

# ZAŁĄCZNIK 2

## Autoreferat

<b>Z.2.1.</b>	<b>ŻYCIORYS (DANE OSOBOWE, WYKSZTAŁCENIE, ZATRUDNIENIE)</b> .....	2
<b>Z.2.2.</b>	<b>PRZEBIEG PRACY ZAWODOWEJ</b> .....	3
<b>Z.2.3.</b>	<b>AUTOREFERAT O DOROBKU I DZIAŁALNOŚCI NAUKOWEJ</b> .....	5
Z.2.3.1.	<i>Nowe formy i modyfikacje <math>MgF_2</math>; ich synteza i charakterystyka (forma kulista, fluorek magnezu modyfikowany <math>NiF_2</math> i <math>MgO</math>)</i> .....	5
Z.2.3.2.	<i>Metaliczne katalizatory rutenowe z <math>MgF_2</math> jako nośnikiem</i> .....	8
Z.2.3.3.	<i>Fluorek magnezu jako nośnik w katalizatorach hydrodesulfuryzacji</i> .....	10
Z.2.3.4.	<i>Tlenki metali przejściowych osadzone na <math>MgF_2</math> jako katalizatory do usuwania tlenków azotu z gazów odlotowych</i> .....	12
<b>Z.2.4.</b>	<b>OMÓWIENIE JEDNOTEMATYCZNEGO CYKLU PRAC WCHODZĄCYCH W ZAKRES HABILITACJI</b> .....	13
Z.2.4.1.	<i>Wykaz opublikowanych artykułów naukowych stanowiących podstawę rozprawy habilitacyjnej (Impact Factor wg bazy JCR, udział procentowy autora)</i> .....	15
Z.2.4.2.	<i>Wstęp i cel rozprawy habilitacyjnej</i> .....	17
Z.2.4.3.	<i>Omówienie najważniejszych osiągnięć zawartych w pracach przedstawionych do habilitacji</i> .....	19
Z.2.4.4.	<i>Podsumowanie – elementy nowości naukowej</i> .....	26
Z.2.4.5.	<i>Literatura</i> .....	27

**Mariusz Pietrowski**

**Rozprawa habilitacyjna**

**Selektywne uwodornienie chloronitrobenzenu do chloroaniliny  
na metalach szlachetnych osadzonych na fluorku magnezu**

*Dokumentacja do wniosku o wszczęcie postępowania habilitacyjnego  
przed Radą Wydziału Chemii  
Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza  
w Poznaniu*

## Z.2.1. Życiorys (dane osobowe, wykształcenie, zatrudnienie)

### Mariusz Pietrowski

#### Dane osobowe

Data urodzenia	09.12.1969
Miejsce urodzenia	Krotoszyn
Adres zamieszkania	ul. W. Witosa 1 63-720 Koźmin Wlkp.
Adres do korespondencji	ul. Obornicka 18B/7 62-005 Bolechowo Osiedle
Miejsce pracy	Uniwersytet im. Adama Mickiewicza Wydział Chemii ul. Grunwaldzka 6 60-780 Poznań
Stanowisko	Adiunkt
E-mail	mariop@amu.edu.pl
Tel. służbowy	(61) 829 1470
Tel. prywatny	694 217 170

#### Wykształcenie

1988 – matura	Liceum Ogólnokształcące im. Powstańców Wielkopolskich w Koźminie Wielkopolskim
1993 – magister chemii	Uniwersytet im. A. Mickiewicza w Poznaniu Promotor: prof. dr hab. Helena Wachowska Tytuł pracy: „Związki siarki w polskich węglach kamiennych”
2001 – doktor nauk chemicznych	Uniwersytet im. A. Mickiewicza w Poznaniu Promotor: prof. dr hab. Maria Wojciechowska Tytuł pracy: „Badania struktury i właściwości katalitycznych układów Ru/MgF <sub>2</sub> i RuS <sub>x</sub> /MgF <sub>2</sub> ”
2011 – studia podyplomowe	Wyższa Szkoła Bankowa w Poznaniu. Roczne studia „Menadżer projektu badawczo-rozwojowego”

#### Zatrudnienie

1992-1995	Technik; starszy technik; specjalista; Wydział Chemii UAM
1995-2000	Studia doktoranckie; Wydział Chemii UAM
2001-	Adiunkt; Wydział Chemii UAM



## Z.2.2. Przebieg pracy zawodowej

W roku 1988, po uzyskaniu matury w liceum ogólnokształcącym im. Powstańców Wielkopolskich w Koźminie rozpocząłem studia magisterskie na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Na początku V roku studiów zostałem zatrudniony na stanowisku młodszego specjalisty w Zakładzie Technologii Chemicznej UAM. Tytuł magistra chemii uzyskałem w 1993 roku na podstawie pracy „*Formy siarki w polskich węglach kamiennych*”, wykonanej pod kierunkiem prof. dr hab. Heleny Wachowskiej.

Moja dalsza aktywność naukowa związana była początkowo z chemią węgla i przygotowaniem wyników z pracy magisterskiej do publikacji (Rec-1). Pod wpływem prof. dr hab. Marii Wojciechowskiej moje zainteresowania naukowe coraz silniej kierowały się w stronę katalizy heterogenicznej i intrygujących zastosowań fluorku magnezu. Współpraca ta zaowocowała kolejną publikacją (JCR-1) i podjęciem decyzji o rozpoczęciu studiów doktoranckich. Tematyka mojej rozprawy doktorskiej „*Badania struktury i właściwości katalitycznych układów  $Ru/MgF_2$  i  $RuS_x/MgF_2$* ”, której promotorem była prof. dr hab. Maria Wojciechowska, dotyczyła pionierskich prób zastosowania fluorku magnezu, jako nośnika metalicznych i siarczkowych faz rutenowych. Stopień doktora nauk chemicznych w zakresie chemii uzyskałem 26 stycznia 2001 roku. Jednym z głównych elementów mojej rozprawy była szczegółowa charakterystyka struktury krystalicznej  $MgF_2$ , którą przeprowadziłem we współpracy z dr Bogdanem Czajką z Centralnego Laboratorium Akumulatorów i Ogniw (CLAiO) w Poznaniu. Nawiązana wówczas współpraca zaowocowała szeregiem wspólnych publikacji (JCR-8, JCR-10, Rec-6, Zb-8) i komunikatów i trwa po dzień dzisiejszy. Obecnie, w kooperacji z CLAiO realizujemy projekt badawczy: „*Wykorzystanie układu  $MgO-MgF_2$  jako nowego wypełniacza unieruchamiającego elektrolit w wysokotemperaturowych, chemicznych źródłach prądu*” (N N204 214140). Bardzo owocna była także współpraca z dr Janiną Goslar z Instytutu Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu. Dotyczyła ona badań elektronowego rezonansu paramagnetycznego i zaowocowała wieloma wspólnymi opracowaniami (JCR-2, JCR-6, JCR-17, Rec-2, Rec-3, Rec-4, Rec-5, Zb-5).

Z dniem 1 marca 2001 roku zatrudniony zostałem na etacie adiunkta. Pierwsze lata po uzyskaniu stopnia doktora (2001-2003 r.), poświęciłem na realizację projektu badawczego „*Rutenowy katalizator hydrodesulfuryzacji*” (KBN Nr 7 T09A 001 20). Efektem tych prac jest szereg publikacji naukowych (JCR-9, JCR-10, JCR-11, Rec-5, Zb-3) i komunikatów konferencyjnych. W latach 2005-2007 brałem udział w realizacji projektu badawczego „*Fazy bitlenkowe  $Cu-Mn$ ,  $Cu-Co$  osadzone na  $MgF_2$  jako katalizatory redukcji  $NO$  i utleniania  $CO$* ” (KBN Nr 3 T09A 174 28) oraz sprawowałem opiekę nad realizowaną w zespole prof. Marii Wojciechowskiej rozprawą doktorską magistra Michała Zielińskiego na temat użycia  $MgF_2$  jako nośnika katalizatorów redukcji tlenków azotu, stąd w moim dorobku pojawiają się prace dotyczące tej właśnie tematyki (JCR-12, JCR-14, JCR-15, JCR-19). Kolejną, realizowaną w naszym zespole pracą doktorską, którą się opiekowałem, była rozprawa mgr Anity Wajnert obejmująca zastosowania binarnych nośników  $MgF_2-MgO$  jako podłoża katalizatorów hydrodesulfuryzacji (JCR-13, JCR-20, JCR-24). W ramach realizowanej w naszym zespole tematyki badawczej sprawowałem także opiekę nad 18 pracami magisterskimi.

W latach 2002/2003, 2004 i 2006 trzykrotnie przebywałem na stażach naukowych we francuskim Laboratoire de Catalyse Hétérogène na Université Henri Poincaré w Nancy (w sumie 11 miesięcy), gdzie prowadziłem badania w grupie profesora M. M. Bettahara. Obejmowały one szeroką gamę zagadnień związanych z preparatyką katalizatorów metalicznych (niklowych i niklowo-miedziowych) na drodze redukcji czynnikami chemicznymi (hydrazyna, borowodorek potasu), ich charakterystyki fizyko-chemicznej oraz użycia do magazynowania wodoru (*hydrogen storage*). Natłok prac konstrukcyjnych jak i pionierski charakter badań spowodowały, że zgromadzony materiał eksperymentalny wystarczył na przygotowanie zaledwie jednej publikacji (JCR-16). Jednakże zdobyte

wówczas doświadczenie i umiejętności zaowocowały w przyszłości uruchomieniem w naszym laboratorium przepływowego układu do wysokociśnieniowej, katalitycznej hydrogenacji chloronitrobenzenu do chloroaniliny. Wyniki badań nad zastosowaniem fluorku magnezu jako nośnika w katalizatorach selektywnego uwodornienia chloronitrobenzenu do chloroaniliny stały się podstawą mojej rozprawy habilitacyjnej i omówione zostaną w kolejnym rozdziale (Z.2.4.). Eksploracja powyższej tematyki doprowadziła do rozwinięcia nowego kierunku badań: użycia wodoru generowanego *in situ* w reakcji reformingu (bio)etanolu w fazie ciekłej, zamiast sprężonego wodoru do redukcji chloronitrobenzenu do chloroaniliny (praca JCR-28 = H-7). Pomysł ten zyskał uznanie recenzentów i finansowany jest obecnie przez Narodowe Centrum Nauki w ramach kierowanego przeze mnie projektu badawczego: „Selektywne uwodornienie chloronitrobenzenu do chloroaniliny wodorem generowanym *in situ* w reakcji reformingu parowego etanolu” (N N204 181640). Najbliższe lata poświęcę jego realizacji.



### Z.2.3. Autoreferat o dorobku i działalności naukowej

Moja działalność naukowa na Wydziale Chemii UAM dotyczy badań w zakresie katalizy heterogenicznej i fizykochemii ciała stałego. Elementem wspólnym mojej aktywności badawczej jest fluorek magnezu i jego zastosowania katalityczne. Moja wędrówka przez świat katalizy wielokrotnie zaprowadziła mnie na nowe, nieznane wcześniej terytoria, których eksploracja stała się źródłem intrygujących odkryć i dostarczyła mi wielu niezapomnianych przeżyć. Te nowe, nieznane wcześniej obszary wiedzy to:

1. Nowe formy i modyfikacje  $MgF_2$ ; ich synteza i charakterystyka (forma kulista, fluorek magnezu modyfikowany  $NiF_2$  i  $MgO$ ).
2. Metaliczne katalizatory rutenowe z  $MgF_2$  jako nośnikiem.
3. Fluorek magnezu jako nośnik w katalizatorach hydrodesulfuryzacji.
4. Tlenki metali przejściowych osadzone na  $MgF_2$  jako katalizatory do usuwania tlenków azotu z gazów odlotowych.
5. Selektywne uwodornienie chloronitrobenzenu do chloroaniliny na metalach szlachetnych osadzonych na  $MgF_2$  – tematyka wchodząca w zakres rozprawy habilitacyjnej.

#### Z.2.3.1. Nowe formy i modyfikacje $MgF_2$ ; ich synteza i charakterystyka (forma kulista, fluorek magnezu modyfikowany $NiF_2$ i $MgO$ )

Pierwszym wyzwaniem, z jakim zetknąłem się jako początkujący katalityk, była próba uzyskania nowego, nieznanego wówczas nośnika bifluorkowego. Pomysł polegał na opracowaniu metody preparatyki nośnika złożonego z dwóch fluorków: fluorku magnezu i fluorku niklu. Założenie to poparte było silnymi dowodami teoretycznymi, ponieważ oba fluorki posiadają strukturę typu rutylu i mają zbliżone parametry komórki elementarnej. Potwierdziły to badania eksperymentalne (XRD), które wykazały, że  $MgF_2$  i  $NiF_2$  tworzą wspólną sieć krystaliczną. Wprowadzenie  $NiF_2$  do struktury  $MgF_2$  skutkowało wygenerowaniem nowych grup hydroksylowych na powierzchni, nowych centrów kwasowych typu Lewisa oraz centrów zasadowych bądź redoks (prace JCR-1, JCR-3).

