu i propanu w obecności tlenku azotu(I) były także badania Iwamoto i współpracowników [11], którzy wykazali aktywność układu  $V_2O_5/SiO_2$  w procesie hydroksylacji benzenu za pomocą  $N_2O$ . Z kolei zgodnie z doniesieniami Duma and Hönicke [12] adsorpcja tlenku azotu(I) na katalizatorach żelazowych prowadziła do tworzenia się różnych form tlenu, w tym łagodnie elektrofilowej formy  $O^-$  odpowiedzialnej za proces selektywnego utleniania propenu do tlenku propylenu (Schemat 1).



**Schemat 1.** Wpływ różnych form tlenu adsorbowanego na powierzchni katalizatora na poszczególne produkty utlenienia propenu [12].

Prezentowany cykl prac [H1-H8] obejmuje badania nad wykorzystaniem układów tlenkowych pierwiastków V grupy (głównie wanadowych) w procesie epoksydacji propenu i propanu za pomocą tlenku azotu(I). W pracach tych podjęłam próby rozwiązania następujących problemów badawczych:

- ocena przydatności układów tlenkowych pierwiastków V grupy (V, Nb, Ta) w reakcji utleniania propenu tlenkiem diazotu [H1]
- wyjaśnienie wpływu właściwości fizyko-chemicznych powierzchni tlenków nieorganicznych stosowanych jako nośniki tlenków wanadu na proces epoksydacji propenu [H2]
- zbadanie wpływu struktury porowatej nośnika krzemionkowego na aktywność katalizatorów wanadowych w procesie utleniania propenu [H2-H6]
- wytłumaczenie roli modyfikatorów alkalicznych w procesie epoksydacji propenu [H7]

- określenie struktury powierzchniowych centrów wanadu aktywnych w badanej reakcji [H2-H7]
- próba wykorzystania katalizatorów wanadowych do reakcji bezpośredniego utleniania propanu do tlenku propylenu z zastosowaniem  $N_2O$  jako utleniacza [H8].

Pełna realizacja ostatniego, niezwykle trudnego zadania, pozwoliłaby na znaczne ograniczenie kosztów przemiany propanu do PO eliminując etap pośredni odwodornienia propanu do propenu.

**W prezentowanych badaniach po raz pierwszy wykazano aktywność katalizatorów wanadowych osadzonych na krzemionkowych sitach mezoporowatych w reakcji epoksydacji propenu tlenkiem azotu(I) oraz podjęto skuteczne próby jednoetapowego utleniania propanu do tlenku propylenu.**

Duże znaczenie prowadzonych przez mnie badań zostało również docenione przez Narodowe Centrum Nauki poprzez dwukrotne przyznanie finansowania w postaci grantów badawczych (w latach 2008-2011 oraz 2017-2020).

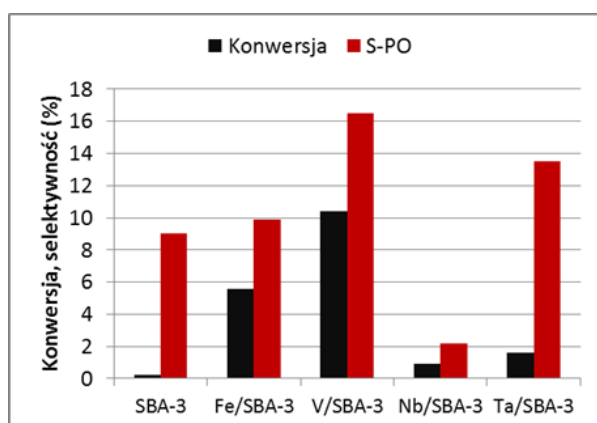
#### **4.2.2 Selektywne utlenianie propenu do tlenku propylenu**

Prowadzone badania koncentrowały się na poszukiwaniu nowych, „czystych” technologii otrzymywania tlenku propylenu na drodze bezpośredniego utleniania propenu. Początkowo, w oparciu o dane literaturowe [4], jak i własne wcześniejsze doświadczenia [13] w badaniach zastosowano mikroporowate sita molekularne modyfikowane metalami przejściowymi (głównie były to zeolity ZSM-5 modyfikowane kationami  $Fe^{3+}$ ). Zawierający kompleksy żelaza układ Fe-ZSM-5, jak również otrzymane w wyniku dodatkowej modyfikacji kationami metali alkalicznych układy Me/Fe-ZSM-5 (Me = Li, Na, K i Cs) wykazywały pewną aktywność w reakcji epoksydacji propenu [13], jednakże dominującym kierunkiem przemian były produkty całkowitego utleniania, natomiast utworzony PO w znacznym stopniu ulegał przemianom do innych związków organicznych. Wyniki tych badań wykazały, że układy zeolitowe nie są właściwą matrycą dla przygotowania katalizatorów dla tego procesu. Obecność silnych centrów kwasowych powodowała dalsze katalityczne przemiany tlenku propylenu, a efekt ten był wzmocniony dzięki wąskim kanałom nośnika, które w procesie dyfuzji ułatwiały kontakt utworzonego PO z tymi centrami. Również centra zasadowe, które tworzyły się w wyniku modyfikacji układu Fe-ZSM-5 jonami metali alkalicznych, katalizowały izomeryzację powstałego tlenku propylenu.

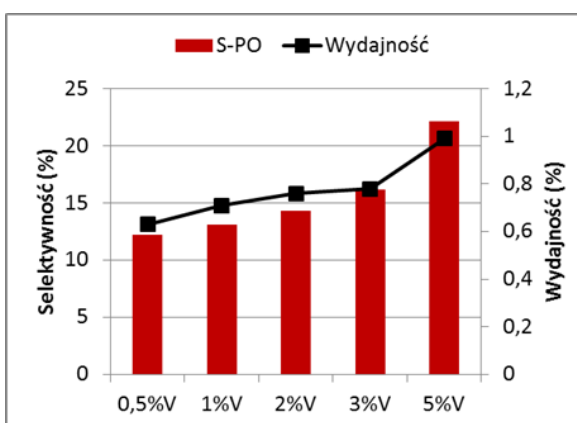
**Opierając się na powyższych sugestiach, w dalszych badaniach, w roli matryc dla kompleksów metali przejściowych, zastosowane zostały nośniki krzemionkowe, głównie krzemionkowe sita mezoporowate o znacznej powierzchni, szerokich porach oraz znikomej kwasowości, jak również krzemionka amorficzna.**

#### 4.2.2.1. Tlenki metali grupy V osadzone na nośniku krzemionkowym jako katalizatory epoksydacji propenu

W początkowym etapie badań podjęto próby użycia tlenkowych układów pierwiastków V grupy [H1], a także katalizatorów modyfikowanych żelazem w procesie epoksydacji propenu porównując je do badanych wcześniej układów Fe/nośniki krzemionkowe [10, 14]. Jako nośniki fazy aktywnej zastosowano mezoporowatą krzemionkę o strukturze SBA-3. Jony metali wprowadzono na drodze impregnacji zwilżeniowej z wodnych roztworów odpowiednich soli. Katalizatory zawierające żelazo, w porównaniu do układów wanadowych, wykazywały niewielką aktywność utleniającą z jednocześnie wysoką selektywnością do produktów całkowitego utleniania. Wśród katalizatorów zawierających układy tlenkowe pierwiastków V grupy (wanadu, niobu i tantalu) najwyższą aktywność wykazywały te zawierające wanad (Rys. 1).



**Rysunek 1.** Aktywność katalityczna czystego nośnika SBA-3 oraz katalizatorów zawierających jony Fe, V, Nb i Ta na nośniku SBA-3 (zawartość metalu 1% wag.) w procesie epoksydacji propenu, temp. reakcji 653 K [H1].



**Rysunek 2.** Aktywność katalizatorów xV/SBA-3 (x=0,5, 1, 2, 3, 5 % wag. V) w reakcji epoksydacji propenu, wyrażona selektywnością do PO oraz wydajnością, dla konwersji propenu równej 5 % w temp. 653 K [H1].

Aktywność katalizatora wanadowego była też wyraźnie wyższa niż katalizatorów zawierających modyfikator żelazowy. Z kolei katalizatory zawierające Nb i Ta wykazywały niską aktywność w konwersji propenu. Również selektywność do PO na tych układach była niższa w porównaniu do tej obserwowanej dla katalizatorów wanadowych, a głównymi produktami reakcji były aceton i aldehyd propionowy, których obecność należało wiązać z centrami kwasowymi katalizatorów zawierających tlenki niobu i tantalu. Obecność centrów kwasowych obok centrów red-ox w układach zawierających tlenki niobu i tantalu osadzone na krzemionce była opisana w literaturze [15, 16]. Obecność centrów kwasowych w układach zawierających tlenki pierwiastków V grupy była również dyskutowana w pracy [H1] w kontekście aktywności tych układów w reakcji utleniania propenu oraz selektywności do

poszczególnych produktów. Wszystkie katalizatory zawierające układy tlenkowe pierwiastków V grupy, zastosowane w reakcji epoksydacji propenu, w przeciwieństwie do modyfikowanych żelazem, w znikomym stopniu katalizowały reakcję całkowitego utleniania. Na aktywność katalityczną naniesionych układów wpływał zarówno rodzaj wprowadzonego metalu, jak również koncentracja modyfikatora w badanej próbce. Aktywność katalizatorów rosła wraz z zawartością jonów wanadu osiągając najlepsze rezultaty dla zawartości wanadu około 5 % wag. (Rys. 2) [H1].

Bazując na wstępnych wynikach badań prowadzonych nad procesem epoksydacji propenu oraz w oparciu o doniesienia literaturowe, dotyczące aktywności katalizatorów zawierających jony żelaza, oprócz katalizatorów wanadowych, przygotowane zostały również układy mieszane, zawierające oprócz jonów metali V grupy niewielkie domieszki Fe (1 % wag.). Zaobserwowano wyraźny wpływ kationów  $Fe^{3+}$  na aktywność układów mieszanych w utlenianiu propenu. Katalizatory te prowadziły do nieco wyższej konwersji propenu i selektywności do PO, w porównaniu do katalizatorów zawierających V, Nb i Ta, jednak przy użyciu układów zawierających żelazo rejestrowano znaczący udział tlenków węgla w produktach.

Wyniki badań zaprezentowane w pracy H1 dowiodły, że katalizatory wanadowe osadzone na mezoporowatym nośniku krzemionkowym wykazują najwyższą aktywność, spośród układów zawierających metale grupy V, w procesie epoksydacji, co pozwoliło wytyczyć kierunek dalszych badań nad heterogenicznym utlenianiem propenu.

