

## Streszczenie rozprawy doktorskiej

W ciągu ostatnich lat zaobserwowano znaczny wzrost zainteresowania fluorkami metali oraz ich układami podwójnymi fluorkowo-tlenkowymi. Związki te uważane są za materiały mogące znaleźć zastosowanie w katalizie, ceramice, optyce, urządzeniach laserowych czy układach magazynujących energię. Szczególnie interesujące wydają się być ich zastosowania katalityczne, w których układy te stają się dobrą alternatywą dla tlenków metali, ponieważ charakteryzują się dobrą odpornością mechaniczną oraz termiczną, a także odznaczają się ciekawymi właściwościami kwasowo-zasadowymi. Najważniejszym zastosowaniem fluorków metali było ich wykorzystanie w chemii fluoroorganicznej jako katalizatorów eliminacji chloru ze szkodliwych chlorofluorowęglowodorów (CHCs). Układy fluorkowe są także obiecującymi katalizatorami takich reakcji jak: utlenianie etylobenzenu, reakcje Friedla-Craftsa (alkilacja i acylacja) czy addycja Michaela. Innym interesującym zastosowaniem fluorków metali jako katalizatorów jest ich wykorzystanie w syntezie witaminy E czy witaminy K1.

Przedstawiona rozprawa doktorska zatytułowana „Fluorki oraz tleno-fluorki magnezu i glinu – synteza, charakterystyka, zastosowanie” składa się z trzech zasadniczych części: części literaturowej, metodycznej oraz części, która obejmuje wyniki badań oraz ich dyskusję.

W części literaturowej opisano metody preparatyki oraz przedstawiono charakterystykę wybranych fluorków metali –  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{MgF}_2$  oraz ich układów podwójnych  $\text{AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgF}_2\text{-MgO}$ . Porównano właściwości fizyko-chemiczne tych układów otrzymanych różnymi metodami, w tym metody współstrącania oraz zol-żel. Podkreślono wpływ metody preparatyki na wielkość powierzchni właściwej danego związku, jego porowatość, strukturę krystaliczną czy odporność termiczną, a także na jego właściwości kwasowo-zasadowe. Wszystkie podane właściwości odgrywają kluczową rolę w wyborze odpowiedniego katalizatora lub nośnika w danym procesie katalitycznym. Następnie przedstawiono ich zastosowania wybranych fluorków metali oraz ich układów mieszanych fluorkowo-tlenkowych w różnych procesach katalitycznych, zarówno w roli nośników jak i katalizatorów. Dodatkowo dokonano przeglądu literatury na temat reakcji uwodornienia związków monoaromatycznych. Znaczenie procesów uwodornienia wiąże się z ich wykorzystaniem w wielotonażowych procesach przemysłowych takich jak: procesy hydrogenacji, utwardzanie tłuszczów, produkcja włókien nylonowych oraz rozpuszczalników czy w przemyśle farmaceutycznym.

W części metodycznej zamieszczono spis zastosowanych odczynników oraz opisano procedury syntezy, w tym: prekursora glinu – AACH, fluorków metali  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{MgF}_2$  ich układów

podwójnych  $\text{AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgF}_2\text{-MgO}$  oraz tlenków metali  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ . Następnie opisano metodę preparatyki katalizatorów irydowych i niklowych. Ponadto zaprezentowano parametry zastosowanych technik analitycznych służących do charakterystyki otrzymanych nośników i katalizatorów. Dodatkowo omówiono sposób przeprowadzania reakcji uwodornienia toluenu.

Głównym celem niniejszej rozprawy doktorskiej było wykorzystanie glinowych i magnezowych układów fluorkowych ( $\text{AlF}_3$ ,  $\text{MgF}_2$ ) oraz fluorkowo-tlenkowych ( $\text{AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgF}_2\text{-MgO}$ ) jako nośników irydowej i niklowej fazy aktywnej w reakcjach uwodornienia. Realizacja celów obejmowała trzy etapy, których rezultaty zaprezentowano w rozdziale „Wyniki badań i ich dyskusja”.