Rozpoczynając w 1995 roku prace nad rozprawą doktorską w pierwszej kolejności zająłem się szczegółową charakterystyką fluorku magnezu, jego struktury krystalicznej, porowatości, pokrywy hydroksylowej i odporności termicznej, używając w tym celu szeregu technik eksperymentalnych takich jak: XRD, niskotemperaturowa adsorpcja azotu, spektroskopia w podczerwieni oraz technik z programowaniem temperatury. Szczegółowe badania dyfrakcyjne, przeprowadzone we współpracy z dr Bogdanem Czajką z Centralnego Laboratorium Akumulatorów i Ogniw w Poznaniu wykazały, że fluorek magnezu posiada niezwykle bogaty dyfraktogram zawierający ponad 40 refleksów. Wyznaczono parametry komórki elementarnej ( $a=0.46169$  nm,  $c=0.30492$  nm), naprężenia wewnętrzne drugiego rodzaju i wielkość krystalitów tworzących strukturę mozaikową polikrystalicznego  $MgF_2$  (prace JCR-8, JCR-11). Badania wpływu obróbki termicznej na strukturę porowatą  $MgF_2$  wykazały, że preparat prażony w  $400^\circ C$  charakteryzuje się stosunkowo dużą powierzchnią właściwą ( $44.6$  m<sup>2</sup>/g) oraz obecnością porów o wąskim zakresie ich średnic z maksimum przy około 16 nm. W miarę wzrostu temperatury prażenia obserwowano stopniowy spadek powierzchni właściwej, wzrost rozmiaru porów, oraz spadek ich objętości. Bazując na badaniach termoprogramowanej eliminacji wody i badaniach termogravimetrycznych oznaczono stężenie grup OH na powierzchni fluorku magnezu, które wynosi 3-4 na nm<sup>2</sup>, czyli niemal dwukrotnie mniej niż w typowym nośniku tlenkowym jakim jest  $Al_2O_3$ .

Opracowana przez nas metodologia produkcji polikrystalicznego  $MgF_2$  zyskała w 2006 roku ochronę patentową: „Nowy nośnik katalityczny o wysokiej odporności chemicznej i sposób jego otrzymywania” (PL 191845 B1 07/2006; M. Wojciechowska, M. Pietrowski, S. Łomnicki).

Sposób otrzymywania fluorku magnezu według naszego wynalazku charakteryzuje się szeregiem zalet natury ekonomicznej i technicznej. Stosowane odczynniki są tanie (węglan magnezu, kwas fluorowodorowy), a procedura syntezy bardzo prosta. Nie bez znaczenia jest także dobra powtarzalność preparatyki. Z praktycznego, komercyjnego punktu widzenia są to zalety nie do przecenienia. Z drugiej jednak strony wiek XXI charakteryzuje się znacznie większym stopniem wyrafinowania stosowanych technik preparatywnych i otrzymywanych z ich pomocą materiałów. Wchodząc w XXI wiek weszliśmy w erę nanotechnologii i nanomateriałów. Należało wziąć pod uwagę fakt, że w nadchodzących latach poziom rozwoju nanotechnologii będzie głównym czynnikiem rozwoju światowej gospodarki. Uznałem, że jest to odpowiedni moment aby włączyć się w badania z tego obszaru wiedzy. Podjąłem prace zmierzające do syntezy nowych materiałów o nanometrowej wielkości cząstkach. Opracowałem wspomaganą promieniowaniem mikrofalowym, metodę syntezy fluorku magnezu w postaci kulistych, monodispersyjnych cząstek (o wielkości 250-360 nm z odchyleniem standardowym 7-15%) w reakcji  $Mg(NO_3)_2$  z  $NH_4F$ . Użycie takiego właśnie zestawu reagentów pozwoliło na uzyskanie  $MgF_2$  o dużej czystości, pozbawionego zanieczyszczeń w postaci obcych jonów (co zdarza się w przypadku użycia  $NaF$ ,  $KF$ ,  $MgCl_2$ ). Podkreślenia wymaga fakt, że była to pierwsza, opisana w literaturze synteza z użyciem promieniowania mikrofalowego i takiego zestawu reagentów (praca JCR-18=H-3). Jako, że pracę tę włączyłem do mojej rozprawy habilitacyjnej, szczegółowe omówienie zawartych w niej wyników przedstawię w kolejnym rozdziale (Z.2.4.).

Choć do większości zastosowań, w których wykorzystywany jest  $MgF_2$  wielkość jego powierzchni właściwej ( $\sim 40 \text{ m}^2/\text{g}$ ) jest całkowicie wystarczająca, często spotykałem się z pytaniami o możliwość uzyskania preparatów o większej powierzchni. W literaturze znane były metody zol-żel syntezy  $MgF_2$  o wielkości powierzchni sięgającej  $400 \text{ m}^2/\text{g}$ . Nasze badania wykazały jednak, że czysty chemicznie  $MgF_2$  otrzymywany metodą zol-żel i kalcynowany w stosowanych przez nas temperaturach ( $400^\circ\text{C}$ ), nie różni się pod względem wielkości powierzchni właściwej od fluorku magnezu uzyskiwanego w naszym zespole w reakcji kwasu fluorowodorowego z węglanem magnezu. Z naszych analiz wynikało, że opisywany w literaturze wielkopowierzchniowy  $MgF_2$ , jest w rzeczywistości układem mieszanym  $MgF_2$ - $MgO$ . Właśnie obecność  $MgO$  odpowiedzialna była za wysoką powierzchnię właściwą preparatów. Kontynuując badania nad wpływem  $MgO$  na właściwości  $MgF_2$ , opracowaliśmy bardzo ekonomiczną, jednoetapową metodę zol-żel preparatyki układów podwójnych  $MgF_2$ - $MgO$ , zastępując zwykle stosowany, agresywny gazowy  $HF$ , kwasem fluorowodorowym (praca JCR-20). Pozwala ona na precyzyjną kontrolę składu otrzymywanych preparatów. Układy mieszane, jak wykazały badania rentgenograficzne, są jednorodną mieszaniną  $MgF_2$  i  $MgO$ . W zależności od składu, wielkość powierzchni właściwej układów mieszanych zmienia się od 110 do  $443 \text{ m}^2/\text{g}$ , dla preparatów zawierających odpowiednio 14% i 71% mol  $MgO$ . Pod względem właściwości powierzchniowych preparaty  $MgF_2$ - $MgO$  są materiałami o jakościowo nowych właściwościach zasadowych. Wraz z zawartością  $MgO$  obserwowano wzrost zasadowości powierzchni, przy czym dominowały centra zasadowe o dużej mocy.

Nośniki mieszane  $MgF_2$ - $MgO$  stały się doskonałym podłożem dla katalizatorów aktywnych w reakcji hydrodesulfuryzacji tiofenu (prace JCR-20, JCR-24) i utleniania  $CO$  (JCR-25, JCR-30).

Podsumowując swoje osiągnięcia w obrębie nowych form i modyfikacji fluorku magnezu za najważniejsze uznaję:

1. Uzyskanie danych dyfraktometrycznych stanowiących jak dotąd najlepszą charakterystykę polikrystalicznego  $MgF_2$ . Dane są pełniejsze od wcześniej prezentowanych w karcie ASTM o numerze 6-0290.
2. Wykazanie, że  $MgF_2$  prażony w  $400^\circ C$  stanowi modelowy nośnik o teksturze mezoporowatej.
3. Określenie stężenia grup hydroksylowych na powierzchni  $MgF_2$ .
4. Opracowanie wspomaganą promieniowaniem mikrofalowym metody preparatyki kulistej formy  $MgF_2$  o dużej monodispersyjności i dużej czystości chemicznej.
5. Opracowanie jednoetapowej metody zol-żel preparatyki układów podwójnych  $MgF_2$ - $MgO$ , pozwalającej na precyzyjną kontrolę zawartości  $MgO$ .



### Z.2.3.2. Metaliczne katalizatory rutenowe z $MgF_2$ jako nośnikiem

Zagadnieniem wykorzystania fluoru magnezu jako podłoża dla metalicznego rutenu zająłem się podczas realizacji badań wchodzących w zakres rozprawy doktorskiej, jednak kontynuowałem ją także po obronie pracy. W momencie podjęcia, tematyka ta była całkowicie nowa, nigdy wcześniej bowiem fluorek magnezu nie był testowany w roli nośnika jakiegokolwiek metalu. Mając na uwadze dominujący wpływ oddziaływań metal-nośnik na strukturę katalizatora, użycie niekonwencjonalnego nośnika w połączeniu z nową fazą aktywną stwarzało niepowtarzalną szansę na uzyskanie układów o niespotykanych wcześniej właściwościach.

W pierwszych eksperymentach katalizatory rutenowe otrzymano metodą impregnacji nośnika wodnym roztworem chlorku rutenu bądź roztworem karbonylku rutenu w n-heksanie (prace JCR-2, Rec-2, JCR-4). Otrzymane tym sposobem katalizatory, po redukcji w atmosferze wodoru, charakteryzowały się stosunkowo dużymi rozmiarami krystalitów (150-250Å), stąd w kolejnych badaniach w procesie impregnacji, zamiast wody i n-heksanu zastosowano metanol. Pozwoliło to na uzyskanie katalizatorów o znacznie lepszej dyspersji fazy metalicznej.

Jednym z najciekawszych odkryć dotyczących syntezy metalicznych katalizatorów Ru/ $MgF_2$  było stwierdzenie, że w procesie adsorpcji  $Ru_3(CO)_{12}$  na powierzchni nośnika, udział biorą grupy hydroksylowe  $MgF_2$  (Rec-5). Na podstawie badań w podczerwieni wykazano, że początkowo tworzy się wodorkowy kompleks typu  $Ru_3(CO)_{10}(H)(OMg)$ , który w kontakcie z powietrzem zostaje utleniony i ulega dekarbonylacji do postaci  $[Ru^{\delta+}(CO)_2]_n$ , gdzie  $\delta$  wynosi najprawdopodobniej 2, a  $n \geq 1$ . Po redukcji w atmosferze wodoru na powierzchni  $MgF_2$  tworzą się bardzo małe krystality rutenu, których średnia wielkość przy zawartości rutenu w katalizatorze do 1.37% wagowych nie przekracza 2.5 nm (badania TEM).

Kolejną, nieoczekiwaną obserwacją było stwierdzenie, że układ Ru/ $MgF_2$  wykazuje wyraźne symptomy silnych oddziaływań metal-nośnik (SMSI), objawiające się stopniową utratą zdolności chemisorpcji wodoru ze wzrostem temperatury redukcji. Oddziaływania te są szczególnie wyraźne przy małej zawartości rutenu w katalizatorze i prowadzą do znacznego niedoszacowania dyspersji rutenu, wyznaczonej metodą chemisorpcji wodoru.

Niezwykle zaskakującym było odkrycie, że katalizator Ru/ $MgF_2$  po redukcji w czystym wodorze w temperaturze 400°C, posiada na swej powierzchni ruten na +III stopniu utlenienia. Centra takie generowane mogą być w wyniku silnych oddziaływań rutenu z elektroujemnymi jonami fluoru nośnika. Wykazano to poprzez badania EPR przeprowadzone *in situ* w temperaturze ciekłego helu (JCR-17). Pierwszych dowodów na obecność rutenu na wyższych stopniach utlenienia dostarczyły jednak badania FTIR z adsorpcją CO jako sondy chemicznej. Tlenek węgla za sprawą swojej struktury elektronowej może wiązać się z powierzchnią metalu w różny sposób. Najczęściej spotyka się adsorpcję liniową, w której cząsteczka CO związana jest z powierzchnią metalu przez atom węgla dając pasmo przy około  $2010 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$  (pasmo LF). Większość naukowców zgodnych jest co do interpretacji tego pasma. Duże kontrowersje budzi natomiast interpretacja dwóch innych pasm:  $2070 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$  (pasmo MF) oraz  $2140 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$  (pasmo HF). Przypisywane są one kompleksom typu  $Ru^{n+}(CO)_2$  gdzie  $n = 1, 2$  lub  $3$ , jak również trójkarbonylkowym kompleksom z rutenem na +II stopniu utlenienia. Przyjmuje się także, że pasma te pochodzą od CO zaadsorbowanego na atomach rutenu, których stan elektronowy zaburzony jest przez sąsiadujące z nimi atomy tlenu, chloru czy cząsteczki wody lub grupy hydroksylowe.