**Katalizatory wanadowe stały się obiektem moich dalszych badań, mających na celu zarówno opracowanie optymalnych warunków przygotowania stałego katalizatora dla epoksydacji propenu, jak i wyjaśnienie natury centrów wanadowych, odpowiedzialnych za selektywne utlenianie propenu.**

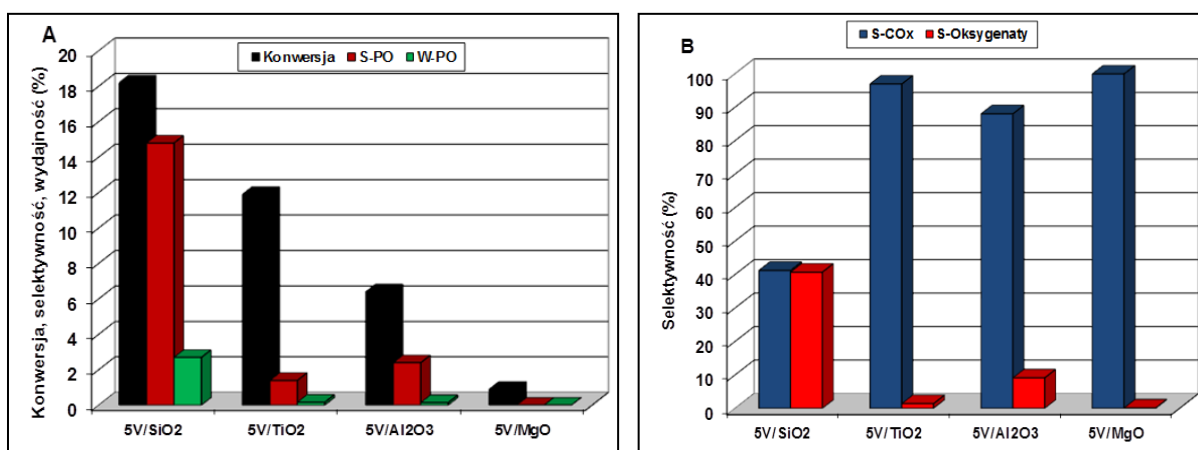
#### **4.2.2.2. Wpływ natury nośnika na strukturę centrów wanadowych oraz na ich aktywność w reakcji epoksydacji propenu**

Katalizatory wanadowe, preparowane poprzez osadzanie związków wanadowych na różnego typu nośnikach tlenkowych, stosowane są szeroko w wielu reakcjach selektywnego utleniania zarówno związków organicznych (np. alkanów), jak i nieorganicznych (np.  $SO_2$ ). Nośnik katalizatora postrzegany był dawniej jako obojętna matryca, która ma za zadanie zapewnić dobrą dyspersję fazy aktywnej, a także zwiększyć jej stabilność termiczną [17]. Jednakże, badania prowadzone w latach 90-tych ubiegłego wieku i późniejsze wykazały, że zarówno fizyczne jak i chemiczne właściwości nośnika wpływają znacząco na aktywność katalityczną naniesionych układów [18, 19]. W roli nośników dla katalizatorów wanadowych stosowano szereg tlenków nieorganicznych, takich jak  $TiO_2$ ,  $MgO$ ,  $Al_2O_3$ , jak również  $SiO_2$ . System  $V_2O_5/TiO_2$  stosowany był wcześniej w procesie selektywnej redukcji  $NO_x$



[20], a także w procesach utleniania i reakcjach amoksydacji [21]. Z kolei układ  $V_2O_5/Al_2O_3$  znalazł szerokie zastosowanie m.in. w procesie utleniającego odwodornienia etanu i propanu [22]. **Stąd kolejnym pytaniem badawczym było wyjaśnienie wpływu natury nośników tlenkowych na aktywność katalizatorów wanadowych w reakcji epoksydacji propenu.**

Katalizatory wanadowe przygotowane zostały z wykorzystaniem następujących nośników tlenkowych:  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $MgO$  i  $TiO_2$ , wprowadzając prekursor wanału na drodze impregnacji zwilżeniowej w ilości odpowiadającej powierzchniowej koncentracji wanału w granicach 1 - 15 % wag. [H2]. Badania spektroskopowe (UV-vis i Raman) wykazały tworzenie różnych struktur wanadowo-tlenowych, w zależności od stosowanego nośnika. Stwierdzono, że na powierzchni katalizatora  $V/SiO_2$  oprócz izolowanych form wanału obecne są również formy dimeryczne, a jeśli koncentracja wanału przekroczy ilość odpowiadającą pokryciu monowarstwowemu, tworzą się również klustery  $V_2O_5$ . Analogiczne badania materiałów  $V/Al_2O_3$  i  $V/TiO_2$  wykazały obecność głównie polimerycznych form wanału V-O-V. Dane te zgodne są z informacjami literaturowymi, w których stwierdzono, że począwszy od koncentracji wanału około 2 % wag. oprócz izolowanych struktur wanadowych pojawiają się układy polimeryczne oraz krystaliczny  $V_2O_5$  [23, 24]. Obecność dimerycznych i polimerycznych układów wanadowych już przy bardzo niskich stężeniach powierzchniowych wanału na  $TiO_2$  oraz  $Al_2O_3$  tłumaczy obserwowaną niską aktywność katalizatorów wanadowych osadzonych na tych nośnikach w reakcji epoksydacji propenu (Rys. 3). W przypadku nośnika  $MgO$ , w procesie impregnacji zachodzi reakcja pomiędzy kwasowym prekursorem wanału i zasadowym nośnikiem  $MgO$ , czego efektem jest tworzenie różnych form wanadanów magnezu. Obecność wanadanów magnezu o różnej stechiometrii wnioskowano na podstawie analizy zarówno widm Ramana jak i UV-vis [H2].

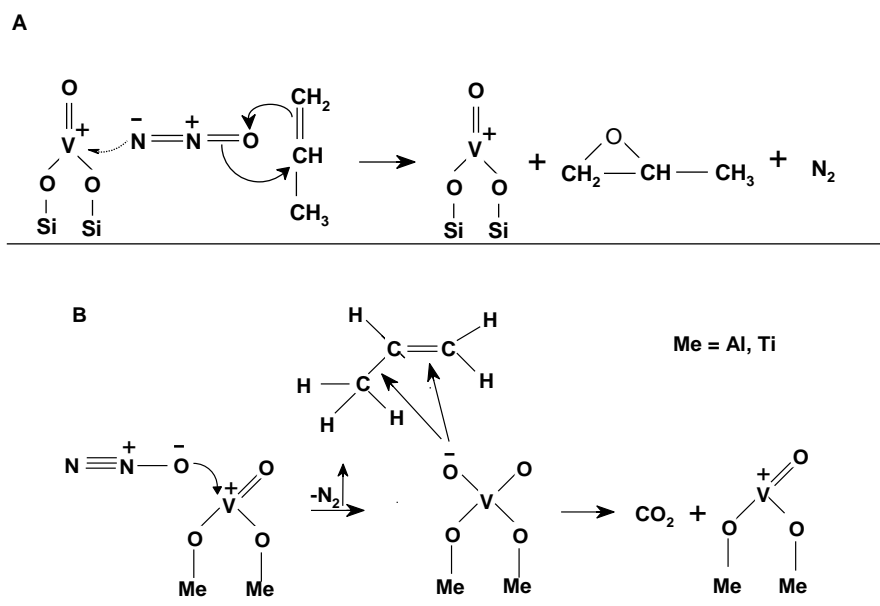


**Rysunek 3.** Porównanie aktywności katalitycznej katalizatorów wanadowych (zawierających 5 % wag. V) przygotowanych na różnych nośnikach tlenkowych, temp. reakcji 673 K [H2].



Badania spektroskopowe wykazały, że natura nośnika wpływa znacząco na tworzenie się różnych form wanadu na powierzchni, co z kolei przekłada się na aktywność badanych katalizatorów w utlenianiu propenu do tlenku propylenu. Testy katalityczne dowiodły, że układ V/SiO<sub>2</sub> wykazuje zupełnie wyjątkowe właściwości w reakcji epoksydacji propenu, których nie posiadają (lub posiadają w ograniczonym stopniu) katalizatory wanadowe przygotowane poprzez osadzanie na pozostałych tlenkach (Rys. 3). Wyniki tych badań pozwoliły wykazać, że istotnym parametrem wpływającym na aktywność epoksydacyjną jest stopień pokrycia powierzchni kompleksami wanadowymi, który z kolei określany jest poprzez gęstość i reaktywność powierzchniowych grup hydroksylowych, jak również energię wiązania typu V-O-nośnik. Najsilniejsze wiązanie w układzie V/MgO (występowanie związku chemicznego typu wanadanu lub ortowanadanu magnezu) powoduje praktycznie brak aktywności w badanej reakcji.

Podjmując próby wyjaśnienia mechanizmu utleniania propenu na katalizatorach wanadowych osadzonych na nośnikach tlenkowych przeprowadziłam badania oddziaływań pomiędzy powierzchnią katalizatora a obydwoma reagentami tzn. propenem i utleniaczem (N<sub>2</sub>O) [H2]. We wcześniejszych poszukiwaniach, Duma i Hönicke sugerowali istotny wpływ sposobu adsorpcji N<sub>2</sub>O na efekty procesu utleniania [12]. Tlenek azotu(I), z uwagi na obecność form rezonansowych, może ulegać adsorpcji za pośrednictwem atomu O lub N, co skutkuje zróżnicowaną aktywnością katalityczną. Adsorpcja tlenku azotu(I) poprzez tlen prowadzi do rozkładu N<sub>2</sub>O i emisji cząsteczki azotu z utworzeniem silnie elektrofilowego atomu tlenu powierzchniowego aktywnego w reakcji całkowitego utleniania. Oddziaływanie utleniacza z centrum powierzchniowym poprzez azot powoduje polaryzację cząsteczki N<sub>2</sub>O z utworzeniem słabo elektrofilowego tlenu, który oddziałuje z wiązaniem podwójnym olefiny tworząc epoksytlenek (Schemat 1). Wyniki badań adsorpcyjnych [H2] (prowadzone w kuwecie próżniowej za pomocą spektroskopii IR do identyfikacji związków powierzchniowych) wyraźnie wskazują na znaczące różnice w adsorpcji tlenku azotu(I) na powierzchni katalizatorów przygotowanych na bazie różnych matryc tlenkowych. Na powierzchni V/SiO<sub>2</sub> adsorpcja N<sub>2</sub>O zachodzi poprzez atom azotu, co skutkuje wytworzeniem słabo elektrofilowej formy tlenu odpowiedzialnej za selektywne utlenianie propenu do PO. Kontakt N<sub>2</sub>O w kuwecie próżniowej z katalizatorami V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i V/TiO<sub>2</sub> prowadzi z kolei do adsorpcji utleniacza poprzez atom tlenu z wytworzenia nukleofilowej formy tlenu. Na podstawie badań katalitycznych i spektroskopowych zaproponowany został mechanizm procesu epoksydacji propenu na katalizatorach wanadowych otrzymanych na bazie różnych nośników (Schemat 2).



**Schemat 2.** Propozycja mechanizmu oddziaływania reagentów (propenu i  $N_2O$ ) z aktywnymi centrami wanadu obecnymi na powierzchni krzemionki (A) oraz  $Al_2O_3$  i  $TiO_2$  (B) [H2].

Badania przedstawione w pracy H2 wskazują, że nośnik krzemionkowy pozwala na tworzenie powierzchniowych kompleksów wanadu pozwalających na niedysocjacyjną adsorpcję  $N_2O$  i w wyniku oddziaływania z propenem na utworzenie tlenku propylenu, odmiennie do pozostałych badanych nośników tlenkowych.

