

STRESZCZENIE PRACY

W JĘZYKU POLSKIM

W dniu dzisiejszym, kataliza stanowi podstawę nowoczesnego przemysłu chemicznego, farmaceutycznego i petrochemicznego. Zdecydowana większość reakcji chemicznych, istotnych w rozwoju naszego życia, to reakcje katalityczne. Obecność katalizatorów stałych, tzw. kontaktów, wymagana jest w prawie każdym etapie produkcyjnym żywności, farmaceutyków, materiałów budowlanych czy też paliw. Zjawiska katalityczne stanowią również istotne ogniwo w walce z eliminacją szkodliwych odpadów, przez co zapobiegają zanieczyszczeniom środowiska.

Wzrost rozwoju katalizy heterogenicznej spowodował poszukiwania dla katalitycznych zastosowań materiałów mezoporowatych. Sita molekularne (M-41S oraz SBA) mogą być stosowane jako katalizatory oraz nośniki dla faz aktywnych wielu metali i ich tlenków.

Celem przedstawionej rozprawy doktorskiej było otrzymanie nowych katalizatorów zawierających miedź albo złoto lub oba składniki aktywne osadzone na mezoporowatych sitach molekularnych typu SBA-3 (krzemionkowych, glinokrzemianowych oraz niobokrzemianowych), jak również określenie wpływu różnych form miedzi i złota na teksturę i strukturę otrzymanych katalizatorów oraz na ich właściwości powierzchniowe i katalityczne. Główną uwagę skierowano na badanie roli składu chemicznego nośnika oraz na metody modyfikacji w tworzeniu różnych form miedziowej i złotowej fazy aktywnej oraz oddziaływań metali zlokalizowanych w szkieletcie sita molekularnego z naniesioną fazą miedziową, złotową lub miedziowo-złotową. Wykonane syntezy materiałów mezoporowatych i ich modyfikacje miały na celu otrzymanie katalizatorów, które będą selektywne w tworzeniu produktów częściowego utleniania metanolu (formaldehydu, eteru dimetylowego, mrówczanu metylu, metylalu), czyli będą posiadały na powierzchni odpowiednie układy centrów redoksowych i kwasowo- zasadowych.

Bi- oraz trójfunkcyjne układy katalityczne, zawierające metale przejściowe, naniesione na mezoporowaty nośnik, są bardzo interesujące i charakteryzują się wysoką aktywnością katalityczną w licznych procesach selektywnego utleniania. Powodem wysokiej atrakcyjności takich materiałów jest występowanie szerokiej gamy oddziaływań między elementami składowymi katalizatorów. Materiały zawierające Cu lub/i Au jako fazę aktywną są stosowane w bardzo wielu procesach technologicznych. Wspólnym katalitycznym zastosowaniem obu tych pierwiastków są procesy selektywnego utleniania (głównie alkoholi i tlenku węgla) oraz epoksydacji (np. propenu). Ponadto, złoto jest również bardzo cennym katalizatorem wielu reakcji „zielonej chemii”.

Reakcja selektywnego utleniania metanolu jest jedną z dość dobrze poznanych i często stosowanych reakcji testujących właściwości powierzchniowe katalizatorów. W wyniku jej przeprowadzenia na centrach kwasowych powstaje eter dimetylowy, formaldehyd tworzony jest na centrach redoksowych. Powstanie dwutlenku węgla wymaga obecności centrów zasadowych. Możliwość dokładnej i wnikliwej analizy charakteru centrów aktywnych obecnych na powierzchni katalizatora stanowi fundament badań podstawowych, istotnych z punktu widzenia przemysłowych zastosowań katalizatorów kontaktowych.

Prezentowana praca doktorska jest napisana w języku polskim. Pierwszy rozdział niniejszej rozprawy doktorskiej stanowi wstęp – rozdział 1. Część literaturowa prezentowanej pracy doktorskiej (rozdział 2) składa się z 6 podrozdziałów. W części literaturowej zawarto przekrojowy opis doniesień literaturowych związanych z syntezą mezoporowatych sit molekularnych, właściwościami chemicznymi i katalitycznymi materiałów modyfikowanych niobem, glinem, złotem oraz miedzią. Zaprezentowano również metody charakterystyki