Wobec licznych kontrowersji co do interpretacji pasm MF i HF przeprowadziłem badania mające na celu zweryfikowanie danych literaturowych w odniesieniu do układu Ru/ $MgF_2$  (prace JCR-17, Zb-6). Ustaliłem, że tlenek węgla zaadsorbowany liniowo na rutenie metalicznym w postaci kompleksu  $Ru^0-CO$  (kompleks {A}) daje pojedyncze pasmo przy  $\sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ . Z kolei



trójkarbonylowy kompleks z rutenem na +I i/lub +II stopniu utlenienia ( $\text{Ru}^{n+}(\text{CO})_3$ , gdzie  $n=1$  i/lub  $2$ ; kompleks {B}), charakteryzuje się dwoma pasmami  $\sim 2140$  i  $\sim 2070$   $\text{cm}^{-1}$ . Ostatni z kompleksów  $\text{Ru}^{m+}(\text{CO})_2$ , gdzie  $m=3$  i/lub  $4$ ; kompleks {C}), zawiera dwie cząsteczki CO skoordynowane z rutenem na +III i/lub +IV stopniu utlenienia i daje dwa pasma  $\sim 2070$  i  $\sim 2000$   $\text{cm}^{-1}$ . Ważnym wnioskiem jest zatem stwierdzenie, że pasmo MF pochodzić może od dwojakiego rodzaju kompleksów: z rutenem na niższym {B}, lub wyższym {C} stopniu utlenienia. Podobnie, pasmo LF może być efektem oddziaływania CO z rutenem metalicznym {A}, lub z rutenem na +III i/lub +IV stopniu utlenienia {C}.

Do swoich największych osiągnięć w zakresie badań nad katalizatorami rutenowymi zaliczam:

1. Wykazanie przydatności fluorku magnezu jako nośnika katalizatorów metalicznych i przeprowadzenie szczegółowej charakterystyki tych układów. Były to pierwsze badania tego typu układów katalitycznych.
2. Udowodnienie, że grupy hydroksylowe fluorku magnezu odgrywają zasadniczą rolę w procesie osadzania karbonylku rutenu. Są one centrami adsorpcji  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ , który tworzy kompleks wodorkowy typu  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{H})(\text{OMg})$ . W kontakcie z powietrzem ulega on dekarbonylacji do postaci:  $[\text{Ru}^{\delta+}(\text{CO})_2]_n$  gdzie  $\delta$  wynosi najprawdopodobniej  $2$ , a  $n \geq 1$ .
3. Stwierdzenie, że układ  $\text{Ru}/\text{MgF}_2$  wykazuje symptomy silnych oddziaływań metal-nośnik – stopniową utratę zdolności chemisorpcyjnych ze wzrostem temperatury redukcji. Oddziaływania te nasilają się ze spadkiem zawartości rutenu w katalizatorze i są źródłem znacznego niedoszacowania stopnia dyspersji metalu wyznaczonego metodą chemisorpcji wodoru.
4. Udowodniono, że w wyniku silnych oddziaływań ruten-fluor na powierzchni katalizatorów  $\text{Ru}/\text{MgF}_2$ , nawet po redukcji w atmosferze wodoru w temperaturze  $400^\circ\text{C}$ , obecne są centra rutenowe na wyższych stopniach utlenienia (na podstawie badań FTIR z adsorpcją CO i badań EPR w temperaturze ciekłego helu).

### Z.2.3.3. Fluorek magnezu jako nośnik w katalizatorach hydrodesulfuryzacji

Hydrodesulfuryzacja z użyciem katalizatorów Ru/MgF<sub>2</sub> była przedmiotem mojej rozprawy doktorskiej a po jej obronie, przedmiotem realizowanego przeze mnie w latach 2001-2003 projektu badawczego „Rutenowy katalizator hydrodesulfuryzacji” (Grant KBN Nr 7 T09A 001 20).

Wzrost zainteresowania siarczonymi katalizatorami rutenowymi datuje się na początek lat osiemdziesiątych XX w. Spośród szeregu przebadanych siarczków metali przejściowych, najwyższą aktywność w reakcji hydrodesulfuryzacji wykazał RuS<sub>2</sub>. Ze względu na rosnące wymagania stawiane jakości uzyskiwanych paliw (szczególnie jeśli chodzi o zawartość heteroatomów) w ostatnich latach ukazuje się coraz więcej prac dotyczących aktywności i struktury siarczonych katalizatorów rutenowych. Wyłania się z nich obraz wskazujący, że jednymi z głównych czynników określających właściwości katalizatorów rutenowych są oddziaływania faza aktywna-nośnik i warunki (atmosfera) aktywacji.

Mając do dyspozycji unikalny i dobrze już poznany nośnik jakim jest fluorek magnezu, podjąłem pionierskie próby scharakteryzowania właściwości katalitycznych i struktury opartych na nim katalizatorów zawierających siarczek rutenu. Właściwości katalityczne preparatów siarczonych badano w reakcji hydrodesulfuryzacji (HDS) tiofenu, która to reakcja jest powszechnie stosowana dla określenia aktywności hydrodesulfuryzacyjnej. Aktywując formę suszoną i wstępnie utlenioną katalizatora Ru/MgF<sub>2</sub> w standardowej mieszaninie 10% H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> otrzymałem katalizator o wyższej aktywności i selektywności do węglowodorów nienasyconych niż analogiczne układy z Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i SiO<sub>2</sub> w roli nośników (praca JCR-7).

Kolejnym etapem było poszerzenie badań o inne mieszaniny siarczające: 50% H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> (5SH) i 50% H<sub>2</sub>S/He (5SHe) (praca JCR-9). Szczególnie wysoką aktywność uzyskano po aktywacji mieszaniną 5SHe na katalizatorze, w którym ruten wprowadzono w postaci chlorku rutenu. Aktywność (wyrażona jako szybkość reakcji w  $\mu\text{mol}_{\text{tiofenu}}/\text{s} \cdot \text{g}_{\text{fazy aktywnej}}$ ) katalizatorów rutenowych była, w przeliczeniu na ilość wprowadzonej fazy aktywnej, prawie 20-krotnie wyższa niż komercyjnego układu CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Skład mieszaniny siarczającej miał też wpływ na selektywność reakcji – po aktywacji w mieszaninie siarkowódor-wodór w produktach reakcji obserwowano większą ilość węglowodorów nienasyconych niż po aktywacji w atmosferze siarkowódor-hel.

Celem wyjaśnienia tak wysokiej aktywności katalizatorów RuS<sub>x</sub>/MgF<sub>2</sub> przeprowadzono badania strukturalne wykorzystując takie techniki jak: analiza zawartości siarki, XRD, TPR. Stwierdzono, że na powierzchni preparatów siarczonych w atmosferze 5SHe obecny jest głównie krystaliczny siarczek rutenu, a po aktywacji w warunkach 5SH niewielka ilość siarczku rutenu oraz ruten w postaci metalicznej (praca JCR-10). Wyższa początkowo aktywność preparatów 5SHe malała z czasem reakcji a preparatów 5SH rosła. Po około 5-7 godzinach reakcji aktywność obu preparatów stabilizowała się na niemal jednakowym poziomie. Wyjaśnienie tych obserwacji okazało się kluczem do zrozumienia procesów jakie zachodzą w katalizatorach podczas reakcji. Katalizator 5SHe charakteryzował się dużą początkową zawartością siarki (stosunek molowy S:Ru=4.1) występującej głównie w postaci RuS<sub>2</sub>. W trakcie reakcji katalizator stopniowo tracił aktywność, co przypisano postępującej utracie siarki i zmniejszeniu zawartości RuS<sub>2</sub> (S:Ru po reakcji = 1.9). Z kolei katalizator 5SH w trakcie reakcji stopniowo zwiększał swoją aktywność. Badania XRD katalizatora po reakcji wykazały pojawienie się refleksów od RuS<sub>2</sub>, których nie obserwowano w rentgenogramie katalizatora przed reakcją, stąd wzrost aktywności przypisano pojawieniu się RuS<sub>2</sub>. Na tej podstawie sformułowano wniosek, że wykształcenie aktywnej katalitycznie i stabilnej formy rutenowego katalizatora hydrodesulfuryzacji zachodzi podczas właściwego procesu katalitycznego, a aktywną katalitycznie fazą jest RuS<sub>2</sub> (praca JCR-10).

Opracowany przez nas katalizator  $\text{RuS}_x/\text{MgF}_2$  uzyskał w 2005 roku ochronę patentową: „Katalizator rutenowy, zwłaszcza do procesu hydrodesulfuryzacji oraz sposób jego otrzymywania” (Patent Nr PL 189659 B1 09/2005; M. Wojciechowska, M. Pietrowski).

Podjęto także próby osadzenia rutenu na kulistej formie  $\text{MgF}_2$  i wykorzystania uzyskanych tak katalizatorów w reakcji hydrodesulfuryzacji tiofenu i 3-metylotiofenu (praca JCR-13). Spośród trzech rodzajów  $\text{MgF}_2$  (wszystkie uzyskane w reakcji  $\text{NH}_4\text{F}$  i  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ): (1) bezpostaciowy; (2) kulisty uzyskany w termostacie i (3) kulisty uzyskany z użyciem ogrzewania mikrofalowego, najwyższą aktywność wykazał ruten osadzony na bezpostaciowym fluorku magnezu.

Kolejne prace, wykonane we współpracy z mgr Anitą Wajnert dotyczyły hydrodesulfuryzacji na katalizatorach  $\text{Ir}/\text{MgF}_2\text{-MgO}$ . Siarczek irydu jest, obok siarczku rutenu i osmu, najaktywniejszym z siarczków metali przejściowych. Podobnie jak dla siarczku rutenu, jego struktura, a co za tym idzie także aktywność, silnie zależą od podłoża na którym został osadzony.

Systematyczne badania nad wpływem szeregu czynników na aktywność hydrodesulfuryzacyjną katalizatorów irydowych wykazały, że dominujące znaczenie ma dyspersja irydu. Najwyższą aktywność wykazywał preparat o najwyższej dyspersji (praca JCR-20). Z kolei szereg aktywności dla irydu w zależności od użytego nośnika przedstawiał się następująco:  $\text{MgF}_2\text{-MgO} > \text{MgO} > \text{MgF}_2$ . Wpływ prekursora irydu na aktywność w reakcji HDS tiofenu okazał się nieznaczny, a szereg aktywności był następujący:  $\text{Ir}(\text{acac})_3 > \text{H}_2\text{IrCl}_6 > \text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$  (praca JCR-24).

Za najważniejsze osiągnięcia w zakresie badań nad zastosowaniem  $\text{MgF}_2$  do preparatyki katalizatorów hydrodesulfuryzacji uważam:

1. Uzyskanie rutenowego katalizatora hydrodesulfuryzacji  $\text{Ru}/\text{MgF}_2$  o aktywności wyższej niż komercyjnie stosowany katalizator  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , czy ruten osadzony na powszechnie stosowanych nośnikach ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ).
2. Stwierdzenie, że najważniejszym czynnikiem określającym początkową aktywność HDS preparatów  $\text{RuS}_x/\text{MgF}_2$  jest skład atmosfery siarczacej, a nie rodzaj prekursora fazy aktywnej czy temperatura aktywacji. Najwyższą aktywność uzyskują katalizatory siarczone w atmosferze nie zawierającej wodoru (np. 50%  $\text{H}_2\text{S}/\text{He}$ ).
3. Udowodnienie, że centra aktywne hydrodesulfuryzacji związane są z obecnością krystalicznego  $\text{RuS}_2$  oraz że aktywna i stabilna katalityczna forma katalizatora tworzy się w warunkach reakcji.
4. Uzyskanie katalizatora hydrodesulfuryzacji opartego na irydzie osadzonym na mieszanym nośniku  $\text{MgF}_2\text{-MgO}$  o aktywności większej niż komercyjny katalizator kobaltowo-molibdenowy.

#### Z.2.3.4. Tlenki metali przejściowych osadzone na $MgF_2$ jako katalizatory do usuwania tlenków azotu z gazów odlotowych

Badania nad usuwaniem tlenków azotu na drodze ich rozkładu czy redukcji prowadzone są w zespole prof. Marii Wojciechowskiej od wielu lat. Mój udział w tych badaniach zaowocował współautorstwem w kilku publikacjach naukowych.

W momencie rozpoczęcia prac w tej dziedzinie wiadomo już było, że osadzenie tlenków metali przejściowych na powierzchni  $MgF_2$  może dać niezwykle ciekawe efekty. Z analizy danych literaturowych wynikało, że w reakcji rozkładu i redukcji  $NO_x$ , jednym z najaktywniejszych tlenków jest tlenek miedzi(II) – stąd stał się on podstawowym składnikiem projektowanych przez nas katalizatorów. Pozostałe składniki to: tlenki chromu, które sprawdziły się w redukcji tlenków azotu tlenkiem węgla, oraz tlenki manganu i molibdenu, jako aktywne w procesie utleniania węglowodorów, który to proces jest zazwyczaj jednym z etapów redukcji tlenków azotu do azotu. W badania włączono także układy bitlenkowe złożone z tlenku miedzi i jednego w wymienionych wyżej tlenków.

Już pierwsze testy wykazały trafność podjętego wyboru faz aktywnych. W reakcji redukcji tlenku azotu propenem układ miedziowo-manganowy (Cu-Mn-O) przewyższał bowiem aktywnością katalizatory monotlenkowe (prace JCR-19, Rec-4). Zidentyfikowano także przyczynę wysokiej aktywności układu Cu-Mn-O – obecność struktur spinelowych typu  $Cu_xMn_{3-x}O_4$  na jego powierzchni. Podobne spinele ( $CuCo_2O_4$ ) tworzą się także z udziałem kobaltu (praca JCR-15). Stwierdzono, że dla wszystkich badanych tlenków metali przejściowych optymalna zawartość metalu w katalizatorze oscyluje w przedziale 2-4% wagowych (praca JCR-14).