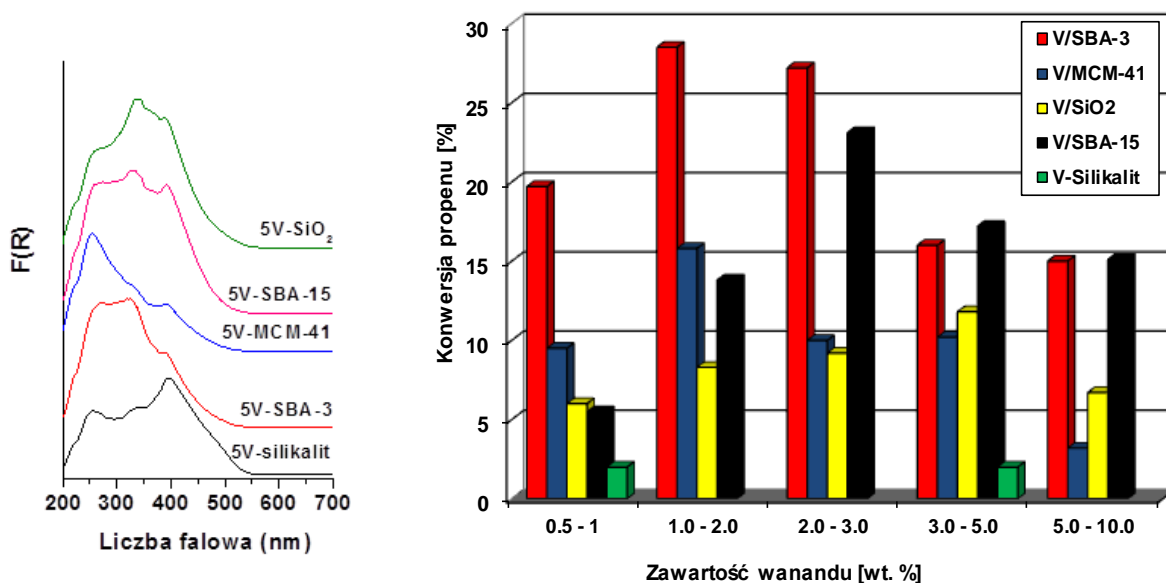
#### 4.2.2.3. Wpływ tekstury nośników krzemionkowych na aktywność katalityczną centrów wanadowych w procesie epoksydacji propenu

W oparciu o wcześniejsze wyniki [H2] w dalszych badaniach stosowano nośniki krzemionkowe o różnej strukturze porowatej. Zastosowano też różne metody wprowadzania czynnika aktywnego na powierzchnię nośnika. Badania z wykorzystaniem szeregu nośników krzemionkowych o różnej strukturze i porowatości (amorficzny  $SiO_2$ , SBA-15, SBA-3 i MCM-41, a także silikalit i SiBEA) z jednej strony potwierdzały rolę izolowanych form wanadu, z drugiej jednak wskazywały na istotną rolę ograniczeń dyfuzyjnych nie tylko poprzez wpływ na konwersję propenu, ale także na selektywność do poszczególnych produktów [H2-H5]. Przygotowana została seria katalizatorów wanadowych zawierających różną koncentracją wanadu (0,5-7 % wag. V). Jony wanadu wprowadzane były dwiema metodami: metodą impregnacji zwilżeniowej [H2, H3] oraz poprzez wprowadzenie wanadu do struktury nośnika SiBEA oraz SBA-3 [H4, H5]. Ten drugi sposób wprowadzania wanadu miał na celu wygenerowanie głównie izolowanych form wanadu w otoczeniu tetraedrycznym, które zgodnie z zaproponowanym mechanizmem (Schemat 2) biorą udział w reakcji selektywnego utleniania propenu [H2]. Układy te poddane zostały charakterystyce z wykorzystaniem

szeregu metod fizykochemicznych (ICP-OES, niskotemperaturowa adsorpcja azotu, XRD, H<sub>2</sub>-TPR, UV-vis, EPR i spektroskopia Ramana). Zgodnie z sugestiami Wachsa monowarstwowe pokrycie powierzchni nośników krzemionkowych jonami wanadu występuje w zakresie stężeń powierzchniowych 0,7-1 V/nm<sup>2</sup> [15]. Jest ono znacznie niższe niż to, obserwowane na innych tlenkach nieorganicznych (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>), co jest wynikiem obecności niewielkiej liczby grup OH na powierzchni SiO<sub>2</sub>. W większości przygotowanych katalizatorów uzyskano pokrycie powierzchni <2 V/nm<sup>2</sup>, co wskazuje na „dostępność” znaczącej ilości jonów wanadu w badanych układach, szczególnie dla niższych koncentracji wanadu. Aktywność otrzymanych katalizatorów znacząco różniła się w zależności od struktury matrycy krzemionkowej, jak również od zawartości wanadu oraz metody jego wprowadzania.

### ***Katalizatory otrzymane na drodze impregnacji zwilżeniowej***

Wprowadzanie jonów wanadu do matryc krzemionkowych na drodze impregnacji zwilżeniowej powodowało tworzenie różnych form wanadu: izolowanych (pasma UV-vis w zakresie 250 – 330 nm), dimerycznych (330 – 350 nm), a dla wyższych koncentracji wanadu ≥ 5 % wag. form polimerycznych, a nawet kryształów V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (400 – 500 nm) (Rys. 4). Wnioski oparte na analizie widm UV-vis znalazły potwierdzenie w wynikach H<sub>2</sub>-TPR, gdzie dla układów otrzymanych na bazie silikalitu rejestrowano szerokie pasma redukcji powyżej 800 K potwierdzające obecność fazy tlenkowej [H2]. Analiza wyników aktywności katalitycznej w badanej reakcji, w odniesieniu do udziału różnych form wanadu (izolowanej, dimerycznej i polimerycznej), obecnych w badanych katalizatorach potwierdziła dominującą rolę izolowanych form wanadu w epoksydacji propenu. Jednakże, nie jest to jedyny znaczący parametr. Udział w reakcji izolowanych form wanadu uwarunkowany jest ich dostępnością dla reagentów. Mikroporowaty silikalit impregnowany jonami wanadu w ilości 1 i 5 % wag. wykazywał bardzo niską aktywnością w procesie epoksydacji propenu, mimo że pomiary UV-vis i H<sub>2</sub>-TPR [H3] wykazały, iż wanad wprowadzony do silikalitu, oprócz oligomerów oraz V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> występuje również w postaci monomerów. Wyniki te wskazują, że za bardzo niską konwersję propenu na tym układzie odpowiedzialna jest nie tylko niewielka ilość monomerycznych centrów wanadu, ale również ograniczenia dyfuzyjne. Oba te parametry są konsekwencją wąskich porów występujących w tym materiale. Na matrycach mezoporowatych o średnicach porów o rząd wielkości większych, niż w silikalicie, zarejestrowano z kolei, że dominująca ilość wanadu występuje w postaci form izolowanych, co w połączeniu z dostępnością tych centrów tłumaczy ich wysoką aktywność. Dopiero dla wyższych koncentracji wanadu (≥ 5 % wag.), dla których obserwowano tworzenie się polimerycznych łańcuchów V-O-V oraz śladowe ilości V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, rejestrowano spadek aktywności (Rys. 5).

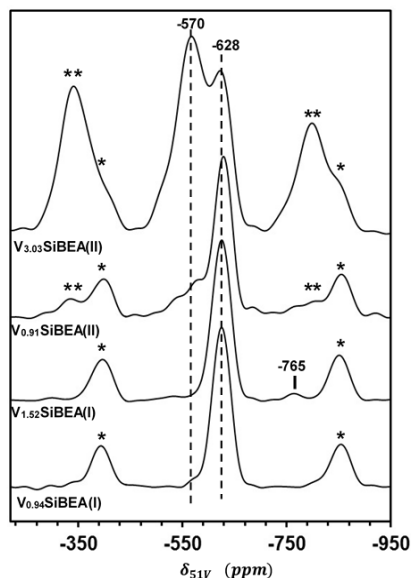


**Rysunek 4.** Widma UV-vis katalizatorów wanadowych przygotowanych na bazie różnych matryc zawierających 5 % wag. V [H3]. **Rysunek 5.** Wpływ koncentracji wanadu na konwersje propenu na katalizatorach przygotowanych na bazie różnych matryc krzemionkowych (temperatura reakcji 673 K) [H3].

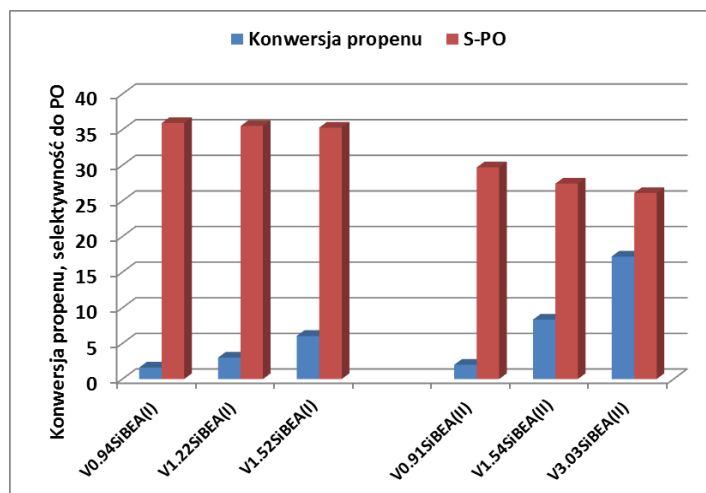
#### ***Katalizatory otrzymane na drodze syntezy***

Badania literaturowe wykazują, że bardzo skuteczną metodą generowania izolowanych form wanadu może być wprowadzanie jonów metalu do struktury nośnika [16]. Opierając się na tej sugestii, została przygotowana seria katalizatorów wanadowych na bazie zeolitu SiBEA: zawierających wanad w pozycjach szkieletowych (seria V<sub>x</sub>SiBEA(I)) oraz dla porównania układów zawierających wanad w pozycjach pozasieciowych (seria V<sub>x</sub>SiBEA(II)), gdzie x oznacza zawartość wanadu w próbce [H4]. Dobór matrycy dokonany został na podstawie wcześniejszych doniesień literaturowych wskazujących na skuteczne wprowadzanie izolowanych form wanadu do dealuminowanego zeolitu Beta [17]. Tak zsyntezowane układy poddano wnikliwej analizie z wykorzystaniem szeregu metod fizykochemicznych w celu określenia natury jonów wanadu obecnych w badanych katalizatorach V/SiBEA (H<sub>2</sub>-TPR, UV-vis, EPR, <sup>51</sup>V NMR, XPS). Badania te pozwoliły ocenić różne formy wanadu generowane w przygotowanych próbkach, a na podstawie testów katalitycznych, określić wpływ tych form wanadu na aktywność w reakcji epoksydacji propenu. Dla pierwszej serii katalizatorów rejestrowano głównie izolowane formy wanadu w pozycjach szkieletowych, o czym świadczą m. in. pasma widm <sup>51</sup>V MAS NMR, na których obserwowano tylko jeden pik przy -628 ppm. Dla katalizatorów serii II pojawiał się dodatkowy pik przy -570 ppm, który wskazywał na obecność pozasieciowych pseudo-oktaedrycznych form V(V) (Rys. 6). Wyniki testów katalitycznych potwierdziły nasze wcześniejsze sugestie co do roli izolowanych form wanadu w selektywnym utlenianiu propenu. Dla układów V<sub>x</sub>/SiBEA(I), zawierających wyłącznie izolowane tetraedryczne formy wanadu,

rejestrowano wyższą selektywność do tlenku propylenu. Z kolei układy zawierające zarówno izolowane tetraedryczne jony wanadu, jak i oktaedryczne, przygotowane na drodze impregnacji, miały nieco niższą selektywnością do PO (Rys. 7).