Pierwszy etap obejmował szczegółową charakterystykę fizykochemiczną zsyntezowanych układów glinowych, które poddano prażeniu w różnych temperaturach (300 - 900°C). Charakterystyka fizykochemiczna, uwzględniająca różne temperatury prażenia, umożliwiała analizę zmian strukturalnych zachodzących w układach glinowych. W tym etapie poddano także charakterystyce fizykochemicznej układy magnezowe, których temperatura prażenia (500°C) została wyselekcjonowana na podstawie wcześniejszych wyników badań.

W drugim etapie poddano charakterystyce fizykochemicznej otrzymane katalizatory irydowe oraz niklowe, w celu zbadania wpływu impregnacji nośnika prekursorami metalu.

Charakterystyka fizykochemiczna otrzymanych nośników i katalizatorów obejmowała następujące techniki badawcze:

1. Badania rentgenograficzne (XRD) – otrzymano informację o strukturach krystalograficznych układów prażonych w różnych temperaturach,
2. Badania w podczerwieni (FT-IR) – potwierdzono obecność charakterystycznych wiązań i ugrupowań występujących w układach fluorkowych i fluorkowo-tlenkowych, natomiast za pomocą adsorpcji pirydyny scharakteryzowano rodzaj centrów kwasowych,
3. Techniki mikroskopowe (SEM) – scharakteryzowano morfologię zsyntezowanych materiałów, natomiast techniką SEM/EDX – określono skład ilościowy mieszanego układu  $\text{AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,
4. Adsorpcja/desorpcja  $\text{N}_2$  – uzyskano informacje o stopniu rozwinięcia powierzchni właściwej (BET) oraz o wielkości i objętości porów (BJH),
5. Badania termogravimetryczne (TG) – zbadano procesy rozkładu prekursorów metali zastosowanych do syntezy układów glinowych i magnezowych,

6. Techniki temperaturowo programowanej desorpcji TPD-NH<sub>3</sub> – dokonano analizy kwasowości materiałów, TPD-CO<sub>2</sub> – dokonano analizy zasadowości materiałów,
7. Z wykorzystaniem temperaturowo-programowanej redukcji wodorem (TPR-H<sub>2</sub>) – określono redukowalność metalicznych faz aktywnych osadzonych na powierzchni nośników,
8. Chemisorpcja H<sub>2</sub> i badania mikroskopowe TEM – wyznaczono dyspersję, powierzchnię aktywną oraz rozmiar krystalitów metali,

Na podstawie przeprowadzonych badań dowiedziono, że wszystkie otrzymane nośniki i katalizatory odznaczają się dobrymi parametrami strukturalno-teksturalnymi, które są charakterystyczne dla danej klasy związków.

W ostatnim etapie zbadano aktywność katalityczną otrzymanych katalizatorów irydowych oraz niklowych w modelowej reakcji uwodornienia toluenu do metylocykloheksanu. Na podstawie przeprowadzonych badań wywnioskowano, że na aktywność katalityczną mają wpływ takie parametry jak: typ/rodzaj nośnika oraz rodzaj fazy aktywnej. Stwierdzono, że katalizatory irydowe odznaczają się 10-krotnie większą aktywnością katalityczną w porównaniu z katalizatorami niklowymi. Dla większości katalizatorów irydowych odnotowano maksimum aktywności katalitycznej w temperaturze 150°C, natomiast dla katalizatorów niklowych maksimum aktywności przypadało w temperaturze 175°C. Spośród badanych katalizatorów największą aktywność katalityczną zarejestrowano dla układów Ir/AIOF-500 oraz Ni/AIOF-500. Dla wszystkich katalizatorów zaobserwowano pozytywny wpływ nośników podwójnych fluorkowo-tlenkowych, które przełożyły się na wysoką aktywność katalityczną w reakcji uwodornienia toluenu w porównaniu z układami pojedynczymi. Udowodniono, że największy wpływ na aktywność katalityczną ma obecność centrów kwasowych; im większa liczba centrów kwasowych o średniej mocy na powierzchni układu tym wyższa aktywność katalityczna.