W gazach spalinowych, oprócz tlenku azotu i węglowodorów obecna jest również para wodna, stąd przeprowadzono badania jej wpływu na aktywność katalizatorów (praca JCR-12). Do testów wybrano najaktywniejsze preparaty: spośród katalizatorów monotlenkowych – miedziowy ( $MFCu_2$ ) i najaktywniejszy spośród bitlenkowych – miedziowo-manganowy  $MFCu_2Mn_4$  (indeksy przy symbolach pierwiastków oznaczają zawartość procentową pierwiastka w katalizatorze). Dla porównania przetestowano także monotlenkowy katalizator manganowy  $MFMn_4$ . Generalnie, obserwowano typowy w tej reakcji, spadek aktywności katalizatorów pod wpływem pary wodnej. Jedynym wyjątkiem był katalizator miedziowy, który zachował swoją pierwotną aktywność podczas reakcji prowadzonej w warunkach utleniających. Najlepszym z badanych katalizatorów okazał się układ bitlenkowy. Konwersja  $NO$  do  $N_2$ , choć ulegała zmniejszeniu po wprowadzeniu 4% obj. pary wodnej, to jednak stabilizowała się na poziomie ~85% dla warunków redukujących i ~60% dla warunków utleniających. Usunięcie pary wodnej skutkowało odtworzeniem początkowej aktywności. Wyjątek stanowiły warunki utleniające, w których notowano trwały spadek aktywności. Podobnie, negatywny wpływ  $H_2O$  rejestrowano dla przereagowania propenu. Wyjątek stanowił katalizator  $MFCu_2Mn_4$ , dla którego w warunkach utleniających konwersja nie ulegała zmianie.

Za największe osiągnięcie związane z tą tematyką uznać należy opracowanie katalizatora  $MFCu_2Mn_4$ , o wyjątkowo wysokiej aktywności w reakcji redukcji tlenku azotu(II) propenem. Na uwagę zasługuje też jego wysoka stabilność katalityczna w warunkach hydrotermalnych. Fakty te skłoniły nas do podjęcia decyzji o ochronie patentowej tego katalizatora: „Katalizator do usuwania tlenków azotu z gazów spalinowych oraz sposób jego otrzymywania” (M. Wojciechowska, M. Zieliński, M. Pietrowski; Patent Nr PL 192374 B1 10/2006).



## **Z.2.4. Omówienie jednotematycznego cyklu prac wchodzących w zakres habilitacji**

**Mariusz Pietrowski**

**Rozprawa habilitacyjna**

**Selektywne uwodornienie chloronitrobenzenu do chloroaniliny  
na metalach szlachetnych osadzonych na fluorku magnezu**

*Dokumentacja do wniosku o wszczęcie postępowania habilitacyjnego  
przed Radą Wydziału Chemii  
Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza  
w Poznaniu*



Z.2.4.1. Wykaz opublikowanych artykułów naukowych stanowiących  
podstawę rozprawy habilitacyjnej  
(Impact Factor wg bazy JCR, udział procentowy autora)

Nr	Publikacja	IF w roku wydania	IF 5-letni	Udział, %
H-1	<b>M. Pietrowski</b> , M. Zieliński, M. Wojciechowska Selective reduction of chloronitrobenzene to chloroaniline on Ru/MgF <sub>2</sub> catalysts. <i>Catal. Lett.</i> , 128 (2009) 31-35.	2.021	1.974	70
H-2	<b>M. Pietrowski</b> , M. Wojciechowska An efficient ruthenium-vanadium catalyst for selective hydrogenation of ortho-chloronitrobenzene. <i>Catal. Today</i> , 142(3-4) (2009) 211-214.	3.526	3.477	80
H-3	<b>M. Pietrowski</b> , M. Wojciechowska Microwave-assisted synthesis of spherical monodispersed magnesium fluoride. <i>J. Fluorine Chem.</i> , 128(3) (2007) 219-223.	1.513	1.868	80
H-4	<b>M. Pietrowski</b> , M. Wojciechowska, The influence of preparation procedure on structural and surface properties of magnesium fluoride support and on the activity of ruthenium catalysts for selective hydrogenation of chloronitrobenzenu. <i>Stud. Surf. Sci. Catal.</i> , 175 (2010) 505-508.	brak	brak	80
H-5	<b>M. Pietrowski</b> , M. Wojciechowska The Origin of Increased Chemoselectivity of Platinum Supported on Magnesium Fluoride in the Hydrogenation of Chloronitrobenzene. <i>Catal. Today</i> , 169 (2011) 217-222.	2.993	3.477	80
H-6	<b>M. Pietrowski</b> , M. Zieliński, M. Wojciechowska High-Selectivity Hydrogenation of Chloronitrobenzene to Chloroaniline over Magnesium Fluoride-Supported Bimetallic Ruthenium-Copper Catalysts. <i>ChemCatChem</i> , 3 (2011) 835-838.	3.345	3.345	70
H-7	<b>M. Pietrowski</b> Selective hydrogenation of ortho-chloronitrobenzene over Ru and Ir catalysts in the conditions of aqueous-phase reforming of bioethanol. <i>Green Chemistry</i> , 13 (2011) 1633-1635.	5.472	6.056	<b>100</b>
H-8	<b>M. Pietrowski</b> Selective hydrogenation of unsaturated functional groups over heterogeneous ruthenium catalysts w "Ruthenium: Properties, Production and Applications" <i>Nova Science Publishers</i> , Editor: David B. Watson, 2011, ISBN: 978-1-61761-550-4.	brak	brak	<b>100</b>
H-9	<b>M. Pietrowski</b> Recent Developments in Heterogeneous Selective Hydrogenation of Halogenated Nitroaromatic Compounds to Halogenated Anilines. <i>Curr. Org. Synth.</i> , (2012) doi: 10.2174/1570212700121291794	3.952	3.991	<b>100</b>
<b>Sumaryczny IF:</b>		<b>22.822</b>	<b>24.188</b>	
<b>Średni IF dla 9 publikacji:</b>		<b>2.536</b>	<b>2.688</b>	
<b>Średni udział autora:</b>				<b>84.4</b>

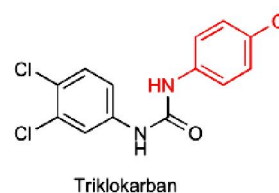
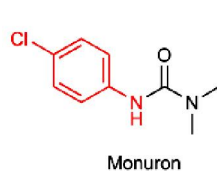
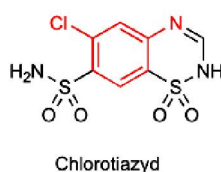




## Z.2.4.2. Wstęp i cel rozprawy habilitacyjnej

Badania wchodzące w zakres niniejszej habilitacji inspirowane były intensywnie ostatnio rozwijaną ideą „zielonej chemii”, zmierzającą do ograniczenia zanieczyszczenia środowiska poprzez optymalizację procesów technologicznych. Znane od lat technologie zastępowane są nowymi, spełniającymi współczesne wymagania proekologiczne, a kataliza poprzez wdrażanie nowych, aktywniejszych i selektywniejszych katalizatorów jest podstawowym narzędziem realizacji tych idei [1, 2]. Mając to na uwadze postawiłem sobie za cel opracowanie katalizatora, który byłby zdolny do uwodornienia chloronitrobenzenu do chloroaniliny ze 100%-ową selektywnością, nawet przy całkowitej konwersji substratu. Nowatorskim elementem tego katalizatora był niekonwencjonalny nośnik katalityczny – fluorek magnezu. Badania obejmowały opracowanie nowych metod syntezy nośnika (metoda „azotanowa”, zol-żel), na którym osadzono ruten, platynę i iryd. Zaplanowano przeprowadzenie charakterystyki fizykochemicznej uzyskanych katalizatorów w celu ustalenia zależności pomiędzy strukturą a aktywnością oraz optymalizację warunków reakcji.

Praktyczne znaczenie reakcji uwodornienia chloronitrobenzenu wynika z szerokiego zastosowania produktów tej reakcji – chloroanilin, które wykorzystywane są do produkcji farmaceutyków, środków ochrony roślin, barwników i pigmentów. Jeden z najpopularniejszych diuretyków – *Chlorotiazyd*, produkowany jest na bazie *m*-chloroaniliny [3]. Szeroko stosowanym izomerem chloronitrobenzenu jest izomer *para*, używany w produkcji herbicydów i insektycydów, takich jak *Monolinuron* i *Monuron*, oraz farmaceutyków i kosmetyków. Służy też do produkcji *Triklokarbanu*, stosowanego w mydłach jako środek antyseptyczny i deodorujący. Popularnym środkiem dezynfekującym jest *Chlorheksydyna* [4] stosowana w środkach do dezynfekcji jamy ustnej. Inne przykłady zastosowań chloroanilin przedstawiłem w dwóch pracach przeglądowych włączonych do habilitacji (prace H-8 i H-9).



Redukcję chloronitrobenzenu przeprowadzić można metodami chemicznymi, elektrochemicznymi oraz katalitycznymi. Wspólną cechą metod chemicznych, jak reakcja Béchampa czy redukcja Zinina, jest konieczność użycia stechiometrycznych ilości reduktora, brak możliwości ponownego jego wykorzystania, a także duże ilości produktów odpadowych (praca H-9). Stąd, wykorzystywane są one rzadko, głównie w praktyce laboratoryjnej. Metoda elektrochemiczna, choć pozbawiona tych wad, ze względu na wysokie koszty jest również rzadko spotykana.

Najefektywniejszą obecnie metodą redukcji chloronitrobenzenu do chloroaniliny, stosowaną na skalę przemysłową, jest metoda katalityczna. Prowadzona jest standardowo sposobem okresowym w reaktorach zbiornikowych (autoklawach) pod zwiększonym ciśnieniem wodoru (2-10 MPa) [5]. Tradycyjnym katalizatorem redukcji grupy nitrowej jest nikiel Raneya [6]. Jednak w przypadku, gdy grupie nitrowej towarzyszy podstawnik halogenowy, nikiel katalizuje także hydrogenolizę wiązania węgiel-halogen, co drastycznie obniża selektywność do chloroaniliny. Próbuje się temu zaradzić wprowadzając do środowiska reakcji inhibitory dehalogenacji, takie jak np. aminy, tioetery, morfolina [7, 8]. Pociąga to za sobą konieczność stosowania drogich metod oczyszczania finalnej chloroaniliny. Nikiel często zastępowany jest platyną – równie aktywną jak nikiel, niestety niewiele bardziej selektywną a znacznie droższą. Chcąc uzyskać wysoką selektywność do chloroaniliny zmuszeni jesteśmy sięgnąć po ruten – metal o najwyższej ze znanych selektywności w omawianej reakcji. Wadą

rutenu jest jednak niższa od platyny aktywność katalityczna. Szczegółowe omówienie i porównanie właściwości katalitycznych różnych metali w reakcji redukcji chloronitrobenzenu przedstawiłem w pracy przeglądowej H-9.

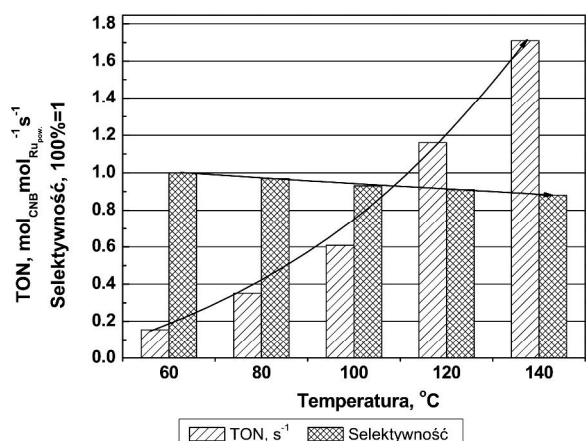
Dużym problemem w reakcji redukcji chloronitrobenzenu (często w pracach naukowych pomijanym), jest zachowanie wysokiej selektywności do chloroaniliny przy dużej konwersji substratu. Wynika to z faktu, że reakcja prowadzona jest zwykle w reaktorze zbiornikowym, stąd z postępem reakcji stężenie substratu spada, a stężenie produktu rośnie. Wobec tego pod koniec reakcji prawdopodobieństwo, że produkt reakcji – chloroanilina – ulegnie hydroodchlorowaniu drastycznie wzrasta. Znaczenie tego problemu, zwłaszcza w praktyce przemysłowej spowodowało, że jego rozwiązanie stało się głównym celem prowadzonych przeze mnie badań.