**Rysunek 6.** Widma  $^{51}\text{V}$  MAS NMR dla katalizatorów:  $\text{V}_{0.94}\text{SiBEA(I)}$ ,  $\text{V}_{1.52}\text{SiBEA(I)}$ ,  $\text{V}_{0.91}\text{SiBEA(II)}$ ,  $\text{V}_{3.03}\text{SiBEA(II)}$ ; (\*, \*\*) pasma boczne [H4].



**Rysunek 7.** Aktywność katalizatorów V/SiBEA w epoksydacji propenu (temp. 703K) (seria I – wanad wprowadzany do szkieletu; seria II wanad wprowadzany na drodze impregnacji) [H4].

Porównując układy otrzymane na drodze substytucji izomorficznej oraz na drodze impregnacji wykazano jednak, że układy zawierające wanad w pozycjach pozasieciowych (seria  $\text{V}_x\text{SiBEA(II)}$ ) charakteryzują się wyższą konwersją propenu w reakcji epoksydacji. Ta pozorna sprzeczność została wyjaśniona w oparciu o wcześniejsze badania [17] w których wykazano, że izolowane centra wanadowe generowane w strukturze SiBEA lokowane są głównie w mało dostępnych miejscach określanych jako S1 (pięcioronowe pierścienie struktury zeolitu BEA). Takie położenie tłumaczy ich niską dostępność dla reagentów i niską konwersję propenu. Kolejne wprowadzane ilości modyfikatora wanadowego lokowane są w łatwo dostępnych dla reagentów strukturach 12-członowych, co wyjaśnia ich wzrastającą aktywność.

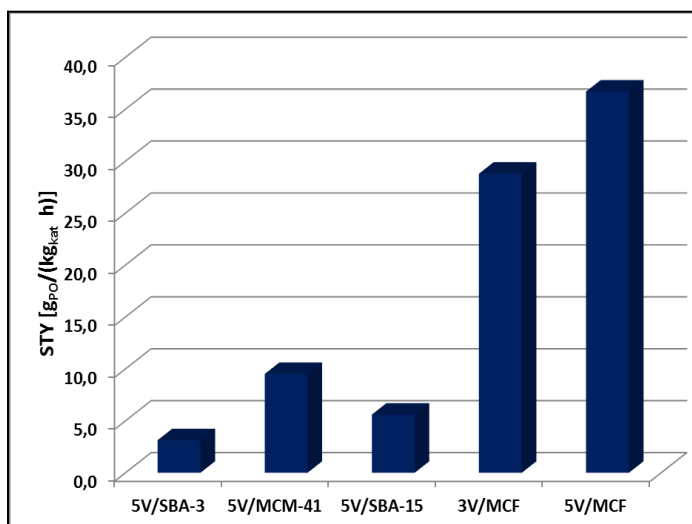
Drugą grupą katalizatorów wanadowych, zawierających wanad wprowadzany podczas syntezy, były materiały mezoporowate o strukturze SBA-3 [H5]. Dla serii mezoporowatych vanadosilikalitów, otrzymanych przy użyciu różnych prekursorów wanadu ( $\text{VOSO}_4$  oraz  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ) oraz przy różnym pH (<1, 2,3 i 3,1), uzyskano znaczące różnice w zawartości wanadu. W katalizatorach zawierających niewielkie koncentracje wanadu (<1% wag. V) zarejestrowano obecność głównie tetraedrycznych,

dobrze zdyspergowanych form wanadu. W układach zawierających około 5 % wag. V, obok izolowanych tetraedrycznych form  $VO_4$ , potwierdzono obecność oligomerów, a także polimerycznych form  $V_xO_y$  [H5]. Najwyższą konwersję propenu, podobnie jak w przypadku katalizatorów  $V_xSiBEA$ , rejestrowano dla układów zawierających wysokie koncentracje wanadu. Porównując jednak wartości TOF, pozwalające ocenić aktywność pojedynczych jonów wanadu w procesie wytwarzania PO wykazano, że centra wanadowe obecne w katalizatorach zawierających niewielkie ilości wanadu (<1% wag.) mają wyraźnie wyższą aktywnością w porównaniu do centrów obecnych w katalizatorach o wysokich koncentracjach wanadu. Badania te pozwoliły potwierdzić, że znacząca ilość wanadu w materiałach  $V_x-SBA-3$ , występująca w postaci polimerycznych form  $V_xO_y$ , wykazuje niewielką zdolność do wytwarzania elektrofilowych form tlenu, odpowiedzialnych za powstawanie tlenu propylenu.

**Uzyskane wyniki pozwalają wnioskować, że warunkiem wysokiej aktywności katalizatorów wanadowych w reakcji epoksydacji propenu jest obecność wysoko zdyspergowanych izolowanych centrów wanadowych oraz ich łatwa dostępność dla reagentów**

#### **4.2.2.4. Wpływ dyfuzji reagentów i produktów w porach katalizatora na selektywność do produktów utleniania propenu**

Istotnym parametrem, determinującym aktywność katalizatorów, jest dyfuzja reagentów i produktów w porach katalizatora. Wpływ ograniczeń dyfuzyjnych na aktywność katalizatorów w reakcji epoksydacji propenu wskazywała skrajnie niska efektywność katalizatora wanadowego osadzonego na mikroporowatym silikalicie. Badania opisane w pracach **H1-H3** wykazały, że osadzanie prekursorów wanadowych na nośnikach mezoporowatych o strukturze 2D (SBA-3, SBA-15, MCM-41) i znaczącej powierzchni właściwej (przekraczającej nawet  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ ) pozwoliło uzyskać katalizatory o wyższej aktywności w reakcji epoksydacji, w porównaniu do katalizatorów osadzonych na amorficznej krzemionce. Jednakże, dwuwymiarowa struktura kanałów utrudniała dyfuzję zarówno reagentów jak i produktów w porach katalizatora. W rezultacie, wydłużony kontakt produktów z centrami aktywnymi sprzyjał zarówno reakcjom izomeryzacji jak i reakcjom całkowitego utleniania. Opierając się na doniesieniach literaturowych o korzystnym wpływie zastosowania szerokoporowatych matryc krzemionkowych o strukturze trójwymiarowej jako nośników fazy aktywnej w procesie utleniającego odwodornienia propanu (ODH) [18], w prowadzonych badaniach zastosowałam taką matrycę 3D (materiały MCF - mezoporowate pianki komórkowe) jako nośnik katalizatorów wanadowych dla procesu epoksydacji propenu. Materiał MCF charakteryzuje się wysoką powierzchnią właściwą (rzędu  $700 \text{ m}^2/\text{g}$ ) oraz średnicami porów rzędu 20-30nm. Wyróżniającą cechą tych uporządkowanych krzemionek jest ich dobrze rozwinięta trójwymiarowa otwarta struktura, która zdecydowanie ułatwia dyfuzję w porach katalizatora oraz skraca czas



**Rysunek 8.** Aktywność katalizatorów V/MCF wyrażona jako STY (space time yield), temp. reakcji 653 K [H6].

przebywania w nich produktów reakcji katalitycznej. Katalizatory przygotowane jak poprzednio poprzez wprowadzenie prekursora wanadowego na powierzchnię nośnika MCF na drodze impregnacji zwilżeniowej testowano w reakcji epoksydacji propenu [H6]. Testy katalityczne wykazały znaczący wpływ struktury 3D nośnika nie tylko na selektywność, ale również na konwersję propenu. Konwersja propenu na nowo spreparowanych

katalizatorach (sięgając 50 %) blisko dwukrotnie przekraczała wartości uzyskiwane na katalizatorach wanadowych przygotowanych na bazie matryc krzemionkowych o strukturze 2D, przy jednocześnie wysokiej selektywności (~25 %) do PO i znikomej selektywności do tlenków węgla (< 3%). Ze wzrostem temperatury reakcji obserwowano nie tylko wzrost konwersji propenu, ale również pewien wzrost selektywności do PO i acetonu (ACT) oraz spadek selektywności do akroleiny i aldehydu propionowego (PA). Badania zależności selektywności do poszczególnych produktów od konwersji propenu (H6 – Supplementary material) wykazały, że tlenek propylenu i aceton tworzą się w wyniku bezpośredniego utleniania propenu, natomiast aldehyd propionowy może dodatkowo powstawać na drodze izomeryzacji. Układy te, dzięki wysokiej konwersji propenu oraz stabilnej selektywności do PO, pozwalały uzyskać wysokie wartości wydajności tlenu propylenu wyrażone za pomocą STY (space time yield) (Rys. 8).

**Wysoka selektywność do PO, przy jednocześnie wysokiej konwersji propenu, wynikała z trójwymiarowej struktury szerokoporowatej matrycy zapewniającej zarówno dobrą dyspersję jonów wanadu na powierzchni nośnika, jak i znaczące skrócenie drogi dyfuzji reagentów i produktów. Szczególnym osiągnięciem tych badań było otrzymanie katalizatorów wykazujących bardzo niski udział tlenków węgla (nieprzekraczający 3 %).**

#### 4.2.2.5. Wpływ modyfikatorów alkalicznych na aktywność katalizatorów wanadowych w reakcji epoksydacji propenu

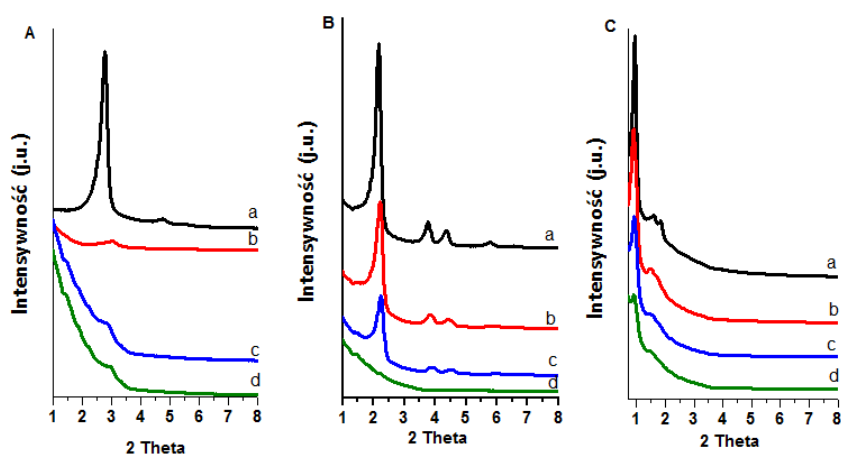
W wyniku utleniania propenu tlenkiem azotu(I) obok zamierzonego produktu, jakim jest tlenek propylenu, w produktach utlenienia rejestrowano również aldehyd propionowy (PA), aceton



(ACT) i akroleinę (ACR), a także niewielkie ilości tlenków węgla ( $\text{CO}_x$ ). Zgodnie z danymi literaturowymi, obecność związków karbonylowych wynika głównie z wysokiej reaktywności tlenku propylenu, który w obecności centrów kwasowych ulega izomeryzacji do aldehydu propionowego i acetonu [19]. Stosowane katalizatory wanadowe, mimo że osadzone były na praktycznie obojętnych nośnikach (mezoporowate krzemionki), wykazywały obecność centrów kwasowych, jak zostało to wykazane na podstawie analizy widm IR adsorbowanej pirydyny oraz badań  $\text{NH}_3$ -TPD [H2, H4-H6]. Kwasowy charakter katalizatorów stosowanych w procesach utleniania, w tym również katalizatorów wanadowych, znacząco wpływa zarówno na aktywność, jak i selektywność do poszczególnych produktów. Jedną z metod neutralizacji kwasowości katalizatorów wanadowych jest wprowadzanie do nich kationów metali alkalicznych [20, 21].