tekstury i struktury katalizatorów kontaktowych oraz reakcje testowe, które zostały wykorzystane w celu charakterystyki właściwości katalitycznych zsyntezowanych materiałów mezoporowatych. W ostatnim podrozdziale części literaturowej (podrozdział 2.6) przedstawiono charakterystykę reakcji utleniania metanolu w fazie gazowej. W rozdziałach 3 i 4 przedstawiono cel pracy oraz metodykę syntezy sit molekularnych i procedurę modyfikacji otrzymanych nośników. Przedstawiono również metody stosowane w celu charakterystyki parametrów teksturalnych/strukturalnych i aktywności katalitycznej. Część poświęcona wynikom badań własnych (rozdział 5) obejmuje sześć podrozdziałów. W wynikach badań i dyskusji przedstawiono tabelaryczne zestawienie zsyntezowanych katalizatorów. Każdy podrozdział podzielono na 3 części, w których zawarto informacje na temat parametrów teksturalnych, strukturalnych oraz aktywności katalitycznej otrzymanych materiałów mezoporowatych. Każda z części zawartych w dziale wyników badań i dyskusji zakończona jest podsumowaniem. Końcowe wnioski, wypływające z przeprowadzonych badań oraz analizy i syntezy wcześniej prezentowanych podsumowań, przedstawiono w rozdziale 6. Ostatnie dwa rozdziały pracy (rozdział 7 oraz rozdział 8) stanowią spis dorobku naukowego autora pracy doktorskiej oraz spis literatury wykorzystanej w niniejszej rozprawie.

W pracy wykazano wpływ składu chemicznego nośnika (SBA-3, NbSBA-3, AISBA-3) na formę występowania miedzi i związaną z tym różną aktywność katalityczną materiałów modyfikowanych tym metalem. Na krzemionkowym nośniku dominuje CuO, na nośniku AISBA-3 tworzą się największe ilości oligomerów $[\text{Cu}^{\delta+} \cdot \cdot \cdot \text{O}^{\delta-} \cdot \cdot \cdot \text{Cu}^{\delta+}]_n$, na niobowokrzemianowym NbSBA-3 miedź występuje głównie w postaci izolowanych kationów Cu^{2+} . Określono również wpływ stosowanego prekursora miedzi na stabilność form miedzi i ich aktywność. Użycie tetrachloroamonowego kompleksu miedzi (II) powoduje powstawanie, w warunkach redukujących, chlorku miedzi (CuCl), który w podwyższonej temperaturze ulega sublimacji. Wykorzystanie azotanu miedzi (II) jako prekursora metalu nie powoduje występowania wyżej opisanego zjawiska. W niniejszej pracy wykazano również wpływ sposobu modyfikacji sita molekularnego typu SBA-3 złotem na właściwości kwasowo-zasadowe i redoksove katalizatorów Au/SBA-3 oraz AuSBA-3. Katalizatory modyfikowane Au w trakcie syntezy nie wykazują kwasowości Lewisa. Posyntezytowane wprowadzenie złota generuje kwasowość Lewisa. Określono aktywność katalityczną materiałów bimetalicznych (złotowo miedziowych – Au+Cu/SBA-3) i formę występowania fazy aktywnej na powierzchni nośnika. Udowodniono wpływ sposobu modyfikacji nośnika SBA-3 złotem i miedzią na aktywność katalityczną materiałów bimetalicznych. Materiały otrzymane na drodze jednoetapowej modyfikacji roztworem mieszaniny soli miedzi i złota charakteryzują się nieco wyższą aktywnością katalityczną niż materiały otrzymane techniką podwójnej (krok po kroku) impregnacji zwilżeniowej. Końcowym etapem pracy było otrzymanie trimetalicznych materiałów mezoporowatych (Au, Cu, Nb – SBA-3) charakteryzujących się najwyższą aktywnością katalityczną w procesie selektywnego utleniania metanolu. Katalizatory trimetaliczne cechują się również najwyższą selektywnością w kierunku tworzenia produktów częściowego utleniania alkoholu (HCOH, HCOOCH₃). Stosując odpowiednie kombinacje składu chemicznego wielometalicznych kontaktów oraz metod nanoszenia faz aktywnych można otrzymać katalizatory z zaplanowaną selektywnością dożądanego produktu w procesie utleniania metanolu.

Część wyników badań, przeprowadzonych w toku realizacji rozprawy doktorskiej, została zebrana i opracowana w artykułach, które zostały opublikowane w czasopiśmie międzynarodowych (*Appl. Catal. A. General, Surf. Sci. Catal.*) oraz w materiałach konferencyjnych z konferencji krajowych i zagranicznych.

SUMMARY OF WORK

IN ENGLISH

Today catalysis is the basis of modern chemical industry, pharmaceutical and petrochemical processes. The vast majority of chemical reactions, important in the development of our lives, is the catalytic reactions. The presence of solid catalysts, the so-called contact, is required in almost every stage of food, pharmaceuticals, building materials or fuel production. Catalytic phenomena are also an important way to eliminate harmful wastes. Thereby catalysis prevent environmental pollution.

The increase in the development of heterogeneous catalysis resulted in the shot up in catalytic applications of mesoporous materials. Molecular sieves (M-41S and SBA) can be used as catalysts and supports for active phases of many metals and their oxides.