Wydawało się, że przeprowadzenie redukcji chloronitrobenzenu do chloroaniliny ze 100%-ową selektywnością jest niemożliwe. Próby modyfikowania samych katalizatorów (użycie promotorów, aktywatorów), jak i stosowanie inhibitorów dehalogenacji, nie przynosiły zadowalających efektów. Dopiero w latach 2004-2005 pojawiły się pierwsze, obiecujące wyniki wskazujące na możliwość uzyskania niemal 100%-owej selektywności dzięki użyciu nietypowych nośników ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i SnO<sub>2</sub>) dla platyny i rutenu [9, 10]. Kluczem do uzyskania dużej aktywności i selektywności wydawał się być wybór „odpowiedniego” nośnika. Czy tym „odpowiednim” nośnikiem mógłby być także, stosowany przez nas, fluorek magnezu? Ma on zdolność „aktywowania” naniesionej na jego powierzchnię fazy aktywnej, a uzyskane na jego bazie katalizatory wielokrotnie zaskakiwały swoimi wyjątkowymi właściwościami. Na bazie MgF<sub>2</sub> uzyskano aktywne katalizatory hydrodesulfuryzacji [11-15], redukcji tlenków azotu [16-19], hydroodchlorowania [20-22], amoksydacji [23, 24], utleniania tlenku węgla [25, 26], czy fotodegradacji acetonu [27, 28]. Istniały zatem przesłanki wskazujące na możliwość opracowania katalizatora redukcji chloronitrobenzenu do chloroaniliny o wysokiej aktywności i selektywności na bazie fluorku magnezu. Najodpowiedniejszej fazy aktywnej poszukiwałem wśród metali szlachetnych (Ru, Pt, Ir), oraz układów bimetalicznych Ru-V i Ru-Cu.

W trakcie realizacji badań pojawiły się doniesienia literaturowe [29] o możliwości redukcji grupy nitrowej za pomocą wodoru generowanego *in situ* w reakcji reformingu etanolu w fazie ciekłej (Aqueous-Phase Reforming – APR [30-32]). Obie reakcje (APR i redukcja grupy nitrowej) przebiegają jednocześnie w identycznych warunkach w reaktorze przepływowym. Wyeliminowano dzięki temu drogi i niebezpieczny wodór sprężony. Ten kierunek badań wydał mi się niezwykle atrakcyjny, stąd rozwinąłem go w swoich dalszych pracach. Obecnie tematykę tą realizuję w ramach projektu badawczego finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki: „Selektywne uwodornienie chloronitrobenzenu do chloroaniliny wodorem generowanym *in situ* w reakcji reformingu parowego etanolu” (N N204 181640).

### Z.2.4.3. Omówienie najważniejszych osiągnięć zawartych w pracach przedstawionych do habilitacji

W początkowej fazie badań nad wykorzystaniem fluorku magnezu jako nośnika katalizatorów uwodornienia chloronitrobenzenu, jako fazę aktywną zastosowałem ruten, znany ze swej wysokiej selektywności do chloroaniliny [5, 33]. Praca H-1 zawiera wyniki badań nad aktywnością preparatów Ru/MgF<sub>2</sub> w reakcji redukcji *orto*-chloronitrobenzenu (*o*-CNB) do *orto*-chloroaniliny (*o*-CAN) w fazie ciekłej przy pomocy wodoru pod zwiększonym ciśnieniem w reaktorze zbiornikowym. Katalizatory zawierające 1% wagowy Ru uzyskano metodą impregnacji fluorku magnezu metanolemowym roztworem chlorku bądź karbonylku rutenu. Początkowo reakcję uwodornienia *o*-CNB prowadzono w metanolu. W trakcie badań stwierdzono, że aktywność katalizatora Ru/MgF<sub>2</sub> wzrasta ponad 4-krotnie pod wpływem dodatku wody do metanolewego środowiska reakcji (dla stosunku objętościowego woda:metanol=0.5). Jednocześnie nie stwierdzono większego wpływu wody na selektywność do chloroaniliny (~97%). Wybór optymalnego ciśnienia wodoru nie przedstawiał większych problemów, bowiem obserwowano wyraźne maksimum na krzywej zależności aktywności od ciśnienia H<sub>2</sub> przy wartości 4 MPa, a jednocześnie selektywność do chloroaniliny pozostawała niezmienną.



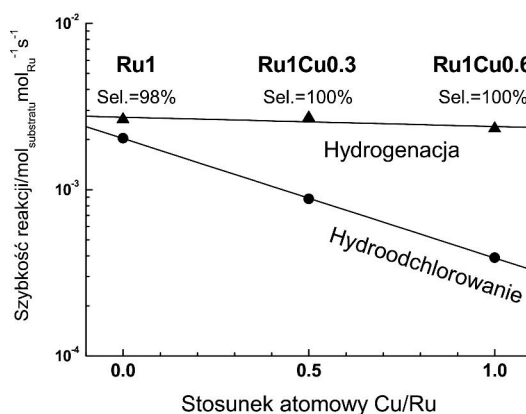
Rys. 1. Wpływ temperatury reakcji na aktywność i selektywność do *o*-CAN podczas uwodornienia *o*-CNB na katalizatorze Ru/MgF<sub>2</sub> (praca H-1).

Wartości 4 MPa, a jednocześnie selektywność do chloroaniliny pozostawała niezmienną. Inaczej przedstawiała się zależność aktywności i selektywności od temperatury reakcji (Rys. 1) (praca H-1). Obserwowano niemal liniowy wzrost aktywności i spadek selektywności ze wzrostem temperatury reakcji od 60 do 140°C. Wobec stosunkowo niskiej aktywności w temperaturze 60°C, jako optymalną wybrano temperaturę 80°C mimo, że w temperaturze tej obserwowano już nieznaczny spadek selektywności. Stosując dwa różne źródła rutenu (RuCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O i Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>) oraz różne warunki wstępnej aktywacji (bezpośrednia redukcja wodorem, bądź redukcja poprzedzona utlenieniem), spreparowano

serię katalizatorów o różnej dyspersji rutenu. Stwierdzono, że w badanym zakresie dyspersji aktywność katalizatorów wzrasta ze spadkiem dyspersji metalu, a selektywność praktycznie się nie zmienia.

W kolejnej pracy (H-2) podjęto próbę poprawy właściwości katalizatorów rutenowych domieszkując je wanadem. Dodatek wanadu miał na celu odseparowanie krystalitów rutenu od siebie i wygenerowanie nowych centrów rutenowych na granicy faz Ru-V, na co wskazywały przesłanki literaturowe [34]. Spreparowano serię katalizatorów bimetalicznych zawierających 1% wag. rutenu dotowany różnymi ilościami wanadu (0.1, 0.5 i 1.0% wag.). Podczas reakcji w fazie ciekłej, nawet niewielka domieszka wanadu w katalizatorach rutenowych znacznie, (3-krotnie) zwiększa aktywność katalityczną, niestety kosztem nieznacznego spadku selektywności do *o*-CAN. Wzrost aktywności obserwowano także w reakcji w fazie gazowej, jednak nie był on tak wyraźny, a selektywność z jaką uzyskiwano *orto*-chloroanilinę, była stosunkowo niska (60-90%). Na podstawie badań w podczerwieni z użyciem CO jako sondy chemicznej ustalono, że obserwowany wzrost aktywności pod wpływem dodatku wanadu związany jest z generowaniem nowych centrów Ru<sup>δ+</sup>, na których adsorbuje się *o*-CNB.

Obiecujące wyniki uzyskane dla bimetalicznych katalizatorów Ru-V/MgF<sub>2</sub> stały się inspiracją do podjęcia próby poprawy selektywności poprzez domieszkowanie rutenu miedzią (praca H-6). Katalizatory otrzymano metodą współimpregnacji nośnika roztworem chlorku rutenu i azotanu miedzi. Podczas redukcji chloronitrobenzenu do chloroaniliny, hydroodchlorowanie jest główną przyczyną obniżenia selektywności do chloroaniliny. Hydroodchlorowaniu ulega głównie produkt reakcji – chloranilina, choć niekiedy dotyczy także substratu – chloronitrobenzenu [7]. Stąd, podejmuje się szereg działań celem wyeliminowania tej niepożądanego reakcji. Reakcje hydrogenolizy (w tym także hydrodehalogenacji), uważane są za reakcje strukturalnie wrażliwe, stąd naturalnym sposobem ich eliminacji wydaje się zmiana struktury katalizatora, na przykład przez wprowadzenie



Rys. 2. Porównanie aktywności katalizatorów Ru-Cu/MgF<sub>2</sub> w dwóch niezależnie przeprowadzonych reakcjach:

- hydrogenacji *o*-CNB do *o*-CAN (podano selektywność do *o*-CAN) i
- hydroodchlorowania *o*-CAN do aniliny (praca H-6).

drugiego metalu. Przeprowadzone badania potwierdziły te przypuszczenia – nawet niewielka domieszka miedzi do katalizatora 1%Ru/MgF<sub>2</sub> zwiększała selektywność do *o*-CAN z 98% do 100%, choć odbyło się to kosztem nieznacznego spadku aktywności katalizatora Rys. 2.

Ponieważ reakcji hydroodchlorowania ulega głównie chloroanilina, przeprowadzono testy mające na celu określenie zdolności badanych katalizatorów do hydrogenolizy wiązania C-Cl. Stwierdzono, że proporcjonalnie do ilości wprowadzonej miedzi spada aktywność hydrodehalogenacyjna katalizatorów Ru-Cu/MgF<sub>2</sub>. Wobec tego, wzrost selektywności w reakcji redukcji *o*-CNB do *o*-CAN pod wpływem dodatku miedzi przypisać można obniżeniu aktywności hydrodehalogenacyjnej.

Aktywność bimetalicznych katalizatorów Ru-Cu/MgF<sub>2</sub> zbadano także w reakcji hydrogenacji *o*-CNB do *o*-CAN w fazie gazowej w reaktorze przepływowym. Przy 50%-owej konwersji *o*-CNB uzyskano selektywność w kierunku *o*-CAN na poziomie 97-98%. Są to wartości dużo wyższe niż te otrzymane dla monometalicznych układów rutenowych (S= 60-90%). Jedynym produktem ubocznym była anilina.

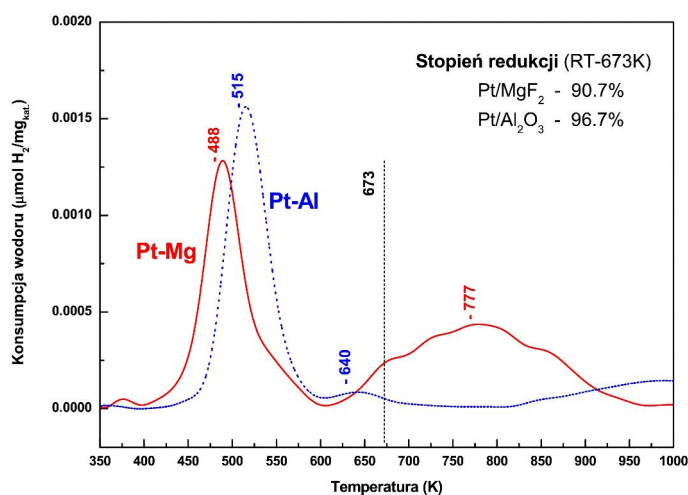
Podczas reakcji uwodornienia chloronitrobenzenu zwykle obserwuje się spadek selektywności w kierunku chloroaniliny wraz ze wzrostem stopnia przemiany substratu. Wynika to z faktu, że obie reakcje (hydrogenacja grupy nitrowej i hydroodchlorowanie chloroaniliny) mogą zachodzić na tych samych centrach aktywnych i w miarę wyczerpywania się substratu przemiana podlega produkt reakcji – chloroanilina. Potwierdzają to także badania przeprowadzone z użyciem katalizatorów Ru-Cu/MgF<sub>2</sub>, z których wynika, że 100%-ową selektywność można utrzymać przy konwersji *o*-CNB sięgającej 95-98%. Przy wyższej konwersji obserwowano stopniowy spadek selektywności. W świetle faktu, że aktywność hydrodehalogenacyjna katalizatorów bimetalicznych, choć znacznie ograniczona,

nie została całkowicie wyeliminowana, obserwowany spadek selektywności przy konwersji bliskiej 100% wydaje się zrozumiały.

Jedną z największych zalet katalizatorów heterogenicznych wykorzystywanych w procesach okresowych jest łatwość ich wyizolowania ze środowiska reakcji i możliwość ponownego użycia. W celu określenia stabilności katalizatorów Ru-Cu/MgF<sub>2</sub> poddano je czterem cyklom reakcyjnym. Ustalono, że spadek aktywności po pierwszym cyklu reakcyjnym wyniósł 25-30%, a po kolejnych około 10%.