**W kolejnych badaniach podjęta została zatem próba stopniowego eliminowania centrów kwasowych poprzez modyfikację katalizatorów wanadowych osadzonych na matrycy krzemionkowej jonami potasu. Wyniki tych badań zostały zaprezentowane w pracy H7.**

Katalizatory wanadowe zawierające 5% wag. V osadzone na różnych nośnikach krzemionkowych (SBA-3, SBA-15 i MCM-41), syntezowane metodą impregnacji zwilżeniowej, poddano modyfikacji jonami potasu, wprowadzonymi w postaci KCl w ilości odpowiadającej stosunkom molowym K/V równym 0,2 i 0,5. Analiza XRD wykazała znaczący wpływ wprowadzonego modyfikatora na zachowanie uporządkowanej struktury mezoporowatej. Najbardziej podatna na destrukcyjne działanie modyfikatorów okazała się struktura SBA-3, a najbardziej odpornym był układ xK/V/SBA-15 (Rys. 9).



**Rysunek 9.** Dyfraktogramy wyjściowych (a) oraz modyfikowanych wanadem (b-d) matryc mezoporowatych: SBA-3 (A), MCM-41 (B), SBA-15 (C) z różnym stosunkiem K/V; K/V=0 (b), K/V=0,2 (c), K/V=0,5 (d) [H7].



Obecność potasu w próbkach katalizatorów wanadowych już na etapie ich preparatyki wywoływała znaczący wpływ na postać wanadu obecnego na powierzchni, co objawiało się zmianą barwy preparatów. Próbki zawierające wanad i wprowadzony modyfikator potasowy przybierały zabarwienie od rdzawego do czerwonego, co wskazywało na tworzenie się powierzchniowych dekwawanadów. Badania z wykorzystaniem technik spektroskopii UV-vis i Ramana, H<sub>2</sub>-TPR, a także analiza mikroskopowa SEM i TEM potwierdziły, że wprowadzenie jonów potasu do katalizatorów wanadowych powoduje aglomeracją fazy aktywnej oraz tworzenie wanadów potasu [H7].

Badania kwasowości, wykonane na podstawie badań w podczerwieni po adsorpcji/desorpcji pirydyny, potwierdziły znaczące obniżenie kwasowości badanych katalizatorów po wprowadzeniu modyfikatora alkalicznego (Tabela 1).

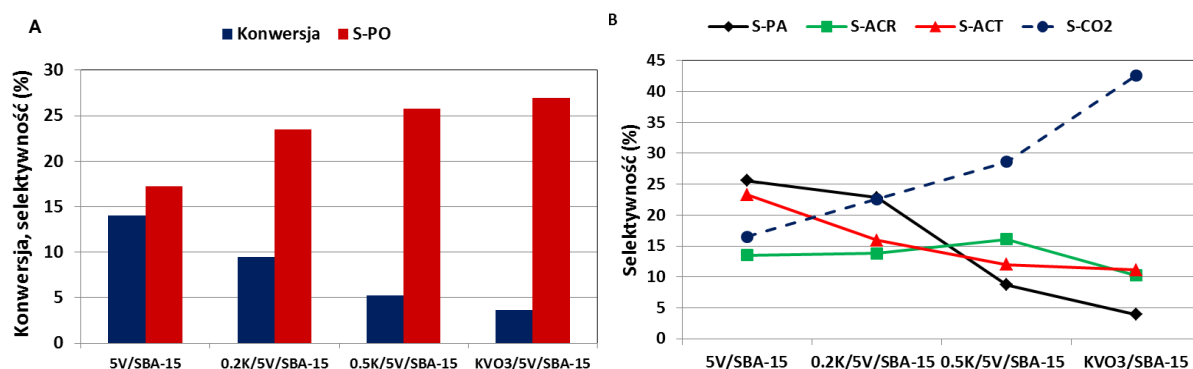
**Tabela 1.** Charakterystyka fizykochemiczna mezoporowatych nośników oraz katalizatorów wanadowych.

Próbka	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Średni rozmiar porów (nm)	Średni (V atom/nm <sup>2</sup> )	Całkowita kwasowość <sup>a</sup> (μmol/g)	Kwasowość Brønsteda <sup>a</sup> (μmol/g)	Kwasowość Lewisa <sup>a</sup> (μmol/g)	TOF (s <sup>-1</sup> )*10 <sup>-5</sup>
<b>SBA-3</b>	<b>1641</b>	<b>1,7</b>					
5V/SBA-3	636	1,7	0,96	294	58	236	2,2
0.2K/5V/SBA-3	384	3,9	1,58	43	5	38	4,2
0.5K/5V/SBA-3	207	5,5	2,94	43	4	38	3,6
<b>SBA-15</b>	<b>834</b>	<b>6,0</b>					
5V/SBA-15	552	5,0	0,92	235	45	190	2,0
0.2K/5V/SBA-15	321	6,9	1,84	58	5	53	4,7
0.5K/5V/SBA-15	178	7,2	3,32	30	4	26	2,6
<b>MCM-41</b>	<b>803</b>	<b>4,2</b>					
5V/MCM-41	521	4,9	0,94	210	35	175	3,5
0.2K/5V/MCM-41	461	4,1	1,26	61	8	53	5,2
0.5K/5V/MCM-41	154	6,3	3,70	20	3	17	1,8

<sup>a</sup> obliczona na podstawie ilości pirydyny desorbowanej w 373 K [H7]

Zmiany w strukturze centrów aktywnych po modyfikacji jonami potasu znacząco wpłynęły na aktywność katalizatorów w procesie epoksydacji propenu. Katalizatory zawierające modyfikator potasowy wykazywały wyższą selektywność do tlenku propylenu, jednak towarzyszył temu wyraźny spadek konwersji propenu (Rys. 10A). Podobne zmiany w aktywności opisane były dla katalizatorów wanadowych modyfikowanych metalami alkalicznymi w reakcji utleniającego odwodornienia propanu [22]. Przyczyną obniżenia konwersji propenu była częściowa eliminacja aktywnych centrów

wanadowych spowodowana reakcją V z K, w wyniku której tworzyły się wanadany potasu. Z uwagi na ograniczoną zawartość potasu (stosunek K/V wynosił 0,2 i 0,5) część jonów wanadu, które nie weszły w reakcję z jonami K, nadal katalizowała reakcję epoksydacji. Pomimo znacząco niższej konwersji propenu, wartości TOF, wskazujące na „efektywność” jonów wanadu w poszczególnych katalizatorach, osiągały najwyższe wartości dla układów zawierających jony K o stosunku K/V=0,2 i były one wyraźnie wyższe w porównaniu do układów czysto wanadowych o tym samym stężeniu powierzchniowym wanadu (Tabela 1).



Rysunek 10. Wpływ jonów metali alkalicznych na utlenianie propenu, temp. reakcji 673 K [H7].

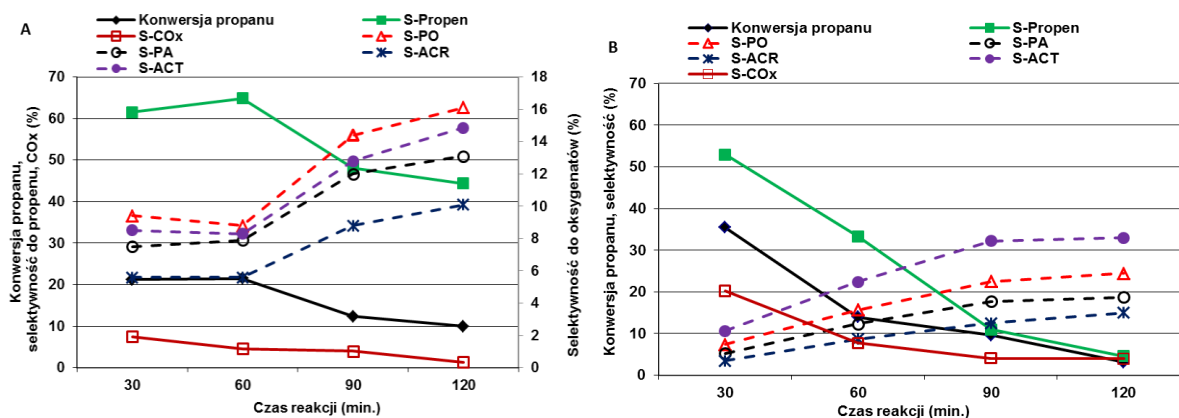
Na układach zawierających potas zaskakujący był natomiast wyraźny wzrost selektywności do tlenków węgla (Rys. 10B). Zgodnie z oczekiwaniami, spadek kwasowości ograniczył znacząco izomeryzację tlenku propylenu, a co za tym idzie, skutkowało wyższą selektywnością do PO, jednak tworzące się w wyniku reakcji V z K wanadany potasu powodowały wysoką selektywność do CO<sub>x</sub>. Wysoką aktywność wanadany potasu w całkowitym utlenianiu potwierdził wynik uzyskany dla katalizatora otrzymanego poprzez bezpośrednie naniesienie KVO<sub>3</sub> na matrycę mezoporowatą (Rys. 10B).

**Stopniowa eliminacja centrów kwasowych z powierzchni katalizatorów wanadowych skutkowało wyraźnie wyższą selektywnością do PO. Modyfikacja aktywnych form wanadu prowadziła jednak do wytworzenia wanadanów potasu, co powodowało zarówno spadek konwersji propenu, jak i wzrost selektywności do produktów całkowitego utleniania.**

#### 4.2.3. Jednoetapowe utlenianie propanu do tlenku propylenu

Inspiracją do podjęcia badań nad bezpośrednim utlenianiem propanu do epoksytlenku propylenu były nasze wcześniejsze doświadczenia [23], a także doniesienia literaturowe [24], wskazujące na aktywność katalizatorów wanadowych w procesie utleniającego odwodornienia propanu za pomocą N<sub>2</sub>O. Z kolei wyniki badań nad epoksydacją propenu na katalizatorach

wanadowych z tlenkiem diazotu w roli utleniacza stwarzały perspektywę połączenia tych procesów i możliwość bezpośredniego utlenienia propanu do tlenku propylenu. W chwili podjęcia badań nad jednoetapową epoksydacją propanu w literaturze znajdowało się zaledwie kilka doniesień z zakresu tej tematyki i dotyczyły one badań prowadzonych na dwóch złożach katalizatora (Au/TiO<sub>2</sub> oraz Au/TS-1): jedno z nich odpowiedzialne było za proces utleniania propanu do propenu, podczas gdy na drugim złożu katalizatora zachodziła reakcja epoksydacji propenu [25]. W prowadzonych przeze mnie badaniach nad bezpośrednim utlenianiem propanu do tlenku propylenu zastosowałam katalizator wanadowy osadzony na mezoporowatej matrycy krzemionkowej o strukturze SBA-3. Pomiar aktywności prowadzono w dwóch różnych temperaturach (673 i 703 K) oraz przy różnych czasach kontaktu. Znaczącym osiągnięciem było wykazanie, że przy użyciu katalizatorów wanadowych oraz tlenku azotu(I) można prowadzić efektywnie jednoetapowy proces utleniania propanu do tlenku propylenu [H8].

