

Mgr Katarzyna Stawicka
Zakład Katalizy Heterogenicznej
Wydział Chemii UAM

Streszczenie pracy

„Modyfikowane krzemionki, metalokrzemiany i tlenki metali – preparatyka, charakterystyka i zastosowanie w procesie estryfikacji z udziałem glicerolu”

Prezentowana praca doktorska wpisuje się w nurt światowych badań dotyczących opracowania katalizatorów o silnych właściwościach kwasowych, wykorzystywanych do reakcji prowadzonych w fazie ciekłej, np. estryfikacji kwasu octowego glicerolem (produktu odpadowego przy produkcji biodiesla). W wyniku tej reakcji zsyntetyzowane zostają acetyloglicerole, tj. monoacetyloglicerole (MAG), diacetyloglicerole (DAG) i triacetyloglicerol (TAG). Jeden z produktów reakcji – triacetyloglicerol wykorzystywany jest jako komponent dodawany do biodiesla, który poprawia jego lepkość i właściwości utleniające oraz zwiększa odporność biopaliwa na ujemne temperatury. Uzyskanie tego produktu wymaga obecności katalizatora posiadającego silne centra kwasowe typu Brønsteda (BAS). W związku z tym w ramach przedstawionej rozprawy doktorskiej reakcja estryfikacji kwasu octowego traktowana była jako test kwasowości dla zsyntetyzowanych materiałów. Przeprowadzone badania pozwoliły na określenie najlepszych modyfikatorów i sposobu ich wprowadzania w celu uzyskania jak najbardziej efektywnych katalizatorów wykorzystywanych w reakcjach wymagających obecności silnie kwasowych centrów aktywnych, które z powodzeniem mogłyby konkurować z komercyjnymi żywicami jonowymiennymi Amberlystem 15 i Nafionem SAC 13.

Bazą do tworzenia katalizatorów były mezoporowate pianki komórkowe (MCF) charakteryzujące się wysoką powierzchnią właściwą oraz porami rzędu 20 – 30 nm oraz mezoporowate tlenki niobu i niobowowolframowe, posiadające właściwości kwasowe. Do modyfikacji wyżej wymienionych nośników zastosowano różne metody wprowadzania składników aktywnych, zarówno w trakcie syntezy jak i posyntezy z wykorzystaniem metody zaszczepiania oraz impregnacji.

W ramach rozprawy doktorskiej otrzymano szeroką gamę materiałów MCF modyfikowanych metalami (Nb, Ta, Al, Cu, Zr) i/lub MPTMS (3-merkaptopropylo)trimetoksysilanem) z dodatkiem H_2O_2 jako utleniacza. Zbadano wpływ ilości użytego nadtlenu wodoru oraz ilości i rodzaju wprowadzonego metalu na uzyskane właściwości kwasowe katalizatora. Zsyntetyzowano także materiały MCF z wprowadzonymi parami modyfikatorów: metal (Nb, Ta lub Al) – fosfor (i/lub MPTMS) lub fosfor – MPTMS, gdzie organosilan zaszczepiono za pomocą metody posyntezy. W przypadku materiałów modyfikowanych fosforem zastosowano dwie techniki wprowadzenia niemetalu, tj. w trakcie syntezy i z wykorzystaniem impregnacji zwilżeniowej. Metodyka ta pozwoliła na określenie efektywności wprowadzenia fosforu i jego oddziaływania z metalem obecnym w piance. Do

modyfikacji mezoporowatych materiałów tlenkowych zastosowano natomiast posyntezyzowane wprowadzenie MPTMS i/lub prekursora fosforu w celu sprawdzenia możliwości podwyższenia właściwości kwasowych tlenków mono i bimetalicznych oraz zwiększenia stabilności zakotwiczonej nań fazy aktywnej. Zastosowanie do preparatyki katalizatorów dwóch odmiennych nośników, tj. MCF i mezoporowatych tlenków metali miało na celu określenie, czy rodzaj użytego do funkcjonalizacji nośnika wpływa na moc kwasową otrzymanych katalizatorów.

Zsyntetyzowane katalizatory scharakteryzowano za pomocą licznych dostępnych technik badawczych, tj.: XRD, SEM, TEM, izotermy adsorpcji/desorpcji azotu, XRF, ICP, DTA/TGA, NMR, FTIR, analizy elementarnej, UV-Vis, XPS, miareczkowania amperometrycznego oraz FTIR z zastosowaniem cząsteczek pirydyny jako sondy. Dodatkowo przeprowadzono badania *in-situ* z wykorzystaniem spektroskopii Ramana do monitoringu reagentów biorących udział w syntezie mezoporowatych pianek komórkowych modyfikowanych metalami (Nb, Ta, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Zr, Mo) i MPTMS z dodatkiem H₂O₂ jako utleniacza. Przeprowadzone analizy *in-situ* pozwoliły określić wpływ obecności metalu użytego w trakcie syntezy MCF na stopień i szybkość tworzenia grup sulfonowych powstałych w wyniku utlenienia grup tiolowych w MPTMS.