Katalizatory Ru-Cu/MgF<sub>2</sub> poddano szczegółowym badaniom strukturalnym z użyciem takich technik jak: XRD, TPR i FTIR z adsorpcją CO i pomiary chemisorpcji wodoru. W dyfraktogramach katalizatorów Ru-Cu/MgF<sub>2</sub> nie obserwowano refleksów pochodzących od metalicznego rutenu i miedzi, stąd należało się spodziewać wysokiej dyspersji fazy aktywnej. Przeczyły temu pomiary ilości chemisorbowanego wodoru, które dawały średnią wielkość krystalitów rutenu 36-151 nm. Sprzeczność ta spowodowana była tłumieniem chemisorpcji wodoru w wyniku zjawiska silnych oddziaływań metal-nośnik (SMSI), a w przypadku katalizatorów bimetalicznych także z pokrywania powierzchni rutenu przez niezdolne do chemisorpcji wodoru atomy miedzi (praca H-6). Dzięki badaniom w podczerwieni zaadsorbowanego tlenku węgla wykazano, że ruten i miedź tworzą bimetaliczne krystality o dużej homogeniczności, w których atomy miedzi obsadzają w pierwszej kolejności centra rutenowe o niskiej koordynacji [35, 36]. Na centrach tych zachodzi hydrodehalogenacja, stąd ich zablokowanie przez atomy miedzi hamuje tę niepożądaną uboczną reakcję, przyczyniając się tym samym do wzrostu selektywności do chloroaniliny podczas redukcji chloronitrobenzenu. Dużą homogeniczność bimetalicznych krystalitów Ru-Cu potwierdziły także badania TPR-H<sub>2</sub>. Praca H-6 była pierwszą próbą zastosowania katalizatorów rutenowo-miedziowych w reakcji uwodornienia chloronitrobenzenu do chloroaniliny.

Kierując się licznymi doniesieniami literaturowymi o wysokiej aktywności platyny, oraz o pozytywnym wpływie oddziaływań metal-nośnik na jej selektywność w reakcji uwodornienia chloronitrobenzenu [9, 37-39], podjąłem badania nad układem Pt/MgF<sub>2</sub>. Pierwsze informacje na temat dobrych właściwości platyny w reakcji uwodornienia chloronitrobenzenu do chloroaniliny pochodzą od Coq i współpracowników [40-44]. Prace te, a także szereg późniejszych publikacji omówiłem szerzej w swojej pracy przeglądowej H-9. Wysoką aktywność platyny potwierdziły też moje badania, które wykazały, że w reakcji redukcji *o*-CNB układ Pt/MgF<sub>2</sub> jest prawie 30-krotnie aktywniejszy od układu Ru/MgF<sub>2</sub> (prace H-1 i H-5) (szybkość reakcji wyrażona w g<sub>CNB</sub>/g<sub>kat</sub>·h wynosiła odpowiednio: 2 dla katalizatora Ru/MgF<sub>2</sub> i 60 dla katalizatora Pt/MgF<sub>2</sub>). O dużym wpływie nośnika na właściwości



Rys. 3. Profile TPR-H<sub>2</sub> katalizatorów Pt/MgF<sub>2</sub> i Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (praca H-5).

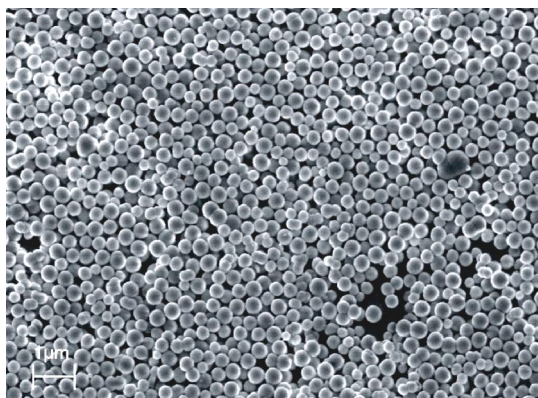
platyny świadczy fakt, że katalizator zawierający 1% wagowy Pt uzyskany przez impregnację fluoru magnezu roztworem kwasu sześciochloroplatynowego był 5-krotnie aktywniejszy niż analogiczny katalizator Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Zdecydowanie wyższa też była selektywność w kierunku *orto*-chloroaniliny, która wynosiła 96.6% dla układu Pt/MgF<sub>2</sub>, podczas gdy dla Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tylko 79.8%. Wykorzystując dostępne techniki badawcze (chemisorpcja wodoru, FTIR, TPR), przeprowadzono badania zmierzające do wyjaśnienia przyczyn tak dużej aktywności i selektywności



układu Pt/MgF<sub>2</sub> (praca H-5). Z pomiarów chemisorpcji wodoru wynikało, że ilość chemisorbowanego wodoru, a co za tym idzie liczba atomów platyny dostępnych na powierzchni katalizatorów Pt/MgF<sub>2</sub> i Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> była bardzo zbliżona, zatem to nie dyspersja metalu była źródłem różnic w aktywności i selektywności obu katalizatorów.

Badania TPR-H<sub>2</sub> katalizatorów Pt/MgF<sub>2</sub> wykazały, że 10% platyny redukuje się w temperaturze powyżej 400°C, zatem na powierzchni typowego katalizatora redukowanego w 400°C pozostaje 10% platyny w formie niezredukowanej – Rys. 3. Obecność centrów z platyną na wyższych stopniach utlenienia potwierdzono też w badaniach w podczerwieni zaadsorbowanego CO, które wykazały obecność centrów Pt<sup>δ+</sup> na powierzchni preparatów Pt/MgF<sub>2</sub>. Nie obserwowano natomiast takich centrów na powierzchni układu Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Można przypuszczać, że ich obecność związana jest z oddziaływaniami pomiędzy platyną a silnie elektroujemnymi atomami fluoru zachodzącymi na granicy faz Pt–MgF<sub>2</sub>. Wiele cennych informacji dostarczyły badania w podczerwieni zaadsorbowanego nitrobenzenu (praca H-5). Wskazują one na udział centrów kwasowych nośnika sąsiadujących z krystalitami platyny w adsorpcji nitrobenzenu na powierzchni katalizatorów Pt/MgF<sub>2</sub>. Centra adsorpcji nitrobenzenu charakteryzuje duża heterogeniczność, co zwiększa szansę na to, że są wśród nich centra o optymalnej mocy i geometrii sprzyjającej zajściu reakcji uwodornienia grupy nitrowej. Pewną rolę w kształtowaniu właściwości katalitycznych odgrywać także mogą centra na granicy faz Pt–MgF<sub>2</sub>, zbudowane jak się wydaje z częściowo utlenionych atomów Pt<sup>δ+</sup> generowanych w wyniku oddziaływania z silnie elektroujemnymi jonami fluoru.

Dużą część mojej działalności naukowej dotyczy metod syntezy i charakterystyki nowych form fluoru magnezu. Stosowana przez nas standardowo procedura syntezy MgF<sub>2</sub> polega na przeprowadzeniu reakcji węglanu magnezu z roztworem kwasu fluorowodorowego, stąd zyskała nazwę „metody węglanowej”. Zoptymalizowana procedura polega na powolnym wkraplaniu roztworu kwasu fluorowodorowego (~40%) do zawiesiny węglanu magnezowego w wodzie, odparowaniu do sucha i kalcynacji powstałego osadu zwykle w temperaturze 400°C. Uzyskany tą metodą MgF<sub>2</sub> charakteryzuje się powierzchnią właściwą rzędu 40-50 m<sup>2</sup>/g i dobrze rozwiniętą strukturą porowatą. Metoda ta objęta jest ochroną patentową: „Nowy nośnik katalityczny o wysokiej odporności chemicznej



Rys. 4. Zdjęcie kulistego fluoru magnezu z elektronowego mikroskopu skaningowego (SEM) (praca H-3).

*i sposób jego otrzymywania*” (PL 191845 B1 07/2006; M. Wojciechowska, M. Pietrowski, S. Łomnicki). „Węglanowy” MgF<sub>2</sub> stosowany jest w większości badań prezentowanych w niniejszej rozprawie.

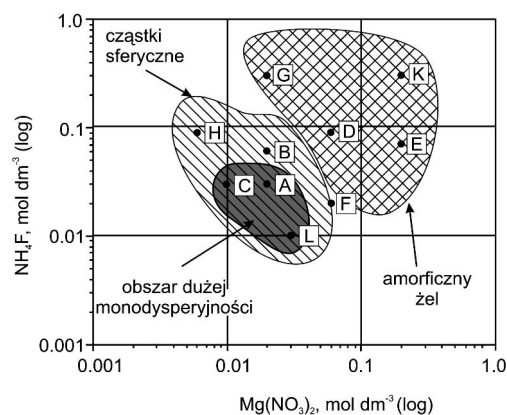
W latach 2005-2009 prowadziłem badania nad nowymi metodami preparatyki fluoru magnezu. Inspiracją do ich podjęcia była praca Matijevića [45], w której używając NaF i MgCl<sub>2</sub> otrzymywano fluorek magnezu w formie kulistych cząstek o wielkości 0.3-1.0 μm. W badaniach katalitycznych niezmiernie istotne jest zachowanie wysokiej czystości chemicznej badanych preparatów. W metodzie Matijevića obok MgF<sub>2</sub>, powstawać może także NaMgF<sub>3</sub>, a użyte prekursorzy mogą stać się źródłem zanieczyszczeń MgF<sub>2</sub> zaadsorbowanymi jonami Na<sup>+</sup> i Cl<sup>-</sup>. W opracowanej przeze mnie metodzie źródłem magnezu był Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, a fluoru NH<sub>4</sub>F. Oba związki rozkładają się podczas kalcynacji dając w efekcie czysty chemicznie MgF<sub>2</sub> (praca H-3). W literaturze przedmiotu nie spotkałem wzmianki na temat syntezy MgF<sub>2</sub> w formie kulistych cząstek z użyciem takiego zestawu związków wyjściowych. Choć z prekursorów tych możliwe jest uzyskanie kulistych cząstek stosując tradycyjne ogrzewanie przeponowe, w celu uzyskania układów o jak największej monodispersyjności

użyłem ogrzewania mikrofalowego. Pozwoliło to na uzyskanie kulistych cząstek  $MgF_2$  o wielkości 0.26-0.36 $\mu m$  i bardzo dużej monodispersyjności (odchylenie standardowe wielkości cząstek od wartości średniej wynosiło 7-15%) – Rys. 4. Ustalono, że największą monodispersyjnością cechowały się preparaty uzyskane przy stężeniu azotanu magnezu i fluorku amonowego w zakresie 0.01-0.03 mol/dm<sup>3</sup> - Rys. 5. Zwiększenie stężenia roztworów prekursorów prowadziło do uzyskania amorficznego żelu  $MgF_2$ , który wraz z formą kulistą wykorzystano w dalszych badaniach jako nośnik w katalizatorach redukcji chloronitrobenzenu.

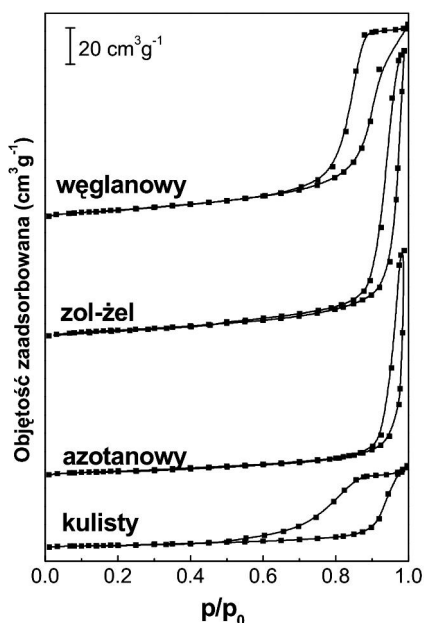
Kulisty  $MgF_2$  poddano badaniom XRD, BET, DTA/TG i FTIR. Badania dyfraktometryczne potwierdziły typową dla  $MgF_2$  strukturę krystaliczną typu rutylu. Obserwowano stopniowy wzrost krystaliczności wraz ze wzrostem temperatury kalcynacji. Kulisty fluorok magnezu posiada powierzchnię właściwą rzędu 21 m<sup>2</sup>/g (po kalcynacji w temperaturze 200°C), która spada do 8 m<sup>2</sup>/g po kalcynacji w temperaturze 400°C. Pętla histerezy w izotermie niskotemperaturowej adsorpcji-desorpcji azotu jest kombinacją pętli histerezy typu H1 i H2, przypisywanym porom z wąską szybką (praca H-4). Ze wzrostem temperatury kalcynacji następuje stopniowa dehydratacja  $MgF_2$ , a następnie dehydroksylacja, na co wskazuje obecność endotermicznego piku na krzywej DTA oraz spadek intensywności pasm pochodzących od grup hydroksylowych w widmach FTIR.

Stosując roztwory  $NH_4F$  i  $Mg(NO_3)_2$  o stężeniu 0.1 mol/dm<sup>3</sup> otrzymałem  $MgF_2$  w postaci amorficznego żelu (praca H-4). Preparat kalcynowany w temperaturze 400°C posiadał powierzchnię właściwą wynoszącą 22 m<sup>2</sup>/g, zatem znacznie większą niż forma sferyczna uzyskana przy niższych stężeniach z tych samych prekursorów. Izoterma adsorpcji-desorpcji azotu typu IV i pętla histerezy H1 wskazywały na obecność porów cylindrycznych (Rys. 6). Ten typ  $MgF_2$  nazwałem „azotanowym”.