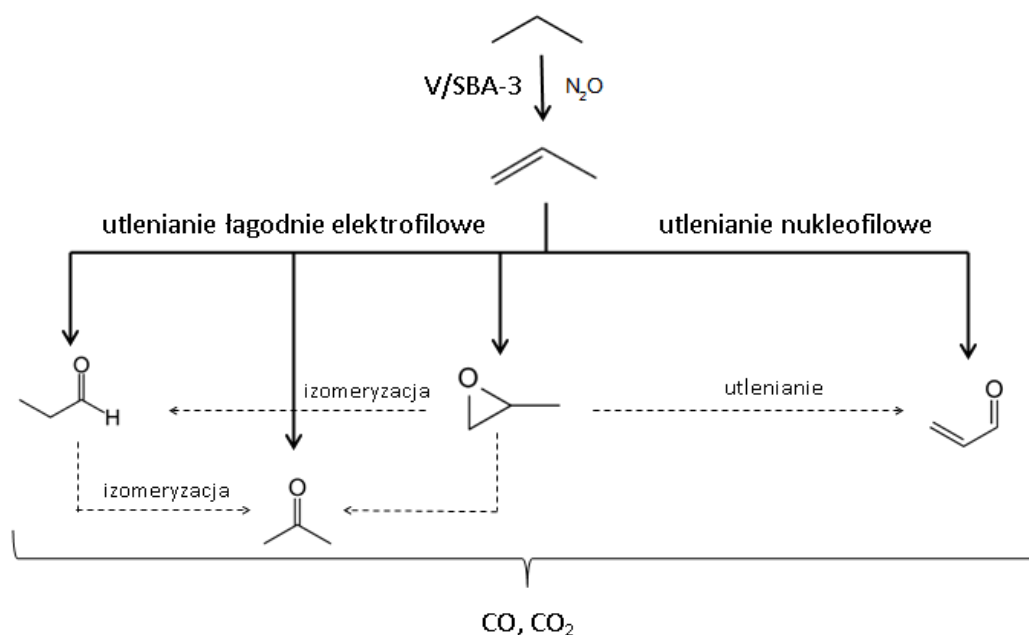


**Rysunek 11.** Selektywne utlenianie propanu na katalizatorze 5V/SBA-3 prowadzone w 673 K (A) i 703 K (B): C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/N<sub>2</sub>O/He = 1/15/12,5, czas kontaktu = 2,1 s [H8].

Istotnym mankamentem reakcji selektywnego utleniania propanu był jednak szybki spadek aktywności katalizatorów wanadowych (Rys. 11). Badania na obecność depozytu węglowego w katalizatorach po reakcji wykazały jego śladowe ilości, co pozwoliły wnioskować, że dezaktywacja katalizatorów spowodowana była głównie redukcją wanadu, a nie koksowaniem katalizatora. Podobne sugestie, dotyczące powolnego procesu reutlenienia wanadu w utleniającym odwodornieniu lekkich parafin, w obecności łagodnego utleniacza, jakim jest N<sub>2</sub>O, prezentowane były w literaturze [24]. Wyniki te, wspomagane badaniami spektroskopowymi, pozwoliły na wyjaśnienie przebiegu procesu utleniania propanu do PO. Wskazują one, że proces utleniania propanu do tlenku propylenu zachodzi w dwóch etapach. Pierwszy etap to utleniające odwodornienie propanu do propenu. Reakcja ta zachodzi poprzez oddziaływanie propanu z tlenem obecnym w tlenkowych strukturach katalizatora wanadowego, zgodnie z mechanizmem Marsa van Krevelen i prowadzi do

częściowej redukcji wanadu. Procesowi utleniającego odwodornienia towarzyszy nieselektywne utlenianie z wytworzeniem  $\text{CO}_2$ . W obecności tlenu,  $\text{CO}_2$  tworzy się głównie w wyniku bezpośredniego utleniania propanu. Z kolei w obecności  $\text{N}_2\text{O}$  selektywność do  $\text{CO}_2$  jest niska i tworzy się on w małym stopniu jako efekt bezpośredniego utleniania propanu, natomiast głównym źródłem  $\text{CO}_2$  jest dalsze utlenianie propenu.

Na podstawie badań nad procesem selektywnego utleniania propanu i propenu w obecności  $\text{N}_2\text{O}$  zaproponowałam schemat procesu utleniania na katalizatorach wanadowych. Badania w procesie utleniania propanu prowadzone były przy różnych czasach kontaktu. Wnikliwa analiza zależności selektywności do poszczególnych produktów utleniania względem konwersji propanu/propenu w połączeniu z analizą widm w podczerwieni adsorbowanych reagentów wykazały, że **propan w pierwszym etapie reakcji ulega utleniającemu odwodornieniu do propenu, który z kolei ulega dalszemu utlenieniu do PO oraz innych tlenowych związków organicznych, a także do  $\text{CO}_x$  (Schemat 3). Stwierdzono, że tlenek propylenu, akroleina i aceton są produktami bezpośredniego utleniania propenu, podczas gdy głównym źródłem aldehydu propionowego jest izomeryzacja powstałego tlenek propylenu.**



Schemat 3. Drogi reakcji w selektywnym utlenieniu propanu do epoksytlenku [H8].

### 4.3. Podsumowanie - najważniejsze osiągnięcia i elementy nowości naukowej.

Do najważniejszych osiągnięć zaprezentowanego w cyklu prac **H1-H8** nad procesem jednoetapowej epoksydacji propenu i propanu należą:

- **Wykazanie, że  $N_2O$  może być użyty jako efektywny utleniacz w obecności katalizatorów wanadowych w procesie epoksydacji propenu.** W swoich badaniach po raz pierwszy w roli katalizatorów epoksydacji propenu wykorzystałam jony metali grupy V osadzone na matrycach krzemionkowych. Najwyższą aktywność w badanej reakcji wykazują jony wanadu.
- **Wykazanie istotnego wpływu natury nośnika na aktywność katalizatorów wanadowych w reakcji utleniania propenu do tlenku propylenu.** Najlepsze rezultaty uzyskano na katalizatorach wanadowych osadzonych na matrycach krzemionkowych.
- **Stwierdzenie znaczącego wpływu struktury porowatej nośnika krzemionkowego na aktywność katalizatorów wanadowych w procesie utleniania propenu.** Szerokoporowata trójwymiarowa struktura mezoporowatych pianek komórkowych (MCF) pozwalała uzyskać dobrą dyspersję wanadu oraz umożliwiała swobodną dyfuzję reagentów i produktów w porach katalizatora. Zastosowanie katalizatorów V/MCF pozwoliło na uzyskanie wysokiej konwersji propenu, wysokiej selektywności do PO oraz na znaczące ograniczenie niepożądanego utleniania.
- **Wykazanie, że izolowane formy wanadu występujące w koordynacji tetraedrycznej, poprzez oddziaływanie z tlenkiem azotu(I) powodują generowanie słabo elektrofilowej formy tlenu, odpowiedzialnej za utlenianie propenu do tlenku propylenu.** Obecność oligomerycznych form wanadu, jak również krystalitów  $V_2O_5$  sprzyja reakcji całkowitego utleniania węglowodoru do tlenków węgla.
- **Wskazanie roli centrów kwasowych obecnych w katalizatorach wanadowych jako głównej przyczyny izomeryzacji tlenku propylenu do aldehydu propionowego i acetonu.**
- **Zaproponowanie mechanizmu oddziaływania tlenku azotu(I) z centrami aktywnymi katalizatora wanadowego w procesie epoksydacji propenu.**
- **Wykazanie aktywności katalizatorów wanadowych w obecności  $N_2O$  w procesie jednoetapowego utleniania propanu do tlenku propylenu.** Odkrycie to wskazuje na możliwość wyeliminowania kosztownego procesu utleniania propanu do propenu, co znacząco podwyższa atrakcyjność przedstawionej metody otrzymywania PO.

## Literatura

- [1] T.A. Nijhuis, M. Makkee, J.A. Moulijn, B.M. Weckhuysen, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 3447-3459.
- [2] G.I. Panov, *CATTECH* 4 (2000) 18-31.
- [3] J. Kowalska-Kuś, A. Held, K. Nowińska, *Catal. Sci. Technol.* 3 (2013) 508-518.
- [4] A. Held, B. Antkowiak, K. Nowińska, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 174 Part B (2008) 1247-1250.
- [5] B.M. Weckhuysen, D.E. Keller, *Catal. Today* 78 (2003) 25-46.
- [6] M. Ziolk, *Catal. Today* 78 (2003) 47-64.
- [7] Y. Chen, J.L. G. Fierro, T. Tanaka, I.E. Wachs, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 5243-5250.
- [8] T. Ushikubo, *Catal. Today* 57 (2000) 331-338.
- [9] E.V. Kondratenko, M. Cherian, M. Baerns, *Catal. Today* 112 (2006) 60-63.
- [10] E.V. Kondratenko, A. Brückner, *J. Catal.* 274 (2010) 111-116.
- [11] M. Iwamoto, J. Hirata, K. Matsukami, S. Kagawa, *J. Phys. Chem.* 87 (1983) 903-905.
- [12] V. Duma, D. Hönicke, *J. Catal.* 191 (2000) 93-104.
- [13] A. Held, B. Antkowiak, J. Fluderski, "Molecular sieves modified with transition metal cations as catalysts for propene towards propylene oxide oxidation", *Materiały XIV Forum Zeolitowego „Zeolity – Synteza, Adsorpcja, Kataliza”*, Kocierz 2007, wydane przez Polskie Towarzystwo Zeolitowe, ISBN 978-83-60514-05-4, str. 321.
- [14] E. Ananieva; A. Reitzmann, *Chem. Eng. Sci.* 59 (2004) 5509-5517.
- [15] I.E. Wachs, Y. Chen, J.-M. Jehng, L.E. Briand, T. Tanaka, *Catal. Today* 78 (2003) 13-24.
- [16] R. Bulánek, P. Čičmanec, H. Sheng-Yang, P. Knotek, L. Čapek and M. Setnička, *Appl. Catal. A: General* 415-416 (2012) 29-39.
- [17] S. Dzwigaj; M. Matsuoka, M. Anpo, M. Che, *Catal. Lett.* 72 (2001) 211-214.
- [18] Y-M. Liu, W-L. Feng, T-C. Li, H-Y. He, W-L. Dai, W. Huang, Y. Cao, K-N. Fan, *J. Catal.* 239 (2006) 125-136.
- [19] A. Lifshitz, C. Tamburu, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 1161-1170
- [20] Z. Zhao, J. Liu, A. Duan, C. Xu, T. Kobayashi, I.E. Wachs, *Topics in Catal.* 38 (2006) 309-325.
- [21] R.J. Chimentão, J.E. Herrera, J.H. Kwak, F. Medina, Y. Wang, C.H.F. Peden, *Appl. Catal. A: General* 332 (2007) 263–272
- [22] A.A. Lemonidou, L. Nalbandian, I.A. Vasalos, *Catal. Today* 61 (2000) 333-341.
- [23] J. Kowalska-Kuś, A. Held, K. Nowińska, *Polish J. of Environ. Stud.* 18 (2009) 81-85.
- [24] E.V. Kondratenko, M. Baerns, *Appl. Catal. A: General* 222 (2001) 133–143.
- [25] J.J. Bravo-Suárez, K.K. Bando, J. Lua, T. Fujitani, S.T. Oyama, *J. Catal.* 255 (2008) 114-126.