Otrzymane materiały zbadano także w reakcji estryfikacji kwasu octowego glicerolem, stanowiącej test kwasowości. Wykonano analizy dla trzech temperatur reakcji tj. 373 K, 398 K, 423 K, trzech stosunków molowych glicerolu do kwasu octowego 1 : 3, 1 : 6 i 1 : 9, różnych naważek katalizatora oraz czasu prowadzenia reakcji w celu wyboru najefektywniejszych warunków do prowadzenia badań katalitycznych.

W pracy doktorskiej wykazano, że zbyt mała ilość kwasu solnego wprowadzona do mieszaniny syntezy pianek komórkowych powoduje uzyskanie mieszanej fazy SBA-15 i MCF. Na podwyższenie czystości otrzymanego katalizatora wpływa natomiast zwiększenie stosunku wagowego TMB/P123 oraz obecność MPTMS i alkoholowych prekursorów metali w trakcie preparatyki katalizatora. Dodatkową pozytywną rolę wymienionych modyfikatorów jest wprowadzenie do mieszaniny syntezy MCF krótko-łańcuchowych alkoholi, które pełnią rolę kosurfaktanta, zmniejszającego napięcie powierzchniowe micel mezoporowatych pianek komórkowych, co umożliwia większe upakowanie do ich wnętrza środka spęczniającego - 1,3,5-trimetylobenzenu (TMB). Na wzrost czystości uzyskanego materiału piankowego wpływa także ciągła ekstrakcja etanolem oraz posyntezyzowane wprowadzenie organosilanu w bezwodnym toluenie, gdzie obecny wrzący rozpuszczalnik powoduje ponowną kondensację krzemionki. Interesującym wnioskiem z przeprowadzonych badań *in-situ* jest fakt, iż czas mieszania reagentów (od 5 do 20 h) w początkowym etapie syntezy MCF modyfikowanych MPTMS lub dodatkowo prekursorem niobu lub tantalu nie wpływa na jakość uzyskanego materiału piankowego. Czas syntezy wpływa natomiast na efektywność wprowadzenia niobu do szkieletu pianki krzemionkowej (efektywność większa przy dłuższym czasie). Dodatkowo za pomocą monitoringu *in-situ* wykazano, iż sole miedzi i cyrkonu powodują zastopowanie pierwszego etapu syntezy mezoporowatych pianek komórkowych. Synteza omawianych materiałów jest następnie kontynuowana w drugim etapie ich preparatyki polegającym na wygrzewaniu mieszaniny syntezy w piecu.

Dowodzono, że obecność organosilanu, etanolanowych prekursorów metali, tj. niobu i tantalu oraz większych ilości środka spęczniającego w trakcie syntezy MCF powoduje ponadto uzyskanie większych komór w piankach komórkowych w wyniku zwiększenia stopnia upakowania TMB do rdzenia miceli MCF. Oprócz wymienionych substancji na rozmiar komór w mezoporowatych piankach komórkowych wpływa także wprowadzony w trakcie ich preparatyki fosfor, który oddziałując dodatkowo z NH_4F wpływa również na rozmiar otrzymanych okien w materiałach. W przypadku mezoporowatych tlenków Nb_2O_5 i $\text{Nb}_x\text{W}_y\text{O}_z$ posyntezyzowana modyfikacja fosforem lub MPTMS powoduje zwiększenie porów w katalizatorach w wyniku częściowego usunięcia z ich struktury faz monotlenkowych. Obecny w tlenku niobowowolframowym fosfor chroni natomiast fazę WO_3 przed jej wymyciem w obecności nadtlenu wodoru, wykorzystywanym do utlenienia grup tiolowych zakotwiczonych na powierzchni materiałów tlenkowych.

