

Streszczenie

Celem badań przeprowadzonych w ramach przedstawionej pracy doktorskiej jest synteza i charakterystyka nowych katalizatorów niklowych oraz irydowych aktywnych w procesach uwodornienia związków organicznych. Jako nośniki katalizatorów wykorzystano materiały krzemionkowe, takie jak amorficzna krzemionka oraz uporządkowane mezoporowate materiały krzemionkowe (SBA-3, MCM-41 oraz MCF)

Przeprowadzone badania podzielić można na trzy części obejmujące: (1) preparatykę nośników i katalizatorów, (2) charakterystykę fizykochemiczną otrzymanych materiałów oraz (3) testy katalityczne.

Procesy uwodornienia znajdują szerokie zastosowanie w przemyśle. Wykorzystywane są do produkcji rozpuszczalników, włókien nylonowych oraz chemikaliów wysokowartościowych. Znajdują również zastosowanie w przemyśle farmaceutycznym oraz spożywczym. Ważnym aspektem jest również wykorzystanie procesów uwodornienia w procesach związanych z ochroną środowiska. Katalizatorami procesów uwodornienia są zazwyczaj układy zawierające metale szlachetne (zwłaszcza platynę). Ponieważ platyna jest podatna na zatrucie (szczególnie związkami siarki) wiele uwagi poświęca się rozwojowi innych metalicznych faz aktywnych. Ze względu na wysoką odporność na zatrucia, iryd może stanowić interesującą alternatywę dla platyny. Innym rozwiązaniem jest wykorzystanie niklu ze względu na jego niską cenę oraz wysoką aktywność w procesach uwodornienia.

Wpływ na aktywność katalityczną ma zarówno metaliczna faza aktywna, jak i nośnik (np. różna porowatość, właściwości powierzchniowe, struktura krystaliczna). Jednym z głównych wyzwań w dziedzinie katalizy jest zrozumienie, w jaki sposób właściwości części składowych katalizatora (fazy aktywnej oraz nośnika) wpływają na aktywność katalityczną. Bardzo ważne jest również znalezienie optymalnego połączenia fazy aktywnej i nośnika.

Amorficzna krzemionka, ze względu na swoje cechy, takie jak: niska cena, twardość, odporność chemiczna, stabilność techniczna oraz nietoksyczność, uważana jest za jeden z najlepszych nośników katalitycznych. Z drugiej jednak strony obiecującymi nośnikami wydają się być uporządkowane mezoporowate materiały krzemionkowe, co spowodowane jest ich unikalnymi właściwościami (uporządkowana struktura porowata, bardzo duże powierzchnie właściwe, wąski rozkład średnicy porów). Duża powierzchnia właściwa sprzyja wysokiej dyspersji metalu. Wadą materiałów krzemionkowych jest jednak brak kwasowości

(lub niska kwasowość). Kwasowość nośnika jest kluczowa dla aktywności katalitycznej. Z tego powodu, jednym z głównych celów przedstawionej pracy jest nadanie materiałom krzemionkowym właściwości kwasowych.

Do modyfikacji właściwości kwasowych amorficznej krzemionki wykorzystano roztwory związków amonowych (chlorku amonu, fluorku amonu oraz zasady amonowej). Rodzaj użytego związku amonowego oraz jego stężenie miały wpływ na liczbę oraz moc powstających centrów kwasowych. Największą całkowitą kwasowością charakteryzowała się próbka modyfikowana roztworem fluorku amonu o stężeniu $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Wszystkie otrzymane próbki zawierały głównie mocne centra kwasowe. Modyfikacja krzemionek wpływała również na ich parametry teksturalne. Zaobserwowano wzrost całkowitej objętości porów oraz średniej średnicy porów. Modyfikowane krzemionki wykorzystano jako nośniki katalizatorów irydowych. Aktywność większości otrzymanych katalizatorów w reakcji uwodornienia toluenu była wyższa niż próbek zawierających niemodyfikowany nośnik. Otrzymane wyniki wskazują, że krzemionki modyfikowane roztworami związków amonowych mogą potencjalnie znaleźć zastosowanie w procesach przemysłowych.

Właściwości kwasowe uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych zmodyfikowano wprowadzając do ich struktury atomy glinu. Najmniejszą całkowitą kwasowością charakteryzował się materiał AISBA-3, natomiast największą materiał AIMCM-41. W przypadku materiałów AIMCF kwasowość rosła wraz ze wzrostem pH mieszaniny reakcyjnej. Otrzymane materiały wykorzystano jako nośniki katalizatorów niklowych oraz irydowych, których aktywność zbadano w reakcji uwodornienia toluenu. Katalizatory irydowe charakteryzowały się wyższą aktywnością niż katalizatory niklowe. Najbardziej aktywne były katalizatory irydowe zawierające AISBA-3, AIMCM-41 oraz AIMCF-7.

Badania metodą spektroskopii w podczerwieni (FT-IR) z zastosowaniem pirydyny jako cząsteczki sondy wykazały, że zarówno amorficzne krzemionki modyfikowane roztworami związków amonowych, jak i uporządkowane mezoporowate materiały krzemionkowe zawierające atomy glinu zawierają wyłącznie centra kwasowe Lewisa. Wpływ na dyspersję metalu miał zarówno nośnik, jak i rodzaj prekursora niklu lub irydu. Większość katalizatorów otrzymanych z użyciem kwasu heksachloroirydowego(IV) charakteryzowała się wyższymi dyspersjami metalu niż próbki, w których prekursorem metalu był acetyloacetonian irydu(III). Podobnej zależności nie zaobserwowano dla katalizatorów niklowych. Wpływ na

dyspersję niklu miały właściwości kwasowe nośników. Zastosowanie nośników zawierających atomy glinu prowadziło do otrzymania niższej dyspersji metalu.

Aktywność badanych katalizatorów w reakcji uwodornienia toluenu zależała od właściwości teksturalnych oraz kwasowych nośników. W większości przypadków obecność centrów kwasowych Lewisa miała pozytywny wpływ na aktywność katalizatorów.