## 5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

### 5.1. Tabelaiczne zestawienie dorobku naukowego

#### Autorstwo i współautorstwo publikacji naukowych oraz udział w konferencjach naukowych

OGÓLNA LICZBA PRAC NAUKOWYCH	Przed dr	Po dr	Całk.
Publikacje w czasopismach znajdujących się w bazie <i>Journal Citation Reports</i> (JCR)	4	22	26
Publikacje w czasopiśmie spoza bazy <i>Journal Citation Reports</i> (JCR)	3	16	19
<b>Sumaryczna liczba</b>	<b>7</b>	<b>38</b>	<b>45</b>

Publikacje znajdujące się w bazie *Journal Citation Reports* (JCR) opublikowano w następujących czasopismach:

CZASOPISMO	Liczba	5-letni IF*
Applied Catalysis B: Environmental	1	10.212
Journal of Catalysis	3	7.502
Catalysis Science and Technology	1	5.586
The Journal of Physical Chemistry C	1	4.691
Catalysis Today	2	4.504
Applied Catalysis A: General	5	4.391
Journal of Molecular Catalysis A: Chemical	1	4.063
Catalysis Communications	1	3.468
RSC Advances	1	3.096
Catalysis Letters	5	2.571
Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis	1	1.407
Polish Journal of Environmental Studies	1	1.144
Studies in Surface Science and Catalysis	3	-

\* 5-letni IF z roku 2017

**Publikacje z największą liczbą cytowań wg Web of Science (luty 2019)**

Nr	Publikacja	Liczba cytowań
1	K. Nowińska, R. Fórmaniak, W. Kaleta, <b>A. Wąclaw</b> “Heteropoly compounds incorporated into mesoporous material structure” <i>Applied Catalysis A: General</i> 1-2 (2003) 115-123	87
2	K. Nowińska, <b>A. Wąclaw</b> , A. Izbińska “Propane oxydehydrogenation over transition metal modified zeolite ZSM-5” <i>Applied Catalysis A: General</i> 243 (2003) 225-236	50
3	<b>A. Wąclaw</b> ,* K. Nowińska, W.Schwieger “Benzene to phenol oxidation over iron exchanged zeolite ZSM-5” <i>Applied Catalysis A: General</i> 270 (2004) 151-156	39
4	<b>A. Wąclaw</b> , K. Nowińska, W.Schwieger, A. Zielińska “N <sub>2</sub> O decomposition over iron modified zeolites ZSM-5” <i>Catalysis Today</i> 90 (2004) 21-25	30
5 H3	<b>A. Held</b> ,* J. Kowalska-Kuś, K. Nowińska “Epoxidation of propene on vanadium species supported on silica supports of different structure”. <i>Catalysis Communications</i> 17 (2012) 108–113	28
6	M. Sopa, <b>A. Wąclaw-Held</b> , M. Grossy, J. Pijanka, K. Nowińska “Ethane to acetic acid oxidation over supported heteropoly acids” <i>Applied Catalysis A: General</i> 285 (2005) 119-125	24
7 H1	<b>A. Held</b> ,* P. Florczak “Vanadium, niobium and tantalum modified mesoporous molecular sieves as catalysts for propene epoxidation”. <i>Catalysis Today</i> , 142 (2009) 329-344	23
8	<b>A. Held</b> ,* J. Kowalska, K.Nowińska “Nitrous oxide as an oxidant for ethane oxydehydrogenation” <i>Applied Catalysis B: Environmental</i> 64 (2006) 201-208	21
9	K. Nowinska, M. Sopa, <b>A. Wacław</b> , D. Szuba “Transition metal modified lacunary heteropoly compounds as catalysts for oxidation of light paraffins” <i>Applied Catalysis A: General</i> 1-2 (2002) 141-151	16
10	K. Nowińska, <b>A. Wąclaw</b> , W. Masierak, A. Gutsze “Manganese (II) Modified Heteropoly Compounds Studied by ESR” <i>Catalysis Letters</i> 92 (2004) 157–162	12
11 H2	<b>A. Held</b> ,* J. Kowalska-Kuś, A. Łapiński, K. Nowińska “Vanadium species supported on inorganic oxides as catalysts for propene epoxidation in the presence of N <sub>2</sub> O as an oxidant”. <i>Journal of Catalysis</i> 306 (2013) 1–10	11



<b>UDZIAŁ W KONFERENCJACH NAUKOWYCH</b>	<b>Przed dr</b>	<b>Po dr</b>	<b>Całk.</b>
Referaty wygłoszone na krajowych i międzynarodowych konferencjach naukowych	4	19	<b>23</b>
Plakaty prezentowane na krajowych i międzynarodowych konferencjach naukowych	18	60	<b>78</b>
<b>Sumaryczna liczba</b>	<b>22</b>	<b>78</b>	<b>101</b>

Szczegółowy spis prac naukowych, referatów i wystąpień konferencyjnych zawarto w **ZAŁĄCZNIKU 4 – „Wykaz opublikowanych prac naukowych oraz informacja o osiągnięciach dydaktycznych, współpracy naukowej i popularyzacji nauki”**.

## 5.2. Omówienie przebiegu kariery zawodowej i pozostałych prac habilitanta

Działalność naukowo-badawczą rozpoczęłam w roku 1999 na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. A. Mickiewicza w Poznaniu bezpośrednio po obronie pracy magisterskiej wykonanej pod kierunkiem prof. Stanisława Kowalak a zatytułowanej „*Otrzymywanie cynkowo-krzemowych materiałów mezoporowatych*”. W tym samym roku rozpoczęłam studia doktoranckie na Wydziale Chemii UAM w Zakładzie Katalizy Heterogenicznej pod kierunkiem prof. dr hab. Krystyny Nowińskiej. Prace badawcze prowadzone przeze mnie na Wydziale Chemii UAM dotyczą głównie katalitycznych procesów utleniania węglowodorów i obejmują preparatykę stałych katalizatorów, charakterystykę centrów powierzchniowych z wykorzystaniem różnych technik spektroskopowych oraz badań teksturalnych, a także prowadzenie testów katalitycznych.

### Hydroksylacja benzenu do fenolu

Pierwsze moje prace badawcze dotyczyły mikroporowatych sit molekularnych zawierających żelazo, ich charakterystyki oraz wykorzystania jako katalizatorów w procesie hydroksylacji benzenu do fenolu w obecności  $N_2O$  jako utleniacza. Badania te prowadziłam w ramach mojej pracy doktorskiej. Celem pracy było określenie struktury centrów aktywnych, wyjaśnienie roli centrów kwasowych w reakcji hydroksylacji benzenu, zbadanie natury oddziaływania cząsteczek reagentów ( $N_2O$  i benzenu) z miejscami aktywnymi w katalizatorze, a także zbadanie aktywności katalizatorów Fe-ZSM-5 w procesie rozkładu  $N_2O$ . Katalizatory wykazujące wysoką aktywność w rozkładzie  $N_2O$  nie są przydatne w procesach utleniania z wykorzystaniem tego utleniacza, ponieważ tworzące się reaktywne formy tlenu elektrofilowego są odpowiedzialne za całkowite utlenianie.

Mimo iż zeolity-ZSM-5 modyfikowane jonami żelaza były szeroko badane w reakcji utleniania benzenu, to ich przygotowanie było skomplikowane, ponieważ żelazo wprowadzano na drodze substytucji izomorficznej, co wykluczało stosowanie zeolitów produkowanych na skalę masową. W swoich badaniach zastosowałam inną, prostszą technikę wprowadzania jonów Fe do kanałów zeolitów, a mianowicie wykorzystałam metodę wymiany jonowej w roztworze oraz w ciele stałym. Zastosowanie metody wymiany jonowej pozwalało wykorzystać w roli nośnika dostępne na rynku handlowe zeolity ZSM-5 o dobrze zdefiniowanej strukturze i optymalnym składzie chemicznym (stosunek Si/Al). Przygotowane katalizatory poddane zostały charakterystyce fizykochemicznej (XRD, TPR- $H_2$ , TPD- $NH_3$ , UV-Vis, FTIR, EPR, ICP-AES, SEM), badaniom kwasowości, a także ocenie aktywności w procesie utleniania benzenu do fenolu z  $N_2O$ . Wyniki tych badań zostały opisane w kilku pracach (**ZAŁĄCZNIK 4**– prace J5, J7, J9, R1-R5, R13, R15).

Przeprowadzona charakterystyka fizykochemiczna pozwoliła wykazać, że aktywne kompleksy żelaza generowane są w kanałach zeolitów ZSM-5 podczas wysokotemperaturowej obróbki (700-

900°C). Obróbka termiczna katalizatorów ułatwia penetrację żelaza do kanałów zeolitów, stymuluje tworzenie aktywnych  $\alpha$ -kompleksów oraz powoduje znaczne obniżenie kwasowości. Obecność silnych centrów kwasowych (zależna od stosunku Si/Al matrycy zeolitowej, jak również od temperatury prażenia) jest z kolei głównie odpowiedzialna za szybką dezaktywację katalizatorów Fe-ZSM-5 w wyniku odkładania się depozytu węglowego.

Badania spektroskopowe (FTIR adsorbowanego  $N_2O$ ) pozwoliły wykazać, że w tworzeniu kompleksów powierzchniowych biorą udział kwasowe grupy OH oraz kationy żelaza obecne w katalizatorze, natomiast wiązanie  $N_2O$  z tymi centrami powierzchniowymi zachodzi zarówno poprzez atom tlenu, jak i azotu.

Na podstawie przeprowadzonych badań wykazano, że na aktywność katalizatorów Fe-ZSM-5 w procesie utleniania benzenu ma wpływ nie tylko obróbka termiczna oraz koncentracja i moc centrów kwasowych, ale również wielkość krystalitów. Duży rozmiar krystalitów matrycy zeolitowej, poprzez wydłużenie drogi dyfuzji, powodował zbyt długi czas kontaktu reagentów i produktów z centrami aktywnymi, a w konsekwencji skutkowało tworzeniem się znacznych ilości depozytu węglowego i gwałtowną dezaktywacją katalizatora.

Przedstawione badania prowadzone były we współpracy z prof. Wilhelmem Schwiegerem z Lehrstuhl für Technische Chemie I der Universität Erlangen – Nürnberg początkowo w ramach mojego pobytu na stypendium Socrates/Erasmus, a następnie kontynuowane były po moim powrocie do Polski.

### **Utleniające odwodornienie lekkich parafin**

Podczas wykonywania pracy doktorskiej rozpoczęłam również badania nad procesem utleniającego odwodornienia (ODH) węglowodorów parafinowych, w tym głównie propanu. Badania te prowadzone były częściowo w ramach **Grantu KBN Nr 4T09A14024 "Utlenianie lekkich węglowodorów parafinowych"**, którego byłam wykonawcą. Wysoka aktywność katalizatorów Fe-ZSM-5 w reakcji hydroksylacji benzenu stanowiła zachętę do zastosowania tych układów w reakcji utleniania lekkich parafin. Podejmując próby prowadzenia procesu utleniania propanu można było oczekiwać, że  $\alpha$ -tlen, który tworzy się na tym katalizatorze w wyniku rozkładu  $N_2O$ , może wbudować się do cząsteczki węglowodoru tworząc alkohole. Przeprowadzone badania wykazały, że w obecności układu katalitycznego Fe-ZSM-5/ $N_2O$  węglowodory parafinowe ulegają głównie reakcji utleniającego odwodornienia. Badania z wykorzystaniem spektroskopii FTIR z zaadsorbowanym utleniaczem potwierdziły tworzenie się różnych form tlenu, w tym również jonorodnika  $O^-$  wykazującego aktywność w reakcji utleniającego odwodornienia.