Zastosowane metody modyfikacji nie umożliwiły wprowadzenia zakładanych ilości składników aktywnych. Dowiedziono natomiast, że w obecności niobu lub tantalu możliwe jest wprowadzenie większych ilości fosforu do mezoporowatych pianek komórkowych w trakcie ich preparatyki wskutek utworzenia soli fosforanowej, która ułatwia wejście niemetalu do sieci MCF. Efekt odmienny zauważalny jest podczas impregnacji zwilżeniowej solą niemetalu. Niemniej jednak za pomocą impregnacji możliwe jest wprowadzenie większych ilości fosforu niż w metodzie jednoetapowej. Zauważono, że obecność fosforu w mieszaninie syntezyzowanej MCF wpływa na spadek zawartości niobu i glinu w katalizatorach. Efekt ten zmniejsza wprowadzenie MPTMS do metalofosforokrzemianów.

Dodanie niobu i tantalu w trakcie preparatyki MCF powoduje zmniejszenie efektywności wprowadzenia organosilanu. Wyższe stężenie niobu w tlenkach mono i bimetalicznych powiększa dodatkowo ten efekt. Podobne zjawisko towarzyszy obecności nadtlenu wodoru. Zwiększenie ilości MPTMS w otrzymanym katalizatorze uzyskano w syntezach mezoporowatych pianek komórkowych, do których preparatyki zastosowano większą ilość TMB. Związek ten stanowiąc medium do rozpuszczenia organosilanu ułatwia jego wejście do tworzących się miceli MCF, co sprzyja efektywniejszemu zakotwiczaniu merkaptanu. MPTMS dodany w trakcie syntezy MCF powoduje zaś zwiększenie efektywności wejścia miedzi do katalizatora w wyniku utworzenia kompleksów tioli z metalem.

Niob i tantal obecne w materiałach MCF znajdują się w pozycji tetraedrycznej, zaś pozostałe metale tj. glin, miedź i cyrkon występują w pozycji oktaedrycznej. MPTMS wprowadzony w trakcie syntezy mezoporowatych pianek komórkowych zakotwicza się głównie u obrzeży okien. Efekt ten nie jest zauważalny w metodzie posyntezyzowego zakotwiczania organosilanu na krzemionce i metalokrzemianach, ale jest widoczny w przypadku MCF modyfikowanych dodatkowo fosforem. W pracy doktorskiej dowiedziono, że sposób zakotwiczania MPTMS w trakcie modyfikacji jednoetapowej jest odmienny od tego występującego podczas posyntezyzowego zaszczepiania merkaptanu.

Udokumentowano, że wprowadzenie różnych prekursorów metali do mieszaniny syntezyzowanej materiałów MCF modyfikowanych MPTMS z udziałem nadtlenu wodoru determinuje szybkość i efektywność tworzenia grup sulfonowych. W piankach

modyfikowanych niobem, tantalum oraz molibdenem uzyskano największą skuteczność utleniania grup $-SH$ wskutek otrzymania w ich obecności rodników utleniających powstałych w wyniku oddziaływania metali z nadtlakiem wodoru. Analizy *in-situ* wykazały, iż wydłużenie czasu mieszania reagentów w pierwszym etapie preparatyki materiałów krzemionkowych i tantalowokrzmianowych modyfikowanych w trakcie syntezy MPTMS powoduje wzrost efektywności utlenienia grup tiolowych. Zjawisko to nie jest zauważalne dla pianek niobowokrzmianowych, na których powierzchni uzyskano prawie 100 % utlenianie do grup sulfonowych bez względu na czas preparatyki. Jednakże zbyt wysokie stężenie niobu np. w mezoporowatych tlenkach powoduje zmniejszenie ilości uzyskanych grup $-SO_3H$ wskutek otrzymania zbyt dużej ilości rodników perokso, które zamiast utlenić fazę organiczną powodują jej usunięcie z nośnika. Stąd stwierdza się, że zawartość niobu w katalizatorze oraz jego dyspersja wpływają na liczbę uzyskanych grup $-SO_3H$ i efektywność zakotwiczenia merkaptanu. Mała efektywność utlenienia tioli ma także miejsce w trakcie posyntezy modyfikacji MPTMS mezoporowatych pianek komórkowych wskutek utrudnionego oddziaływania form metal-perokso zakotwiczonych na nośniku z grupą tiolową MPTMS.