The aim of the presented doctoral dissertation was to obtain new catalysts containing copper or gold, or both active metals deposited on the mesoporous molecular sieves type SBA-3, to determine the effect of different forms of copper and gold on the textural and structural parameters of the obtained catalysts and their catalytic activity. The main attention was paid to the characterization of the role of the chemical composition of the support (SBA-3, AlSBA-3 or NbSBA-3) and methods of modification of the materials in the development of different forms of copper and gold active phase. Above all, key point was to examine the interactions of metals located in the skeleton of the molecular sieve with active phase (copper, gold or copper-gold). The synthesis of mesoporous materials and their modifications were designed to obtain catalysts that are selective in the formation of products of partial oxidation of methanol (formaldehyde, dimethyl ether, methyl formate, methylal), i.e. they will have on the surface the appropriate systems of redox or/and acid-base centers.

Bi- and threemetallic catalyst containing transition metals, deposited on a mesoporous support, are very interesting and have a high catalytic activity in many selective oxidation processes. The reason for high activity of such materials is the occurrence of a wide range of interactions between components of the catalysts. Materials containing Cu and Au as the active phase are used in many industrial processes. The common catalytic application of these two elements are the selective oxidation processes (mainly alcohol and carbon monoxide) and epoxidation (eg propene). In addition, gold is also very valuable catalyst for many reactions in "green chemistry".

The reaction of selective oxidation of methanol is one of the fairly well known and frequently used test reactions to determine the surface properties of catalysts. As a result of its conduct on the acidic centers formed dimethyl ether, formaldehyde is formed on the redox centers. The emergence of carbon dioxide requires the presence of basic centers. The possibility of a thorough and careful analysis of the nature of active sites presented on the catalyst surface is the foundation of basic research relevant to industrial applications of contact catalysts.

The presented PhD thesis is written in Polish. The first chapter of this dissertation is the introduction. Chapter 2 contains the literature review in 6 subsections. The theoretical part contains a thorough description of the literature data related to the synthesis of mesoporous molecular sieves, catalytic and chemical properties of materials modified with niobium, aluminum, gold and copper. It also presents methods for characterization of the textural and structural parameters of the catalysts and test reactions used for the characterization of catalytic properties of the obtained mesoporous materials. The last section in the theoretical part (section 2.6) outlines the characteristics of the oxidation of methanol in the gas phase. Chapters 3 and 4 show the aim of the work and methodology of the synthesis of molecular

sieves and procedure of modifications of received materials. Chapter 4 includes the methods used for the characterization of textural/structural parameters and catalytic activity. The part with the results of PhD research (chapter 5) includes six sections. Each section is divided into 3 parts, which includes information about the textural/structural parameters and catalytic activity of received mesoporous materials. Each section included in the research part of PhD thesis is completed with the summary. The final conclusions (chapter 6) are drawn from conducted studies and previously presented summaries. The last two chapters of the work (chapter 7 and chapter 8) provide the author's doctoral dissertation bibliography and the list of scientific achievements used in this trial.

The study demonstrated the impact of the chemical composition of the support (SBA-3, NbSBA-3, AlSBA-3) in the form of the presence of copper associated with the different catalytic activity of modified materials. On a silica support dominates CuO, on the AlSBA-3 Cu forms the largest amounts of oligomers $[\text{Cu}^{\delta+} \cdots \text{O}^{\delta-} \cdots \text{Cu}^{\delta+}]_n$, on the NbSBA-3 copper occurs mainly in the form of isolated Cu^{2+} cations. Results of this work determined the impact of copper precursor used during synthesis on the stability and activity of synthesized materials. Using ammonium tetrachlorocuprate causes the formation of copper chloride (CuCl), which undergoes sublimation at elevated temperatures under reducing conditions. The use of copper nitrate (II) as the metal precursor does not cause the occurrence described above. Presented PhD thesis also demonstrate how introduction of gold into molecular sieve type SBA-3 influence the acid-base and redox properties of the AuSBA-3 and Au/SBA-3 catalysts. Catalysts modified with gold during the synthesis of mesoporous material do not exhibit Lewis acidity. Impregnation with gold generates Lewis acidity. The results show how the form of the occurrence of active phase on the SBA-3 surface determined. the catalytic activity of bimetallic materials (copper-gold materials – Au+Cu/SBA-3). The investigation has shown the impact of gold and copper modification procedure on the catalytic activity of bimetallic materials. The materials obtained by modifying a single-step solution of a mixture of copper and gold salts are characterized by a slightly higher catalytic activity than materials obtained by dual technique (step by step) wetness impregnation. The final stage of work was to obtain mesoporous materials containing Au, Cu and Nb on one support. These materials can be characterized by the highest catalytic activity in the selective oxidation of methanol. Threemetallic catalysts also feature the highest selectivity toward to partial oxidation products of alcohol (HCOH, HCOOCH₃). By using appropriate combinations of chemical composition threemetallic contacts and methods of application phase active catalysts can be obtained from a planned to a desired product selectivity in the oxidation of methanol.

Some results of studies conducted in the course of the doctoral studies have been collected and developed in the articles that were published in international journals (*Appl. Catal. A. General, Surf. Sci. Catal.*) and in materials from national and international conferences.