Wysoką selektywność do propenu w reakcji utleniania propanu rejestrowano wyłącznie w przypadku zastosowania tlenku azotu(I) jako utleniacza. W obecności tlenu zachodziła głównie

reakcja całkowitego utlenienia. Podobnie jak w procesie hydroksylacji benzenu, zaobserwowano wyraźny wpływ kwasowości katalizatora (wynikający głównie z różnego stosunku Si/Al matrycy zeolitowej) na aktywność w badanej reakcji. Wraz ze wzrostem stosunku Si/Al (któremu towarzyszył spadek ilości centrów kwasowych) rejestrowano spadek konwersji propanu, podczas gdy selektywność do propenu wyraźnie rosła. W przeciwieństwie do procesu utleniania benzenu nie zaobserwowano natomiast wpływu wielkości krystalitów na aktywność w procesie utleniania propanu.

Badania nad procesem utleniającego odwodornienia kontynuowałam po obronie pracy doktorskiej. Badania te dotyczyły przede wszystkim zbadania podatności na proces utleniającego odwodornienia różnych węglowodorów parafinowych (oprócz propanu, stosowałam również etan, butan i izobutan). Ważnym zadaniem było również zbadanie wpływu struktury nośnika na aktywność w reakcji utleniającego odwodornienia węglowodorów parafinowych. W tym celu, w roli nośnika kompleksów żelaza zastosowano, oprócz zeolitu ZSM-5, również zeolit Y, mordenit, jak również amorficzny glinokrzemian oraz krzemionkę, a także mezoporowate sita SBA-3 i MCM-41.

Przeprowadzone badania wykazały, że modyfikacja sit molekularnych jonami żelaza jest skuteczną metodą przygotowania aktywnych katalizatorów reakcji ODH etanu i propanu, podczas gdy proces utleniającego odwodornienia węglowodorów  $C_4$  zachodził mało selektywnie. Cennym osiągnięciem tych badań było wykazanie, że kompleksy aktywne w reakcji ODH lekkich parafin mogą być generowane nie tylko w matrycy zeolitu ZSM-5, ale również w przestrzeniach wewnętrznych zeolitów o innych strukturach (Y, mordenit) oraz w kanałach krzemionkowych sit mezoporowatych. Najwyższą aktywność w badanym procesie prezentowały jednak kompleksy żelaza generowane w matrycy zeolitów wysokokrzemowych. W badaniach tych wykazano również, że duże znaczenie w procesie ODH ma obecność izolowanych form żelaza. Układy otrzymane na drodze impregnacji, które charakteryzowały się obecnością fazy tlenkowej, nie wykazywały aktywności w utleniającym odwodornieniu. Badania spektroskopowe z wykorzystaniem NO jako cząsteczki sondy pozwoliły wskazać jony żelaza (II) jako aktywne centra w reakcji ODH lekkich parafin.

W ramach badań nad procesem utleniania lekkich parafin uczestniczyłam również w pracach prowadzonych w ramach **Grantu KBN Nr 3 T09B 023 14 „Heteropolizwiązki jako katalizatory utleniania węglowodorów”**, a dotyczących wykorzystania modyfikowanych metalami przejściowymi heteropolizwiązków jako katalizatorów procesów utleniania. Istotną część tych prac stanowiły prowadzone przeze mnie badania spektroskopowe (FT-IR, Raman, UV-vis, EPR). Realizując te badania podjęłam współpracę z prof. dr hab. Aleksandrem Gutsze oraz z dr Włodzimierzem Masierakiem z Akademii Medycznej w Bydgoszczy w zakresie dotyczącym wykonania i analizy widm EPR.

Wyniki badań dotyczących utleniającego odwodornienia lekkich parafin zostały opisane w pracach: J1, J2, J6, J10, J12, J14-J16, R2, R7-R10, R13, R15, R18.

### **Selektywne utlenianie propenu i propanu do tlenku propylenu**

Bezpośrednio po obronie pracy doktorskiej, równoległe do omówionych wcześniej badań, podjęłam prace nad procesem selektywnego utleniania propenu, a także propanu, do tlenku propylenu, które to badania stały się podstawą przedstawionej rozprawy habilitacyjnego. Wyniki tych badań, szczegółowo omówione w Autoreferacie w pkt. 4, zaprezentowane zostały w pracach H1-H8, J13, R12-R17.

Badania, których wyniki zaprezentowano w pracy H4 zostały wykonane we współpracy z prof. Stanisławem Dźwigajem z Uniwersytetu Marie-Curie w Paryżu. Przygotowując prace H6 i H7 współpracowałam z prof. Kingą Góra-Marek (Uniwersytet Jagielloński w Krakowie), natomiast w realizacji pracy H2 prowadziłam pomiary Ramana wraz z prof. Andrzejem Łapińskim z Instytutu Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu.

Badania nad procesem epoksydacji propanu i propenu prowadzone były w ramach **dwóch kierowanych przeze mnie projektów badawczych finansowanych przez NCN (N N204 246335 "Heterogeniczne utlenianie propenu do tlenku propylenu", realizowany w latach 2008-2011 oraz 2016/23/B/ST5/00615 „Nowy, obiecujący katalizator w ekologicznym otrzymaniu tlenku propylenu z propanu lub propenu”, realizowany w latach 2017-2020).**

### **Zagospodarowanie odpadowej gliceryny**

Oprócz prac nad katalizatorami dla procesów selektywnego utleniania węglowodorów, po doktoracie włączyłam się również w cykl badań nad zagospodarowaniem odpadowej gliceryny pochodzącej z procesu wytwarzania biodiesla. Reakcja, która była przedmiotem badań, dotyczyła procesu acetylacji gliceryny acetonem w celu otrzymania solketalu (2,2-dimetylo-1,3-dioxolano-4-metanolu). Solketal może być stosowany jako potencjalny komponent biodiesla, oleju napędowego oraz benzyny. Reakcję syntezy solketalu prowadzono przy zastosowaniu w roli surowców handlowej gliceryny, a także produktów odpadowych, a mianowicie odpadowej gliceryny powstającej w procesie otrzymywania biodiesla oraz acetonu uzyskiwanego jako produkt uboczny podczas produkcji fenolu.

W badaniach jako katalizatory stosowane były wodorowe formy zeolitów (ZSM-5, Beta, fozajyt oraz mordenit). Przeprowadzone badania wykazały, że wysoką wydajność solketalu (>80%) oraz stabilną wielogodzinną aktywność katalizatorów zeolitycznych uzyskuje się stosując zeolity drobnokrystaliczne uzyskane na drodze mielenia lub wykorzystując zeolity poddane modyfikacji na drodze hierarchizacji. Uzyskane wyniki zostały opublikowane w pracach J17, J18, R19.

### **Modyfikacja pigmentów przemysłowych**

W latach 2012-2015 brałam udział w badaniach dotyczących syntezy oraz modyfikacji pigmentów przemysłowych w celu nadania im dodatkowych funkcji poza barwieniem (właściwości antykorozyjne, antybakteryjne, zdolność do „samoczyszczenia” i „samogojenia”). Prace te były prowadzone w ramach **Grantu Europejskiego Nr 280393 „NANOPIGMY-More than color. Applying nanotechnologies for the multifunctional ceramic pigments development multifunctional ceramic pigments development” (z 7 Programu Ramowego)**. Projekt ten współfinansowany był w ramach **Grantu MNiSW Nr 2617/7.PR/12/2013/2 „Więcej niż kolor. Zastosowanie nanotechnologii do rozwoju wielofunkcyjnych pigmentów ceramicznych.”**. W skład konsorcjum wchodziło 8 zespołów prezentujących głównie partnerów przemysłowych. Grupa badawcza z Wydziału Chemii Uniwersytetu im. A. Mickiewicza, której byłam członkiem, była jedynym zespołem akademickim w projekcie. W prowadzonych badaniach wybrane pigmenty ultramarynowe poddawane były wstępnej charakteryzacji fizykochemicznej (XRD, UV-vis, EPR, TEM, BET), a następnie kompleksowej modyfikacji polegającej na nanoszeniu nanowarstw zapewniających antykorozyjność, antybakteryjność, niską adhezję pyłu i brudu, a także samoregenerację malowanych powierzchni („samogojenie”). Nasza grupa badawcza koncentrowała się głównie na charakterystyce wyjściowych oraz modyfikowanych pigmentów. Otrzymane wyniki (po uzgodnieniu z partnerami przemysłowymi) prezentowane były na kilku konferencjach. Z uwagi na współpracę z partnerami przemysłowymi wyniki tych badań nie mogły być publikowane.

W czasie wykonywania pracy doktorskiej oraz będąc zatrudniona na stanowisku adiunkta uczestniczyłam również w badaniach nad:

- inkorporacją modyfikowanych jonami metali przejściowych heteropolizwiązków do matrycy mezoporowatych (prace J3, J6)
- utlenianiem etanu do kwasu octowego (prace J8, R11)
- enkapsulacją organometalicznych kompleksów rodu w matrycach sit mezoporowatych (prace J11, R6).

W okresie zatrudnienia na etacie adiunkta systematycznie sprawowałam opiekę nad pracami magistrantów, licencjatów oraz doktorantów wykonujących badania pod opieką prof. dr hab. Krystyny Nowińskiej oraz prof. dr hab. Stanisława Kowalaka.

## 6. Plany na przyszłość i perspektywy rozwoju

W ramach dalszych prac zamierzam kontynuować tematykę dotyczącą selektywnego utleniania propanu i propenu do tlenku propylenu. Prace te wykonywane są w ramach projektu NCN (2016/23/B/ST5/00615) realizowanego w latach 2017-2020, którego jestem kierownikiem. W badaniach tych zamierzam przede wszystkim wykorzystać w roli utleniacza propanu mieszaninę  $N_2O/O_2$  w celu przyśpieszenia procesu reutlenia wanadu, który ulega redukcji w pierwszym etapie procesu utleniającego odwodornienia propanu, co powoduje jego dezaktywację. Badania prowadzone będą zarówno z wykorzystaniem katalizatorów wanadowych jak i układów V/nośnik modyfikowany dodatkowo innymi metalami przejściowymi (takimi jak molibden czy antymon). W dalszej perspektywie zamierzam kontynuować badania nad wykorzystaniem tlenku azotu(I) jako utleniacza w innych reakcjach, w tym m.in. w reakcji epoksydacji węglowodorów pierścieniowych. Planowane badania realizowane będą we współpracy z prof. Stanisławem Dźwigajem z Uniwersytetu Marie-Curie w Paryżu (synteza katalizatorów zawierających wanad w pozycjach szkieletowych sit molekularnych) oraz prof. Kingą Góra-Marek z Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie (widma FT-IR adsorbowanych cząsteczek sond, widma Ramana).

W kolejnych latach będę również uczestniczyła w badaniach dotyczących zagospodarowania odpadowej (surowej) gliceryny w otrzymywaniu solketalu, w warunkach katalizy heterogenicznej. Prowadzone będą również prace mające na celu przetwarzanie gliceryny do innych wartościowych produktów, w tym m.in. do węgla gliceryny.

Agnieszka Held