Bardzo podobną strukturę (kształt izotermi i pętli histerezy - Rys. 6) posiada  $MgF_2$  uzyskany całkowicie odmienną metodą – metodą zol-żel (praca H-4). Inspirowany wielokrotnie pojawiającymi się na konferencjach naukowych pytaniami o możliwość uzyskania wielkopowierzchniowego fluorku magnezu, podjąłem badania w tym kierunku. Dużą nadzieję dawała metoda zol-żel [46], polegająca na reakcji metanolanu magnezu z fluorowodorem rozpuszczonym w bezwodnym metanolu. Otrzymany tą metodą  $MgF_2$ , po kalcynacji w temperaturze 200°C, posiadał powierzchnię właściwą sięgającą 211 m<sup>2</sup>/g, która jednakże malała do znanej nam wartości 37 m<sup>2</sup>/g po obróbce termicznej w 400°C. Uzyskany metodą zol-żel fluorok magnezu był niemal identyczny pod względem właściwości fizykochemicznych, jak  $MgF_2$  otrzymywany metodą węglanową (praca H-4). Charakteryzował się podobną powierzchnią właściwą, porowatością, odpornością termiczną. Duże podobieństwa pomiędzy tymi dwoma preparatami uwidoczniły się także w podobnych właściwościach katalizatorów Ru/ $MgF_2$  w reakcji redukcji chloronitrobenzenu. Zainteresowanie metodą



Rys. 5. Wpływ stężenia  $NH_4F$  i  $Mg(NO_3)_2$  na postać osadu  $MgF_2$  (praca H-3).



Rys. 6. Izotermie adsorpcji azotu na  $MgF_2$  (praca H-4).

zol-żel zaowocowało (o czym wspominam w poprzednim rozdziale: Z.2.3.3.), opracowaniem w naszej grupie badawczej nowej, jednoetapowej metody syntezy nośników mieszanych  $MgF_2$ - $MgO$  pozwalającej na precyzyjną kontrolę zawartości  $MgO$ .

Opisane wyżej cztery rodzaje  $MgF_2$  (węglanowy, azotanowy, kulisty, zol-żel) użyto jako nośniki dla rutenowych katalizatorów redukcji *orto*- i *para*-chloronitrobenzenu (praca H-4). Reakcję prowadzono w fazie ciekłej w środowisku czystego metanolu. Najwyższą aktywność wykazywał ruten osadzony na kulistej formie fluoru magnezu, a najniższą osadzony na „azotanowym”  $MgF_2$ . Nie stwierdzono natomiast znaczącego wpływu sposobu preparatyki  $MgF_2$  na selektywność w kierunku chloroaniliny. Jednocześnie, wszystkie katalizatory  $Ru/MgF_2$  były aktywniejsze i selektywniejsze od analogicznego układu  $Ru/Al_2O_3$ .

Podejmowane przeze mnie dotychczas próby zwiększenia aktywności i/lub selektywności katalizatorów w redukcji chloronitrobenzenu polegały na modyfikacji katalizatorów poprzez zastosowanie różnych metod syntezy nośnika oraz dodatek drugiego metalu. Dało to w efekcie katalizatory o niemal 100%-owej selektywności ( $Ru-Cu/MgF_2$ ) i bardzo wysokiej aktywności ( $Pt/MgF_2$ ). Układ  $Ru-Cu/MgF_2$ , choć niezwykle selektywny, odznaczał się dość niską aktywnością, a 100%-ową selektywność udawało się utrzymać przy konwersji nie przekraczającej 95-98%. Z kolei bardzo aktywny katalizator  $Pt/MgF_2$  osiągał selektywność do chloroaniliny na poziomie 97%. Wyniki uzyskane dla katalizatorów irydowych, również nie rokowały sukcesu. Dalsze badania mogły pójść w kierunku kolejnych modyfikacji fazy aktywnej, zastosowania nowych sposobów preparatyki nośnika, katalizatorów, czy sposobów aktywacji, itd. Analizując literaturę z tego obszaru wiedzy natrafiłem jednak na niezwykle interesującą pracę [29], w której wykorzystano reakcję reformingu etanolu w fazie ciekłej metodą przepływową (Aqueous Phase Reforming – APR), jako źródło wodoru do uwodornienia nitrobenzenu i fenolu. Skoro możliwe było uwodornienie nitrobenzenu do aniliny, to nie powinno też być problemu z uwodornieniem chloronitrobenzenu do chloroaniliny. Niewiadomą była możliwa do uzyskania wystarczająco wysoka selektywność do chloroaniliny.

Już pierwsze testy wykazały ogromny potencjał jaki tkwił w nowym układzie reakcyjnym, który w pracy H-7 oznaczyłem skrótem APR/Hyd (od Aqueous Phase Reforming/Hydrogenation). Obawy związane z selektywnością okazały się bezpodstawne. Katalizatory  $Ru/MgF_2$  i  $Ir/MgF_2$ , które podczas reakcji w tradycyjnym reaktorze zbiornikowym nie były w stanie przekroczyć bariery 98% selektywności w kierunku chloroaniliny, w układzie APR/Hyd osiągały selektywność 100%-ową. Aktywność katalizatorów rutenowych wynosiła  $0.24 \text{ g}_{CNB}/\text{g}_{kat}\cdot\text{h}$  dla układu  $Ru/MgF_2$ , a dla katalizatora  $Ru/Al_2O_3$  osiągnęła  $0.26 \text{ g}_{CNB}/\text{g}_{kat}\cdot\text{h}$ . Najwyższą aktywność wykazywały katalizatory platynowe ( $0.29$  i  $0.43 \text{ g}_{CNB}/\text{g}_{kat}\cdot\text{h}$  odpowiednio dla platyny osadzonej na  $MgF_2$  i  $Al_2O_3$ ), jednak ich selektywność do *o*-CAN była wyraźnie niższa (72-76%). Testy katalityczne prowadzono przy małej konwersji *o*-CNB (20-35%). Dalsze badania wykazały jednak, że nawet przy całkowitej konwersji *o*-CNB, jedynym produktem przemian *o*-CNB na katalizatorach rutenowych i irydowych była *o*-CAN. Analiza gazowych produktów reakcji APR/Hyd wykazała obecność tlenku węgla w produktach reakcji dla katalizatorów rutenowych i irydowych, co sugerowało jego udział w redukcji grupy nitrowej. Rzeczywiście, podczas reakcji w tradycyjnym reaktorze zbiornikowym, zastępując wodór tlenkiem węgla, możliwe było osiągnięcie 100%-owej selektywności, podczas gdy w obecności wodoru zaledwie 98%. Redukcja grupy nitrowej przy użyciu CO jest reakcją znaną od lat [47-49]. Jeden z proponowanych mechanizmów zakłada deoksygenację grupy nitrowej do odpowiedniego związku nitrenowego, który przekształca się w grupę aminową poprzez wyrwanie protonu z cząsteczki wody. Przyjęcie takiego mechanizmu mogło być dobrym wytłumaczeniem 100%-owej selektywności w reakcji redukcji chloronitrobenzenu do chloroaniliny.

Celem badań prowadzonych w ramach niniejszej rozprawy habilitacyjnej było opracowanie katalizatora redukcji chloronitrobenzenu do chloroaniliny o 100%-owej selektywności, nawet przy całkowitej konwersji substratu. W Tabeli 1 zestawiono właściwości katalityczne badanych układów



wyrażając aktywność jako pozorną szybkość reakcji ( $g_{\text{CNB}}/g_{\text{kat}} \cdot h$ ). Takie ujednoczenie jednostek w poszczególnych publikacjach było niemożliwe, ze względu na różne wymagania recenzentów, wśród których nie ma zgodności, co do najlepszego sposobu wyrażania aktywności katalitycznej.

**Tabela. 1. Aktywność i selektywność metali osadzonych na  $MgF_2$  w reakcji redukcji *orto*-chloronitrobenzenu do *orto*-chloroaniliny.**

Katalizator $Me/MgF_2$	Pozorna szybkość reakcji, $g_{\text{CNB}}/g_{\text{kat}} \cdot h$	Selektywność w kierunku <i>o</i> -CAN, %	Możliwość uzyskania 100% selektywności przy 100% konwersji
<b><i>Autoklaw/<math>H_2</math></i></b>			
<b>Ru/<math>MgF_2</math></b>	~2.0	97-99	nie
<b>Ru-Cu/<math>MgF_2</math></b>	~2.0	~100	nie
<b>Ru-V/<math>MgF_2</math></b>	~8.0	~97	nie
<b>Pt/<math>MgF_2</math></b>	~60.0	~97	nie
<b><i>APR/<math>H_{\text{yd}}</math></i></b>			
<b>Ru/<math>MgF_2</math></b>	0.24	~100	<b>tak</b>
<b>Ir/<math>MgF_2</math></b>	0.10	~100	<b>tak</b>
<b>Pt/<math>MgF_2</math></b>	0.29	76	nie

W reakcji uwodornienia chloronitrobenzenu do chloroaniliny wodorem pod ciśnieniem w reaktorze zbiornikowym, najwyższą aktywność wykazały katalizatory platynowe, które były 30-krotnie aktywniejsze od katalizatorów rutenowych. Te ostatnie jednakże wykazywały nieco wyższą selektywność do *o*-CAN sięgającą 99%. Aktywność katalizatorów rutenowych można czterokrotnie zwiększyć dodając wanad, co odbywa się jednak kosztem obniżenia selektywności do *o*-CAN. Niemal 100%-ową selektywność osiągnęły bimetaliczne katalizatory Ru-Cu/ $MgF_2$ , jednak nawet one nie były w stanie zapewnić 100%-owej selektywności przy całkowitej konwersji *o*-CNB.

Kluczem do uzyskania 100%-owej selektywności przy całkowitej konwersji *o*-CNB było zastąpienie tradycyjnej redukcji wodorem w reaktorze zbiornikowym metodą przepływową, APR/Hyd. Choć szybkość reakcji w metodzie przepływowej APR/Hyd jest o rząd wielkości niższa niż redukcji wodorem w autoklawie, to 100%-owa selektywność osiągnięta przy całkowitej konwersji w metodzie APR/Hyd i ciągły, przepływowy charakter reakcji zachęcają do dalszych badań. Prace realizowane obecnie w ramach projektu badawczego N N204 181640 mają na celu optymalizację warunków reakcji APR/Hyd pod kątem maksymalizacji jej wydajności.

#### Z.2.4.4. Podsumowanie – elementy nowości naukowej

Wyniki uzyskane podczas realizacji badań wchodzących w zakres rozprawy habilitacyjnej pozwalają na sformułowanie wniosków natury ogólnej, dotyczących możliwości użycia fluoru magnezu jako nośnika metalicznych faz aktywnych, ich struktury i właściwości katalitycznych w reakcji selektywnej redukcji chloronitrobenzenu do chloroaniliny. Elementy nowości naukowej sformułowano w postaci następujących wniosków:

1. Udowodniono, że fluorok magnezu może być z powodzeniem stosowany jako nośnik w katalizatorach redukcji chloronitrobenzenu. Użycie  $MgF_2$  pozwala na osiągnięcie wyższej aktywności i/lub selektywności niż przy zastosowaniu tradycyjnego  $\gamma-Al_2O_3$ , bądź katalizatorów komercyjnych.
2. Po raz pierwszy zastosowano bimetaliczne katalizatory  $Ru-Cu/MgF_2$  do redukcji chloronitrobenzenu do chloroaniliny. Wykazano, że zdolne są one do redukcji *ortho*-chloronitrobenzenu do *ortho*-chloroaniliny ze 100%-ową selektywnością, przy konwersji sięgającej 95-98%.
3. Wykazano, że wysoka selektywność katalizatorów  $Ru-Cu/MgF_2$  w redukcji *o*-CNB do *o*-CAN wynika z ograniczenia aktywności hydrodehalogenacyjnej, które jest spowodowane blokowaniem centrów rutenowych o niskiej koordynacji przez lokujące się na nich preferencyjnie atomy miedzi.
4. Uzyskano katalizator platynowy ( $Pt/MgF_2$ ) o 5-krotnie wyższej aktywności niż analogiczny układ  $Pt/Al_2O_3$  i selektywności do chloroaniliny wynoszącej 96.6%.
5. Sformułowano hipotezę tłumaczącą wysoką aktywność katalizatorów  $Pt/MgF_2$  w reakcji redukcji *o*-CNB. Zakłada ona, że w adsorpcji chloronitrobenzenu udział biorą centra kwasowe nośnika (koordynacyjnie nienasycone jony magnezu) położone w bezpośrednim sąsiedztwie krystalitów platyny.
6. Po raz pierwszy zastosowano promieniowanie mikrofalowe do syntezy fluoru magnezu o kulistych cząstkach wielkości 0.25-0.26 $\mu m$  w reakcji azotanu magnezu i fluoru amonowego. Opracowano metodę preparatyki pozwalającą na uzyskanie  $MgF_2$  o wysokiej monodispersyjności cząstek (odchylenie standardowe wielkości cząstek od wartości średniej = 7-15%) i wysokiej czystości chemicznej oraz przeprowadzono charakterystykę struktury i właściwości powierzchniowych kulistego  $MgF_2$ .
7. Udowodniono pozytywny wpływ dodatku wody do alkoholowego środowiska reakcji na aktywność katalizatorów  $Ru/MgF_2$  w reakcji redukcji *o*-CNB do *o*-CAN.
8. Wykazano, że redukcję chloronitrobenzenu do chloroaniliny prowadzić można na katalizatorach  $Ru/MgF_2$  i  $Ir/MgF_2$  w roztworze etanol-woda bez konieczności dostarczania wodoru z zewnątrz. Możliwe jest to dzięki jednoczesnemu przeprowadzeniu reakcji redukcji grupy nitrowej i reformingu etanolu w fazie ciekłej (Aqueous-Phase Reforming – APR).
9. Udowodniono, że redukcję grupy nitrowej chloronitrobenzenu można przeprowadzić w tradycyjnym reaktorze zbiornikowym za pomocą tlenku węgla z dużo wyższą selektywnością (>99.9%) niż za pomocą wodoru (~98%).
10. Wytlumaczono wysoką selektywność katalizatorów  $Ru/MgF_2$  i  $Ir/MgF_2$  w reakcji hydrogenacji prowadzonej w warunkach reformingu etanolu w fazie ciekłej (APR/Hyd), która zakłada udział CO w redukcji grupy nitrowej. Tlenek węgla powstaje na tych katalizatorach w reakcji reformingu etanolu w fazie ciekłej.