Udowodnione zostało, że w obecności niobu i tantalu dochodzi do selektywnego utlenienia grup tiolowych w MPTMS, co przekłada się na wysoką liczbę grup sulfonowych w katalizatorze. Dodatkowo z udziałem wyżej wymienionych metali, grupy $-SO_3H$ są silniej wiązane przez piankę w wyniku utworzenia większej liczby wiązań pomiędzy metalokrzmianami a organosilanem oraz występowania silniejszych wiązań z grupami hydroksylowych typu Nb/Ta-OH a MPTMS. Dla materiałów tlenkowych podobny efekt wzrostu stabilizacji grup organicznych otrzymano z udziałem fosforu, natomiast w przypadku mezoporowatych pianek komórkowych niemetal zmniejsza się zakotwiczenia fazy organicznej. Na spadek efektywności zakotwiczenia grup organicznych w MCF wpływa dodatkowo zwiększenie udziału TMB w ich mieszaninie syntezy. Ponadto dowiedziono, że zastosowana procedura modyfikacyjna mezoporowatych pianek komórkowych warunkuje się zakotwiczenia MPTMS lub jego utlenionej formy na powierzchni MCF. Bardziej związaną fazę organiczną z nośnikiem uzyskano w trakcie jednoetapowej modyfikacji merkaptanem.

Dowiedziono, że zastosowane modyfikacje MPTMS materiałów piankowych umożliwiły otrzymanie katalizatorów posiadających na swej powierzchni silne centra kwasowe Brønsteda, których liczba determinowana jest zawartością grup sulfonowych w katalizatorze. O mocy uzyskanych centrów świadczy temperatura rozkładu grup $-SO_3H$, która warunkowana jest siłą ich związania z nośnikiem MCF. Sposób wprowadzenia organosilanu nie wpływa zasadniczo na liczbę i moc otrzymanych centrów kwasowych, jednakże wpływa na ich stabilność w trakcie reakcji prowadzonej w fazie ciekłej, gdzie szybszemu wymywaniu ulega MPTMS wprowadzony w metodzie posyntezy.

Centra kwasowe typu BAS generowane są dodatkowo w obecności fosforu wprowadzonego w trakcie impregnacji zwilżeniowej, co jest zauważalne zarówno dla mezoporowatych pianek komórkowych jak i mezoporowatych tlenków. Natomiast fosfor dodany w trakcie preparatyki MCF modyfikowanych MPTMS i prekursorami metali zmniejsza liczbę uzyskanych centrów kwasowych.

Z otrzymanych testów estryfikacji kwasu octowego glicerolem, dotyczących użytej ilości katalizatora, czasu i temperatury reakcji oraz ilości zastosowanych reagentów, określono najlepsze warunki do prowadzenia powyższej reakcji. Ponadto testy te potwierdziły, że wybrana reakcja estryfikacji jest reakcją następczą, w wyniku której powstanie bardziej podstawionych produktów limitowane jest otrzymaniem produktów mniej podstawionych ($\text{MAG} \rightarrow \text{DAG} \rightarrow \text{TAG}$). Dodatkowo testy te wykazały, że reakcja z udziałem zsyntetyzowanych katalizatorów biegnie w obszarze kinetycznym i nie jest limitowana efektami dyfuzyjnymi.

Najwyższą aktywność w estryfikacji kwasu octowego glicerolem otrzymano z udziałem pianek komórkowych modyfikowanych w trakcie syntezy niobem, tantalem, miedzią lub cyrkonem i większą zawartością MPTMS oraz materiałów MCF modyfikowanych niobem lub tantalem oraz dodatkowo fosforem z mniejszą ilością organosilanu wprowadzoną w trakcie zakotwiczenia posyntezy. Czynniki wpływającymi na prezentowane wyniki jest obecność, na powierzchni niektórych z wymienionych katalizatorów, dobrze stabilizowanych grup sulfonowych o wysokiej mocy kwasowej lub ponadto fosforu, generującego dodatkowe centra kwasowe typu BAS. Ponadto na udział TAG wpływa również liczba utworzonych centrów kwasowych. Otrzymane wyniki potwierdzają, że zarówno liczba uzyskanych centrów kwasowych jak i ich moc determinują aktywność katalizatora w reakcjach prowadzonych w fazie ciekłej, wymagających obecności silnie kwasowych centrów aktywnych. Stąd wybór odpowiedniego modyfikatora oraz sposobu jego wprowadzenia pozwala na otrzymanie powyższych parametrów, które umożliwiają uzyskanie wysokich selektywności do pożądanego produktu estryfikacji.

Ponadto wykazano, że zsyntezowane pianki komórkowe posiadają zbliżoną aktywność do komercyjnie stosowanych żywic jonowymiennych takich jak Amberlyst 15 i Nafion SAC 13. Wykonany recykling wykazał, że otrzymane katalizatory modyfikowane w trakcie preparatyki niobem lub tantalem oraz MPTMS, posiadają zbliżoną aktywność do Amberlystu 15 w trzech cyklach reakcyjnych oraz wyższą stabilność w zestawieniu z Nafionem SAC 13.