#### Z.2.4.5. Literatura

- [1] T. Paryjczak, Promowanie zrównoważonego rozwoju przez zieloną chemię, część 1, Problemy Ekorozwoju – Problems of Sustainable Development, 3 (2008) 39-44.
- [2] P.T. Anastas, L.B. Bartlett, M.M. Kirchoff, T.C. Williamson, The role of catalysis in the design, development, and implementation of green chemistry, *Catal. Today*, 55 (2000) 11-22.
- [3] M. Hropot, H.-J. Lang, Diuretics, in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, 2003.
- [4] J. Siebert, H.-P. Harke, Disinfectants, in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, 2003.
- [5] X. Wang, M. Liang, J. Zhang, Y. Wang, Selective hydrogenation of aromatic chloronitro compounds, *Curr. Org. Chem.*, 11 (2007) 299-314.
- [6] L.K. Doraiswamy, *Organic synthesis engineering*, Oxford University Press US, 2001.
- [7] S. Nishimura, *Handbook of heterogeneous catalytic hydrogenation for organic synthesis*, Wiley-Interscience, 2001.
- [8] J.R. Kosak, T.A. Johnson, *Catalysis of organic reactions*, CRC Press, 1994.
- [9] J.L. Zhang, Y. Wang, H. Ji, Y.G. Wei, N.Z. Wu, B.J. Zuo, Q.L. Wang, Magnetic nanocomposite catalysts with high activity and selectivity for selective hydrogenation of ortho-chloronitrobenzene, *J. Catal.*, 229 (2005) 114-118.
- [10] B.J. Zuo, Y. Wang, Q.L. Wang, J.L. Zhang, N.Z. Wu, L.D. Peng, L.L. Gui, X.D. Wang, R.M. Wang, D.P. Yu, An efficient ruthenium catalyst for selective hydrogenation of ortho-chloronitrobenzene prepared via assembling ruthenium and tin oxide nanoparticles, *J. Catal.*, 222 (2004) 493-498.
- [11] A. Wajnert, M. Wojciechowska, M. Pietrowski, W. Przystajko, Novel supported catalyst for hydrodesulfurization reaction, *Catal. Commun.*, 9 (2008) 1493-1496.
- [12] M. Wojciechowska, M. Zielinski, M. Pietrowski,  $MgF_2$  as a non-conventional catalyst support, *J. Fluorine Chem.*, 120 (2003) 1-11.
- [13] M. Wojciechowska, M. Pietrowski, B. Czajka, S. Lomnicki, Influence of activation and the HDS reaction on the structure of magnesium fluoride-supported Ru catalysts derived from ruthenium chloride hydrate, *Catal. Lett.*, 87 (2003) 153-157.
- [14] M. Wojciechowska, M. Pietrowski, B. Czajka, New supported ruthenium catalyst for hydrodesulfurization reaction, *Catal. Today*, 65 (2001) 349-353.
- [15] M. Wojciechowska, M. Pietrowski, S. Lomnicki, Novel supported catalyst for hydrodesulfurization reaction, *Chem. Commun.*, (1999) 463-464.
- [16] M. Wojciechowska, M. Zielinski, W. Przystajko, M. Pietrowski, NO decomposition and reduction by  $C_3H_6$  over transition metal oxides supported on  $MgF_2$ , *Catal. Today*, 119 (2007) 44-47.
- [17] J. Haber, M. Wojciechowska, M. Zielinski, W. Przystajko, Effect of  $MgF_2$  and  $Al_2O_3$  supports on the structure and catalytic activity of copper-manganese oxide catalysts, *Catal. Lett.*, 113 (2007) 46-53.
- [18] M. Wojciechowska, M. Zielinski, M. Pietrowski, Reduction of NO by  $C_3H_6$  over CuO-MnO/ $MgF_2$  in the presence of  $H_2O$ , *Catal. Today*, 90 (2004) 35-38.

- [19] M. Wojciechowska, A. Malczewska, B. Czajka, M. Zielinski, J. Goslar, The structure and catalytic activity of the double oxide system Cu-Mn-O/MgF<sub>2</sub>, *Appl. Catal. A*, 237 (2002) 63-70.
- [20] A. Malinowski, W. Juszczyk, J. Pielaszek, M. Bonarowska, M. Wojciechowska, Z. Karpinski, Hydrodechlorination of CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub> (CFC-12) by carbon- and MgF<sub>2</sub>-supported palladium and palladium-gold catalysts, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 130 C (2000) 1991-1996.
- [21] A. Malinowski, W. Juszczyk, J. Pielaszek, M. Bonarowska, M. Wojciechowska, Z. Karpinski, Magnesium fluoride as a catalytic support in hydrodechlorination of CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub> (CFC-12), *Chem. Commun.*, (1999) 685-686.
- [22] A. Malinowski, W. Juszczyk, M. Bonarowska, M. Wojciechowska, Z. Kowalczyk, Z. Karpinski, Supported ruthenium catalysts in hydrodechlorination of CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub> (CFC-12), *React. Kinet. Catal. Lett.*, 68 (1999) 53-60.
- [23] V.N. Kalevaru, B. David Raju, V. Venkat Rao, A. Martin, Preparation, characterisation and catalytic evaluation of MgF<sub>2</sub> supported V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalysts for ammoxidation of 3-picoline, *Appl. Catal. A*, 352 (2009) 223-233.
- [24] V.N. Kalevaru, B.D. Raju, V.V. Rao, A. Martin, Ammoxidation of 3-picoline over V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/MgF<sub>2</sub> catalysts: Correlations between nicotinonitrile yield and O<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> chemisorption properties, *Catal. Commun.*, 9 (2008) 715-720.
- [25] M. Ruszel, B. Grzybowska, M.A. Małecka, L. Kępiniski, J. Sobczak, M. Wojciechowska, Nano-Au/MgF<sub>2</sub> and Au/MgO catalysts in oxidation of CO, *Pol. J. Chem.*, 83 (2009) 1185-1193.
- [26] I. Tomska-Foralewska, W. Przystajko, M. Pietrowski, M. Zielinski, M. Wojciechowska, Effect of MgO content in the support of Au/MgF<sub>2</sub>-MgO catalysts on CO oxidation, *React. Kinet. Mech. Catal.*, 100 (2010) 111-121.
- [27] Y. He, T. Sheng, Y. Wu, J. Chen, R. Fu, S. Hu, X. Wu, Visible light-induced degradation of acetone over SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/MoO<sub>x</sub>/MgF<sub>2</sub> catalysts, *J. Hazard. Mater.*, 168 (2009) 551-554.
- [28] F. Chen, T.H. Wu, X.P. Zhou, The photodegradation of acetone over VO<sub>x</sub>/MgF<sub>2</sub> catalysts, *Catal. Commun.*, 9 (2008) 1698-1703.
- [29] L. Zhou, H.Z. Gu, X.H. Yan, A novel transfer hydrogenation with high hydrogen utilization for the hydrogenation of halogenated nitrobenzene without hydrodehalogenation, *Catal. Lett.*, 132 (2009) 16-21.
- [30] R.D. Cortright, R.R. Davda, J.A. Dumesic, Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water, *Nature*, 418 (2002) 964-967.
- [31] G.W. Huber, J.A. Dumesic, An overview of aqueous-phase catalytic processes for production of hydrogen and alkanes in a biorefinery, *Catal. Today*, 111 (2006) 119-132.
- [32] G.W. Huber, R.D. Cortright, J.A. Dumesic, Renewable alkanes by aqueous-phase reforming of biomass-derived oxygenates, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43 (2004) 1549-1551.
- [33] H.U. Blaser, U. Siegrist, H. Steiizer, M. Studer, Aromatic Nitro Compounds, in: R.A. Sheldon, H.v. Bekkum (Eds.) *Fine chemicals through heterogeneous catalysis*, Wiley-VCH, 2001.
- [34] G.C. Bond, S. Flamerz, Hydrogenolysis of alkanes .6. Modification of supported ruthenium catalysts by vanadium pentoxide, *J. Chem. Soc. Faraday T.*, 87 (1991) 767-774.
- [35] R.L. Narayan, T.S. King, Hydrogen adsorption states on silica-supported Ru-Ag and Ru-Cu bimetallic catalysts investigated via microcalorimetry, *Thermochim. Acta*, 312 (1998) 105-114.
- [36] J.G. Chen, C.A. Menning, M.B. Zellner, Monolayer bimetallic surfaces: Experimental and theoretical studies of trends in electronic and chemical properties, *Surf. Sci. Rep.*, 63 (2008) 201-254.

- [37] X.D. Wang, M.H. Liang, H.Q. Liu, Y. Wang, Selective hydrogenation of bromonitrobenzenes over Pt/g-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 273 (2007) 160-168.
- [38] F. Wang, J. Liu, X. Xu, Layered material  $\gamma$ -ZrP supported platinum catalyst for liquid-phase reaction: A highly active and selective catalyst for hydrogenation of the nitro group in para-chloronitrobenzene, *Chem. Commun.*, (2008) 2040-2042.
- [39] M.H. Liang, X.D. Wang, H.Q. Liu, H.C. Liu, Y. Wang, Excellent catalytic properties over nanocomposite catalysts for selective hydrogenation of halonitrobenzenes, *J. Catal.*, 255 (2008) 335-342.
- [40] B. Coq, A. Tijani, R. Dutartre, F. Figueras, Influence of support and metallic precursor on the hydrogenation of p-chloronitrobenzene over supported platinum catalysts, *J. Mol. Catal.*, 79 (1993) 253-264.
- [41] B. Coq, F. Figueras, Structure-activity relationships in catalysis by metals: some aspects of particle size, bimetallic and supports effects, *Coord. Chem. Rev.*, 180 (1998) 1753-1783.
- [42] A. Tijani, B. Coq, F. Figueras, Hydrogenation of para-chloronitrobenzene over supported ruthenium-based catalysts, *Appl. Catal.*, 76 (1991) 255-266.
- [43] B. Coq, A. Tijani, F. Figueras, Particle size effect on the kinetics of p-chloronitrobenzene hydrogenation over platinum/alumina catalysts, *J. Mol. Catal.*, 68 (1991) 331-345.
- [44] B. Coq, A. Tijani, F. Figueras, Influence of alloying platinum for the hydrogenation of p-chloronitrobenzene over PtM/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts with MSn, Pb, Ge, Al, Zn, *J. Mol. Catal.*, 71 (1992) 317-333.
- [45] W.P. Hsu, Q. Zhong, E. Matijevic, The formation of uniform colloidal particles of magnesium fluoride and sodium magnesium fluoride, *J. Colloid Interface Sci.*, 181 (1996) 142-148.
- [46] S. Wuttke, G. Scholz, S. Rüdiger, E. Kemnitz, Variation of sol-gel synthesis parameters and their consequence for the surface area and structure of magnesium fluoride, *J. Mater. Chem.*, 17 (2007) 4980-4988.
- [47] A.M. Tafesh, J. Weiguny, A review of the selective catalytic reduction of aromatic nitro compounds into aromatic amines, isocyanates, carbamates, and ureas using CO, *Chem. Rev.*, 96 (1996) 2035-2052.
- [48] K. Nomura, Transition metal catalyzed hydrogenation or reduction in water, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 130 (1998) 1-28.
- [49] L.Q. Liu, B.T. Qiao, Z.J. Chen, J. Zhang, Y.Q. Deng, Novel chemoselective hydrogenation of aromatic nitro compounds over ferric hydroxide supported nanocluster gold in the presence of CO and H<sub>2</sub>O, *Chem. Commun.*, (2009) 653-655.